

**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química**

Dissertação de Mestrado

**“Obtenção de Nanocompósitos de Óxidos
Semicondutores Inseridos em Vidro Poroso Vycor via
Decomposição de Precursores Metalorgânicos”**

Marcela Mohallem Oliveira

LQES - Laboratório de Química do Estado Sólido

Orientação: **Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves**

Dezembro/2000



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

OL4o

Oliveira, Marcela Mohallem

Obtenção de nanocompósitos de óxidos semicondutores inseridos em vidro poroso Vycor via decomposição de precursores metalorgânicos / Marcela Mohallem Oliveira. -- Campinas, SP: [s.n], 2000.

Orientador: Oswaldo Luiz Alves.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. (Bi_2SiO_5) Silicato de bismuto. 2. MOD.
3. Óxidos metálicos. I. Alves, Oswaldo Luiz.
II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. III. Título.

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	OL4o
V.	Ex.
TOMBO BC/	44428
PROC.	16-392101
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREC. R\$	21,00
DATA	15/05/04
N.º CPD	

CM-00155040-1

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

*À minha mãe Sônia,
à minha irmã Fafá
e ao meu namorado Zezé,
dedico.*

Agradecimentos

O desenvolvimento deste Trabalho não teria sido possível sem a participação de algumas pessoas, a quem eu gostaria de agradecer:

Ao Professor Oswaldo Luiz Alves, pelo apoio, amizade, orientação e por toda a ajuda e dedicação durante a elaboração deste Trabalho;

Ao Professor Celso Ulysses Davanzo, pela ajuda nas medidas de infravermelho e por ter me ensinado, durante a Iniciação Científica, o caminho que escolhi para a minha vida profissional;

Aos amigos do Laboratório de Química do Estado Sólido Alexilda, Ângela, Carla, Célia, Daltamir, Iara, Ítalo, Ledjane, Noêmia, Odair, Paulo, Pedro, Pompeu, Ralpo, Ricardo, Zaine, pelo ótimo ambiente, por toda a ajuda, pelas discussões e idéias relacionadas com o Trabalho, além da companhia nas horas de diversão;

A todos os técnicos e funcionários do Instituto de Química, especialmente Cássia, Cláudia, Helena, Lúcia, Márcia, Paulo, Raquel, Renata e Sônia, pela grande ajuda durante o desenvolvimento deste Trabalho;

Ao grupo de pesquisa do Prof. Luiz C. Barbosa, no IFGW – Unicamp, pelo auxílio nas medidas térmicas;

Às Profas. Dalva Lúcia, Márcia Temperini e ao grupo do Laboratório de Espectroscopia Molecular, do IQ – USP, pela atenção e receptividade nas medidas de espectroscopia Raman;

Ao grupo de pesquisa da Profa. Íris C. L. Torriani, no IFGW – Unicamp, pelo auxílio nas medidas de Difração de raios-X;

A todos os amigos de graduação, principalmente à Anne, pelo tempo agradável de convivência e pela grande amizade;

À Fapesp, pelo auxílio financeiro;

À toda minha família, especialmente à minha mãe Sônia, à minha irmã Fafá, à minha avó Laila, à minha prima Elis e à minha prima Laila, por toda ajuda, compreensão, amor e dedicação;

Ao meu namorado Zezé, por ser um amigo, um confidente, um professor, além de ter dedicado todo o amor e carinho que precisei desde quando nos conhecemos.

Resumo

O presente trabalho visou a preparação de nanocompósitos envolvendo os óxidos semicondutores Bi_2O_3 , CeO_2 e CuO e o vidro poroso Vycor (PVG). Tais sistemas foram preparados impregnando-se o vidro poroso Vycor com precursores metalorgânicos, na forma de 2-etil hexanoatos de Bi(III), Ce(III) e Cu(II), em solventes apropriados, sendo usado como solvente de partida o xileno, e posteriormente o hexano, que resultou em uma maior taxa de impregnação. Procurou-se as melhores condições para a inserção dos precursores no interior dos poros do vidro Vycor, bem como procurou-se as melhores condições para o tratamento térmico, visando a decomposição até o óxido de interesse.

As amostras PVG+precursores e os nanocompósitos PVG+óxidos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman com resolução espacial, espectroscopia de absorção UV-Vis, análises térmicas (TGA e DTA), Ressonância Magnética Nuclear de sólidos (^{29}Si -CP-MAS-RMN) e Difração de raios-X, na caracterização das fases dos óxidos obtidas em ambiente confinado.

O interação entre os precursores inseridos e os poros do PVG pode ser estudada com o auxílio das medidas de Reflectância Difusa no infravermelho (DRIFT), sendo que esta se dá via grupos carboxilatos dos precursores/grupos silanóis dos poros do PVG. A etapa de pirólise das amostras foi acompanhada através de medidas de espectroscopia UV-Vis, que revelaram as diferentes etapas do processo.

As análises de TGA permitiram calcular a quantidade de óxidos inseridas nos poros do PVG, quantidade esta que variou entre 9,34 e 21,96 mg óxido/g Vycor para uma

etapa de impregnação, porém tais quantidades puderam ser aumentadas através de co-impregnação e pirólise sucessivas.

A obtenção dos óxidos de Cério (IV) e Cobre (II) na matriz hospedeira, o PVG, foi comprovada por medidas de difração de raios-X. A amostra contendo Bismuto, entretanto, apresentou um comportamento diferente das demais: após uma etapa de impregnação foi obtida uma mistura de fases do Bi_2O_3 . Após dez etapas sucessivas de impregnação, observamos a reação entre o vidro poroso Vycor e o Bi_2O_3 com formação da fase do silicato de bismuto, Bi_2SiO_5 (sistema ortorrômbico).

Abstract

The aim of the present work was the preparation of nanocomposites containing semiconductor oxides such as Bi_2O_3 , CeO_2 , CuO and Porous Vycor Glass (PVG). In the employed methodology, PVG plates were impregnated with metallorganic precursors which yield the desired oxides through thermal decomposition. Bi(III) , Ce(III) and Cu(II) 2-ethyl hexanoates used as metallorganic precursors were dissolved in suitable solvents prior to the impregnation experiments. Higher impregnation amounts were observed when hexane was used as solvent instead of xylene. Investigation of the best impregnation and thermal treatment conditions is reported.

PVG+metallorganic precursors and PVG+oxides samples were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Spatial Resolution Raman Spectroscopy, UV/Visible Absorption Spectroscopy, Thermal Analysis (TGA and DTA), Solid State Nuclear Magnetic Resonance (^{29}Si -CP-MAS-NMR) and Powder X-ray Diffractometry, in order to characterize the phase composition of confined oxides.

Carboxylate groups of the molecular precursors interact with the silanol groups present in the porous surface according to Diffuse Reflectance Infrared Spectra results. Different steps of the pyrolysis process were studied by UV/Visible Absorption Spectroscopy.

The amount of confined oxides after a single impregnation step ranged from 9,34 to 21,96 mg oxide/g PVG, as calculated on the basis of TGA curves. Higher oxide amounts may be confined through successive coimpregnation and pyrolysis procedures.

X-ray diffraction measurements evidenced the presence of Ce(IV) and Cu(II) oxides in the pores of Vycor Glass. However, a rather different behavior was observed for the samples containing Bismuth. A mixture of two Bi_2O_3 crystalline phases was detected after a single impregnation step. After ten successive impregnation/pyrolysis steps, Bi_2O_3 probably reacts with PVG, yielding orthorhombic Bi_2SiO_5 , according to XRD patterns.

CURRICULUM VITAE

I. DADOS PESSOAIS

Nome: Marcela Mohallem Oliveira
Nascimento: 17/12/1971
Nacionalidade: Brasileira
Estado civil: solteira
Cédula de identidade: RG 19.392.619-2 SSP/SP
CPF: 169144688 26
Título de Eleitor: 952819902/13, zona 134, seção 0101, Itajubá, M.G.
Endereço residencial: R. Tamoios, nº955, apto. 14A, Vila Izabel
CEP 80320-290, Curitiba - PR.
Tel. (0 XX 41) 244 – 9095 ou 9984 - 9903

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SECÇÃO CIRCULANTE

II. FORMAÇÃO ACADÊMICA

1. Primeiro Grau

Período: 1979 a 1986
Local: Colégio “Jesus, Maria, José” - São Paulo - S.P.

2. Segundo Grau

Período: 1987 a 1989
Local: Colégio Farias Brito - Guarulhos - S.P.

3. Bacharelado em Química

Período: março/1992 a dezembro/1997
Local: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

4. Mestrado em Química

Período: março/1998 - dezembro/2000
Local: Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Laboratório de Química do Estado Sólido – LQES
Orientação: Prof. Dr. Oswaldo L. Alves

III. ATIVIDADES PROFISSIONAIS

1. Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Função: Pesquisadora executora do projeto: “Aplicação de espectros de reflectância no infravermelho na caracterização de uma amostra arqueológica”, realizado em estágio de iniciação científica, sob orientação do Prof. Dr. Celso Ulysses Davanzo.
Período: abril/1995 a abril/1996

2. Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Função: Pesquisadora executora do projeto: “Simulação experimental de espectros infravermelho de filmes depositados sobre diversos substratos”, realizado em estágio de iniciação científica, sob orientação do Prof. Dr. Celso Ulysses Davanzo.

Período: abril/1996 a maio/1997

3. Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Função: Pesquisadora executora do projeto: “Obtenção de Nanocompósitos de Óxidos Semicondutores Suportados em Vidro Poroso Vycor via Decomposição de Precursores Metalorgânicos”, realizado durante o Mestrado, sob orientação do Prof. Dr. Oswaldo L. Alves.

Período: março/1998 a nov/2000

IV. PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS CIENTÍFICOS

1. XIX Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, Poços de Caldas-MG, maio/1996.
2. XX Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, Poços de Caldas-MG, maio/1997.
3. IX Reunião Anual de Usuários do LNLS, Campinas – SP, fevereiro/1999.
4. 13^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT, VI Seminário de Materiais no Setor Elétrico – SEMEL, Curitiba, dezembro/1999.
5. XXII Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, Poços de Caldas-MG, maio/1999.
6. X Reunião Anual de Usuários do LNLS, Campinas – SP, fevereiro/2000.
7. XXIII Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, Poços de Caldas-MG, maio/2000.

V. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

1. Marcela M. Oliveira, Maria C. S. M. Lage e Celso U. Davanzo, “*Aplicação de espectros de reflectância no Infravermelho na caracterização de uma amostra arqueológica*”, XIX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, maio/1996, **com apresentação oral**.
2. Marcela M. Oliveira e Celso U. Davanzo, “*Recuperação de espectros de reflectância especular no infravermelho de filme polimérico depositado em substrato de sílica*”, XX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, maio/1997.
3. Marcela M. Oliveira e Oswaldo L. Alves, “*Obtenção do Nanocompósito Óxido de Bismuto/Vidro Poroso Vycor via Decomposição de Precursor Metalorgânico (MOD)*” XXII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, maio/1999.

4. Marcela M. Oliveira e Oswaldo L. Alves, “*Obtenção do Nanocompósito Óxido de Cério/Vidro Poroso Vycor via Decomposição de Precursor Metalorgânico (MOD)*” XXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, maio/2000.

VI. CURSOS REALIZADOS:

1. “Nanopartículas e Sistemas Organizados”, XX Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas, MG, maio/1997. Curso de 6 hs coordenado pelo Prof. Dr. Fernando Galembeck, do IQ-UNICAMP.

2. Química do Estado Sólido I
período: 1º semestre de 1998
professor: Oswaldo Luiz Alves (IQ-UNICAMP)
4 hs/aula por semana

3. Química Inorgânica Avançada I
período: 1º semestre de 1998
4 hs/aula por semana
professora: Maria Domingues Vargas (IQ-UNICAMP)

4. Química dos Materiais Amorfos
período: 2º semestre de 1998
2 hs/aula por semana
professor: Oswaldo Luiz Alves (IQ-UNICAMP)

5. Nanotecnologia e Nanosistemas: um Enfoque Químico
período: 1º semestre de 1999
2 hs/aula por semana
professor: Oswaldo Luiz Alves (IQ-UNICAMP)

6. Métodos Térmicos de Caracterização de Materiais
XXIII Reunião Anual da SBQ, curso de 6 hs ministrado pelo Prof. Massao Ionashiro, IQ-UNESP

Campinas, janeiro/2001

Marcela Mohallem Oliveira

Lista de Figuras

Figura 1.1. Alguns exemplos na escala de tamanho: da mão humana até a escala atômica.....3

Figura 1.2. Alguns exemplos de estruturas hospedeiras (a) uma dimensão, (b) duas dimensões e (c) três dimensões.....4

Figura 1.3. Representação bidimensional (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 e (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, mostrando a ausência de simetria e periodicidade.....6

Figura 1.4. Duas representações bidimensionais da estrutura de (a) Germânio (Ge) cristalino e (b) Germânio amorfo, ambos contendo um átomo de Arsênio (As). Em destaque está um elétron livre (a) e as *dangling bonds* (b).....7

Figura 1.5. Esquema de Produção do PVG resultando em uma estrutura porosa hipotética proveniente da lixiviação de um sólido com duas fases diferentes.....8

Figura 1.6. Esquema do resultado do tratamento térmico do PVG.....10

Figura 1.7. Etapas gerais do processo MOD.....13

- Figura 1.8.** Transições de fase ocorridas para o Bi_2O_318
- Figura 4.1.** Espectros Infravermelhos do PVG: (a) transmitância (pastilha de KBr), (b) transmitância (pastilha concentrada) e (c) reflectância difusa.....34
- Figura 4.2.** Esquema simplificado mostrando as propostas para a atribuição da vibração da sílica na região de 800 cm^{-1}36
- Figura 4.3.** Espectros Infravermelhos dos precursores: (a) ácido 2-etil hexanóico, (b) 2-etil hexanoato de bismuto, (c) 2-etil hexanoato de cério e (d) 2-etil hexanoato de cobre (nujol), (I) na região de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ e (II) destaque para a região entre $1800\text{ e }1200\text{ cm}^{-1}$37
- Figura 4.4.** Diferentes formas possíveis de coordenação entre metal e grupos carboxilatos, e os respectivos valores da diferença ($v_{\text{assim}} - v_{\text{sim}}$).....38
- Figura 4.5.** Esquema simplificado do mecanismo de difusão, no qual moléculas de uma espécie (\odot) misturam-se com moléculas de outra espécie (\circ), dependendo do gradiente de concentração de ambas.....41
- Figura 4.6.** Espectros infravermelhos das amostras PVG+2-etil hexanoato de bismuto com variação na concentração da solução de impregnação: (a) 1,0; (b) $1,0 \cdot 10^{-1}$; (c) $1,0 \cdot 10^{-2}$; (d) $1,0 \cdot 10^{-3}$ e (e) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L (hexano).....42
- Figura 4.7.** Espectros infravermelhos das amostras PVG+2-etil hexanoato de cério com variação na concentração da solução de impregnação: (a) 1,0; (b) $1,0 \cdot 10^{-1}$; (c) $1,0 \cdot 10^{-2}$; (d) $1,0 \cdot 10^{-3}$ e (e) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L (hexano).....43

3.2.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	29
3.2.2. Espectroscopia Raman com resolução espacial.....	29
3.2.3. Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis).....	30
3.2.4. Medidas Térmicas (TGA e DTA).....	30
3.2.5. Ressonância Magnética Nuclear (^{29}Si -CP-MAS-RMN).....	30
3.2.6. Difração de raios-X (DRX).....	31
Capítulo 4. Resultados e Discussão.....	33
4.1. Espectroscopia Infravermelho do PVG.....	33
4.2. Espectroscopia Infravermelho dos precursores.....	36
4.3. Espectroscopia Infravermelho das amostras PVG+precursores antes e depois da pirólise.....	39
4.4. Espectroscopia Raman.....	47
4.5. Espectroscopia UV-Vis.....	50
4.6. Análises térmicas (TGA e DTA) dos precursores livres e das amostras.....	59
4.7. ^{29}Si -CP-MAS-RMN.....	70
4.8. Difração de raios-X dos óxidos livres e das amostras PVG+óxidos.....	75
Capítulo 5. Conclusão.....	88
Capítulo 6. Trabalhos Futuros.....	91
Capítulo 7. Referências Bibliográficas.....	93

Índice

Lista de Figuras.....	xix
Lista de Tabelas.....	xxvii
Abreviaturas.....	xxxix
Capítulo 1 – Introdução.....	1
1.1. Aspectos Gerais sobre Nanocompósitos.....	2
1.2. Aspectos Gerais sobre Vidros.....	4
1.3. Vidro Poroso Vycor (PVG).....	7
1.4. Decomposição de Precursores Metalorgânicos (MOD).....	12
1.5. Óxido de Bismuto (Bi_2O_3).....	17
1.6. Óxido de Cério IV (CeO_2).....	20
1.7. Óxido de Cobre II (CuO).....	21
Capítulo 2 – Objetivos.....	25
2.1. Objetivos Gerais do Trabalho.....	25
2.2. Objetivos Específicos do Trabalho.....	25
Capítulo 3. Parte Experimental.....	27
3.1. Obtenção das Amostras.....	27
3.1.1. Preparação da matriz hospedeira para a impregnação.....	27
3.1.2. Preparação das soluções dos precursores e das amostras de PVG+precursores.....	27
3.1.3. Preparação dos nanocompósitos de PVG+óxidos.....	28
3.2. Técnicas de caracterização.....	28

- Figura 4.8.** Espectros infravermelhos das amostras PVG+2-etil hexanoato de cobre com variação na concentração da solução de impregnação: (a) 1,0; (b) $1,0 \cdot 10^{-1}$; (c) $1,0 \cdot 10^{-2}$; (d) $1,0 \cdot 10^{-3}$ e (e) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L (hexano).....44
- Figura 4.9.** Espectros infravermelhos das amostras PVG+precursores (I) corrigidos pela rotina Kubelka Munk (a) Bismuto (b) Cério e (c) Cobre, com destaque (II) para a região entre 3100 e 1400 cm^{-1}45
- Figura 4.10.** Espectros infravermelhos das amostras PVG+precursores antes e depois da pirólise: (a) PVG/bismuto, (b) PVG/bismuto $600^{\circ}\text{C} - 4$ horas, (c) PVG/cério, (d) PVG/cério $600^{\circ}\text{C} - 4$ horas, (e) PVG/cobre, (f) PVG/cobre $600^{\circ}\text{C} - 4$ horas.....46
- Figura 4.11.** Espectro Raman do Vidro Poroso Vycor.....47
- Figura 4.12.** Espectros Raman das amostras PVG+precursores: (a) bismuto (precursor puro); (b) cério (precursor puro) e (c) cobre (solução de impregnação de $2,0 \text{ mol/L}$) (hexano).....49
- Figura 4.13.** Espectros Raman das amostras pirolisadas (a) bismuto (precursor puro); (b) cério (precursor puro) e (c) cobre (solução de impregnação de $2,0 \text{ mol/L}$).....50
- Figura 4.14.** Espectros UV-Vis do PVG: (a) PVG puro; (b) PVG+hexano; (c) PVG+xileno; (d) xileno.....52
- Figura 4.15.** Espectros UV-Vis do PVG aquecido nas seguintes temperaturas: (a) temperatura ambiente, (b) 100 , (c) 200 , (d) 300 , (e) 400 , (f) 500 e (g) 600°C54

- Figura 4.16.** Espectros UV-Vis da amostra PVG+precursor de bismuto 1,0 mol/L aquecida nas seguintes temperaturas: (a) temperatura ambiente; (b) 100°C; (c) 200°C; (d) 300°C; (e) 400°C; (f) 500°C; (g) 600°C.....55
- Figura 4.17.** Espectros UV-Vis da amostra PVG+precursor de cério 1,0 mol/L aquecida nas seguintes temperaturas: (a) temperatura ambiente; (b) 100°C; (c) 200°C; (d) 300°C; (e) 400°C; (f) 500°C; (g) 600°C.....56
- Figura 4.18.** Espectros UV-Vis da amostra PVG+precursor de cobre 1,0 mol/L aquecida nas seguintes temperaturas: (a) temperatura ambiente; (b) 100°C; (c) 200°C; (d) 300°C; (e) 400°C; (f) 500°C; (g) 600°C.....57
- Figura 4.19.** (a) Fotografia do Vidro Poroso Vycor livre.....58
- Figura 4.20.** Fotografia das amostras PVG+precursores: (a) PVG+2-etil hexanoato de bismuto; (b) PVG+2-etil hexanoato de cério e (c) PVG+2-etil hexanoato de cobre.....58
- Figura 4.21.** Fotografia das amostras PVG+precursores durante a etapa de pirólise – 300°C: (a) PVG+2-etil hexanoato de bismuto; (b) PVG+2-etil hexanoato de cério e (c) PVG+2-etil hexanoato de cobre.....59
- Figura 4.22.** Fotografia das amostras PVG+óxidos: (a) PVG+bismuto; (b) PVG+cério e (c) PVG+cobre (600 °C, 2 horas).....59
- Figura 4.23.** Curvas de TGA dos precursores: (a) ácido 2-etil hexanóico, (b) 2-etil hexanoato de bismuto, (c) 2-etil hexanoato de cério e (d) 2-etil hexanoato de cobre.....60
- Figura 4.24.** Curva de TGA do PVG.....62

- Figura 4.25.** Curvas de TGA das amostras PVG+bismuto com variação na concentração da solução de impregnação: (a) 1,0; (b) $1,0 \cdot 10^{-1}$; (c) $1,0 \cdot 10^{-2}$; (d) $1,0 \cdot 10^{-3}$ e (e) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L, (uma etapa de impregnação).....63
- Figura 4.26.** Curvas de TGA das amostras PVG+cério com variação na concentração da solução de impregnação: (a) 1,0; (b) $1,0 \cdot 10^{-1}$; (c) $1,0 \cdot 10^{-2}$; (d) $1,0 \cdot 10^{-3}$ e (e) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L (uma etapa de impregnação).....64
- Figura 4.27.** Curvas de TGA das amostras PVG+cobre com variação na concentração da solução de impregnação: (a) 1,0; (b) $1,0 \cdot 10^{-1}$; (c) $1,0 \cdot 10^{-2}$; (d) $1,0 \cdot 10^{-3}$ e (e) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L (uma etapa de impregnação).....65
- Figura 4.28.** Curvas de TGA das amostras PVG+precursores, concentração da solução de impregnação 1,0 mol/L, com programação de rampa de aquecimento controlada: (a) bismuto, (b) cério e (c) cobre (as setas indicam as temperaturas onde o tratamento isotérmico foi realizado).....67
- Figura 4.29.** Curvas de DTA dos precursores: (a) 2-etil hexanoato de bismuto, (b) 2-etil hexanoato de cério e, (c) 2-etil hexanoato de cobre.....68
- Figura 4.30.** Curvas de DTA (a) do PVG e do PVG+precursores: (b) PVG+bismuto, (c) PVG+cério e, (d) PVG+cobre.....69
- Figura 4.31.** Espécies diferentes de $\text{Si}^{(n)}$ (também chamado na literatura de $\text{Q}^{(n)}$ ou simplesmente sítios Q) em vidros silicatos e seus respectivos deslocamentos químicos (estatísticos).....71
- Figura 4.32.** Espectro de ^{29}Si -CP-MAS-RMN do PVG e deconvolução por *fitting* Gaussiano.....72

- Figura 4.33.** Espectros de ^{29}Si -CP-MAS-RMN das amostras: (a) PVG/2-etil hexanoato de bismuto e (b) PVG/ Bi_2O_3 e deconvolução por *fitting* Gaussiano.....73
- Figura 4.34.** Espectros de ^{29}Si -CP-MAS-RMN das amostras: (a) PVG/2-etil hexanoato de cério e (b) PVG/ CeO_2 e deconvolução por *fitting* Gaussiano.....74
- Figura 4.35.** Espectros de ^{29}Si -CP-MAS-RMN das amostras: (a) PVG/2-etil hexanoato de cobre e (b) PVG/ CuO e deconvolução por *fitting* Gaussiano.....74
- Figura 4.36.** Difratoograma de raios-X do Vidro Poroso Vycor (PVG).....76
- Figura 4.37.** Difratoogramas de raios-X das amostras com concentração 1,0 mol/L (a) PVG/ Bi_2O_3 , (b) PVG/ CeO_2 e (c) PVG/ CuO77
- Figura 4.38.** Curvas de % de aumento de massa para as amostras obtidas com até 10 ciclos de impregnação e pirólise: (a) PVG/ Bi_2O_3 , (b) PVG/ CeO_2 e (c) PVG/ CuO77
- Figura 4.39.** Difratoogramas de raios-X: (a) α - Bi_2O_3 policristalino (b) PVG// Bi_2O_3 e amostras com mais de uma impregnação e pirólises: (c) 4, (d) 7 e (e) 10 impregnações.....79
- Figura 4.40.** Espectros infravermelho (DRIFT) (a) PVG e (b) da amostra PVG/ Bi_2O_3 (10 impregnações) na região de 1400 a 700 cm^{-1}81
- Figura 4.41.** Difratoogramas de raios-X: (a) CeO_2 (policristalino obtido fora dos poros do Vycor) (b) PVG/ CeO_2 (4 impregnações consecutivas) e (c) PVG/ CeO_2 (10 impregnações consecutivas) (ha = halo amorfo).....82

- Figura 4.42.** Difratoograma de raios-X da amostra PVG/CeO₂ (10 impregnações consecutivas) e deconvolução por *fitting* Lorentziano (ha = halo amorfo).....84
- Figura 4.43.** Difratoogramas de raios-X: (a) CuO/Cu₂O (policristalino obtido fora dos poros do Vycor via MOD) (b) PVG/CuO (4 impregnações consecutivas) e (c) PVG/CuO (10 impregnações consecutivas) (ha = halo amorfo).....84
- Figura 4.44.** Difratoograma de raios-X da amostra PVG/CuO (4 impregnações consecutivas) e deconvolução por *fitting* Lorentziano (ha = halo amorfo).....85
- Figura 4.45.** Difratoograma de raios-X da amostra PVG/CuO (10 impregnações consecutivas) e deconvolução por *fitting* Lorentziano (ha = halo amorfo).....86

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Comparação entre os mecanismos de separação de fases: nucleação clássica e decomposição espinoidal.....	9
Tabela 1.2. Compostos metalorgânicos com as respectivas temperaturas de decomposição (T_D), solventes apropriados para a obtenção de filmes e pós e produtos finais da decomposição térmica.....	15
Tabela 1.3. Dados físico-químicos relativos ao Bi_2O_3	19
Tabela 1.4. Dados físico-químicos relativos ao CeO_2	20
Tabela 1.5 Dados físico-químicos relativos ao CuO	22
Tabela 4.1. Número de onda e tentativas de atribuições dos espectros de infravermelhos do PVG.....	35
Tabela 4.2. Números de onda observados para estiramentos simétrico e assimétrico do grupo carboxilato em derivados do ácido 2-etil hexanóico, comparados com o acetato de sódio.....	39

Tabela 4.3. Números de onda para o ν_{assim} da ligação C-O, para os precursores 2-etil hexanoato de bismuto, cério e cobre livres, em comparação com os mesmos impregnados no PVG.....	46
Tabela 4.4. Números de onda e tentativas de atribuição dos espectros Raman do PVG e das amostras incorporadas com o precursor de Cério e de Cobre.....	48
Tabela 4.5. Valores em nm para os espectros UV-Vis do PVG, PVG+hexano, PVG+xileno e xileno.....	52
Tabela 4.6. Temperatura, tempo e produtos finais da pirólise dos precursores utilizados neste Trabalho.....	61
Tabela 4.7. Porcentagem de perda de massa para as amostras com diferentes concentrações de solução de impregnação (PVG+Bi, PVG+Ce e PVG+Cu).....	66
Tabela 4.8. Porcentagem de perda de massa nas temperaturas de 150 e 400°C para as amostras PVG+Bi, PVG+Ce e PVG+Cu, solução de impregnação 1,0 mol/L.....	66
Tabela 4.9. Atribuição dos picos encontrados para os espectros ^{29}Si -CP-MAS-RMN do Vycor e das amostras com os precursores de Bi e Ce, com soluções de impregnação de concentração 1,0 mol/L.....	73
Tabela 4.10. Valores de 2θ , de I/I_0 e de distâncias interplanares (d), juntamente com os hkl, obtidos para o Bi_2O_3 , produzido via MOD.....	80
Tabela 4.11. Valores de 2θ , de I/I_0 e de distâncias interplanares (d), juntamente com os hkl, obtidos para o Bi_2SiO_5 , produzido via MOD.....	80

Tabela 4.12. Valores de 2θ , de I/I_0 e de distâncias interplanares (d), juntamente com os hkl , obtidos para o CeO_2 , produzido via MOD.....83

Tabela 4.13. Valores de 2θ , de I/I_0 e de distâncias interplanares (d), juntamente com os hkl , obtidos para a mistura CuO e (*) Cu_2O , produzida via MOD.....85

Abreviaturas

Å – Angstrom

AFM – Microscopia de Força Atômica

assim – assimétrico

Bi(hex)₃ – 2-etil hexanoato de Bismuto (III)

C – Coulomb

°C – graus Celsius

Ce(hex)₃ – 2-etil hexanoato de Cério (III)

cm – Centímetro

C_p – Capacidade Calorífica à Pressão Constante

Cu(hex)₂ – 2-etil hexanoato de Cobre (II)

DRIFT – Reflectância Difusa no Infravermelho com transformada de Fourier

DRX – Difractometria de raios-X

DTA – Análise Termodiferencial

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

G – Energia Livre de Gibbs

H – Entalpia

IBM – *International Business Machines*

IV – Infravermelho

J – Joule

kV – quilovolt

m – metro

mA – miliAmpère

MBE – *Molecular Beam Epitaxy*

min – minutos

MHz – MegaHertz

mL – mililitro

mm – milímetro

µm – micrômetro

m²/g – metro quadrado por grama

MOD – Decomposição de Precursores Metalorgânicos

mW – miliWatt

nm – nanômetro

PVG – Vidro Poroso Vycor

S – Entropia

²⁹Si-CP-MAS-RMN – Ressonância Magnética Nuclear de ²⁹Si de Sólidos com polarização cruzada e rotação em ângulo mágico

sim – simétrico

SOFC – *Solid Oxide Fuel Cells*

SQI – Sistemas Químicos Integrados

T – Temperatura

Tg – Temperatura de Transição Vítrea

TGA – Análise Termogravimétrica

TMS – Tetrametilsiloxano

Capítulo 1. Introdução

Com o passar das últimas décadas, pode-se perceber uma tendência na concepção de materiais, sobretudo os eletrônicos, em escalas de tamanho cada vez menores. A miniaturização, inicialmente desenvolvida no Japão, trouxe, entre outras vantagens, uma economia no consumo de materiais, e ainda maior facilidade no transporte e alocação dos aparelhos e dispositivos produzidos. Entretanto, acabou-se por chegar em uma escala de tamanho tão reduzida que de alguma maneira, as propriedades dos materiais começaram a ser afetadas, diferindo-se daquelas observadas no material quando em tamanho convencional. Este fato levou a crer que um material possuindo mais superfície do que parte interna apresentaria um comportamento diferente do esperado.

O aproveitamento desta diferença de comportamento observada para os materiais em escala de tamanho muito reduzida acabou dando origem à chamada “Nanotecnologia”. Segundo o pesquisador Eric Drexler, a nanotecnologia baseia-se no controle minucioso da estrutura da matéria, baseado no controle molécula por molécula dos produtos desejados e subprodutos.^[1,2] Uma definição mais abrangente, dada por Peter Day, diz que a nanotecnologia é *“a ciência que manipula a matéria na escala entre 0,1 e 100 nm, utilizando-se de princípios da física, química e da biotecnologia, com o intuito de: i) sintetizar novos materiais que possuem novas propriedades; ii) modificar e manipular superfícies, e iii) elaborar microestruturas em duas ou mesmo três dimensões, visando uma determinada aplicação.”*^[3]

Historicamente, a idéia da nanotecnologia foi primeiramente sugerida pelo cientista Richard Feynman em sua palestra intitulada “There’s a plenty of room at the bottom”, proferida no Encontro Anual da American Physical Society (Caltech), no dia 29 de dezembro de 1959.^[4] Em 1986, o já citado Eric Drexler lançou o livro intitulado “Engines of Creation, The Coming Era of Nanotechnology”, firmando assim a idéia prevista por Feynman.^[1,2,4,5]

As técnicas de microscopia com resolução da ordem nanométrica tornaram-se então de fundamental importância. Um excelente exemplo é o trabalho produzido por pesquisadores da IBM, esquematizado na Figura 1, que mostra alguns exemplos na escala de tamanho, da mão humana até a escrita feita com átomos de gases raros com o auxílio de um microscópio de força atômica.^[3,6]

Para que a nanotecnologia tenha o crescimento esperado, são necessários desenvolvimentos, principalmente no que se refere à obtenção de novos materiais com possibilidade de aplicação na área. A necessidade de materiais com novas propriedades e o seu controle levou à obtenção da classe dos denominados *compósitos* e *nanocompósitos*, tema que será abordado a seguir.

1.1. Aspectos Gerais sobre Nanocompósitos

A busca por materiais que apresentam novas propriedades, sejam elas ópticas, eletrônicas, mecânicas etc., sempre despertou muito interesse e, neste sentido, surgiu uma nova classe de materiais denominados *compósitos*. Tais sistemas constituem uma classe de materiais onde duas ou mais substâncias combinadas passam a exibir propriedades únicas, que não são possíveis de serem obtidas a partir de seus componentes individuais.^{[7-}

^{12]} Quando pelo menos uma das fases constituintes do compósito possui dimensões em escala nanométrica, este passa a ser denominado *nanocompósito*.

As pesquisas que envolvem nanocompósitos vêm se tornando muito freqüentes em vários campos da química e física, uma vez que, além da possibilidade de produzir

materiais com propriedades que diferem daquelas apresentadas pelos seus constituintes individuais, como consequência do tamanho muito reduzido, os nanomateriais podem apresentar propriedades não usuais devido ao efeito quântico de tamanho, o que acaba por conferir grande interdisciplinaridade a tal assunto.^[7-10]

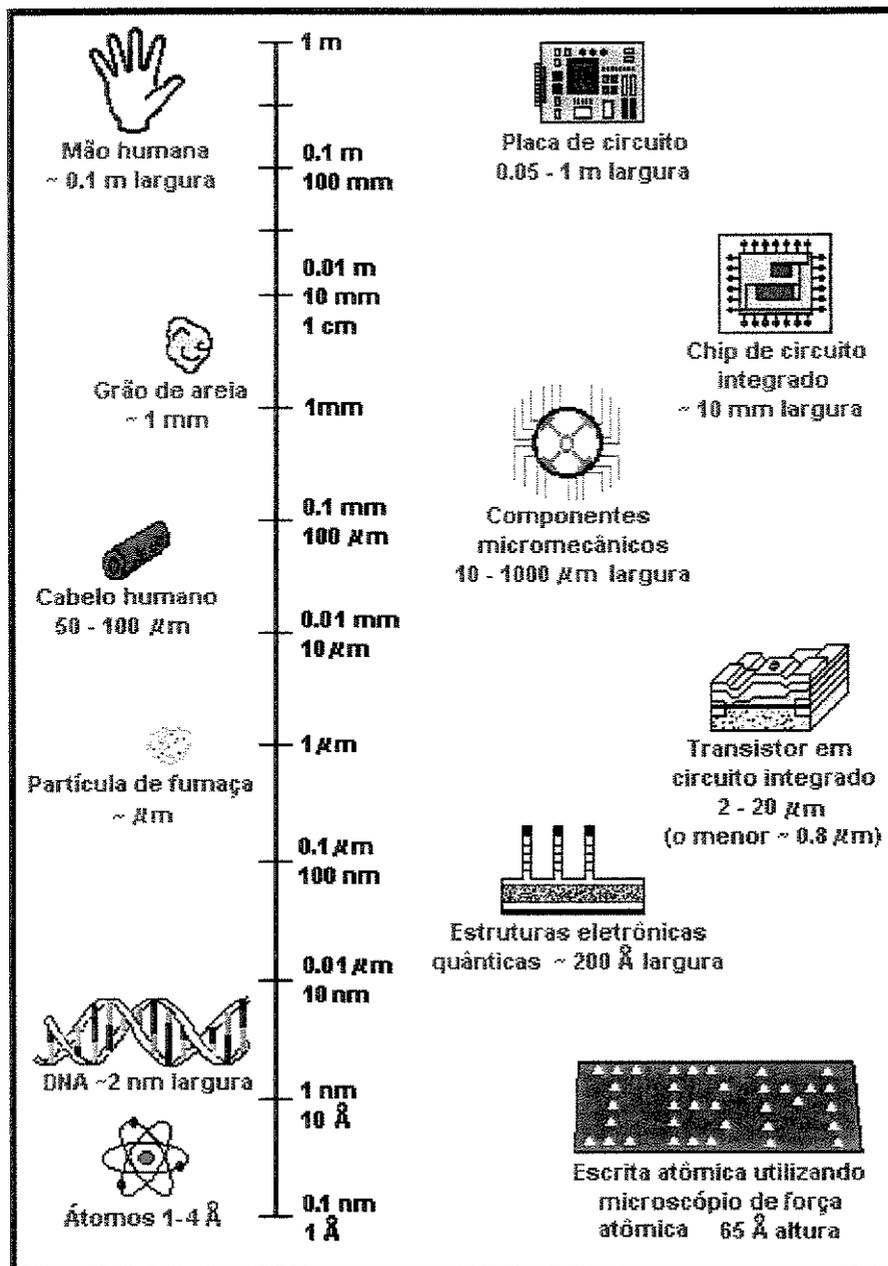
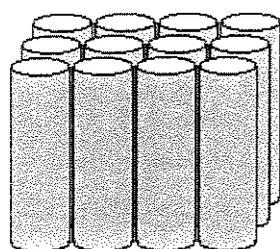


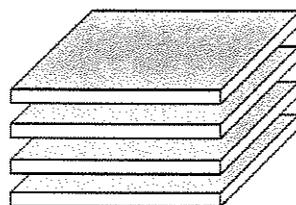
Figura 1.1. Alguns exemplos na escala de tamanho: da mão humana até a escala atômica.^[3]

Existem várias rotas reportadas na literatura relativas à preparação de nanopartículas e nanocompósitos, como por exemplo, o processo sol-gel.^[11-16] Todavia, os métodos alternativos utilizando poros, canais, lamelas ou cavidades de estruturas denominadas hospedeiras (ambientes restritos) têm se tornado muito freqüentes.^[17-22] Na Figura 1.2 estão esquematizadas as estruturas hospedeiras em uma, duas ou mesmo três dimensões, com alguns exemplos comumente utilizados.^[17] Seguindo esta linha, a presente Tese utiliza-se de um vidro poroso como matriz hospedeira, cujas principais características serão expostas no decorrer do texto. Como continuidade, achamos oportuno abordar o tema “vidros” de uma maneira geral, uma vez que este Trabalho fez uso de um vidro especial para seu desenvolvimento.



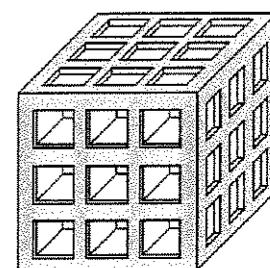
Tubos de grafite
 Membranas Nuclepore
 Canais de uréia
 Zeólita (mordenita)
 Peneiras moleculares
 Canais poliméricos alinhados

(a)



Fosfatos de metais tetravalentes
 Filmes LB inorgânicos e orgânicos
 Óxidos lamelares
 Haletos lamelares
 Calcogenetos lamelares
 Argilas
 Grafite

(b)



Vidros porosos
 Galerias de argilas pilarizadas
 Peneiras de carbono
 Zeólitas, peneira molecular
 Micelas
 Cavidades poliméricas
 Gaiolas de proteínas
 Membranas

(c)

Figura 1.2. Alguns exemplos de estruturas hospedeiras (a) uma dimensão, (b) duas dimensões e (c) três dimensões.^[17]

1.2. Aspectos Gerais sobre Vidros

Uma classe de materiais que ultimamente vem sendo objeto de muito estudo são os vidros. Contudo, até o presente momento na literatura ainda existem algumas

controvérsias em relação à sua definição. Frequentemente os termos sólido não cristalino, sólido amorfo e material vítreo são considerados sinônimos, porém em 1995, Gupta publicou um artigo denominado “*Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids*” (Sólidos não-cristalinos: vidros e sólidos amorfos), onde mostra que cada um desses termos têm uma definição própria e em sendo assim, não são sinônimos.^[23-25]

De acordo com Gupta, um sólido não-cristalino pode ser dividido em duas classes distintas: vidros e sólidos amorfos. Sólidos não-cristalinos são todos os materiais que apresentam uma rede tridimensional estendida aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade translacional. Considerando o aspecto termodinâmico, um sólido não-cristalino é um vidro quando apresenta o fenômeno de transição vítrea. Sólidos amorfos por sua vez, são sólidos não-cristalinos que não exibem o fenômeno de transição vítrea.^[25]

Como definição temos, portanto, que vidro é um “*um sólido não-cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, o qual exhibe o fenômeno de transição vítrea.*”^[23] Na Figura 1.3 apresentamos a representação bidimensional do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 e a representação da rede do vidro do mesmo composto, onde fica caracterizado a ausência de simetria e periodicidade.^[23] Ainda como exemplo da diferença entre material amorfo e cristalino, a Figura 1.4 mostra o Germânio (Ge) cristalino e amorfo, ambos contendo um átomo de Arsênio (As) como dopante. Em destaque estão presentes também um elétron livre e as *dangling bonds* ou ligações erráticas, comuns em materiais não-cristalinos.^[24]

A temperatura onde ocorre o fenômeno de transição vítrea (T_g) é um ponto característico para os vidros, definindo a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico, através da chamada relaxação estrutural. Tais conceitos (estado vítreo e viscoelástico) são associados à fluidez do material.^[23,26]

Tradicionalmente, os vidros convencionais são produzidos através do método de fusão e resfriamento. Este método envolve a fusão de uma mistura dos materiais de partida, em geral a altas temperaturas, seguida do resfriamento rápido do fundido. Quando a matéria-prima de um vidro encontra-se fundida, sua estrutura apresenta grandes

semelhanças com a de um líquido. Contudo, à medida que ocorre o resfriamento, o arranjo estrutural interno do material fundido pode sofrer ou não o processo de cristalização, de acordo, entre outros motivos, com a taxa de resfriamento aplicada ao material. Outros processos também são conhecidos na obtenção de materiais vítreos, entre eles o processo sol-gel, processo este totalmente químico, que faz uso de temperaturas próximas à temperatura ambiente na obtenção de tais materiais, e o processo denominado deposição química de vapor, onde temos as unidades formadoras na fase gasosa depositadas sobre um substrato resfriado, impedindo assim a cristalização do material.^[13-15,23,24]

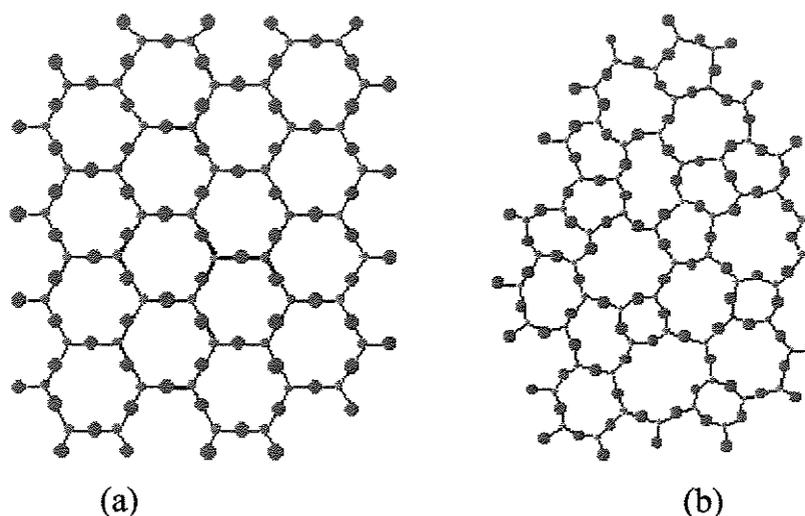


Figura 1.3. Representação bidimensional (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 e (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, mostrando a ausência de simetria e periodicidade.^[23]

Muito trabalhos recentes envolvendo materiais vítreos podem ser citados, como por exemplo: o desenvolvimento de novas composições para vedação de peças de vidro^[27], a comparação da estrutura da sílica vítrea obtida por diferentes técnicas^[28], a relação entre estrutura e propriedades^[29-33], a obtenção de materiais para óptica não-linear^[33], fibras ópticas^[34], a caracterização de vidros por reflectância no infravermelho^[32,34,35], Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos^[36], além de trabalhos

discutindo o tratamento químico da superfície de vidros^[37], corrosão^[38], defeitos^[39,40] e dopagem^[41-44].

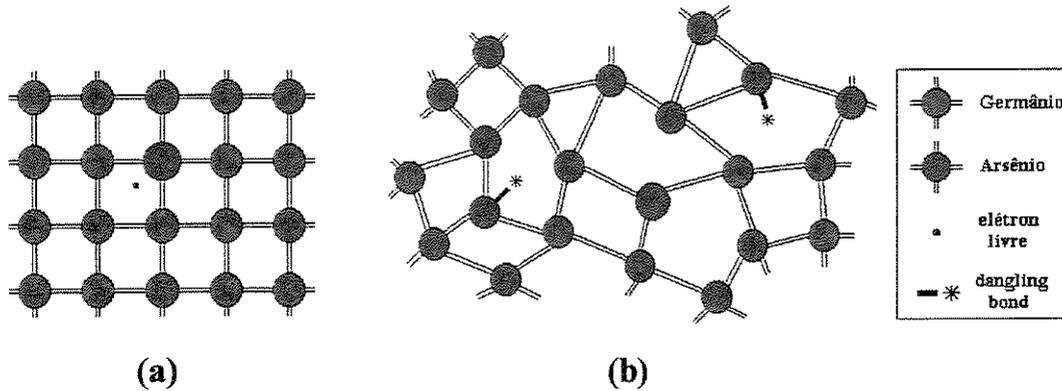


Figura 1.4. Duas representações bidimensionais da estrutura de (a) Germânio (Ge) cristalino e (b) Germânio amorfo, ambos contendo um átomo de Arsênio (As). Em destaque está um elétron livre (a) e as *dangling bonds* (b).^[24]

Nesta Tese, como já mencionado anteriormente, foi feito o uso de um vidro especial para a obtenção dos nanocompósitos de interesse, o Vidro Poroso Vycor. Algumas de suas principais características serão expostas a seguir.

1.3. Vidro Poroso Vycor (PVG)

O vidro conhecido como *Porous Vycor Glass* (PVG) é um vidro produzido pela Corning Glass (cod. 7930) pelo método de fusão de óxidos, a partir da composição inicial 75% SiO₂, 20% B₂O₃ e 5% Na₂O, K₂O, Al₂O₃, com posterior recozimento e lixiviação de uma segunda fase formada durante o processo. O método de produção de tal vidro está resumidamente descrito na Figura 1.5, juntamente com o esquema simplificado de uma rede aleatória de poros tridimensionais interligados, sendo este o resultado final do tratamento. A morfologia contínua e interconectada das fases não-cristalinas é uma característica do sistema bifásico resultante de tratamentos térmicos próximos à

temperatura de transição vítrea, característica esta fundamental para a formação de poros ao longo de um esqueleto tridimensional.^[45-51]

No caso do PVG, podem ser citados vários trabalhos controversos a respeito do mecanismo de separação de fases responsável pela estrutura porosa, porém o mecanismo mais aceito é o de *decomposição espinoidal*, devido em grande parte ao fato deste ser o mecanismo clássico que descreve a separação de uma segunda fase “líquida”, a partir de um vidro.^[52-54] A Tabela 1.1 mostra uma comparação entre os mecanismos de separação de fases: nucleação clássica e decomposição espinoidal, ressaltando as diferenças entre ambos os mecanismos.^[56]

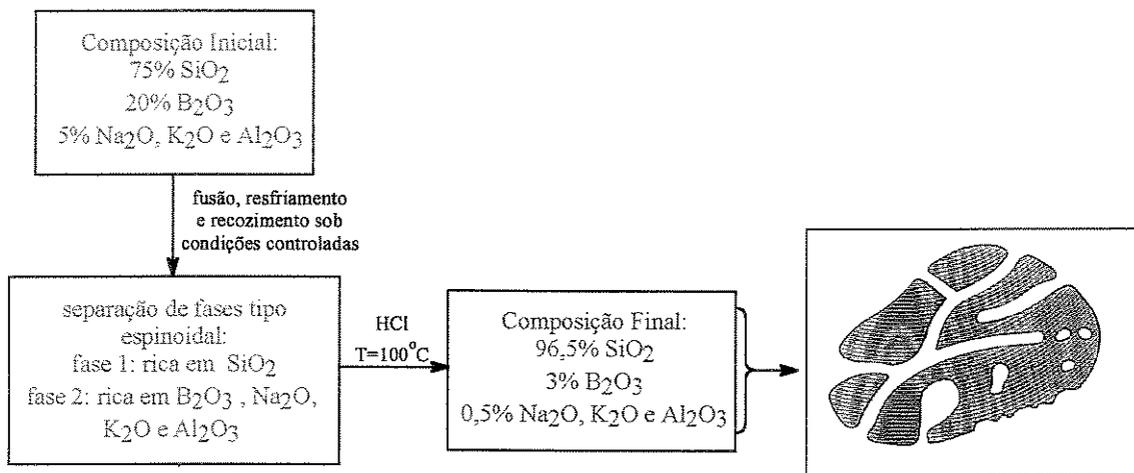


Figura 1.5. Esquema de Produção do PVG resultando em uma estrutura porosa hipotética proveniente da lixiviação de um sólido com duas fases diferentes.^[45,49,55]

O vidro Vycor possui poros que variam de 10 a 200 Å, sendo que o volume dos mesmos chega a 28% do volume total, apresentando altos valores de área superficial, que variam de 150 a 200 m²/g. Tais poros possuem alta capacidade na absorção de umidade, sendo tratado muitas vezes na literatura como *thirsty glass* (vidro sedento).^[45-51]

Considerando a natureza química dos poros, tal qual a sílica-gel, o PVG apresenta quantidades substanciais de grupamentos silanóis (Si-OH), cujos hidrogênios possuem valor de pK_a = 9, o que possibilita seu uso como trocador iônico. Além disso, devido ao

método de preparação, que utiliza um vidro borossilicato como precursor, ele apresenta também sítios ácidos de Lewis B_2O_3 , cuja quantidade depende diretamente da extensão da lixiviação, variando, portanto, entre os diversos lotes de preparação. Apesar disto, estima-se que o B_2O_3 restante na composição final do PVG esteja situada em cerca de um terço da superfície dos poros (25 a 30%).^[39,57-59]

Tabela 1.1. Comparação entre os mecanismos de separação de fases: nucleação clássica e decomposição espinoidal.^[56]

Nucleação clássica	Decomposição espinoidal
Composição de segunda fase permanece inalterada com o tempo – composição de equilíbrio	Composição da segunda fase varia continuamente até que o equilíbrio seja atingido
Interface entre as partículas é sempre bem caracterizada durante o crescimento	Interface é muito difusa no início, mas vai ficando bem caracterizada com o tempo
Tendência de distribuição aleatória nas posições das partículas na matriz	Regularidade na distribuição da segunda fase (tamanho e posição)
Tendência da segunda fase se separar em partículas esféricas com pouca conectividade	Segunda fase se separa em estrutura não-esférica, com alta conectividade
Separação de fases: G da fase separada é menor que G da “solução” (onde G é a Energia Livre de Gibbs)	

Como uma das principais propriedades do PVG, podemos destacar a alta estabilidade térmica, chegando à consolidação entre 900 e 1200° C, podendo ser verificada uma contração brusca e pronunciada nessa faixa de temperatura. Observações descritas por de Elmer e col.^[60] permitem efetuar proposições a respeito da natureza dos grupamentos presentes na superfície dos poros, proposições estas sustentadas através de dados espectroscópicos, cujas interpretações estão mostradas simplificadamente na Figura 1.6. Na faixa de temperatura entre 100 e 900° C, os grupamentos silanóis sofrem um processo de *sinérese* reversível, com eliminação de água e formação de grupos siloxanos

(Si-O-Si), a partir de silanóis vizinhos pertencentes à mesma partícula, com pequena contração no volume total. A partir de 900°C , o fenômeno de contração passa a ser bastante pronunciado pela condensação dos grupamentos siloxanos pertencentes à paredes adjacentes, num processo conhecido como consolidação. A fusão do material se dá por volta de 1500°C .^[60]

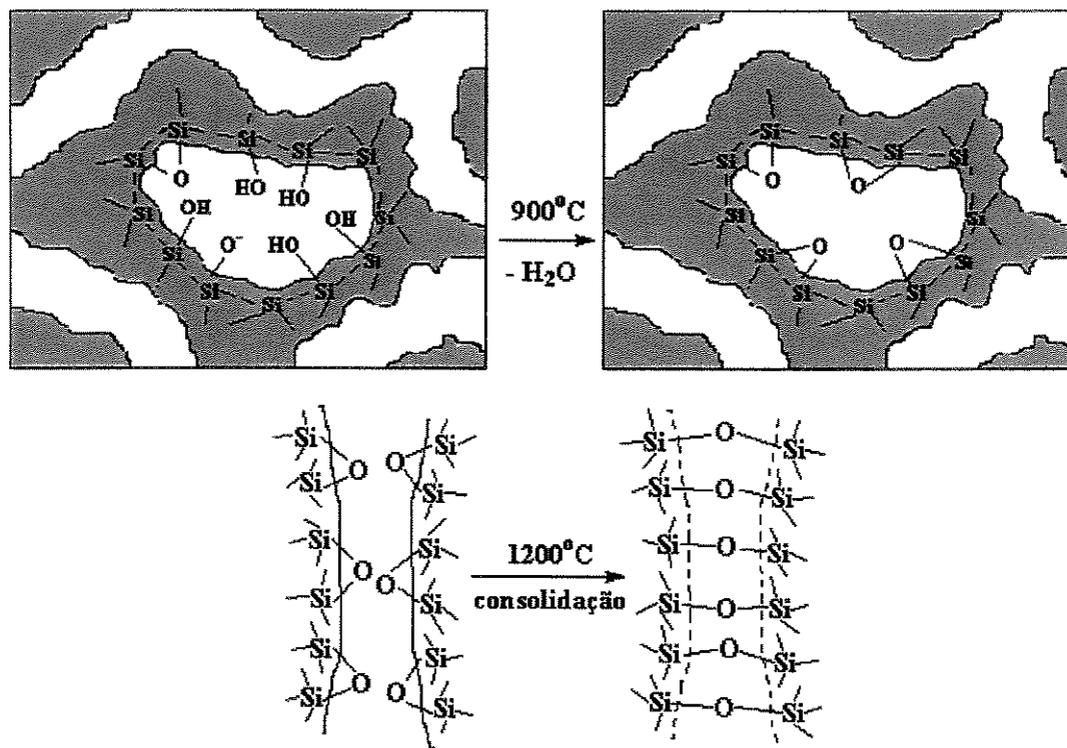


Figura 1.6. Esquema do resultado do tratamento térmico do PVG.^[45,56,60]

Diante das informações apresentadas até este ponto, fica evidente que o PVG tem motivado grandes esforços de pesquisa, tanto no que se relaciona com a sua caracterização, quanto suas aplicações. Em relação ao seu uso enquanto hospedeiro para espécies “convidadas”, diversos sistemas têm sido estudados, como por exemplo: óxidos, semicondutores, clusters de metais e complexos organometálicos, incorporados ou preparados *in situ* no interior dos poros.^[56]

Um modelo para o estudo da adsorção em vidros porosos, entre eles o Vycor, foi feito por Gelb e col.^[61], onde a representação da estrutura complexa de tais materiais

obtida por métodos computacionais, foi confrontada com métodos experimentais. Em outro trabalho, Eberstein e col.^[62] fizeram investigações reológicas (comportamento mecânico) na decomposição do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, determinando a quantidade de cada reagente em que a decomposição espinoidal durante o tratamento térmico era mais efetiva, e que a diferença entre a fase lixiviável e a não lixiviável era a maior.

A disponibilidade de membranas inorgânicas resistentes à altas temperaturas tem resultado num amplo campo de oportunidades, visando a aplicação em reatores químicos.^[63] Óxidos metálicos suportados em diversas matrizes, por exemplo, são materiais com grande potencial no uso da catálise seletiva.^[64]

Nanocompósitos formados por PVG e partículas semicondutoras têm sido estudados visando seu uso em óptica não-linear. Os compósitos obtidos normalmente apresentam uma boa durabilidade química, além de boa transparência óptica.^[65] O fosfeto de Índio (InP), por exemplo, um semicondutor III-V, foi obtido no interior dos poros do Vycor através da reação do trimetilíndio com excesso de PH_3 .^[66] Neste caso, as condições de cristalização e tratamento térmico influenciaram diretamente no tamanho e cristalinidade das partículas obtidas. As amostras mostraram um *blue shift* em relação ao material *bulk*, devido ao efeito quântico de tamanho. Nessa mesma linha, Justus e col.^[67] fizeram um estudo dos limites ópticos do sistema anteriormente descrito.

Microcristalitos de CdS também foram preparados no interior PVG por Tanahashi e col.^[68] através da impregnação do Vycor com uma solução aquosa de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e subsequente reação com gás H_2S . Neste caso também, o material obtido apresentou um *blue shift* em relação ao material *bulk*. Partículas confinadas de GaAs foram obtidas no PVG, exibindo índice de refração não-linear uma ordem de magnitude maior que o GaAs *bulk*.^[69]

A preparação e a caracterização dos nanocompósitos PVG/óxidos (Ru e Os) foi feita por Alves e col.^[56c]. Tal trabalho apresenta, além dos resultados da caracterização dos nanocompósitos obtidos, uma proposta sobre as espécies intermediárias formadas durante o aquecimento para a obtenção dos óxidos confinados.

Um trabalho interessante envolvendo controle do tamanho dos poros do Vycor foi feito por Moriya e col.^[70], onde várias camadas de óxidos foram depositadas pelo método sol-gel, com o uso de alcóxidos, resultando numa distribuição de tamanho de poros menor, e numa maior simetria dos mesmos depois da deposição de tais camadas.

O panorama descrito até este ponto justifica e respalda a proposta da utilização do PVG como substrato para a incorporação de precursores metalorgânicos na obtenção de óxidos via decomposição térmica, o que constitui a idéia central deste trabalho. A técnica utilizada para a obtenção dos óxidos incorporados desejados será exposta a seguir.

1.4. Decomposição de Precursores Metalorgânicos (MOD)

Uma técnica que vem sendo ultimamente muito utilizada na obtenção de filmes finos é a Decomposição de Precursores Metalorgânicos, cuja sigla conhecida é MOD, que tem como premissa básica a obtenção de óxidos via pirólise de um precursor metalorgânico, eliminando-se, assim, a parte orgânica do mesmo^[71].

Várias são as etapas necessárias para a utilização desta técnica, resumidas na Figura 1.7, podendo ser destacadas: **i)** dissolução dos precursores num solvente orgânico apropriado, onde a escolha do precursor é primordial na aplicação com êxito da técnica. O precursor deve apresentar simultaneamente alto teor de metal e alta solubilidade no solvente escolhido (parâmetros que devem ser ajustados), além de, preferencialmente, ser estável na presença de CO₂ (gerado durante a etapa de pirólise) umidade e oxigênio; **ii)** mistura das soluções de cada precursor na razão estequiométrica de metais desejada na composição final; **iii)** evaporação do solvente; **iv)** pirólise do precursor, onde, preferencialmente os gases resultantes devem ser não tóxicos, podendo assim ser eliminados na atmosfera; **v)** cristalização do material via tratamento térmico adicional.^[71]

A etapa crítica do processo é a pirólise, por se tratar da etapa em que a microestrutura do material é desenvolvida. A análise termogravimétrica (TGA) é muito utilizada para determinação da temperatura mínima necessária para remoção da parte

orgânica do precursor, além de mostrar como ocorre a pirólise de cada um dos precursores, diferenciando assim, o número de etapas do processo.^[71]

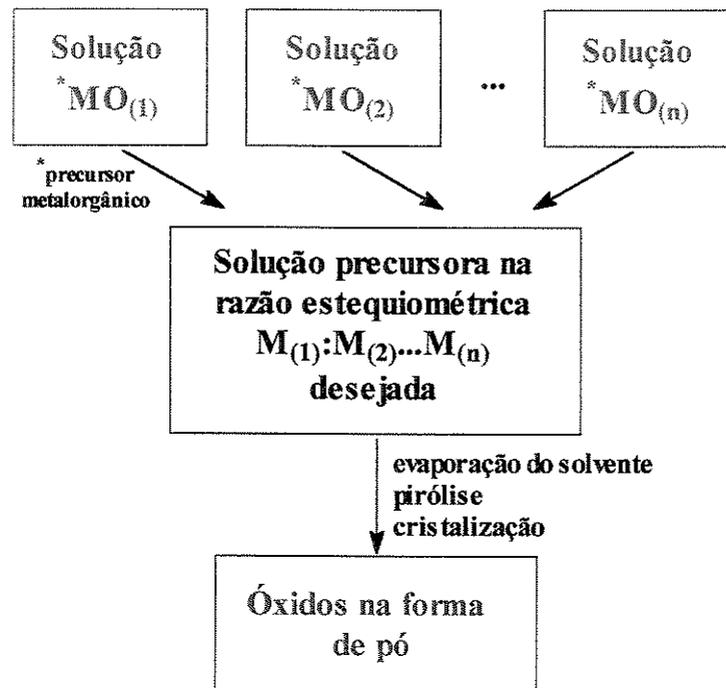


Figura 1.7. Etapas gerais do processo MOD.^[71-73]

As principais vantagens da técnica MOD são: **i)** a simplicidade do método, **ii)** a baixa temperatura de decomposição dos precursores (quando comparadas com os métodos convencionais de preparação de óxidos), **iii)** o equilíbrio é atingido mais rapidamente (baixando o gasto de energia na reação), **iv)** a mistura dos precursores, que se dá a nível micelar ou molecular, já que os precursores estão em solução, **v)** o tamanho das partículas obtidas pode ser controlado até décimos de μm , controle este feito através da variação de parâmetros como temperatura e tempo utilizados durante a pirólise, **vi)** a facilidade no controle da estequiometria e **vii)** o baixo custo do método, importante quando levado em conta a viabilidade econômica dos diferentes processos já existentes.^[71]

Apesar das inúmeras vantagens em relação às técnicas convencionais de obtenção de filmes e óxidos, o método apresenta algumas limitações, podendo ser

destacadas, entre elas: a contração de volume na etapa da pirólise, que é bastante grande, chegando a cerca de 6 a 30 vezes do volume inicial; a difícil obtenção de não-equilíbrio termodinâmico, situação às vezes desejada em alguns materiais, além de que alguns precursores podem deixar resíduos de carbono após a etapa de pirólise, devendo, portanto, ser usados preferencialmente aqueles com ligantes orgânicos saturados que contenham apenas C, H e O.^[71]

O sucesso da aplicação do processo de MOD depende primordialmente dos precursores utilizados. Os compostos ideais devem satisfazer as seguintes premissas: i) devem ser puros, com fórmulas e estruturas muito bem definidas, para garantir a reprodutibilidade dos produtos com características definidas; ii) devem ser de fácil síntese e caracterização utilizando procedimentos químicos para a obtenção de compostos na forma pura; iii) a decomposição térmica deve ocorrer sem evaporação, fusão e sem deixar resíduos de carbono; iv) conter alta concentração de metal; v) deve apresentar alta solubilidade em solventes orgânicos, item que, em muitos casos não é compatível com o item anterior (iv), sendo óbvio que é necessário um compromisso entre ambos, como já dito anteriormente; vi) os compostos devem ser estáveis sob condições ambientes, não sendo sensíveis a vapores de água ou CO₂ (um dos motivos que faz esta técnica diferir do processo sol-gel); vii) os compostos devem ser compatíveis com outros compostos da formulação, já que o processo MOD apresenta a possibilidade de controlar a composição de sistemas multicomponentes; viii) todos os elementos da formulação, no caso de sistemas multicomponentes, devem apresentar temperatura de decomposição próximas, para que não ocorram processos laterais como a formação de radicais livres e subsequente associação por reação em cadeia; ix) os gases e os produtos de decomposição devem ser não tóxicos e x) o custo efetivo do precursor deve ser baixo, que é um item importante a ser avaliado.^[71]

As considerações anteriores levam a preferência da utilização de compostos com átomo metálico ligado a carboxilatos, com ou sem adição de grupos alcóxidos. Para um metal de valência z , dois tipos de compostos podem ser preferenciais: $(\text{RCOO})_z\text{M}$ ou $(\text{RCOO})_{z-a}(\text{OR}')_a\text{M}$, com grupos carboxilatos contendo de 8 a 10 carbonos. Os grupos

carboxilatos devem ter cadeias de hidrocarbonetos secundários ou terciários, afim de aumentar a solubilidade em solventes orgânicos. A escolha, portanto, deve ser feita entre sais metálicos derivados do ácido 2-etil hexanóico ou ácido neodecanóico, por exemplo^[71]. A síntese de vários compostos para a utilização na técnica de MOD é descrita por Vest e col.^[74] Alguns exemplos são apresentados na Tabela 1.2.

Tabela 1.2. Compostos metalorgânicos com as respectivas temperaturas de decomposição (T_D), solventes apropriados para a obtenção de filmes e pós e produtos finais da decomposição térmica.^[74]

Composto metal-orgânico	Solvente	T_D (°C)	Produto final
Neodecanoato de Ba	Xileno	450	BaCO ₃
2-etil hexanoato de Bi	Xileno	330	Bi ₂ O ₃
Neodecanoato de Ca	Xileno	675	CaCO ₃
2-etil hexanoato de Cr	—	340	Cr ₂ O ₃
2-etil hexanoato de Cu	—	375	CuO
Neodecanoato de Nd	Xileno	450	Nd ₂ O ₃
2-etil hexanoato de Pb	Xileno	370	PbO
2-etil hexanoato de Ru	Xileno	270	RuO ₂
2-etil hexanoato de Sn	Xileno	430	SnO ₂
Neodecanoato de Sr	Xileno	425	SrCO ₃
Dimetoxi-dineodecanoato de Ti	Xileno	600	TiO ₂
Neodecanoato de Zr	Xileno	450	ZrO ₂

Um trabalho de revisão mostrando o esforço na busca por precursores organometálicos para a obtenção de materiais semicondutores foi reportado por Zarbin e col.^[75], cujo impulso foi a obtenção de novos materiais com propriedades muito bem definidas e sob condições controladas, sendo este um dos maiores desafios da ciência moderna. Neste trabalho o destaque principal vem do fato de que as características e o

tipo de composto utilizado como precursor para a obtenção de materiais semicondutores têm uma íntima relação com o método empregado. Os autores também chamam a atenção para os chamados *single source precursors*, ou seja, precursores organometálicos que contém todos os elementos que vêm a constituir o semicondutor na mesma molécula.

Diretamente relacionado os precursores “hexanoatos”, podem ser citados os trabalhos de Polli e col.^[76], que trata da obtenção de precursores para a obtenção de cerâmicas eletrônicas do tipo $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_3$, e de Laine e col.^[77], que trata da obtenção de fibras supercondutoras.

Nos últimos anos, o número de trabalhos envolvendo o processo MOD vêm se tornando cada vez maior. Diaz et al.^[78] estudaram as propriedades magnéticas de hexaferritas $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ em pó obtidas via MOD a 900°C com solução de nitratos em etilenoglicol. Em outro trabalho, Diaz e col.^[79] estudaram também as propriedades magnéticas de filmes finos de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ preparados por MOD sobre substratos de ZrO_2/Si , com intervalo de temperatura de decomposição entre 500 e 850°C e atmosferas de oxigênio e ar. Desu e Li^[80] obtiveram vários filmes finos ferroelétricos pela técnica de MOD, descrevendo a síntese dos precursores de Sr, Bi, Ta e Nb, obtendo como produto final materiais de grande importância tecnológica para desenvolvimento comercial de materiais para memória (armazenamento de informações).

Sayer e col.^[81] compararam as duas rotas de obtenção do zirconato de Pb, MOD e sol-gel, e Watts e col.^[82] estudaram hexaferritas, no caso de Ba em Si, obtidos via MOD. A preparação de um capacitor com um filme fino de titanato de Bário e Estrôncio por MOD foi estudado por Catalan e col.^[83] O efeito dos dopantes La e Nd em filmes ferroelétricos de PZT $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_3$ foi estudado por Chang e col.^[84]

A cinética da formação de BaTiO_3 e PbTiO_3 a partir de precursores para MOD foi estudada por Shaikh & Vest^[85] em 1986, com a utilização de dimetoxi dineodecanato de Ti, neodecanato de Pb e neodecanato de Ba. Segundo os autores, a formação dos produtos finais ocorre por um processo de difusão controlada.

A técnica MOD tem sido comumente utilizada na preparação de filmes inorgânicos sobre substratos de vidro ou metálicos e, eventualmente podem ser obtidos pós para,

posteriormente, serem depositados sobre os substratos.^[86] Como resultado final da presente Tese, o que se pretende é aproveitar as vantagens da técnica MOD na preparação de nanocompósitos Vycor/óxidos, não se tratando, portanto, de uma situação onde serão obtidos filmes, mas sim, óxidos policristalinos no interior dos poros da matriz vítrea. Os óxidos escolhidos nesta Tese foram os óxidos Bi_2O_3 , CeO_2 e CuO . Algumas de suas características serão discutidas a seguir.

1.5. Óxido de Bismuto (Bi_2O_3)

Ocorre na natureza como o mineral bismita, amarelo, inodoro, cujo cristal é monoclinico.^[87]

Vários são os polimorfos do óxido de bismuto, como demonstrado na Figura 1.7. Algumas de suas principais características são:

- i) $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$: monoclinica, forma estável em baixas temperaturas até 730°C .^[88-91]
- ii) $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$: estável somente à temperaturas elevadas, esta fase é uma das substâncias que melhor apresenta a propriedade de condutividade iônica (condutividade esta quedá-se por mobilidade de íons O^{2-}).^[88-90,92]
- iii) $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$: tetragonal, fase metaestável (estável somente à temperaturas elevadas), que pode ser obtida pelo resfriamento da fase δ . Pode apresentar não-estequiometria por deficiência de oxigênio, apresenta alto índice de refração ($n = 2,5$), boas propriedades dielétricas e gap óptico de 2,6 eV à temperatura ambiente.^[88-90,93-96]
- iv) $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$: estrutura tipo silenita ($\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$), fase metaestável (estável somente à temperaturas elevadas), que também pode ser obtida pelo resfriamento da fase δ ; possui atividade óptica.^[88-90,97]

Outras fases ainda são descritas na literatura: $\text{Bi}_2\text{O}_{2,33}$, que apresenta não estequiometria por deficiência de oxigênio e o BiO , que é um subóxido.^[88,98] Existem também dados sobre o Bi_2O_3 na forma de filmes finos^[99] ou ainda na estrutura de vidros.^[100] A Figura 1.8 mostra os diferentes polimorfos existentes para tal óxido, e as

temperaturas e condições necessárias para a interconversão entre as diversas fases. Alguns dados gerais para o Bi_2O_3 estão listados na Tabela 1.3.^[101]

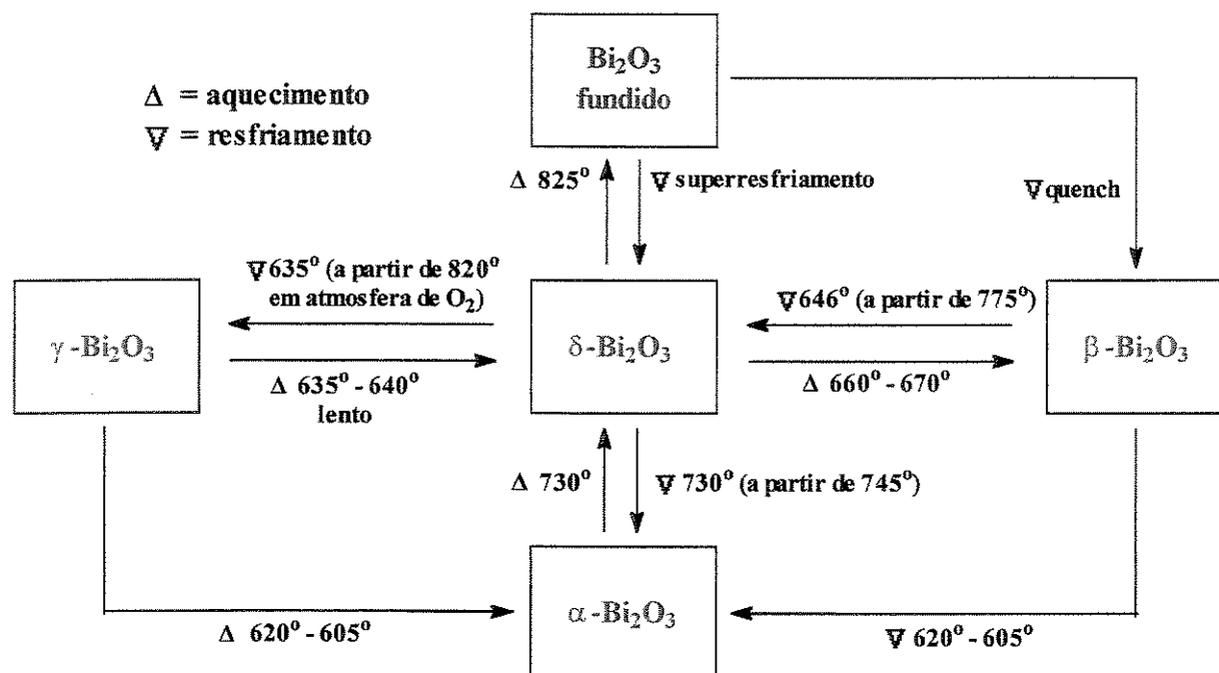


Figura 1.8. Transições de fase ocorridas para o Bi_2O_3 .^[88]

O óxido de bismuto é comumente utilizado em desinfetantes, magnetos, vidros, na vulcanização da borracha, no tratamento de papéis e polímeros, além de ter seu uso muito amplo na área de catálise. Os produtos de sua decomposição ainda não são bem estabelecidos.^[87]

Tal óxido é um material dielétrico extremamente interessante, com aplicação potencial em revestimentos ópticos, em capacitores e em circuitos integrados de microondas. Sistemas contendo Bi_2O_3 exibem alta condutividade iônica, e têm sido utilizados como bons eletrólitos para aplicação, tanto como combustível óxido sólido quanto como sensores de oxigênio. Entretanto, sob condições de baixa pressão parcial de O_2 , a instabilidade de tais materiais tem dificultado o desenvolvimento de seu emprego.^[98]

Tabela 1.3. Dados físico-químicos relativos ao Bi_2O_3 .^[101]

T fusão (°C)	817
T ebulição (°C)	1890
ρ (g/cm ³)	8,9
$\Delta_f H^\circ$ (KJ/mol)	-573,9
$\Delta_f G^\circ$ (KJ/mol)	-493,7
S° (J/mol K)	151
C_p (J/mol K)	113,5
solubilidade	meio ácido; insolúvel em H_2O

Vogt e col.^[102] desenvolveram um microsensor de gases, baseado em um filme de óxido de níquel (referência do dispositivo), seguido de um sanduíche de 2 eletrodos de platina separados por um eletrólito sólido de Bi_2O_3 estabilizado por tungstênio.

Durante as últimas três décadas, um grande número de investigações têm sido reportadas na área da ciência e tecnologia de células de combustível óxido sólido, materiais baseados principalmente no eletrólito YSZ (ítrio e zircônio). Entretanto, por causa de problemas com a alta temperatura de operação (por volta de 1000° C), um grande esforço no desenvolvimento de eletrólitos alternativos com condutividade iônica comparável ao YSZ (temperaturas mais baixas), tem sido desenvolvido. Neste campo, os estudos com o Bi_2O_3 como alternativa, vêm se tornando cada vez mais intensos.^[103]

Materiais contendo Bi_2O_3 , promissores para aplicações optoeletrônicas, com alta não-linearidade óptica, vem sendo exaustivamente estudados. Um exemplo importante é a família de vidros de composição $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, onde o óxido de bismuto apresenta um papel importante na formação da rede vítrea e nas propriedades do material.^[100]

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

1.6. Óxido de Cério IV (CeO_2)

Usualmente, o óxido de cério é preparado pela calcinação de seus sais. Possui coloração amarelada mas, dependendo da presença e da quantidade de impurezas, pode ser rosa ou castanho.^[87]

Possui estrutura cúbica do tipo fluorita, com parâmetro de cela $a = 5,411\text{Å}$.^[104] Apresenta não-estequiometria por deficiência de oxigênio, o que torna sua condutividade iônica elevada.^[105-108] Sua condutividade eletrônica depende da pressão de oxigênio e também da temperatura.^[109] Apresenta alta estabilidade e baixa reatividade em temperaturas elevadas. Possui um alto índice de refração, além de grande capacidade de absorver radiação ultravioleta, porém suas propriedades ópticas são fortemente dependentes do método de preparação utilizado. Por causa do valor de sua constante dielétrica, que fica por volta de $4,2\text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$, tal óxido tem sido muito utilizado em estruturas metal-isolante-metal.^[110-112] Apresenta o par redox Ce^{3+}/Ce^{4+} , sendo um material de importante aplicação como catalisador.^[108,113] Alguns dados gerais sobre o CeO_2 estão apresentados na Tabela 1.4.^[101]

Tabela 1.4. Dados físico-químicos relativos ao CeO_2 .^[101]

T fusão ($^{\circ}\text{C}$)	2400
ρ (g/cm^3)	7,5
$\Delta_f H^{\circ}$ (KJ/mol)	-1088,7
$\Delta_f G^{\circ}$ (KJ/mol)	-1024,6
S° ($\text{J}/\text{mol K}$)	62,3
C_p ($\text{J}/\text{mol K}$)	61,6
solubilidade	meio ácido (diluído); insolúvel em H_2O

O óxido de cério é comumente utilizado em: polimento e descoloração de vidros; como opacificante em vidros esmaltados; em coberturas de ligas metálicas para o

aumento da resistência ao calor; em coberturas para filtros no infravermelho na prevenção de reflexão; além do uso importante em catálise de reações orgânicas.^[87]

Tal óxido é um material que tem demonstrado potencialidade em aplicações como sensor de oxigênio tipo resistivo e células sólidas de combustível óxido. Nessa área, Bellon e col.^[114] estudaram as propriedades mecânicas e eletroquímicas do sistema $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{GdO}_{1,5})_x$, um material muito promissor para o uso como eletrólito para os chamados “SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) de temperatura média”, devido à sua alta condutividade iônica à temperaturas baixas.

Condutores iônicos com base de CeO_2 também têm recebido especial atenção durante os últimos 20 anos, visando a aplicação em sensores e células de combustível. Eletrólitos sólidos baseados em CeO_2 possuem uma das menores energias de ativação observada para os condutores iônicos tipo fluorita. Duverger e col.,^[115] obtiveram e caracterizaram filmes finos de tal óxido obtidos pelo método de *flash evaporation*. O crescimento de camadas de CeO_2 para a aplicação em dispositivos de microondas foi estudado por Jacobsen e col.^[116] onde, com o auxílio de AFM, os autores conseguiram determinar a dimensão lateral dos cristalitos como sendo da ordem de 10 a 90 nm.

Ultimamente, o óxido de cério tem sido utilizado como material de empacotamento para cromatografia, na separação, por exemplo, de C_{60} e C_{70} ^[117] e ainda de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.^[118] Ainda na linha do uso do óxido em questão, podemos citar a redução de poluentes de veículos automotores^[119], na catálise de redução de SO_2 ^[120,121] e, como material para o polimento da superfície de vidros e cerâmicas, sendo melhor que o diamante para essa finalidade.^[122,123]

1.7. Óxido de Cobre II (CuO)

O óxido de cobre ocorre na natureza como o mineral tenorita (cristal triclinico) ou paramelaconita (cristais cúbicos ou tetraédricos).^[87] Semicondutor intrínseco com gap de 1,5 eV, o óxido de cobre apresenta estrutura monoclinica. Nesta estrutura cada átomo de cobre situa-se num plano formado por dois pares de oxigênio quase equidistantes.^[124-126]

Absorve luz visível até 900 nm, sendo transparente na região do infravermelho próximo, voltando a absorver no infravermelho médio por causa da forte absorção de fótons por excitação de fônons, à comprimentos de onda superiores a 25 μm .^[124] É um óxido largamente empregado na área de catálise.^[127] Alguns dados gerais do CuO são apresentados na Tabela 1.5.^[101]

Tabela 1.5 Dados físico-químicos relativos ao CuO.^[101]

T fusão ($^{\circ}\text{C}$)	1446
ρ (g/cm^3)	6,31
$\Delta_f H^{\circ}$ (KJ/mol)	-157,3
$\Delta_f G^{\circ}$ (KJ/mol)	-129,7
S° (J/mol K)	42,6
C_p (J/mol K)	42,3
solubilidade	meio ácido; insolúvel em H_2O , EtOH, éter etílico

Tal óxido possui coloração negra e é muito utilizado em pigmentos para vidros, cerâmicas, porcelanas esmaltadas. É utilizado na manufatura do Rayon, em eletrodos galvânicos, na metalurgia, como agente de polimento de vidros ópticos, na resistência à abrasão de fibras de vidro e, finalmente, em catálise.^[87]

Vários são os trabalhos que tratam da obtenção do óxido de cobre na forma de filmes por diferentes técnicas, entre elas: técnica de evaporação convencional e reativa^[128,129], sputtering^[130], método de evaporação no ambiente de plasma^[131], ablação a laser^[132], oxidação por MBE^[133], MOD^[134] etc. Um dos trabalhos descritos, especificamente o de Özer e col.^[128], trata de uma propriedade muito interessante do óxido de cobre quando obtido em atmosferas deficientes de oxigênio, o que pode levar a não-estequiometria (Cu_xO , com x variando entre 1 e 2), resultando num material eletrocromico.

Uma publicação que coloca em relevo a importância do óxido de cobre foi o publicado por Chaundhuri e col.^[135] Trata-se de uma revisão sobre cobertura de superfícies visando aplicações como célula solar. Camadas simples e multicamadas seletivas como coletores de energia solar, camadas antirefletoras para células solares e ainda janelas para edifícios são algumas das aplicações mais diretas para tais materiais.^[136]

Os trabalhos de Scherer e col.^[137] e Drobny e Pulfrey^[138], respectivamente de 1983 e 1978, mostram claramente que a aplicação do óxido de cobre vem sendo muito estudada nas últimas décadas. No primeiro caso, o trabalho trata da investigação de camadas de CuO para a aplicação em dispositivos para energia solar, e no segundo caso, na caracterização de filmes de CuO para aplicações fotovoltaicas.

Na área de catálise, o óxido de cobre, além de outros óxidos metálicos, tem sido utilizado na oxidação do polietilenoglicol. Appelman e col.^[139] discutiram em seu trabalho, a catálise do sistema Cu/CuO na reação de desidrogenação do 2-propanol a 473 K e $0,1 \cdot 10^{-1}$ Mpa. Outros trabalhos envolvendo catálise, são freqüentemente encontrados na literatura específica.^[140-143]

Uma significativa parte da literatura sobre o óxido de cobre trata da obtenção de materiais supercondutores (CuO_2).^[134,144] Marre e col.^[145], por exemplo, tratam do desenvolvimento de super redes contendo óxido de cobre, e da correlação entre sua desordem estrutural e suas propriedades de transporte. Barton & Zimmerman^[146] desenvolveram materiais supercondutores que realizam a conversão de energia DC em AC.

Como pode ser visto através destas rápidas explicações, fica respaldado o esforço na preparação e caracterização sistemática de sistemas envolvendo os óxidos de bismuto, cério e cobre com o Vidro Poroso Vycor.

Capítulo 2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais do Trabalho

Os Objetivos Gerais deste Trabalho foram centrados na proposta abrangente do Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES) – Instituto de Química – UNICAMP, que nos últimos anos dedica-se ao estudo dos mais diversos materiais hospedeiros (vidros, materiais lamelares etc.) impregnados com nanopartículas de semicondutores, procurando novos materiais com propriedades especiais e aplicações potenciais em eletrônica e fotônica. Além disto, busca materiais sensores e com aplicação em catálise, tirando partido de que muitas vezes os sólidos porosos apresentam desempenho favorecido em relação aos materiais não-porosos. Neste contexto, esta Tese procurou as melhores condições para a obtenção dos materiais nanocompósitos vidro/óxidos semicondutores.

2.2. Objetivos Específicos do Trabalho

O objetivo desta Tese foi a preparação e a caracterização de nanocompósitos de Vidro Poroso Vycor (PVG) e óxidos de Bismuto, Cério e Cobre (Bi_2O_3 , CeO_2 e CuO), preparados através da decomposição térmica (pirólise) dos precursores metalorgânicos 2-etil hexanoato de Bismuto (III), 2-etil hexanoato de Cério (III) e 2-etil hexanoato de Cobre (II), no interior dos poros da matriz hospedeira escolhida, o Vidro Poroso Vycor.

Desta maneira, procurou-se obter os óxidos de interesse na forma de nanomateriais embebidos na matriz vítrea. As etapas de decomposição térmica e as interações dos diferentes precursores com a matriz vítrea foram estudadas através de técnicas espectroscópicas, como por exemplo espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman com resolução espacial, espectroscopia Eletrônica (UV-Vis) e Ressonância Magnética Nuclear (^{29}Si -CP-MAS-RMN). As etapas de decomposição térmica dos diferentes precursores impregnados no Vidro Vycor foram acompanhadas com auxílio das técnicas espectroscopia Eletrônica (UV-Vis) e medidas térmicas (TGA e DTA). Os materiais finais obtidos, após a etapa de pirólise, foram caracterizados principalmente com o auxílio das técnicas de difração de raios-X (DRX) e ^{29}Si -CP-MAS-RMN.

Capítulo 3. Parte Experimental

3.1 Obtenção das Amostras

3.1.1 Preparação da matriz hospedeira para a impregnação

O Vidro poroso Vycor produzido pela Corning Glass Incorporated (Danville, Virginia, USA) de lote número 740611-7930 03-11-98, foi cortado numa serra Isomet-Buehler, usando água como líquido de trabalho, em placas de tamanho 1,0 X 1,0 X 0,2 cm. Posteriormente, foi feito o polimento da superfície das placas com a utilização de lixas de carbetto de silício, numa politriz Pantec DP-9U2 Panambra Struers. Antes da utilização, as placas foram tratadas com solução de HCl 2,0 mol.L⁻¹ por 30 minutos, e lavadas com acetona, novamente por 30 minutos, para a eliminação de vapores de compostos indesejáveis. A seguir, as placas foram aquecidas em forno horizontal tipo mufla Robertshaw, a 550°C, por 72 horas e armazenadas em dessecador.

3.1.2 Preparação das soluções dos precursores e das amostras de PVG+precursores

As soluções dos precursores para a impregnação no PVG foram preparadas utilizando como solventes xileno e hexano Merck (previamente destilados). Foram utilizados os seguintes precursores: 2-etil hexanoato de bismuto (III), $\text{Bi}(\text{hex})_3$, 72% em óleo mineral, 2-etil hexanoato de cério (III), $\text{Ce}(\text{hex})_3$, com 48% em excesso de ácido 2-etil hexanóico e 3% de butil carbitol, e o 2-etil hexanoato de cobre (II), $\text{Cu}(\text{hex})_2$ (sólido). Tais reagentes foram obtidos da firma Strem (USA). Utilizou-se as concentrações: 1,0, $1,0 \cdot 10^{-1}$, $1,0 \cdot 10^{-2}$, $1,0 \cdot 10^{-3}$ e $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹. O tempo de impregnação no PVG para as amostras variou de 15 a 30 minutos, sendo que esta etapa foi realizada via imersão do PVG previamente preparado como em 3.1.1, na solução do precursor na concentração desejada. A remoção do solvente foi feita via sistema de vácuo (pressão reduzida $\sim 10^{-4}$ mm de Hg). Foram preparadas também amostras com a impregnação do PVG feita nos reagentes 2-etil hexanoato de bismuto e cério puros. No caso do precursor de cobre, que é sólido, a maior concentração da solução utilizada foi a de 2,0 mol/L.

3.1.3 Preparação dos nanocompósitos de PVG+óxidos

As amostras obtidas em 3.1.2 foram submetidas à pirólise para a eliminação da parte orgânica dos precursores e conseqüente obtenção dos óxidos confinados nos poros do PVG. Tais amostras foram aquecidas em forno horizontal tipo mufla Robertshaw, nas temperaturas de 100, 200, 300, 400, 500 e 600 °C, permanecendo nessas temperaturas por 2 ou 4 horas, como será especificado no decorrer do texto. Na tentativa de se aumentar a quantidade de óxidos confinados nos poros do PVG, foram preparadas também amostras com 4 e 10 impregnações e pirólises sucessivas.

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos nos aparelhos Nicolet 520 e Bomem MB-Series, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros do precursores foram feitos em modo transmissão, em janelas de KBr, ou ainda, disperso em Nujol no caso do precursor de cobre (sólido), com 64 acumulações e resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros das amostras de PVG com os precursores e com os óxidos impregnados foram feitos com auxílio do acessório de reflectância difusa Spectratec, com 256 acumulações e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras PVG+precursores e PVG+óxidos foram trituradas e peneiradas, para um controle da distribuição do tamanho de grãos. A peneira utilizada foi a de abertura igual a 0,149 mm (100 mesh).

3.2.2 Espectroscopia Raman com resolução espacial

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000 (acoplado a um microscópio óptico), com resolução espacial de 1,5 μm , tendo como fonte de excitação um laser He-Ne emitindo em 632,8 nm. Os espectros foram obtidos com diferentes potências: 8, 4, 1.8, 0.7, 0.07 mW de acordo com o intensidade de espalhamento observada para cada região das amostras. A amostragem foi feita depositando-se sobre uma lâmina de vidro (lâmina de microscópio), amostras em pó. A faixa espectral analisada foi de 100 a 2000 cm^{-1} , com acumulações variando entre 1 a 70.

3.2.3 Espectroscopia Eletrônica (UV-Vis)

Os espectros de absorção (UV-Vis) foram obtidos em um espectrofotômetro HP 8452A, monofeixe, na região de 190 a 820 nm, com resolução de 2 nm. As medidas dos solventes e dos precursores em solução foram realizadas utilizando-se uma cubeta de quartzo, com 1 cm de caminho óptico. As medidas das amostras de PVG com os precursores impregnados foram feitas diretamente na placa de vidro (previamente polida), utilizando-se como *background* ar e/ou placa de Vycor. Foram feitas medidas (*ex-situ*) das amostras impregnadas aquecidas a 100, 200, 300, 400, 500 e 600 °C, mantidas, em cada uma das temperaturas, por duas horas.

3.2.4 Medidas Térmicas (TGA e DTA)

As medidas de análise termogravimétrica (TGA) e de análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas em um aparelho de análises térmicas Shimadzu 50WS, modelos TGA-50 e DTA-50, utilizando-se porta amostras de platina, sob fluxo de ar comprimido a 20 mL/min, com taxas de aquecimento de 5 e 10 °C/min, na faixa de temperatura entre 25 e 700 °C. O PVG e as amostras PVG+precursores foram triturados e peneirados para a realização das medidas.

3.2.5 Ressonância Magnética Nuclear (^{29}Si -CP-MAS-RMN)

Os espectros de RMN foram obtidos com amostras sólidas trituradas, no aparelho Bruker AC300/P, e também no aparelho Varian Inova, com rotação em ângulo mágico e polarização cruzada (CP-MAS), com frequência de 59,6 MHz, utilizando-se TMS como padrão interno. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

3.2.6 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X, em modo varredura, foram obtidos em um difratômetro Carl Zeiss URD-6, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), e filtro de níquel, utilizando-se voltagem de 30 kV, corrente de 20 mA e a velocidade de varredura de $0,1^\circ/3$ segundos em 2θ . Os difratogramas dos óxidos livres e das amostras com mais de uma impregnação foram realizados difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando em modo varredura com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com as seguintes condições de trabalho: voltagem 40KV, corrente 30mA, fenda divergente 1,0 mm, fenda de coleta 0,3 mm, velocidade de varredura de 1 e $0,2^\circ/\text{min}$ em 2θ e acumulação para leitura a cada 0,6 segundos.

Capítulo 4. Resultados e Discussão

As amostras comerciais de Vidro Poroso Vycor geralmente apresentam-se amareladas e opacas, devido à presença de fungos e espécies adsorvidas no interior dos poros. Por esse motivo, é necessário que seja feito o tratamento prévio para eliminar tais contaminações. Após o tratamento, o vidro apresenta-se incolor e altamente transparente, chegando a transmitir 80% da luz visível. Durante a realização do trabalho, foi necessário também que fossem tomados cuidados em relação ao armazenamento das placas de Vycor limpas, uma vez que a adsorção de espécies não desejadas no interior dos poros é muito fácil, lembrando que o PVG é comumente conhecido como *thirsty glass* (vidro sedento).^[51] Para garantir um bom resultado, as placas limpas eram acondicionadas em dessecador e 12 horas antes do uso, colocadas na mufla a 550° C, eliminando-se, assim, prováveis contaminações posteriores à limpeza.

4.1. Espectroscopia Infravermelho do PVG

Julgamos oportuno iniciar a discussão apresentando características espectrais, na região do infravermelho, para a matriz vítrea utilizada. Na Figura 4.1. estão presentes os espectros de infravermelho do PVG. No espectro (a) vemos uma ligeira assimetria na banda centrada em 3440 cm⁻¹, banda esta relativa aos estiramentos O-H (dos grupos Si-O-

H e H₂O), melhor visualizada no espectro (b), obtido com a pastilha mais concentrada. Tal assimetria foi resolvida quando medidas de infravermelho do PVG, com auxílio do acessório de reflectância difusa foram realizadas.^[147,148] No espectro (c), observa-se a presença de duas bandas situadas em 3745 e 3650 cm⁻¹. A atribuição dessas bandas é feita com base na presença de hidroxilas livres, ou seja, grupamentos Si-O-H que não estão interagindo com os vizinhos, como também hidroxilas associadas, ou seja, grupamentos Si-O-H que sofrem interações fracas com os vizinhos.^[149-151] A melhor observação destas bandas, via técnica de infravermelho com reflectância difusa, deve-se ao fato que, para estas medidas, utiliza-se o material sem diluição. Vale mencionar que, além da observação da intensificação do sinal, podemos ter acesso aos grupamentos O-H de superfície, não perturbados pela presença do KBr.

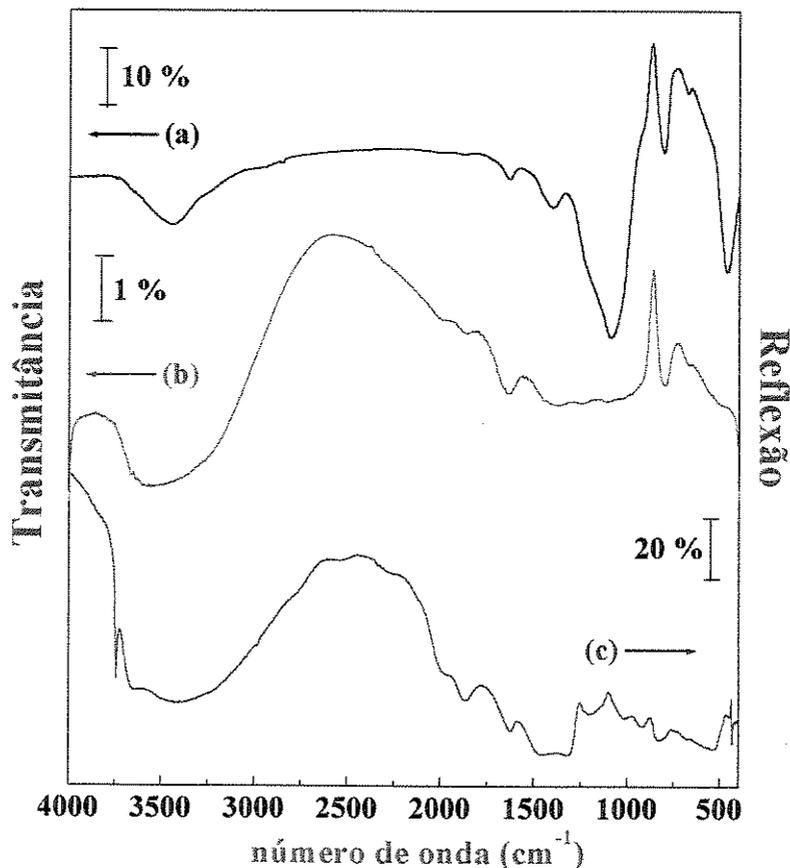


Figura 4.1. Espectros Infravermelhos do PVG: (a) transmitância (pastilha de KBr), (b) transmitância (pastilha concentrada) e (c) reflectância difusa.

Ainda em relação à Figura 4.1(a), podemos notar na região abaixo de 1500 cm^{-1} a presença de três bandas características de compostos à base de SiO_2 : uma banda larga e assimétrica, centrada em 1089 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos da ligação Si-O; uma banda em 460 cm^{-1} atribuída à deformação dos grupos Si-O-Si, e ainda uma banda estreita centrada em 800 cm^{-1} , cuja atribuição tem sido motivo de controvérsias explicadas mais adiante no texto. Notam-se ainda mais três bandas de menor intensidade, nas regiões de 1406 , 910 (ombro) e 675 cm^{-1} , relacionadas com a presença de B_2O_3 (que está de acordo com o proposto na literatura a respeito à lixiviação do material, durante a obtenção dos poros do vidro), bandas estas atribuídas aos estiramentos B-O, Si-O-B e deformação angular Si-O-B, respectivamente.^[40,148-151] As principais bandas observadas no infravermelho e as atribuições – tentativa, para o vidro poroso Vycor, estão presentes na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Número de onda e tentativas de atribuições dos espectros de infravermelho do PVG.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição - tentativa ^[40, 148-151]
3745 m	ν O-H (Si-O-H livres)
3650 f	ν O-H (Si-O-H: interação com vizinhos)
3440 m	ν O-H (H_2O)
1627 f	δ H-O-H
1406 f	ν B-O
1089 F	ν Si-O-Si
910 f	ν Si-O-B
800 m	δ Si-O-Si e/ou ν Si-O-Si (rede)
675 f	δ Si-O-B
460 F	ρ Si-O-Si

F=intensidade forte; m=intensidade média; f=intensidade fraca.

ν = estiramento; δ = deformação angular; ρ = *rocking*.

A banda presente em 800 cm^{-1} , conforme já mencionado, é motivo de algumas discordâncias na literatura com relação à sua atribuição. Alguns autores, entre eles Guiton e Pantaro^[148] atribuem tal banda à deformação angular dos átomos oxigênio vibrando no plano do triângulo formado por três átomos vizinhos de silício, porém os trabalhos de Kirk^[152] e ainda o trabalho de Handke e Mozgawa^[150] atribuem tal banda ao estiramento simétrico das espécies Si-O-Si da rede de sílica, modo vibracional esquematizado na Figura 4.2. De qualquer modo, ambas as atribuições estão aqui citadas, uma vez que não era objetivo do trabalho uma atribuição sistemática das bandas relativas à matriz utilizada.

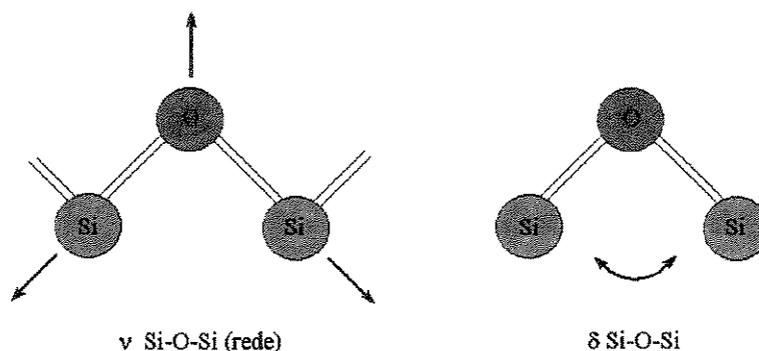


Figura 4.2. Esquema simplificado mostrando as propostas para a atribuição da vibração da sílica na região de 800 cm^{-1} .

4.2. Espectroscopia Infravermelho dos precursores

Os espectros de infravermelho do precursores utilizados neste trabalho juntamente com o do ácido 2-etil hexanóico estão apresentados no Figura 4.3. Com o auxílio destes espectros, pode-se ter uma idéia da natureza da coordenação entre o íon carboxilato e o metal, pela análise dos números de onda relativos ao estiramento C-O. Os íons carboxilatos podem apresentar vários tipos de coordenação, sendo muito difícil distinguí-los levando em consideração a atividade de suas bandas nos espectros Raman e infravermelho. Alguns autores, entre eles Deacon e Phillips^[153], têm usado a separação

dos modos de estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-O como base para a atribuição do tipo de coordenação: quando a separação entre ν_{sim} e ν_{assim} for significativamente maior que os valores característicos para compostos iônicos ($\Delta = \nu_{\text{assim}} - \nu_{\text{sim}}$), que apresenta valores próximos a 150 cm^{-1} , a coordenação que ocorre é a unidentada. Se o Δ for significativamente menor, o íon carboxilato está agindo como ligante bidentado. Valores próximos do valor para compostos iônicos estão, muitas vezes, associados à ligação em ponte. As 3 formas diferentes de coordenação do metal com o íon carboxilato são mostradas na Figura 4.4.^[153]

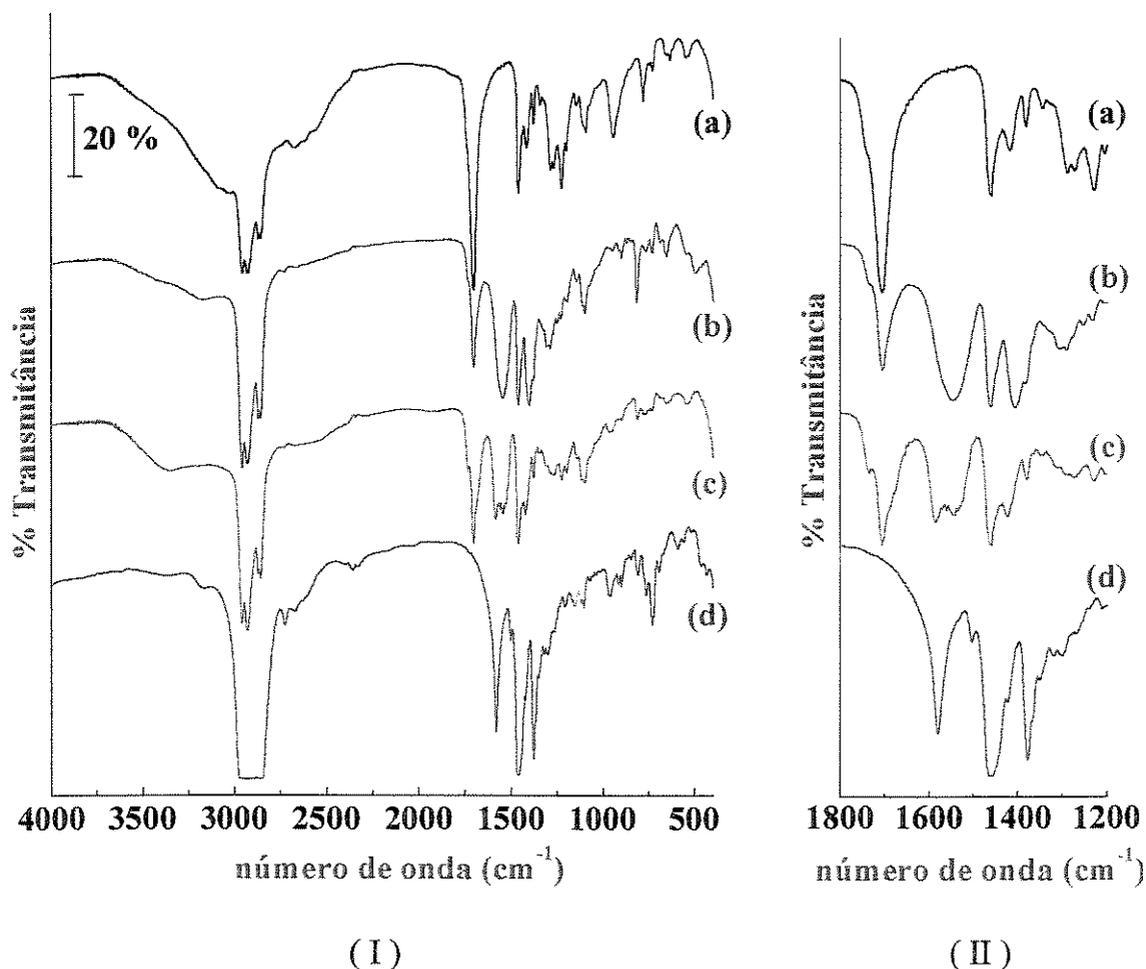


Figura 4.3. Espectros Infravermelhos dos precursores: (a) ácido 2-etil hexanóico, (b) 2-etil hexanoato de bismuto, (c) 2-etil hexanoato de cério e (d) 2-etil hexanoato de cobre (nujol), (I) na região de 4000 a 400 cm^{-1} e (II) destaque para a região entre 1800 e 1200 cm^{-1} .

Os resultados obtidos para tais espectros estão listados na Tabela 4.2, em comparação com o acetato de sódio que é um composto tipicamente iônico. Os valores de Δ encontram-se próximos aos valores característicos dos compostos iônicos, de modo que, como pela relação estequiométrica metal-carbono, a ligação em ponte está descartada, os ânions 2-etil hexanoato provavelmente estão presentes, em todos os casos, como íons majoritariamente com caráter iônico. Entretanto, em um trabalho recente, Law e Hill^[154] descrevem o precursor 2-etil hexanoato de cério como um sistema parcialmente polimérico (fato evidenciado pelo desdobramento das bandas relacionadas com ν_{assim} e ν_{sim} da ligação C-O no espectro infravermelho do precursor puro^[155]), contendo grupos carboxilatos coordenados ao metal como ligantes bidentados. Isto evidencia o fato de que o tratamento utilizado para uma proposta de interação entre o metal e os grupos carboxilatos deixa margem a mais de uma interpretação.

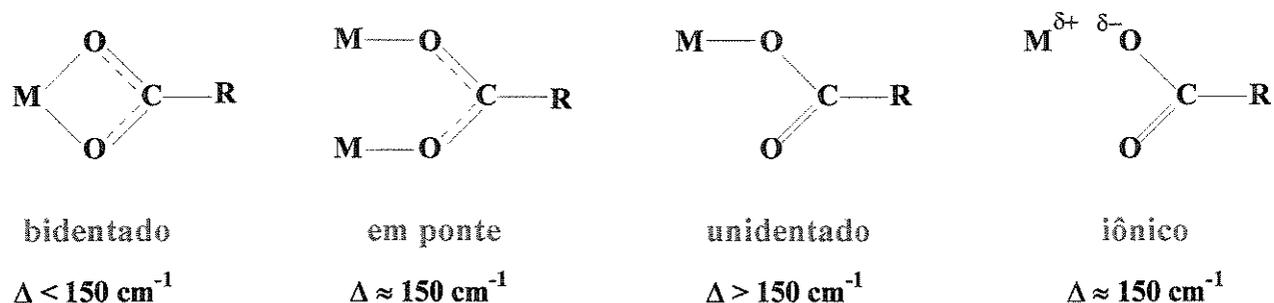


Figura 4.4. Diferentes formas possíveis de coordenação entre metal e grupos carboxilatos, e os respectivos valores da diferença ($\nu_{\text{assim}} - \nu_{\text{sim}}$).^[153]

Os precursores líquidos ainda apresentam uma banda de grupamento carbonila na região de 1706 cm^{-1} , característica deste grupo funcional não coordenado na forma de dímero, tal como no ácido 2-etil hexanóico.^[156-158] Isto deixa claro que, mesmo no caso do 2-etil hexanoato de bismuto, que não se encontra em presença de excesso de ácido em relação ao teor de metal, existe a presença de C=O livre. As bandas mais intensas nos espectros mostrados estão na região entre 2960 e 2860 cm^{-1} , são atribuídas aos

estiramentos dos grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$.^[156] Tais bandas serão importantes na caracterização dos sistemas PVG+precursores, considerando que, sendo as mais intensas, podem ser observadas, apesar da forte intensidade das bandas relativas à absorções do vidro hospedeiro.

Tabela 4.2. Números de onda observados para estiramentos simétrico e assimétrico do grupo carboxilato em derivados do ácido 2-etil hexanóico, comparados com o acetato de sódio.

Composto	$\nu_{\text{assim}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{sim}} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta (\text{cm}^{-1})$
2-etil hexanoato de bismuto	1548	1420	128
2-etil hexanoato de cério	1587	1420	167
2-etil hexanoato de cobre	1580	1422	158
acetato de sódio	1578	1414	164

4.3. Espectroscopia Infravermelho das amostras PVG+precursores antes e depois da pirólise

A impregnação dos precursores foi feita pela imersão das placas de vidro, previamente limpas, nas soluções dos precursores em separado, obtidas em xileno e hexano, com concentrações variando de 1,0, $1,0 \cdot 10^{-1}$, $1,0 \cdot 10^{-2}$, $1,0 \cdot 10^{-3}$ e $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹, ou ainda com os precursores de bismuto e cério puros, que são reagentes líquidos viscosos. No caso do cobre, que é um reagente sólido, utilizou-se também a concentração

de $2,0 \text{ molL}^{-1}$, numa tentativa de aumentar a quantidade dos precursores impregnados no interior dos poros do PVG.^[159,160]

O mecanismo aceito para a inclusão de soluções no interior dos poros do Vycor é o mecanismo de difusão.^[159] A propriedade de transporte de uma substância é sua habilidade de transferência de matéria, energia ou alguma outra propriedade específica de um lugar para outro, e nesse contexto insere-se a definição de difusão. Simplificadamente descrevendo, a difusão é a migração de matéria para um gradiente de concentração mais baixo (Figura 4.5).^[161]

Um dos mecanismos de descrição da difusão é utilizando as leis de Fick, mostradas abaixo. De acordo com Atkins^[161], J é o fluxo de difusão, ou seja, a quantidade de determinada substância que passa perpendicularmente por uma superfície de referência, durante determinado tempo. (nesse caso, a unidade usada é quantidade/cm²/segundo), x é a coordenada perpendicular à superfície, C é a concentração da substância e D é o coeficiente de difusão, dado em cm²/segundo. Quando queremos levar em conta a variação da concentração da substância, usamos a Segunda lei de Fick, que tem a mesma forma da equação de condução de calor.^[161]

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad 1^{\text{a}} \text{ Lei de Fick} \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad 2^{\text{a}} \text{ Lei de Fick} \quad (2)$$

Estas equações (1 e 2) foram aqui destacadas no sentido de mostrar de quais variáveis depende o processo de difusão. Não pretendeu-se, nesta Tese, avaliar as constantes de difusão.

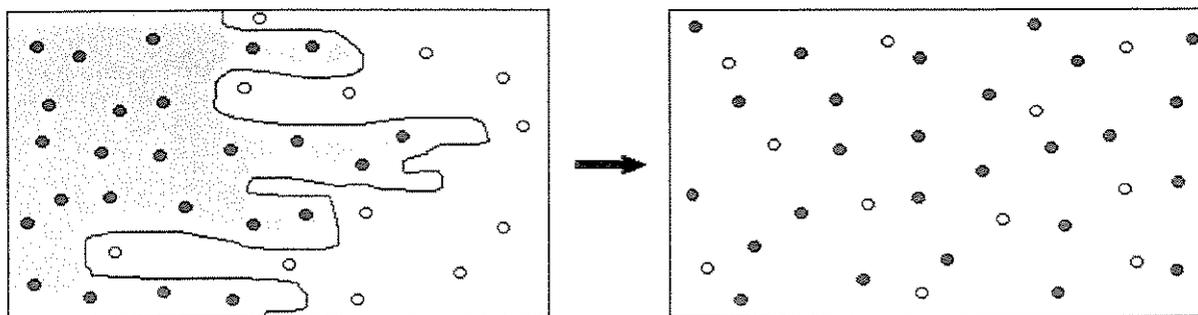


Figura 4.5. Esquema simplificado do mecanismo de difusão, no qual moléculas de uma espécie (\bullet) misturam-se com moléculas de outra espécie (\circ), dependendo do gradiente de concentração de ambas.^[161]

Os sistemas PVG + 2-etil hexanoato de bismuto, cério e cobre foram obtidos com a impregnação do precursor em solução inicialmente de xileno e posteriormente de hexano, no interior dos poros do PVG, e a placa de vidro mergulhada adquiriu a mesma coloração da solução utilizada, mesmo após a retirada do solvente.^[159,160] Notou-se que a taxa de impregnação era maior quando o solvente utilizado era o hexano, e assim, além de outro motivo discutido adiante, optou-se pelo uso do hexano para a preparação das soluções. Depois da impregnação, as placas foram lavadas em solvente puro, para garantir que o precursor ficasse apenas no interior do PVG, evitando assim a formação de um filme na superfície da placa. Foram feitos os espectros de infravermelho por reflectância difusa, das amostras obtidas. Os resultados estão apresentados nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8.

Verificamos que existe o predomínio do perfil de absorção da matriz, com duas diferenças importantes: **i)** com o aumento da concentração da solução utilizada, começam a ser observadas as bandas na região dos estiramentos dos grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$, bandas estas que apresentam a maior intensidade no espectro do precursor, como já mostrado anteriormente. Como a absorção do esqueleto $\sim\text{Si-O-Si}\sim$ é muito intensa, além da absorção na região de estiramento $-\text{O-H}$ também ter uma intensidade considerável, o resultado esperado é realmente uma aparição apenas das bandas descritas, e localizadas fora da região das absorções intensas do $\sim\text{Si-O-Si}\sim$ (banda larga centrada em 1089 cm^{-1});

ii) ocorre o desaparecimento da banda situada em 3745 cm^{-1} que, como já fora dito, é relativa ao estiramento das ligações O-H dos grupos silanóis.

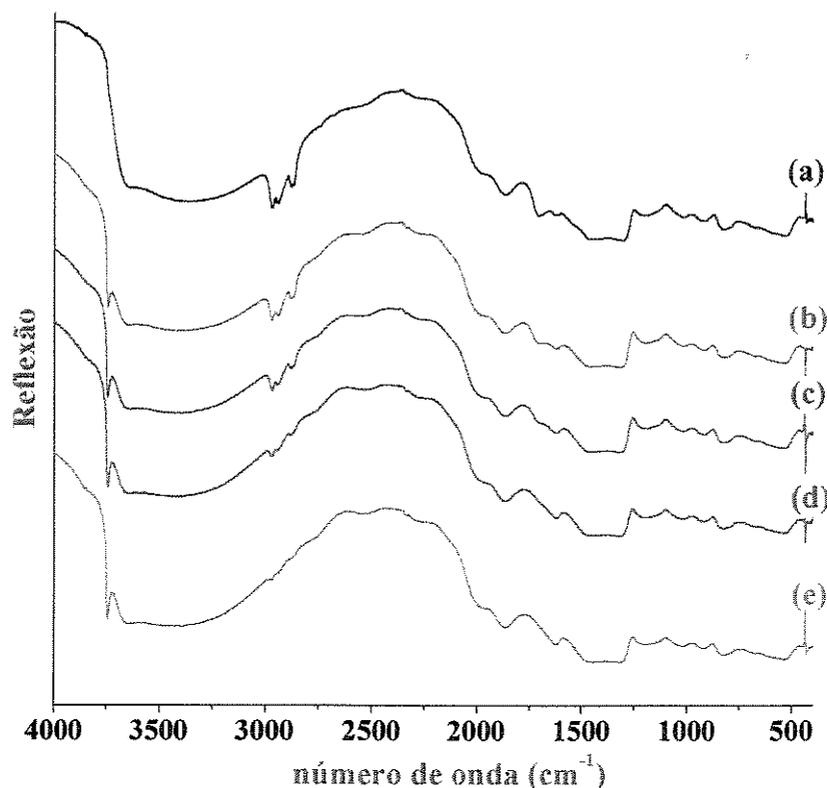


Figura 4.6. Espectros infravermelhos das amostras PVG+2-etil hexanoato de bismuto com variação na concentração da solução de impregnação: (a) 1,0; (b) $1,0 \cdot 10^{-1}$; (c) $1,0 \cdot 10^{-2}$; (d) $1,0 \cdot 10^{-3}$ e (e) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L (hexano).

Notamos que, para as medidas apresentadas nas Figuras 4.6 a 4.8, não existem grandes diferenças entre os resultados dos precursores considerando os três diferentes metais, uma vez que as bandas visíveis relativas ao precursor são devidas ao ligante orgânico, e não ao metal de cada precursor. As bandas dos 3 diferentes sistemas, que podem mostrar alguma diferenciação entre os mesmos, localizam-se na região de estiramentos simétrico e assimétrico da ligação C-O, porém são visualizadas apenas após a utilização da rotina Kubelka Munk como correção do espectro de reflectância obtido. A Figura 4.9 mostra os espectros obtidos em modo reflectância e transformados com a

rotina Kubelka Munk. Nestes casos, vemos que o valor de v_{assim} para cada uma das amostras tem uma pequena alteração, o que nos dá a indicação que a interação dos precursores com os poros da matriz pode estar ocorrendo através dos grupos carboxilatos, por ligações de hidrogênio, do mesmo modo descrito por Lee e Condrate^[157,158] para o caso da interação entre o ácido oleico e vários vidros à base de sílica. A Tabela 4.3 procura evidenciar estes resultados.

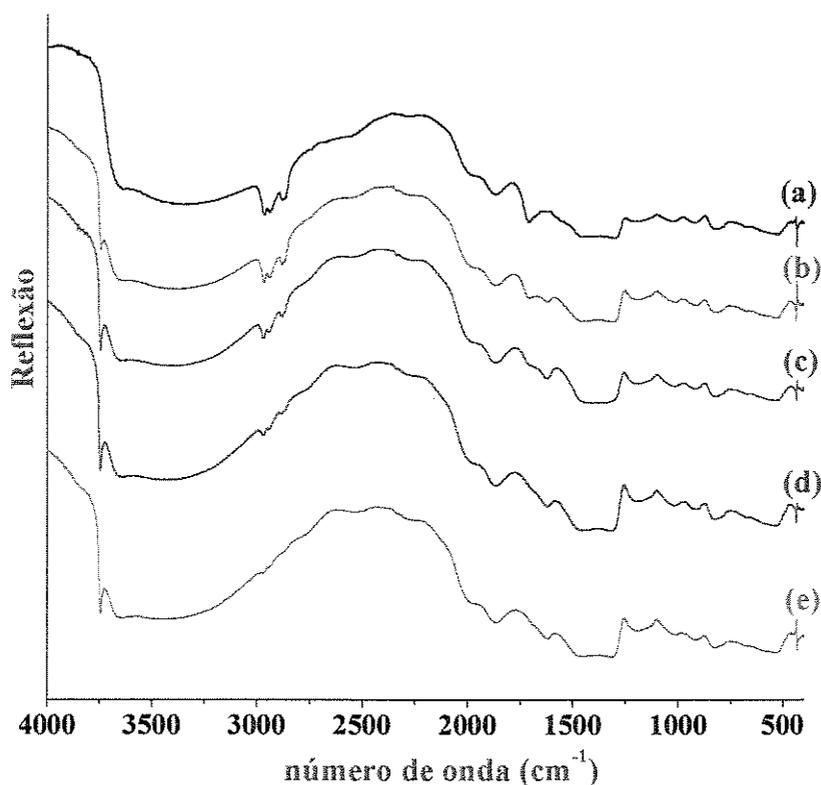


Figura 4.7. Espectros infravermelhos das amostras PVG+2-etil hexanoato de cério com variação na concentração da solução de impregnação: (a) 1,0; (b) $1,0 \cdot 10^{-1}$; (c) $1,0 \cdot 10^{-2}$; (d) $1,0 \cdot 10^{-3}$ e (e) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L (hexano).

Medidas obtidas com a amostra PVG+ácido 2-etil hexanóico em solução de hexano 1,0 mol/L mostram que tal ácido também apresenta o mesmo efeito da diminuição da banda relacionada com os grupos silanóis, sugerindo que neste caso também temos o mesmo tipo de interação.

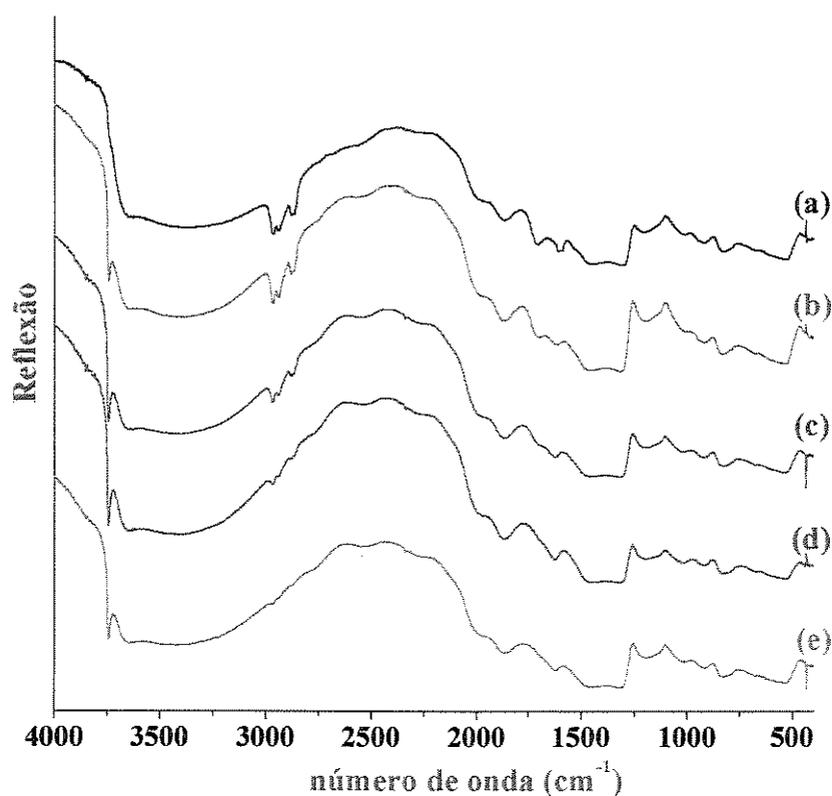


Figura 4.8. Espectros infravermelhos das amostras PVG+2-etil hexanoato de cobre com variação na concentração da solução de impregnação: (a) 1,0; (b) $1,0 \cdot 10^{-1}$; (c) $1,0 \cdot 10^{-2}$; (d) $1,0 \cdot 10^{-3}$ e (e) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L (hexano).

As amostras produzidas com as soluções de concentração 1,0 mol/L foram pirolisadas na temperatura de 600°C , durante o período de quatro horas. As medidas de reflectância difusa de tais sistemas estão presentes na Figura 4.10.

Nota-se que a interação do precursor com a superfície da matriz é, em princípio, desfeita com o tratamento térmico, uma vez que a banda em 3745 cm^{-1} volta a fazer parte do espectro para a amostra pirolisada, apesar de ter a intensidade um pouco reduzida em relação ao PVG puro (Figura 4.1). Este resultado pode ser um indicativo de que o produto obtido encontra-se confinado no interior dos poros, porém sem interações fortes com os grupos presentes na superfície. Avaliamos que o produto não foi eliminado da matriz por volatilização, através dos espectros UV-Vis, que serão discutidos mais adiante, além de

observações visuais (mudança de cor das amostras). Não temos condições de propor, nesta Tese, o tipo de interação que poderia estar ocorrendo entre o produto final da decomposição e as “paredes” dos poros, entretanto, podemos mencionar que as características da superfície dos poros, preliminarmente, voltaram à condição próxima a amostra antes da impregnação. Observa-se também o desaparecimento das bandas situadas na região de $2960\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$ atribuídas à presença dos grupos $\text{-CH}_2\text{-}$ e -CH_3 , o que indica a ocorrência da pirólise do precursor.

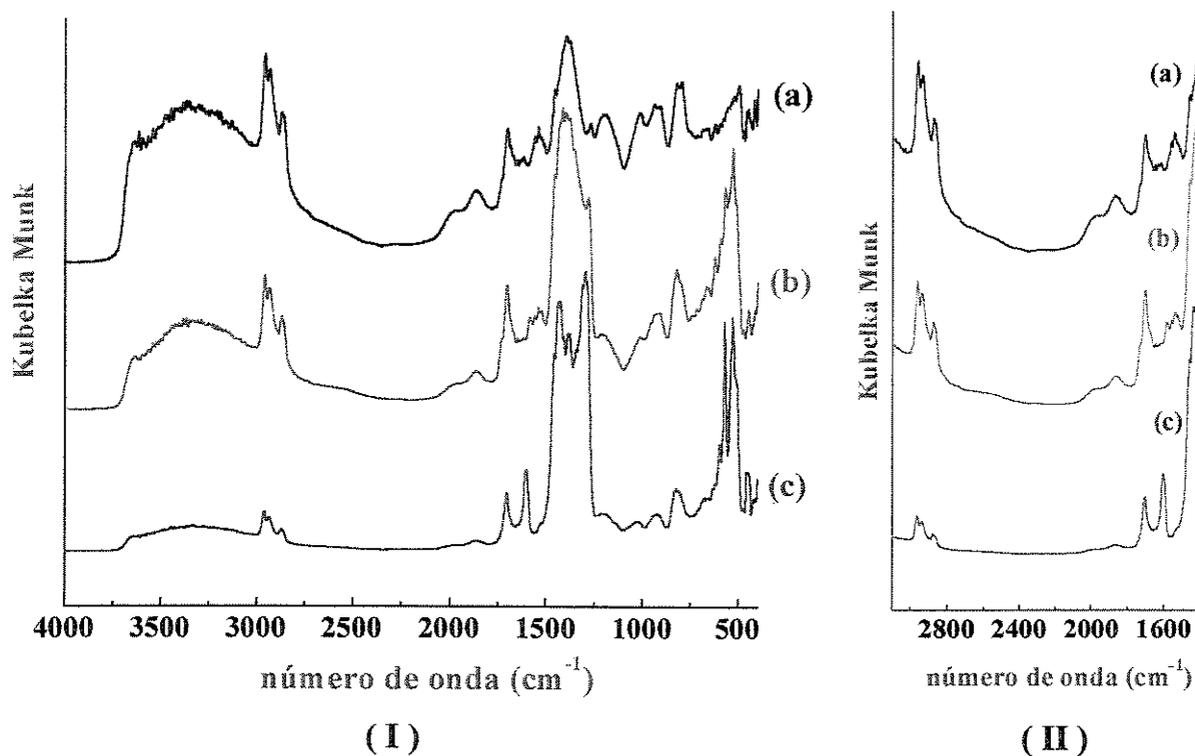


Figura 4.9. Espectros infravermelhos das amostras PVG+precursores (I) corrigidos pela rotina Kubelka Munk (a) Bismuto (b) Cério e (c) Cobre, com destaque (II) para a região entre 3100 e 1400 cm^{-1} .

Para a amostra com o precursor de cobre (Figura 4.10 (e) e (f)), além de observarmos novamente o aparecimento da banda relativa ao grupo Si-O-H sem interações com os grupos vizinhos, vemos que sua intensidade é praticamente retomada em comparação ao PVG livre.

Tabela 4.3. Números de onda para o ν_{assim} da ligação C-O, para os precursores 2-etil hexanoato de bismuto, cério e cobre livres, em comparação com os mesmos impregnados no PVG.

Composto	ν_{assim} (cm^{-1})	ν_{sim} (cm^{-1})
2-etil hexanoato de bismuto	1548	1420
2-etil hexanoato de cério	1587	1420
2-etil hexanoato de cobre	1580	1422
PVG/2-etil hexanoato de bismuto	1540 - 1560	1454
PVG/2-etil hexanoato de cério	1585 - 1541	1417
PVG/2-etil hexanoato de cobre	1603	1460

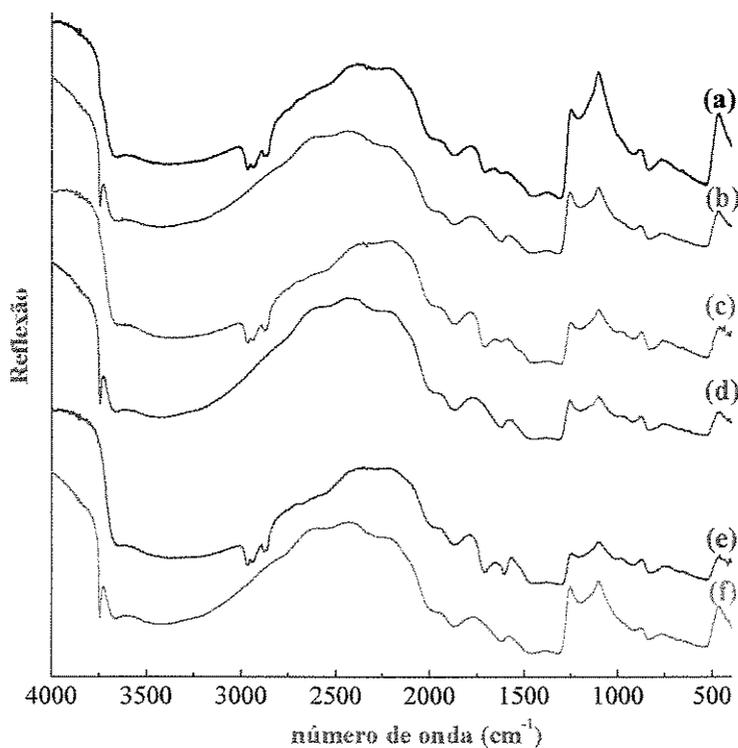


Figura 4.10. Espectros infravermelhos das amostras PVG+precursores antes e depois da pirólise: (a) PVG/bismuto, (b) PVG/bismuto 600°C – 4 horas, (c) PVG/cério, (d) PVG/cério 600°C – 4 horas, (e) PVG/cobre, (f) PVG/cobre 600°C – 4 horas.

4.4. Espectroscopia Raman

Apesar da literatura reportar um grande número de trabalhos envolvendo estudos de espectroscopia Raman para vidros silicatos, sua interpretação, ainda hoje, permanece controversa. As bandas pouco intensas em 125 e 182 cm^{-1} no espectro da Figura 4.11 são observadas não só para o PVG mas também para a sílica gel.^[162-163] As bandas encontradas e as tentativas de atribuição para este espectro estão sumarizadas na Tabela 4.4.

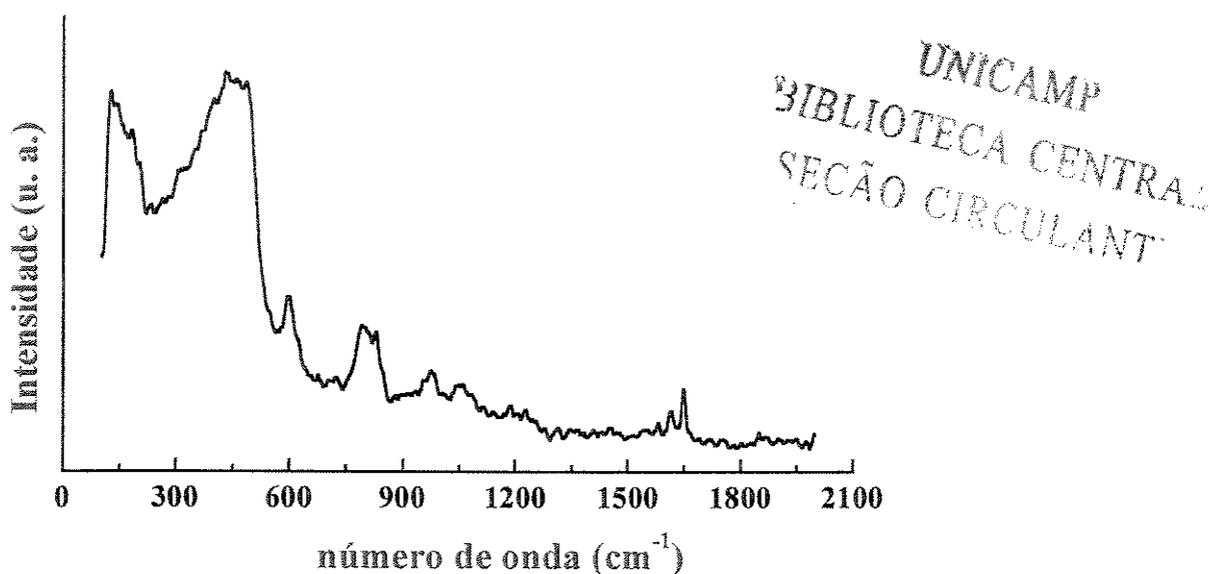


Figura 4.11. Espectro Raman do Vidro Poroso Vycor.

Os espectros Raman das amostras PVG + 2-etil hexanoato de bismuto, cério e cobre, com impregnações feita no precursor puro para bismuto e cério (que são reagentes líquidos) e com a maior concentração de solução conseguida para o precursor de cobre (2,0 mol/L) estão presentes na Figura 4.12. Apenas amostras obtidas nestas concentrações tiveram sinais mais definidos. A presença de grandes variações na linha de base foram consideradas como devidas à competição entre o efeito Raman e a fluorescência. Tal explicação está baseada no fato de que a fluorescência (sinal) é cerca de 10^4 vezes mais

intensa que o efeito Raman. É bem conhecido que em sistemas onde temos a presença de fluorescência, o espectro Raman é fortemente prejudicado.^[165] Nas amostras de PVG contendo os precursores, podem ser observadas bandas com alguma definição em: 189 cm^{-1} , aproximadamente 440, 832 e 1050 cm^{-1} e na região de 1580-1660 cm^{-1} . Todas estas bandas correspondem à vibrações que podem ser atribuídas ao PVG. A não observação de bandas (na região estudada) relativas aos precursores poderia ser explicada pelo fato do espalhamento do vidro poroso ser muito intenso nessa região. Poder-se-ia tirar partido do aumento da potência do laser como uma tentativa de melhorar os espectros (cério), entretanto, potências mais altas que as usadas acabaram por decompor as amostras.

Tabela 4.4. Números de onda e tentativas de atribuição dos espectros Raman do PVG e das amostras incorporadas com o precursor de Cério e de Cobre.

Número de onda (cm^{-1})	PVG ^[162-164]
435F	ρ Si-O-Si
486F	ν Si-O-H
600m	δ Si-O-B
795m	δ Si-O-Si
975f	ν Si-O-B
1058f	ν Si-O-Si

F=intensidade forte; m=intensidade média; f=intensidade fraca.

ν = estiramento; δ = deformação angular; ρ = *rocking*.

Na Figura 4.13 são apresentados os espectros Raman das mesmas amostras anteriormente descritas, pirolisadas por 4 horas. Neste caso, temos um espectro normal sem a presença da fluorescência. Quando isto ocorre o fato é explicado pela eliminação das espécies responsáveis pela fluorescência através do tratamento térmico.

Uma análise cuidadosa do espectro mostra que não há o aparecimento de bandas novas que pudessem ser atribuídas aos produtos de decomposição dos precursores

hexanoatos. Os espectros são muito similares e as pequenas diferenças na posição das bandas, estão ligadas à questão de resolução ou mesmo de pequenas diferenças entre as amostras comerciais de PVG.

Neste caso, a não observação de eventuais bandas à esperada formação dos óxidos correspondentes, mesmo tirando partido da resolução espacial, pode estar associada ao fato de que: i) o espectro do PVG domina totalmente o espalhamento Raman, inclusive apresentando bandas largas na região onde poderiam ser esperados os modos vibracionais devidos à formação de ligações M-O ($400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) e ii) a quantidade de óxido formado ser muito pequena, além disso, estar protegida nas cavidades, podendo não ser espalhada pela radiação laser. Vale lembrar que a técnica Raman é uma técnica de espalhamento e não de transmissão, o que faz com que sua resolução em profundidade seja muito pequena para uma incidência de 90° .^[165]

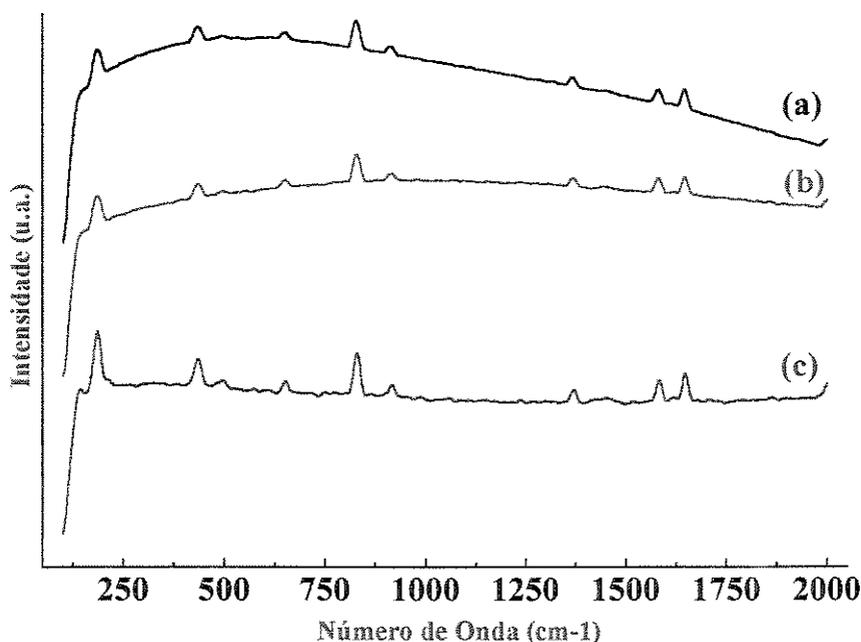


Figura 4.12. Espectros Raman das amostras PVG+precursores: (a) bismuto (precursor puro); (b) cério (precursor puro) e (c) cobre (solução de impregnação de 2,0 mol/L) (hexano).

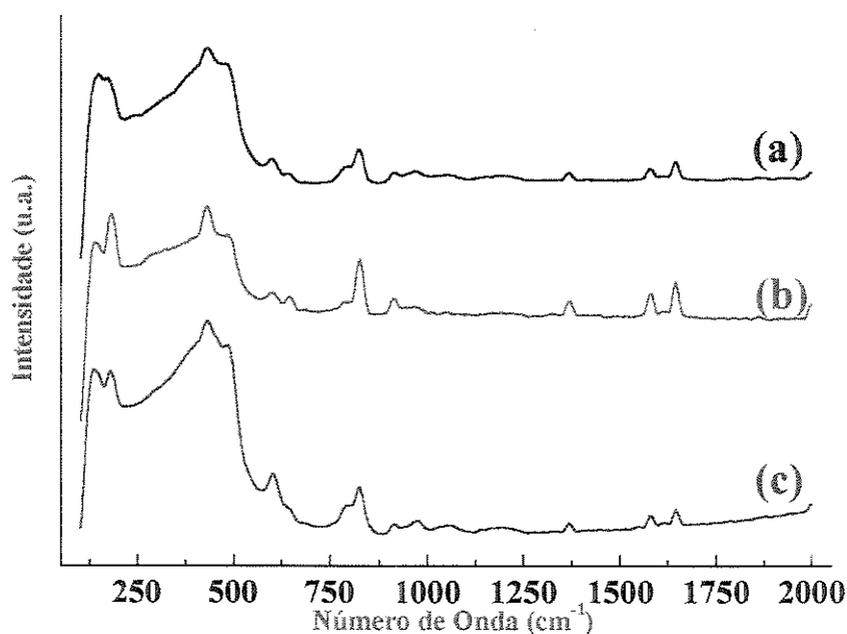


Figura 4.13. Espectros Raman das amostras pirolisadas (a) bismuto (precursor puro); (b) cério (precursor puro) e (c) cobre (solução de impregnação de 2,0 mol/L)

4.5. Espectroscopia UV-Vis

No início desta Tese, o solvente escolhido para a impregnação foi o xileno porém, através de medidas dos espectros de absorção UV-Vis, ficou claro que tal solvente não era efetivamente retirado dos poros via pressão reduzida, apesar de ser um excelente solvente quando usado para a produção de filmes dos precursores. Tal fato indicava uma possível interação do xileno com os poros do PVG, tal qual o benzeno, e uma possível diminuição dos sítios ativos.^[166] Um outro problema que este fato poderia vir a causar era a sobra de resíduos de carbono, depois da pirólise, o que poderia ser visto como um contaminante em tais amostras. Sendo assim, optou-se pela mudança do solvente da solução de impregnação para hexano. Os espectros de absorção na região de 180 – 850 nm do PVG, PVG+hexano, PVG+xileno e do xileno livre, estão presentes na Figura 4.14, juntamente com as bandas encontradas, listadas na Tabela 4.5.

No espectro do Vycor notamos a presença de 2 bandas e um pequeno ombro presentes em 208, 226 e 270 nm, típicos da presença de cadeias $\sim\text{Si-O-Si}\sim$. O espectro do xileno mostra uma banda em 286 nm que pode ser atribuída à transições $\pi\rightarrow\pi^*$, tal qual o tolueno.^[167] Nas medidas apresentadas na Figura 4.14, nota-se que ambos os solventes, o hexano e o xileno, modificam o perfil das bandas do PVG, aparentemente diminuindo significativamente sua intensidade. Este efeito também poderia estar relacionado, porém em menor escala, com o grau de polimento da placa utilizada. Além desse, outro problema que pode estar afetando as medidas é a falta de homogeneidade na superfície, decorrente do método de obtenção da matriz. Considerando todos estes aspectos, a diferença entre a intensidade e o perfil da curva é importante e mostra que, aparentemente no caso do hexano a perturbação é menor. Adicionalmente é importante destacar que a intensidade da banda em 287 nm, presente no espectro do xileno puro, e do mesmo incorporado no PVG, acaba “mascarando” observações que poderiam ser atribuídas aos precursores (que também apresentam bandas nessa região). A mudança de solvente, portanto, pode ser considerada como uma melhor opção.

A hipótese de que a concentração da solução poderia decrescer com o aumento do tempo de imersão do PVG durante a impregnação, dentro de uma perspectiva de acompanhamento, foi descartada considerando os espectros de absorção UV-Vis. Os valores de absorbância das soluções não variaram durante as medidas realizadas no momento da introdução do PVG na cubeta de medida e após 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos, sendo este último o tempo máximo utilizado em tais impregnações. O tempo de impregnação foi escolhido após testes feitos através da quebra das placas de vidro tratadas em diferentes tempos de impregnação e verificação visual da profundidade da impregnação.

Outras medidas também foram realizadas, como por exemplo, medidas das amostras com variação na concentração de solução. Conforme esperado, a diferença entre tais amostras reside apenas na diferença do valor em absorbância: amostra mais concentrada, maior valor em absorbância, resultado idêntico para os três precursores utilizados nesta Tese.

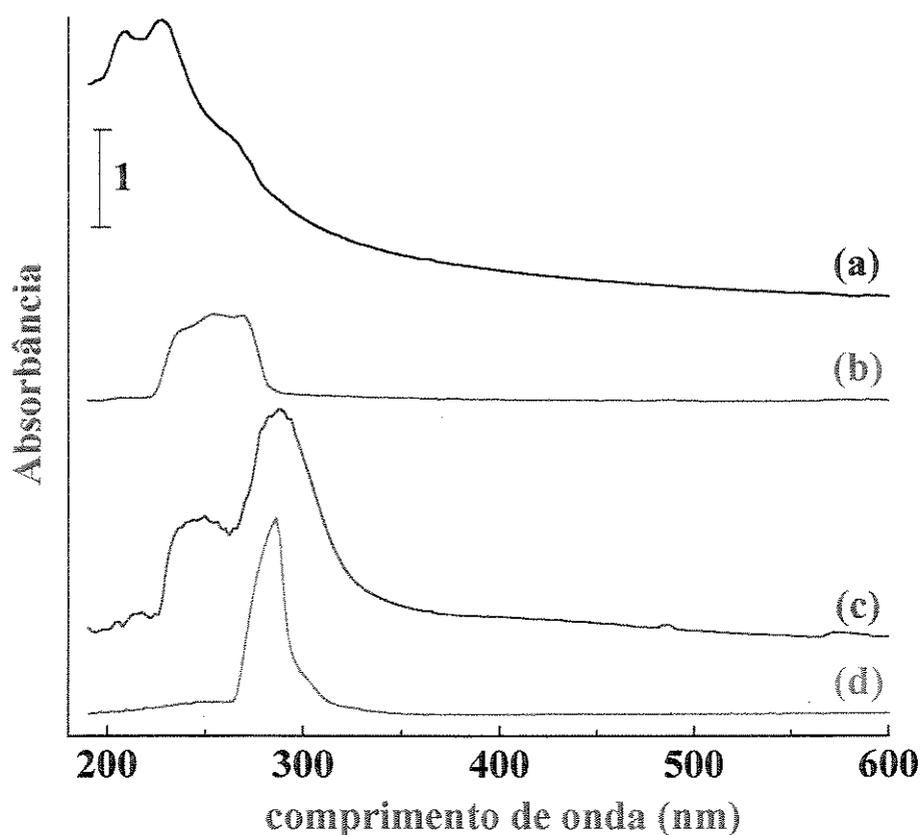


Figura 4.14. Espectros UV-Vis do PVG: (a) PVG puro; (b) PVG+hexano; (c) PVG+xileno; (d) xileno.

Tabela 4.5. Valores em nm para os espectros UV-Vis do PVG, PVG+hexano, PVG+xileno e xileno.

Amostra	λ (nm)
PVG	208, 228 e 270
PVG+hexano	236, 254 e 270
PVG+xileno	248 e 288
Xileno	286

Foi feita uma rampa de aquecimento com o PVG, para que os dados pudessem ser confrontados com os obtidos para tratamentos térmicos sucessivos das amostras incorporadas. O planejamento feito para as medidas foi o seguinte: aquecimento da temperatura ambiente a 100°C, permanecendo nessa temperatura por 2 horas, quando a amostra foi retirada para a medida. Novo tratamento térmico foi utilizado onde a amostra foi aquecida de 100 a 200°C, permanecendo nessa temperatura também por 2 horas, e novamente a amostra foi retirada para a obtenção da medida. Esse procedimento foi repetido até 600°C. Os resultados destes experimentos estão apresentados na Figura 4.15. Os espectros obtidos para o PVG tratado em diferentes temperaturas mostraram uma pequena variação da intensidade da banda em 230 nm, mostrando que mesmo um aquecimento à temperaturas menores que 1000°C, que, a princípio, não deveriam afetar de maneira detectável a estrutura do vidro, acabam causando algum tipo de modificação.

O mesmo tratamento anteriormente descrito para o PVG puro foi realizado para cada uma das amostras com os precursores, visando monitorar a etapa de pirólise. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.16 a 4.18.

Como pode ser visto na Figura 4.16 (amostras com o precursor de bismuto), para o aquecimento a 100°C já pode ser observada uma pequena variação no espectro de absorção. O ombro observado por volta de 282 nm para o material na temperatura ambiente, praticamente desaparece, de modo que o espectro é constituído de 2 bandas em 246 e 300 nm. O sinal em 246 nm também desaparece com o aquecimento. As variações mais importantes, porém, ocorrem para as temperaturas de 300 e 400°C, respectivamente Figuras 4.15 (d) e 4.15 (e). Nestes casos temos a formação de uma banda larga e mal resolvida, cuja intensidade somente atinge o valor de zero (linha de base) para comprimentos de onda da ordem de 700 nm, contrariamente a todos os outros casos, onde ao redor de 380 nm tem-se o mínimo de absorbância. Os espectros na temperatura de 500 e 600°C são muito semelhantes, apresentando 2 picos situados ao redor de 266 e 300 nm. Se verificarmos o espectro do PVG aquecido a 600°C (Figura 4.15g), vemos que é muito diferente daquele da Figura 4.15(g), o que sugere que o produto de decomposição não-volátil permanece no interior dos poros.

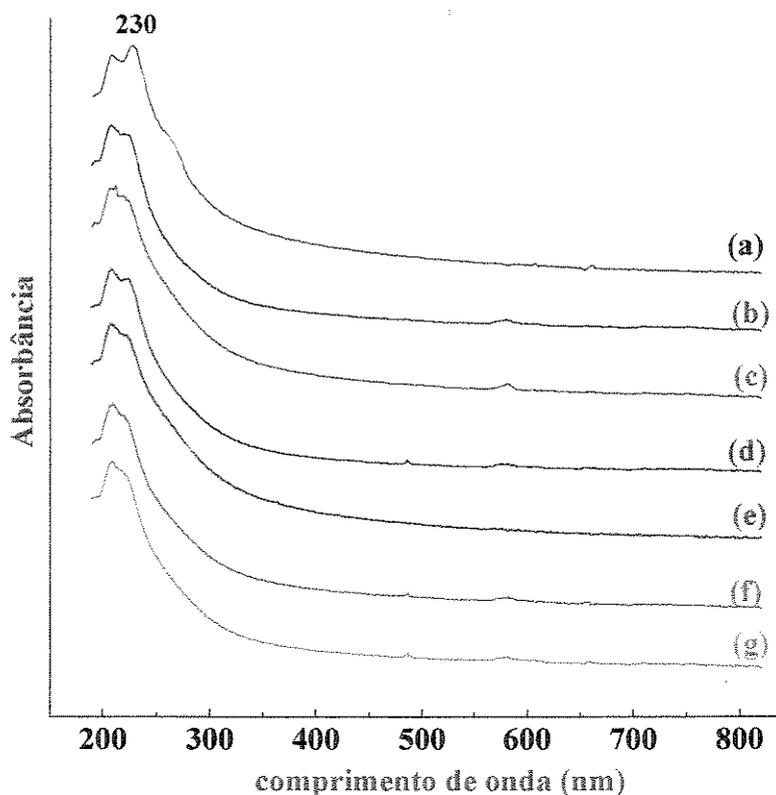


Figura 4.15. Espectros UV-Vis do PVG aquecido nas seguintes temperaturas: (a) temperatura ambiente, (b) 100, (c) 200, (d) 300, (e) 400, (f) 500 e (g) 600°C.

Os espectros UV-Vis para as amostras PVG+precursor de cério são apresentados na Figura 4.17. A análise desta Figura mostra que, contrariamente ao PVG+precursor de bismuto, o aquecimento por 2 horas na temperatura de 100°C altera profundamente o espectro. Das 3 bandas situadas em 246, 286 (ombro) e 312 nm, a de menor energia, em princípio, desloca-se para 316 nm, sendo ainda observada uma nova banda ao redor de 376 nm. Aparentemente, esta nova banda apresenta um *red-shift* para aproximadamente 400 nm, para a temperatura de 400°C. Um perfil de uma larga absorção mantém-se para as temperaturas de 400 e 500°C, sendo que a 600°C, continuamos ainda com uma banda larga, apresentando três picos em aproximadamente 266, 320 e 366 nm.

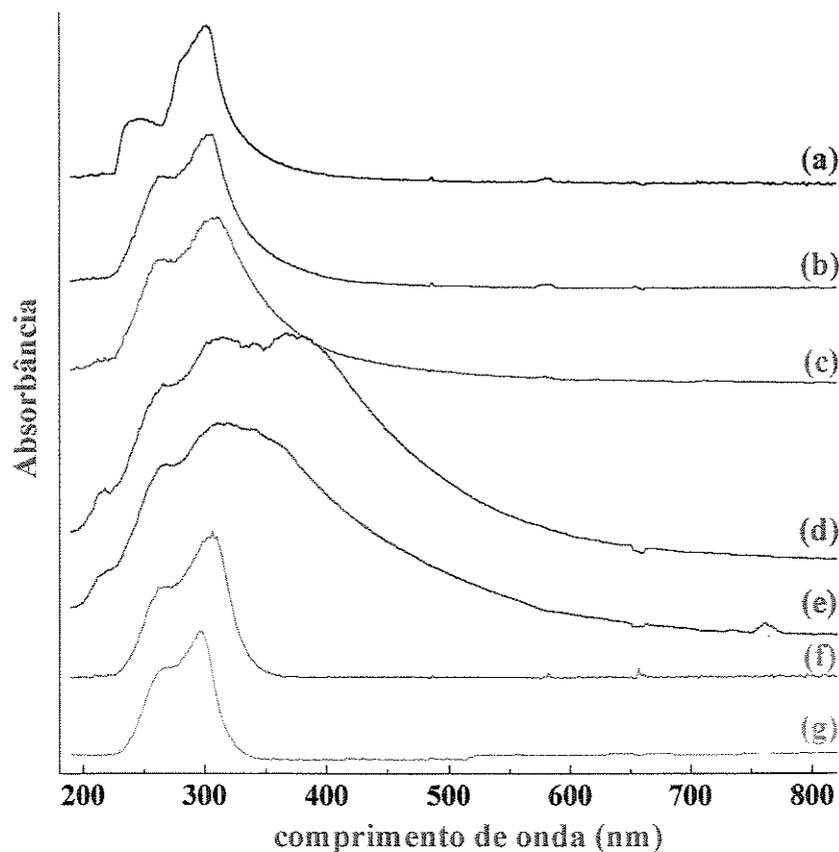


Figura 4.16. Espectros UV-Vis da amostra PVG+precursor de bismuto 1,0 mol/L aquecida nas seguintes temperaturas: (a) temperatura ambiente; (b) 100°C; (c) 200°C; (d) 300°C; (e) 400°C; (f) 500°C; (g) 600°C.

Também no caso do cério observamos uma grande variação na linha de base (mínimo de absorbância). Somente para a amostra na temperatura ambiente e aquela tratada a 600°C a linha de base está no zero a aproximadamente 450 nm. Observam-se também para estas duas últimas condições citadas, que os espectros são muito diferentes do apresentado na Figura 4.17 (f) e 4.517 (g) que, também neste caso, sugere que o produto final está contido no interior dos poros.

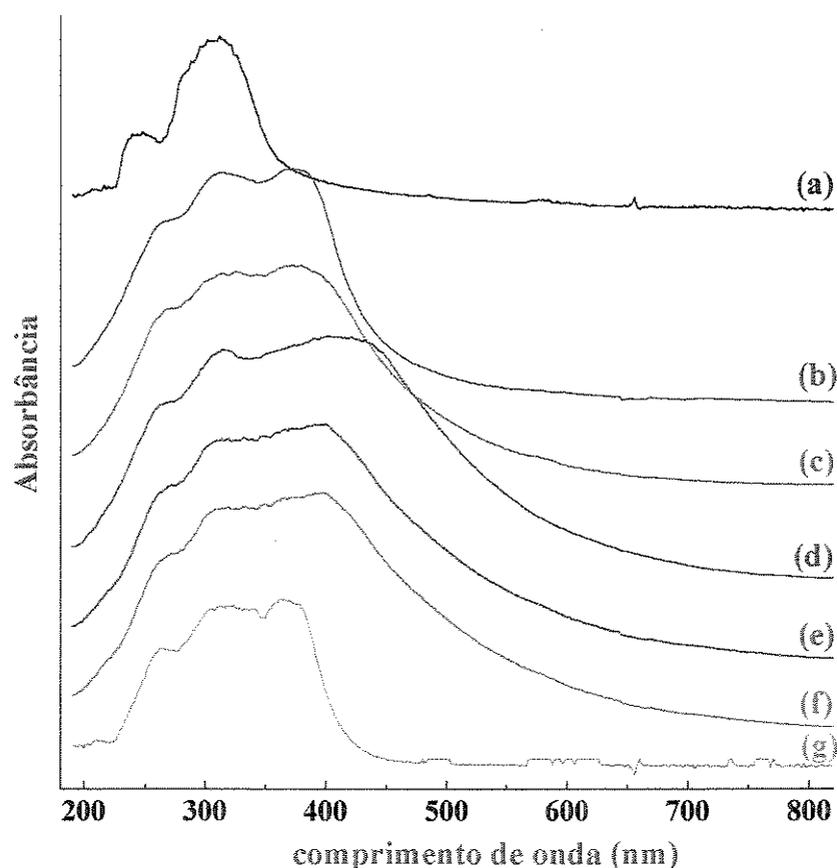


Figura 4.17. Espectros UV-Vis da amostra PVG+precursor de cério 1,0 mol/L aquecida nas seguintes temperaturas: (a) temperatura ambiente; (b) 100°C; (c) 200°C; (d) 300°C; (e) 400°C; (f) 500°C; (g) 600°C.

Para o caso do PVG+precursor de cobre (Figura 4.18) observamos que a banda larga em aproximadamente 696 nm apresenta uma notável diminuição de intensidade mesmo para um aquecimento a 100°C por 2 horas, o mesmo acontecendo para a banda situada em 244 nm. Na temperatura de 200°C, praticamente não se observa mais a banda em 696 nm, e o espectro é caracterizado por um alargamento das bandas, sendo que a 600°C temos um espectro razoavelmente bem definido com bandas em 266 e 310 nm, e um ombro em 238 nm. O comportamento da linha de base também é bastante pronunciado nas temperaturas onde ocorrem as maiores manifestações espectrais. Também para o caso do cobre, as diferenças entre o espectro inicial e final sugerem a presença do produto final da decomposição no interior dos poros.

Os resultados destes estudos apresentados para os três sistemas podem ser assim sumarizados:

- i) em todos os casos, os espectros finais (600°C) apresentam diferenças importantes em relação aos espectros iniciais (temperatura ambiente);
- ii) Em todos os casos, a banda ao redor de 240 nm sempre desaparece, mesmo para tratamentos à temperatura de 100°C;
- iii) a região de 200-500 nm mostrou-se sensível às transformações térmicas que estão ocorrendo nos diferentes sistemas. Para o caso do cobre, a banda de menor energia sofre profunda modificação na intensidade, nas primeiras etapas do tratamento térmico.

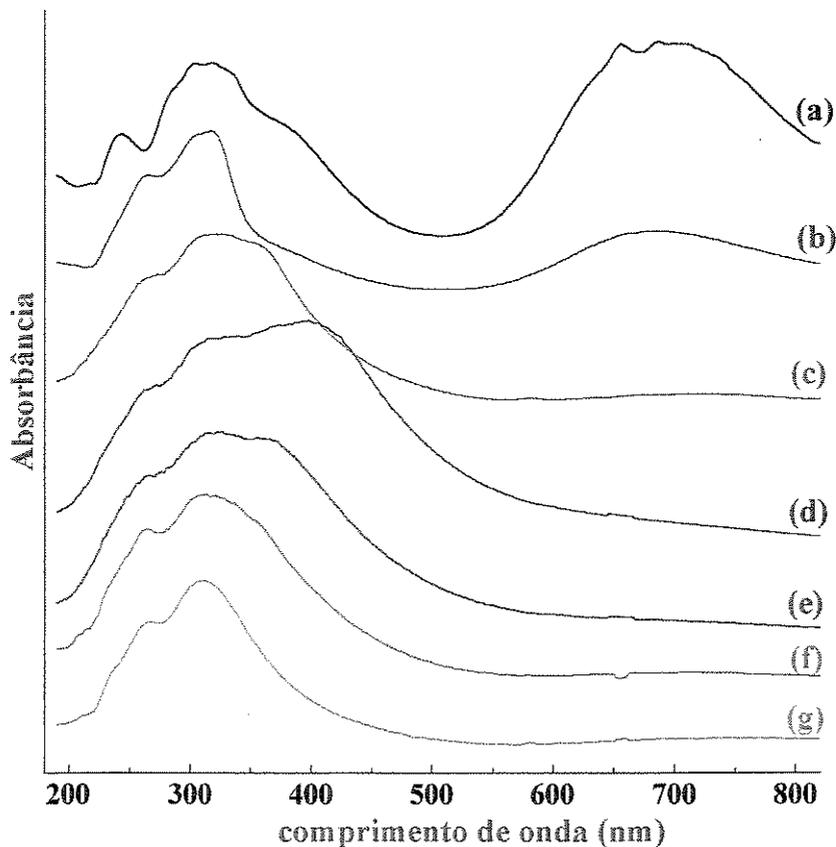


Figura 4.18. Espectros UV-Vis da amostra PVG+precursor de cobre 1,0 mol/L aquecida nas seguintes temperaturas: (a) temperatura ambiente; (b) 100°C; (c) 200°C; (d) 300°C; (e) 400°C; (f) 500°C; (g) 600°C.

A questão que poderia ser aqui levantada seria a presença ou não do material final, os óxidos dos respectivos metais, no interior dos poros. Se todo o material fosse eliminado dos poros do vidro na temperatura de 600°C , deveríamos ter um espectro semelhante ao da Figura 4.15. Nesta Figura temos os espectros UV-Vis do vidro livre, além do espectro do vidro aquecido a 600°C , para comparação. Em todos os casos estudados, não se observou a recuperação do espectro do vidro livre ou mesmo aquecido a 600°C . As colocações acima também encontram sustentação na observação visual das amostras durante o processo de tratamento térmico, onde podemos notar que a coloração das amostras obtidas difere drasticamente da coloração do PVG livre.

Para efeito de ilustração, as fotografias das amostras antes, durante e após a etapa de pirólise, e do PVG livre estão mostradas nas Figuras 4.19 a 4.22.

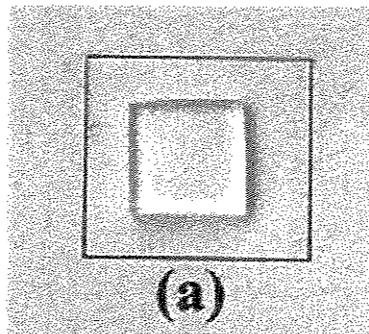


Figura 4.19. (a) Fotografia do Vidro Poroso Vycor livre.

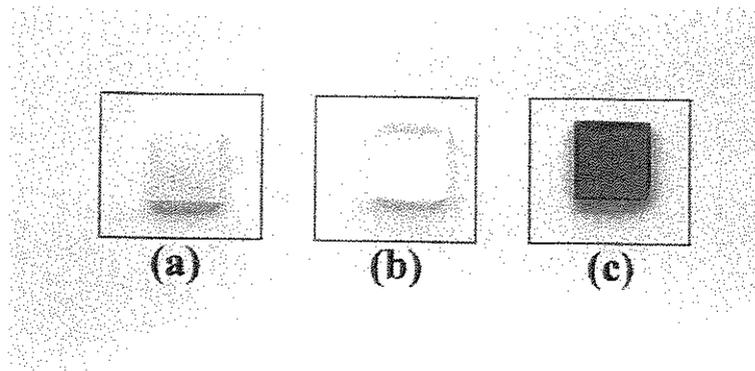


Figura 4.20. Fotografia das amostras PVG+precursores: (a) PVG+2-etil hexanoato de bismuto; (b) PVG+2-etil hexanoato de cério e (c) PVG+2-etil hexanoato de cobre.

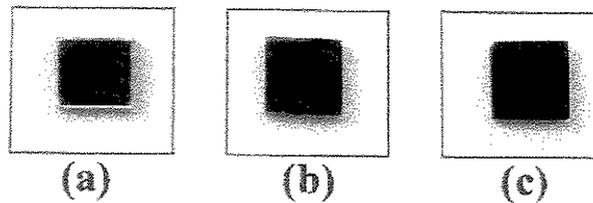


Figura 4.21. Fotografia das amostras PVG+precursores durante a etapa de pirólise – 300°C: (a) PVG+2-etil hexanoato de bismuto; (b) PVG+2-etil hexanoato de cério e (c) PVG+2-etil hexanoato de cobre.

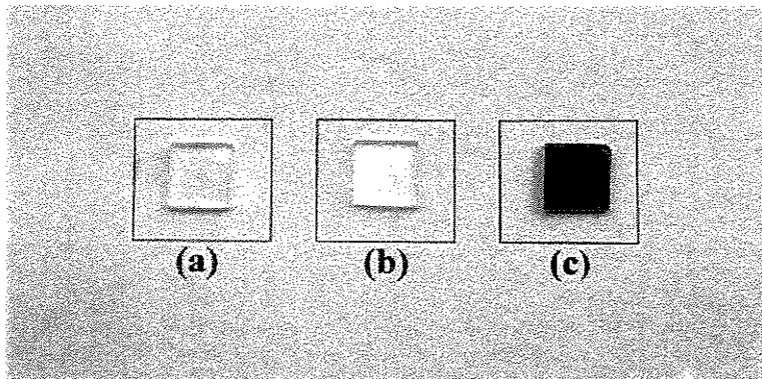


Figura 4.22. Fotografia das amostras PVG+óxidos: (a) PVG+bismuto; (b) PVG+cério e (c) PVG+cobre (600 °C, 2 horas).

4.6. Análises térmicas (TGA e DTA) dos precursores livres e das amostras

Como a etapa crítica do processo MOD é a pirólise, por ser a etapa onde se origina a microestrutura do material, é necessário ter conhecimento das faixas de temperatura onde ocorrem a evaporação do solvente, pirólise dos precursores, além de avaliar sua

volatilidade e determinar a energia de ativação do processo.^[71,74,168,169] Os experimentos de TGA foram realizados sob fluxo de ar (sintético), com taxa de aquecimento de 10° C/min. As curvas de TGA para o ácido 2-etil hexanóico e para os precursores 2-etil hexanoato de bismuto, cério e cobre estão apresentadas na Figura 4.23.

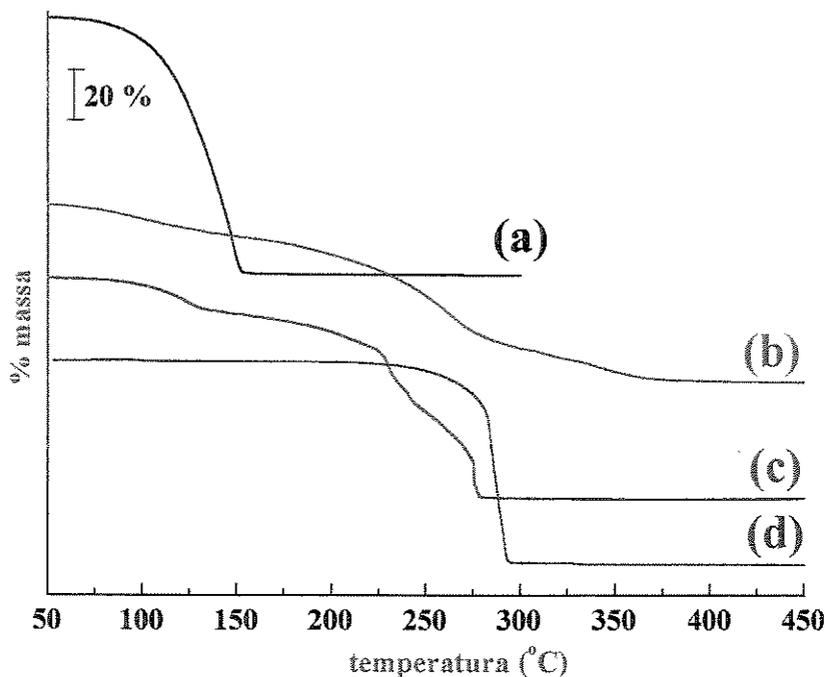


Figura 4.23. Curvas de TGA dos precursores: (a) ácido 2-etil hexanóico, (b) 2-etil hexanoato de bismuto, (c) 2-etil hexanoato de cério e (d) 2-etil hexanoato de cobre.

Na curva TG do ácido 2-etil hexanóico, vê-se claramente que a decomposição ocorre em temperatura inferior à observada para o precursor metálico e se completa sem deixar qualquer tipo de resíduo. Tal resultado é muito importante por demonstrar claramente a tendência da parte orgânica dos precursores em sofrer decomposição sem deixar resíduos de carbono. No caso das curvas de TGA para os precursores, verificou-se que a presença dos metais aumenta significativamente a estabilidade térmica, já que a temperatura de decomposição aumenta drasticamente em relação à do ácido 2-etil hexanóico.

A curva TGA do 2-etil hexanoato de bismuto possui 3 eventos de perda de massa, sendo o primeiro deles atribuído à saída do óleo mineral, uma vez que se completa antes da temperatura observada para a decomposição do ácido 2-etil hexanóico. Os dois outros eventos de perda de massa são atribuídos à decomposição do 2-etil hexanoato de bismuto propriamente dita. Por outro lado, a curva TGA do 2-etil hexanoato de cério possui 4 eventos de perda de massa, sendo que o primeiro pode ser relacionado com a perda do ácido em excesso presente no reagente comercial. A curva TGA do 2-etil hexanoato de cobre aponta para o fato de que este é um excelente precursor para MOD, uma vez que a decomposição ocorre em uma única etapa, finalizando em temperatura inferior a 300° C. Isto, porém, não exclui a utilidade dos outros precursores, uma vez que, da mesma maneira, os óxidos são obtidos com significativa economia de energia.

O referido experimento permitiu também determinar o teor de bismuto como sendo de 28,11%, considerando-se que a pirólise leva à formação de Bi_2O_3 . O valor especificado pelo fabricante é de 28%, não ocorrendo, portanto, volatilização do material durante a decomposição térmica. O mesmo ocorre no caso dos precursores de cério e de cobre, que resultaram em 12,97% de Ce, considerando-se que a pirólise leva à formação de CeO_2 , quando o valor especificado pelo fabricante é de 12%, e 17,84% de Cu, considerando-se que a pirólise leva à formação de CuO , quando o valor especificado pelo fabricante é de 18,18%. Estes resultados demonstram também a não volatilização dos precursores. Os valores de temperatura, tempo de pirólise e os produtos finais para cada um dos precursores utilizados estão sumarizados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Temperatura, tempo e produtos finais da pirólise dos precursores utilizados nesta Tese.

Precursor	Temperatura de pirólise (°C)	Tempos de pirólise (h)	Produto obtido ^[179]
2-etil hexanoato de Bismuto	360	2	Bi_2O_3
2-etil hexanoato de Cério	290	2	CeO_2
2-etil hexanoato de Cobre	300	2	CuO

Foram obtidas as curvas TGA do PVG livre e das amostras contendo diferentes concentrações das soluções de impregnação para os diferentes precursores. Estas experiências foram realizadas com a finalidade de se conhecer o comportamento de decomposição térmica dos precursores no ambiente restrito dos poros e complementar os dados obtidos nos itens precedentes. Antes de discutir os resultados, julgamos oportuno fazer alguns comentários sobre o comportamento da matriz. O PVG apresenta grande facilidade para absorver gases, vapores e água quando de seu contato com o ar.^[51,170] Por este motivo, o mesmo é armazenado em dessecador contendo dessecante, geralmente sílica-gel, para prevenir tais inconvenientes.

Após o tratamento do PVG, apresentado na parte experimental, e seu acondicionamento em dessecador durante certo tempo, experimentos mostraram que a perda de massa é da ordem de 2,0 %. Na Figura 4.24 é mostrado a curva TGA do PVG. Admite-se que a 150°C todo o material retido no seu interior tenha sido removido. As oscilações observadas para temperaturas mais altas podem ser atribuídas à uma instabilidade do experimento, motivada pela presença de poros vazios e pelo fato da medida estar sendo realizada sob fluxo de gases (ar sintético). De qualquer maneira, estas oscilações, na faixa de 150-600°C, são menores que 0,2%.

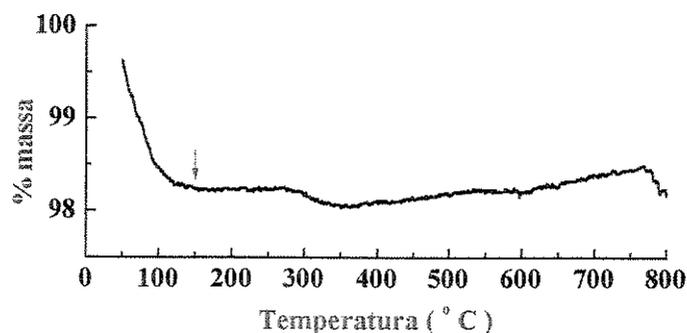


Figura 4.24. Curva de TGA do PVG.

As Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 mostram as curvas TGA para as amostras PVG+precursor de bismuto, PVG+precursor de cério e PVG+precursor de cobre,

lembrando que a matriz era tratada no dia anterior à impregnação, afim de minimizar a presença de prováveis contaminantes. Em todas as curvas fica claramente evidenciado o efeito da concentração dos precursores. Pode ser observado, ainda, que as maiores perdas de massa são observadas para as amostras impregnadas com solução 1,0 mol/L dos precursores. A Tabela 4.7 apresenta uma sumarização dos dados obtidos em termos de porcentagem total de perda para cada uma das amostras.

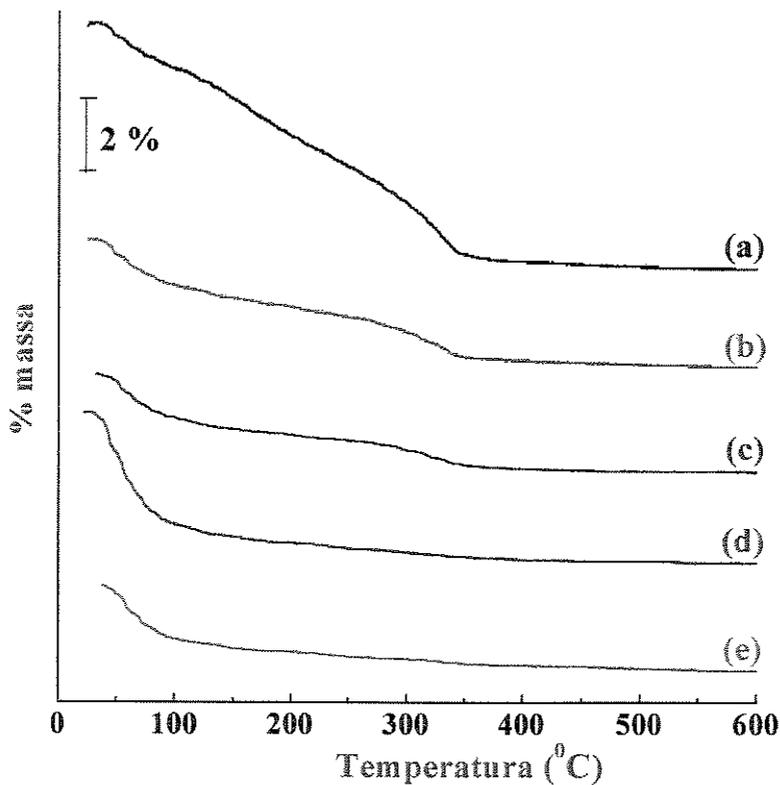


Figura 4.25. Curvas de TGA das amostras PVG+bismuto com variação na concentração da solução de impregnação: (a) 1,0; (b) $1,0 \cdot 10^{-1}$; (c) $1,0 \cdot 10^{-2}$; (d) $1,0 \cdot 10^{-3}$ e (e) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L, (uma etapa de impregnação).

Observamos na Tabela 4.7 que para as concentrações mais altas de solução do precursor ($1,0 \text{ mol/L}$ e $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$) os valores de perda de massa total para o PVG+precursor de cério é maior que para os dois outros precursores, obedecendo a seguinte ordem: $\text{Ce} > \text{Cu} > \text{Bi}$. Para concentrações menores não foi observado um

comportamento sistemático. Vale lembrar neste ponto, que a superfície do PVG não é homogênea, podendo exercer alguma influência nas medidas, principalmente quando estamos tratando de amostras mais diluídas.^[171] Observa-se ainda nas curvas TG, que não há uma definição clara dos diferentes eventos, ou seja: a saída do solvente e vapores e o início da decomposição da parte orgânica.

Em função de tais resultados, optou-se por analisar em maior detalhe as amostras tratadas com 1,0 mol/L dos precursores. Para a análise destas amostras, permitiu-se as seguintes hipóteses: i) que na temperatura de 150°C, todo eventual solvente, água e outros vapores tenham sido eliminados do sistema; ii) que a partir desta temperatura até 400°C, toda a parte orgânica teria sido decomposta e que não haveria mais perda de massa e iii) que o produto final deste processo seriam os respectivos óxidos, ou seja, Bi_2O_3 , CeO_2 e CuO . Os resultados desta análise são mostrados na Tabela 4.8.

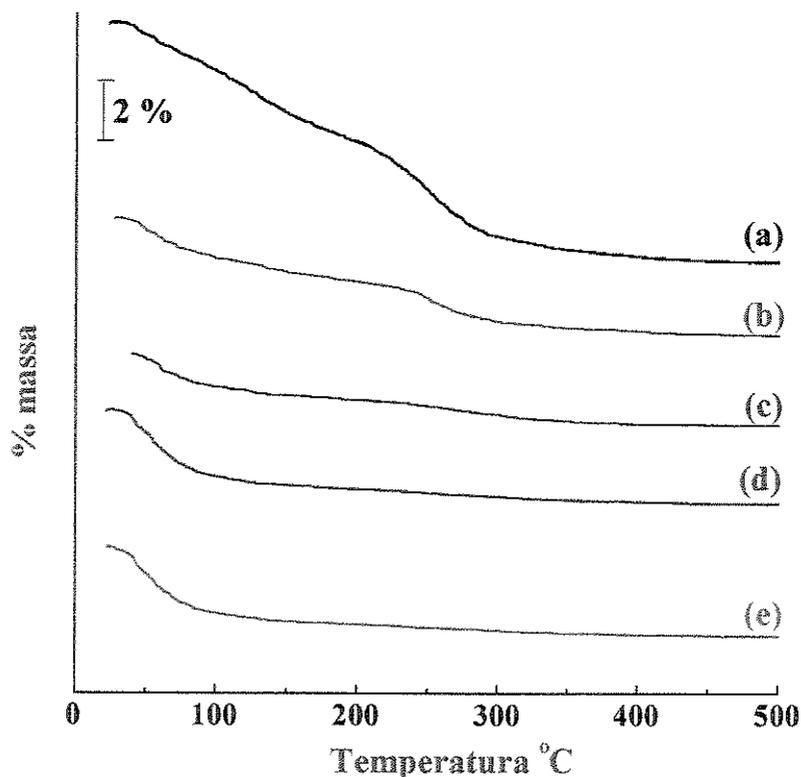


Figura 4.26. Curvas de TGA das amostras PVG+cério com variação na concentração da solução de impregnação: (a) 1,0; (b) $1,0 \cdot 10^{-1}$; (c) $1,0 \cdot 10^{-2}$; (d) $1,0 \cdot 10^{-3}$ e (e) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L (uma etapa de impregnação).

Os valores indicam que houve formação de óxidos numa faixa de 21,96 a 9,34 mg de óxido/g de amostra de PVG (Tabela 4.8), sendo obtida a seguinte ordem: Bi > Cu > Ce. Como pode ser visto, as quantidades obtidas são bastante pequenas, tendo sido realizadas outras experiências visando o aumento destes valores. Duas estratégias foram utilizadas para aumentar-se o conteúdo final. A primeira foi trabalhar com soluções mais concentradas e a segunda, repetir o processo de impregnação e pirólise mais de uma vez, consecutivamente.

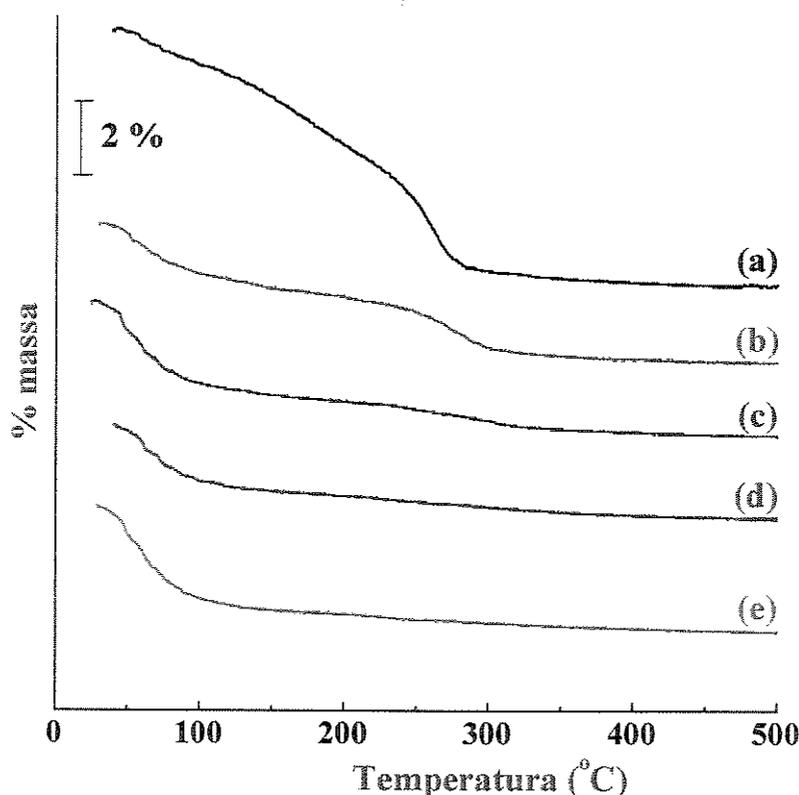


Figura 4.27. Curvas de TGA das amostras PVG+cobre com variação na concentração da solução de impregnação: (a) 1,0; (b) $1,0 \cdot 10^{-1}$; (c) $1,0 \cdot 10^{-2}$; (d) $1,0 \cdot 10^{-3}$ e (e) $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L (uma etapa de impregnação).

Uma das questões que surgiu durante a realização desta Tese e que, considerando a experiência do Grupo na obtenção de pós e filmes via processo MOD, foi se o fato de termos o precursor em ambiente confinado (poros) poderia acarretar numa retenção dos

produtos de decomposição da fase orgânica. Para isto, realizou-se experiências onde as amostras PVG+precursores foram colocadas em um aparelho de TGA com a seguinte programação: i) velocidade de aquecimento 5°C/min; ii) nas temperaturas de 100°C, 300°C (para os precursores de cério e cobre), 400°C (para o precursor de bismuto), 500°C (para Ce e Cu) e 600°C (para o Bi), as amostras foram aquecidas por 20 minutos (tratamento isotérmico).

Tabela 4.7. Porcentagem de perda de massa para as amostras com diferentes concentrações de solução de impregnação (PVG+Bi, PVG+Ce e PVG+Cu).

Concentração (mol/L)	Bi(hex) ₃	Ce(hex) ₃	Cu(hex) ₂
1,0	6,81	8,11	7,12
1,0.10 ⁻¹	3,53	3,97	3,86
1,0.10 ⁻²	2,72	2,42	3,71
1,0.10 ⁻³	4,15	3,09	2,62
1,0.10 ⁻⁴	2,35	2,98	3,53

Tabela 4.8. Porcentagem de perda de massa nas temperaturas de 150 e 400°C para as amostras PVG+Bi, PVG+Ce e PVG+Cu, solução de impregnação 1,0 mol/L.

Temperatura (°C)	Bi(hex) ₃	Ce(hex) ₃	Cu(hex) ₂
150	2,10	3,04	1,83
400	6,55	7,90	7,01
Δ(T) = 400° – 150°	4,45	4,86	5,18
m óxido (mg)/ m Vycor (g)	21,96	9,34	14,98

As curvas para as diferentes amostras são apresentadas na Figura 4.28. Pode ser observado para todas as amostras que no regime isotérmico (100°C, 20 minutos) continuamos a observar perda de massa, respectivamente 0,40%, 0,68% e 0,54% para

bismuto, cério e cobre. É importante mencionar que o regime isotérmico nas temperaturas de 300 e 400°C apresentam uma continuidade de perda de massa significativa apenas para a amostra de cério. Não há perda em regime isotérmico para as temperaturas de 500 e 600°C.

Estes resultados mostram que os poros podem exercer alguma resistência à saída dos produtos voláteis, entretanto, tal impedimento não parece ser tão significativo, uma vez que por volta de 450°C as amostras já atingiram uma quantidade de resíduos praticamente constante. Vale mencionar, ainda, que as porcentagens de perda de massa a partir do aquecimento até o fim da rampa estão muito próximas dos valores obtidos para as experiências, sem a etapa isotérmica, na temperatura de 150°C. Tal fato permite inferir que faixas de temperatura utilizadas para a estimativa das diferentes etapas de perda de massa refletem adequadamente o que ocorre no processo.

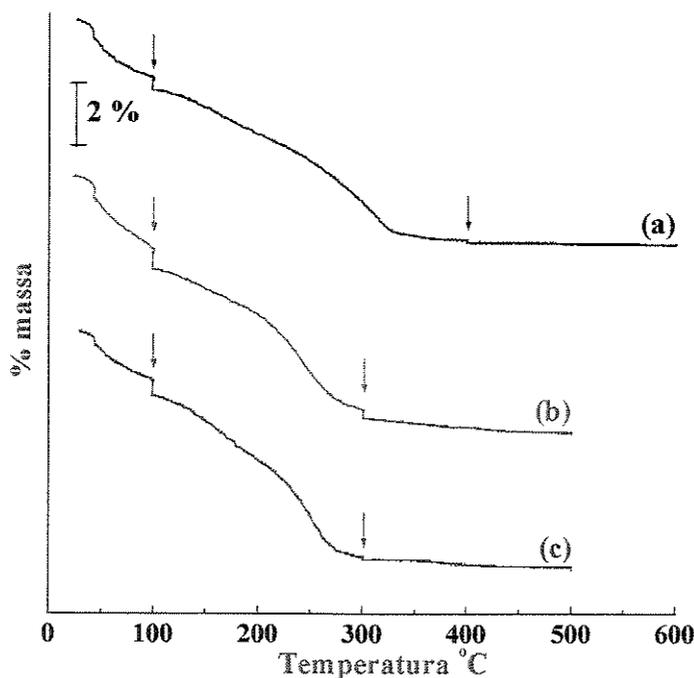


Figura 4.28. Curvas de TGA das amostras PVG+precursores, concentração da solução de impregnação 1,0 mol/L, com programação de rampa de aquecimento controlada: (a) bismuto, (b) cério e (c) cobre (as setas indicam as temperaturas onde o tratamento isotérmico foi realizado).

Na Figura 4.29 estão presentes as curvas DTA dos precursores 2-etil hexanoato de bismuto, cério e cobre. Podemos notar que o precursor de bismuto apresenta 3 eventos exotérmicos de energia, o que corrobora os dados de TGA anteriormente discutidos (início desta seção). Estes três eventos poderiam estar relacionados com a saída dos três grupos hexanoatos ligados ao metal Bismuto. Por outro lado, o precursor de cério apresenta 2 eventos relacionados com a perda dos ligantes. Adicionalmente, o Cério sofre oxidação, onde ocorre a passagem Ce^{3+} para Ce^{4+} , lembrando que o precursor 2-etil hexanoato de Cério (III) após a pirólise resulta no CeO_2 . Tanto a perda dos ligantes quanto a oxidação, neste caso, ocorrem concomitantemente. Em sendo assim, não é possível distingui-las, uma vez que inclusive podem estar ocorrendo reações laterais entre os diferentes fragmentos formados podendo estar entre vapores de CH_2 , CH_4 , HO , H_2O , C_2H_4 , CO , O_2 , CH_3OH , C_2O , C_3H_4 , CO_2 , CH_3COH ou ainda C_3H_8 como produtos voláteis da pirólise dos precursores utilizados.^[73]

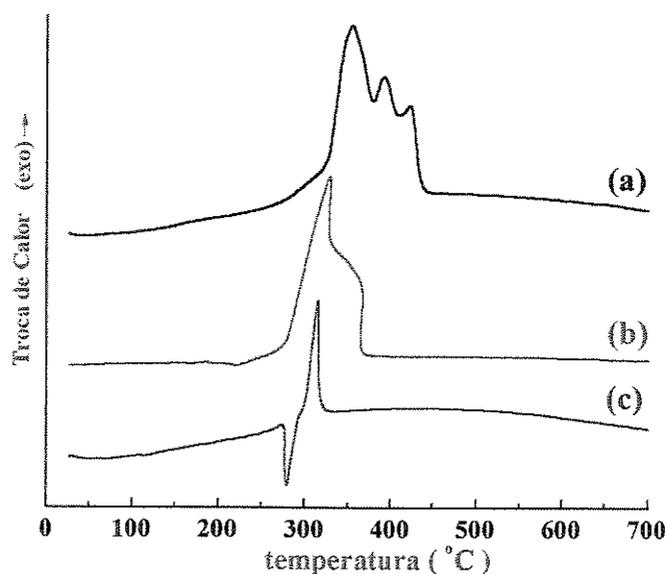


Figura 4.29. Curvas de DTA dos precursores: (a) 2-etil hexanoato de bismuto, (b) 2-etil hexanoato de cério e, (c) 2-etil hexanoato de cobre.

A curva DTA para o precursor de cobre mostra dois eventos, o primeiro endotérmico que pode ser relacionado com a fusão, e o segundo exotérmico, relacionado

com a decomposição que leva à formação do óxido. Vale lembrar que as temperaturas de decomposição dos precursores utilizados podem sofrer pequenos desvios em relação às medidas de TGA, uma vez que as medidas foram realizadas aparelhos distintos, e não simultaneamente. Pequenos desvios também podem ocorrer em função das quantidades de massa utilizadas.

Na Figura 4.30 estão presentes as mesmas medidas DTA, agora para o PVG livre (para efeito de comparação) e para as amostras PVG+precursores. Podemos notar que para as amostras impregnadas temos a decomposição dos precursores com perfis de curvas muito semelhantes. As amostras contendo Bismuto e Cobre passam a exibir um único evento exotérmico, e para a amostra contendo Cério ainda são verificados dois eventos como fora observado para o precursor puro. A diferença mais significativa entre as medidas aqui apresentadas é o efeito de alargamento dos picos. Tal efeito, em princípio, pode estar revelando a interação existente entre os precursores e o PVG, como já mencionado anteriormente. Em termos de temperaturas, também são observadas algumas variações, sobretudo para a amostra de bismuto.

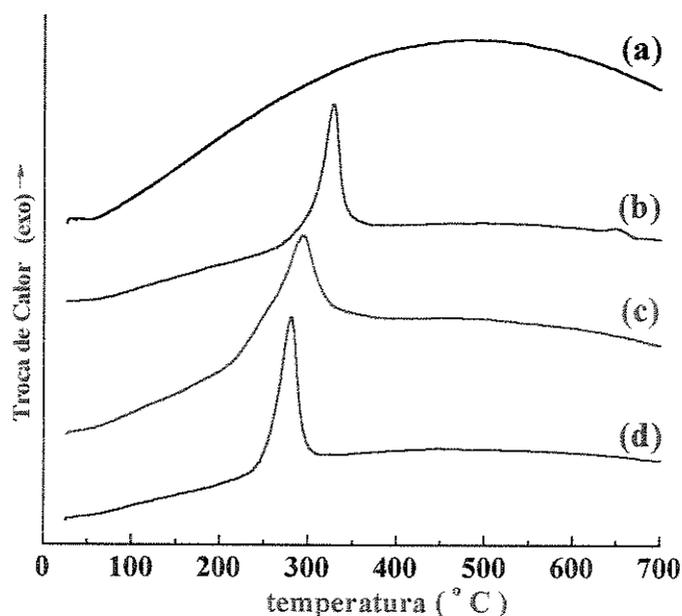


Figura 4.30. Curvas de DTA (a) do PVG e do PVG+precursores: (b) PVG+bismuto, (c) PVG+cério e, (d) PVG+cobre.

4.7. $^{29}\text{Si-CP-MAS-RMN}$

Foram estudados os espectros de $^{29}\text{Si-CP-MAS-RMN}$ para o PVG e para as amostras PVG+precursores antes e depois da etapa de pirólise. As amostras utilizadas para a realização de tais medidas foram as de concentração mais alta, ou seja, amostras obtidas com a impregnação do 2-etil hexanoato de bismuto e de cério puros, (reagentes líquidos), e no caso do reagente de cobre, a solução de maior concentração preparada (2,0 mol/L). Desta maneira, os resultados poderiam ser mais evidenciados.

É reportado na literatura uma nomenclatura específica para interpretações de espectros de RMN de sólidos contendo Si como átomo magneticamente ativo. Esta nomenclatura é comumente chamada de “Sítios Q”. Na Figura 4.31 é apresentado um esquema simplificado utilizado para tais interpretações.^[172-175]

É bem conhecido que a incorporação de certos óxidos em sílica vítrea tem efeito pronunciado no comportamento termomecânico de vidros silicatos, indicando uma despolimerização da rede de SiO_2 , podendo causar uma quebra na ponte O-Si-O, resultando em dois átomos de oxigênio *non-bridging*. Esta despolimerização pode levar a 5 microestruturas distintas, as espécies $\text{Si}^{(n)}$, também chamadas de $\text{Q}^{(n)}$, definidas na Figura 4.31. As situações $\text{Q}^{(4)}$ e $\text{Q}^{(0)}$, tem simetria pontual cúbica, resultando em deslocamentos anisotrópicos igual a zero. Em contraste, as espécies $\text{Q}^{(1)}$ e $\text{Q}^{(3)}$ possuem simetria axial, resultando em deslocamentos padrões conforme ilustrados na Figura anteriormente citada. A espécie $\text{Q}^{(2)}$ pode ser distinguida pela simetria não axial, cujo padrão de deslocamento também pode ser visto na Figura. Em casos favoráveis, as intensidades dos diferentes tipos de sítios podem permitir a sua quantificação.^[172]

Os dados apresentados na Tabela 4.9, relativos às medidas obtidas para o PVG (Figura 4.32) e para as amostras antes e depois da etapa de pirólise (Figuras 4.33 a 4.35) mostram que ocorreram modificações significativas na vizinhança dos átomos de silício com sítio do tipo $\text{S}^{(2)}$ pela interação com os hexanoatos de bismuto e cério, sendo mais pronunciada no caso do primeiro. Podemos observar nas Figuras 4.33 a 4.35, que o perfil

dos espectros de amostras contendo precursores muda em relação aquele obtido para o PVG livre.

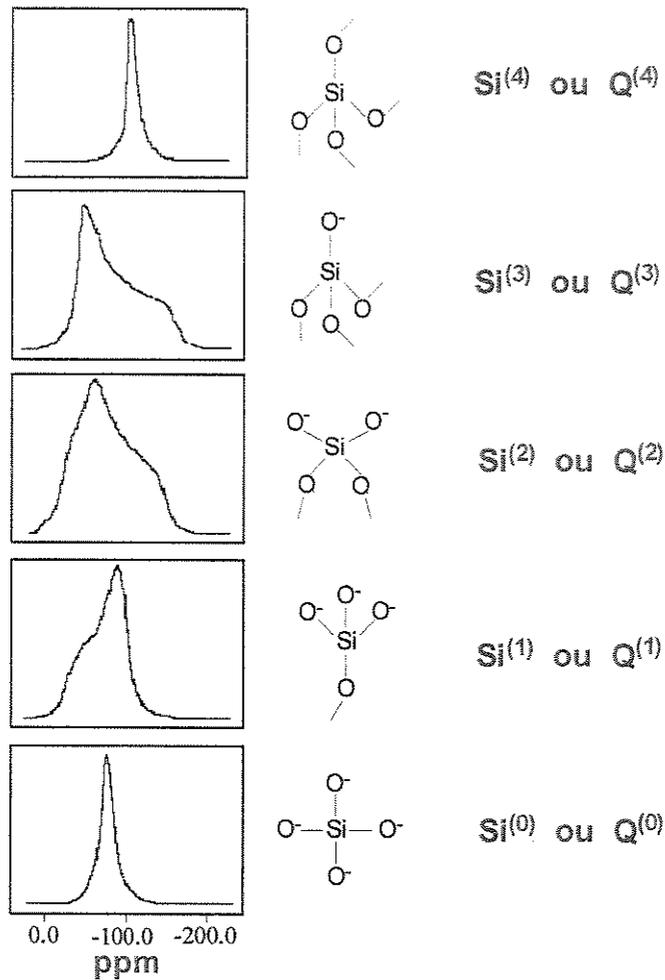


Figura 4.31. Espécies diferentes de $\text{Si}^{(n)}$ (também chamado na literatura de $\text{Q}^{(n)}$ ou simplesmente sítios Q) em vidros silicatos e seus respectivos deslocamentos químicos (estatísticos).^[172]

Com a deconvolução por *fitting* Gaussiano obtida para cada uma das medidas, pode-se visualizar melhor tais resultados. Como pode ser visto na Figura 4.33, onde temos os resultados obtidos para as amostras com Bismuto, a presença do precursor perturba o sinal relativo ao sítio $\text{Q}^{(2)}$, causando uma pequena diminuição na intensidade da banda, além de causar o mesmo para o sinal em $\text{Q}^{(3)}$. Assim podemos concluir que os sítios

participantes da interação entre precursor de bismuto e o PVG são os sítios Si(OH)_2 e SiOH . Após a pirólise, a largura da banda relativa ao sítio $Q^{(2)}$ é retomada, juntamente com a intensidade em $Q^{(3)}$, concordando com os dados obtidos para os espectros IV, onde a interação precursor/PVG (via grupos silanóis) é desfeita após a pirólise.

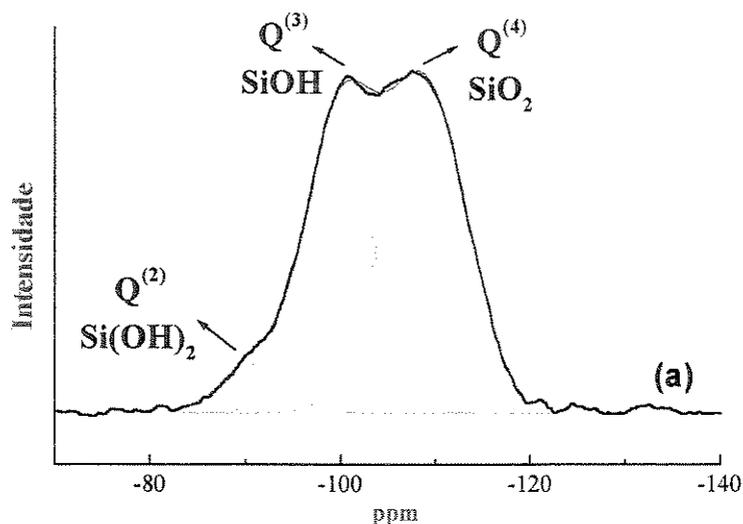


Figura 4.32. Espectro de ^{29}Si -CP-MAS-RMN do PVG e deconvolução por *fitting* Gaussiano.

Para as medidas com as amostras contendo Cério (Figura 4.34), vemos que o sinal em $Q^{(2)}$ tem sua intensidade fortemente diminuída, mostrando que neste caso o sítio preferencial responsável pela interação é o Si(OH)_2 . Novamente observamos que, após a etapa de pirólise, este sítio volta a ter o caráter próximo ao do PVG antes da impregnação.

No caso da amostra contendo o precursor de Cobre (Figura 4.29), notamos um pequeno alargamento no sinal relativo ao sítio $Q^{(2)}$, e após a pirólise o mesmo volta a apresentar caráter próximo ao do PVG, como no caso do Cério. Entretanto, o sítio $Q^{(4)}$ relacionado com a rede de SiO_2 , tem a intensidade de seu sinal presente em -109 ppm reduzida após a etapa de pirólise. Tal diminuição poderia ser o resultado da interação do elétron desemparelhado do Cu^{2+} ($3d^9$) com o sítio $Q^{(4)}$.^[176]

Tabela 4.9. Atribuição dos picos observados para os espectros ^{29}Si -CP-MAS-RMN do Vycor e das amostras com os precursores de Bi, Ce e Cu, com soluções de impregnação de concentração 1,0 mol/L.

Amostra/Sítio $Q^{(n)}$	$\text{Si}^{(2)}$ ou $Q^{(2)}$ – $\text{Si}(\text{OH})_2$	$\text{Si}^{(3)}$ ou $Q^{(3)}$ – SiOH	$\text{Si}^{(4)}$ ou $Q^{(4)}$ – SiO_2
Vycor	-90 ppm	-100 ppm	-109 ppm
PVG+	-95 ppm	-102 ppm	-111 ppm
Bi(hex)₃			
PVG+	-89 ppm	-102 ppm	-109 ppm
Ce(hex)₃			
PVG+	-90 ppm	-99 ppm	-109 ppm
Cu(hex)₂			
PVG+Bi₂O₃	-91 ppm	-100 ppm	-110 ppm
PVG+CeO₂	-92 ppm	-101 ppm	-106 ppm
PVG+CuO	-91 ppm	-99 ppm	-107 ppm

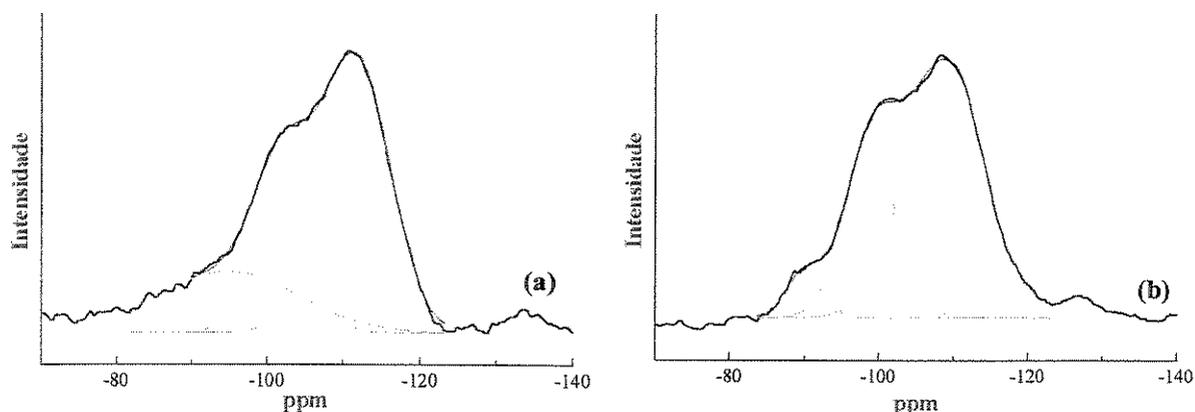


Figura 4.33. Espectros de ^{29}Si -CP-MAS-RMN das amostras: (a) PVG/2-etil hexanoato de bismuto e (b) PVG/Bi₂O₃ e deconvolução por *fitting* Gaussiano.

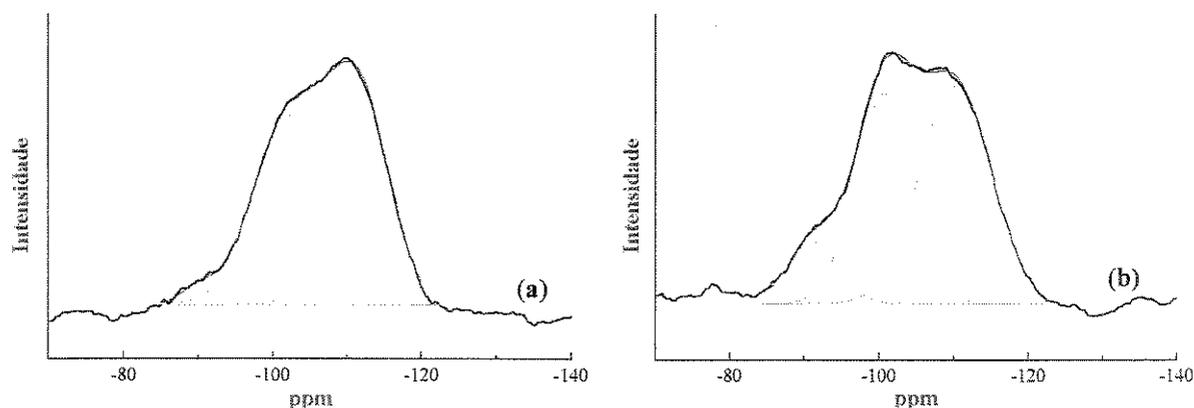


Figura 4.34. Espectros de ^{29}Si -CP-MAS-RMN das amostras: (a) PVG/2-etil hexanoato de cério e (b) PVG/ CeO_2 e deconvolução por *fitting* Gaussiano.

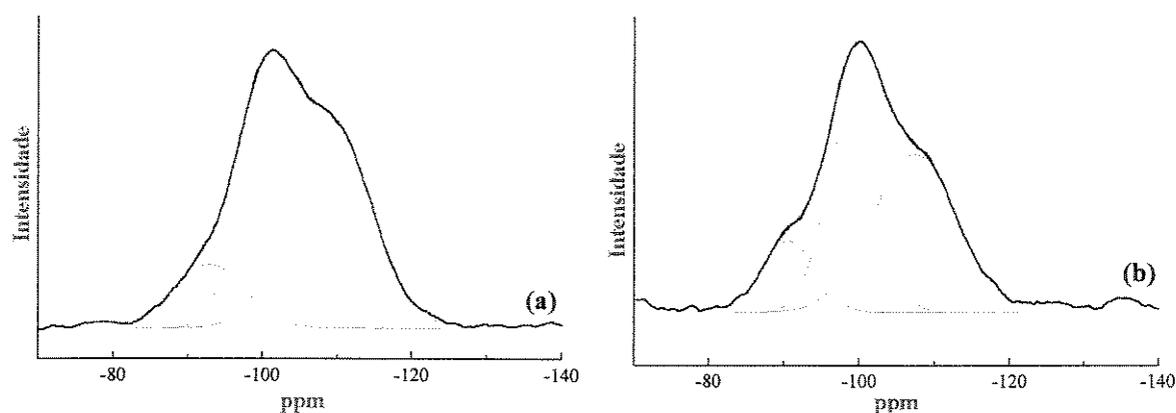


Figura 4.35. Espectros de ^{29}Si -CP-MAS-RMN das amostras: (a) PVG/2-etil hexanoato de cobre e (b) PVG/ CuO e deconvolução por *fitting* Gaussiano.

Em medidas de RMN, o deslocamento químico aparece a partir de interações simultâneas de um núcleo com um elétron e de um elétron com um campo magnético aplicado (B_0). É praticamente impossível calcular o valor da constante de blindagem, devido à complexidade do mecanismo que a faz surgir. Entretanto, deslocamentos químicos podem ser empiricamente entendidos, considerando-se alguns dos tipos de efeitos em separado, como por exemplo: termo paramagnético, termo diamagnético, anisotropia magnética, campo elétrico, efeito de solventes, deslocamento causado por

elétron desemparelhado etc. Este último, pode causar um efeito intenso no espectro de RMN. O acoplamento dipolar entre o elétron e o núcleo pode alargar a linha de ressonância significativamente.

Abidi e col.^[177] descrevem um sistema constituído por sílica dopada com Mn^{2+} . Nas medidas de ^{29}Si -RMN, tal sistema também mostrou uma diminuição da intensidade do sinal relacionado com o sítio $Q^{(4)}$. Os autores atribuem tal comportamento ao fato de que o manganês está provavelmente localizado próximo à superfície dos grupos silanóis, favorecendo o processo de relaxação T^{H1p} dos prótons, via centros paramagnéticos, limitando a transferência de polarização aos centros de sílica. Tal habilidade de centros magnéticos em reduzir o tempo de relaxação do ^{29}Si , segundo os autores, tem sido usualmente utilizada para facilitar experimentos de RMN. Um outro trabalho que mostra a influência do Cu^{2+} nas medidas de RMN ^{29}Si é o trabalho de Duval e col.^[178] que trata do estudo de sílicas porosas dopadas com este íon, caracterizando a extrema sensibilidade destas medidas quando na presença de centros paramagnéticos.

4.8. Difração de raios-X dos óxidos livres e das amostras PVG+óxidos

As amostras obtidas com a impregnação dos precursores puros (bismuto e cério) e com concentração 2,0 mol/L (cobre) foram pirolisadas a 600°C por 4 horas. Para efeito de comparação, a Figura 4.36 mostra as medidas para o PVG puro. Tal difratograma é composto pelo halo amorfo característico de materiais que não possuem ordem à médias e longas distâncias, que atinge seu máximo em valores de 2θ por volta de 22,3°.

Os difratogramas das amostra anteriormente descritas estão presentes na Figura 4.37, e como pode ser visto, somente a amostra de bismuto apresentou resultado diferente do obtido para o PVG livre. A fase do Bi_2O_3 obtida com o uso da técnica de MOD em forma de pó é a fase α (Figura 4.33 (a)), a qual é a fase mais estável em condições ambientes.^[88-92,179] A Tabela 4.10 lista os dados de 2θ , de I/I_0 e de distâncias interplanares

(d), juntamente com os hkl, para o Bi_2O_3 , produzido via MOD.^[179] Todavia, a amostra obtida com a impregnação do precursor puro apresenta, além do halo amorfo característico do vidro (matriz), picos que podem ser atribuídos a 2 fases do Bi_2O_3 , as fases α e δ , como mostrado na Figura 4.33(b).^[92] Além disso, sabe-se que à temperaturas suficientemente altas, o Bi_2O_3 pode interagir com o SiO_2 , com formação de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ou compostos análogos.^[180] Sendo assim, a possibilidade de reações secundárias envolvendo o Bi^{3+} e grupamentos silanóis não pode ser descartada.

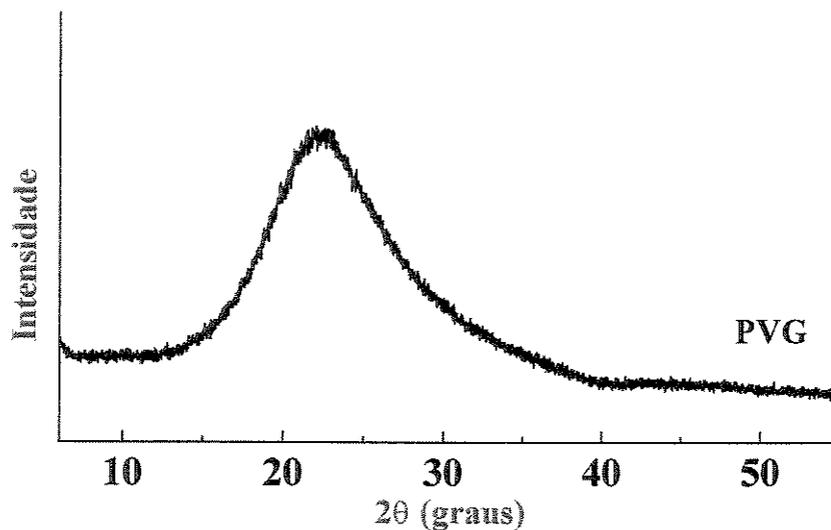


Figura 4.36. Difratoograma de raios-X do Vidro Poroso Vycor (PVG).

Lembrando-se que após a etapa de pirólise, os grupos silanóis presentes no interior dos poros do Vycor permaneciam íntegros, ou seja, voltavam a ter o caráter semelhante ao do PVG puro, resolveu-se então aproveitar deste fato para a tentativa de mais de uma impregnação e pirólise consecutiva, para o aumento dos óxidos presentes nas amostras. Foi feito o controle de massa de cada uma das amostras em balança analítica e pode-se verificar que, após cada etapa do processo de impregnação e pirólise, as amostras ganhavam massa, como pode ser visto na Figura 4.38. Tais resultados revelam que a porcentagem de ganho de massa é linear, e que o coeficiente de correlação obtido para as curvas é de 0,996, 0,998 e 0,995, respectivamente para as amostras de Bismuto, Cério e

Cobre. Esta é uma indicação significativa de que, mesmo após 10 ciclos de impregnação, os poros do PVG ainda estão aptos para incorporar uma maior quantidade dos diferentes óxidos, e eventualmente outras substâncias.

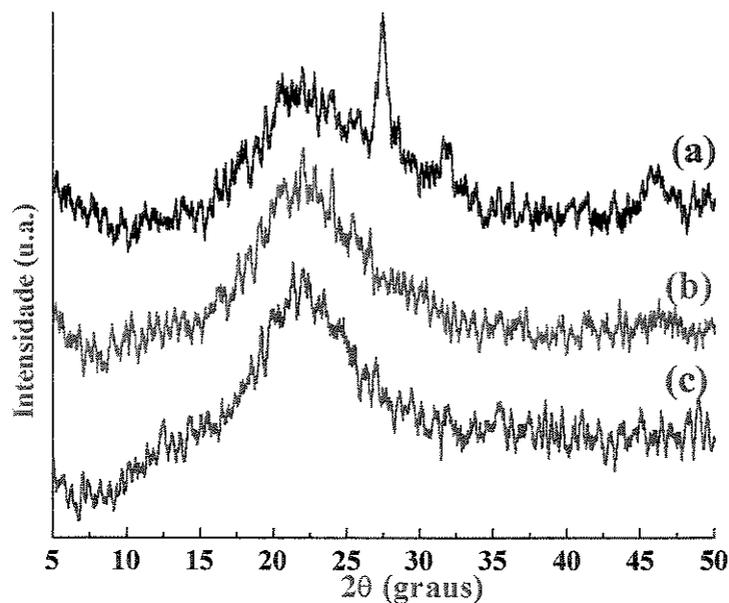


Figura 4.37. Difratogramas de raios-X das amostras com concentração 1,0 mol/L (a) PVG/Bi₂O₃, (b) PVG/CeO₂ e (c) PVG/CuO.

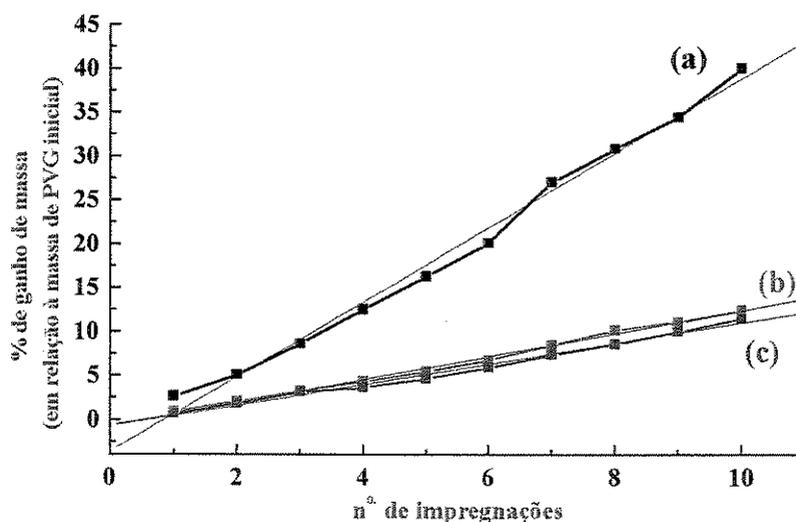


Figura 4.38. Curvas de % de aumento de massa para as amostras obtidas com até 10 ciclos de impregnação e pirólise: (a) PVG/Bi₂O₃, (b) PVG/CeO₂ e (c) PVG/CuO.

Os resultados de difração de raios-X para as amostras de bismuto produzidas a partir de mais de uma impregnação estão presentes na Figura 4.39 (c), (d) e (e). Este último apresenta picos típicos que podem ser atribuídos à fase Bi_2SiO_5 . Neste conjunto de dados podemos observar que:

- i) Primeiramente, são formadas no interior dos poros do PVG duas fases do Bi_2O_3 (Figura 4.38 (b)), as fases α e δ , sendo que a primeira é estável em condições ambientes e a segunda metaestável e pode ter sido formada e estabilizada devido ao crescimento do óxido em ambiente confinado;
- ii) Após 4 etapas consecutivas de impregnação e pirólise (Figura 4.39 (c)) observamos que os picos relacionados com reflexão das fases obtidas α e δ do Bi_2O_3 têm sua intensidade bastante diminuída. Adicionalmente dá-se o aparecimento de picos mais intensos, indicando a formação de outras fases. A formação da nova fase pode estar relacionada com o aumento da concentração de bismuto na amostra, como também com o aumento do tempo de tratamento térmico sofrido pela amostra, lembrando que, para cada etapa de impregnação e pirólise, a amostra sofre um tratamento de 2 horas a 600°C ;
- iii) Após 7 etapas de impregnação (Figura 4.39 (d)), somente o pico mais intenso do Bi_2O_3 (fases α e δ) ainda aparece, com intensidade bem reduzida. Os picos devidos à nova fase praticamente dominam o difratograma, porém ainda observamos a presença do halo amorfo;
- iv) Após 10 etapas de impregnação (Figura 4.39 (e)), somente reflexões relacionadas com a nova fase são observadas;
- v) a nova fase foi identificada de acordo com a Tabela 4.11, como sendo devida à fase ortorrômbica do Bi_2SiO_5 , grupo espacial $\text{Cmc}2_1$;[179]
- vi) É importante mencionar que após dez tratamentos de impregnação e pirólise, a amostra apresenta-se opaca e amarelada, aparência de materiais vitrocerâmicos.

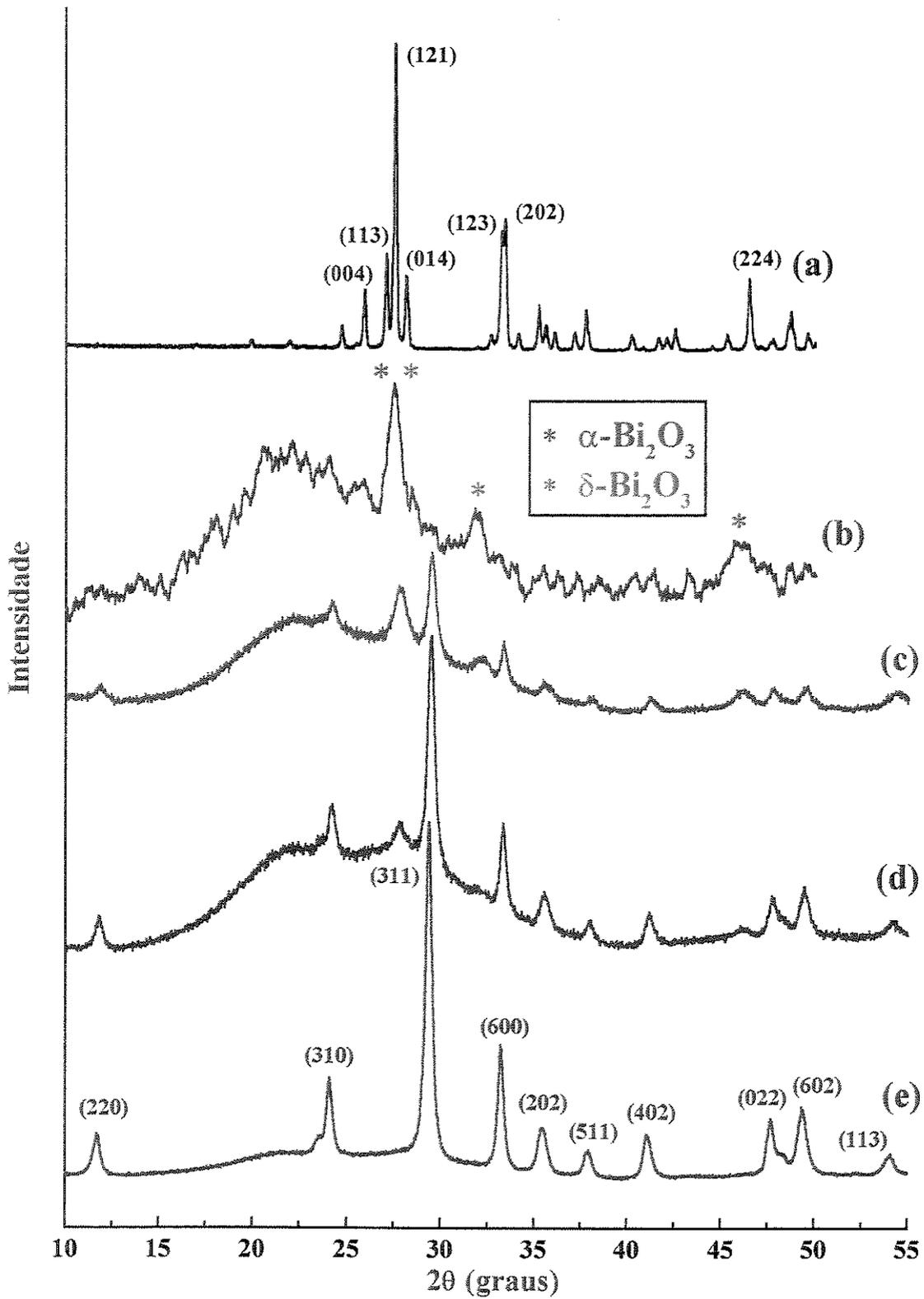


Figura 4.39. Difratoogramas de raios-X: (a) α -Bi₂O₃ policristalino (b) PVG/Bi₂O₃ e amostras com mais de uma impregnação e pirólises: (c) 4, (d) 7 e (e) 10 impregnações.

Tabela 4.10. Valores de 2θ , de I/I_0 e de distâncias interplanares (d), juntamente com os hkl , obtidos para o Bi_2O_3 , produzido via MOD.

2θ (neste Trabalho)	d (Å) (neste Trabalho)	d (Å) (literatura) ^[179]	I/I_0	hkl
24,64	3,61	3,622	8	103
25,86	3,44	3,456	20	004
27,02	3,30	3,310	35	113
27,50	3,24	3,253	100	121
28,10	3,17	3,184	25	014
33,18	2,70	2,708	40	123
33,36	2,68	2,693	40	202
46,42	1,95	1,958	25	224

Tabela 4.11. Valores de 2θ , de I/I_0 e de distâncias interplanares (d), juntamente com os hkl , obtidos para o Bi_2SiO_5 , produzido via MOD.

2θ (neste Trabalho)	d (Å) (neste Trabalho)	d (Å) (literatura) ^[179]	I/I_0	hkl
11,68	7,58	7,60	18	220
23,56	3,78	3,80	7	400
24,08	3,70	3,72	20	310
29,36	3,04	3,03	100	311
33,20	2,69	2,66	14	600
35,46	2,53	2,51	4	202
37,90	2,37	2,37	8	511
41,06	2,20	2,18	5	402
47,66	1,91	1,91	12	022
48,34	1,88	1,89	6	711
49,38	1,84	1,83	8	602
54,10	1,69	1,67	2	113

Pelo fato da confirmação da presença da fase Bi_2SiO_5 ortorrômbica por DRX, foi obtido o espectro infravermelho (DRIFT) de tal amostra, apresentado na Figura 4.40. Pode ser observado na região de 1400 a 700 cm^{-1} , uma pequena modificação na relação de intensidades, bem como o desaparecimento da banda localizada em 1010 cm^{-1} associada às ligações Si-O, o que confirma os dados obtidos para as medidas de DRX descritas.

Foram feitas medidas de difração de raios-X também para as amostras contendo óxido de cério e de cobre. Os resultados estão presentes nas Figuras 4.41 a 4.45, juntamente com as Tabelas 4.12 e 4.13.

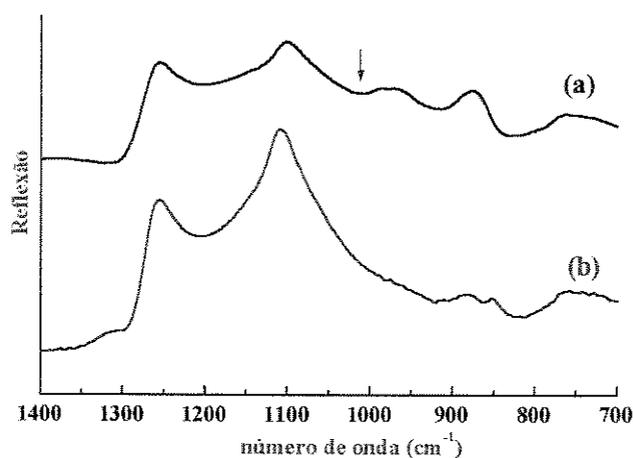


Figura 4.40. Espectros infravermelho (DRIFT) (a) PVG e (b) da amostra PVG/ Bi_2O_3 (10 impregnações) na região de 1400 a 700 cm^{-1} .

Como pode ser visto na Figura 4.41, são apresentados os difratogramas para o CeO_2 em pó obtido via MOD, para o PVG e para a amostra PVG/ CeO_2 , obtida depois de 4 e 10 impregnações e pirólises consecutivas. Na Figura 4.41 b, já é possível notar o aparecimento das reflexões características do CeO_2 , juntamente com o halo amorfo da matriz. Como esperado o efeito mais pronunciado é para o caso de 10 impregnações.^[179] Devemos notar que mesmo para o caso de 10 impregnações, é observado o halo amorfo do vidro, indicando, ao contrário da situação do bismuto, que não há nem reação e nem

crystalização da matriz vítrea. A Tabela 4.12 lista os dados de 2θ , de I/I_0 e de distâncias interplanares (d), juntamente com os hkl , obtidos para o CeO_2 , produzido via MOD.^[179]

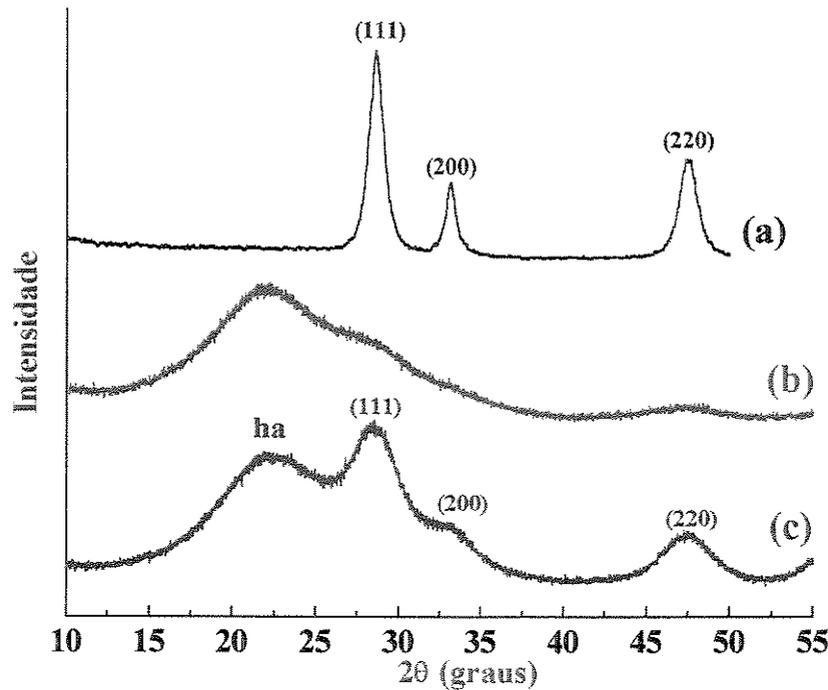


Figura 4.41. Difratogramas de raios-X: (a) CeO_2 (policristalino obtido fora dos poros do Vycor) (b) PVG/ CeO_2 (4 impregnações consecutivas) e (c) PVG/ CeO_2 (10 impregnações consecutivas) (ha = halo amorfo).

A partir do difratograma de raios-X, pode-se estimar o tamanho médio das partículas de um material, através da lei de Scherrer^[181], que pode ser descrita como:

$$D = K \cdot \lambda / B \cdot \cos \theta \quad (3)$$

onde:

D = diâmetro médio das partículas; B = largura à meia altura do pico de maior intensidade; θ = ângulo do máximo do pico de maior intensidade; K = constante, cujo valor depende do formato das partículas.

Tabela 4.12. Valores de 2θ , de I/I_0 e de distâncias interplanares (d), juntamente com os hkl , obtidos para o CeO_2 , produzido via MOD.

2θ (neste Trabalho)	d (Å) (neste Trabalho)	d (Å) (literatura) ^[179]	I/I_0	hkl
28,62	3,11	3,124	100	111
33,16	2,70	2,706	29	200
47,52	1,91	1,913	54	220
-	-	1,632	44	311

Aplicando-se a Lei de Scherrer ao difratograma de raios-X da amostra PVG/ CeO_2 , presente na Figura 4.42, e utilizando-se o valor de $K = 0,9$, que é o valor adotado para partículas com formato esférico, obtêm-se um diâmetro médio de 26 Å. Para corroborar, seria um bom procedimento compara-lo com resultado de tamanho de partículas obtidos por microscopia eletrônica de transmissão. O resultado aqui mostrado deve ser entendido como uma estimativa, não tendo sido objetivo desta Tese calcular a distribuição de tamanho das partículas. Entretanto, em outro trabalho desenvolvido no LQES, foram feitas ambas as medidas para amostras de outros óxidos inseridos nos poros do Vycor (PVG/ RuO_2). Ambos resultados (DRX e MET) estavam em perfeita concordância, mostrando que, apesar de aproximado, o cálculo realizado pode fornecer resultados comparáveis.^[56]

Para o caso do precursor de cobre (Figura 4.43) vemos que o pó obtido via MOD contém uma mistura de CuO (fase majoritária) e Cu_2O , fase obtida em ambientes com pouco oxigênio, pela presença dos respectivos sinais relativos às reflexões dos dois polimorfos. Com 4 impregnações (Figura 4.43 (b)), a amostra PVG/cobre apresenta somente picos relativos ao CuO . Isso, contudo, não elimina a possibilidade da existência do Cu_2O no interior dos poros, uma vez que para o pó, a intensidade de seus picos é bem baixa em relação aos picos do CuO .^[179,182] A Tabela 4.8.2 lista os dados de 2θ , de I/I_0 e de

distâncias interplanares (d), juntamente com os hkl , obtidos para o CuO , produzido via MOD.^[179]

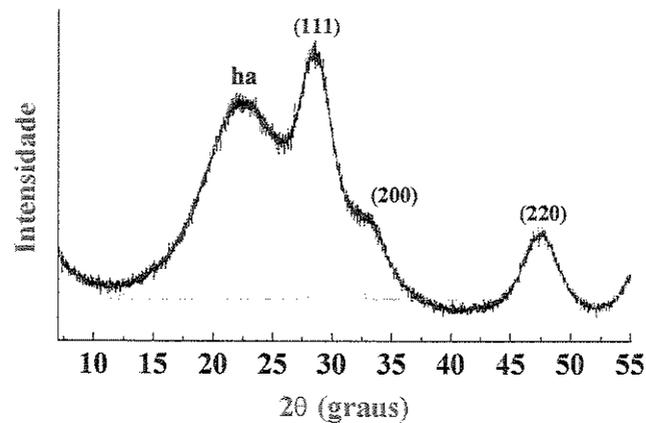


Figura 4.42. Difratoograma de raios-X da amostra PVG/ CeO_2 (10 impregnações consecutivas) e deconvolução por *fitting* Lorentziano (ha = halo amorfo).

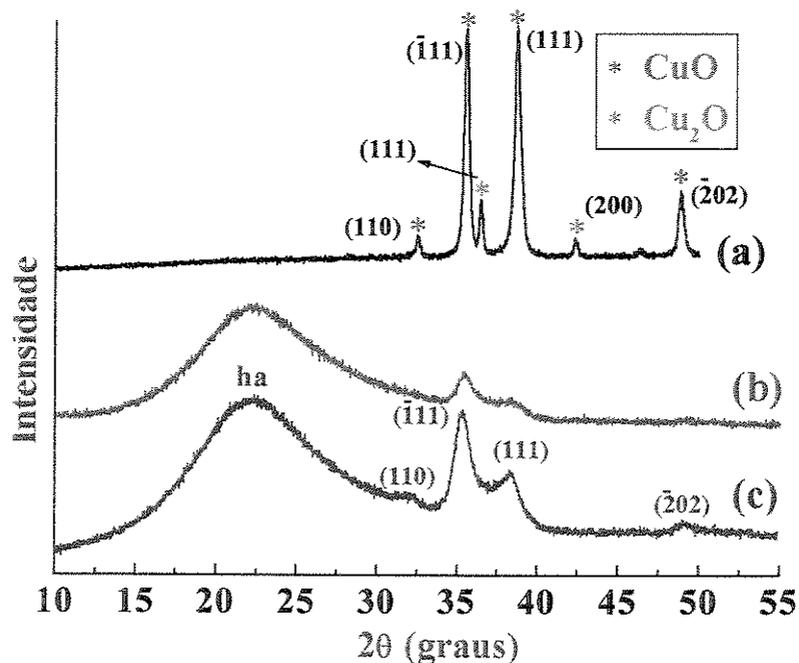


Figura 4.43. Difratoogramas de raios-X: (a) $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ (policristalino obtido fora dos poros do Vycor via MOD) (b) PVG/ CuO (4 impregnações consecutivas) e (c) PVG/ CuO (10 impregnações consecutivas) (ha = halo amorfo).

Tabela 4.13. Valores de 2θ , de I/I_0 e de distâncias interplanares (d), juntamente com os hkl , obtidos para a mistura CuO e (*) Cu₂O, produzida via MOD.

2θ (neste Trabalho)	d (Å) (neste Trabalho)	d (Å) (literatura) ^[179]	I/I_0	hkl
32,54	2,75	2,751	12	110
35,58	2,52	2,523	100	$\bar{1}11$
38,72	2,32	2,323	96	111
48,88	1,86	1,866	25	$\bar{2}02$
* 36,58	2,46	2,465	100	111
* 42,36	2,13	2,135	37	200

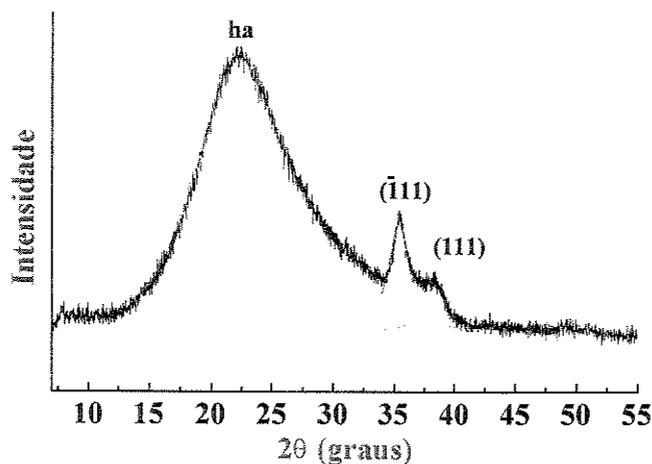


Figura 4.44. Difratograma de raios-X da amostra PVG/CuO (4 impregnações consecutivas) e deconvolução por *fitting* Lorentziano (ha = halo amorfo).

Com o auxílio das curvas de ganho de massa para cada impregnação consecutiva, mostrada na Figura 4.38, notamos que para a amostra contendo bismuto, o aumento de massa em relação aos outros dois precursores é muito maior, chegando a um ganho de 40,02% de massa para 10 impregnações, enquanto o ganho para a amostra de cério é de 12,41% e para a amostra de cobre 11,45%. Isto pode ser explicado: i) o precursor 2-etil

hexanoato de bismuto adquirido do fabricante está com 26% em óleo mineral, já o precursor 2-etil hexanoato de cério contém 48% de excesso de ácido 2-etil hexanóico, que também interage com os grupos silanóis da matriz, e decompõe-se sem deixar resíduos (como pode ser visto através da medida de TGA). O precursor de cobre, apesar de ter sido adquirido no estado sólido, não dissolvia completamente no solvente, a não ser quando uma pequena quantidade do ácido 2-etil hexanóico era adicionada à solução, e tal ácido pode estar “concorrendo” com o precursor pelos sítios ativos do PVG; ii) estamos tratando de três metais diferentes (um metal de transição, um metal de terra rara e um semimetal), e a interação entre matriz e precursores não deve ser a mesma, lembrando que a eletronegatividade dos três metais é diferente e, conseqüentemente, também a força da ligação metal-carboxilatos. Como propomos que esta é a ligação responsável pela interação do precursor com a matriz, esperamos uma seletividade da matriz para os três precursores, sendo que, pelos resultados experimentais temos: $\text{Bi} > \text{Ce} > \text{Cu}$.

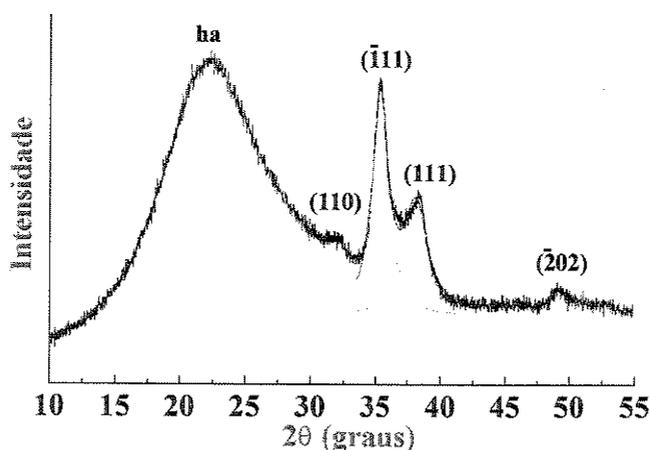


Figura 4.45. Difratograma de raios-X da amostra PVG/CuO (10 impregnações consecutivas) e deconvolução por *fitting* Lorentziano (ha = halo amorfo).

Como pode ser visto, foi possível aumentar a quantidade de óxidos no interior dos poros do Vycor utilizando-se da realização das etapas de impregnação e pirólise por várias vezes consecutivas, como foi mostrado na curva aumento de massa a cada nova impregnação (Figura 4.38). Somente no caso do Bismuto ocorreu reação do produto

formado durante a pirólise com a matriz vítrea, resultando, não em Bi_2O_3 impregnado nos poros do vidro, mas uma nova fase, de silicato de bismuto Bi_2SiO_5 . Os óxidos de cério e cobre, por sua vez, não reagiram com a matriz utilizada, mesmo após 10 etapas de impregnação e pirólise.

Mesmo com a presença de óleo mineral e/ou ácido 2-etil hexanóico nos reagentes líquidos, conforme descrito na Parte Experimental desta Tese, pudemos comprovar que os produtos finais da pirólise das amostras PVG/Bi (1 impregnação), PVG/Ce (4 e 10 impregnações) e PVG/Cu (4 e 10 impregnações) foram os respectivos óxidos. Pode ser comprovado, também, que a natureza da coordenação entre o metal e os grupos carboxilatos nos precursores tem pouco efeito sobre os produtos finais obtidos, porém tem influência considerável sobre a interação dos precursores com os poros da matriz vítrea.

O conjunto de resultados desta Tese mostra que a proposta inicial da obtenção de óxidos semicondutores inseridos nos poros do Vidro Poroso Vycor pode ser atingida, e a viabilização de dispositivos com tais materiais constitui-se em um prosseguimento natural do Trabalho.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Capítulo 5. Conclusão

O desenvolvimento deste Trabalho nos permitiu chegar às seguintes conclusões:

- i) A impregnação dos precursores metalorgânicos 2-etil hexanoatos de Bi, Ce e Cu nos poros do PVG resultou em sistemas estáveis, onde precursores e os poros da matriz interagem via grupos carboxilatos/grupos silanóis
- ii) Os sistemas PVG/precursores podem sofrer o processo de pirólise, resultando também em sistemas PVG/óxidos estáveis, ocorrendo a formação dos óxidos. A interação óxidos/matriz, em princípio, não se dá via grupos silanóis dos poros.
- iii) A quantidade de óxidos obtida no interior dos poros com apenas uma etapa de impregnação variou entre 9,34 e 21,96 mg óxido/g Vycor, porém esta quantidade pode ser aumentada através de co-impregnação e pirólise sucessivas.
- iv) Nos sistemas PVG/Ce e PVG/Cu , os produtos obtidos na forma policristalina (óxidos) são os mesmos que aqueles obtidos no interior dos poros da matriz, o PVG. Para estes sistemas, a estimativa de tamanho de partículas (lei de Scherrer) resultou em valores variando entre 25 e 55 Å

v) No sistema PVG/Bi₂O₃, observamos a formação de uma fase metaestável (δ -Bi₂O₃) não obtida quando da formação do sólido policristalino, indicando que o ambiente confinado pode levar à obtenção de diferentes polimorfos.

vi) No sistema PVG/ Bi₂O₃, pode-se verificar que, conforme aumenta-se o número de impregnações e pirólises consecutivas, ocorre a formação de uma vitrocerâmica constituída da fase vítrea remanescente e uma fase altamente cristalina.

vii) A vitrocerâmica formada constitui-se do silicato de bismuto Bi₂SiO₅, ortorrômbico, altamente cristalino, e tal formação pode estar relacionada com dois fatores: o aumento na concentração do Bismuto no interior dos poros e o aumento do tempo de tratamento térmico que sofreu a amostra. Vale mencionar que a descrição da obtenção deste material faz uso de, além da temperatura mais alta, um tempo muito mais elevado do que o utilizado neste Trabalho.

Capítulo 6. Trabalhos Futuros

Podemos propor as seguintes etapas para a continuidade do tema:

- i) Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras pirolisadas.
- ii) Estudo da evolução dos espectros ^{29}Si -CP-MAS-RMN para o sistema PVG/ Bi_2O_3 em função do número de impregnações.
- iii) Consolidação das amostras e caracterização dos novos sólidos formados.
- iv) Realização de medidas de XAS das amostras obtidas na etapa de pirólise e após a consolidação (bordas de energia do Cu, Bi e Ce).

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SECÃO CIRCULANT

Capítulo 7. Referências Bibliográficas

- [1] DREXLER, E. Engines of Creation, The Coming Era of Nanotechnology. 1ª edição, Anchor Books, New York, 1986.
- [2] DREXLER, E., PETERSON, C. Unbounding the Future: the Nanotechnology Revolution, William Morrow and Company, Inc., New York, 1991.
- [3] DAY, P. Room at the bottom. Chemistry in Britain, v. jul., p. 29-31, 1996.
- [4] <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>
- [5] <http://www.foresight.org/NanoRev/index.html>
- [6] EIGLER, D. M., SCHWEIZER, E. K. Positioning Single Atoms with aq Scanning Tunneling Microscope. *Nature*, v. 344, p. 524-526, 1990.
- [7] GEHR, R. J., BOYD, R. W. Optical Properties of Nanostructured Optical Materials. *Chem. Mater.*, v. 8, p. 1807-1819, 1996.
- [8] WELLER, H. Quantized Semiconductor Particles: A Novel State for Materials Science. *Adv. Mater.*, v. 5, p. 88-95, 1993.
- [9] LUKEHART, C. M., CARPENTER, J. P., MILNE, S. B, BURNAM, K. J. Creating Better Nanocomposites. *Chemtech*, v. agosto, p. 29-34, 1993.
- [10] DRAKE, J. M., KLAFTER, J. Dynamics of Confined Molecular Systems. *Phys. Today*, v. may, p. 46-55, 1990.

- [11] JUDEINSTEIN, P., SANCHEZ, C. Hybrid Organic-Inorganic Materials: a Land of Multidisciplinary. *J. Mater. Chem.*, v. 6, p. 511-525, 1996.
- [12] WEN, J., WILKES, G. L. Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach. *Chem. Mater.*, v. 8, p. 1667-1681, 1996.
- [13] ULRICH, D. R. Prospects of Sol-Gel Processes. *J Non-Cryst. Sol.*, v.100, p. 174-193, 1988.
- [14] HIRATSUKA, R. S., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H. O Processo Sol-Gel: uma Visão Físico-Química. *Química Nova*, v. 18, p. 171-180, 1995.
- [15] HENCH, L. L., WEST, J. K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.*, v. 90, p. 33-71, 1990.
- [16] WEI, Y., YEH, J. M., JIN, D., JIA, X., WANG, J., JANG, G.W., CHEN, C., GUMBS, R. W. Composites of Electronically Conductive Polyaniline with Polyacrylate-Silica Hybrid Sol-Gel Materials. *Chem. Mater.*, v. 7, p. 969-974, 1995.
- [17] MAIA, D. J., DE PAOLI, M. A., ALVES, O. L., ZARBIN, A. J. G., NEVES, S. Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras. *Química Nova*, v. 23, p. 204-215, 2000.
- [18] ZARBIN, A. J. G., MAIA, D. J., DE PAOLI, M. A., ALVES, O. L. Polyaniline Intercalation in α -Sn(HPO₄)₂.H₂O. *Synth. Met.*, v. 102, p. 1277-1278, 1999.
- [19] KOSHIZAKI, N., YASUMOTO, K., SASAKI, T. A Gas-Sensing CoO/SiO₂ Nanocomposite. *NanoStruct. Mat.*, v. 12, p. 971-974, 1999.
- [20] SHI, H., LAN, T., PINNAVAIA, T. J. Interfacial Effects on the Reinforcement Properties of Polymer-Organoclay Nanocomposites. *Chem. Mat.*, v. 8, p. 1584-1587, 1996.
- [21] KHAN, S. A., BAKER, G. L., COLSON, S. Composite Polymer Electrolytes Using Fumed Silica Films: Rheology and Ionic Conductivity. *Chem. Mat.*, v. 6, p. 2359-2363, 1994.
- [22] KRISHNAMOORTI, R., VAIA, R. A., GIANNELIS, E. P. Structure and Dynamics of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites. *Chem. Mat.*, v. 8, p. 1728-1734, 1996.
- [23] ALVES, O. L., GIMENEZ, I. A., MAZALI, I. O. Vidros. *Química Nova na Escola*, 2000, no prelo.

- [24] DAVIS, E. A. Non-Crystalline Materials. *Endeavour*, v.1, p. 103-106, 1977.
- [25] GUPTA, P. K. Non-Crystalline Solids: Glasses and Amorphous Solids. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 195, p. 158-164, 1996.
- [26] YOUNGMAN, R. E., KIEFFER, J., BASS, J. D., DUFFRÈNE, L. Extended Structural Integrity in Network Glasses and Liquids. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 190-198, 1997.
- [27] BROW, R. K., TALLANT, D. R. Structural Design of Sealing Glasses, *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 396-406, 1997.
- [28] DING, Y., NANBA, T., MIURA, Y., OSAKA, A. Wavelet Structural Analysis of Silica Glasses Manufactured by Different Methods. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 50-58, 1997.
- [29] COBB, M., CAPPELLETTI, R. L., DRABOLD, D. A. Structure, Dynamics and Electronic Properties of Liquid and Glassy GeSe₂. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 348-353, 1997.
- [30] FENG, X., BRESSER, W. J., ZHANG, M., GOODMAN, B., BOOLCHAND, P. Role of Network Connectivity on the Elastic, Plastic and Thermal Behavior of Covalent Glasses. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 137-143, 1997.
- [31] KHALED, J., WATANABE, R., SATO, R., KOMATSU, T. Implications of Cu Valence on the Structure of Bi-based Superconducting Precursor Glasses. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 175-181, 1997.
- [32] KAMITSOS, E. I., YIANNPOULOS, Y. D., VARSAMIS, C. P., JAIN, H. Structure-Property Correlation in Glasses by Infrared Reflectance Spectroscopy. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 59-68, 1997.
- [33] CARDINAL, T., FARGIN, E., LE FLEM, G., LEBOITEUX, S. Correlations Between Structural Properties of Nb₂O₅-NaPO₃-Na₂B₄O₇ Glasses and Non-Linear Optical Activities. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 228-234, 1997.
- [34] PENG, Y. L., TOMOZAWA, M., BLANCHET, T. A. Tensile Stress-Acceleration of the Surface Structural Relaxation of SiO₂ Optical Fibers. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 376-382, 1997.

- [35] LEE, Y. K., PENG, Y. L., TOMOZAWA, M. IR Reflection Spectroscopy of a Soda-Lime Glass Surface During Ion-Exchange. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 125-130, 1997.
- [36] OLSEN, K. K., ZWANZIGER, J. W., HARTMANN, P., JÄGER, C. Short Range Order in Glass: Nuclear Magnetic Resonance Probes of Site Connectivities and Distances. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 199-205, 1997.
- [37] COUILLARD, J. G., AST, D. G., UMBACH, C., BLAKELY, J. M., MOORE, C. B., FEHLNER, F. P. Chemical Treatment of Glass Substrates. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 429-434, 1997.
- [38] HAMILTON, J. P., PANTANO, C. G. Effects of Glass Structure on the Corrosion Behavior of Sodium-Aluminosilicate Glasses. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 167-174, 1997.
- [39] FOWLER, W. B., EDWARDS, A. H. Theory of Defects and Defect Processes in Silicon Dioxide *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 33-41, 1997.
- [40] NISHIKAWA, N., MIYAKE, Y., WATANABE, E., ITO, D., SEOL, K. S., OHKI, Y., ISHII, K., SAKURAI, Y., NAGASAWA, K. Photoluminescence of Oxygen-Deficient-Type Defects in α -SiO₂. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 221-227, 1997.
- [41] INOUE, H., SOGA, K., MAKISHIMA, A. Structure and Optical Properties of Eu³⁺-Doped fluoroaluminate and fluorophosphate Glasses. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 212-220, 1997.
- [42] QIU, J., SHIMIZUGAWA, Y., SUGIMOTO, N., HIRAO, K. Photostimulated Luminescence in Borate Glasses Doped with Eu²⁺ and Sm³⁺ Ions. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 290-295, 1997.
- [43] GLASS, W., TOULOUSE, J., TICK, P. A. Visible Emission from Rare Earth Ions in Nanocrystal-Containing Glasses. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 258-265, 1997.
- [44] AKAI, T., NISHII, J., YAMASHITA, M., YAMANAKA, H. Chemical Behavior of Platinum-Group Metals in Oxide Glasses. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 304-309, 1997.
- [45] CORNING GLASS WORK, A porous Glass that Resists Chemical Attack. *Mat. Eng.*, v. 90, p. 92, 1979.

- [46] HOOD, H. P., NORDBERG, M. E. Treated Borosilicate Glass. U.S. Patent N° 2,106,744, fev. 1938.
- [47] HOOD, H. P., NORDBERG, M. E. Borosilicate Glass. U.S. Patent N° 2,221,709, nov. 1940.
- [48] HOOD, H. P., NORDBERG, M. E. Method of Treating Borosilicate Glass. U.S. Patent N° 2,286,275, jun. 1942.
- [49] ELMER, T. H. Porous and Reconstructed Glasses. *Engin. Mat. Handbook*, v. 4, p. 427-432, 1992.
- [50] LEVITZ, P., EHRET, G., SINHA, S. K., DRAKE, J. M. Porous Vycor Glass: The Microstructure as Probed by Electron Microscopy Direct Energy Transfer, Small-Angle Scattering and Molecular Adsorption. *J. Chem. Phys.*, v. 95, p. 6151-6161, 1991.
- [51] NOVAK, T. J., MACKAY, R. A. Vycor Porous Glass (Thirsty Glass) as a Medium for Optical Waveguide Based Chemical Vapor Detectors. *Spectr. Lett.*, v. 21, p. 127-145, 1988.
- [52] WULTZIUS, P., BATES, F. S., DIERKER, S. B., WIGNALL, G. D. Structure of Porous Vycor Glass, *Phys. Rev. A*, v. 36, p. 2991-2994, 1987.
- [53] CHRISTIAN, J. W. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon, 2nd edition, Braunschweig, Oxford, 1975.
- [54] HALLER, W. Rearrangement Kinetics of the Liquid-Liquid Immiscible Microphases in Alkali Borosilicate Melts. *J. Chem. Phys.*, v. 42, p. 686-693, 1965.
- [55] ROUQUEROL, J., AVNIR, D., FAIRBRIDGE, C. W., EVERETT, D. H., HAYNES, J. H., PERNICONE, N., RAMSAY, J. D. F., SING, K. S. W., UNGER K. K. Recommendations for the Characterization of Porous Solids. *Pure & Appl. Chem.*, v. 66, p. 1739-1758, 1994.
- [56] (a) A. J. G. Zarbin, "Novos Nanocompósitos Obtidos pelas Interações de Compostos Organometálicos e Polímeros Condutores com Vidros Porosos", Tese de Doutorado, IQ-Unicamp, 1997; (b) ZARBIN, A. J. G., PAOLI, M. A. D., ALVES, O. L. Nanocomposites Glass/Conductive Polymers. *Synthetic Met.*, v. 99, p. 227-235, 1999; (c) ZARBIN, A. J. G., VARGAS, M. D., ALVES, O. L. Thermal Decomposition of $[M_3(CO)_{12}]$ (M = Ru,

- Os) physisorbed onto Porous Vycor Glass: a Route to a Glass/RuO₂ Nanocomposite. *J. Mat. Chem.*, v. 9, p. 519-523, 1999.
- [57] CANT, N. W., LITTLE, L. H. Infrared Spectrum of Ammonia Adsorbed on Carbosil Silica Powder. *Can. J. Chem.*, v. 43, p. 1252-1254, 1965.
- [58] FAN, J., GAFNEY, H. D. An Examination of the Role of B₂O₃ Lewis Acid Sites in Electron Transport on Porous Vycor Glass. *J. Phys. Chem.*, v. 98, p. 13058-13063, 1994.
- [59] GAFNEY, H. D. A Photochemical Approach to Integrated Optics. *J. Macromol. Sci.-Chem.*, v. A27(9-11), p. 1187-1202, 1990.
- [60] ELMER, T. H., CHAPMAN, I. D., NORDBERG, M. E. Changes in Length and Infrared Transmittance During Thermal Dehydration of Porous Glass at Temperatures Up to 1200°. *J. Phys. Chem.*, v. 66, p. 1517-1521, 1962.
- [61] GELB, L. D., GUBBINS, K. E. Characterization of Porous Glasses: Simulation Models, Adsorption Isotherms and the Brunauer-Emmett-Teller Analysis Method. *Langmuir*, v. 14, p. 2097-2111, 1998.
- [62] EBERSTEIN, M., HABECK, A., BRUCKNER, R. Rheological Investigations in the Decomposition Range of the System Na₂O-B₂O₃-SiO₂. *Glastech. Ber. – Glass Sci. Tech.*, V. 70, P. 101-108, 1997.
- [63] ZAMAN, J., CHAKMA, A., Inorganic Membrane Reactors. *J. Memb. Sci.*, v. 92, p. 1-28, 1994.
- [64] ANPO, M., YAMASHITA, H., ICHIHASHI, Y., FUJII, Y., HONDA, M. Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on Titanium Oxides Anchored within Micropores of Zeolites: Effects of the Structure of the Active Sites and the Addition of Pt. *J. Phys. Chem. B*, v. 101, p. 2632-2636, 1997.
- [65] KAPS, C., SCHUBERT, R. Mesoporous Silica Glass – A Substrate Material for Nonlinear Optics. *Opt. Appl.*, v. 24, p. 141-149, 1994.
- [66] HENDERSHOT, D.G., GASKILL, D.K., JUSTUS, B.L., FATEMI, M., BERRY, A.D. Organometallic Chemical-Vapour-Deposition and Characterization of Indium-Phosphide Nanocrystals in Vycor Porous Glass. *Appl. Phys. Lett.*, v. 24, p. 3324-3326, 1993.

- [67] JUSTUS, B.L., CAMPILLO, A.J., HENDERSHOT D.G., GASKILL, D.K. Optical Limiting in Semiconductor Nanocrystals in Glass. *Opt. Comm.*, v. 103, p. 405-409, 1993.
- [68] TANAHASHI, I., MANABE, Y., MITSUYU, T. Preparation and Optical-Properties of CdS-Microcrystallites Deposited in Porous Vycor Glass. *J. Cer. Soc. Jap.*, v. 101, p. 850-854, 1993.
- [69] JUSTUS, B.L., TONUCCI, R.J., BERRY, A.D. Nonlinear Optical- Properties of Quantum-Confined GaAs Nanocrystals in Vycor Glass. *Appl. Phys. Let.*, v. 61, p. 3151-3153, 1992.
- [70] MORIYA, Y., NISHIKAWA, F., KONDO, Y., YAMAGUSHI, N., HINO, R. Control of Pore Characteristics of Porous Glass by Coating applying Sol-Gel Method. *J. Cer. Soc. Jap.*, v. 103, p. 737-739, 1995.
- [71] VEST, R.W. Metallo-Organic Decomposition (MOD) Processing of Ferroelectric na Eletro-Optic Films: A Review. *Ferroelectrics*, v. 102, p. 53-68, 1990.
- [72] (a) A. Galembeck, "Aplicação da técnica de Decomposição de Precursores Metalorgânicos (MOD) à obtenção de filmes finos de Óxidos e Heteroestruturas planares Óxido/Polímero Condutor", Tese de Doutorado, IQ-Unicamp, 1998; (b) A. Galembeck, O. L. Alves, Chemical polymerization of Pyrrole on CeO₂ films. *Synthetic Met.*, v. 84, p. 151-152, 1997; (c) GALEMBECK, A.; ALVES, O. L. Planar Heterostructures Oxide Conducting Polymer (CuO/polypyrrole and CeO₂/polypyrrole). *Synthetic Met.*, v. 102, p. 1238-1239, 1999; (d) GALEMBECK, A.; ALVES, O. L. BiVO₄ Thin Film Preparation by Metalorganic Decomposition, *Thin Sol. Films*, v. 365, p. 90-93, 2000.
- [73] ALVES, O. L., RONCONI, C. M., GALEMBECK, A. Preparação de Filmes Finos por Decomposição de Precursores Metalorgânicos. *Química Nova*, 2000, no prelo.
- [74] VEST, G. M.; SINGARAM, S. Synthesis of Metallo-Organic Compounds for MOD Powders and Films. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 80, p. 35-42, 1986.
- [75] ZARBIN, A. J. G., ALVES, O. L., VARGAS, M. D. Precursores Organometálicos para a Obtenção de Materiais Semicondutores. *Química Nova*, v. 18, p. 274-280, 1995.
- [76] POLLI, A. D., LANGE, F. E. Pyrolysis of Pb(Zr_{0,5}Ti_{0,5})O³ Precursors: Avoiding Lead Partitioning. *J. Am Ceram Soc*, v. 78, p. 3401-3404, 1995.

UNICAMP

BIBLIOTECA CENTRAL...

SEÇÃO CIRCULANTE

- [77] LAINE, R. M., YOUNGDAHL, K. A., KENNISH, R. A., HOPPE, M. L., ZHANG, Z. F., RAY, J. Superconducting Fibers from Organometallic Precursors 2. Chemistry and Low-Temperature Processing. *J. Mater. Res.*, v. 6, p. 895-907, 1991.
- [78] DIAZ, S. SUAREZ, N., FALOH, J. C., SANCHEZ, J. L., LECCABUE, F., WATTS, B. E., ALBANESE, G. Magnetic and Structural Characterization of $\text{PbFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ($1,0 \leq x \leq 6,0$) Hexaferrites Powders Obtained by Coprecipitation Method. *J. de PhysiqueIV.*, v. 7, p. 333-332, 1997.
- [79] DIAZ, S., SANCHEZ, J. L., WATTS, B. E., LECCABUE, F., PANIZZIERI, R. Magnetic Properties of Polycrystalline $\text{Ba Fe}_{12}\text{O}_{19}$ Thin-Films Prepared from Metallorganic Decomposition on ZrO_2 -Coated Si Substrates. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 151, p. 173-177, 1995.
- [80] DESU, S. B., LI, T. K. Fatigue-Free $\text{SrBi}_2(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{O}^9$ Ferroelectric Thin-Films. *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, v. 34, p. L4-L8, 1995.
- [81] SAYER, M., YI, G., SEDLAR, M. Comparative Sol-Gel Processing of PZT Thin-Films. *Integ. Ferroelectrics*, v. 7, p. 247-258, 1995.
- [82] WATTS, B. E., LECCABUE, F., PANIZZIERI, R., DIAZ, S., SANCHES, J. L., RODRIGUEZ, H. Magnetic Properties of Hexagonal Ferrite Thin-Films on Si Prepared by Metallorganic Decomposition. *J. Magn. Magn. Mater.*, v. 140, p. 2091-2092, 1995.
- [83] CATALAN, A. B., MANTESE, J. V., MICHELI, A. L., SCHUBRING, N. W., POISSON, R. J. Preparation of Barium Strontium Titanate Thin Films Capacitors on Silicon by Metallorganic Decomposition. *J. Appl. Phys.*, v. 76, p. 2541-, 1994.
- [84] CHANG, J. F., DESU, S. B., Effects of Dopants in PZT Films. *J. Mater. Res.*, v. 9, p. 955-969, 1994.
- [85] SHAIKH, A. S., VEST, G. M., Kinetics of BaTiO_3 and Pb TiO_3 Formation from Metallo-organic Precursors. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 69, p. 682-, 1986.
- [86] TANAKA, M., WATANABE, K., KATORI, K., YAMAMOTO, H., YAGI, H. The Crystallization Path of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ from Sr-Bi-Ta-O MOD Precursors. *Mat. Res. Bull.*, v. 33, p. 789- 794, 1998.
- [87] *The Merck Index*, 11ª edição, Merck & CO. Inc., USA, 1989.

- [88] MENDERNACH, J.W.; SNYDER, R.L. Powder Diffraction Patterns and Structures of the Bismuth Oxides. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 61(11-12), p. 494-497, 1978.
- [89] HARDCASTLE, F.D., WACHS, I.E. The Molecular Structure of Bismuth Oxide by Raman Spectroscopy. *J. Solid State Chem.*, v. 97, p. 319-331, 1992.
- [90] DEPERO, L.E.; SANGALETTI, L. Structural Disorder and Ionic Conduction: the Case of Bi_2O_3 . *J. Solid State Chem.*, v. 122, p. 439-443, 1996.
- [91] NARANG, S. N., PATEL, N. D., KARTHA, V. B. Infrared and Raman Spectral Studies and Normal Modes of $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. *J. Molec. Struct.*, v. 327, p. 221-235, 1994.
- [92] AGASIEV, A. A., ZEINALLY, A. Kh., ALEPEROV, S. J., GUSEINOV, YA. YU. Photoelectrical Properties of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Thin Films. *Mat. Res. Bull.*, v. 21, p. 765-771, 1986.
- [93] BLOWER, S. K., GREAVES, C. The Structure of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ from Powder Neutron Diffraction Data. *Acta Cryst.*, v. C44, p. 587-589, 1988.
- [94] CHEN, X. L., EYSEL, W. The Stabilization of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ by CeO_2 . *J. Solid State Chem.*, v. 127, p. 128-130, 1996.
- [95] AYALA, A., LÓPEZ-GARCIA, A. Stabilization of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ by Hafnia. *Sol. Sta. Commun.*, v. 99, p.451-455, 1996.
- [96] GEROGÉ, J., PRADEEP, B., JOSEPH, K.S. Optical Properties of Beta- Bi_2O_3 Thin Films. *J. Solid State Chem.*, v. 103, p. 607-612, 1987.
- [97] RADAEV, S.F., SIMONOV, V.I. Structural Features of Gamma-Phase Bi_2O_3 and its Place in the Sillenite Family. *Acta Cryst.*, v. 48, p. 604-609, 1992.
- [98] SCHUISKY, M., HARSTA, A. Epitaxial Growth of $\text{Bi}_2\text{O}_{2,33}$ by Halide CVD. *Chem. Vap. Dep.*, v. 2, p. 235, 1996.
- [99] DOLOCAN, V., IOVA, F. Optical Properties of Bi_2O_3 Thin Films. *J. Solid State Chem.*, v. 64, p. 755-759, 1991.
- [100] REYNOSO, V.C.S., BARBOSA, L.C., ALVES, O.L., ARANHA, N., CESAR, C.L. Preparation and Characterization of Heavy-Metal Oxide Glasses – $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ System. *J. Mat. Chem.*, v. 4, p. 529-532, 1994.
- [101] *Handbook of Chemistry and Physics*, David R. Lide, 76th edition, 1995-1996.

- [102] VOGT, M., SHOEMAKER, E., TURNER, T. A Trainable Cermet Gas Microsensor Technology Using Cyclic Voltammetry and Neural Networks. *Sens. Act. B-Gen.*, v. 36, p. 370-, 1996.
- [103] AZAD, A.M., LAROSE, S., AKBAR, S.A. Bismuth Oxide Based Solid Electrolytes for Fuel Cells. *J. Mat. Sci.*, V. 29, P. 4135-41, 1994.
- [104] SCHWAB, R. G., STEINER, R. A., MAGES, G., BEIE, H. J. Properties of CeO₂ and CeO_{2-x} Films Part 1. Preparation and Crystallographic Properties. *Thin Sol. Films*, v. 207, p. 283-287, 1992.
- [105] TSUNEKAWA, S., SAHARA, R., KAWAZOE, Y., ISHIKAWA, K. Lattice Relaxation of Monosize CeO_{2-x} Nanocrystalline Particles. *Appl. Surf. Sci.*, v. 152, p. 53-56, 1999.
- [106] CHIN, C. C., LIN, R. J., YU, Y. C., WANG, C. W., LIN, E. K., TSAI, W. C., TSENG, T. Y. On the Stoichiometry of Cerium Oxide Thin Films Deposited by RF Sputtering. *Physica*, v. C 260, p. 86-92, 1996.
- [107] TSCHÖPE, A., BIRNINGER, R. Oxyreduction Studies on Nanostructured Cerium Oxide. *Nanostruct. Mat.*, v. 9, p. 591-594, 1997.
- [108] TSCHÖPE, A., YING, J. Y., TULLER, H. L. Catalytic Redox Activity and Electrical Conductivity of Nanocrystalline Non-Stoichiometric Cerium Oxide. *Sensors and Actuators*, v. B 31, p. 111-114, 1996.
- [109] LIANG, S., CHERN, C. S., SHI, Z. Q., LU, P., LU, Y., KEAR, B. H. J. *Cryst. Growth*, v. 151, p. 359-364, 1995.
- [110] SUNDARAM, K.B., WAHID, P.F., SISK, P.J. Characterization and Optimization of Cerium Dioxide Films Deposited by RF Magnetron Sputtering. *Thin Sol. Films*, v. 221, p. 13-16, 1991.
- [111] ALDHAN, Z.T., HOGARTH, C.A., RIDDLESTON, N. The Optical-Absorption Edge in Thin Amorphous Oxide-Films Based on Cerium Dioxide. *Phys. Stat. Sol. B – Basic Res.*, v. 145, p. 145-149, 1988.
- [112] SUNDARAM, K.B., WAHID, P.F. Optical Absorption in Cerium Dioxide Thin Films. *Phys. Stat. Sol.*, v. B 161, p. K63-K66, 1990.

- [113] YAMAGUSHI, T., HATORI, H., YKEDA, N., TANABE, K. Surface and Catalytic Properties of Cerium Oxide. *J. Catalysis*, v. 67, p. 324-330, 1981.
- [114] BELLON, O., SAMMES, N. M., STANIFORTH, J. Mechanical Properties and Electrochemical Characterisation of Extruded Doped Cerium Oxide for Use as an Electrolyte for Oxide Fuel Cells. *J. Pow. Sou.*, v. 75, p. 116-121, 1998.
- [115] DUVERGER, A. R., SALVADOR, A. R. R., SANCHEZ, M. P. H., SANCHEZ, M. F. G., GATTORNO, G. R. CeO₂ Thin Films by Flash Evaporation. *Sol. Sta. Ion.*, v. 96, p. 89-93, 1997.
- [116] JACOBSEN, S. N., MADSEN, L. D., HELMERSON, U. Epitaxial Cerium Oxide Buffer Layers and YBa₂Cu₃O_{7-Δ} Thin Films for Microwave Device Applications. *J. Mat. Res.*, v. 14, p. 2385-2393, 1999.
- [117] AKAMA, Y. Use of Cerium Oxide (CeO₂) as a Packing Material for the Chromatographic Separation of C₆₀ and C₇₀ Fullerenes. *Talanta*, v. 42, p. 1943-1946, 1995.
- [118] AKAMA, Y., KANNO, H. Liquid Chromatographic Separation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Cerium (IV) Oxide as Packing Material. *Anal. Chim. Acta*, v. 309, p. 153-156, 1995.
- [119] NIKOLAOU, K. Emissions Reduction of High and Low Polluting New Technology Vehicles Equipped with a CeO₂ Catalytic System. *The Sci. Tot. Environm.*, v. 235, p. 71-76, 1999.
- [120] ZHU, T., KUNDAKOVIC, L., DREHER, A., STEPHANOPOULOS, M. F. Redox Chemistry Over CeO₂-Based Catalysts: SO₂ Reduction by CO or CH₄. *Cat. Today*, v. 50, p. 381-397, 1999.
- [121] ZHU, T., DREHER, A., STEPHANOPOULOS, M. F. Direct Reduction of SO₂ to Elemental Sulfur by Methane Over Ceria-Based Catalysts. *Appl. Cat. B: Environm.*, v. 21, p. 103-120, 1999.
- [122] SABIA, R., STEVENS, H. J., VARNER, J. R. Pitting of a Glass-Ceramic During Polishing with Cerium Oxide. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 249, p. 123-130, 1999.

- [123] ONG, N. S., VENKATESH, V. C. Semi-Ductile Grinding and Polishing of Pyrex Glass. *J. Mat. Proc. Tech.*, v. 83, p. 261-266, 1998.
- [124] OREL, B., SVEGL, F., BUKOVEC, N., KOSEC, M. Structural and Optical Characterization of CuO Particulate Solid Films and the Corresponding Gels and Xerogels. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 159, p. 49-64, 1993.
- [125] JEONG, Y. K., CHOI, G. M. Nonstoichiometry and Electrical Conduction of CuO. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 57, p. 81-84, 1996.
- [126] GUREVICH, A. B., BENT, B. E., TEPLYAKOV, A. V., CHEN, J. G. A NEXAFS Investigation of the Formation and Decomposition of CuO and Cu₂O Thin Films on Cu (100). *Surf. Sci.*, v. 442, p. L971-L976, 1999.
- [127] TERRY, K. W., LUGMAIR, C. G., GANTZEL, P. K., TILLEY, T. D. Cuprous Tris(tert-butoxy)siloxy Complexes and Their Thermolytic Conversion to Copper-Silica and Copper Oxide-Silica Nanocomposites. *Chem. Mater.*, v. 8, p. 274-280, 1996.
- [128] ÖZER, N., TEPEHAN, F. Structure and Optical Properties of Electrochromic Copper Oxide Films by Reactive and Conventional Evaporation Techniques. *Sol. En. Mat. & Sol. Cells*, v. 30, p. 13-26, 1993.
- [129] MARUYAMA, T. Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition From Copper Dipivaloylmethanate. *Sol. En. Mat. & Sol. Cells*, v. 56, p. 85-92, 1998.
- [130] PARRETA, A., JAYARAJ, M. K., DI NOCERA, A., LORETI, S., QUERCIA, L., AGATI, A. Electrical and Optical Properties of Copper Oxide Films Prepared by Reactive RF Magnetron Sputtering. *Phys. Stat. Sol.*, v. A 155, p. 399-404, 1996.
- [131] SANTRA, K., SARKAR, C. K., MUKHERJEE, M. K., GHOSH, B. Copper Oxide Thin Films Grown by Plasma Evaporation Method. *Thin Sol. Films*, v. 213, p. 226-229, 1992.
- [132] PADIYATH, R., SETH, J., BABU, S. V. Deposition of Copper Oxide Films by Reactive Laser Ablation of Copper Formate in a RF Oxygen Plasma Ambient. *Thin Sol. Films*, v. 239, p. 8-15, 1994.

- [133] KITA, R., HASE, M., MORISHITA, T., TANAKA, S. Epitaxial Growth of CuO Thin Films by In Situ Oxidation of Cu Thin Films. *J. Crystal Growth*, v. 115, p. 752-757, 1991.
- [134] HIROYUKI, N., MAKIDA, S., IMURA, T., OSAKA, Y. Ba₂YCu₃O_x Films with T_c(end) > 80 K Prepared by the Pyrolysis of 2-ethylhexanoates. *J. Mat. Sci. Lett.*, v. 7, p. 858-860, 1988.
- [135] CHAUDHURI, S., BHATTACHARYYA, D., MAITY, A. B., PAL, A. K. Surface Coatings for Solar Application. *Mat. Sci. Forum*, v. 246, p. 181-206, 1997.
- [136] MUSA, A. O., AKOMOLAFE, T., CARTER, M. J. Production of Cuprous Oxide, a Solar Cell Material, by Thermal Oxidation and a Study of Its Physical and Electrical Properties. *Sol. En. Mat. & Sol. Cells*, v. 51, p. 305-316, 1998.
- [137] SCHERER, A., INAL, O. T., SINGH, A. J. Investigation of Copper Oxide Coatings for Solar Selective Applications. *Sol. En. Mat.*, v. 9, p. 139-158, 1983.
- [138] DROBNY, V. F., PULFREY, D. L. Characterization of Thin Copper-Oxide Films for Photovoltaic Applications. *J. Electrochem. Soc.*, v. 125, p. c 141-141, 1978.
- [139] APPELMAN, W. J. T. M., KUCZYNSKI, M., VERSTEEG, G. F. Simultaneous Dehydrogenation of Organic-Compounds and Hydrogen Removal by Hydride Forming Alloys. *Appl. Cat. A-Gen.*, v. 81, p. 35-46, 1992.
- [140] ALEJANDRE, A., MEDINA, F., FORTUNY, A., SALAGRE, P., SUEIRAS, J. E. Characterization of Copper Catalysts and Activity for the Oxidation of Phenol Aqueous Solutions. *Appl. Cat. B: Environm.*, v. 16, p. 53-67, 1998.
- [141] CESAR, D. V., PERÉZ, C. A., SALIM, V. M. M., SCHMAL, M. Stability and Selectivity of Bimetallic Cu-Co/SiO₂ Catalysts for Cyclohexanol Dehydrogenation. *Appl. Cat. A: General*, v. 176, p. 205-212, 1999.
- [142] GUERREIRO, E. D., GORRIZ, O. F., RIVAROLA, J. B., ARRÚA, L. A. Characterization of Cu/SiO₂ Catalysts Prepared by Íon Exchange for Methanol Dehydrogenation. *Appl. Cat. A: General*, v. 165, p. 259-271, 1997.
- [143] MARCHI, A. J., FIERRO, J. L. G., SANTAMARÍA, J., MONZÓN, A. Dehydrogenation of Isopropyl Alcohol on a Cu/SiO₂ Catalyst: a Study of the Activity

- Evolution and Reactivation of the Catalyst. *Appl. Cat. A: General*, v. 142, p. 375-386, 1996.
- [144] NASU, H., MAKIDA, S., KATO, T., IBARA, Y., IMURA, T., OSAKA, Y. Superconducting Y-Ba-Cu-O Films with $T_c > 70$ K Prepared by Thermal Decomposition Technique of Y-, Ba-, and Cu-2 ethylhexanoates. *Chem. Lett.*, p. 2403-2404, 1987.
- [145] MARRE, D. GARIGLIO, S., PALLECCHI, I., SIRI, A. S. New Artificial Superlattices: Correlation Between Structural Disorder and Transport Properties. *IEEE Transac. Appl. Supercond.*, v. 9, p. 2414-2417, 1999.
- [146] BARTON, D. A., ZIMMERMAN, G. O. Superconducting AC/DC Power Conversion Using High-Temperature Superconducting Components. *IEEE Transac. Appl. Supercond.*, V. 9, P. 685-688, 1999.
- [147] CLARK, R. J. H.; HESTER, R. E. *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Ed. Heyden, v. 9, London, 1980.
- [148] GUITON, T. A.; PANTARO, C. G. Infrared Reflectance Spectroscopy of Porous Silica. *Coll. Surf. A: Phys. Chem. Eng. Aspec.*, v. 74, p. 33-46, 1993.
- [149] LAW, M. J. D.; RAMASUBRAMANIAN, N. Infrared Study of the Hydroxyl Groups on the Surface of Porous Glass. *J. Phys. Chem.*, v. 70, p. 2740-2744, 1966.
- [150] HANDKE, M.; MOZGAWA, W. Vibrational Spectroscopy of the Amorphous Silicates. *Vib. Spect.*, v. 5, p. 75-84, 1993.
- [151] EFIMOV, A. M. Vibrational Spectra, Related Properties, and Structure of Inorganic Glasses. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 253, p. 95-118, 1999.
- [152] KIRK, C. T. Quantitative Analysis of the Effect of Disorder-Induced Mode Coupling on Infrared Absorption in Silica. *Phys. Rev. B*, v. 38, p. 1255-1273, 1988.
- [153] DEACON, G. B., PHILLIPS, R. J. Relationships Between the Carbon-Oxygen Stretching Frequencies of Carboxylato Complexes and the Type of Carboxylate Coordination. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 33, p. 227-250, 1980.
- [154] LAW, W.L.; HILL, R.H.; Synthesis and Characterization of Photochemically Produced Thin Films of CeO₂ Films by Photoresist-Free Lithography. *Mat. Res. Bull.*, v. 33-1, p. 69-80, 1998.

- [155] CLEGG, W., HARBRON, D. R., HOMAN, C. D., HUNT, P. A., LITTLE, I. R., STRAUGHAN, B. P. Crystal Structures of Three Basic Zinc Carboxylates Together with Infrared and FAB Mass Spectrometry Studies in Solution. *Inorg. Chim. Acta*, v. 186, p. 51-60, 1991.
- [156] NAKAMOTO, K. *Infrared Spectra of Coordination and Inorganic Compounds*, John Wiley & Sons, 3^a ed, Nova Iorque, 1963.
- [157] LEE, D. H., CONDRATE, R. A. Infrared Reflectance Spectral Characterization of Various Organic Coatings on Glasses. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 222, p. 435-441, 1997.
- [158] LEE, D. H., CONDRATE, R. A. FTIR Spectral Characterization of Thin Films Coatings of Oleic Acid on Glasses: I. Coatings on Glasses from Ethyl Alcohol. *J. Mat. Sci.*, v. 34, p. 139-146, 1999.
- [159] GAFNEY, H. D. Spectral, Photophysical and Photochemical Properties of Ru(bpy)₃²⁺ on Porous Vycor Glass. *Coord. Chem. Rev.*, v. 104, p. 113-141, 1990.
- [160] STREKAS, T. C.; GAFNEY, H. D.; GOONATILAKE, H. W. Spontaneous Oxidation of Metallotetraphenylporphyrins on Porous Vycor Glass. *Inorg. Chem.*, v. 24, p. 4439-4441, 1985.
- [161] ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*, 5^a edição, Oxford, 1994.
- [162] NAGASAO, T.; YAMADA, H. The Raman Spectra of Adsorbed Molecules on Porous Vycor Glass. *Chem. Lett.*, v.9, p. 1045-1050, 1974.
- [163] BUECHLER, E.; TURKEVICH, J. Laser Raman Spectroscopy of Surfaces. *J. Phys. Chem.*, v. 76, p. 2325-2332, 1972.
- [164] FAVRE, P.; JAYASOORIYA, U. A.; POWELL, D. B. Resonance Raman Investigation of Iodine and Bromine Adsorbed on Porous Vycor Glass. *J. Raman Spect.*, v. 18, p. 133-135, 1987.
- [165] CHANG, R. *Basic Principles of Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Company, Tokyo, 1971.
- [166] AIZENBUD, H.; PRIEL, Z.; SCHARF, B. Re-Examination of the Absorption Spectrum of Benzene Adsorbed on Porous Vycor Glass. *J. Chem. Phys.*, v. 71, p. 3543-3544, 1979.

- [167] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5ª edição, Editora Guanabara Koogan S.A., Rio de Janeiro, 1994.
- [168] OSAWA, T. A New Method of Analysing Thermogravimetric Data. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, v. 38, p. 1881-1886, 1965.
- [169] NEIISHI, A.; TAKAHASHI, Y.; SAKAMOTO, R.; OSAWA, T.; KAMIMOTO, M. Thermoanalytical Investigation of $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ Superconductor. III. Preparation from Mixed 2-Ethylhexanoates of Yttrium, Barium and Copper. *Thermochim. Acta*, v. 140, p. 41-48, 1989.
- [170] LIN, C. T.; HSU, W. L.; YANG, C. L.; EL-SAYED, M. A. Emission Spectroscopic Evidence of Bronsted Acid Sites in a Calcinated Vycor Glass. *J. Phys. Chem.*, v. 91, p. 4556-4559, 1987.
- [171] FUJII, T.; ISHII, A.; TAKUSAGAWA, N. Fluorescence Spectra and Chemical Species of Fluorescein Molecules Adsorbed on a Calcinated Porous Vycor Glass. *Res. Chem. Intermed.*, v. 17, p. 1-14, 1992.
- [172] ECKERT, H. Structural Characterization of Noncrystalline Solids and Glasses Using Solid State NMR. *Prog. NMR Spect.*, v. 24, p. 159-278, 1992.
- [173] MACIEL, G. E.; SINDORF, D. W. Silicon -29 Nuclear Magnetic Resonance Study of the Surface of Silica Gel by Cross Polarization and Magic-Angle Spinning. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 102, p. 7606-7607, 1980.
- [174] TUEL, A.; HOMMEL, H.; LEGRAND, A. P. A ^{29}Si NMR Study of the Silanol Population at the Surface of Derivatized Silica. *Langmuir*, v. 6, p. 770-775, 1990.
- [175] MUÑOZ-AGUADO, M. J., GREGORKIEWITZ, M., BERMEJO, F. J. Structural Characterization of Silica Xerogels. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 189, p. 90-100, 1995.
- [176] TAKAHASHI, M.; IGARASHI, J. Local Approach to the Electronic State of CuO . *J. Magn. Magn. Mat.*, v. 177-181, p. 1037-1038, 1998.
- [177] ABIDI, N., DEROIDE, B., ZANCHETTA, J. V., DE MENORVAL, L. C., D'ESPINOSE, J. B., ^{29}Si and ^{129}Xe NMR of Mn^{2+} Doped Silica Xerogels. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 131, p. 49-57, 1998.

[178] DUVAL, E., BOVIER, C., ROUX, H., SERUGHRTTI, J., TUEL, A., WICKER, G. Magnetic Properties of Cu-Doped Porous Silica Gels Study by Magnetic Resonances. *J. Non-Cryst. Sol.*, v. 189, p. 101-106, 1995.

[179] JCPDS - International Tables for X-ray Crystallography, 1973

(14 - 699) I - 62 - C4

(16 - 654) I - 77 - C4

(4 - 593) I - 15 - E12

(5 - 661) I - 19 - B9

(5 - 667) I - 19 - B12

JCPDS - International Centre for Diffraction Data, 1997

36-0287.

[180] KIM, J., TSURUMI, T., HIRANO, H., KAMIYA, T. Preparation of Bismuth Silicate Films on Si Wafer by Metalorganic Chemical Vapour Deposition. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 32, p. 135-138, 1993.

[181] AZAROFF, L. V. "Elements of X-Ray Crystallography.", McGraw Hill, NY, 1968.

[182] LENGLET, M., KARTOUNI, K., MACHEFERT, J., CLAUDE, J. M., STEINMETZ, P., BEAUPREZ, E., HEINRICH, J., CELATI, N. Low Temperature Oxidation of Copper: the Formation of CuO. *Mat. Res. Bull.*, v. 30, p. 393-403, 1995.