UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E FÍSICA MOLECULAR

MATEUS BATISTA SIMÕES

Filmes de materiais híbridos uretanasils (PDMSUr)
produzidos via rota de fixação de CO₂ como potenciais
materiais para aplicação em dispositivos fotônicos

SÃO CARLOS - SP
2021

MATEUS BATISTA SIMÕES

Filmes de materiais híbridos uretanais (PDMSUr) produzidos via rota de fixação de CO₂ como potenciais materiais para aplicação em dispositivos fotônicos

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-
USP

Tese apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de doutor em Química
Analítica e Inorgânica.

Orientador: Ubirajara Pereira Rodrigues Filho
Coorientador: Michel Wong Chi Man

São Carlos - SP

2021

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.

Assinatura:

Data:

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Simões, Mateus Batista

Filmes de materiais híbridos uretanasils (PDMSUr) produzidos via rota de fixação de CO₂ como potenciais materiais para aplicação em dispositivos fotônicos / Mateus Batista Simões. — São Carlos, 2021.

116 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2021.

Edição revisada

DEDICATÓRIA

Aos Meus Pais Isabel e José Carlos. Vocês foram fundamentais e me proporcionaram todas as condições para estar aqui.

À minha esposa Giulianna. Você acredita em mim mais do que eu mesmo.
Você me inspira, me incentiva e me faz ser uma pessoa melhor.

AGRADECIMENTO

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço à orientação do Professor Ubirajara. Um dos melhores químicos que eu tive o prazer de conhecer. Foi muito gratificante compartilhar deste conhecimento.

Ao Professor Sidney da UNESP/Araraquara que sempre deixou as portas do seu laboratório abertas e permitiu todas as análises de fluorescência realizadas.

À Professora Andrea de Camargo (IFSC/USP) que sugeriu a avaliação do material como emissor branco e também me deu portas abertas ao seu laboratório.

Ao Professor Michel (Institut Charles Gerhardt Montpellier) pelas discussões e por ter permitido que eu me candidatasse a um período de intercâmbio no seu laboratório. Uma pena que o edital tenha sido cancelado como reflexo do golpe de 2016, marcando o início de uma era perseguição à ciência que está se agravando cada vez mais.

Aos Professores Cid Bartolomeu de Araújo, Anderson Stevens Leonidas Gomes e Renato Barbosa Silva (UFPE) por tornar possível minha ida à Recife para as medidas de laser aleatório. Foi um período de muito aprendizado! Obrigado pelas discussões e sugestões.

A todos os técnicos da Central Analítica do IQSC pela ajuda e treinamentos nas análises.

Ao Doutor Chanchal pela discussão e ajuda na interpretação dos dados de emissor branco.

Agradeço imensamente minha esposa Julianna, que sempre esteve presente e me acompanhou, muito antes do doutorado, fornecendo todo o suporte e incentivo para continuar.

Aos meus pais Isabel e José Carlos. Sou filho de uma bancária que abdicou de sua carreira para cuidar dos filhos, e de um açougueiro. A universidade tem que ser para todos (até para o “filho do porteiro”). E sou extremamente grato por todos os sacrifícios que vocês fizeram para tornar meu caminho mais fácil. Agradeço também aos meus irmãos, Simone e Fernando, que sempre torceram e se orgulham de mim.

Agradeço ao Elias Paiva Ferreira Neto. Lembro que em nossa formatura em 2011 eu falei que ele era uma das pessoas que eu mais tinha gostado de conhecer durante a graduação e que tinha sido uma honra conviver com ele. Foi uma honra ainda maior tê-lo como meu padrinho e ser seu padrinho de casamento. Foi uma honra ainda maior ver sua trajetória, seu crescimento e acompanhar suas conquistas! Você merece o que de melhor o mundo pode oferecer!

Ao Giorgio, que mesmo de longe sempre torceu por mim e me incentivou! Você também merece tudo de melhor!

Ao amigo Sajjad! O paquistanês mais brasileiro do que eu! Obrigado pelas conversas, pelas ajudas e discussões de trabalho!

Aos amigos do GQMatHI pela convivência durante o doutorado! Em especial à Marília (sempre tenho saudades de nossas caminhadas até o “bandejão”), Amanda e Elton. Foi bom compartilhar estes momentos com vocês.

A todos os docentes e funcionários do IQSC. Agradeço desde a minha graduação até a conclusão deste doutorado. Vocês foram fundamentais na minha formação, permitindo a execução deste trabalho e depósito da tese.

RESUMO

Considerando o aumento das emissões globais de CO₂ na atmosfera, diferentes estratégias vêm sendo desenvolvidas para diminuir e mitigar a geração deste gás estufa, bem como diminuir sua concentração na atmosfera. Dentre estas estratégias, destaca-se a fixação química de CO₂, a qual permite a obtenção de polímeros e outros materiais complexos. Neste trabalho, foi utilizada a rota de fixação química de CO₂ em um precursor baseado em PDMS, obtendo-se um ciclocarbonato telequérico (CCPDMS). O CCPDMS foi polimerizado via abertura do anel promovido por diferentes aminas – no caso isoforesodiamina e 3-amino(propil)trietóxisilano – permitindo a obtenção de um filme híbrido do tipo PDMSUr, o qual apresentou elevada transparência, maneabilidade e flexibilidade, mostrando-se como um potencial candidato para aplicações fotônicas. A reação de polimerização foi estudada por meio da técnica de FTIR e RMN de ¹H e ¹³C, sendo os dados comparados com cálculos teóricos, permitindo uma ideia mais quantitativa dos processos envolvidos nas reações. Foi possível a modificação da matriz a partir da simples suspensão de partículas (nanopartículas baseadas em sílica e/ou óxido de zircônia e/ou óxido de titânio) e solubilização dos fluoróforos (corante rodamina B e complexos de Eu³⁺ e Nd³⁺) no solvente utilizado para a obtenção do filme pelo método de *casting*. Sendo assim, a capacidade do material atuar como laser de emissão aleatória e emissor branco foram avaliadas. Para o laser de emissão aleatória, diferentes nanopartículas (SiO₂, ZrO₂, SiO₂@ZrO₂ e TiO₂), bem como diferentes fluoróforos (corante rodamina B e complexos baseados em Eu³⁺ e Nd³⁺) foram avaliados. Ainda que o efeito de laser aleatório não tenha sido observado, a matriz PDMSUr mostrou potencial capacidade de atuar como tal. Considerando o emissor de luz branca, a matriz PDMSUr foi modificada com um complexo baseado em um polioxometalato de európio (III), permitindo a obtenção de um emissor branco quando excitado em 395 nm, com coordenadas de cor x = 0,313 e y = 0,332, além de CCT de 4888 K e CRI de 61.

Palavras-chave: Material Híbrido. Uretanasil. Laser aleatório. Emissor branco. Fotônica.

ABSTRACT

Considering the increase in global CO₂ emissions in the atmosphere, different strategies have been developed to reduce and mitigate the generation of this greenhouse gas, as well as reduce its concentration in the atmosphere. Among these strategies, the chemical fixation of CO₂ stands out, which allows obtaining polymers and other complex materials. In this work, the route of chemical fixation of CO₂ in a PDMS-based precursor was used, obtaining a telechelic cyclocarbonate (CCPDMS). The CCPDMS was polymerized via ring opening promoted by different amines - in this case isophorenediamine and 3-amino(propyl)triethoxysilane - allowing the obtainment of a hybrid PDMSUr-type film, which presented high transparency, maneuverability and flexibility, showing itself as a potential candidate for photonic applications. The polymerization reaction was studied by means of FTIR and ¹H and ¹³C NMR techniques, and the data were compared with theoretical calculations, allowing a more quantitative idea of the processes involved in the reactions. It was possible to modify the matrix from the simple suspension of particles (nanoparticles based on silica and/or zirconium oxide and/or titanium oxide) and solubilization of fluorophores (rhodamine B dye and complexes of Eu³⁺ and Nd³⁺) in the solvent used to obtain the film by the casting method. Then, the ability of the material to act as a random emission and white emission laser was evaluated. For the random emission laser, different nanoparticles (SiO₂, ZrO₂, SiO₂@ZrO₂ and TiO₂), as well as different fluorophores (rhodamine B dye and complexes based on Eu³⁺ and Nd³⁺) were evaluated. Even though the random laser effect was not observed, the PDMSUr matrix showed potential ability to act as such. Considering the white light emitter, the PDMSUr matrix was modified with a complex based on a europium (III) polyoxometalate, allowing obtaining a white emitter when excited at 395 nm, with color coordinates $x = 0.313$ and $y = 0.332$, as well as CCT of 4888 K and CRI of 61.

Keyword: Hybrid material. Urethanesil. Random laser. White emitter. Photonics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação esquemática do princípio da técnica CCU.....	21
Figura 2: Representação esquemática dos diferentes tipos de materiais híbridos classe 1. A rede formada por esferas representa uma cadeia polimérica e os poliedros representam materiais inorgânicos.	23
Figura 3: Representação esquemática dos diferentes tipos de materiais híbridos classe 2. A rede formada por esferas representa uma cadeia polimérica e os poliedros representam materiais inorgânicos.	24
Figura 4: Mecanismo proposto para a hidrólise ácida dos alcóxidos de silício.	25
Figura 5: Mecanismo proposto para a hidrólise básica dos alcóxidos de silício.	26
Figura 6: Mecanismo proposto para a condensação ácida dos alcóxidos de silício.	27
Figura 7: Mecanismo proposto para a condensação básica dos alcóxidos de silício.	27
Figura 8: Diagrama esquemático mostrando as diferentes maneiras de se processar os materiais a partir do processo sol-gel.	28
Figura 9: Síntese de poliuretanas a partir da reação entre isocianatos e grupos hidroxila.	31
Figura 10: Obtenção de carbonatos cíclicos pela fixação química de CO ₂ em epóxidos orgânicos.	32
Figura 11: Representação esquemática da polimerização por abertura de anel de carbonatos cíclicos por reação com diaminas.	32
Figura 12: Fotografia digital mostrando o fenômeno de amplificação de luz do material híbrido: (a) filme de celulose bacteriana contendo rodamina 6G, (b) filme sem nanopartículas de sílica irradiado com laser e (c) material com nanopartículas de sílica irradiado, evidenciando a amplificação da luz.	34
Figura 13: Representação esquemática exemplificando a obtenção dos filmes da matriz pura e dos filmes modificados com fluoróforos e nanopartículas.	44
Figura 14: Montagem da bancada óptica para a realização dos ensaios de laser aleatório	45
Figura 15: Representação esquemática do mecanismo da cicloadição catalisada de CO ₂ no anel oxirano.	49

Figura 16: Ilustração esquemática da cicloadição de CO ₂ nos anéis oxiranos do PDMS terminado com diglicidil éter.	50
Figura 17: Espectro de absorção na região do infravermelho médio das amostras PDMS terminado com diglicidil éter (—) e CCPDMS (—).	51
Figura 18: Representação esquemática dos produtos da polimerização por abertura do anel ciclocarbonato promovido por diaminas.	52
Figura 19: Representação das estruturas químicas das aminas utilizadas para verificar a reatividade com relação ao ciclocarbonato.	53
Figura 20: Espectro de absorção na região do infravermelho médio dos produtos da reação do CCPDMS com IPDA (—), CHDA (—), DAProp (—), p-PhDA (—), melamine (—) e CCPDMS puro (—).	54
Figura 21: Espectro de ¹ H-RMN simulado teoricamente (a) do CCPDMS e (b) o espectro experimental (solvente acetona deuterada).	55
Figura 22: Espectro de ¹ H-RMN do CCPDMS puro (A) e dos produtos de reação de polimerização por abertura do anel ciclocarbonato (ROP) com DAProp (B), CHDA (C), IPDA (D), p-PhDA (E) e melamina (F).	56
Figura 23: Espectro de RMN de ¹³ C do CCPDMS puro (A) e produtos de reação com DAProp (B), CHDA (C) e IPDA (D) na região entre 158-154 ppm, referentes aos grupamentos carbonila.	57
Figura 24: Espectro de ¹³ C-RMN do CCPDMS puro (A) e produtos de reação com DAProp (B), CHDA (C) e IPDA (D) na região entre 76-65 ppm, referentes à área relacionada ao grupamento ciclocarbonato.	58
Figura 25: Espectro de ¹³ C-RMN do CCPDMS puro (A) e produtos de reação com DAProp (B), CHDA (C) e IPDA (D) na região entre 60-0 ppm, referentes aos carbonos alifáticos.	59
Figura 26: Espectro de absorção da região do infravermelho da amostra PDMSUr (—) obtida a partir da síntese do CCPDMS (—) com IPDA e APTES.	61
Figura 27: Espectro de absorção na região do infravermelho evidenciando a formação do PDMSUr com p-PhDA como extensor de cadeia.	62
Figura 28: Espectro de transmitância na região do visível da matriz PDMSUr.	63
Figura 29: Representação esquemática da estrutura do composto [Eu(PW ₁₁ O ₃₉) ₂] ¹¹⁻	64
Figura 30: Análise termogravimétrica (atmosfera de N ₂) do complexo Eu(PW ₁₁) ₂ antes e após a troca do contra-íon por tetra(butil)amônio.	65

Figura 31: Espectro de absorção na região do infravermelho médio (a) e Raman (b) do ligante lacunar PW_{11} (—) e do complexo $Eu(PW_{11})_2$ (—).	66
Figura 32: Fotografia digital da amostra $Eu(PW_{11})_2$ sob (a) iluminação branca e (b) iluminação UV ($\lambda_{em} = 365$ nm).	67
Figura 33: Espectros de (a) excitação ($\lambda_{em} = 615$ nm) e (b) emissão ($\lambda_{exc} = 395$ nm) do complexo $Eu(PW_{11})_2$.	67
Figura 34: Espectro de absorção na região do infravermelho médio do complexo $Eu(tta)_3phen$ (—) e dos ligantes 1,10-fenantrolina (—) e 2-tenoiltrifluoroacetona (—).	68
Figura 35: Espectros de (a) excitação ($\lambda_{em} = 615$ nm) e (b) emissão ($\lambda_{exc} = 395$ nm) do complexo $Eu(tta)_3phen$.	69
Figura 36: Espectro de absorção no infravermelho do complexo $Nd(tta)_3phen$.	70
Figura 37: Espectro de emissão do complexo $Nd(tta)_3phen$ sob excitação em 800 nm (esquerda) e 350 nm (direita).	71
Figura 38: Espectro de excitação (—) e emissão (—) das partículas $mSiO_2_RhB$. Em detalhe, as partículas secas sob iluminação branca (superior) e UV (inferior).	72
Figura 39: Espectros de fluorescência de soluções de rodamina em água: (a) 1×10^{-6} mol.L ⁻¹ e (b) 1×10^{-3} mol.L ⁻¹ .	73
Figura 40: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra $mSiO_2_RhB$.	74
Figura 41: Isotermas de adsorção■/desorção□ de nitrogênio (T = 77 k) das partículas $mSiO_2_RhB$.	74
Figura 42: Distribuição de tamanhos de poros a partir das medidas de BET da amostra $mSiO_2:RhB$.	75
Figura 43: Isotermas de adsorção■/desorção□ de nitrogênio (T = 77 k) das partículas $mSiO_2$ sem a presença de corante.	76
Figura 44: Distribuição de tamanhos de poros a partir das medidas de BET da amostra $mSiO_2$.	77
Figura 45: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das nanopartículas de SiO_2 . Em detalhe: histograma com a distribuição de tamanho das partículas.	78
Figura 46: Difratoograma de raios-X das amostras $SiO_2@Ag1$ (—) e $SiO_2@Ag10$ (—).	79
Figura 47: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras SZ6 (a) e SZ7 (b).	81

Figura 48: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das nanopartículas de ZrO_2 . Em detalhe: histograma de distribuição de tamanho de partículas.	82
Figura 49: Espectro de fluorescência da amostra PDMSUr modificado com íons Eu^{3+} . A curva azul é referente ao espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$) e a curva preta é referente ao espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$).	83
Figura 50: Incorporação dos diferentes fluoróforos baseados no íon Eu^{3+} na matriz PDMSUr (50 μmol com relação ao íon Eu^{3+}).	85
Figura 51: Espectro de emissão de ambas as faces do filme PDMSUr modificado com $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$	86
Figura 52: Espectro de emissão da face espelhada (esquerda) e opaca (direita) da matriz PDMSUr modificada com o fluoróforo $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ na presença ou ausência de nanopartículas de SiO_2	87
Figura 53: Espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$) do material híbrido PDMSUr modificado com o $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ e nanopartículas de sílica. Material candidato a atuar como laser aleatório, denominado RL3.	89
Figura 54: Espectro de fluorescência do filme PDMSUr contendo as nanopartículas $\text{mSiO}_2\text{:RhB}$. Em detalhe: fotografia digital dos filmes iluminado com luz branca (à esquerda) e luz UV (à direita).	90
Figura 55: Espectro de emissão da amostra RL1 sob excitação em 355 nm (laser Nd:YAG).	92
Figura 56: Largura a meia altura da banda de emissão (esquerda) e intensidade de emissão (direita) em função da energia de excitação na amostra RL4 em camadas com TiO_2 (50 mg).	92
Figura 57: Largura a meia altura da banda de emissão (esquerda) e intensidade de emissão (direita) em função da energia de excitação na amostra RL4 dobrada com TiO_2 (100 mg).	93
Figura 58: Espectro de emissão da amostra RL5 com e sem TiO_2 (excitação laser Nd:YAG 355 nm).	94
Figura 59: Espectro de emissão do material híbrido do tipo PDMSUr contendo nanopartículas de zircônia e o complexo $\text{Nd}(\text{tta})_3\text{phen}$ sob excitação em 350 nm (a) excitação laser em 800 nm (b).	96
Figura 60: Espectro de excitação (a) e emissão (b) a temperatura ambiente do complexo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ em estado sólido e dispersado na matriz PDMSUr. As intensidades dos espectros de excitação e emissão foram normalizados pelos picos	

referentes às transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, respectivamente. O detalhe em (b) compara a emissão o complexo disperso na matriz em temperatura ambiente (linha preta) e nitrogênio líquido (linha vermelha).	97
Figura 61: Espectro de emissão da matriz PDMSUr pura. Comprimento de onda de excitação de 395 nm.	99
Figura 62: Diagrama de coordenadas de cor CIE 1931 mostrando que as coordenadas de cor do material PDMSUr-EU(PW ₁₁) ₂ é estabelecido dentro da região branca. Em detalhe: fotografia digital do material quando excitado em 395 nm, mostrando sua emissão branca.	100
Figura 63: Fotoestabilidade da emissão do material após irradiação contínua sob radiação UV.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferentes materiais sintetizados para atuarem como laser aleatórios baseados na matriz híbrida PDMSUr.	45
Tabela 2 - Parâmetros experimentais utilizados na síntese das partículas caroço-casca $\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTES – 3-amino(propil)trietóxisilano

ATR – Reflectância total atenuada (do inglês *Attenuated Total Reflectance*)

CC – Ciclocarbonato

CCPDMS – Ciclocarbonato telequérico obtido a partir do diglicidil éter de PDMS

CCS – Captura e armazenamento de carbono (do inglês *Carbon Capture and Storage*)

CCT – Temperatura de cor correlacionada, do inglês *color correlated temperature*

CCU – Captura e utilização de carbono (do inglês *Carbon Capture and Utilization*)

CHDA – 1,2-diaminociclohexano

CIE – Comissão Internacional de Iluminação do francês *Commission Internationale de l'Eclairage*

CRI – Índice de renderização de cor, do inglês *color rendering index*

CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio

DAProp – 1,3-diaminopropano

DBU – 1,8-Diazabicycloundec-7-eno

DEPT – Sequência de pulso de intensificação sem distorção por transferência de polarização (DEPT, do inglês *distortionless enhancement by polarization transfer*)

DFT – Teoria do Funcional da Densidade (do inglês *Density Functional Theory*)

DMAc – N,N-dimetilacetamida

DRX – Difração de Raios-X

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

GQMatHI – Grupo de Química de Materiais Híbridos e Inorgânicos

HPC – Hidroxipropilcelulose

HTTA – 2-Tenoiltrifluoroacetona

IUPAC – do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LMCT – Transferência de carga do ligante para o metal (do inglês *ligand to metal charge transfer*)

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NIR – Infravermelho próximo (do inglês *Near Infrared*)

PDMS – Polidimetilsiloxano

PDMSUr – Material híbrido genérico obtido pela reação do CCPDMS com diferentes diaminas

phen – 1,10-fenantrolina

PhTEOS – Feniltrietóxisilano

PHU – Poli-hidroxiuretanos

p-PhDa – p-Fenilenodiamina

RhB – Rodamina B

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

ROP – Polimerização por Abertura do Anel (do inglês Ring Opening Polymerization)

TEOS – Tetraetóxisilano

TGA – Análise termogravimétrica

TMS – Tetrametilsilano

tta – Ligante 2-tenoiltrifluoroacetona em forma desprotonada

XRF – Fluorescência de Raios-X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
1.1 Materiais Híbridos	22
1.2 Materiais Híbridos do Tipo Ureasil e Uretanasil.....	30
1.3 Aplicações Fotônicas	33
1.3.1 Laser Aleatório	33
1.3.2 Emissor Branco.....	35
2 Objetivos.....	37
3 Procedimento Experimental	38
3.1 Desenvolvimento da matriz PDMSUr	38
3.1.1 Obtenção do Precursor CCPDMS	38
3.1.2 Reatividade do CCPDMS com relação a diferentes aminas	38
3.1.3 Síntese dos Materiais Híbridos do Tipo PDMSUr	39
3.2 Síntese dos fluoróforos	40
3.2.1 Síntese de Polioxometalatos de Európio	40
3.2.2 Síntese do complexo de Eu(tta) ₃ phen	40
3.2.3 Síntese do complexo Nd(tta) ₃ phen	41
3.2.4 Síntese de Nanopartículas Porosas de Sílica com Rodamina B.....	41
3.3 Síntese de nanopartículas espalhadoras	42
3.3.1 Síntese de Nanopartículas de SiO ₂	42
3.3.2 Síntese de nanopartículas caroço@casca SiO ₂ @Ag ⁰	42
3.3.3 Síntese de nanopartículas caroço@casca SiO ₂ @ZrO ₂	42
3.3.3 Síntese de nanopartículas de ZrO ₂	43
3.4 Síntese dos materiais e aplicações	43
3.4.1 Incorporação das nanopartículas e fluoróforos.....	43
3.4.2 Medidas de Emissão Laser Aleatória	44
3.4.3 Emissor de Luz Branca	46

3.5 Caracterização Físico-Química	47
4 Resultados e Discussão	49
4.1 Desenvolvimento da matriz PDMSUr	49
4.1.1 Obtenção do precursor CCPDMS	49
4.1.2 Reatividade do CCPDMS com relação a diferentes aminas	52
4.1.3 Obtenção do material híbrido do tipo PDMSUr	60
4.2 Síntese dos fluoróforos	64
4.2.1 Síntese de Polioxometalatos de Európio	64
4.2.2 Síntese do $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$	68
4.2.3 Síntese do $\text{Nd}(\text{tta})_3\text{phen}$	70
4.2.4 Síntese de nanopartículas mesoporosas de sílica carregadas com rodamina B ($\text{mSiO}_2\text{-RhB}$)	72
4.3 Síntese dos Espalhadores	77
4.3.1 Nanopartículas de SiO_2	77
4.3.2 Nanopartículas de SiO_2 decoradas com prata ($\text{SiO}_2@\text{Ag}^0$)	78
4.3.3 Nanopartículas do tipo caroço@casca $\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$	79
4.3.4 Nanopartículas de ZrO_2	81
4.4 Síntese dos materiais e aplicações	83
4.4.1 Incorporação dos fluoróforos e/ou nanopartículas	83
4.4.2 Laser Aleatório	88
4.4.3 Emissor Branco	97
5 Conclusões.....	103
6 Sugestões para trabalhos futuros	104
Referências.....	105

1 INTRODUÇÃO

“Efeito estufa”, “gás carbônico”, “CO₂”, “queima de combustíveis fósseis”, “poluição atmosférica”. Estes e outros termos relacionados estão cada vez mais frequentes no cotidiano e vocabulário de todas as parcelas da população, inclusive no público considerado leigo. A razão principal para isso se deve as alterações climáticas observadas em virtude do aumento da concentração de gases, nomeadamente o dióxido de carbono (CO₂), que retém o calor na atmosfera, contribuindo para o aumento da temperatura do nosso planeta. Com a revolução industrial, em meados do século XVIII, a concentração destes gases começou a aumentar devido ao maior consumo de carvão mineral e combustíveis fósseis como fontes de energia [1]. Ainda hoje, o setor energético é o ramo que mais contribui para as emissões de gases estufa, representando 65% do total de emissão destes gases, sendo que sua taxa de emissão tende a crescer se mantida a utilização da matriz energética atual [2]. Com isso, a concentração de CO₂ na atmosfera passou de 280 ppm em 1750 para 390 ppm em 2010, representando um aumento aproximado de 40%, e pode chegar até 970 ppm em 2100. Valor muito maior do que os 400 ppm estipulado como valor máximo para que a temperatura terrestre média não aumente mais do que 2°C [1].

A preocupação com o aumento destes gases na atmosfera é antiga, tanto que desde 1989 autoridades e governantes mundiais discutem e trabalham em medidas que visem diminuir a emissão e a concentração destes poluentes na atmosfera [3]. Entretanto, essas medidas acabam por se mostrar um enorme desafio, visto que várias atividades humanas são grandes emissoras de CO₂ e ligadas diretamente com o crescimento econômico e a melhoria na qualidade de vida da população [4; 5]. Uma das atividades emissoras de grande importância é a produção de energia elétrica [6]. No ano de 2015, as emissões antropogênicas de CO₂ alcançaram a marca de 14 Gt, sendo que as emissões provenientes da queima de combustíveis fósseis e de plantas industriais das oito mil maiores fontes representam quase 40% da emissão total [7]. Sendo assim, várias metodologias são propostas com a intenção de reduzir a emissão e/ou capturar e armazenar o CO₂ emitido, sendo esta metodologia denominada de CCS (do inglês *Carbon Capture and Storage*) [7]. Dentro deste conceito, é proposto o armazenamento geológico de CO₂ sob o leito de oceanos, aquíferos salinos e

formações geológicas porosas, porém ainda faltam estudos sobre as questões de segurança e tempo de armazenamento, o que diminui o interesse de aplicação [7; 8]. Além disso, assim como em outras metodologias CCS, os custos envolvidos – variam de 65 a 120 dólares por tonelada – são elevados e podem impossibilitar a utilização deste modelo em países em desenvolvimento, ainda mais considerando que a partir do ano de 2010 a contribuição dos países em desenvolvimento – motivados principalmente pela China e Índia – superou a emissão dos países desenvolvidos [6; 9]. Uma alternativa proposta é a chamada recuperação de óleo melhorada, que consiste na injeção de CO_2 em reservas naturais de óleo e gás com o intuito de possibilitar a extração de tais materiais, propiciando um ganho econômico no processo. Porém, ainda assim o ganho econômico não é vantajoso e aplicável em qualquer reserva natural de óleo e gás, continuando a ser uma limitação da metodologia, sendo que a injeção de gás e água ainda é majoritariamente utilizada [10; 11]. Além disso, outras críticas que são feitas referem-se ao fato de que no CCS não é proposto pesquisas e investimentos que possam modificar a atual matriz energética baseada nos combustíveis fósseis, prolongando o modelo industrial atual [7].

Desta maneira, outra metodologia proposta baseia-se na captura e utilização do CO_2 como matéria-prima, sendo denominada de CCU (do inglês *Carbon Capture and Utilization*) [7]. A vantagem da metodologia CCU se dá no fato da possibilidade de conversão do CO_2 em produtos com valor agregado, além de reduzir o uso de combustível fósseis e novas gerações de gases estufa. Concomitantemente, a CCU apresenta potencial para se tornar uma nova fonte de matéria prima de carbono para as indústrias [12]. Entretanto, deve-se levar em consideração que a molécula de CO_2 apresenta elevada estabilidade termodinâmica e cinética, sendo o óxido mais estável produzido a partir da combustão de compostos orgânicos [13; 14]. Analisando a entalpia de formação do CO_2 , encontramos o valor de $-94,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$, contra o valor de $-57,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ da água, evidenciando sua elevada estabilidade [15]. Sendo assim, um dos primeiros entraves para o desenvolvimento da CCU foi superado a partir do desenvolvimento de novos catalisadores permitindo que a captura de CO_2 e sua fixação e conversão em outros produtos se mostrasse viável.

Figura 1: Representação esquemática do princípio da técnica CCU.

Fonte: adaptado de Bruhn, 2016 [7].

Desta maneira, podemos encontrar na literatura diversos estudos que demonstram a efetiva utilização do CO_2 como solvente e matéria-prima para síntese de produtos químicos mais complexos e com maior valor agregado, tais como combustíveis e precursores para a síntese de polímeros [16; 17]. Especificamente, podemos citar a conversão do CO_2 em combustível *syngas* a partir da reforma seca de metano [18], síntese de ligações carbono-carbono a partir de processos artificiais de fotossíntese [14], a carbonatação mineral com potencial para aplicações em pigmentos inorgânicos, catálise, cromatografia, materiais cerâmicos, bem como em indústrias de cimento e metalurgia [19] e a utilização de CO_2 supercrítico como solvente em síntese de polímeros e nanopartículas, processos de extrações e substituição de solventes voláteis [20]. Considerando a síntese de polímeros a partir de CO_2 , pode-se destacar o trabalho de revisão por Grignad et al. [21], o qual mostra as rotas mais promissoras e utilizadas para a conversão de gás carbônico em policarbonatos, poliuretanas, poliésteres e poliureias. No referido trabalho, podemos observar que o desenvolvimento e utilização de catalisadores é o ponto central que possibilita a transformação do CO_2 nos mais diversos materiais. E são duas as estratégias mais utilizadas: a primeira, é a copolimerização direta do CO_2 com

comonômeros adequados, tais como oxiranos, álcoois, aminas e outros; e a segunda é a síntese de precursores baseados em CO₂, tais como carbonatos cíclicos, carbamatos, uréia e lactonas, seguido de posterior polimerização dos precursores.

1.1 Materiais Híbridos

A definição do *Gold Book* [22] da IUPAC (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*) estabelece que:

Material híbrido é um material composto por uma mistura íntima de componentes inorgânicos, componentes orgânicos ou ambos os tipos de componentes. Sendo que a interpenetração entre os componentes deve ser em uma escala inferior à 1 µm. (ALEMÁN, 2007, p. 1811 – tradução própria)

Nota-se que esta é uma definição genérica, no qual não são bem estabelecidos os aspectos físico-químicos dos componentes – sejam eles orgânicos ou inorgânicos – nem como deve se dar a interação entre estes dois domínios. A primeira diferença que podemos pensar ao considerar os componentes orgânicos e inorgânicos é a natureza da ligação química em cada um destes. Nos materiais orgânicos temos predominantemente ligações covalentes, enquanto que nos materiais inorgânicos observamos na sua maioria ligações iônicas ou ionocovalentes. A diferença de eletronegatividade entre os átomos envolvidos na ligação, direcionalidade da ligação e as forças intermoleculares fazem com que as propriedades físico-químicas dos materiais orgânicos e inorgânicos sejam muito discrepantes. Por exemplo, os compostos orgânicos tendem a apresentar baixos pontos de fusão e baixa resistência térmica quando comparado aos inorgânicos [23; 24]. Paralelamente, o índice de refração dos materiais orgânicos tende a ser menor do que os materiais inorgânicos em função da menor polarizabilidade das ligações covalentes orgânicas frente às ligações ionocovalentes. Se pensarmos nos polímeros como representantes mais importantes do domínio orgânico na área de química de materiais, o controle sobre a polimerização e morfologia da cadeia polimérica possibilita obter materiais com as mais distintas propriedades mecânicas, ao contrário dos materiais inorgânicos que tendem a ser duros e quebradiços. É possível obter

materiais orgânicos que sejam desde isolantes até condutores, ao passo que os materiais inorgânicos tendem a ser isolantes ou semicondutores [23; 24]. Sendo assim, o que se busca num material híbrido é a combinação das melhores propriedades de ambos os domínios em um único material. Porém, deve ser claro que a interação entre a parte orgânica e a inorgânica apresenta grande influência nas propriedades do material híbrido. Desta maneira, pode-se classificar os híbridos em dois tipos:

1. Híbrido classe 1: os componentes orgânico e inorgânico apresentam interações físicas entre si (ligações de hidrogênio e interações dipolares);
2. Híbrido classe 2: os componentes orgânico e inorgânico interagem via uma ligação química entre os domínios;

Dentro dos materiais híbridos classe 1, podemos ter simplesmente uma molécula orgânica dispersa em uma matriz inorgânica ou o contrário, formando um material genericamente denominado blenda. Também podemos obter um material chamado de redes interpenetrantes, no qual tem-se duas redes – uma orgânica e outra inorgânica – entrelaçadas entre si, porém interagindo apenas por interações intermoleculares [24]. A Figura 2 a seguir exemplifica ambos os tipos de materiais híbridos classe 1.

Figura 2: Representação esquemática dos diferentes tipos de materiais híbridos classe 1. A rede formada por esferas representa uma cadeia polimérica e os poliedros representam materiais inorgânicos.

Fonte: adaptado de Kickelbick, 2007 [24].

Similarmente, os materiais híbridos classe 2 também podem ser classificados dependendo da natureza dos segmentos que estão interagindo. Caso segmentos moleculares orgânicos estejam ligados à rede inorgânica, denomina-se bloco (o inverso também é verdadeiro, com segmentos moleculares inorgânicos ligados à rede orgânica).

Figura 3: Representação esquemática dos diferentes tipos de materiais híbridos classe 2. A rede formada por esferas representa uma cadeia polimérica e os poliedros representam materiais inorgânicos.

Fonte: adaptado de Kickelbick, 2007 [24].

Caso tenhamos ligações químicas entre uma rede inorgânica e uma rede orgânica, temos um material denominado como material híbrido classe 2 do tipo polímero [24]. Os materiais híbridos classe 2 são representados na Figura 3. Desta maneira, podemos notar a diferença entre um material híbrido e um material compósito. Num material compósito, temos necessariamente a presença de uma fase contínua que irá incorporar uma carga. Pode ocorrer de maneira macroscópica, buscando a soma das propriedades das fases misturadas. Por outro lado, nos materiais híbridos tem-se a necessidade de uma interação íntima entre as fases, possibilitando a interação em nível atômico/molecular, o que pode levar à novas propriedades observadas. Apesar dos recentes avanços na química de materiais híbridos, seu desenvolvimento só cresceu a partir da década de 60 com a evolução do processo sol-gel [23]. O processo sol-gel possibilitou a síntese de materiais cerâmicos e vítreos – destacando os óxidos de metais de transição – em solução sob condições amenas de temperatura e pressão. Geralmente as sínteses no processo

sol-gel são realizadas em temperaturas inferiores à 100°C e pressão ambiente, sendo muito diferentes dos processos usuais para obtenção de materiais inorgânicos, no qual se necessitava de temperaturas elevadas próximas à fusão dos materiais inorgânicos, além de elevados valores de pressão para levar a sinterização no material. Sendo assim, foi possível interagir ambos os domínios, orgânico e inorgânico, de uma maneira muito mais simples. O processo sol-gel é utilizado predominantemente como formador do domínio inorgânico dos materiais híbridos. No processo sol-gel, predominantemente, utiliza-se como precursores alcóxidos de metais de transição ou não-metais, os quais formarão o respectivo óxido via um processo de duas etapas, compreendendo a hidrólise e a posterior condensação. Utilizando como exemplo o caso dos alcóxidos de silício (Si(OR)_4) para a formação de SiO_2 , podemos observar que controlando as condições de síntese, materiais com diferentes morfologias podem ser obtidos. Considerando que o silício apresenta uma baixa eletronegatividade frente aos metais de transição, ele tende a ser eletrofílico e, conseqüentemente, menos susceptíveis à hidrólise, condensação e outros tipos de reações nucleofílicas [25]. Desta maneira, pode-se utilizar catalisadores para favorecer a síntese. No caso, tanto a catálise ácida quanto a básica levam a formação do SiO_2 , porém com morfologias muito diferentes. O primeiro passo da síntese é a hidrólise, no qual ocorre a substituição sequencial dos grupos alcóxidos por grupos -OH. O mecanismo na catálise ácida é representado esquematicamente na Figura 4 a seguir.

Figura 4: Mecanismo proposto para a hidrólise ácida dos alcóxidos de silício.

Fonte: retirado de Danks, 2016 [26].

Nota-se que o mecanismo da reação de hidrólise parcial é muito similar ao mecanismo de substituição nucleofílica do tipo $\text{S}_\text{N}2$ comumente observado em moléculas com cadeia carbônica, não custa lembrar que Si e C pertencem ao mesmo grupo da Tabela Periódica. Em meio ácido o grupo alcóxido é rapidamente protonado.

Este grupo alcóxido protonado promove um efeito atrator de elétrons sobre o silício, tornando o Si mais susceptível ao ataque nucleofílico de uma molécula de água. Forma-se um estado de transição, no qual a molécula de água adquire uma carga parcial positiva, enquanto a carga parcial positiva do grupo alcóxido é diminuída e ele se torna um bom grupo abandonador. Isso faz com que o silício adquira uma carga formal positiva. Posteriormente, finaliza-se a primeira hidrólise e observa-se a formação de um grupo silanol [27]. Por outro lado, na hidrólise básica, a molécula de água se dissocia levando a formação de um íon hidroxila, o qual promove o ataque nucleofílico no silício, conforme pode ser observado na Figura 5.

Figura 5: Mecanismo proposto para a hidrólise básica dos alcóxidos de silício.

Fonte: retirado de Danks, 2016 [26]

Novamente observa-se um mecanismo $\text{S}_\text{N}2$ com a formação de um estado de transição, no qual ocorre a substituição de um íon alcóxido por uma hidroxila, sendo que o silício adquire uma carga formal negativa [27]. Observa-se que a carga parcial do silício muda em ambas as catálises. Sendo assim, observa-se que efeitos indutivos dos ligantes afetam a hidrólise dos grupos alcóxidos restantes. Os grupos silanóis apresentam um efeito indutivo retirador de elétrons maior do que os grupos alcóxidos. Espera-se, então, que na catálise básica o estado de transição seja melhor estabilizado e as hidrólises dos demais grupos alcóxidos se deem cada vez mais rápido, ao contrário da catálise ácida que se torna cada vez mais lenta [27].

A segunda etapa do processo sol gel envolve a condensação. Nesta etapa começamos a observar a fusão entre grupos silanóis formando a ligação Si-O-Si, conforme pode ser observado na Figura 6 a seguir.

Figura 6: Mecanismo proposto para a condensação ácida dos alcóxidos de silício.

Fonte: retirado de Danks, 2016 [26].

Estas reações apresentam grande influência dos substituintes ligados ao silício, uma vez que eles irão afetar a acidez dos grupos silanóis. Os grupos -Si-O apresentam um efeito atrator de elétrons maior do que os grupos OH e OR, aumentando a acidez dos silanóis presentes. Em meio ácido, o mecanismo envolve um grupo silanol protonado. O grupo silanol protonado faz com que o silício fique mais eletrofílico e mais susceptível ao ataque nucleofílico. Então, o silanol mais básico e, consequentemente, o mais fácil de ser protonado será aquele em cadeias pouco ramificadas (que contém menos grupos -Si-O) ou em monômeros. Assim, na catálise ácida, é favorecida de cadeias lineares pouco ramificadas [27].

O mecanismo da catálise básica é mostrado na Figura 7.

Figura 7: Mecanismo proposto para a condensação básica dos alcóxidos de silício.

Fonte: retirado de Danks, 2016 [26].

Efeitos indutivos similares são observados na catálise básica, contudo esta favorece as reações de condensação levando a formação de cadeias ramificadas. A aglomeração destas estruturas altamente ramificadas similares aos dendrímeros leva a formação de partículas isoladas de SiO₂ [27]. Além do pH, outros parâmetros também influenciam na morfologia dos materiais obtidos, tais como o solvente, tamanho e efeitos indutivos dos alcóxidos, temperatura e a reversibilidade das reações. O processo sol-gel foi exemplificado anteriormente por meio de um tetra-alcóxido de silício, porém o procedimento também é válido para alcóxidos de outros metais de transição, tais como zircônio, titânio, alumínio, entre outros. Além disso,

também pode-se trabalhar com precursores que não apresentem todos os grupos hidrolisáveis. Desta maneira, é possível inserir grupos funcionais reativos que facilitam reações químicas com segmentos orgânicos para a obtenção de materiais híbridos classe 2, ou introduzir grupos funcionais que favoreçam interações intermoleculares entre os segmentos orgânico e inorgânico para se obter materiais híbridos classe 1 [24]. Sendo assim, o controle reacional permite a síntese de materiais com diferentes morfologias, tendo um impacto nas propriedades dos materiais obtidos e nas formas de se processar este material, conforme exemplificado na Figura 8.

Figura 8: Diagrama esquemático mostrando as diferentes maneiras de se processar os materiais a partir do processo sol-gel.

Fonte: retirado de Sanchez, 2011 [28].

O controle da síntese no processo sol-gel permite obter materiais na forma de pó, fibras, filmes, monólitos pelas mais diferentes técnicas. Estas podem ser mais simples como a obtenção de filmes por *dip* ou *spin coating* ou mais elaboradas com as técnicas de litografia. Além disso, o controle da pureza dos precursores e as condições brandas de síntese permitem incorporar as moléculas orgânicas no processo sol-gel possibilitando a obtenção de materiais híbridos. Desta maneira, abre-

se um amplo leque de aplicações para os materiais híbridos, atuando como revestimentos funcionais, biomateriais, na indústria automobilística, na construção civil, com destaque para as áreas de microeletrônica e óptica [23; 28; 29].

Especificamente na área óptica, os materiais híbridos podem ser divididos em duas categorias:

1. Materiais híbridos passivos: são aqueles materiais no qual as propriedades ópticas dependem exclusivamente do material, tais como a transparência e o índice de refração [24; 29]. Um exemplo deste tipo de material são os guias de onda, no qual pelo controle do índice de refração, é possível confinar uma onda eletromagnética. Uma possível rota para se obter estes materiais é realizar uma co-condensação de alcóxidos de silício e outros metais de transição, a fim de se modular o índice de refração do material [29]. Além disso, pode-se inserir grupos orgânicos pouco polarizáveis na rede inorgânica, o que irá resultar em um material com menor índice de refração [30].
2. Materiais híbridos ativos: são aqueles materiais onde as propriedades ópticas advém de um centro “ativo” inserido na matriz híbrida, o qual pode ser inorgânico, orgânico, metálico ou organometálico [24]. As aplicações dos materiais híbridos ativos envolvem materiais híbridos fotocromicos, emissores de luz branca, meio de ganho para lasers, óptica não-linear, dentre outras [31]. Neste caso, a matriz híbrida tem a função de compatibilizar e dispersar o centro ativo, sendo que alguns casos ela pode também atuar como um sensibilizador. Um exemplo seria o trabalho desenvolvido por Freitas et al. [32], no qual eles desenvolveram um organosilano com grupos tetracarboxamida. Foi realizada a incorporação de íons európio no material obtido por poli-heterocondensação do silano modificado. A partir do sol do produto de condensação foi obtido o filme que apresentou elevada transparência, assim como elevada fluorescência, com rendimento quântico de até 60%. Neste caso, a estratégia de sintetizar uma sílica contendo grupos carboxamida se deve ao fato destes grupos funcionarem como bons

ligantes para o Eu^{3+} , protegendo-o de grupos supressores de fluorescência como a água e os grupos hidroxila da matriz.

Estes materiais híbridos, então, apresentam grande potencial para aplicações tecnológicas na área óptica, pois a partir deles é possível obter materiais com controle das propriedades mecânicas, controle de pureza, ampla gama de métodos de processamento, controle de transparência e índice de refração, materiais flexíveis, além de serem facilmente modificados com corantes orgânicos ou íons fluorescentes, o que possibilita sua utilização em diversos dispositivos ópticos.

1.2 Materiais Híbridos do Tipo Ureasil e Uretanasil

Os ureasils são materiais híbridos do tipo II contendo cadeias de polisesquisiloxanos e ligações ureia entrecruzadas [33; 34]. Esses materiais são obtidos pelas reações de poliaminas com (isocianato)propiltri(alcóxi)silano. Os grupos amina reagem com os grupos isocianato, enquanto os grupos alcóxi sofrem hidrólise policondensação gerando domínios de silicatos organicamente modificados.

Esses materiais possuem grande versatilidade sendo aplicados em áreas como sensores [35], fotônica [34; 36; 37; 38; 39; 40; 41], sistemas para entrega controlada de fármacos [42; 43], condutores iônicos [33; 40; 44].

Especificamente dentro da fotônica, as ureasil têm sido estudadas como matrizes versáteis de fluoróforos com aplicações diversas. Podemos destacar a utilização de materiais híbridos baseados em tri-ureasil modificados com diferentes fluoróforos (complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e corantes Rodamina 6G e Rodamina 800) para preencher uma fibra óptica oca, o que permitiu a obtenção de um material capaz de atuar como concentrador de luz solar (LSC, do inglês *Luminescent Solar Concentrator*) na faixa do visível até o infravermelho próximo [45]. Uma matriz híbrida do tipo di-ureasil modificada com clusters de zircônia e ácido metacrílico foi utilizada para atuar como um biossensor capaz de quantificar a concentração de bactérias do tipo *Escherichia coli* (*E. coli*) em um meio fluido, tendo como vantagem a facilidade de ser impressa diretamente por um laser UV [46]. O aumento de capacidade de armazenamento de informação de QR Codes foi demonstrado a partir da utilização de diferentes camadas de di-ureasil e tri-ureasil modificados com íons $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ e Tb^{3+} ,

respectivamente, abrindo novas possibilidades dentro da ciência de dados e etiquetas inteligentes [47]. Além disso, também podem ser observados exemplos de utilização de matrizes ureasils para a obtenção de luz azul [48] e branca [49].

As uretanasil, assim como as ureasils, são materiais híbridos, entretanto no lugar de ligações ureia como ligações entrecruzadas possuem ligações uretânicas ao longo da cadeia principal [50]. Outra diferença entre elas é a ausência de isocianatos na formulação das uretanasil, como veremos a seguir.

Antes das uretanasil, deve-se lembrar dos polímeros cuja estrutura possui igualmente a cadeia uretânica ao longo da cadeia principal, ou seja, as poliuretanas. Dentre os polímeros, as poliuretanas representam uma das classes mais importantes de polímeros termofixos, devido a sua elevada elasticidade e boa resistência a abrasão [51]. O mercado mundial de poliuretanas deverá superar a cifra de 72 bilhões de dólares em 2020, um aumento de 54% em relação ao mercado de 2014 [52]. Tradicionalmente, as poliuretanas são obtidas por meio da reação entre isocianatos e polióis (Figura 9), portanto, requer reagentes tóxicos [53; 54] e produz cadeias poliméricas que usualmente são sensíveis à hidrólise [51; 55], sendo estas as maiores desvantagens destes polímeros.

Figura 9: Síntese de poliuretanas a partir da reação entre isocianatos e grupos hidroxila.

Fonte: retirado de Kathalewar, 2013 [51].

Por outro lado, a síntese de poli-hidroxiuretanas (PHUs) por meio da polimerização de carbonatos cíclicos e aminas primárias tem resultado em poliuretanas com melhor resistência química, menor porosidade e tem a vantagem de ser um processo menos tóxico, visto que não se utilizam os isocianatos [51; 55]. Neste ponto, podemos fazer a ponte entre uma rota mais verde de obtenção de uretanasil e a colaboração para a CSU. É bem descrito na literatura a obtenção destes carbonatos cíclicos por meio da fixação química de CO₂ via ciclo-adição em anéis oxiranos de epóxidos orgânicos, como exemplificado na Figura 10 [56].

Figura 10: Obtenção de carbonatos cíclicos pela fixação química de CO₂ em epóxidos orgânicos.

Fonte: retirado de Kathalewar, 2013 [51].

O esquema da síntese das hidroxiuretanais por meio do método de Polimerização por Abertura de Anel (ROP) de carbonatos cíclicos por reação com diaminas é apresentado na Figura 11.

Figura 11: Representação esquemática da polimerização por abertura de anel de carbonatos cíclicos por reação com diaminas.

Fonte: retirado de Tomita, 2001 [57].

Dessa maneira, pode-se reagir os carbonatos cíclicos com amino silanos, tal como o 3-aminopropiltrietóxisilano (APTES), para a obtenção de materiais híbridos do tipo 2. Aproveitando estas características, recentemente o Grupo de Química de Materiais Híbridos e Inorgânicos (GQMatHI) sintetizou materiais híbridos orgânicos/inorgânicos por meio da síntese de poli-hidroxiuretanais, utilizando oligômeros de carbonatos cíclicos derivados de polidimetilsiloxano (CCPDMS) [56], também denominados materiais híbridos uretanais. O PDMS apresenta características interessantes decorrentes da presença de grupos metila ao longo da cadeia flexível Si-O-Si, o que confere excelentes propriedades térmicas e mecânicas ao material [58], além de favorecer a contabilização com o domínio inorgânico

proveniente da hidrólise/condensação do APTES [59]. Estes materiais híbridos do tipo PDMSUr apresentaram elevada capacidade de incorporar agentes fotocrômicos, por exemplo, o ácido fosfotúngstico [60]. Além da atividade fotocrômica, estes filmes de PDMSUr apresentam boa adesão em substratos vítreos e metálicos, protegendo-os contra a corrosão em meios ácidos, alcalinos e salinos [60; 61]. Os diferentes materiais do tipo PDMSUr obtidos pelo GQMatHI foram apresentados em artigo de revisão [62].

Considerando o amplo espectro de aplicações dos materiais desenvolvidos, pode-se estimar o impacto que a substituição de 1% da produção anual de poliuretanas provocaria na substituição por materiais do tipo PDMSUr. A massa molar do precursor utilizado, o PDMS-diglicidil éter terminal, apresenta massa molar média aproximada de 800 g.mol^{-1} . Cada mol do precursor é capaz de fixar dois mols de CO_2 , ou seja, 88 g de gás carbônico, obtendo um mol de ciclocarbonato do tipo CCPDMS. A reação de um mol do CCPDMS com dois mols de uma diamina leva a formação do material do tipo PDMSUr, aumentando a sua massa molar para 1228 g.mol^{-1} (considerando a isoforenodiamina como diamina utilizada). Ou seja, pode-se calcular que é fixado aproximadamente 71 g de CO_2 para a produção de 1 kg de PDMSUr. Se levarmos em conta que a produção anual de poliuretanas no ano de 2019 superou o montante de 22 Mton [63], a substituição de 1% das poliuretanas convencionais para materiais do tipo PDMSUr levaria a uma fixação de 15 mil toneladas de CO_2 em um ano. Comprovando a potencial efetividade da rota de obtenção de PHUs a partir da fixação de CO_2 como uma forma de mitigar as emissões antropogênicas de gás carbônico.

1.3 Aplicações Fotônicas

1.3.1 Laser Aleatório

O funcionamento de um laser tradicional envolve uma cavidade que contém um meio de ganho óptico e nas suas extremidades dois espelhos: um totalmente reflexivo e outro parcialmente reflexivo. Estes espelhos têm como função induzir e aumentar a quantidade de emissões estimuladas, as quais são as responsáveis pelo efeito de amplificação da luz [64]. Já no laser aleatório, o fenômeno de amplificação

da luz se dá por espalhamentos provocados por partículas ou regiões com diferentes índices de refração de um determinado meio. Sendo assim, lasers randômicos podem ser definidos como uma estrutura ou material óptico que satisfaz dois critérios [65]:

1. A luz é espalhada aleatoriamente diversas vezes e amplificada por emissões estimuladas;
2. Os espalhamentos múltiplos devem fornecer um ganho total maior do que as perdas totais.

Sendo que este espalhamento pode ocorrer de duas maneiras: no primeiro, há um meio de ganho contendo partículas espalhadoras (fluoróforo disperso numa matriz polimérica contendo nanopartículas de alto índice de refração); e um segundo, no qual a própria partícula espalhadora promove um ganho (filmes policristalinos de óxido de zinco) [66]. Um exemplo de material híbrido utilizado como laser aleatório foi desenvolvido por dos Santos et al. [67], no qual eles sintetizaram nanopartículas de sílica *in situ* em fibras de celulose bacteriana e fabricaram filmes deste material contendo o corante rodamina 6G.

Figura 12: Fotografia digital mostrando o fenômeno de amplificação de luz do material híbrido: (a) filme de celulose bacteriana contendo rodamina 6G, (b) filme sem nanopartículas de sílica irradiado com laser e (c) material com nanopartículas de sílica irradiado, evidenciando a amplificação da luz.

Fonte: retirado de dos Santos [67].

Observa-se claramente na Figura 12 que os espalhamentos provocados pelas nanopartículas de sílica levam a um regime no qual ocorre a amplificação da luz.

As vantagens dos lasers randômicos em relação aos lasers tradicionais incluem um processo de produção mais simples e econômico que o tradicional, facilitando sua potencial produção em larga escala e com elevada eficiência. Além disso, é possível a utilização destes materiais em monitores, iluminação e aplicações biomédicas [65].

1.3.2 Emissor Branco

A busca por materiais capazes de emitir luz branca está cada vez mais atraindo a atenção de pesquisadores em razão de suas propriedades mecânicas, térmicas, diversidade de rotas de obtenção, baixo consumo energético e elevado tempo de vida útil dos materiais obtidos [68; 69; 70].

Os métodos tradicionais utilizados para a obtenção de luz branca são baseados partir da combinação da emissão das cores primárias (vermelha, verde e azul) ou na combinação de dois corantes complementares cobrindo toda a região visível do espectro [71]. Entretanto, a obtenção de tais dispositivos se mostra complexa e desafiadora, uma vez que necessita do empilhamento de multicamadas de filmes finos ou a garantia que não haja segregação de fases na mistura dos diferentes materiais [71; 72]. Sendo assim, cada vez mais há o interesse na obtenção de tais emissores brancos a partir de componentes únicos. O mecanismo envolvido pode se dar a partir da utilização de compostos que emitem em comprimentos de onda diferentes considerando a molécula isoladas quando comparada a seus agregados. Outro mecanismo possível se dá na utilização de compostos que apresentam fragmentos que emitem em diferentes comprimentos de onda [70].

Investigando a possibilidade de obtenção de emissores brancos a partir de componentes únicos, pesquisadores desenvolveram um emissor branco baseado em poli-hidroxiuretanos (PHUs) obtidas a partir da fixação de CO_2 [73]. Neste trabalho, eles utilizaram um siloxano linear com terminação ciclocarbonato telequérico e, modificando as diaminas, foi possível modular as ligações de hidrogênio formada entre as cadeias das PHUs formadas. Foi observada a emissão a partir das transições $n \rightarrow \pi^*$ a partir das ligações de hidrogênio das ligações hidroxiuretânicas, permitindo a

obtenção de um emissor branco. O trabalho citado foi publicado simultaneamente com o desenvolvimento de um emissor branco elaborado nesta tese, o qual será apresentado em capítulo posterior [74]. O emissor branco envolvido nesta tese é baseado na matriz PDMSUr obtida a partir da fixação de CO₂, a qual apresenta uma emissão larga na região do azul, e sua modificação com um complexo de Eu³⁺, levando à emissão de luz branca.

Com o presente exposto, nota-se a importância deste trabalho, no qual se mostrou a possibilidade de obtenção de materiais com elevado valor agregado para aplicações ópticas, destacando emissor de luz branca e potencial uso em lasers randômicos, por meio da síntese de materiais híbridos orgânico/inorgânicos do tipo PDMSUr, utilizando a fixação química de CO₂ durante a síntese. Processo este ambientalmente correto e que pode ser uma alternativa para a utilização de um dos principais gases causadores do efeito estufa.

2 OBJETIVOS

De maneira global, os objetivos gerais desta tese envolvem a síntese de uma matriz híbrida do tipo PDMSUr, desenvolvimento de fluoróforos e partículas de elevado índice de refração e o desenvolvimento de uma metodologia para modificar a matriz PDMSUr com a intenção de se obter um laser aleatório. Para atingir estes objetivos gerais, foram avaliadas as seguintes etapas:

- Estudar como a formulação do PDMSUr afeta a manuseabilidade do material sintetizado a fim de obter uma matriz auto-suportada;
- Desenvolver partículas fluorescentes e/ou com elevado índice de refração;
- Desenvolver métodos de incorporação das partículas e fluoróforos na matriz PDMSUr;
- Avaliar o potencial do material obtido em diferentes aplicações ópticas, a destacar emissor de luz de branca e laser aleatório.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Desenvolvimento da matriz PDMSUr

3.1.1 Obtenção do Precursor CCPDMS

A síntese do CCPDMS foi realizada conforme protocolo bem estabelecido no Grupo de Química de Materiais Híbridos e Inorgânicos [56]. Solubilizou-se 9,4 g de PDMS-diglicidil éter terminal (Sigma-Aldrich, com $M_n \approx 800 \text{ g.mol}^{-1}$ e viscosidade de 15 cPs à 25°C) em 40 mL de 2-etóxi-etanol (99%, Vetec). Brometo de tetraetilamônio (98%, Sigma-Aldrich) foi utilizado como catalisador e adicionado na proporção de 1% (massa/massa) em relação ao PDMS-diglicidil éter terminal, ou seja, 94 mg. Esta solução foi transferida para um reator Parr com capacidade para 50 mL e purgada com CO_2 (99,99%, Linde) por 5 minutos. Posteriormente, o sistema foi lacrado, aquecido até 150°C e pressurizado com CO_2 a 160 psi. Após oito horas, encerrou-se a reação e esperou-se o sistema resfriar naturalmente.

Uma solução castanha foi obtida e o excesso de solvente foi removido por evaporação branda à 70°C em uma placa de Petri. Para a remoção de catalisador, realizou-se a extração com acetato de etila e água deionizada. A extração foi realizada três vezes, ou até não haver precipitação visível ao se adicionar nitrato de prata à fase aquosa (ocorre precipitação de AgBr no caso da presença de íons Br^-). Novamente evaporou-se o excesso de solvente em Placa de Petri à 50°C.

3.1.2 Reatividade do CCPDMS com relação a diferentes aminas

Foi realizada a avaliação da síntese de 1 mmol do CCPDMS com relação à um excesso molar de diferentes aminas: isoforenodiamina (IPDA, >98%, Sigma-Aldrich), 1,3-diaminopropano (DAProp, 99%, Sigma-Aldrich), 1,2-diaminociclohexano (CHDA, 99%, mistura de isômeros cis e trans, Sigma-Aldrich), p-fenilenodiamina (p-

PhDA, 99%, Sigma-Aldrich) e melamina (99%, Sigma-Aldrich). Foi utilizado o excesso de 1 mmol da triamina melamina e 1,5 mmol das demais diaminas. A síntese foi conduzida à 70°C em um reator de vidro fechado, sem solvente pelo período de 1 h. Os materiais foram utilizados sem qualquer purificação.

A reatividade foi avaliada mediante análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e ressonância magnética de carbono e hidrogênio (RMN de ^{13}C e RMN de ^1H , respectivamente). Os dados obtidos foram comparados com simulações teóricas obtidas por métodos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT), os quais não são objetos de análise detalhada neste trabalho. Os dados teóricos podem ser consultados no trabalho “Experimental and theoretical assessment of the aminolysis of cyclo carbonate do form polyhydroxyurethanes” [75], publicado em parceria com o Doutor Florian Günther, em virtude de parceria com a Technische Universität Dresden.

3.1.3 Síntese dos Materiais Híbridos do Tipo PDMSUr

Pesou-se 0,45 g do CCPDMS purificado (aproximadamente 0,5 mmol) e adicionou-se 69,3 μL de isoforesodiamina (IPDA - 0,375 mmol) sob agitação magnética constante. A reação foi conduzida por 20 minutos à 70°C. Posteriormente, adicionou-se 263 μL de APTES (1,125 mmol), reagente em excesso para garantir a reação com os grupos ciclocarbonato restantes do CCPDMS, terminando a polimerização. A reação prosseguiu por 20 minutos adicionais à 70°C sob agitação constante. Após a síntese, obteve-se um material viscoso, o qual foi solubilizado em 2,5 mL de N,N-dimetilacetamida (DMAc). Filmes da matriz PDMSUr foram obtidos pelo método de *casting*. Para isso, transferiu-se 1 mL para moldes de Teflon® e secou-se o solvente a 60°C por 24 h.

3.2 Síntese dos fluoróforos

3.2.1 Síntese de Polioxometalatos de Európio

A síntese de um polioxometalato de európio $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ foi realizada utilizando um procedimento adaptado da literatura [76]. O procedimento iniciou-se com a síntese do polioxometalato lacunar $\text{Na}_7(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})$. Pesou-se 14,5 g de tungstato de sódio e 0,71 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, solubilizando-os em 30 mL de água deionizada. O pH da solução foi ajustado para 4,8 com ácido nítrico 3 mol.L⁻¹. Após o ajuste do pH, a solução foi aquecida à 80°C até o seu volume reduzir pela metade. Esperou-se a solução resfriar a temperatura ambiente e o composto lacunar foi precipitado pela adição de 15 mL de acetona. Para a síntese do polioxometalato de európio, pesou-se 1,75 mmol de $\text{Na}_7(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})$ e 3,50 mmol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ e levou-se a mistura sob refluxo em 25 mL de água deionizada por 1 h. Após a reação, a solução foi resfriada e os cristais de $\text{Na}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$ foram lavados com etanol.

3.2.2 Síntese do complexo de $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$

A síntese do complexo de $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ iniciou-se pela obtenção do respectivo cloreto a partir do óxido de európio (Eu_2O_3). Para isto, 2 mmol do óxido foi dissolvido em 1 mL de ácido clorídrico P.A. e seco sob leve aquecimento (60°C), levando a formação de 4 mmol do cloreto de európio (III). O cloreto obtido foi solubilizado em 15 mL de etanol. Paralelamente, 12 mmol do ligante 2-tenoiltrifluoroacetona (HTTA) e 4 mmol do ligante 1,10-fenantrolina (phen) foram solubilizados em solução contendo 16 mmol de hidróxido de sódio (NaOH) em etanol. A solução básica contendo os ligantes foi aquecida à 60°C e gotejou-se lentamente a solução de cloreto de európio. Após 30 minutos de síntese, observou-se a formação de um precipitado. A reação foi resfriada naturalmente e o precipitado foi filtrado à vácuo, lavado com água deionizada e seco em estufa à 60°C por 24 h.

3.2.3 Síntese do complexo Nd(tta)3phen

A síntese do complexo de neodímio iniciou-se pela obtenção do respectivo cloreto a partir do óxido neodímio (Nd_2O_3). Para isto, 2 mmol do óxido foi dissolvido em 1 mL de ácido clorídrico P.A. e seco sob leve aquecimento (60°C), levando a formação de 4 mmol do cloreto de neodímio (III). O cloreto obtido foi solubilizado em 15 mL de etanol. Paralelamente, 12 mmol do ligante 2-tenoiltrifluoroacetona (HTTA) e 4 mmol do ligante 1,10-fenantrolina (phen) foram solubilizados em solução contendo 16 mmol de hidróxido de sódio (NaOH) em etanol. A solução básica contendo os ligantes foi aquecida à 60°C e gotejou-se lentamente a solução de cloreto de neodímio. Após 30 minutos de síntese, observou-se a formação de um precipitado. A reação foi resfriada naturalmente e o precipitado foi filtrado à vácuo, lavado com água deionizada e seco em estufa à 60°C por 24 h.

3.2.4 Síntese de Nanopartículas Porosas de Sílica com Rodamina B

Em um reator de Teflon®, dissolveu-se 3,2 mL de tetraetóxisilano (TEOS) em 5 mL de trietanolamina e a solução foi aquecida à 90°C . Paralelamente, dissolveu-se 35,2 mg de rodamina B (RhB) e 0,2613 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em 9,2 mL de água. Deixou-se as soluções sob agitação por 1 h separadamente com a intenção de garantir uma boa solubilização e homogeneização. Após este tempo, as duas soluções foram misturadas rapidamente e agitadas magneticamente a temperatura ambiente por 5 h, sendo que após os 30 minutos iniciais, adicionou-se 270 μL de feniltrietóxisilano (PhTEOS) [77]. Após a reação, as partículas obtidas foram lavadas com uma solução etanólica ácida ($\text{EtOH}:\text{HCl}$ 9:1) com a intenção de remover o CTAB e o excesso de precursores que não reagiram. Posteriormente, secou-se o sólido rosa obtido em estufa à 60°C .

3.3 Síntese de nanopartículas espalhadoras

3.3.1 Síntese de Nanopartículas de SiO₂

A síntese de nanopartículas esféricas de sílica foi realizada seguindo a metodologia Stöber. Em um reator fechado de Teflon[®], homogeneizou-se 200 mL de etanol, 10 mL de água deionizada e 8 mL de hidróxido de amônio 28% por 10 minutos. Posteriormente, adicionou-se rapidamente 10 mL de TEOS e a síntese prosseguiu por 3 h sob agitação magnética vigorosa. Após o tempo de reação, o precipitado obtido foi lavado diversas vezes com etanol e água a fim de remover os precursores que não reagiram. O material foi seco em estufa à 60°C por 24 h.

3.3.2 Síntese de nanopartículas caroço@casca SiO₂@Ag⁰

Fez-se uma suspensão de 500 mg de partículas de sílica previamente sintetizadas em 40 mL de água deionizada. A suspensão foi mantida em banho ultrassônico por 1 h e levada a aquecimento à 110°C sob refluxo e protegido da luz. Ao atingir a temperatura, adicionou-se 8,5 mg de nitrato de prata (Synth) e subiu-se a temperatura para 130°C. Gotejou-se 10 mL de uma solução aquosa de citrato de sódio (Synth) e a reação prosseguiu por 30 minutos adicionais. Obteve-se um precipitado marrom-esverdeado, o qual foi centrifugado e lavado com água deionizada por três vezes e posteriormente seco à 60°C. A amostra foi denominada SiO₂@Ag⁰1. Uma síntese similar foi realizada, porém com concentração de prata dez vezes maior. A amostra obtida foi denominada SiO₂@Ag⁰10.

3.3.3 Síntese de nanopartículas caroço@casca SiO₂@ZrO₂

Para a síntese das nanopartículas caroço@casca SiO₂@ZrO₂, 500 mg das partículas de SiO₂ recém-sintetizadas foram redispersas em 50 mL de água deionizada. Separadamente, 0,6 ou 2,4 mmol de ZrOCl₂.8H₂O foi solubilizado em 40

mL de água deionizada. A solução do precursor de zircônia foi adicionada a suspensão de SiO_2 e a mistura ficou sob agitação por 6 horas para promover a adsorção do precursor de zircônia na superfície das partículas de SiO_2 . Após o período de adsorção, 10 mL de soluções com diferentes concentrações de NH_4OH ou HCl foram adicionadas para levar a precipitação do ZrO_2 na superfície das partículas de SiO_2 . A reação seguiu por mais 1 h sob agitação magnética. Após este período, as partículas foram centrifugadas e lavadas repetidas vezes com água deionizada até não haver mais a presença de íons cloreto. O material foi seco à 60°C por 24 h e, após, passou por um tratamento térmico à 120°C por 2 h.

3.3.3 Síntese de nanopartículas de ZrO_2

A síntese de nanopartículas de ZrO_2 foi realizada conforme procedimento adaptado da literatura [78]. Preparou-se 10 mL de uma solução aquosa de ZrOCl_2 com concentração $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Paralelamente, uma solução contendo 25 mg de hidroxipropilcelulose (HPC - $M_w \sim 100000$, Sigma-Aldrich) dissolvido em 20 mL de isopropanol (grau HPLC, Panreac) foi preparada. Ambas as soluções foram resfriadas à 4°C e uma alíquota de 4 mL da solução $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de ZrOCl_2 foi adicionada à solução de HPC em isopropanol. Imediatamente a solução foi aquecida em micro-ondas à temperatura de 100°C por 1 minuto, levando a formação de um precipitado branco. O sobrenadante foi neutralizado com a adição de 2,5 mL de uma solução 4 mol.L^{-1} de NH_4OH . O precipitado foi lavado e centrifugado por 3 vezes e posteriormente seco à 60°C .

3.4 Síntese dos materiais e aplicações

3.4.1 Incorporação das nanopartículas e fluoróforos

A incorporação dos diferentes fluoróforos e nanopartículas na matriz PDMSUr foi realizada seguindo o procedimento padrão para a obtenção da matriz pura e realizando a dissolução dos complexos sintetizados ou corantes orgânicos utilizados,

bem como a suspensão das nanopartículas no solvente utilizado (N,N-dimetilacetamida) após a reação de polimerização. A quantidade dos fluoróforos e nanopartículas foram variadas dependendo da aplicação prevista para o material utilizado e serão apresentadas durante a discussão dos resultados.

O procedimento é ilustrado por meio do fluxograma apresentado na Figura 13 a seguir.

Figura 13: Representação esquemática exemplificando a obtenção dos filmes da matriz pura e dos filmes modificados com fluoróforos e nanopartículas.

Fonte: autoria própria.

Especificamente para os fluoróforos baseados no íon Eu^{3+} , foram sintetizados filmes de PDMSUr contendo $50 \mu\text{mol}$ do íon Eu^{3+} para os diferentes complexos: cloreto de európio (III), $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ e $\text{Eu}(\text{tta}_3)\text{phen}$.

3.4.2 Medidas de Emissão Laser Aleatória

Baseados na matriz híbrida autossustentada e nos diferentes fluoróforos e

partículas espalhadoras desenvolvidos ao longo desta Tese, foram preparados 5 diferentes materiais para atuar como lasers aleatórios, conforme discriminado na Tabela 1.

Tabela 1 - Diferentes materiais sintetizados para atuarem como laser aleatórios baseados na matriz híbrida PDMSUr.

Amostra	Fluoróforo	Espalhador
RL1	Eu(tta) ₃ phen	SiO ₂ @Ag ⁰ 1
RL2	Eu(tta) ₃ phen	SiO ₂ @Ag ⁰ 10
RL3	Eu(PW ₁₁) ₂	SiO ₂
RL4	mSiO ₂ :RhB	mSiO ₂ :RhB
RL5	Eu(tta) ₃ phen	SiO ₂

As medidas foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco sob a supervisão do Doutor Renato Barbosa da Silva, Professor Doutor Anderson Stevens Leônidas Gomes e do Professor Doutor Cid Bartolomeu de Araújo. Para avaliar o efeito de laser aleatório, utilizou-se uma bancada óptica, conforme exemplificado na Figura 14.

Figura 14: Montagem da bancada óptica para a realização dos ensaios de laser aleatório

Fonte: autoria própria.

Para a excitação da amostra utilizou-se um laser Nd:YAG (2º harmônico, 532 nm para excitar a amostra utilizando rodamina como fluoróforo; 3º harmônico, 355 nm para excitar as amostras baseadas em európio). Após o laser, dois polarizadores foram inseridos para controlar a energia de excitação da amostra (alinhados para máxima excitação, 90º para anular a excitação). Em seguida, utilizou-se um divisor de feixe de maneira que metade da intensidade luminosa era analisado em um fotodiodo para quantificar a intensidade da energia de excitação e a outra metade era direcionada para excitar a amostra (45º). O espectro de emissão da amostra foi analisado por um detector Ocean Optics do tipo CCD (dispositivo de carga acoplada, do inglês *charge-coupled device*) com resolução de 0,75 nm, posicionado a 90º em relação a amostra para evitar a interferência da fonte de excitação. Ocasionalmente, foram utilizados filtros ópticos para evitar a saturação do detector.

3.4.3 Emissor de Luz Branca

Baseados na matriz híbrida autossustentada e no fluoróforo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ desenvolvidos ao longo desta Tese foi obtido um material capaz de atuar como emissor de luz branca quando excitado na região do UV. A síntese pormenorizada, conforme descrito na literatura [74], é explicitada a seguir: 69,3 μL de isoforesodiamina (IPDA) foi adicionado a 0,45 g de CCPDMS purificado sob agitação e temperatura de 70°C. Após 20 minutos de reação, 263 μL de aminopropiltrietóxisilano (APTES) foi adicionado e a temperatura seguiu a 70°C por mais 20 minutos e agitação mecânica. O material obtido foi solubilizado em 2,5 mL de N,N-dimetilacetamida contendo 45 mg do complexo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$. A solução resultante foi homogeneizada à temperatura ambiente e agitação magnética por 30 minutos e transferida para moldes de Teflon, os quais foram secos à 60°C por 24h à pressão ambiente ao ar, levando a obtenção dos filmes.

Os filmes obtidos tiveram seu perfil luminescente avaliado e o cálculo das coordenadas de cor e dos parâmetros CRI (índice de renderização de cor, do inglês *color rendering index*) e CCT (temperatura de cor correlacionada, do inglês *color correlated temperature*) foram calculados a partir das equações estabelecidas pelo CIE (Comissão Internacional de Iluminação do francês *Commission Internationale de*

l'Eclairage) por meio de um *template* no formato .xls (compatível com o software Excel e Origin Lab), gentilmente cedido pelo Professor John Capobianco do Grupo de Pesquisa em Lantanídeos da Universidade de Concórdia no Canadá.

3.5 Caracterização Físico-Química

Os materiais obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas e físico-químicas.

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) foi realizada em um Espectrofotômetro Shimadzu – modelo IRAffinity 1, sendo os espectros obtidos na região entre 4000-400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 scans. Os espectros dos filmes foram obtidos no mesmo espectrofotômetro, porém no modo de refletância total atenuada (FTIR-ATR) em cristal de seleneto de zinco (ZnSE), na região entre 4000-650 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 scans.

A espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar os polioxometalatos de európio e foi realizada em um sistema Lambda Solution - modelo Dimension-P2 Raman, na região entre 1800-200 cm^{-1} , utilizando como fonte um laser de 785 nm e 8 mW de potência.

Os espectros de luminescência dos materiais contendo rodamina B foram obtidos em um espectrofluorímetro Shimadzu – modelo RF5301PC. Para os materiais contendo európio, os espectros de luminescência e medida do tempo de vida foram realizados em um equipamento Horiba Jobin Yvon – modelo Fluorolog 3.

As medidas de adsorção de N_2 das partículas porosas de sílica foi realizada em um aparelho Micromeritics ASAP 2010 à 77 K sob banho de nitrogênio líquido. Antes da análise, as amostras passaram por um processo de degasagem sob vácuo e aquecimento à 100°C a fim de remover possível presença de solvente nos poros das amostras.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras foi realizada em um microscópio ZEISS LEO 440 (Cambridge, Inglaterra) equipado com um filamento de tungstênio e um detector de elétrons secundários, operando com tensão de 15 kV. A amostra foi preparada pela deposição da suspensão aquosa das partículas em substrato de silício, posteriormente metalizado com ouro (metalizador Coating System BAL-TEC MED 020).

A ressonância magnética nuclear foi realizada em um Espectrômetro de RMN da marca Agilent Technologies, modelo 400/54 Premium, na frequência de 399,98 MHz para as análises de RMN de ^1H e frequência de 100.56 MHz para o RMN de ^{13}C . Foi utilizado o tetrametilsilano (TMS) como referência (0 ppm). Os solventes utilizados foram o clorofórmio deuterado (CDCl_3) para as aminas alifáticas e acetona deuterada ($\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$) para as aminas aromáticas. Os dados de RMN de ^1H foram coletados em sequência padrão de um pulso (30°), aplicando 5,1 s de tempo de aquisição, 1 s de relaxamento, 32.768 pontos e 32 scans. A análise de multiplicidade de ^{13}C foi possível a partir da utilização da sequência DEPT-135.

O perfil de perda de massa foi determinado a partir da análise termogravimétrica, realizada em um equipamento Shimadzu, modelo TGA 50, utilizando uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, entre $25\text{--}800^\circ\text{C}$ e em atmosfera inerte de N_2 .

Para avaliar a formação de óxido de zircônia nas nanopartículas do tipo casca@caroço foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (XRF). Foi empregado um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X da marca PANalytical, modelo MiniPal4, com tubo de ródio como fonte. As medidas foram realizadas em atmosfera de hélio e tempo de coleta de 840 segundos.

A difração de raios-X foi realizada a partir do Difratorômetro D8 Advances (Bruker, Alemanha). Os dados dos difratogramas foram adquiridos com passo de $0,02^\circ$ no intervalo de 2Θ de 5 a 80° . Foi utilizado a emissão $\text{K}\alpha$ do cobre, a qual apresenta comprimento de onda de $0,154\text{ nm}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Desenvolvimento da matriz PDMSUr

4.1.1 Obtenção do precursor CCPDMS

A molécula de CO_2 possui elevada estabilidade química, fazendo com que sua modificação química ou reações envolvam grande quantidade de energia [79]. Por outro lado, o anel oxirano do grupamento epóxi possui uma tensão de anel de 115 kJ.mol^{-1} , possibilitando sua abertura com a utilização de catalisadores adequados [79]. No presente trabalho, utilizou-se o brometo de tetraetilamônio como catalisador, sendo que a utilização de sais de amônio quaternário que possuem haletos na sua estrutura é bem descrita na literatura [80; 81]. O mecanismo de fixação do CO_2 no anel oxirano pode ser acompanhado no esquema apresentado na Figura 15 a seguir.

Figura 15: Representação esquemática do mecanismo da cicloadição catalisada de CO_2 no anel oxirano.

Fonte: autoria própria.

O solvente utilizado na síntese também pode auxiliar na ativação do grupamento epóxi, facilitando a cicloadição do CO_2 . Solventes polares próticos, como 2-etóxi-etanol, podem interagir via ligação de hidrogênio com o átomo de oxigênio do anel oxirano, tornando o anel mais suscetível ao ataque nucleofílico do haleto [81; 82].

A cicloadição de CO_2 nos anéis oxiranos das terminações glicidil éter do PDMS pode ser facilmente confirmada por FTIR acompanhando o surgimento de uma banda aproximadamente em 1800 cm^{-1} referente ao surgimento de um grupamento carbonila, conforme pode ser visualizado no esquema da Figura 16.

Figura 16: Ilustração esquemática da cicloadição de CO_2 nos anéis oxiranos do PDMS terminado com diglicidil éter.

Fonte: autoria própria.

A comparação entre os espectros do PDMS terminado com diglicidil éter e o CCPDMS pode ser observado na Figura 17 a seguir.

Figura 17: Espectro de absorção na região do infravermelho médio das amostras PDMS terminado com diglicidil éter (—) e CCPDMS (—).

Fonte: autoria própria.

Ambos os espectros apresentam grandes similaridades indicando que praticamente não houve alterações substanciais na estrutura dos compostos. A diferença mais proeminente se dá pela presença de uma banda estreita e intensa em 1801 cm^{-1} referente à deformação axial da ligação C=O da carbonila do ciclocarbonato formado após a cicloadição de CO_2 no anel oxirano [56]. Ainda podemos observar a presença de uma série de bandas estreitas e intensidade intermediária próximas de 2950 cm^{-1} referentes às ligações C-H dos grupamentos metilas presentes na cadeia polidimetilsiloxano. Observa-se um duplete em 1095 e 1026 cm^{-1} proveniente do estiramento simétrico e antissimétrico da ligação Si-O-Si, bem como duas bandas estreitas e muito intensas em 1261 e 800 cm^{-1} referentes à vibração das Si-CH₃ [56]. É interessante lembrar que estas bandas destacadas estão se sobrepondo às bandas do anel epóxi do PDMS terminado com diglicidil éter, as quais deveriam ser observadas em, aproximadamente, 1250 e 910 cm^{-1} . Ainda assim, o surgimento da banda da carbonila em 1801 cm^{-1} confirma a obtenção do CCPDMS.

4.1.2 Reatividade do CCPDMS com relação a diferentes aminas

Dentre as diferentes rotas possíveis para a obtenção de PHUs a partir dos ciclocarbonatos (CC), a metodologia baseada na aminólise do grupamento CC foi selecionada em virtude das suas vantagens, tais como condições amenas de síntese, possibilidade de síntese sem solvente, elevado rendimento e outras características que a colocam em acordo com os princípios esperados para as rotas de síntese com menor impacto ambiental [55; 56; 75]. Conforme pode ser visualizado no mecanismo de polimerização por abertura do anel ciclocarbonato promovido pelas aminas (Figura 18), é possível a obtenção de PHUs com grupamentos hidroxila primários e secundários.

Figura 18: Representação esquemática dos produtos da polimerização por abertura do anel ciclocarbonato promovido por diaminas.

Fonte: autoria própria.

Os grupos R_1 e R_2 podem modular as propriedades do material, uma vez que eles podem modificar a estrutura macromolecular [83; 84; 85] e/ou levar a uma separação de fases nas cadeias das PHUs formadas [86; 87].

O efeito dos substituintes no CC já foi estudado [57] e mostrou que grupos com pronunciado efeito retirador de elétrons apresentam maior reatividade e formação predominante de PHUs com grupamentos hidroxila secundários, enquanto substituintes com baixo efeito retirador de elétrons apresentam reatividade consideravelmente menor e razão igualitária entre os grupamentos hidroxila primário e secundário nas PHUs obtidas. Ou seja, a escolha de trabalhar com um PDMS apresentando terminação diglicidil éter tem como uma de suas razões no fato do oxigênio do grupo éter atuar como forte efeito retirador de elétrons, aumentando a reatividade na síntese para obtenção das ligações hidroxiuretânicas.

Fixando-se a escolha do CC baseado em um segmento PDMS, estudou-se a síntese do CCPDMS formado frente à diferentes aminas, alifáticas e aromáticas, a destacar: p-fenilenodiamina (p-PhDA), melamina, isoforenodiamina (IPDA), 1,2-ciclohexanodiamina (CHDA) e 1,3-diaminopropano (DAProp). As estruturas químicas das aminas citadas são apresentadas na Figura 19.

Figura 19: Representação das estruturas químicas das aminas utilizadas para verificar a reatividade com relação ao ciclocarbonato.

Fonte: autoria própria.

A formação das respectivas PHUs a partir das diferentes amins pode ser acompanhada por meio da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). A banda estreita em 1800 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C=O do ciclocarbonato dá lugar a banda C=O uretânica em 1720 cm^{-1} . Além disso, pode-se observar a ocorrência de bandas largas na região entre $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, as quais podem ser atribuídas aos grupamentos hidroxila e amins secundárias das PHUs.

Figura 20: Espectro de absorção na região do infravermelho médio dos produtos da reação do CCPDMS com IPDA (—), CHDA (—), DAProp (—), p-PhDA (—), melamine (—) e CCPDMS puro (—).

Fonte: autoria própria e adaptado de Günther, 2019 [75].

A análise dos espectros dos produtos de reação com as diferentes diaminas mostra que a polimerização foi eficaz com as amins alifáticas IPDA, DAProp e CHDA. Entretanto, nos espectros envolvendo a melamina e a p-PhDA não mostra a formação das ligações hidroxiuretânicas. No caso da p-PhDA, é possível observar uma banda

em 3350 cm^{-1} a qual pode ser atribuída ao grupamento amina livre da p-PhDa.

A reatividade também foi avaliada por meio da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) de carbono (RMN de ^{13}C) e hidrogênio (RMN de ^1H).

O espectro de ^1H -RMN do CCPDMS foi obtido nos solventes clorofórmio e acetona. Os espectros apresentam grande similaridades e, em razão da amostra dissolvida em acetona se aproximar mais fielmente de um espectro de primeira ordem, as análises foram realizadas considerando este solvente.

Como pode ser observado na (Figura 21), o grupo funcional ciclocarbonato apresenta um sistema de spin do tipo ABB'CC'. O multipletto em 4,94 ppm (A) é atribuído ao próton ligado ao átomo de carbono terciário do anel. Outros prótons apresentam um padrão de duplo dublete: B em 4,58 ppm, B' em 4,37 ppm, C em 3,73 ppm e C' em 3,66 ppm. De acordo com a equação de Karplus [88; 89], B e B' correspondem aos prótons ligados ao carbono secundário do anel na sua forma eclipsada (3J 8,4 Hz) e gauche (3J 6,1 Hz), respectivamente. Os oito picos remanescentes (C e C') são atribuídos aos fragmentos CH_2 ligados ao carbono terciário do anel ciclocarbonato (abaixo de 3 ppm, não mostrados na imagem).

Figura 21: Espectro de ^1H -RMN simulado teoricamente (a) do CCPDMS e (b) o espectro experimental (solvente acetona deuterada).

Fonte: autoria própria e adaptado de Günther, 2019 [75].

Esta região espectral é útil para monitorar a reatividade das aminas testadas, uma vez que podemos monitorar o desaparecimento destes picos após a abertura do anel promovida pelas aminas, formando as ligações hidroxuiuretânicas.

Figura 22: Espectro de ^1H -RMN do CCPDMS puro (A) e dos produtos de reação de polimerização por abertura do anel ciclocarbonato (ROP) com DAProp (B), CHDA (C), IPDA (D), p-PhDA (E) e melamina (F).

Fonte: autoria própria e adaptado de Günther, 2019 [75].

Na Figura 22 os espectros foram realizados em solvente clorofórmio deuterado para as amostras de (a) a (d). Assim observa-se um leve deslocamento de alguns picos para menores valores de deslocamento químico, atribuído ao diferente

solvente utilizado na atribuição dos picos em acetona deuterada, sem haver alteração da multiplicidade dos picos característicos do ciclocarbonato. Pode-se observar que as aminas alifáticas levam a reação completa, com exceção da IPDA que apresenta rendimento de aproximadamente 60%. Como já observado pela técnica de FITR, as aminas aromáticas não levam a formação de ligações hidroxiuretânicas. É possível observar que o padrão dos picos referentes ao ciclocarbonato se mantem.

O espectro de ^{13}C -RMN foi obtido para obter informações sobre as estruturas químicas dos reagentes e produtos do CCPDMS com as aminas alifáticas. A atribuição dos picos foi realizada utilizando a sequência de pulso de intensificação sem distorção por transferência de polarização (DEPT, do inglês *distortionless enhancement by polarization transfer*). O espectro de ^{13}C -RMN pode ser dividido em três regiões principais: 154-158 ppm atribuído do grupamento carbonila (ciclocarbonato e ligações hidroxiuretânicas), 60-80 ppm referente aos átomos de carbono do grupo ciclocarbonato e 0-60 ppm referente aos carbonos alifáticos.

Com o avanço da reação entre o ciclocarbonato e as aminas, a abertura do anel ciclocarbonato resultando na formação de uma ligação do tipo N-C(O), onde o oxigênio entre parêntese forma uma dupla ligação com o carbono. Como pode ser observado na Figura 23, algumas alterações são observadas nos picos do grupo carbonila.

Figura 23: Espectro de RMN de ^{13}C do CCPDMS puro (A) e produtos de reação com DAProp (B), CHDA (C) e IPDA (D) na região entre 158-154 ppm, referentes aos grupamentos carbonila.

Fonte: autoria própria e adaptado de Günther, 2019 [75].

Cabe consignar que a presença do pico residual em 154,8 ppm, indica que a reação com a IPDA não é completa. Os picos mais proeminentes observados nos produtos das sínteses podem ser observados em 156,9 ppm para o CHDA e DAProp e 157,1 ppm para a IPDA. Entretanto, picos secundários indicam que há mais de um mecanismo de abertura do anel.

A análise dos picos alifáticos do CCPDMS em 74,9 ppm, 74,7 ppm, 69,5 ppm e 66,3 ppm mostram alterações com a reação com as aminas. Em geral, os espectros dos produtos apresentam picos largos, indicando uma imobilização dos grupos nas moléculas. Novamente, é possível identificar a presença de CCPDMS residual na reação com IPDA. De acordo com a técnica DEPT-135, o pico em 74,9 ppm pode ser atribuído ao carbono primário do CC, enquanto o outro pico refere-se ao grupos $-CH_2$ dos carbonos secundários. O espectro de ^{13}C -RMN para os materiais PDMSUr apresentam dois picos que podem ser atribuídos à fragmentos $-CH-$ baseados na técnica de DEPT-135. Para DAProp, podemos observar os picos em 73,9 ppm e 68,7 ppm. Para o CHDA, os picos em 73,9 e 68,9 ppm. E para o IPDA os picos em 73,8 ppm e 70,4 ppm.

Figura 24: Espectro de ^{13}C -RMN do CCPDMS puro (A) e produtos de reação com DAProp (B), CHDA (C) e IPDA (D) na região entre 76-65 ppm, referentes à área relacionada ao grupamento ciclocarbonato.

Fonte: autoria própria e adaptado de Günther, 2019 [75].

Por fim, a análise da terceira região do espectro (60-0 ppm) fornece informações dos carbonos alifáticos, tanto do CCPDMS como das aminas utilizadas. Os picos em 13,9 ppm podem ser atribuídos aos carbonos dos segmentos $-\text{CH}_2\text{-Si}$ da cadeia do PDMS e o pico em 23,2 ppm ao $-\text{CH}_2$ do segmento alifático do precursor bis epóxido de PDMS. Não são observadas alterações significativas nos carbonos alifáticos do CCPDMS após a reação com as aminas, conforme esperado.

Figura 25: Espectro de ^{13}C -RMN do CCPDMS puro (A) e produtos de reação com DAProp (B), CHDA (C) e IPDA (D) na região entre 60-0 ppm, referentes aos carbonos alifáticos.

Fonte: autoria própria e adaptado de Günther, 2019 [75].

Os dados mostram que as aminas aromáticas não apresentam reatividade frente ao ciclocarbonato. Foram realizados cálculos teóricos para investigar a diferença na reatividades, conforme artigo publicado [75]. Os cálculos teóricos envolveram duas rotas: em uma, foi calculado os valores de energia da reação e barreira energética. Na rota seguinte, avaliou-se as densidades eletrônicas nas diferentes aminas.

Considerando as energias de reação e barreiras energéticas, os estudos

teóricos mostraram valores menores de barreiras para as aminas alifáticas e energias de reação mais negativas do que para as aromáticas. Entretanto, para a p-PhDA foram observadas configurações com energias próximas à da CHDA, IPDA e DAp_{prop}. Estes valores se sustentam apenas para as configurações mais estáveis. Quando se considera os valores médios, porém, observa-se que tanto a p-PhDA, assim como a melamina, apresenta energias de reação positivas. Ou seja, é esperado que a reação não ocorra.

Analisando a estrutura eletrônica das aminas, observou-se que embora a eletronegatividade do nitrogênio seja maior do que a do carbono, o grupamento amina atua como um grupo doador quando ligado a um sistema π delocalizado. Assim, o par de elétrons do grupo amina se dissipa no sistema. Sendo este par de elétrons a chave no mecanismo de abertura do anel ciclocarbonato, a reação não ocorre. Ou seja, a partir dos estudos teóricos, foi possível explicar de uma maneira mais quantitativa os argumentos qualitativos baseados em efeitos indutivos e efeitos de ressonância utilizados para explicar a não reação com aminas aromáticas [90].

4.1.3 Obtenção do material híbrido do tipo PDMSUr

Objetivando obter um material híbrido autossuportado, diversas sínteses foram realizadas utilizando diferentes aminas e diaminas, além de variar a quantidade utilizada de cada uma delas. Foi realizada uma avaliação prévia, excluindo as formulações que não levaram a formação de filmes. Por exemplo, ao realizar a síntese do CCPDMS com 1,2-DAP_{prop}, obteve-se um material viscoso. A síntese de CCPDMS com apenas APTES levou a formação de um filme, porém o material obtido mostrava-se quebradiço e com dificuldade de desmoldagem. Sendo assim, dentre as formulações testadas, o material sintetizado com IPDA como extensor de cadeia e APTES como finalizador de cadeia (razão molar de CCPDMS:IPDA:APTES igual a 1:0,75:2,25) foi o que mostrou melhor facilidade de manuseio. Os filmes obtidos pelo método de *casting* apresentavam diâmetro de 3 cm e espessura média de $171 \pm 9 \mu\text{m}$. A análise por espectroscopia na região do infravermelho fornece confirmações quanto a formação das ligações hidroxiuretânicas, levando à formação do material PDMSUr, conforme pode ser visualizado na Figura 26.

A formação das ligações hidroxiuretânicas pode ser facilmente acompanhado

pela técnica FTIR novamente. A análise do espectro do material obtido a partir da reação entre o CCPDMS com o IPDA e o APTES mostra o desaparecimento da banda em 1800 cm^{-1} referente à carbonila do anel ciclocarbonato e o surgimento de duas bandas em 1704 e 1550 cm^{-1} referente às ligações uretânicas [56]. Isso garante que a síntese ocorreu e obteve-se o material híbrido orgânico/inorgânico.

Figura 26: Espectro de absorção da região do infravermelho da amostra PDMSUr (—) obtida a partir da síntese do CCPDMS (—) com IPDA e APTES.

Fonte: autoria própria.

Além da formação das bandas referentes às ligações hidroxiuretânicas são observadas algumas outras bandas dos segmentos Si-O-Si e Si-CH₃, que se mantem dos segmentos de PDMS que compõe o material híbrido. Além disso, era esperada a observação dos modos de vibração dos grupos metila do IPDA, porém o segmento de PDMS apresenta os mesmos grupos metila, impossibilitando a diferenciação do sinal.

Realizou-se uma tentativa de sintetizar o material PDMSUr utilizando p-fenilenodiamina (p-PhDA) como extensor de cadeia. Esta diamina possui uma estrutura mais rígida, o que pode contribuir para as propriedades mecânicas do filme híbrido. Nas mesmas condições de sínteses utilizadas para o IPDA, a reação com o

p-PhDA não ocorreu, uma vez que se observou a presença da banda em 1800 cm^{-1} do anel ciclocarbonato sem alteração em sua intensidade. Sendo assim, o procedimento foi modificado com o aumento da temperatura para 80°C e a adição de $150\text{ }\mu\text{mol}$ de 1,8-diazabicycloundec-7-eno (DBU) como catalisador. A Figura 27 a seguir mostra o espectro de infravermelho nas diferentes etapas da síntese.

Figura 27: Espectro de absorção na região do infravermelho evidenciando a formação do PDMSUr com p-PhDA como extensor de cadeia.

Fonte: autoria própria.

A observação dos espectros de FTIR permite visualizar a diminuição da intensidade da banda em 1800 cm^{-1} , juntamente com o surgimento das bandas das ligações hidroxietéricas. A banda do ciclocarbonato ainda é observada após a síntese com o p-PhDA, pois há excesso de CCPDMS. Porém, ao utilizar o APTES como finalizador de cadeia, a banda desaparece completamente, indicando o consumo total de ciclocarbonato. O material PDMSUr_p-PhDA mostrou boa manuseabilidade, porém formou um material muito opaco, o que pode impossibilitar as aplicações fotônicas. O p-PhDA é um material utilizado como precursor na síntese de corantes do tipo azo e é observada a alteração de sua coloração quando na presença de água ou em soluções com presença de oxigênio [91]. Mesmo realizando a síntese em atmosfera inerte (N_2), o filme obtido apresenta alteração de cor quando

exposto a atmosfera aberta, limitando a aplicação do material. Sendo assim, optou-se por incorporar as nanopartículas e os fluoróforos no material PDMSUr obtido com a IPDA como extensor de cadeia.

Com a intenção de avaliar a aplicação do material em dispositivos ópticos, foi obtido o espectro de transmitância na região do visível do material. Tentou-se realizar a análise do filme, porém observou-se que após a desmoldagem do filme, a superfície em contato com o molde se apresenta opaca, possivelmente por fenômenos de espalhamento causado pelas irregularidades da superfície. Sendo assim, para evitar este problema, foi realizado um filme em substrato de quartzo e os dados de transmitância foram obtidos de acordo com a Figura 28 a seguir.

Figura 28: Espectro de transmitância na região do visível da matriz PDMSUr.

Fonte: autoria própria e adaptado de Simões, 2018 [74].

Observa-se que a matriz apresenta elevada transmitância (acima de 96%) em toda a faixa de 400-1000 nm, correspondendo ao visível e infravermelho próximo (NIR). A absorção observada na região do ultravioleta é atribuída às transições $\pi-\pi^*$, abaixo de 250 nm) e às transições $n-\pi^*$ (em torno de 300 nm) do segmento C=O das ligações hidroxietênicas [92; 93]. Esse resultado é interessante, uma vez que a elevada transparência na faixa de 400-1000 nm permite a aplicação do material em

diversas aplicações ópticas e fotônicas, incluindo o desenvolvimento de emissores de luz branca.

4.2 Síntese dos fluoróforos

4.2.1 Síntese de Polioxometalatos de Európio

Dentre os materiais de terras raras que apresentam elevado rendimento quântico pode-se destacar os polioxometalatos lacunares de európio, em especial o $\text{Na}_{11}[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$, no qual o íon Eu^{3+} é complexado por duas estruturas lacunares de undecatungstofosfato, $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$, a qual será denominada PW_{11} , formando um composto lamelar octacoordenado, conforme exemplificado na Figura 29.

Figura 29: Representação esquemática da estrutura do composto $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$.

Fonte: retirado de Neves, 2013 [76].

O alto número de átomos doadores do lacunar e o impedimento estérico causado pelas estruturas do polioxometalato dificultam a interação do íon európio com

moléculas de água e grupos hidroxila, favorecendo um elevado rendimento quântico do material [76]. O material foi obtido pela síntese entre o precursor $\text{Na}_7(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})$ e nitrato de európio em proporção estequiométrica 2:1.

Para possibilitar a incorporação deste complexo na matriz PDMSUr, foi necessário substituir o contra-íon sódio por tetrabutilamônio, o qual apresenta maior solubilidade em meio orgânico [94; 95], tornando-o mais compatível com a matriz PDMSUr. Para isso, preparou-se uma solução do complexo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ em água e gotejou-se uma solução de brometo de tetrabutilamônio até não ser mais observada precipitação.

Foi realizada a análise termogravimétrica (TGA) dos complexos antes e depois da modificação dos contra-íons sódio por tetrabutilamônio, conforme pode ser observado a seguir.

Figura 30: Análise termogravimétrica (atmosfera de N_2) do complexo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ antes e após a troca do contra-íon por tetra(butil)amônio.

Fonte: Fonte: autoria própria e adaptado de Simões, 2018 [74].

A análise termogravimétrica mostra apenas uma perda de massa para o complexo com Na de contra-íon com valor de 3,8% na faixa entre 100-200°C, o qual pode ser atribuído à perda de moléculas de água no material. Por outro lado, após a modificação dos contra-íon por tetra(butil)amônio, pode-se observar duas perdas de massa. A primeira, de 1,1%, na faixa até 200°C novamente pode ser atribuída à perda de moléculas de água pelo material. A segunda, de 24%, na faixa entre 200-450°C pode ser atribuída pela degradação térmica do contra-íon tetra(butil)amônio. O valor encontrado é abaixo do valor teórico esperado se houvesse a substituição total dos onze contra-íons do complexo (perda de massa teórica de 33%), indicando que há

contra-íons Na residuais no complexo. O valor encontrado de 24% indica a presença de 8 contra-íons tetra(butil)amônio. Ou seja, espera-se que a fórmula do complexo seja $\text{Na}_3(\text{t-But})_8[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]$.

A obtenção do complexo foi confirmada pela espectroscopia na região de infravermelho e espectroscopia Raman. Este polioxometalato do tipo Keggin apresenta bandas bem características no FTIR, os quais podem ser observados na Figura 31. As estruturas do tipo lacunar de polioxometalato de Keggin apresentam entre $1100\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ os modos de vibração assimétrico da ligação P-O, em 955 cm^{-1} o modo assimétrico de vibração da ligação W-O terminal, em 894 cm^{-1} o modo de vibração da ligação W-O-W ligados pelos vértices e em 840 cm^{-1} a vibração da ligação W-O-W ligados pelas arestas [76].

Figura 31: Espectro de absorção na região do infravermelho médio (a) e Raman (b) do ligante lacunar PW_{11} (—) e do complexo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ (—).

Fonte: autoria própria e adaptado de Simões, 2018 [74].

A análise do espectro Raman evidencia duas bandas intensas em 990 e 970 cm^{-1} referentes à vibração da ligação terminal $\text{W}=\text{O}$ e outra banda de menor intensidade em 870 cm^{-1} referente à ligação W-O-W ligados pelo vértice [76]. Estes dados estruturais, juntamente com a observação de uma intensa emissão vermelha, conforme observado na Figura 32 a seguir, quando se ilumina a amostra com uma lâmpada UV ($\lambda_{\text{em}} = 365\text{ nm}$) de baixa potência evidencia a obtenção do material.

Figura 32: Fotografia digital da amostra $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ sob (a) iluminação branca e (b) iluminação UV ($\lambda_{\text{em}} = 365 \text{ nm}$).

Fonte: autoria própria.

O complexo teve sua fluorescência estudada em maiores detalhes em um espectrofluorímetro Horiba – modelo Fluorolog 3. Os espectros de excitação e emissão são apresentados na Figura 33 a seguir.

Figura 33: Espectros de (a) excitação ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$) e (b) emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$) do complexo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$.

Fonte: autoria própria.

A análise da Figura 33 permite observar no espectro de excitação um sinal intenso em 395 nm, o qual pode ser atribuído à transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ do Eu^{3+} . Seria esperada uma banda larga na região do UV referente à banda de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT, do inglês *ligand to metal charge transfer*), mas está só é observada em temperaturas baixas (14 K) [76] e o espectro foi obtido em temperatura ambiente. Quando excitado em 395 nm, o espectro de emissão apresenta sinais intensos em 595 nm atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e em 616 nm referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, a qual se apresenta desdobrada apresentando um sinal em 623 nm. Além disso, podem ser observadas emissões em 582, 652 e 695 nm

atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, dos íons Eu^{3+} , respectivamente.

Sendo assim, observa-se que o complexo obtido apresenta um sinal bem intenso, possibilitando sua utilização como fluoróforo para o material PDMSUr. O complexo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ contendo tetra(butil)amônio é facilmente solubilizado em N,N-dimetilacetamida. Desta maneira, filmes de PDMSUr modificados com o complexo podem ser facilmente obtidos ao utilizar a solução do complexo no mesmo solvente utilizado para solubilizar o material híbrido.

4.2.2 Síntese do $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$

A obtenção do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ foi investigada por meio da técnica de espectroscopia na região do infravermelho. Foi realizada a comparação dos espectros do complexo obtido e dos ligantes isoladamente, conforme pode ser observado a seguir.

Figura 34: Espectro de absorção na região do infravermelho médio do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ (—) e dos ligantes 1,10-fenantrolina (—) e 2-tenoiltrifluoroacetona (—).

Fonte: autoria própria.

A análise do espectro de absorção na região do infravermelho do ligante 2-tenoiltrifluoacetona (HTTA) permite observar as bandas características em 1654 e 1635 cm^{-1} referentes ao estiramento assimétrico da ligação C=O, as bandas em 1519 e 1410 cm^{-1} do estiramento do anel tenoil C=C-C, banda em 1359 cm^{-1} do estiramento simétrico da ligação C=O, 1261 cm^{-1} do estiramento assimétrico da ligação CF₃ e as bandas em 859 e 745 cm^{-1} da deformação fora do plano da ligação C-H do anel tenoil. O ligante 1,10-fenantrolina isolado apresenta as bandas características da ligação N-H na região entre 3500-3100 cm^{-1} , as bandas em 1617, 1587 e 1530 cm^{-1} do estiramento da ligação C=N, banda em 1503 cm^{-1} referente à ligação C=C e a banda em 736 cm^{-1} da deformação angular da ligação C-H. Quando analisado o espectro do complexo Eu(tta)₃phen, observa-se o desaparecimento das bandas N-H na região entre 3500-3100 cm^{-1} , bem como o deslocamento da banda em 736 cm^{-1} referente à ligação C-H para o número de onda de 713 cm^{-1} , indicando a coordenação do ligante phen com o íon Eu³⁺. Similarmente, a coordenação com o ligante TTA pode ser comprovada pelo deslocamento observado das bandas da ligação C=O para o comprimento de 1601 cm^{-1} [96; 97].

O perfil luminescente do material foi monitorado, sendo possível analisar os espectros de excitação e emissão do complexo em temperatura ambiente na Figura 35.

Figura 35: Espectros de (a) excitação ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$) e (b) emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$) do complexo Eu(tta)₃phen.

Fonte: autoria própria.

O espectro de excitação permite observar a presença de uma banda larga na

região entre 250-500 nm referente aos ligantes orgânicos do complexo. Esta banda é sobreposta com as bandas características do Eu^{3+} , inclusive a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ em 395 nm, indicando a sensibilização do íon Eu^{3+} pelos ligantes tta (precursor HTTA desprotonado) e phen em um processo denominado ligantes antena [97; 98]. É interessante a utilização dos ligantes antena uma vez que os íons lantanídeos apresentam coeficiente de absorção baixo e transições de nível f-f parcialmente proibidas. Assim, na presença de tais ligantes, o íon Eu^{3+} (ou lantanídeo em geral) não é excitado diretamente pela energia de excitação. Os ligantes orgânicos do complexo absorvem esta energia, sendo excitado do seu estado fundamental S_0 para o estado excitado singlete S_1 . A energia do estado S_1 é transferida para o nível tripleto excitado dos ligantes por mecanismo de cruzamento intersistemas e, posteriormente, a energia de excitação é transferida para os estados 4f do íon lantanídeo, possibilitando sua sensibilização [97; 98]. O espectro de emissão do complexo quando utilizando o comprimento de onda de 395 nm para excitação permite observar as bandas características do íon Eu^{3+} , sendo a banda mais intensa a emissão em 615 nm referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, a qual fornece uma intensa emissão no vermelho.

4.2.3 Síntese do $\text{Nd}(\text{tta})_3\text{phen}$

O espectro de absorção na região do infravermelho novamente é utilizado para verificar a formação do complexo conforme a Figura 36.

Figura 36: Espectro de absorção no infravermelho do complexo $\text{Nd}(\text{tta})_3\text{phen}$.

Fonte: autoria própria.

Ao analisar as bandas, e comparando com os dados dos ligantes apresentados na Figura 34, observa-se o deslocamento das bandas referentes à ligação carbonila para o valor de 1606 cm^{-1} , indicando a interação do íon Nd^{3+} com o ligante tta. Também é observado o deslocamento da banda em 736 cm^{-1} referente à ligação C-H do ligante 1,10-fenantrolina para o número de onda de 714 cm^{-1} , indicando a coordenação do ligante phen com o íon Nd^{3+} .

A emissão do Nd^{3+} mais interessante e utilizada para lasers é a referente à transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ em $1,06\text{ }\mu\text{m}$, aproximadamente. A Figura 37 mostra o espectro de emissão do complexo $\text{Nd}(\text{tta})_3\text{phen}$.

Figura 37: Espectro de emissão do complexo $\text{Nd}(\text{tta})_3\text{phen}$ sob excitação em 800 nm (esquerda) e 350 nm (direita).

Fonte: autoria própria.

Pode-se observar claramente a emissão em 1058 nm referente à transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, além de outra banda de emissão em 1334 nm referente à transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ [99; 100; 101]. Além disso, as linhas de emissão se mantêm se o complexo é excitado em 800 nm (excitação direta do íon Nd^{3+}) ou se o complexo é excitado em 350 nm, que é o comprimento de onda onde ocorre a absorção dos ligantes orgânicos, indicando que há uma transferência de energia entre ligante e o metal. Isso é interessante, uma vez que o ligante pode proteger o íon Nd^{3+} de moléculas de água e outros grupos que podem desativar os estados emissores dos lantanídeos. Além disso, os ligantes baseados em β -dicetonas, como o tta, são amplamente utilizados para sensibilizar íons lantanídeos, facilitando a excitação do íon Nd^{3+} , conforme

discutido anteriormente, melhorando suas propriedades ópticas [100].

4.2.4 Síntese de nanopartículas mesoporosas de sílica carregadas com rodamina B (mSiO₂-RhB)

Como alternativa à utilização do európio, nanopartículas mesoporosas de sílica carregadas com rodamina B (mSiO₂:RhB) foram sintetizadas. As nanopartículas conseguem encapsular uma grande quantidade de corante sem haver lixiviação. Isso foi testado observando a banda de absorção da RhB por espectroscopia UV-Vis após sucessivas lavagens em água.

Figura 38: Espectro de excitação (—) e emissão (—) das partículas mSiO₂_RhB. Em detalhe, as partículas secas sob iluminação branca (superior) e UV (inferior).

Fonte: autoria própria.

Quando ressuspensas em água deionizada, as nanopartículas apresentam um comprimento de onda máximo de excitação em 566 nm e de emissão em 577 nm, conforme pode ser observado na Figura 38. É interessante notar que os valores de excitação e emissão se assemelham com os espectros de soluções diluídas do corante rodamina B, uma vez que há a possibilidade de formação de dímeros em

soluções aquosas concentradas do corante [77]. A comparação com o espectro de soluções de rodamina B corrobora esta informação. Na Figura 39 são apresentados os espectros de fluorescência de duas soluções de rodamina com concentração de 10^{-6} mol.L⁻¹ (dímeros não predominantes na amostra) e outra de 10^{-3} mol.L⁻¹ (com formação de dímero).

Figura 39: Espectros de fluorescência de soluções de rodamina em água: (a) 1×10^{-6} mol.L⁻¹ e (b) 1×10^{-3} mol.L⁻¹.

Fonte: autoria própria.

Em soluções aquosas com concentração superior a 10^{-4} mol.L⁻¹ observa-se a formação de dímeros entre as moléculas de rodamina B devido à interação π - π entre os anéis xantano da estrutura do corante [102]. Nota-se que com a formação destes dímeros há um alargamento da banda de excitação, com um deslocamento do seu máximo para menores comprimentos de onda. É visível também que a banda é assimétrica, indicando que houve um desdobramento do pico.

As nanopartículas mSiO₂:RhB foram visualizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura e a imagem na Figura 40 permite observar aglomerados formados por partículas menores de formato esférico com tamanho variando entre 50 e 70 nm.

Figura 40: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra mSiO₂_RhB.

Fonte: autoria própria.

Para uma melhor determinação de tamanho é necessária uma técnica de microscopia que forneça maior resolução para esta escala de medida, como por exemplo, a Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Para compreender a distribuição do corante nas nanopartículas, estas foram analisadas pela técnica de adsorção de nitrogênio (BET).

Figura 41: Isotermas de adsorção■/desorção□ de nitrogênio ($T = 77$ k) das partículas mSiO₂_RhB.

Fonte: autoria própria.

A análise da isoterma de adsorção mostra que o material apresenta uma isoterma do tipo 4, segundo a definição do IUPAC [103]. Esta é uma característica de materiais mesoporosos a macroporosos, que possuem poros acima de 2 nm de tamanho [104; 105]. A área superficial foi determinada utilizando o modelo de Brunauer–Emmett–Teller (BET) [106] e foi determinado o valor de $54,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. A partir destes resultados, foi possível avaliar a distribuição de tamanhos de poros da amostra, conforme Figura 42.

Figura 42: Distribuição de tamanhos de poros a partir das medidas de BET da amostra $\text{mSiO}_2:\text{RhB}$.

Fonte: autoria própria.

A análise da Figura 42 permite observar uma distribuição multimodal de tamanhos de poros, com picos na região de mesoporos com 2, 12, 16, 48 e 75 nm (este último podendo ser considerado um macroporo). Há uma assimetria no pico em 48 nm, indicando a presença de pelo menos mais um tamanho de poro. Ao comparar a distribuição de tamanho de poros com o diâmetro das partículas, nota-se que alguns poros são maiores do que as próprias partículas. Ou seja, corrobora-se a presença de aglomerados e os poros maiores possivelmente refletem os espaços formados entre os aglomerados.

Para comparação, uma amostra sem rodamina B também foi sintetizado e analisado (mSiO_2), conforme mostrado na Figura 43 a seguir.

Figura 43: Isotermas de adsorção■/desorção□ de nitrogênio ($T = 77\text{ K}$) das partículas $m\text{SiO}_2$ sem a presença de corante.

Fonte: autoria própria.

O material continuou a apresentar uma isoterma do tipo 4, porém a área superficial medida foi de $61,9\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. A menor área superficial da amostra contendo o corante é um indicativo de que a rodamina B está interagindo com as partículas. Em ambas as amostras as isotermas apresentavam características de materiais mesoporosos a macroporosos. A histerese observada nas curvas de adsorção/dessorção de ambas as amostras segue um modelo H3 da nomenclatura da IUPAC, a qual é característica de poros não uniformes e com formato de fendas [103; 105], usualmente encontrado em materiais aglomerados.

Novamente foi determinado a distribuição de tamanho de poros das partículas de sílica sem a incorporação do corante.

Figura 44: Distribuição de tamanhos de poros a partir das medidas de BET da amostra mSiO₂.

Fonte: autoria própria.

Novamente foi encontrada uma distribuição multimodal de tamanhos de poros, com picos na região de mesoporos com 2,5; 9,5; 12, 16 e 28 nm e macroporos com 60 e 82 nm. Pode-se observar que a presença do corante nas nanopartículas apresenta maior influência na região de macroporos, indicando que o corante adsorve externamente na superfície dos aglomerados e partículas.

4.3 Síntese dos Espalhadores

4.3.1 Nanopartículas de SiO₂

Nanopartículas monodispersas esféricas de SiO₂ foram obtidas pelo método Stöber. O procedimento é muito versátil e permite a obtenção de nanopartículas com elevado controle da morfologia e dispersão de tamanho. As partículas de SiO₂ que obtidas podem ser visualizadas na Figura 45.

Figura 45: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das nanopartículas de SiO_2 . Em detalhe: histograma com a distribuição de tamanho das partículas.

Fonte: autoria própria.

Com o auxílio do software Image-J (software de domínio público – versão 1.52^a), determinou-se o tamanho médio das partículas em $326,8 \pm 16$ nm.

4.3.2 Nanopartículas de SiO_2 decoradas com prata ($\text{SiO}_2@\text{Ag}^0$)

Em ambas as sínteses realizadas – 8,5 mg de AgNO_3 ($\text{SiO}_2@\text{Ag}1$) e 85 mg de AgNO_3 ($\text{SiO}_2@\text{Ag}10$) – foi observada uma alteração de cor da suspensão de branca para uma tonalidade furta-cor. Foi obtido o espectro de difração de raios-X dos materiais obtidos para verificar a formação de nanopartículas de prata.

Figura 46: Difratoograma de raios-X das amostras $\text{SiO}_2@\text{Ag1}$ (—) e $\text{SiO}_2@\text{Ag10}$ (—).

Fonte: autoria própria.

No difratograma acima podemos observar uma banda larga em torno de $2\theta = 22,4^\circ$ referente às nanopartículas de sílica com natureza não-cristalina. Na amostra $\text{SiO}_2@\text{Ag1}$ não foram observadas diferenças, indicando que não houve a formação de domínios de prata metálica nas partículas até onde a difração de raios X pode detectar. Por outro lado, na amostra $\text{SiO}_2@\text{Ag10}$ foram observados 4 picos estreitos em $2\theta = 38,2^\circ$, $44,1^\circ$, $64,5^\circ$ e $77,5^\circ$ referentes às reflexões (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1) características dos planos cristalinos da estrutura cúbica de face centrada da prata metálica [107; 108]. O tamanho médio dos cristalitos foi determinado a partir da Equação de Scherrer, sendo obtido o valor médio de $22,30 \pm 4,36$ nm tendo como base os picos de difração da família de planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1).

4.3.3 Nanopartículas do tipo caroço@casca $\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$

A síntese de nanopartículas do tipo caroço@casca foi realizado com

adaptações da literatura [109; 110]. As partículas de SiO_2 previamente descritas foram utilizadas para a obtenção das partículas do tipo caroço-casca $\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$. A vantagem desta construção é que podemos manter o formato e tamanho do caroço de sílica controlados facilmente pelo método Stöber e aumentamos o índice de refração das partículas com a casca de ZrO_2 , uma vez que a zircônia apresenta um índice de refração de 2,15 [111] contra 1,47 da sílica [112].

As partículas de sílica foram ressuspensas em água deionizada e foram testados diferentes procedimentos para levar a formação do óxido de zircônio na superfície da sílica, conforme especificado na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros experimentais utilizados na síntese das partículas caroço-casca $\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$.

Amostra	$n_{\text{precursor}}$ (mmol)	Alíquota 10 mL adicionada de NH_4OH (mol.L^{-1})	Alíquota 10 mL adicionada de HCl (mol.L^{-1})	% ZrO_2 (XRF)
SZ1	2,4	0	0	0
SZ2	2,4	1	0	41
SZ3	2,4	0	1	0
SZ4	2,4	0,1	0	0
SZ5	2,4	0,25	0	0
SZ6	2,4	0,5	0	42
SZ7	0,6	0,5	0	13

Após as sínteses o teor incorporado de ZrO_2 foi monitorado pela técnica de fluorescência de raios-X (XRF). Podemos observar que apenas nos casos onde foram adicionadas soluções com concentração superior a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_4OH levaram a formação de ZrO_2 . Concentrações menores de base ou a presença de HCl não levou a formação do dióxido de zircônio. Com base nestes resultados, obtiveram-se imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras SZ6 e SZ7 para verificar a homogeneidade do revestimento de zircônia na superfície da sílica.

Figura 47: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras SZ6 (a) e SZ7 (b).

Fonte: autoria própria.

A análise das imagens de MEV permite observar uma alteração na morfologia da superfície das nanopartículas de SiO_2 sem modificação, sendo observado um aspecto rugoso nas imagens de MEV. Esta observação é um indicativo de que houve a deposição de ZrO_2 na superfície das partículas de sílica. No caso da amostra SZ6 (maior quantidade de precursor de Zr) observamos uma deposição mais irregular com alguns pontos de homonucleação (partículas isoladas de ZrO_2). No caso da amostra SZ7, o revestimento é mais uniforme e a quantidade de aglomerados isolados de ZrO_2 é menor quando comparado com a amostra SZ6. A utilização da zircônia no sistema é interessante, uma vez que ela apresenta maior índice de refração quando comparado com a SiO_2 . Desta forma, ela pode atuar como um espalhador de maior eficiência. Também é válido destacar que a zircônia não apresenta atividade fotocatalítica, como por exemplo a titânia, possibilitando seu uso em sistemas contendo corantes orgânicos como meio de ganho óptico.

4.3.4 Nanopartículas de ZrO_2

A síntese das nanopartículas esféricas de ZrO_2 foi realizada a partir de um procedimento assistido por micro-ondas. A técnica fornece de maneira rápida, eficiente e em larga escala de nanopartículas com morfologia esférica, boa distribuição de tamanho e empregando precursores simples. Após a síntese, lavagem e secagem do material, foi obtido um precipitado branco, o qual foi analisado via

microscopia eletrônica de varredura. A Figura 48 a seguir fornece a imagem das partículas obtidas.

Figura 48: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das nanopartículas de ZrO_2 . Em detalhe: histograma de distribuição de tamanho de partículas.

Fonte: autoria própria.

A análise das imagens permite observar a obtenção de nanopartículas com formato esférico, podendo observar a coalescência de algumas partículas. Com o auxílio do software Image-J, determinou-se o tamanho médio das partículas em 444 ± 72 nm. Apesar das partículas apresentarem uma distribuição de tamanho levemente alargada, estas partículas apresentam potencial para atuar como bons centros espalhadores nos lasers aleatórios.

4.4 Síntese dos materiais e aplicações

4.4.1 Incorporação dos fluoróforos e/ou nanopartículas

Sendo estabelecido uma rota sintética para a obtenção dos filmes baseados no PDMSUr, buscou-se a modificação desta matriz com os diferentes fluoróforos e/ou nanopartículas sintetizadas. Como prova de conceito, a primeira tentativa foi a incorporação de íons Eu^{3+} a partir de uma solução de cloreto de európio (III). Após o preparo da solução de PDMSUr, uma alíquota de 0,9 mL foi retirada e gotejou-se 0,1 mL de uma solução aquosa de EuCl_3 0,8 mol.L⁻¹. Posteriormente, seguiu-se o procedimento previamente apresentando e levou-se a formação do filme por meio do método de casting. O filme obtido teve sua fluorescência medida, sendo o espectro apresentado na Figura 49 a seguir.

Figura 49: Espectro de fluorescência da amostra PDMSUr modificado com íons Eu^{3+} . A curva azul é referente ao espectro de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 615$ nm) e a curva preta é referente ao espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 393$ nm).

Fonte: autoria própria.

O espectro de fluorescência permite a observação de algumas bandas características do íon Eu^{3+} . Observa-se que o comprimento de onda máximo de excitação se dá em 393 nm, referente a uma transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} , porém ainda se observa uma banda em 464 nm referente à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ [113; 114]. O espectro de emissão mostra algumas bandas estreitas sobre uma banda mais larga. Esta banda mais larga possivelmente é referente a matriz de PDMSUr e dificulta a observação de todas as bandas estreitas possíveis, características do íon Eu^{3+} . A origem desta banda se dá pela recombinação elétron-buraco já observada em materiais com domínios de silicato e em materiais com ligações N-C(O) [113]. Ainda assim, destacam-se as bandas em 594, 615, 623 e 653 nm. A banda em 594 nm é referente a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, as bandas em 615 e 623 nm são referentes à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e a banda em 653 nm referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$. O desdobramento da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é um indicativo que o íon Eu^{3+} ocupa mais de um sítio de coordenação [115]. Ainda assim, em virtude da pequena intensidade das bandas de emissão do európio frente à emissão da matriz é um indicativo que o rendimento quântico dos íons Eu^{3+} é baixo. Este fato é esperado, visto que a matriz PDMSUr é formada por ligações hidroxiuretânicas e é bem descrito que ocorre a supressão da fluorescência de íons lantanídeos por grupos hidroxila [115]. Desta maneira, buscou-se a síntese de materiais baseados em európio que apresentem menor supressão de fluorescência por grupos hidroxila no material hospedeiro ou que possuam ligantes que permitam a transferência de energia e, conseqüentemente, maior eficiência de fluorescência.

Ainda assim, o método utilizado para a incorporação dos fluoróforos na matriz se baseou na dissolução do complexo em solvente compatível com a matriz, garantindo uma boa dispersão e homogeneidade dos fluoróforos.

Figura 50: Incorporação dos diferentes fluoróforos baseados no íon Eu^{3+} na matriz PDMSUr (50 μmol com relação ao íon Eu^{3+}).

Fonte: autoria própria.

Pode-se observar que a utilização de complexos que blindam o íon Eu^{3+} das hidroxilas (caso do $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$) ou promovem a transferência de energia (caso do $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$) para o európio, apresentam intensidade de fluorescência muito mais acentuada. No caso do $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$, observamos uma intensidade 30 vezes superior com relação ao EuCl_3 usando-se uma solução de síntese do filme com a mesma proporção molar do íon Eu^{3+} (50 μmol com relação ao íon Eu^{3+}).

Outro ponto a se destacar, é que quando é realizada a desmoldagem do filme, a superfície que fica em contato com a suporte apresenta a superfície opaca. Muito possivelmente isso se dê pelas irregularidades da superfície do suporte de Teflon®.

Sendo assim, foi avaliado a intensidade de fluorescência considerando as duas faces dos filmes obtidos.

Figura 51: Espectro de emissão de ambas as faces do filme PDMSUr modificado com $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$.

Fonte: autoria própria.

Pode observar que os espectros mantêm suas linhas espectrais, mas é observado uma diferença de aproximadamente 2,3 vezes na intensidade da face espelhada (não opaca). Embora a diferença de intensidade de emissão causada pela não homogeneidade de dispersão do fluoróforo não seja o ideal, isto não é algo que limite a aplicação do material. Conforme mostrado na literatura [116], o mesmo efeito de não homogeneidade foi observado em xerogéis de sílica modificado com Rodamina 6G e TiO_2 . Os autores obtiveram êxito em obter o efeito de laser aleatório no material em ambas as faces, porém o efeito ocorreu com valores diferentes de limiar de potência (*threshold*).

Metodologia similar foi utilizada para a modificação com as nanopartículas. O método foi avaliado a partir do estudo com as nanopartículas de sílica. Observou-se

que é possível dispersar até 100 mg de nanopartículas em 2,5 mL de solvente (N,N-dimetilacetamida), possibilitando obter matrizes modificadas com concentrações mássicas de até 20% de nanopartículas de sílica. Entretanto, foi observado que durante o processo de casting havia uma deposição das partículas na base inferior do filme formado, o que contribui para que a face inferior do filme fique com um aspecto visualmente mais opaco. Possivelmente, ocorre uma diminuição da estabilidade coloidal das partículas com o avanço da evaporação do solvente, ocasionando a precipitação das nanopartículas antes da formação da rede tridimensional da matriz híbrida, a qual poderia estabilizar fisicamente as partículas, uma vez que não foi realizada nenhuma modificação química que permitisse a fixação química das nanopartículas na rede formada. Ainda assim, a presença das nanopartículas de sílica não alterou significativamente a intensidade de emissão dos fluoróforos independente da face analisada.

Figura 52: Espectro de emissão da face espelhada (esquerda) e opaca (direita) da matriz PDMSUr modificada com o fluoróforo $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ na presença ou ausência de nanopartículas de SiO_2 .

Fonte: autoria própria.

Como citado, é observada uma menor intensidade de emissão na presença das nanopartículas de sílica, porém com efeito pouco pronunciado (diferença aproximada de 25% considerado o valor máximo de emissão em 615 nm). Ou seja, o dado corrobora o observado de que a diminuição de emissão provocada pelo efeito de espalhamento originado pelo molde é mais significativa do que os espalhamentos

causados pela presença das nanopartículas de SiO_2 . Desta forma, por mais que haja a precipitação das nanopartículas na base do filme obtido pelo método de *casting*, a metodologia é viável para a modificação da matriz PDMSUr.

4.4.2 Laser Aleatório

4.4.2.1 Síntese dos filmes candidatos a atuarem como laser aleatório

Tendo em vista a aplicação do material como laser aleatório, é necessário a introdução de um fluoróforo e de partículas espalhadoras na matriz PDMSUr. Sendo assim, os materiais propostos na Tabela 1 foram sintetizados e tiveram sua capacidade de atuar como laser aleatório avaliada.

Os filmes sintetizados com as nanopartículas de sílica decoradas com prata ($\text{SiO}_2@\text{Ag}1$ e $\text{SiO}_2@\text{Ag}10$) tinham como objetivo um aumento da intensidade de fluorescência a partir de efeito de ressonância de plasma localizada na superfície das nanopartículas [117], provocando uma sensibilização da emissão do európio [118]. Entretanto, tal efeito não foi observado. Ainda assim, o filme manteve as principais emissões considerando o complexo puro, permitindo avaliar sua capacidade para atuar como laser aleatório.

O filme de PDMSUr com $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ e 25 mg de SiO_2 denominado RL3, conforme a Tabela 1, mostrou que quando disperso na matriz PDMSUr com as nanopartículas de sílica, o polioxometalato de európio continuou a apresentar as linhas de emissão características do íon Eu^{3+} . O espectro de emissão pode ser observado a seguir.

Figura 53: Espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$) do material híbrido PDMSUr modificado com o $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ e nanopartículas de sílica. Material candidato a atuar como laser aleatório, denominado RL3.

Fonte: autoria própria.

Nota-se na Figura 53 que, ao excitar a amostra em 395 nm, é possível observar as linhas de emissão do európio sendo a mais intensa a banda em 615 nm. Além disso, observa-se a uma banda larga proveniente da matriz PDMSUr na região abaixo de 550 nm é mantida, demonstrando que a presença das nanopartículas de SiO_2 pouco afeta no perfil de luminescência do material.

Considerando o filme de PDMSUr modificado com nanopartículas de $\text{mSiO}_2\text{-RhB}$ (RL4), notou-se que estas partículas são facilmente dispersas em etanol, sendo que é possível modificar a obtenção do material PDMSUr para obter um filme do material com estas partículas embebidas nesta matriz, uma vez que a matriz também é solúvel em etanol. Para isso, 25 mg das partículas $\text{mSiO}_2\text{-RhB}$ foram dispersas em

2,5 mL de etanol e utilizou-se esta suspensão para solubilizar 500 mg da matriz PDMSUr (5% em massa). Quando embebida na matriz, as nanopartículas apresentam um leve deslocamento no seu máximo de excitação e emissão para 565 e 585 nm, respectivamente. Este deslocamento pode ser devido a efeitos de espalhamento causado pela superfície do filme.

Figura 54: Espectro de fluorescência do filme PDMSUr contendo as nanopartículas mSiO₂:RhB. Em detalhe: fotografia digital dos filmes iluminado com luz branca (à esquerda) e luz UV (à direita).

Fonte: autoria própria.

4.4.2.2 Medidas de laser aleatório

As amostras submetidas aos testes de laser aleatório foram caracterizadas e construídas ao longo do desenvolvimento desta Tese de Doutorado. A matriz utilizada apresenta elevada transparência na região do visível e ultravioleta próximo (região de excitação do Eu³⁺), boa manuseabilidade e pode ser facilmente modificada com os fluoróforos e partículas espalhadoras, mantendo o perfil de emissão dos fluoróforos.

Um laser aleatório se baseia em espalhamentos múltiplos de ondas eletromagnéticas (no caso, luz) dentro de um meio desordenado. Em regimes de pouco espalhamento, a propagação da luz é descrita por um processo difusional

simples. Porém, há um valor crítico (denominado limiar de potência) no qual a quantidade de espalhamentos é tão intensa, podendo vir a ocorrer interferências construtivas entre as ondas espalhadas, levando a um aumento do retroespalhamento e o sistema passa a ser localizado. É neste regime que ocorre o fenômeno de laser aleatório e, como consequência, observamos um estreitamento da banda de emissão do fluoróforo e um aumento da intensidade emitida em função da energia de excitação [65]. Sendo assim, para se determinar se uma amostra apresenta ou não o efeito de laser aleatório, são realizadas duas medidas do espectro de emissão: uma próxima a mínima energia de excitação da fonte e outra próxima ao máximo da energia de excitação disponível na fonte. Se ocorre um estreitamento na banda de emissão, a amostra atua como um laser aleatório e, então, é realizada uma varredura em diferentes energias de excitação a fim de determinar o valor crítico no qual a amostra entra no regime localizado.

Os ensaios não mostraram efeito laser aleatório em nenhuma amostra. Para comprovar isso, todas as amostras foram submetidas a energias de excitação baixa (polarizadores próximos à 90°) e alta (polarizadores à 0°). A Figura 55 mostra o espectro de emissão da amostra RL1 sob baixa e elevada intensidade de excitação. Conforme já citado, para a observação do fenômeno de laser aleatório, espera-se que haja uma diminuição da largura a meia altura da banda de emissão, bem como um aumento substancial da intensidade. Entretanto, monitorando-se a banda de emissão em 615 nm, característica da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dos íons Eu^{3+} , observa-se que a largura a meia altura (FWHM) mantém seu valor em 4 nm e não há ganho substancial na emissão. Este mesmo comportamento foi observado para todas as amostras contendo o íon európio como fluoróforo, independente do complexo utilizado.

Figura 55: Espectro de emissão da amostra RL1 sob excitação em 355 nm (laser Nd:YAG).

Fonte: autoria própria.

Para a amostra contendo rodamina B (RL4), observou-se um estreitamento discreto da FWHM e uma considerável elevação na intensidade emitida. A causa possível para não observação do laser aleatório foi uma quantidade insuficiente de espalhadores na matriz. Para tentar superar este problema, o filme foi cortado e empilhado, formando quatro camadas e, entre estas camadas, foi adicionado aproximadamente 50 mg de nanopartículas de TiO_2 .

Figura 56: Largura a meia altura da banda de emissão (esquerda) e intensidade de emissão (direita) em função da energia de excitação na amostra RL4 em camadas com TiO_2 (50 mg).

Fonte: autoria própria.

O TiO_2 apresenta índice de refração maior, valores entre 2,5 a 2,7 considerando a forma amorfa ou cristalina da titânica [119], do que a SiO_2 , então espera-se uma maior quantidade e eficiência de espalhamentos. A Figura 56 apresenta o valor da FWHM e intensidade de emissão em função da energia de excitação. Os dados foram animadores. Inicialmente, observou-se uma diminuição considerável nos valores de FWHM e intensidade próximos à 4 mJ de excitação. O valor da FWHM decaiu de 42 nm com uma excitação de 0,2 mJ para 28 nm para uma excitação de 3,8 mJ, ou seja, um estreitamento de aproximadamente 33%. Os valores de intensidade aumentaram consideravelmente e, entre 4 e 6 mJ aproximadamente, tem-se uma alteração na tendência de crescimento linear da intensidade, mostrando que houve uma quebra na linearidade entre intensidade e excitação, sendo este um indicativo do efeito de laser aleatório. Infelizmente, após as leituras com energia de excitação de 6 mJ houve um desalinhamento da amostra e observou-se uma diminuição na intensidade de emissão. Este comportamento é compreensível, uma vez que as partículas de TiO_2 adicionadas não estão homogeneamente dispersas na matriz híbrida do tipo PDMSUr. Ainda assim, o resultado indica que os filmes sintetizados apresentam potencial para atuar como lasers aleatórios. Em virtude dos promissores resultados, repetiu-se a análise para outro filme da mesma amostra (RL4), porém utilizando uma massa maior de TiO_2 (aproximadamente 100 mg). Os resultados são apresentados na Figura 57.

Figura 57: Largura a meia altura da banda de emissão (esquerda) e intensidade de emissão (direita) em função da energia de excitação na amostra RL4 dobrada com TiO_2 (100 mg).

Fonte: autoria própria.

Ao repetir o experimento com maior quantidade de TiO_2 não observou um decréscimo no valor de FWHM e intensidade em função da energia de excitação. Possivelmente deve-se ao fato das partículas de TiO_2 não estarem dispersas de maneira homogênea na matriz. Assim, tem-se menor quantidade de espalhamentos, menor ganho e, conseqüentemente, não se observa o efeito de laser aleatório. Ainda assim, os dados apresentados mostram que com ajustes no procedimento experimental, como a incorporação de maior quantidade de nanopartículas e desenvolvimento de partículas de maior índice de refração, o sistema apresenta grande potencial para atuar como laser aleatório.

O mesmo procedimento para incorporar nanopartículas de TiO_2 também foi utilizado nos filmes com európio, sendo o espectro de emissão apresentado na Figura 58.

Figura 58: Espectro de emissão da amostra RL5 com e sem TiO_2 (excitação laser Nd:YAG 355 nm).

Fonte: autoria própria.

Nos casos das amostras contendo európio a incorporação de TiO_2 mostrou-se negativa. O TiO_2 apresenta um *band gap* de 3,2 eV, ou seja, o material apresentará elevada absorção na região do ultravioleta, exatamente nos comprimentos de onda necessários para excitar o íon Eu^{3+} . Desta maneira, conforme pode ser observado na Figura 58, há um decréscimo substancial na intensidade de emissão do íon Eu^{3+} , uma

vez que a energia de excitação está sendo absorvida pelo TiO_2 . Sendo assim, pode-se modificar o agente espalhador, utilizando um que apresente elevado índice de refração e um valor de *band gap* que não absorva no ultravioleta, como por exemplo o óxido de zircônia (ZrO_2) que apresenta um valor de *band gap* de 5,2 eV (absorvendo apenas abaixo de 240 nm) [120] e índice de refração de 2,15 [111]. Além disso, a obtenção de lasers baseados em európio operando em temperatura ambiente são extremamente desafiadoras, uma vez que apenas em condições muito específicas (baixas temperaturas, saturação da esfera de coordenação por ligantes antena, entre outras) é que os ligantes antena dos complexos de európio permitem transferência de energia adequadas para a observação do fenômeno laser [121; 122]. Sendo assim, a utilização de complexos de neodímio pode ser uma alternativa, uma vez que é um material altamente utilizado para a construção de lasers, com as mais diferentes aplicações [99; 123; 124].

Desta maneira, foi sintetizado um material híbrido do tipo PDMSUr contendo o fluoróforo $\text{Nd}(\text{tta})_3\text{phen}$ e as partículas de $\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ (SZ7) e ZrO_2 sintetizadas, bem como nanopartículas comerciais de TiO_2 (P25 Degussa). A fluorescência do material resultante foi analisada sob excitação em 350 nm e sob excitação de laser em 800 nm e continuou apresentando o mesmo perfil de emissão do complexo isolado, conforme observado na Figura 59 a seguir (PDMSUr com $\text{Nd}(\text{tta})_3\text{phen}$ e ZrO_2 , como exemplo).

Figura 59: Espectro de emissão do material híbrido do tipo PDMSUr contendo nanopartículas de zircônia e o complexo Nd(tta)₃phen sob excitação em 350 nm (a) excitação laser em 800 nm (b).

Fonte: autoria própria.

É interessante notar que em ambos os comprimentos de excitação (350 e 800 nm) é possível observar a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ em 1,06 μm do íon Nd^{3+} e em ambas as faces do filme obtido. Quando a excitação ocorre em 350 nm, observa-se que a intensidade de emissão é consideravelmente maior na face opaca. Isto pode ser um indicativo de que além das imperfeições ocasionadas pela superfície do suporte, pode estar ocorrendo a deposição de nanopartículas e/ou fluoróforos. Considerando a precipitação do complexo Nd(tta)₃phen durante o processo de secagem do filme, é esperado que haja uma maior concentração de complexo na face opaca e, consequentemente, um sinal mais intenso de emissão. Além disso, esta observação corrobora a sensibilização do íon Nd^{3+} pelos ligantes orgânicos, uma vez que a excitação direta do íon neodímio (III) em 800 nm não provocou tal aumento na emissão.

Considerando o sucesso na síntese do material híbrido do tipo PDMSUr contendo as nanopartículas de zircônia e o complexo Nd(tta)₃phen, as amostras, juntamente com filmes sintetizados com nanopartículas comerciais de TiO_2 , foram enviadas para o Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco sob a supervisão do Professor Doutor Anderson Stevens Leônidas Gomes e do Professor Doutor Cid Bartolomeu de Araújo para análise da atuação como laser aleatório. Os testes estão em andamento, porém prejudicados em razão das restrições de atividades decorrentes da pandemia de Covid-19.

4.4.3 Emissor Branco

Para os estudos de emissão de luz branca foi utilizada a matriz PDMSUr modificado com o complexo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$. Para tanto, as propriedades fotoluminescentes (emissão e excitação) do complexo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ e do filme PDMSUr- $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ foram avaliadas. Em razão da presença do complexo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$, o filme obtido apresenta suas propriedades luminescentes dominadas pelas características de emissão do Eu^{3+} com uma pequena contribuição da matriz PDMSUr. Como será discutido a seguir, a matriz PDMSUr apresenta uma emissão larga na região azul-verde do espectro, a qual, juntamente com a emissão no vermelho do complexo, leva a emissão de luz branca.

O espectro de excitação adquirido em temperatura ambiente do complexo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ em pó e imobilizado na matriz PDMSUr é apresentado na Figura 60. Resultados similares foram obtidos quando os espectros foram coletados em nitrogênio líquido (77 K).

Figura 60: Espectro de excitação (a) e emissão (b) a temperatura ambiente do complexo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ em estado sólido e dispersado na matriz PDMSUr. As intensidades dos espectros de excitação e emissão foram normalizados pelos picos referentes às transições $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, respectivamente. O detalhe em (b) compara a emissão o complexo disperso na matriz em temperatura ambiente (linha preta) e nitrogênio líquido (linha vermelha).

Fonte: autoria própria e adaptado de Simões, 2018 [74].

É observada uma banda intensa em 395 nm, a qual é atribuída à transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ do Eu^{3+} (observada em ambas as amostras). Não foi observada a esperada banda LMCT (*ligand to metal charge transfer*) referente ao ligante PW_{11} , uma vez que esta banda só é observada em temperaturas de 14 K [76]. Quando excitado em 395 nm, o complexo, seja imobilizado na matriz ou em formato de pó, apresenta uma intensa emissão. O pico de emissão em 595 nm é referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, enquanto a emissão em 616 nm é atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. As demais emissões observadas em 582, 652 e 695 nm são atribuídas às emissões ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ do íon Eu^{3+} , respectivamente.

Uma observação mais detalhada na região entre 610-630 nm (transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) mostra algumas diferenças entre o complexo isolado e disperso na matriz. Este pico apresenta um desdobramento e, conseqüentemente, um pico adicional em 623 nm no complexo isolado. Quando disperso na matriz, este pico não é claramente desdobrado e este pico adicional se apresenta como um alargamento para maiores comprimentos de onda no pico centrado em 616 nm. Sendo a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ hipersensitiva, ou seja, sua característica é dependente do ambiente químico no qual o íon Eu^{3+} está inserido, pode-se inferir que ocorre uma modificação no ambiente químico do íon Eu^{3+} quando disperso na matriz PDMSUr. Além disso, quando se avalia a intensidade normalizada do espectro de emissão, observa-se que a intensidade de emissão é menor na matriz do que no complexo isolado. Esta diminuição pode estar relacionada com a quantidade de centros emissores Eu^{3+} nas duas amostras. A desativação térmica também poderia ser uma possibilidade para explicar a menor intensidade de emissão no filme. Entretanto, esta hipótese é descartada uma vez que os espectros de emissão coletados em temperatura ambiente e nitrogênio líquido são idênticos.

Foi observado um aumento do tempo de vida de decaimento de emissão do Eu^{3+} de $1,49 \pm 0,01$ ms para $3,04 \pm 0,1$ ms foi observado quando o complexo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ foi incorporado na matriz. Esta diferença no tempo de vida do estado excitado 5D_0 pode ser atribuída à diferença de concentração nas duas amostras. Uma maior concentração de íons Eu^{3+} no complexo isolado (menor distância entre os centros Eu^{3+}) possivelmente leva a um aumento da taxa de decaimento não radiativo dos íons Eu^{3+} , causando a diminuição do tempo de vida médio.

Ao se analisar o perfil de emissão do filme PDMSUr- $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$, pode-se observar a presença de uma banda larga na região azul-verde do espectro,

compreendendo a faixa entre 400-550 nm. Para garantir que esta emissão é proveniente da matriz, foi coletado o espectro de emissão da matriz isolada (sem a presença de modificadores) sob excitação em 395 nm.

Figura 61: Espectro de emissão da matriz PDMSUr pura. Comprimento de onda de excitação de 395 nm.

Fonte: autoria própria e adaptado de Simões, 2018 [74].

Pode-se observar que a matriz PDMSUr mantém uma banda de emissão alargada na região entre 400-550 nm, centrada aproximadamente em 460 nm, confirmando que esta emissão é característica da matriz. Este tipo de emissão já foi observado em materiais baseados em sílica [113] e biopolímeros [125] e é relacionada com a recombinação elétron-buraco nestes tipos de matrizes híbridas. E esta banda larga da matriz, juntamente com o perfil luminescente dos íons Eu^{3+} , permitiu a obtenção de um material emissor de luz branca sob excitação em 395 nm.

Figura 62: Diagrama de coordenadas de cor CIE 1931 mostrando que as coordenadas de cor do material PDMSUr-EU(PW₁₁)₂ é estabelecido dentro da região branca. Em detalhe: fotografia digital do material quando excitado em 395 nm, mostrando sua emissão branca.

Fonte: autoria própria e adaptado de Simões, 2018 [74].

A análise do diagrama de cores mostra a intersecção em $x=0,313$ e $y=0,332$ a qual é inserida dentro da região de luz branca do diagrama. Além disso, foi obtido o valor de 4888 K calculado de temperatura de cor correlacionada (CCT, do inglês *color correlated temperature*), sendo que esta temperatura de cor pode ser considerada como luz branca neutra. O índice de renderização de cor (CRI, do inglês *color*

rendering index) foi determinado com o valor de 61 unidades. Embora o valor de CRI possa ser considerado baixo, é importante destacar que o cálculo de CRI subestima o valor de emissões estreitas [126], que é o caso das linhas de emissão do íons Eu^{3+} .

A fim de garantir a fotoestabilidade do material obtido, o filme da matriz PDMSUr-Eu(PW_{11})₂ teve sua emissão avaliada após contínua excitação na região do ultravioleta.

Figura 63: Fotoestabilidade da emissão do material após irradiação contínua sob radiação UV.

Fonte: autoria própria e adaptado de Simões, 2018 [74].

Conforme pode ser observado na figura acima, não foram observadas alterações na intensidade das linhas de emissão características do Eu^{3+} após irradiação contínua na região do ultravioleta, confirmando a fotoestabilidade do material.

Sendo assim, provou-se que a combinação dos centros de emissão da matriz

e do complexo $\text{Eu}(\text{PW}_{11})_2$ permitiu a obtenção de um emissor branco que apresenta as características de facilidade de processamento, elevada flexibilidade e fotoestabilidade, enfatizando a potencial utilização do material para atuar como emissor branco.

5 CONCLUSÕES

Considerando os objetivos propostos neste trabalho, foi possível a obtenção de uma matriz autossuportada do tipo PDMSUr, a qual se mostrou apta a atuar como uma multiplataforma para aplicações fotônicas. A matriz foi obtida a partir da fixação química de CO₂, utilizando-se para tal o PDMS-digicidil éter terminal, obtendo-se um ciclocarbonato telequérico baseado em PDMS (CCPDMS). O CCPDMS pôde ser polimerizado por meio da abertura do anel ciclocarbonato promovido por diferentes diaminas. A reação de polimerização foi estudada em parceria com o Doutor Florian Günther por meio de estudos teóricos, fornecendo uma noção quantitativa das energias de reação envolvendo a polimerização. Por fim, foi possível testar diferentes formulações que possibilitassem a formação de um filme autossuportado. A partir da abertura do CCPDMS por meio da IPDA e APTES foi possível obter um filme flexível, autossuportado, com elevada transparência e com elevada maleabilidade pelo método de *casting*, possibilitando sua aplicação nas mais diversas áreas da fotônica.

O filme obtido foi facilmente modificado com nanopartículas e/ou fluoróforos a partir da suspensão/solubilização das partículas ou fluoróforos de interesse no solvente utilizado para a síntese dos filmes. Foi possível a modificação com fluoróforos orgânicos (rodamina B) e inorgânicos (complexos baseados em Eu³⁺ e Nd³⁺). Foram comparados os perfis luminescentes dos fluoróforos isolados e quando dispersos na matriz, mostrando que a matriz pouco influencia na emissão dos fluoróforos estudados e sintetizados.

Utilizando-se de diferentes modificadores da matriz foi possível modular as aplicações dos materiais obtidos. A matriz modificada com o corante rodamina B e nanopartículas de SiO₂ e TiO₂ apresentou grande potencial para atuar como laser de emissão aleatória. E foi possível a obtenção de um emissor branco ao se combinar a emissão na faixa do azul intrínseca da matriz com a emissão do complexo Eu(PW₁₁)₂. Tal emissor branco é interessante por se tratar de um dos primeiros materiais baseados na fixação de CO₂ a atuar com tal finalidade, sendo obtido por meio de uma rota ecologicamente amigável, gerando um material flexível e com elevada estabilidade de aplicação.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho teve como foco maior a aplicação da matriz obtida. Sendo assim, abre novas possibilidades para estudar aspectos fundamentais e para outras aplicações, a destacar:

- Desenvolvimento de novos métodos de dispersão de fluoróforos/nanopartículas na matriz por meio de métodos químicos. Ou seja, que seja avaliado a possibilidade de se criar uma ligação química entre a matriz e os fluoróforos/nanopartículas;
- Avaliação das propriedades mecânicas da matriz obtida, bem como o efeito provocado pela inserção das nanopartículas e/ou fluoróforos;
- Estudos aprofundados sobre o ambiente químico nos quais os fluoróforos se inserem na matriz, avaliando o tempo de vida do estado excitado dos complexos imobilizados, bem como demais parâmetros obtidos por meio da teoria Judd-Ofelt (no caso dos fluoróforos baseados em lantanídeos);
- Finalização da avaliação do material baseado em Nd^{3+} e nanopartículas de ZrO_2 para atuar como laser de emissão aleatória;
- Avaliação de novas aplicações fotônicas, tais como guias de onda, concentradores de luz solar, entre outras.

REFERÊNCIAS

- 1 CANADELL, J. G.; LE QUÉRÉ, C.; RAUPACH, M. R.; FIELD, C. B.; BUITENHUIS, E. T.; CIAIS, P.; CONWAY, T. J.; GILLET, N. P.; HOUGHTON, R. A.; MARLAND, G. Contributions to accelerating atmospheric CO₂ growth from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Washington, v. 104, n. 47, p. 18866–18870, 2007. DOI: 10.1073/pnas.0702737104.
- 2 LIN, B.; MOUBARAK, M.; OUYANG, X. Carbon dioxide emissions and growth of the manufacturing sector: Evidence for China. **Energy**, Oxford, v. 76, p. 830–837, 2014. DOI: 10.1016/j.energy.2014.08.082.
- 3 BURNEY, J. A.; KENNEL, C. F.; VICTOR, D. G. Getting serious about the new realities of global climate change. **Bulletin of the Atomic Scientists**, Oxford, v. 69, n. 4, p. 49–57, 2013. DOI: Doi 10.1177/0096340213493882.
- 4 SOYTAS, U.; SARI, R. Energy consumption, economic growth, and carbon emissions: Challenges faced by an EU candidate member. **Ecological Economics**, Amsterdam, v. 68, n. 6, p. 1667–1675, 2009. DOI: 10.1016/j.ecolecon.2007.06.014.
- 5 DE FREITAS, L. C.; KANEKO, S. Decomposing the decoupling of CO₂ emissions and economic growth in Brazil. **Ecological Economics**, Amsterdam, v. 70, n. 8, p. 1459–1469, 2011. DOI: 10.1016/j.ecolecon.2011.02.011.
- 6 METZ, B. **IPCC special report on carbon dioxide capture and storage**. Cambridge: Cambridge University Press for the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005.
- 7 BRUHN, T.; NAIMS, H.; OLFE-KRÄUTLEIN, B. Separating the debate on CO₂ utilisation from carbon capture and storage. **Environmental Science & Policy**, Oxford, v. 60, p. 38–43, 2016. DOI: 10.1016/j.envsci.2016.03.001.
- 8 CUÉLLAR-FRANCA, R. M.; AZAPAGIC, A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. **Journal of CO₂ Utilization**, Oxford, v. 9, p. 82–102, 2015. DOI: 10.1016/j.jcou.2014.12.001.
- 9 PETERS, G. P.; MARLAND, G.; LE QUÉRÉ, C.; BODEN, T.; CANADELL, J. G.; RAUPACH, M. R. Rapid growth in CO₂ emissions after the 2008–2009 global financial crisis. **Nature Climate Change**, Berlin, v. 2, n. 1, p. 2–4, 2011. DOI: 10.1038/nclimate1332.
- 10 MUTHURAJ, R.; MEKONNEN, T. Recent progress in carbon dioxide (CO₂) as feedstock for sustainable materials development: Co-polymers and polymer blends. **Polymer**, Oxford, v. 145, p. 348–373, 2018. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.04.078.
- 11 BUI, M.; ADJIMAN, C. S.; BARDOW, A.; ANTHONY, E. J. .; BOSTON, A.; BROWN, S.; FENNELL, P. S.; FUSS, S.; GALINDO, A.; HACKETT, L. A.; HALLETT, J. P.; HERZOG, H. J.; JACKSON, G.; KEMPER, J.; KREVER, S.; MAITLAND, G. C.; MATUSZEWSKI, M.; METCALFE, I. S.; PETIT, C.; PUXTY, G.; REIMER, J.; REINER, D. M. .; RUBIN, E. S.; SCOTT, S. A.; SHAH, N.; SMIT, B.; TRUSLER, J. P. M.; WEBLEY, P.; WILCOX, J.; MAC DOWELL, N. Carbon capture and storage (CCS): the way forward. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v. 11, p. 1062–1176, 2018. DOI: 10.1039/C7EE02342A.

- 12 MÜLLER, L.; KATHELOON, A.; BRINGEZU, S.; MCCOY, S.; SUH, S.; EDWARDS, R.; SICK, V.; KAISER, S.; CUELLAR-FRANCA, R.; EL KHAMLI, A.; LEE, J. H.; ASSEN, N.; BARDOW, A. The carbon footprint of the carbon feedstock CO₂. **Energy & Environmental Science**, Cambridge, v. 13, n. 9, p. 2979–2992, 2020. DOI: 10.1039/d0ee01530j
- 13 LAN, D.-H.; FAN, N.; WANG, Y.; GAO, X.; ZHANG, P.; CHEN, L.; AU, C.-T.; YIN, S.-F. Recent advances in metal-free catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides. **Chinese Journal of Catalysis**, Beijing, v. 37, n. 6, p. 826–845, 2016. m. DOI: 10.1016/s1872-2067(15)61085-3.
- 14 KATAGIRI, T.; AMAO, Y. Recent advances in light-driven C-H bond activation and building C-C bonds with CO₂ as a feedstock for carbon capture and utilization technology. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 22, n. 20, p. 6682–6713, 2020. DOI: 10.1039/d0gc01796e.
- 15 WAGMAN, D. D.; KILPATRICK, J. E.; TAYLOR, W. J.; PITZER, K. S.; ROSSINI, F. D. Heats, free energies, and equilibrium constants of some reactions involving O₂, H₂, H₂O, C, CO, CO₂, and CH₄. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, Washington, v. 34, p. 143–161, 1945.
- 16 ARESTA, M. Carbon Dioxide: Utilization Options to Reduce its Accumulation in the Atmosphere. *In: Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*. [s.l.] : John Wiley, 2010. p. 1–13. DOI: 10.1002/9783527629916.ch1.
- 17 HUNT, A. J.; SIN, Emily H. K.; MARRIOTT, R.; CLARK, J. H. Generation, Capture, and Utilization of Industrial Carbon Dioxide. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 3, n. 3, p. 306–322, 2010. DOI: 10.1002/cssc.200900169.
- 18 ABDULRASHEED, A.; JALIL, A. A.; GAMBO, Y.; IBRAHIM, M.; HAMBALI, H. U.; SHAHUL HAMID, M. Y. A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 108, p. 175–193, 2019. DOI: 10.1016/j.rser.2019.03.054.
- 19 SANNA, A.; UIBU, M.; CARAMANNA, G.; KUUSIK, R.; MAROTO-VALER, M. M. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 43, p. 8049, 2014. DOI: 10.1039/c4cs00035h.
- 20 PEACH, J.; EASTOE, J. Supercritical carbon dioxide: A solvent like no other. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, Frankfurt, v. 10, p. 1878–1895, 2014. DOI: 10.3762/bjoc.10.196.
- 21 GRIGNARD, B.; GENNEN, S.; JÉRÔME, C.; KLEIJ, A. W.; DETREMBLEUR, C. Advances in the use of CO₂ as a renewable feedstock for the synthesis of polymers. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 48, n. 16, p. 4466–4514, 2019. DOI: 10.1039/c9cs00047j.
- 22 ALEMÁN, J. V.; CHADWICK, A. V.; HE, J.; HESS, M.; HORIE, K.; JONES, R. G.; KRATOCHVIL, P.; MEISEL, I.; MITA, I.; MOAD, G.; PENCZEK, S.; STEPTO, F. T. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). **Pure and Applied Chemistry**, Berlin, v. 79, n. 10, p. 1801–1829, 2007. DOI: 10.1351/pac200779101801..
- 23 SANCHEZ, C.; JULIÁN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 15, n. 35–36, p. 3559, 2005. DOI: 10.1039/b509097k.

24 KICKELBICK, G. **Hybrid materials : synthesis, characterization, and applications**. Weinheim: Wiley - VCH, 2007.

25 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing**. Boston: Academic Press, 1990.

26 DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, Cambridge, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016. DOI: 10.1039/c5mh00260e.

27 BRINKER, C. J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 100, n. 1–3, p. 31–50, 1988. DOI: 10.1016/0022-3093(88)90005-1.

28 SANCHEZ, C.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M.I; NICOLE, L. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 40, n. 2, p. 696, 2011. DOI: 10.1039/c0cs00136h.

29 LEBEAU, B.; INNOCENZI, P. Hybrid materials for optics and photonics. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 40, n. 2, p. 886, 2011. DOI: 10.1039/c0cs00106f.

30 KWON, Y. K.; HAN, J. K.; LEE, J. M.; KO, Y. S.; OH, J. H.; LEE, H. S.; LEE, E. H. Organic–inorganic hybrid materials for flexible optical waveguide applications. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 18, n. 5, p. 579–585, 2008. DOI: 10.1039/b715111j.

31 PAROLA, S.; JULIÁN-LÓPEZ, B.; CARLOS, L. D.; SANCHEZ, C. Optical Properties of Hybrid Organic-Inorganic Materials and their Applications. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 26, n. 36, p. 6506–6544, 2016. DOI: 10.1002/adfm.201602730.

32 FREITAS, V. T.; FU, L.; COJOCARIU, A. M.; CATTOËN, X.; BARTLETT, J. R.; LE PARC, R.; BANTIGNIES, J.-L.; WONG CHI MAN, M.; ANDRÉ, P. S.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D. Eu³⁺-based bridged silsesquioxanes for transparent luminescent solar concentrators. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, v. 7, n. 16, p. 8770–8778, 2015. DOI: 10.1021/acsami.5b01281..

33 NAGYGYÖRGY, V.; STATHATOS, E.; POKOL, G.; MADARÁSZ, J. Thermoanalytical studies on ureasil-type gels filled with electrolytes containing 1-methyl-3-propylimidazolium iodide for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells by TG and coupled methods of evolved gas analysis. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 651, p. 11–21, 2017. DOI: 10.1016/J.TCA.2017.02.009.

34 KANIYOOR, A.; MCKENNA, B.; COMBY, S.; EVANS, R. C. Design and Response of High-Efficiency, Planar, Doped Luminescent Solar Concentrators Using Organic-Inorganic Di-Ureasil Waveguides. **Advanced Optical Materials**, Weinheim, v. 4, n. 3, p. 444–456, 2016. DOI: 10.1002/adom.201500412.

35 KAVETSKYY, T. S.; SMUTOK, O.; GONCHAR, M.; ŠAUŠA, O.; KUKHAZH, Y.; ŠVAJDLENKOVÁ, H.; PETKOVA, T.; BOEV, V.; ILCHEVA, V. Ureasil-Based Polymer Matrices As Sensitive Layers for the Construction of Amperometric Biosensors. In: PETKOV P., TSIULYANU D., POPOV C., Kulisch W. (org.). **NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics**. Dordrecht: Springer, 2018. p. 309–316. DOI: 10.1007/978-94-024-1298-7_30.

36 VICENTE, C. M. S.; FU, L.; ANDRÉ, P. S.; DE ZEA BERMUDEZ, V.; FERREIRA, R. A. S. Fabrication and optical properties of thin films with sol-gel derived di-ureasils doped with Disperse Red 1. **Optical and Quantum Electronics**, Dordrecht, v. 48, n. 8, p. 389, 2016. DOI: 10.1007/s11082-016-0661-4.

37 DE VICENTE, F. S.; FREDDI, P.; OTUKA, A. J. G.; MENDONÇA, C. R.; BRITO, H. F.; NUNES, L. A. O.; VOLLET, D. R.; DONATTI, D. A. Photoluminescence tuning and energy transfer process from Tb³⁺ to Eu³⁺ in GPTMS/TEOS-derived organic/silica hybrid films. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 197, p. 370–375, 2018. DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.12.048.

38 LIMA, P. P.; FERREIRA, R. A. S.; JÚNIOR, S. A.; MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Terbium(III)-containing organic-inorganic hybrids synthesized through hydrochloric acid catalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Lausanne, v. 201, n. 2–3, p. 214–221, 2009. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.10.021.

39 CRUZ, R. P.; NALIN, M.; RIBEIRO, S. J. L.; MOLINA, C. Photochromic dynamics of organic–inorganic hybrids supported on transparent and flexible recycled PET. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 66, p. 297–301, 2017. DOI: 10.1016/j.optmat.2017.02.023.

40 LIMA, E.; MATTOS, R.; SENTANIN, F.; RODRIGUES, L. C.; SILVA, M. M.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; PAWLICKA, A. Functional novel polymer electrolytes containing europium picrate. **Materials Research Innovations**, Leeds, v. 15, n. sup2, p. s3–s7, 2011. DOI: 10.1179/143307511X13031890747255.

41 OLIVEIRA, D. C.; MACEDO, A. G.; SILVA, N. J. O.; MOLINA, C.; FERREIRA, R. A. S.; ANDRE, P. S.; DAHMOUCHE, K.; BERMUDEZ, V. Z.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Photopatternable di-ureasil-zirconium oxocluster organic-inorganic hybrids as cost effective integrated optical substrates. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 20, n. 11, p. 3696–3705, 2008. DOI: 10.1021/cm7031702..

42 OSHIRO-JUNIOR, J. A.; LUSUARDI, A.; BEAMUD, E. M.; CHIAVACCI, L. A.; CUBERES, M. T. Nanostructural arrangements and surface morphology on ureasil-polyether films loaded with dexamethasone acetate. **Nanomaterials**, Basel, v. 11, n. 6, p. 1362, 2021. DOI: 10.3390/NANO11061362.

43 COSTA, K. M. N.; SATO, M. R.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, M. G. F.; MEDEIROS, A. C. D.; DAMASCENO, B. P. G. L.; OSHIRO-JÚNIOR, J. A. Curcumin-loaded micelles dispersed in ureasil-polyether materials for a novel sustained-release formulation. **Pharmaceutics**, Basel, v. 13, p. 675, 2021. DOI: 10.3390/PHARMACEUTICS13050675.

44 PALÁCIO, G.; PULCINELLI, S. H.; MAHIOU, R.; BOYER, D.; CHADEYRON, G.; SANTILLI, C. V. Coupling photoluminescence and ionic conduction properties using the different coordination sites of ureasil–polyether hybrid materials. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, v. 10, n. 43, p. 37364–37373, 2018. DOI: 10.1021/ACSAMI.8B11149.

45 CORREIA, S. F. H.; FRIAS, A. R.; FU, L.; RONDÃO, R.; PECORARO, E.; RIBEIRO, S. J. L.; ANDRÉ, P. S.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D. Large-area tunable visible-to-near-infrared luminescent solar concentrators. **Advanced Sustainable Systems**, Weinheim, v. 2, n. 6, p. 1800002, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/adsu.201800002>.

- 46 BASTOS, A. R.; VICENTE, C. M. S.; OLIVEIRA-SILVA, R.; SILVA, N. J. O.; TACÃO, M.; COSTA, J. P.; LIMA, M.; ANDRÉ, P. S.; FERREIRA, R. A. S. Integrated optical mach-zehnder interferometer based on organic-inorganic hybrids for photonics-on-a-chip biosensing applications. **Sensors**, Basel, v. 18, n. 3, p. 840–851, 2018. DOI: 10.3390/s18030840.
- 47 RAMALHO, J. F. C. B.; ANTÓNIO, L. C. F.; CORREIA, S. F. H.; FU, L. S.; PINHO, A. S.; BRITES, C. D. S.; CARLOS, L. D.; ANDRÉ, P. S.; FERREIRA, R. A. S. Luminescent QR codes for smart labelling and sensing. **Optics & Laser Technology**, Oxford, v. 101, p. 304–311, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.11.023>.
- 48 CARLOS, L. D.; DE ZEA BERMUDEZ, V.; SÁ FERREIRA, R. A.; MARQUES, L.; ASSUNÇÃO, M. Sol–Gel Derived Urea Cross-Linked Organically Modified Silicates. 2. Blue-Light Emission. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 11, n. 3, p. 581–588, 1999. DOI: 10.1021/cm980373n.
- 49 CARLOS, L. D.; SÁ FERREIRA, R. A.; PEREIRA, R. N.; ASSUNÇÃO, M.; DE ZEA BERMUDEZ, V. White-Light Emission of Amine-Functionalized Organic/Inorganic Hybrids: Emitting Centers and Recombination Mechanisms. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 108, n. 39, p. 14924–14932, 2004. DOI: 10.1021/jp049052r.
- 50 ROSSI DE AGUIAR, K. M. F.; NASCIMENTO, M. V.; FACCIONI, J. L.; NOESKE, P. L. M.; GÄTJEN, L.; RISCHKA, K.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Urethanes PDMS-based: functional hybrid coatings for metallic dental implants. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v. 484, n. February, p. 1128–1140, 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.04.058.
- 51 KATHALEWAR, M. S.; JOSHI, P. B.; SABNIS, A. S.; MALSHE, V. C. Non-isocyanate polyurethanes: from chemistry to applications. **RSC Advances**, Cambridge, v. 3, n. 13, p. 4110, 2013. DOI: 10.1039/c2ra21938g
- 52 BLATTMANN, H.; LAUTH, M.; MÜLHAUPT, R. Flexible and bio-based nonisocyanate polyurethane (NIPU) foams. **Macromolecular Materials and Engineering**, Weinheim, v. 301, n. 8, p. 944–952, 2016. DOI: 10.1002/mame.201600141..
- 53 RÜEGGER, M.; DROSTE, D.; HOFMANN, M.; JOST, M.; MIEDINGER, D. Diisocyanate-induced asthma in Switzerland: long-term course and patients' self-assessment after a 12-year follow-up. **Journal of Occupational Medicine and Toxicology**, London, v. 9, n. 1, p. 1–10, 2014. DOI: 10.1186/1745-6673-9-21
- 54 SWIERCZYNSKA-MACHURA, D.; BRZEZNICKI, S.; NOWAKOWSKA-SWIRA, E.; WALUSIAK-SKOPURA, J.; WITTCZAK, T.; DUDEK, W.; BONCZAROWSKA, M.; WESOLOWSKI, W.; CZERCZAK, S.; PALCZYNSKI, C. Occupational exposure to diisocyanates in polyurethane foam factory workers. **International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health**, Lodz, v. 28, n. 6, p. 985–998, 2015. DOI: 10.13075/ijomeh.1896.00284.
- 55 FIGOVSKY, O. L.; SHAPOVALOV, L.; AXENOV, O. Advanced coatings based upon non-isocyanate polyurethanes for industrial applications. **Surface Coatings International Part B-Coatings Transactions**, Wembley, v. 87, n. 2, p. 83–90, 2004. DOI: 10.1007/Bf02699601.

- 56 ROSSI DE AGUIAR, K. M. F.; SANTOS, V. G.; EBERLIN, M. N.; RISCHKA, K.; NOESKE, M.; TREMILIOSI-FILHO, G.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Efficient green synthesis of bis(cyclic carbonate)poly(dimethylsiloxane) derivative using CO₂ addition: a novel precursor for synthesis of urethanes. **RSC Advances Advances**, Cambridge, v. 4, n. 46, p. 24334, 2014. DOI: 10.1039/c4ra03846k.
- 57 TOMITA, H.; SANDA, F.; ENDO, T. Model reaction for the synthesis of polyhydroxyurethanes from cyclic carbonates with amines: Substituent effect on the reactivity and selectivity of ring-opening direction in the reaction of five-membered cyclic carbonates with amine. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, Hoboken, v. 39, n. 21, p. 3678–3685, 2001. DOI: 10.1002/pola.10009.
- 58 MADSEN, F. B.; DIMITROV, I.; DAUGAARD, A. E.; HVILSTED, S.; SKOV, A. L. Novel cross-linkers for PDMS networks for controlled and well distributed grafting of functionalities by click chemistry. **Polymer Chemistry**, Cambridge, v. 4, n. 5, p. 1700, 2013. DOI: 10.1039/c2py20966g..
- 59 WEN, J.; WILKES, G. L. Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol–Gel Approach. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 8, n. 8, p. 1667–1681, 1996. DOI: 10.1021/cm9601143.
- 60 ROSSI DE AGUIAR, K. M. F.; FERREIRA-NETO, E. P.; BLUNK, S.; SCHNEIDER, J. F.; PICON, C. A.; LEPIENSKI, C. M.; RISCHKA, K.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Hybrid urethanesil coatings for inorganic surfaces produced by isocyanate-free and sol–gel routes: synthesis and characterization. **RSC Advances**, Cambridge, v. 6, n. 23, p. 19160–19172, 2016. DOI: 10.1039/c5ra24331a.
- 61 ROSSI DE AGUIAR, K. M. F.; SPECHT, U.; MAASS, J. F.; SALZ, D.; PICON, C. A.; NOESKE, P. L. M.; RISCHKA, K.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Surface modification by physical treatments on biomedical grade metals to improve adhesion for bonding hybrid non-isocyanate urethanes. **RSC Advances**, Cambridge, v. 6, n. 53, p. 47203–47211, 2016. DOI: 10.1039/c6ra05397a.
- 62 GÜNTHER, F.; LIMA, E. F. S.; ROSSI DE AGUIAR, K. M. F.; BEARZI, J. R.; SIMOES, M. B.; SCHNEIDER, R.; BINI, R. A.; RIBEIRO, S. J. L.; MAN, M. W. C.; RISCHKA, K.; AGUIAR, F. H. B.; PEREIRA, R.; MAINARDI, M. C. A. J.; ROCHA, M. C.; MALAVAZI, I.; PASSEIT, T. A. SANTOS, M. L.; IMASATO, H.; RODRIGUES FILHO, U. P. PDMS-urethanesil hybrid multifunctional materials: combining CO₂ use and sol–gel processing. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, New York, v. 95, n. 3, p. 693–709, 2020. DOI: 10.1007/s10971-020-05376-y
- 63 SARDON, H.; MECERREYES, D.; BASTERRETXEA, A.; AVÉROUS, L.; JEHANNO, C. From lab to market: current strategies for the production of biobased polyols. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, Washington, v. 9, n. 32, p. 10664–10677, 2021. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c02361.
- 64 LUAN, F.; GU, B.; GOMES, A. S. L.; YONG, K.-T.; WEN, S.; PRASAD, P. N. Lasing in nanocomposite random media. **Nano Today**, Oxford, v. 10, n. 2, p. 168–192, 2015. bl. DOI: 10.1016/j.nantod.2015.02.006
- 65 WIERSMA, D. S. The physics and applications of random lasers. **Nature Physics**, Berlin, v. 4, n. 5, p. 359–367, 2008. DOI: 10.1038/nphys971.

- 66 BRITO-SILVA, A. M.; GALEMBECK, André; GOMES, Anderson S. L.; JESUS-SILVA, Alcenisio J.; DE ARAÚJO, Cid B. Random laser action in dye solutions containing Stöber silica nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 108, n. 3, p. 33508, 2010. DOI: 10.1063/1.3462443.
- 67 DOS SANTOS, M. V; DOMINGUEZ, C. T.; SCHIAVON, J. V; BARUD, H. S.; DE MELO, L. S. A.; RIBEIRO, S. J. L.; GOMES, A. S. L.; DE ARAÚJO, C. B. Random laser action from flexible biocellulose-based device. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 115, n. 8, p. 83108, 2014. DOI: 10.1063/1.4866686.
- 68 HE, Z.; ZHAO, W.; LAM, J. W. Y.; PENG, Q.; MA, H.; LIANG, G.; SHUAI, Z.; TANG, B. Z. White light emission from a single organic molecule with dual phosphorescence at room temperature. **Nature Communications**, Berlin, v. 8, n. 1, p. 416, 2017. DOI: 10.1038/s41467-017-00362-5.
- 69 KAMTEKAR, K. T.; MONKMAN, A. P.; BRYCE, M. R. Recent Advances in White Organic Light-Emitting Materials and Devices (WOLEDs). **Advanced Materials**, Weinheim, v. 22, n. 5, p. 572–582, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200902148>.
- 70 FARINOLA, Gianluca M.; RAGNI, Roberta. Electroluminescent materials for white organic light emitting diodes. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 40, n. 7, p. 3467–3482, 2011. DOI: 10.1039/C0CS00204F.
- 71 XIE, Z.; CHENGJIAN, C.; XU, S.; JUN, L.; ZHANG, Y.; LIU, S.; XU, J.; CHI, Z. White-light emission strategy of a single organic compound with aggregation-induced emission and delayed fluorescence properties. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 54, n. 24, p. 7181–7184, 2015. DOI: 10.1002/anie.201502180.
- 72 YANG, Y.; WANG, T.; YIN, P.; YIN, W.; ZHANG, S.; LEI, Z.; YANG, M.; MA, Y.; DUAN, W.; MA, H. A general concept for white light emission formation from two complementary colored luminescent dyes. **Materials Chemistry Frontiers**, Cambridge, v. 3, n. 3, p. 505–512, 2019. DOI: 10.1039/C8QM00599K.
- 73 LIU, B.; WANG, Y.-L.; BAI, W.; XU, J.-T.; XU, Z.-K.; YANG, K.; YANG, Y.-Z.; ZHANG, X.-H.; DU, B.-Y. Fluorescent linear CO₂-derived poly(hydroxyurethane) for cool white LED. **Journal of Materials Chemistry C**, Cambridge, v. 5, n. 20, p. 4892–4898, 2017. DOI: 10.1039/c7tc01236e..
- 74 SIMÕES, M. B.; ULLAH, S.; HAZRA, C.; MAN, M. W. C.; RIBEIRO, S. J. L.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Eco-friendly polydimethylsiloxane-based self-supporting film containing europium-polyoxometalate: a flexible luminescent material for white light generation. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 201, n. November 2017, p. 384–389, 2018. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.04.041..
- 75 GÜNTHER, F.; SIMÕES, M. B.; IMASATO, H.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Experimental and theoretical assessment of the aminolysis of cyclo carbonate to form polyhydroxyurethanes. **Materials Today Communications**, Amsterdam, v. 21, p. 100604, 2019. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2019.100604
- 76 NEVES, C. S.; GRANADEIRO, C. M.; SILVA, L. C.; ANANIAS, D.; GAGO, S.; FEIO, G.; CARVALHO, P. A.; EATON, P.; BALULA, S. S.; PEREIRA, E. Europium polyoxometalates encapsulated in silica nanoparticles - characterization and photoluminescence studies. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, v. 2013, n. 16, p. 2877–2886, 2013. DOI: 10.1002/ejic.201201482.

77 CHO, E.-B.; VOLKOV, D. O.; SOKOLOV, I. Ultrabright fluorescent silica mesoporous silica nanoparticles: control of particle size and dye loading. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 21, n. 16, p. 3129–3135, 2011. DOI: 10.1002/adfm.201100311

78 MOON, Y. T.; PARK, H. K.; KIM, D. K.; KIM, C. H.; SEOG, I.-S.-S. Preparation of monodisperse and spherical zirconia powders by heating of alcohol–aqueous salt solutions. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v. 78, n. 10, p. 2690–2694, 1995. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1995.tb08042.x.

79 BLATTMANN, H.; FLEISCHER, M.; BÄHR, M.; MÜLHAUPT, R. Isocyanate- and phosgene-free routes to polyfunctional cyclic carbonates and green polyurethanes by fixation of carbon dioxide. **Macromolecular Rapid Communications**, Weinheim, v. 35, n. 14, p. 1238–1254, 2014. DOI: 10.1002/marc.201400209.

80 CALÓ, V.; NACCI, A.; MONOPOLI, A.; FANIZZI, A. Cyclic carbonate formation from carbon dioxide and oxiranes in tetrabutylammonium halides as solvents and catalysts. **Organic Letters**, Washington, v. 4, n. 15, p. 2561–2563, 2002. DOI: 10.1021/ol026189w.

81 GENNEN, S.; GRIGNARD, B.; THOMASSIN, J. M.; GILBERT, B.; VERTRUYEN, B.; JEROME, C.; DETREMBLEUR, C. Polyhydroxyurethane hydrogels: synthesis and characterizations. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 84, p. 849–862, 2016. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.07.013.

82 ALVES, M.; GRIGNARD, B.; GENNEN, S.; MEREAU, R.; DETREMBLEUR, C.; JEROME, C.; TASSAING, T. Organocatalytic promoted coupling of carbon dioxide with epoxides: a rational investigation of the cocatalytic activity of various hydrogen bond donors. **Catalysis Science & Technology**, Oxford, v. 5, n. 9, p. 4636–4643, 2015. DOI: 10.1039/c5cy00891c.

83 KE, J.; LI, X.; WANG, F.; JIANG, S.; KANG, M.; WANG, J.; LI, Q.; WANG, Z. Non-isocyanate polyurethane/epoxy hybrid materials with different and controlled architectures prepared from a CO₂-sourced monomer and epoxy via an environmentally-friendly route. **RSC Advances**, Cambridge, v. 7, n. 46, p. 28841–28852, 2017. DOI: 10.1039/c7ra04215a

84 POUSSARD, L.; MARIAGE, J.; GRIGNARD, B.; DETREMBLEUR, C.; JEROME, C.; CALBERG, C.; HEINRICHS, B.; DE WINTER, J.; GERBAUX, P.; RAQUEZ, J. M.; BONNAUD, L. DUBOIS, P. Non-isocyanate polyurethanes from carbonated soybean oil using monomeric or oligomeric diamines to achieve thermosets or thermoplastics. **Macromolecules**, Washington, v. 49, n. 6, p. 2162–2171, 2016. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b02467.

85 CARRÉ, C.; BONNET, L.; AVÉROUS, L. Solvent- and catalyst-free synthesis of fully biobased nonisocyanate polyurethanes with different macromolecular architectures. **RSC Advances**, Cambridge, v. 5, n. 121, p. 100390–100400, 2015. DOI: 10.1039/c5ra17638g.

86 BENIAH, G.; FORTMAN, D. J.; HEATH, W. H.; DICHTTEL, W. R.; TORKEKSON, J. M. Non-Isocyanate polyurethane thermoplastic elastomer: amide-based chain extender yields enhanced nanophase separation and properties in polyhydroxyurethane. **Macromolecules**, Washington, v. 50, n. 11, p. 4425–4434, 2017. DOI: 10.1021/acs.macromol.7b00765.

87 BENIAH, G.; UNO, B. E.; LAN, T.; JEON, J.; HEATH, W. H.; SCHEIDT, K. A.; TORKEKSON, J. M. Tuning nanophase separation behavior in segmented polyhydroxyurethane via judicious choice of soft segment. **Polymer**, Oxford, v. 110, p. 218–227, 2017. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.01.017.

- 88 COXON, B. Developments in the Karplus equation as they relate to the NMR coupling constants of carbohydrates. **Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry**, San Diego, v. 62, p. 17–82, 2009. DOI: 10.1016/S0065-2318(09)00003-1.
- 89 SALVADOR, P. Chapter Five - Dependencies of J-Couplings upon Dihedral Angles on Proteins. **Annual Reports on NMR Spectroscopy**, San Diego, v. 81, p. 185–227, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800185-1.00005-X>.
- 90 BRUICE, P. Y. **Química orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2010.
- 91 MEYER, A.; FISCHER, K. Oxidative transformation processes and products of para-phenylenediamine (PPD) and para-toluenediamine (PTD)—a review. **Environmental Sciences Europe**, New York, v. 27, n. 1, p. 11, 2015. DOI: 10.1186/s12302-015-0044-7..
- 92 ZHAO, J.; XU, R.; LUO, G.; WU, J.; XIA, H. Self-healing poly(siloxane-urethane) elastomers with remoldability, shape memory and biocompatibility. **Polymer Chemistry**, Cambridge, v. 7, n. 47, p. 7278–7286, 2016. DOI: 10.1039/c6py01499b.
- 93 KARAK, N. Biobased hyperbranched polyurethane. *In*: KARAK, N. (org.). **Biobased smart polyurethane nanocomposites: from synthesis to applications**. London: The Royal Society of Chemistry, 2017. p. 1–40. DOI: 10.1039/9781788011891-00001..
- 94 ANDERSON, M. B. Tetrabutylammonium dodecatungstophosphate. *In*: **e-EROS encyclopedia of reagents for organic synthesis**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2013.
- 95 LIS, S.; BUT, S.; MEINRATH, G. Synthesis and spectroscopic characterisation of chosen heteropolyanions and their Ln(III) complexes containing tetrabutylammonium counter ion. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 374, n. 1–2, p. 366–370, 2004. DOI: 10.1016/j.jallcom.2003.11.126.
- 96 SHAHI, P. K.; SINGH, A. K.; SINGH, S. K.; RAI, S. B.; ULLRICH, B. Revelation of the technological versatility of the Eu(TTA)₃Phen complex by demonstrating energy harvesting, ultraviolet light detection, temperature sensing, and laser applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, v. 7, n. 33, p. 18231–18239, 2015. DOI: 10.1021/acsami.5b06350.
- 97 WANG, Y.; SUN, Q.; HUANG, L.; LU, P.; WANG, X.; ZHANG, Z.; WANG, Y.; TANG, J.; BELFIORE, L. A. NIR-fluorescent hybrid materials of TM³⁺ complexes carried by nano-SiO₂ via improved sol–gel method. **Nanomaterials**, Basel, v. 10, n. 10, p. 1–13, 2020. DOI: 10.3390/nano10101964..
- 98 KIM, J. H.; HOLLOWAY, P. H. Near-Infrared-Electroluminescent Light-Emitting Planar Optical Sources Based on Gallium Nitride Doped with Rare Earths. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 17, n. 1, p. 91–96, 2005. DOI: 10.1002/adma.200306402.
- 99 MOURA, A. L.; PINCHEIRA, P. I. R.; MAIA, L. J. Q.; GOMES, A. S. L.; DE ARAÚJO, C. B. Two-color random laser based on a Nd³⁺ doped crystalline powder. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 181, p. 44–48, 2017. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.09.002
- 100 LU, J.; YU, K.; WANG, H.; HE, J.; CHENG, G.; QIN, C.; LIN, J.; WEI, W.; PENG, B. Optical properties of Nd(TTA)₃(TPPO)₂ doped polymer and its potential laser application. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 30, n. 10, p. 1531–1537, 2008. DOI: 10.1016/j.optmat.2007.09.009.

- 101 LENAERTS, P.; RYCKEBOSCH, E.; DRIESEN, K.; VAN DEUN, R.; NOCKEMANN, P.; GÖRLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K. Study of the luminescence of tris(2-thenoyltrifluoroacetato)lanthanide(III) complexes covalently linked to 1,10-phenanthroline-functionalized hybrid sol-gel glasses. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 114, n. 1, p. 77–84, 2005. DOI: 10.1016/j.jlumin.2004.12.001.
- 102 SADKOWSKI, P. J.; FLEMING, G. R. Photophysics of the acid and base forms of rhodamine B. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 57, n. 4, p. 526–529, 1978. DOI: 10.1016/0009-2614(78)85313-5.
- 103 SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems. **Pure and Applied Chemistry**, Berlin, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985. DOI: 10.1002/9783527610044.hetcat0065..
- 104 ALOTHMAN, Z. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, Basel, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012. DOI: 10.3390/ma5122874.
- 105 LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00050-9.
- 106 BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. DOI: 10.1021/ja01269a023.
- 107 XU, C.; LI, W.-J.; WEI, Y.-M.; CUI, X.-Y. Characterization of SiO₂/Ag composite particles synthesized by in situ reduction and its application in electrically conductive adhesives. **Materials & Design**, Oxford, v. 83, p. 745–752, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.036>.
- 108 TZOUNIS, L.; CONTRERAS-CACERES, R.; SCHELLKOPF, L.; JEHNICHEN, D.; FISCHER, D.; CAI, C.; UHLMANN, P.; STAMM, M. Controlled growth of Ag nanoparticles decorated onto the surface of SiO₂ spheres: a nanohybrid system with combined SERS and catalytic properties. **RSC Advances**, Cambridge, v. 4, n. 34, p. 17846–17855, 2014. DOI: 10.1039/C4RA00121D.
- 109 ULLAH, S.; FERREIRA NETO, E. P.; PASA, A. A.; ALCANTARA, C. C. J.; ACUNA, J. J. S.; BILMES, S. S.; RICCI, M. L. M.; LANDERS, R.; FERMINO, T. Z.; RODRIGUES FILHO, U. P. Enhanced photocatalytic properties of core@shell SiO₂@TiO₂ nanoparticles. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 179, p. 333–343, 2015. dg. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.05.036
- 110 FERREIRA-NETO, E. P.; ULLAH, S.; SIMÕES, M. B.; PERISSINOTTO, A. P.; DE VICENTE, F. S.; NOESKE, P. L. M.; RIBEIRO, S. J. L.; RODRIGUES-FILHO, U. P. Solvent-controlled deposition of titania on silica spheres for the preparation of SiO₂@TiO₂ core@shell nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 570, p. 293–305, 2019. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.03.036.
- 111 WOOD, D. L.; NASSAU, K. Refractive index of cubic zirconia stabilized with yttria. **Applied Optics**, Washington, v. 21, n. 16, p. 2978, 1982. DOI: 10.1364/ao.21.002978.

- 112 KHLEBTSOV, B. N.; KHANADEEV, V. A.; KHLEBTSOV, N. G. Determination of the Size, Concentration, and Refractive Index of Silica Nanoparticles from Turbidity Spectra. **Langmuir**, Washington, v. 24, n. 16, p. 8964–8970, 2008. DOI: 10.1021/la8010053.
- 113 FERNANDES, M.; GONÇALVES, M. C.; DE ZEA BERMUDEZ, V.; SÁ FERREIRA, R. A.; CARLOS, L. D.; CHARAS, A.; MORGADO, J. Optical material composed of a di-urethanesil host hybrid and a europium complex. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 451, n. 1–2, p. 201–205, 2008. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.04.237.
- 114 FERNANDES, M.; NOBRE, S. S.; GONÇALVES, M. C.; CHARAS, A.; MORGADO, J.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; DE ZEA BERMUDEZ, V. Dual role of a di-urethanesil hybrid doped with europium β -diketonate complexes containing either waterligands or a bulky chelating ligand. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 19, n. 6, p. 733–742, 2009. DOI: 10.1039/b813155d
- 115 BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 295, p. 1–45, 2015. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.015.
- 116 SCIUTI, L. F.; GONÇALVES, T. S.; TOMAZIO, N. B.; DE CAMARGO, A. S. S.; MENDONÇA, C. R.; DE BONI, L. Random laser action in dye-doped xerogel with inhomogeneous TiO₂ nanoparticles distribution. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Dordrecht, v. 30, n. 18, p. 16747–16754, 2019. DOI: 10.1007/s10854-019-01256-6.
- 117 LONG, L.; HE, D.; BAO, W.; FENG, M.; ZHANG, P.; ZHANG, D.; CHEN, S. Localized surface plasmon resonance improved lasing performance of Ag nanoparticles/organic dye random laser. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 693, p. 876–881, 2017. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.09.246.
- 118 WU, M.; LAKOWICZ, J. R.; GEDDES, C. D. Enhanced lanthanide luminescence using silver nanostructures: opportunities for a new class of probes with exceptional spectral characteristics. **Journal of Fluorescence**, New York, v. 15, n. 1, p. 53–59, 2005. DOI: 10.1007/s10895-005-0213-y..
- 119 NAKAYAMA, N.; HAYASHI, T. Preparation and characterization of TiO₂ and polymer nanocomposite films with high refractive index. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 105, n. 6, p. 3662–3672, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.26451>.
- 120 KANADE, K. G.; BAEG, J. O.; APTE, S. K.; PRAKASH, T. L.; KALE, B. B. Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia by hydrothermal method. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 43, n. 3, p. 723–729, 2008. DOI: 10.1016/j.materresbull.2007.03.025
- 121 ROSS, D. L.; BLANC, J. Europium chelates as laser materials. *In*: FIELDS, P. R.; MOELLER, T. (org.). **Lanthanide/actinide chemistry**. Washington: American Chemical Society, 1967. v. 71, p. 155–168. DOI: 10.1021/ba-1967-0071.ch012.
- 122 SAMELSON, H.; LEMPICKI, A.; BRECHER, C.; BROPHY, V. Room-temperature operation of a europium chelate liquid laser. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 5, n. 9, p. 173–174, 1964. DOI: 10.1063/1.1754103
- 123 REISFELD, R.; JØRGENSEN, C. K. Rare-earth lasers. *In*: REISFELD, R.; JØRGENSEN, C. K. **Lasers and excited states of rare earths**. New York: Springer, 1977. v. , p. 64–122. DOI: 10.1007/978-3-642-66696-4_2.

124 WEBER, M. J. Rare earth lasers. *In*: GSCHNEIDNER, K. A.; EYRING, L. (org.). **Handbook on the physics and chemistry of rare earth**. Amsterdam: Elsevier, 1979. v. 4p. 275–315. DOI: 10.1016/s0168-1273(79)04008-3.

125 ALVES, R; RAVARO, L. P.; PAWLICKA, A.; SILVA, M. M.; CAMARGO, A. S. S. Eco-friendly luminescent hybrid materials based on Eu(III) and Li(I) co-doped chitosan. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 16, n. 12, p. 2590–2597, 2015. DOI: 10.5935/0103-5053.20150267..

126 MALACARA, D. **Color vision and colorimetry**: theory and applications. 2. ed. Bellingham: SPIE, 2011.