

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE, UNICENTRO-PR

**INCORPORAÇÃO DE PORFIRINAS EM MATRIZES
SOL-GEL: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO
ESPECTROSCÓPICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JOÃO PAULO DA SILVA SCARAMAL

GUARAPUAVA-PR

2010

JOÃO PAULO DA SILVA SCARAMAL

**INCORPORAÇÃO DE PORFIRINAS EM MATRIZES SOL-GEL: PREPARAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. DrA. Tania Toyomi Tominaga

Orientador

GUARAPUAVA-PR

2010

*Primeiramente a Deus por estar
presente em todos os momentos de minha vida.*

*A minha família, especialmente aos meus pais
João Luiz Scaramal e Jane da Silva Scaramal
pelo apoio e amor incondicional.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus por me guiar e estar sempre presente em minha vida.

Aos meus pais, João Luiz e Jane, e irmãos, Junior e João Marcos pelo carinho, amor, compreensão e apoio em todas as etapas de minha vida.

A professora Dra. Tania Toyomi Tominaga, pela oportunidade de orientação, amizade, confiança e paciência no decorrer deste trabalho.

Ao professor Dr. Luiz Fernando Cótica pelo apoio, amizade, confiança e por toda ajuda nessa caminhada.

Ao Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos, do Departamento de Física/UEM e aos doutorandos Gustavo e Cristiane, pela contribuição nas medidas de MEV, AFM e TG/DTA deste trabalho.

A aluna de pós-doutorado Francieli do Departamento de Física/UEM pela contribuição nas medidas de UV-Vis e FT-IR

Ao meu amigo de república de Maringá Maicon de Almeida Mendonça (MAMAMAicon) pela amizade, companheirismo, convivência e por me acolher em seu apartamento no ano de 2010 possibilitando que eu concluísse este trabalho.

A todas as pessoas e amigos que por ventura não foram citados aqui, mas que de alguma forma me ajudaram durante esse período. Saibam que foram de fundamental importância para que este trabalho fosse realizado.

Ao programa de pós-graduação em química da UNICENTRO pela oportunidade que me deu de cursar o mestrado.

A todos vocês os meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Resumo	lii
Abstract	lv
1. Introdução	1
2. Referencial Teórico	4
2.1. Porfirinas.....	4
2.2. Processo Sol-Gel.....	6
2.2.1. Hidrólise e Condensação.....	8
2.2.2. Gelificação.....	10
2.2.3. Secagem.....	12
2.2.4. Método Pechini.....	13
2.3. Filmes finos.....	15
2.3.1. Dip-Coating.....	15
2.3.2. Spin-Coating.....	16
2.4. Técnicas de caracterização das amostras.....	17
2.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	17
2.4.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	18
2.4.3. Microscopia de Força Atômica.....	19
2.4.4. Análise Térmica (TG/DTA).....	21

2.4.4.1. Termogravimetria (TG).....	21
2.4.4.2. Análise Térmica Diferencial (DTA).....	22
2.4.5. Espectroscopia no Infravermelho.....	23
2.4.6. Espectrofotometria UV/Vis.....	24
3. Objetivos	25
3.1. Objetivo Geral.....	25
3.2. Objetivos específicos.....	25
4. Materiais e Métodos	26
4.1. Materiais e equipamentos utilizados.....	26
4.2. Métodos de preparação.....	28
4.2.1. Método Pechini.....	28
4.2.2. Método Sol-Gel a partir de TEOS.....	30
4.3. Deposição dos filmes.....	33
4.3.1. Limpeza das lâminas.....	33
4.3.2. Deposição por Dip-Coating.....	33
4.3.2.1. Método Pechini.....	33
4.3.2.2. Método Sol-Gel utilizando TEOS.....	34
4.3.3. Deposição por Spin-Coating.....	34
4.3.3.1. Método Pechini.....	34
4.3.3.2. Método Sol-Gel utilizando TEOS.....	35
4.4. Caracterização.....	35

4.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	35
4.4.2. Microscopia de força atômica (AFM).....	36
4.4.3. Análise térmica (TG/DTA).....	36
4.4.4. Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR).....	36
4.4.5. Espectrofotometria UV/Visível.....	36
5. Resultados e Discussões.....	37
5.1. Síntese dos géis.....	37
5.1.1. Método Pechini.....	37
5.1.2. Método Sol-Gel utilizando TEOS.....	37
5.2. Análises Térmicas (TG/DTA) dos géis.....	38
5.3. Avaliação do método de deposição.....	39
5.4. Fabricação dos filmes.....	40
5.5. Incorporação das porfirinas.....	48
5.5.1. Método Pechini.....	48
5.5.2. Método Sol-Gel.....	57
6. Conclusão.....	61
7. Referências Bibliográficas.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura Geral da Porfirina.....	4
Figura 2. Esquema geral do processo sol-gel e das diferentes vias possíveis.....	7
Figura 3. Esquema dos processos de hidrólise com catálise básica(I) e ácida(II).....	9
Figura 4. Esquema da reação de condensação/polimerização.....	10
Figura 5. Esquema de transição sol-gel: a) formação de gel particulado, b) formação de gel polimérico.....	11
Figura 6. Sequência de secagem de alguns géis pelo processo sol-gel.....	13
Figura 7. Representação esquemática do Método Pechini.....	14
Figura 8. Etapas do processo de imersão ou <i>dip-coating</i>	16
Figura 9. Esquema de um Microscópio Eletrônico de Varredura.....	18
Figura 10. Vista do cantilever em Microscopia de Força Atômica.....	20
Figura 11. Diagrama de blocos de força atômica microscópio.....	21
Figura 12. Desenho esquemático de Espectrofotômetro.....	24
Figura 13. Estrutura de FeTMPyP.....	26
Figura 14. Estrutura da TMPyP.....	27
Figura 15. Reações envolvidas no método Pechini, a) Reação de complexação e b) Reação de poliesterificação.....	29
Figura 16. Esquema do procedimento experimental do método Pechini.....	30
Figura 17. Esquema do procedimento experimental do método TEOS.....	32
Figura 18. Curvas de TG/DTA dos géis a) Pechini e b) TEOS.....	38
Figura 19. Filmes de Pechini obtidos por a) Spin-Coating e b) Dip-Coating.....	39
Figura 20. Imagens obtidas por MEV do filme formado pelo método Pechini em a) Ampliada 35000 X (barra de 500 nm) e b) Ampliada 70000 X (barra de 200 nm).....	41
Figura 21. Imagem obtida por AFM do filme obtido pelo método Pechini.....	42
Figura 22. Imagens obtidas por MEV do filme formado pelo método TEOS em a) ampliação de 15000 X (barra de 1µm) e b) ampliação de 70000 X (barra de 200 nm).....	42
Figura 23. Imagens obtidas por MEV da espessura do filme formado pelo a) método Pechini com ampliação de 50000 X (barra de 200 nm) e b) método TEOS com ampliação 50000 X (barra de 200 nm).....	43
Figura 24. Imagens obtidas de AFM da estrutura dos filmes com a) 5 camadas e b) 15 camadas do método Pechini.....	

Figura 25. Imagens obtidas de AFM da morfologia dos filmes com a) 5 camadas e b) 15 camadas do método Sol-Gel.....	45
Figura 26. Gráficos de EDS em relação a porcentagem atômica dos filmes a) método Sol-Gel e b) método Pechini.....	47
Figura 27. Imagens de FT-IR de a) solução de Pechini e b) filme de pechini calcinado.....	48
Figura 28. Imagens de FT-IR: a) Filme de Pechini + FeTMPyP e b) Filme de Pechini + TMPyP via método Spin-Coating.....	49
Figura 29. Imagens de FT-IR: a) Filme de Pechini + FeTMPyP e b) Filme de Pechini + TMPyP via método Dip-Coating.....	49
Figura 30. Imagens de AFM de a) filme + FeTMPyP e b) filme + TMPyP.....	51
Figura 31. Imagens obtidas por MEV de a) filme e b) filme + FeTMPyP e c) filme + TMPyP.....	52
Figura 32. Espectros de EDS de a) filme sem porfirina, b) filme + FeTMPyP, e c) filme + TMPyP.....	54
Figura 33. Espectros de UV-Vis das porfirinas a) FeTMPyP e b)TMPyP dissolvidas em água.....	55
Figura 34. Espectro de absorção do filme de Pechini.....	56
Figura 35. Espectro de absorção óptica dos a) filme + FeTMPyP e b) filme + TMPyP.....	56
Figura 36. Imagens de FT-IR de a) solução de Sol-Gel e b) filme de Sol-Gel calcinado.....	57
Figura 37. Imagens de FT-IR: a) Filme de Sol-Gel + FeTMPyP e b) Filme de Sol-Gel + TMPyP via método Spin-Coating.....	58
Figura 38. Imagens de FT-IR: a) Filme de Sol-Gel + FeTMPyP e b) Filme de Sol-Gel + TMPyP via método Dip-Coating.....	58
Figura 39. Imagem de AFM do filme de Sol-Gel.....	59
Figura 40. Imagens de FT-IR: a) Filme de Sol-Gel + FeTMPyP e b) Filme de Sol-Gel + TMPyP via método Spin-Coating.....	60
Figura 41. Imagens de FT-IR: a) Filme de Sol-Gel + FeTMPyP e b) Filme de Sol-Gel + TMPyP via método Dip-Coating.....	60

RESUMO

João Paulo da Silva Scaramal. Incorporação de porfirinas em matrizes Sol-Gel: Preparação e caracterização espectroscópica.

Nos últimos anos as porfirinas e seus derivados vêm se destacando nos estudos científicos devido as suas propriedades catalíticas e luminescentes. Uma grande variedade de agentes fotossensibilizadores foi produzida e eles têm sido extensivamente estudados devido as suas propriedades fotoquímicas e fotofísicas. A imobilização de porfirinas em matrizes de sol-gel é de grande interesse devido as suas aplicações em sensores químicos e bioquímicos, aumentando sua fotoestabilidade, e em catalisadores. A obtenção de matrizes inorgânicas através do processo sol-gel é um caminho bastante promissor para se chegar a suportes de grande pureza e homogeneidade, e temperatura de processamentos muito inferiores quando comparados aqueles formados pelos métodos tradicionais de obtenção de revestimentos. Desta forma, estudamos neste trabalho a incorporação das porfirinas, Tetrakis (n-metil-4- piridil) porfirina (TMPyP) na base livre e complexada com Fe^{3+} , Fe (III) Tetrakis (n-metil-4- piridil) porfirina (FeTMPYP) em matrizes de Sol-Gel. Foi sintetizado e comparado dois métodos de preparação dos géis, método Pechini, o método dos precursores poliméricos, e o método Sol-Gel utilizando TEOS (Tetraetilortosilicato), método que consiste na hidrólise do tetraetilortosilicato; na forma de filmes finos. A deposição dos géis foi feita em lamínulas para microscopia através das técnicas Dip e Spin – Coating e então comparadas. Os filmes foram caracterizados através das medidas de: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Microscopia de Força Atômica (AFM). O filme obtido pelo método Pechini mostrou-se mais qualificado para a incorporação das porfirinas, pois apresentou estruturas mais homogêneas. As porfirinas foram incorporadas aos filmes através da técnica Dip-Coating e Spin-Coating. Os filmes foram novamente caracterizados para confirmar a presença das porfirinas nos filmes através das técnicas Espectroscopia no Infra-Vermelho e Espectroscopia no Ultravioleta Visível. Os resultados mostraram que as porfirinas foram incorporadas aos filmes feitos pelo método Pechini através da técnica Dip-Coating.

Palavras-Chave: Porfirinas, Sol-Gel, Filmes finos.

ABSTRACT

João Paulo da Silva Scaramal. Incorporation of porphyrins in sol-gel matrices: Preparation and spectroscopic characterization.

In recent years, porphyrins and their derivatives have been highlighted in scientific studies due to their catalytic and luminescent properties. A wide variety of photosensitizing agents were produced and they have been extensively studied because of their photophysical and photochemical properties. Immobilization of porphyrins in sol-gel matrices is of great interest because their applications in chemical and biochemical sensors, increasing their photostability, and catalysts. The acquisition of inorganic matrices through the sol-gel process is a promising way to reach supporters of high purity and homogeneity, and much lower processing temperature compared those formed by traditional methods of obtaining coatings. Thus, we studied in this work the incorporation of porphyrins, Tetrakis (N-methyl-4-pyridyl) porphyrin (TMPyP) in the free base and complexed with Fe^{3+} , Fe (III) Tetrakis (N-methyl-4-pyridyl) porphyrin (FeTMPyP) in sol-gel matrices. Was synthesized and compared two methods of preparing the gels, Pechini method, the polymeric precursors method, and sol-gel method using TEOS (tetraethylorthosilicate), a method that consists in the hydrolysis of tetraethylorthosilicate, in the form of thin films. The deposition of the gels was done on glass slides for microscopy through techniques Dip and Spin - Coating and then compared. The films were characterized by the steps of: Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and Atomic Force Microscopy (AFM). The film obtained by the Pechini method was more qualified for the incorporation of porphyrins, as it showed more homogeneous structures. The porphyrins were incorporated into films by Dip and Spin-Coating techniques. The films were characterized again to confirm the presence of porphyrins in films through the techniques Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV/Vis). The results showed that the porphyrins were incorporated into the films made by the Pechini technique by Dip-Coating.

Keywords: Porphyrins, Sol-Gel, Thin films

INTRODUÇÃO

As porfirinas são muito conhecidas por desempenhar um papel significativo em diversos sistemas biológicos. A presença de tais complexos é essencial para a ativação e armazenamento de oxigênio (hemoglobina e mioglobina), transferência de elétrons (citocromo *c*, oxidação do citocromo) e transferência de energia solar (clorofila). Porphirinas são moléculas versáteis, cujas propriedades físico-químicas podem ser facilmente ajustadas por modificações na distribuição eletrônica do anel aromático via substituições periféricas [11]. Elas são importantes grupos protéicos em uma série de moléculas biológicas e enzimas, e vem sendo utilizadas como catalisadores em reações de oxidação [66].

Ultimamente as porfirinas e seus derivados vêm se destacando nos estudos científicos devido as suas propriedades catalíticas e luminescentes [6]. Também têm sido extensivamente exploradas por possuírem características extremamente importantes, principalmente na área da medicina como: alta afinidade pelos tecidos tumorais, atividade fotodinâmica, alta foto estabilidade, baixa toxicidade e absorção espectral onde os tecidos biológicos são relativamente transparentes (em torno de 600 nm) [60].

A imobilização dessas porfirinas em matrizes de sol-gel é de grande interesse devido as suas aplicações em sensores químicos e bioquímicos, aumentando sua fotoestabilidade, janelas óticas [10-50], e catalisadores [3]. Já a imobilização de metaloporfirinas em um polímero orgânico ou numa matriz inorgânica, de interesse catalítico, torna a porfirina mais resistente à destruição oxidativa e à dimerização, fatores esses que muitas vezes aumentam a eficiência catalítica. Além disso, a imobilização pode viabilizar a reutilização do catalisador [59].

A obtenção de matrizes inorgânicas através do processo sol-gel é um caminho bastante promissor para se chegar a suportes de grande pureza e homogeneidade [5], e temperatura de processamentos muito inferiores quando comparados aqueles formados pelos métodos tradicionais de obtenção de revestimentos [59]. Devido essas baixas temperaturas no processo de síntese, substâncias incorporadas como moléculas orgânicas com propriedades fluorescentes, podem ser introduzidas na fase sol do processo sol-gel para se obter materiais óticos com várias propriedades. Compostos biologicamente importantes quando encapsulados no gel de sílica obtêm muitas características importantes como: boa

durabilidade mecânica, alta resistência a degradação química e biológica, e ainda mantém suas propriedades espectroscópicas e sua atividade biológica [36].

Materiais híbridos em que moléculas orgânicas são incorporadas em matrizes inorgânicas obtidos através do processo sol-gel, são novos materiais promissores para óptica não-linear, laser do estado sólido e catalisadores [3-18]. Essas moléculas orgânicas como as porfirinas, podem ser encapsuladas ou covalentemente ligadas à rede inorgânica. O processo sol-gel permite a incorporação de compostos orgânicos tanto em seus monólitos quanto em filmes finos, compostos como “*clusters*” inorgânicos [13-67], complexos de lantanídeos [70], corantes e moléculas bioativas [34].

As vantagens do processo sol-gel na fabricação de filmes finos é o fácil controle da fabricação e da composição, baixa temperatura de síntese, obtenção de substâncias em escalas nanométricas, além de se obter uma grande homogeneidade do filme e o baixo custo num simples processo de fabricação. Assim, o uso prático da técnica sol-gel pode ser feito na fabricação de filmes finos com propriedades tribológicas (coeficiente de atrito e taxa de desgaste) desejáveis. Recentemente, os filmes finos produzidos pelo método sol-gel têm encontrado grandes aplicações em microeletrônica óptica e indústrias foto-eletrônicas, entretanto também são usados como protetores para efeitos de corrosão [57].

O método Pechini ou método dos precursores poliméricos é utilizado na fabricação de um polímero no qual estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente. O método é baseado na formação de quelatos entre os cátions metálicos com um ácido hidrocarboxílico. Após a síntese da solução de citrato, um poliálcool é adicionado para promover a polimerização pela reação de poliesterificação entre o citrato do íon metálico e o poliálcool. A baixa temperatura de síntese, em torno de 80 °C, sob atmosfera de ar, provoca a reação de condensação formando moléculas de água. Quando se atinge 100 °C ocorre a poliesterificação e a maior parte do excesso de água é removido, resultando num gel polimérico, que pode ser usado para fabricação de filmes finos [48].

A fácil implantação para fabricação de filmes é uma das vantagens do método Pechini, pois no processo é necessária uma baixa temperatura de síntese e não oferece muitos riscos de contaminação. Muitos estudos estão sendo feitos sobre este método devido à obtenção de redes poliméricas em nível molecular com estruturas em escalas nanométricas, possibilitando a incorporação de compostos orgânicos com propriedades fotoluminescentes como a porfirina.

Portanto, o sol-gel é um processo de várias etapas que envolvem processos químicos e físicos, associados a hidrólise e polimerização de precursores inorgânicos ou organometálicos a secagem e a densificação. Este processo nos permite preparar materiais com estruturas distintas, a partir do controle da cinética da transformação, projetando materiais com propriedades peculiares o obtendo informações sobre o mecanismo das reações [52].

Desta forma, estudamos neste trabalho a incorporação das porfirinas Tetra-Metil-Piridil (TMPyP) na base livre e complexada com Fe^{3+} (FeTMPYP) em matrizes de Sol-Gel. O objetivo do trabalho é comparar e caracterizar dois diferentes métodos de síntese dos géis: Pechini, ou seja, o método dos precursores poliméricos, e Sol-Gel utilizando TEOS (Tetraetilortosilicato), método que consiste na hidrólise do tetraetilortosilicato; na forma de filmes finos. A deposição dos géis foi feita em lamínulas para microscopia através das técnicas Dip e Spin – Coating. As caracterizações foram obtidas através das medidas de: Análise Térmica, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva, Microscopia de Força Atômica, Espectroscopia no Infra-Vermelho e Espectroscopia no Ultravioleta Visível.

1. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Porfirinas

As porfirinas são compostos orgânicos e organo-metálicos de estrutura cíclica que se caracterizam por um conjunto de quatro anéis pirrol ligados por pontes de metileno, como o apresentado na Figura 1, possuindo um conjunto de ligações duplas conjugadas que formam um anel aromático [44]. Esta estrutura é responsável pelas propriedades luminescentes e catalíticas da porfirina [6], e por suas transições eletrônicas estarem próximas na faixa do visível e do ultravioleta [9]. Os representantes mais comuns desta classe de compostos são o grupo hemo, que contém o ferro, a clorofila, que contém magnésio, e os pigmentos biliares [14].

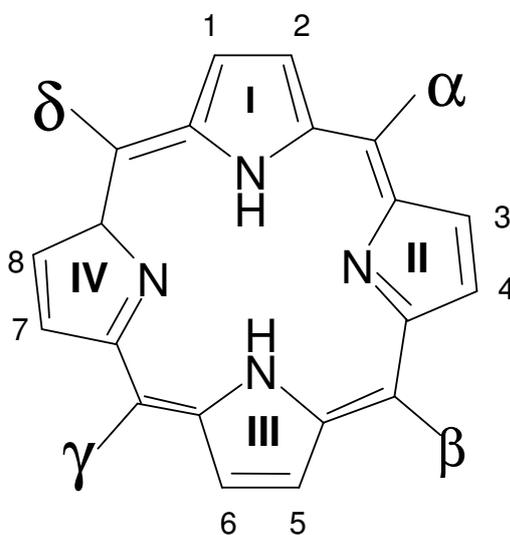


Figura 1: Estrutura geral da porfirina.

A unidade básica das porfirinas consiste num macrociclo tetrapirrólico (constituído por quatro anéis pirrólicos), sendo esta a sua forma mais simples, que podem sofrer vários tipos de substituição dos seus doze átomos de hidrogénio periféricos, quer nas posições 1-8

quer nas posições α - δ , que, dependendo dos grupos funcionais introduzidos, produzem alterações do seu comportamento espectral, podendo ser considerado como fator mais relevante a possibilidade de conjugação dos substituintes com o macrociclo tetrapirrólico, nível reacional. Os substituintes mais usuais são o grupo alquil (como o metílico, o etílico ou o vinílico), o carboxílico e o fenílico [29].

Todas estas porfirinas com substituintes periféricos e com dois átomos de hidrogênio no centro do anel podem ser denominadas, em geral, de bases livres. Quando se produz a substituição dos dois átomos de hidrogênio centrais por um átomo metálico passamos a ter uma porfirina logicamente denominada de metálica. Este tipo de modificação do macrociclo leva a alterações radicais do comportamento da porfirina a todos os níveis, alterações essas que por sua vez são fortemente dependentes do próprio metal introduzido [22].

As porfirinas são pigmentos de cor púrpura e de origem natural. A estrutura em anel da porfirina é a razão pela qual, todos os derivados porfirínicos absorvem luz a um comprimento de onda próximo dos 410 nm, dando-lhes a sua cor característica. A presença adicional de um íon metálico pode afetar esta propriedade devido ao fenômeno de transferência de carga dos átomos de nitrogênio para o metal, que possui uma energia na gama da radiação visível.

Os derivados metálicos da porfirina comportam-se freqüentemente como compostos de coordenação, em que o íon metálico ligado aos átomos de nitrogênio, pode ter capacidade de ligar mais um ou dois grupos químicos no eixo perpendicular ao plano do anel da porfirina [41].

As porfirinas têm sido exaustivamente estudadas devido as suas propriedades de luminescência na faixa do visível, catálise e transporte de elétrons. Isso somado ao fato de que as características de uma porfirina são facilmente ajustadas com substituições químicas nos anéis pirrólicos, faz com que as porfirinas recebam varias aplicações, das quais se pode destacar, sensores bioquímicos, catalisadores, e aplicações na ótica não-linear. [6]

Nos últimos 10 anos uma variedade de sensores de oxigênio baseados na luminescência do oxigênio foi desenvolvida e relatada em meio ambiente, química analítica e também em outros campos [28]. Muitos corantes luminescentes foram testados como sondas de sensores de oxigênio, entre eles, complexos de metais de transição e metaloporfirinas foram freqüentemente utilizados como sensores de oxigênio devido à sua

absorção de luz visível e alta sensibilidade ao oxigênio. No entanto, muitos corantes sensíveis ao oxigênio apresentam baixa fotoestabilidade, o que constitui um grande obstáculo na comercialização de sensores ópticos de oxigênio.

2.2. Processo Sol-Gel

O processo sol-gel é conhecido há muito tempo, porém estes materiais só ganharam importância nas últimas décadas. Em 1846, Ebelmen [7-51] obteve o primeiro composto derivado do Sol-Gel, o tetraóxido de silício. Ele relatou o preparo deste composto a partir do SiCl_4 e álcool após o processo de gelatinização obtendo assim um sólido transparente [7-51].

Os materiais sol-gel foram reconhecidos em escala industrial somente no final da década de 1930, quando Geffcken e Bergen, da companhia Schott Glass desenvolveram um processo de produção de filmes de óxidos metálicos com propriedades ópticas para recobrimento de vidros. Surgiram assim os primeiros estudos sobre deposição de filmes por imersão, ou dip-coating, em 1939 [20].

No final da década de 1960 e início de 1970, a indústria cerâmica começou a se interessar pela química sol-gel. Com o processo sol-gel existe a possibilidade do controle das taxas de hidrólise e condensação de alcóxidos durante a transição sol-gel para o preparo de vidros multicomponentes [20]. No entanto, somente após demonstrarem que compostos sólidos podiam ser produzidos pela secagem desses géis, que se verificou uma grande expansão na aplicação deste processo em várias áreas da tecnologia, como no desenvolvimento de condutores, adsorventes cromatográficos, sensores e biossensores, cerâmicas magnéticas, filmes supercondutores, revestimentos ópticos e catalisadores [7].

Nas últimas décadas, houve um crescimento significativo no interesse pelo processo sol-gel devido ao fato de que os materiais obtidos por este método apresentarem alta pureza, homogeneidade e temperatura de processamentos muito inferiores, quando comparados aqueles formados pelos métodos tradicionais de obtenção de revestimentos.

O processo sol-gel consiste em uma metodologia de preparação de materiais, partindo-se originalmente de precursores moleculares, no qual uma rede de óxido pode ser obtida via reações de polimerização inorgânica. Estas reações ocorrem em solução, e o termo sol-gel é utilizado para descrever síntese de óxidos inorgânicos por métodos de via úmida.

O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (1 a 100 nm) estável em um líquido. A união entre as partículas, pelo processo de crescimento e agregação, pode levar à desestabilização da dispersão coloidal, formando géis ou precipitados. O gel pode ser visto como sendo o sistema formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida nos seus interstícios.

Os géis coloidais resultam da aglomeração de partículas primárias devido à alteração das condições físico-químicas da suspensão enquanto que os géis poliméricos são preparados a partir de dispersões onde se promovem reações de polimerização [24].

O método sol-gel proporciona algumas vantagens na preparação dos materiais, pois permite realizar sínteses a baixas temperaturas evitando a decomposição térmica das espécies imobilizadas, além de reduzir o risco de contaminação e a perda de componentes voláteis. Além disso, consiste na obtenção de produtos com alta pureza e materiais altamente homogêneos, uma vez que a homogeneidade final dos materiais preparados é obtida em escala molecular [65]. A tecnologia sol-gel é extremamente versátil porque é possível manipular de forma simples a textura, estrutura, configuração, composição e até as características químicas das matrizes obtidas, como o volume e a distribuição do tamanho dos poros [33]. O processo permite a produção de cerâmicas com variadas formas e configurações geométricas: filmes, pós, monolitos, placas, fibras, como mostra a Figura 2.

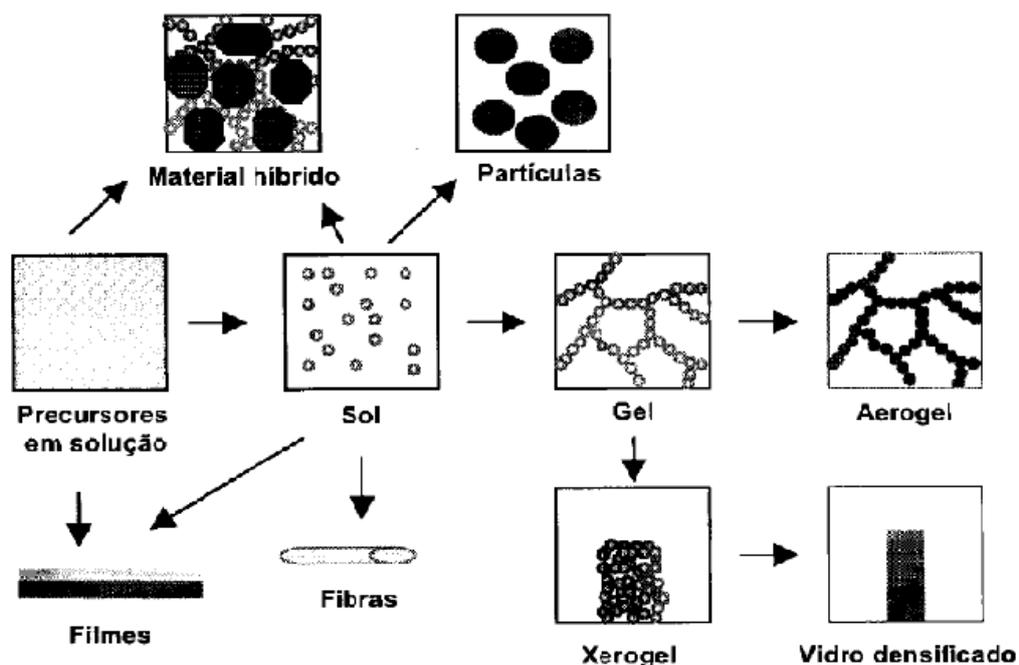


Figura 2: Esquema geral do processo sol-gel e das diferentes vias possíveis.

O processo sol-gel envolve a síntese de uma rede polimérica inorgânica por reações químicas em solução a baixas temperaturas, geralmente de 25 a 100 °C. As principais etapas nele envolvidas são: hidrólise e condensação, gelatinização e secagem.

2.2.1. Hidrólise e Condensação

A fase inicial de uma síntese de sol-gel envolve a reação química de um precursor, um alcóxido metálico $M(OR)_x$, em que R corresponde a um grupo alquila e x corresponde ao estado de oxidação do metal em dois passos que consistem essencialmente numa reação de hidrólise seguida de uma reação de substituição.

Primeiramente o metal é dissolvido em água, e a reação de hidrólise do metal pode ser descrita como se mostra na equação seguinte:



Nesta etapa o centro nucleofílico das moléculas de água “ataca” o metal central do alcóxido deficiente de elétrons devido à presença do oxigênio fortemente eletronegativo, formando uma espécie intermediária, após a qual a transferência de um próton é seguida da quebra da ligação dos grupos *ROH* [23]. Este processo geral pode dividir-se em dois processos conforme a reação ocorra com catálise básica ou ácida gerando produtos com propriedades finais diferentes. Estes processos foram devidamente estudados por Zerda e Hoang’s [73] que os esquematizaram da seguinte maneira:

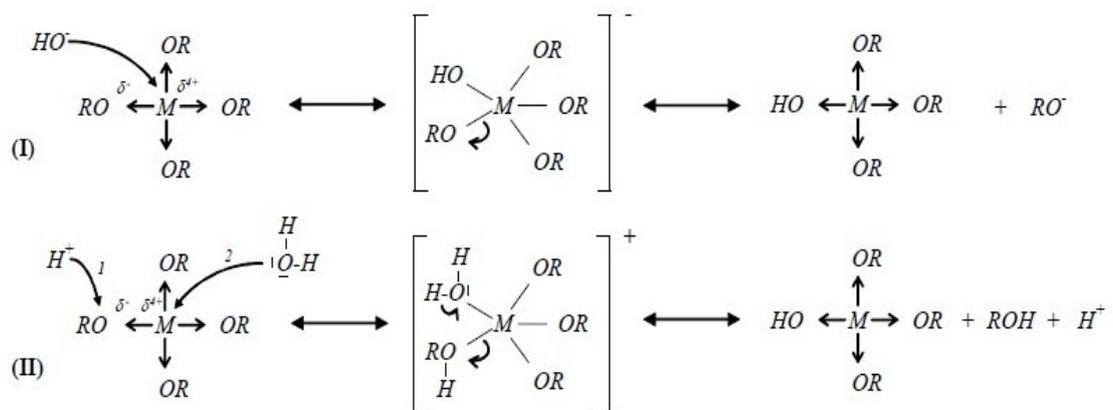
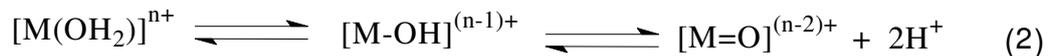


Figura 3: Esquema dos processos de hidrólise com catálise básica(I) e ácida(II).

Na catálise ácida, para cátions de metais de transição, a transferência de carga ocorre dos orbitais ligantes para orbitais *d* vazios do metal de transição, isto causa um aumento da carga parcial sobre o hidrogênio, aumentando a acidez da água. Dependendo da acidez da água e da grandeza da transferência de carga, é estabelecido o um equilíbrio como demonstrado na equação 2 (hidrólise) [68].



Observa-se pela equação 2 que há três tipos de espécies presentes em meio aquoso não-complexante: aquo, $M(OH_2)$; hidróxido, $M-OH$ e oxo, $M=O$.

A natureza das espécies depende da carga, do número de coordenação, da eletronegatividade do metal e do pH da solução aquosa.

Na condensação a reação ocorre entre as moléculas resultantes $M(OH)_x$. Na Figura 4 pode ser observado o esquema simplificado deste passo. Na figura está representada a reação de condensação entre duas moléculas que sofreram hidrólise total, porém a condensação pode ocorrer entre quaisquer moléculas que tenham sofrido um diferente número de hidrólises dos seus grupos $-OR$.

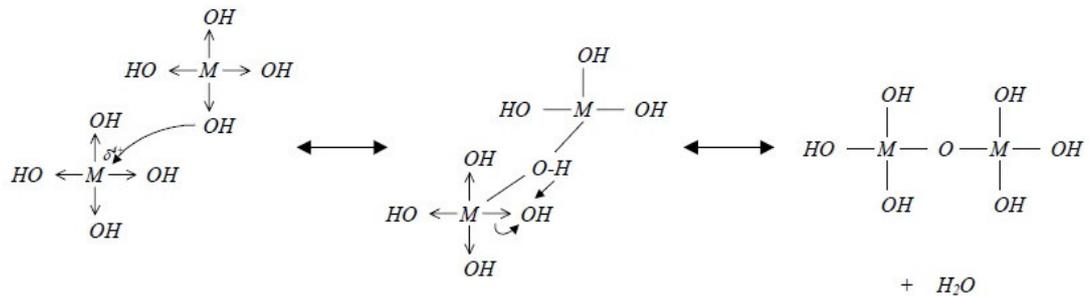


Figura 4: Esquema da reação de condensação/polimerização.

A continuação deste processo de condensação dos restantes grupos hidroxilo leva à polimerização das moléculas originando cadeias cada vez maiores e/ou mais ramificadas, ou seja, a formação de oxopolímeros e em seguida os óxidos hidratados [68].

Dependendo de fatores como pH, temperatura, velocidade de agitação e da cinética da condensação, podem ocorrer precipitação ou gelificação.

2.2.2. Gelificação

À medida que as reações de hidrólise e condensação começam a evoluir, os monômeros formados começam a se colidir formando ligações em ponte entre ligantes oxo, hidroxilo e alcóxidos residuais. Assim esses monômeros continuam crescendo em tamanho chegando a macropartículas, que geram cadeias e redes que se estendem através do meio líquido transformando-se em um agregado de dimensões macroscópicas, o gel.

A gelificação é caracterizada por uma alteração nas características do material, cuja avaliação é usada para identificar o ponto de gelificação [17-63]. Essa alteração do material pode ser descrita como uma suspensão coloidal que se transforma em gel pelo

estabelecimento de ligações entre partículas ou espécies moleculares, levando a formação de uma rede tridimensional. Em consequência o gel adquire propriedades elásticas e a viscosidade do material aumenta. Os aspectos fundamentais envolvidos nesta transição podem ser descritos a partir da termodinâmica dos fenômenos críticos de crescimento e agregação. A figura 5 mostra a passagem da fase de sol para o gel para compostos particulados (pó) figura 5a e para compostos poliméricos figura 5b.

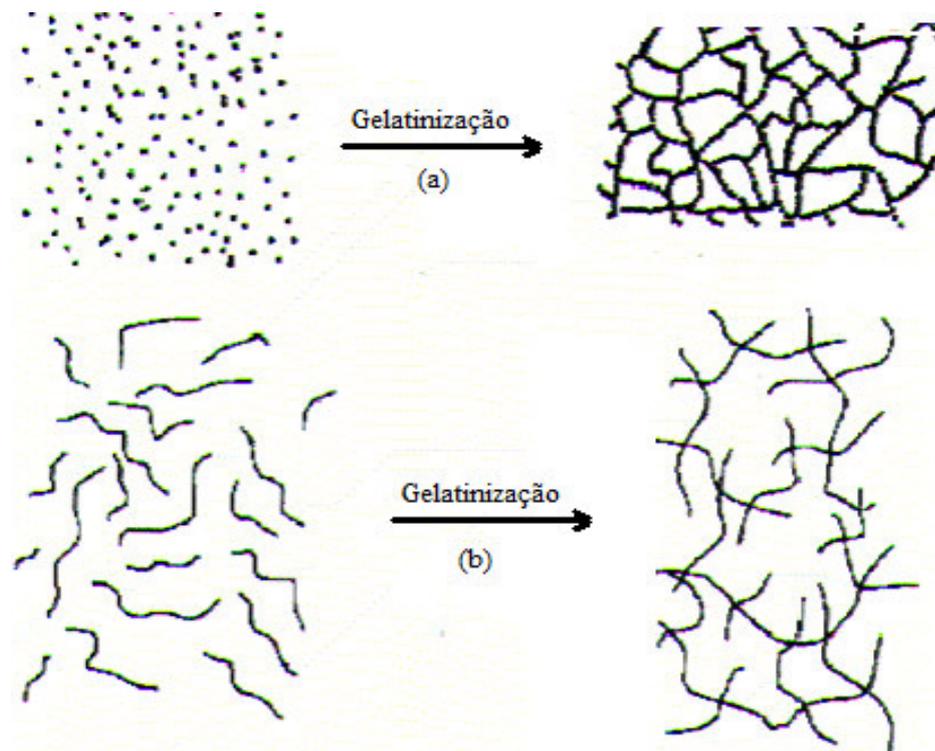


Figura 5: Esquema de transição sol-gel: a) formação de gel particulado, b) formação de gel polimérico

O ponto ou tempo de gelificação, é exatamente o ponto em que a fase sol se transforma na fase gel; o tempo que a fase sol, monitorada sob condições de temperatura, concentração e velocidade de agitação, leva para formar o gel após a mistura inicial dos reagentes. Essa transição é verificada quando a viscosidade da fase sol aumenta bruscamente. A transição de sol para gel é irreversível, e o líquido passa a um sistema de duas fases: o gel final é constituído por partículas amorfas de dimensões variáveis, com uma fase líquida intersticial. Na literatura, este fenômeno corresponde ao momento da reação em

que um número crítico de monômeros interligados é excedido e a massa total sólida se encontra interligada [31].

A gelificação de matérias sol-gel pode também ocorrer após o sol ser depositado em um substrato, tornando possível a obtenção de materiais com formas determinadas. Assim a gelificação ocorre por evaporação rápida do solvente, como acontece na preparação de filmes finos ou fibras. Portanto, a estrutura final do gel é definida na etapa de gelificação, e os processos seguintes, como envelhecimento e secagem, serão condicionados pela estrutura do gel formado nesta etapa.

2.2.3. Secagem

O processo de secagem envolve a remoção da fase líquida intersticial do gel, constituída por solventes e sub-produtos de baixo peso molecular originados pelas reações de hidrólise e condensação, e pode ser dividido em uma sequência de eventos que ocorrem no material:

- 1- encolhimento progressivo e densificação;
- 2- desenvolvimento de tensão;
- 3- fragmentação.

Inicialmente, ocorre uma redução de volume do gel equivalente ao volume do líquido perdido por evaporação, e a interface líquido-vapor permanece na superfície exterior do material. Esse volume reduzido do líquido expande-se de forma a cobrir a superfície sólida para evitar a criação de interfaces sólido-vapor de maior energia; essa tensão exercida no líquido é suportada pela rede do gel, provocando a sua contração [30]. Devido à contração não uniforme que ocorre no material, ocorre a fragmentação do gel. O aparecimento da tensão decorre não apenas de diferenças locais no coeficiente de expansão, mas também da ação de forças capilares, que operam quando os poros começam a esvaziar, uma interface líquido-gel se desenvolve em forma de menisco dentro dos poros.

O sistema, inicialmente bastante fluido (sol), tem sua viscosidade aumentada, a medida que a reação de condensação/hidrólise evolui e o solvente evapora formando o gel. Durante o envelhecimento e secagem do gel ocorre uma larga variedade de mudanças físicas e químicas em sua rede. Elas podem ser classificadas como policondensação que é responsável pelo aumento da conectividade da rede ocorrendo assim uma sinérese

(encolhimento do gel com expulsão do solvente); coalescência (aumento do tamanho dos poros e redução da área superficial) e segregação (separação de fases) [58].

Pode-se ter uma noção da mudança geral do processo sol-gel na Figura 6, e para melhor compreender as alterações envolvidas durante a secagem, considera-se o gel uma estrutura porosa. A rede do gel é deformada pelas forças de capilaridade, as quais causam o seu encolhimento, expulsando o líquido dos poros. A resistência da rede aumenta devido á maior densidade de empacotamento da fase sólida e se torna suficiente para resistir a mais encolhimento. Nestas condições, as forças de capilaridades elevadas são incapazes de comprimir ainda mais o gel. Os poros começam então a se esvaziar.

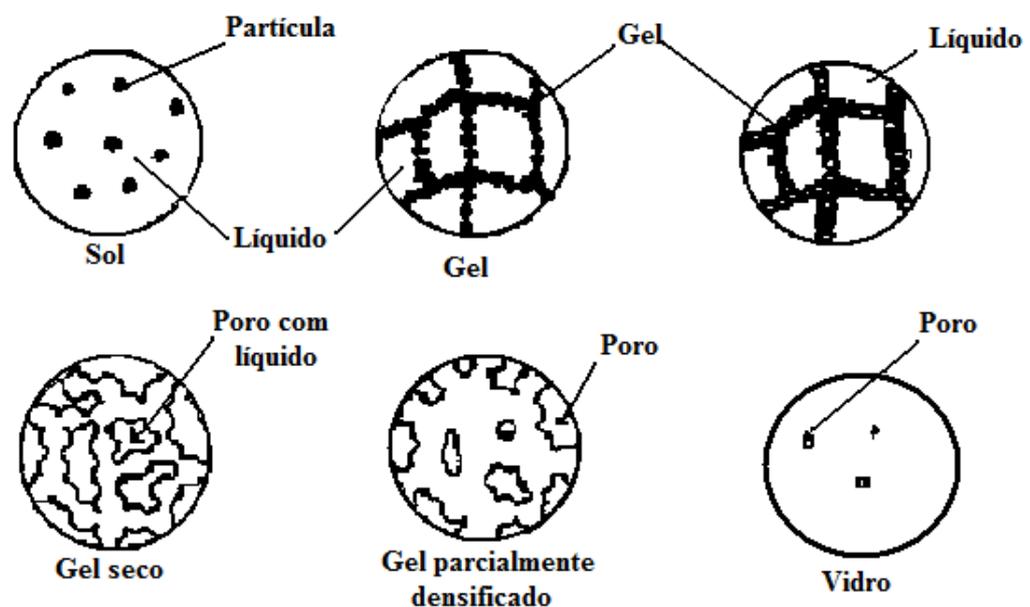


Figura 6: Sequência de secagem de alguns géis pelo processo sol-gel.

2.2.4. Método Pechini

O método conhecido como método dos precursores poliméricos foi idealizado na década de 1960 por Pechini e tem sido bastante investigado para a síntese de nano partículas, diversos óxidos poliatômicos e também a obtenção de filmes finos [53]. Este método baseia-se na formação de um polímero no qual estão incorporados cátions metálicos distribuídos homogeneamente na cadeia polimérica. Tal metodologia consiste na formação de um quelato entre um ácido policarboxílico e um cátion metálico. Adicionando-se o etilenoglicol ocorre uma reação de esterificação pela reação entre um ácido carboxílico e um poliálcool

formando um poliéster. Na reação, o ácido cítrico age como agente quelante e o etilenoglicol como agente polimerizante. O polímero é então calcinado e o material orgânico removido, possibilitando a combinação dos elementos químicos restantes na forma de óxidos desejados. [8].

O ácido cítrico, um ácido policarboxílico, possibilita a formação de quelatos bastante estáveis com vários íons metálicos e, juntamente com o etilenoglicol, um diol, sofre facilmente esterificação em temperaturas moderadas ($\approx 100^{\circ}\text{C}$). Um aquecimento prolongado da solução resulta na evaporação do excesso de etilenoglicol que indica a poliesterificação, criando uma resina polimérica transparente. O sistema polimérico resultante tem uma distribuição uniforme de cátions fixados por toda a rede. Assim, o polímero retém homogeneidade na escala atômica, conserva os índices estequiométricos iniciais, e deve ser calcinado em temperaturas controladas para produzir óxidos de finas partículas.

O princípio da rota Pechini, representado na Figura 7, consiste em obter um precursor de resina polimérica, sendo formado de moléculas de polímeros ligadas aleatoriamente ao longo das quais os cátions são uniformemente distribuídos.

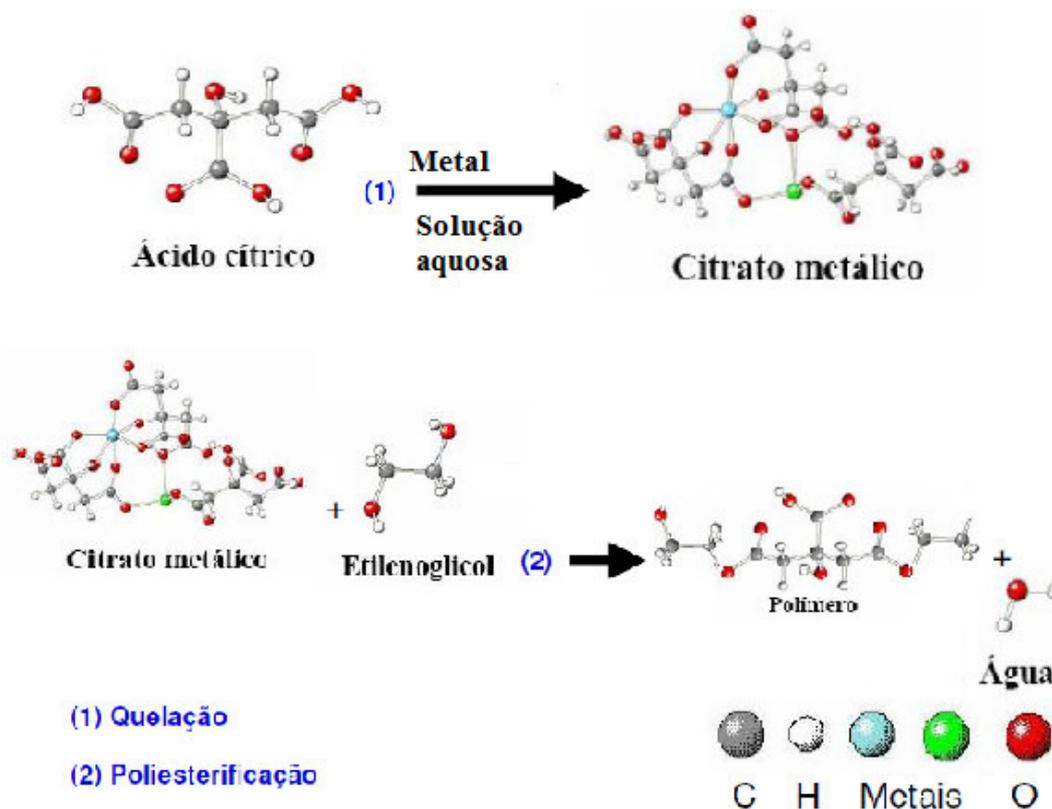


Figura 7: Representação esquemática do Método Pechini.

No procedimento tradicional de Pechini, o excesso de água é removido da solução por aquecimento para que ocorra a poliesterificação do material. Na obtenção de filmes finos através deste método, a síntese é finalizada antes que todo excesso de água seja removido. O material resultante é depositado sobre um substrato onde será formado o filme, e então o excesso de água é retirado através de uma calcinação. Com essa alteração no processo, o método é conhecido como método Pechini modificado. Eventualmente na calcinação, à temperaturas ainda mais elevadas de 350 - 400°C, obtêm-se óxidos mistos com estequiometrias pré-definidas de acordo com a relação de cátions inicialmente envolvida, formando filmes extremamente finos com espessuras em torno de 20 a 50 nanômetros. [37].

2.3. Filmes finos

O filme fino ou película, é uma camada de um material que apresenta espessuras geralmente na faixa de frações de nanômetros até 1 µm. Os componentes eletrônicos

semicondutores e os revestimentos ópticos são os maiores beneficiários do desenvolvimento deste material. Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes. Normalmente as propriedades do material na forma de filme diferem das propriedades do mesmo material na sua forma maciça devido à influência da superfície [12]. Por outro lado as propriedades dos filmes são altamente dependentes dos processos de deposição.

Um dos aspectos mais interessantes do processo sol-gel é o fato do sol fluido, antes de sofrer gelificação, permitir a preparação de filmes finos de uma forma simples e econômica, sendo possível o controle preciso da microestrutura do filme depositado, do volume e tamanho de poro, da espessura e da área superficial. Os filmes finos são a configuração tecnologicamente mais importante, constituindo uma área primordial nas aplicações do processo sol-gel pelas suas inúmeras utilizações na óptica, na eletrônica e no desenvolvimento de sensores [12-43].

As técnicas mais utilizadas para deposição de filmes sol-gel são a *imersão*, ou *dip-coating*, e a *rotação controlada*, ou *spin-coating*. Em ambos os casos, a microestrutura do filme depende velocidade de imersão e rotação, da dimensão e da extensão da ramificação das espécies em solução antes da deposição, e das velocidades relativas de condensação e evaporação durante a deposição do filme [12]. Portanto, o controle destes fatores permite o controle da porosidade da matriz polimérica obtida.

2.3.1. Dip Coating

É uma técnica de deposição de filmes finos onde um substrato é mergulhado em uma solução contendo o material o qual se deseja depositar sobre o substrato. Esse método geralmente é empregado se utilizando de equipamentos onde a velocidade de imersão e retirada do substrato da solução seja feita de maneira controlada.

A Figura 8 mostra o mergulho dos substratos (processo de revestimento), que pode ser dividido em cinco fases: imersão, ascensão, deposição e drenagem, evaporação e drenagem. No método dip-coating o substrato é mergulhado lentamente e retirado de um recipiente contendo o Sol, com uma velocidade uniforme, a fim de obter uma cobertura uniforme [26].

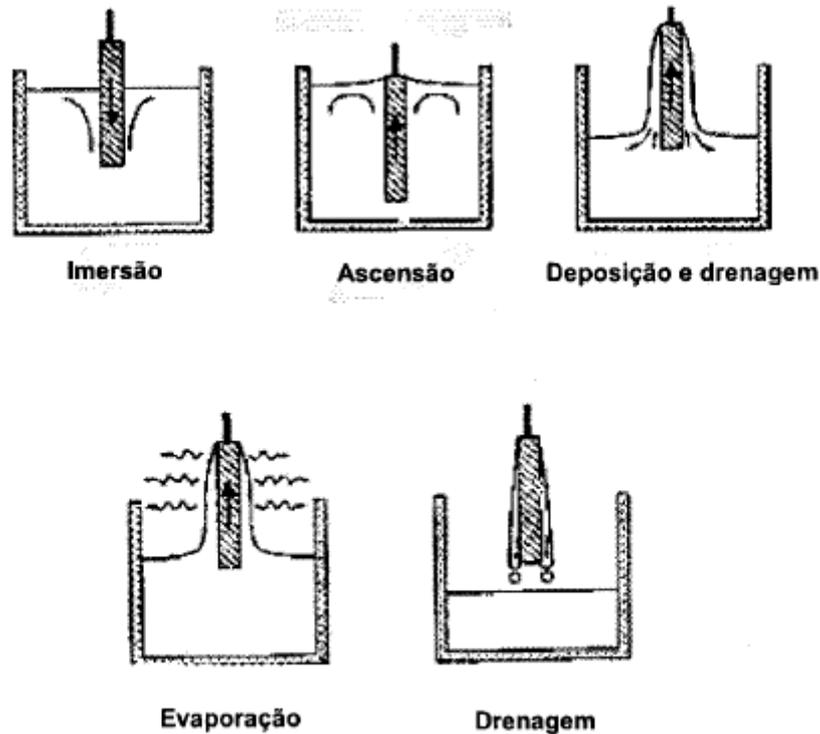


Figura 8: Etapas do processo de imersão ou *dip-coating*.

2.3.2. Spin Coating

Spin coating é uma técnica utilizada para aplicar filmes finos em substratos, onde uma gota de uma solução é colocada sobre o substrato, que é rodado em volta de um eixo perpendicular à área de revestimento em alta velocidade, a fim de espalhar o líquido através da força centrífuga. Uma maneira de se fazer filmes finos via spin coating é utilizar uma centrífuga com um suporte para o substrato, acoplado à centrífuga. A rotação pode ser controlada para uma velocidade contínua enquanto o líquido desloca-se para fora das bordas do substrato, até que a espessura desejada do filme é alcançada. Geralmente os solventes utilizados na fase Sol são voláteis e, durante o período de centrifugação, o excesso destes solventes é eliminado por evaporação.

À medida que o filme vai se tornando mais fino, a perda do líquido por centrifugação vai diminuindo, uma vez que a resistência ao fluxo se torna maior, e também porque a concentração dos componentes não voláteis (e, logo, a viscosidade) aumenta [7]. Conforme

o excesso de líquido vai se evaporando o filme se torna mais fino. Essa técnica é utilizada para criar filmes finos com espessuras inferiores a 100 nm [46].

2.4. Técnicas de Caracterização das amostras

2.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica importante para a caracterização de superfícies. Atualmente ela é usada em diversas áreas: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, etc, devido a sua vantagem de fornecer informações tridimensionais bastante detalhadas das características microestruturais do material estudado. Para se obter uma imagem, a superfície de uma amostra sólida é varrida com um padrão de rastreamento com o feixe de elétrons. O padrão de varredura é realizado deslocando o feixe de elétrons sobre a superfície em linha reta e retornando à posição inicial e deslocando para baixo com um aumento padrão. Esse procedimento é repetido até que toda a área desejada da superfície tenha sido varrida. Durante o processo de varredura, um sinal é recebido acima da superfície e armazenado no computador, o qual é convertido em imagem [61].

O microscópio eletrônico de varredura (Figura 9) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada [16].

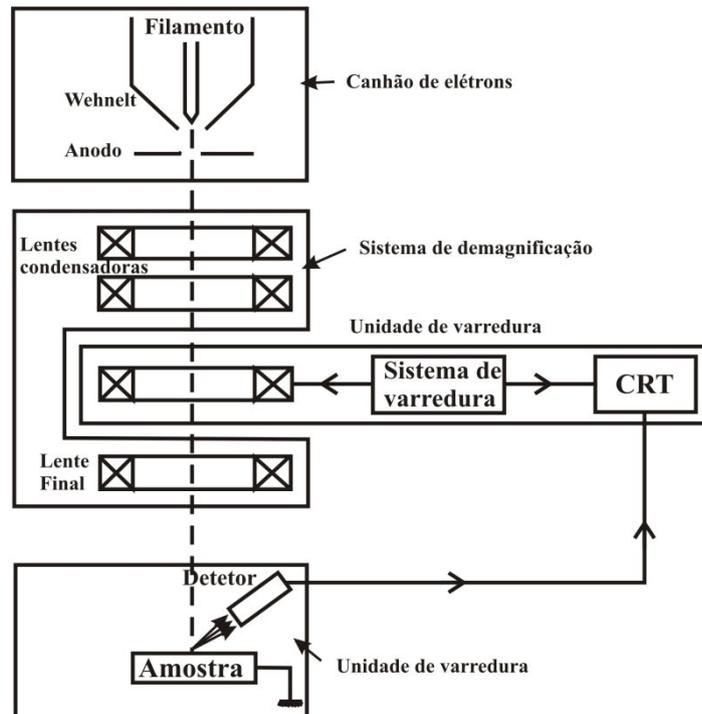


Figura 9: Esquema de um Microscópio Eletrônico de Varredura.

2.4.2. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Outra importante técnica utilizada em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura na análise de matérias é a espectrometria de energia dispersiva de raios-X – EDS (energy dispersive x-ray detector, ou EDX). O EDS é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um material, dependendo do elemento, os elétrons dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que materiais estão sendo observados. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição atômica em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual [4].

2.4.3. Microscopia de Força Atômica

A microscopia de varredura por força (AFM) ou digitalização microscópica de força (SFM) é um tipo de microscopia de varredura de sonda com alta resolução. A informação é recolhida ao se "sentir" a superfície com uma sonda mecânica. É uma técnica que possibilita observar a rugosidade e a superfície da amostra, mesmo que em pequenas áreas, assim como topografias tridimensionais com alta resolução lateral e vertical. A partir da medida feita em AFM com a ajuda de um *software* de manipulação, a rugosidade da amostra de um filme fino pode ser facilmente determinada e analisada. A rugosidade pode ser determinada para toda a área analisada ou somente em áreas preferenciais [56].

Com esse tipo de microscopia pode-se estudar a topografia, com aumento de ordem de 10^7 vezes, e as propriedades mecânicas de superfícies tais como [19]:

- Quantificação direta da rugosidade da amostra;
- Medida de espessura de filmes ultrafinos sobre substratos;
- Análise por fractal;
- Diferenciação de fases com diferentes viscoelasticidades;
- Medidas de propriedades mecânicas (dureza, tensão, entre outras) e térmicas do material em escala nanométrica;
- Análise de amostras imersas em meio líquido.

O conhecimento dessas propriedades é importante para o desenvolvimento tecnológico de materiais.

O AFM é composto por um cantilever (Figura 10) com uma ponta afiada (sonda) na sua extremidade que é utilizado para digitalizar a superfície da amostra.

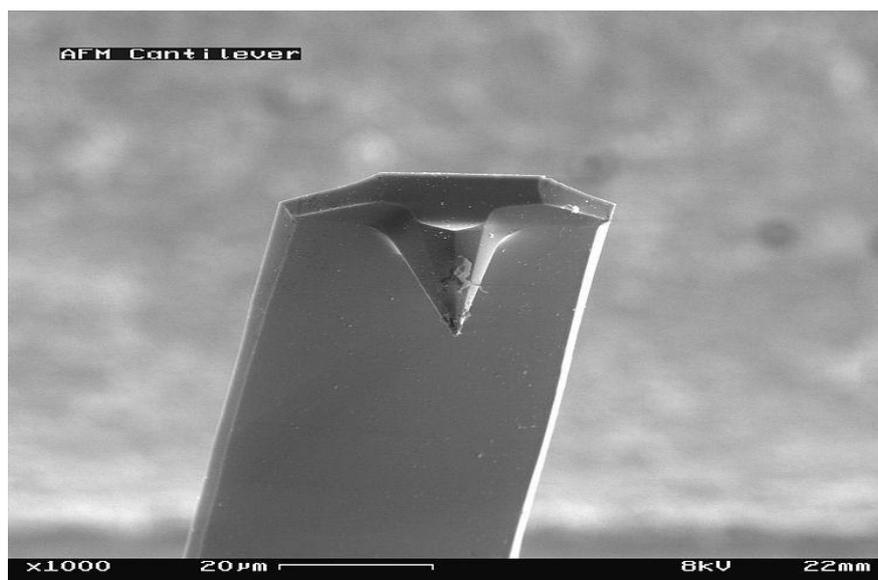


Figura 10 - Vista do cantilever em Microscopia de Força Atômica

O cantilever é geralmente de silício ou nitreto de silício com um raio de curvatura da ordem de nanômetros. Quando a ponta é colocada em proximidade de uma superfície da amostra, as forças entre a ponta e a amostra conduzem a uma deflexão do cantilever de acordo com a lei de Hooke. Dependendo da situação, as forças que são medidas em AFM inclui a força de contato mecânico, forças de van der Waals, forças capilares, ligação química, forças eletrostáticas, forças magnéticas, as forças de Casimir, forças de solvatação, etc. Medidas de quantidades adicionais podem ser simultaneamente realizadas com a utilização de tipos especializados de sonda (microscopia de varredura térmica, microspectroscopia fototérmica, etc.) Normalmente, a deflexão é medida usando um ponto laser refletido da superfície superior do cantilever em uma matriz de fotodiodos, como mostrado na Figura 11 [21].

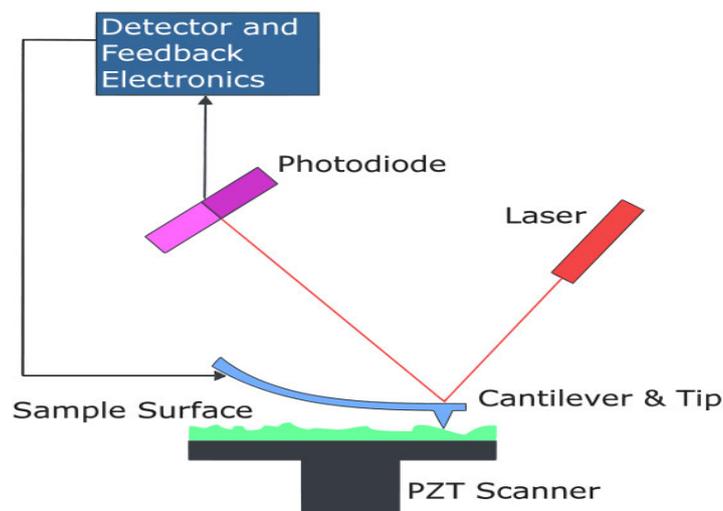


Figura 11 - Diagrama de blocos de força atômica microscópio

2.4.4. Análise Térmica (TG/DTA)

A análise térmica de um modo geral é definida como um grupo de métodos pelos quais as propriedades físicas ou químicas de uma substância, uma mistura e/ou um reativo são medidas como funções de temperatura ou tempo, enquanto a amostra está sujeita a um programa de temperatura controlada. O programa pode consistir em aquecer ou resfriar (dinâmico), ou manter a temperatura constante (isotérmica), ou qualquer seqüência destes [15].

2.4.4.1. Termogravimetria (TG)

Em termogravimetria (TG) a massa da amostra é medida em uma atmosfera controlada como uma função da temperatura ou do tempo. A TG é útil para se determinar a presença de água na amostra, os conteúdos de materiais orgânicos e para o estudo das reações de decomposição. Desta forma, o termograma gera informações sobre a estabilidade térmica da amostra, velocidades de reação e composição. O tamanho da amostra varia de 10-100 miligramas dependendo do equipamento usado. Os estudos podem ser realizados a temperaturas de até 1550° C. Este método é útil para determinar a pureza de uma amostra e a quantidade de água presente na mesma.

O equipamento de termogravimetria consiste em uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás e um sistema de coleta de dados. Portanto, para se obter resultados precisos em técnicas termoanalíticas, deve-se inicialmente executar a calibração do equipamento [1]. Para tanto, deve-se recorrer a materiais-padrão de composição conhecida e que reproduzam as perdas de massa referentes à sua decomposição em temperaturas bem determinadas, ou uso de materiais que apresentem transições magnéticas que possam ser observadas em uma curva termogravimétrica, podendo-se assim, efetuar a calibração de temperatura do forno [69]. As curvas obtidas podem ser comparadas com as curvas encontradas na literatura.

Resumindo, a termogravimetria permite conhecer detalhadamente as alterações que o aquecimento pode causar na massa das substâncias e ainda estabelecer a faixa de temperatura em que as mesmas adquirem composição química definida, ou sofrem processos de decomposição.

2.4.4.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)

Simultaneamente à termogravimetria, podemos realizar a Análise Térmica Diferencial (DTA), que é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência ficam sujeitos a um gradiente de temperatura controlada. Geralmente, o gradiente de temperatura envolve aquecimento da amostra e do material de referência de tal modo que a temperatura da amostra T_s cresce linearmente com o tempo. A diferença na temperatura ΔT da amostra e da referência T_r ($\Delta T = T_r - T_s$) é então monitorada e colocada em gráfico contra a temperatura da amostra para proporcionar um termograma diferencial.

A medida da diferença de temperatura realiza-se com a ajuda de três termopares, dois deles colocados em contato com os suportes onde se encontram as substâncias e um terceiro termopar permite a medida da temperatura do sistema (forno). Através deste método é possível detectar uma multiplicidade de transformações que implicam em reações energéticas, estas podem ser devido a fenômenos físicos ou químicos. Estas reações podem ser endotérmicas ou exotérmicas [62].

Os máximos observados no termograma são chamados de picos, e são o resultado de processos exotérmicos nos quais o calor é liberado da amostra, causando então o aumento de temperatura, que é uma consequência do processo endotérmico no qual o calor é absorvido pelo analito. Os picos da análise térmica diferencial resultam tanto de modificações físicas como de reações químicas induzidas por variações de temperatura da amostra. Os processos físicos endotérmicos incluem fusão, vaporização, absorção e dessorção. Adsorção e cristalização geralmente são exotérmicas [27].

2.4.5. Espectroscopia no Infravermelho

A radiação infravermelha é a radiação localizada nos comprimentos de onda na faixa do infra-vermelho. Conseqüentemente, as moléculas podem absorver a radiação infravermelha e tornar-se vibracionalmente excitadas. A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12.800 a 10 cm^{-1} . Do ponto de vista tanto da aplicação como da instrumentação, o espectro infravermelho é convenientemente dividido em radiação no infravermelho próximo, médio e distante, cujos limites são: Próximo, de 12800 a 4000 cm^{-1} ; Médio de 4000 a 200 cm^{-1} ; Distante, de 200 a 10 cm^{-1} .

No sentido de se estudar moléculas, sabemos que qualquer ligação entre dois átomos vibra movendo os átomos na direção de aproximá-los e a seguir distanciá-los. Este tipo de movimento é chamado de modo de “estiramento”. Moléculas poliatômicas podem também realizar vibrações de “dobramento” nos quais os ângulos de ligações aumentam e diminuem periodicamente. A frequência com que a molécula vibra depende da massa de seus átomos da força de suas ligações. Uma molécula construída de átomos leves unidos por ligações fortes têm frequência vibracional mais alta que uma construída de átomos pesados unidos por ligações fracas. A primeira deverá, então, absorver radiação de frequência mais alta que a última. Movimentos de dobramento das moléculas tendem a ser menos fortes que os movimentos de estiramento, assim as vibrações de dobramento normalmente absorvem frequências mais baixas que as vibrações de estiramento.

Embora o espectro de infravermelho seja característico de uma molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem as bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas

características que permite obter informações úteis para a identificação da estrutura da molécula [61].

2.4.6. Espectrofotometria UV/Visível

O instrumento usado na espectroscopia UV/VIS é chamado de espectrofotômetro. Para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho. Então, luz UV e/ou visível em certo comprimento de onda (ou uma faixa de comprimentos de ondas) é passada pela amostra. O espectrofotômetro mede o quanto a luz foi absorvida pela amostra. A intensidade da luz antes de passar pela amostra é simbolizada por I_0 , e a intensidade da luz depois de passar pela amostra é simbolizada por I . A transmitância da amostra é definida pela razão (I / I_0) , a qual normalmente é expressa em porcentagem de transmitância (%T). A partir dessa informação, a absorbância da amostra é determinada para esse certo comprimento de onda ou como uma função de uma faixa de comprimentos de onda [61].

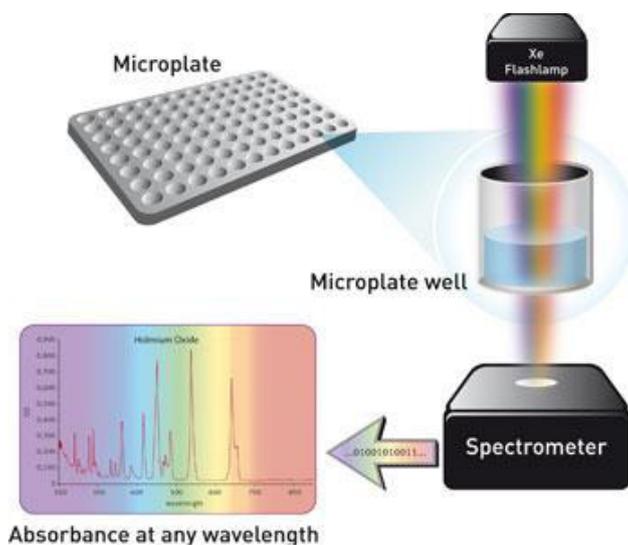


Figura 12 – Desenho esquemático de Espectrofotômetro

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O objetivo principal do trabalho é incorporar porfirinas nas matrizes inorgânicas geradas a partir do processo Sol-Gel.

3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar géis através do processo sol-gel aplicando os métodos Pechini e TEOS e comparar as diferentes rotas de síntese;
- Comparar os filmes depositados por Dip-Coating e Spin-Coating;
- Incorporar as porfirinas nas soluções dos filmes sintetizados;
- Depositar as soluções dos géis com as porfirinas via Dip e Spin-Coating;
- Caracterizar os filmes com e sem as porfirinas por técnicas microscópicas, térmicas e espectroscópicas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais e equipamentos utilizados

Neste trabalho utilizaram-se as porfirinas, cloreto de meso-tetrakis (N-metil-4-piridil) complexada com Fe^{3+} (FeTMPyP), e na forma de base livre (TMPyP). Elas foram sintetizadas no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. As Figuras 13 e 14 representam as estruturas moleculares da FeTMPyP e da TMPyP respectivamente.

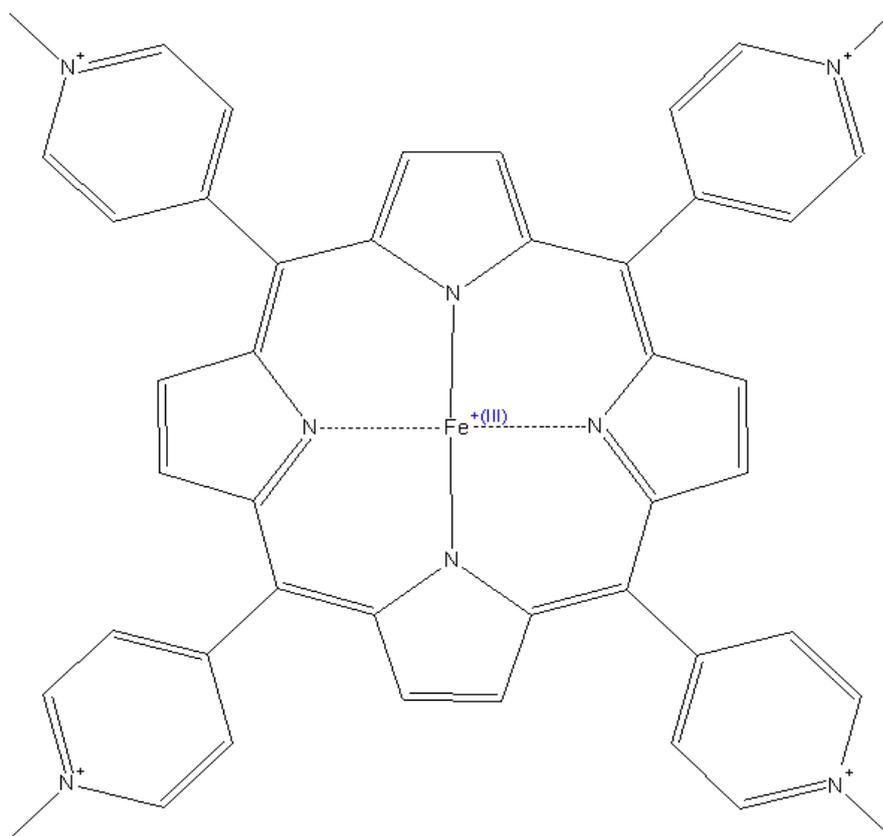


Figura 13: Estrutura da FeTMPyP

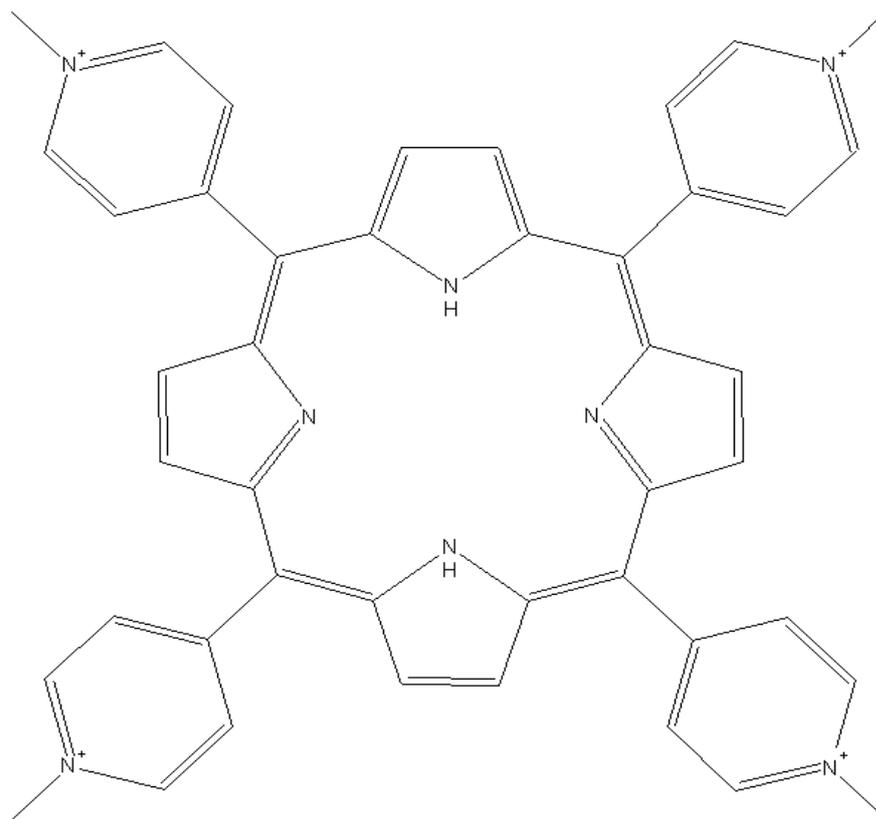


Figura 14: Estrutura da TMPyP

Além das porfirinas, foram utilizados reagentes de grau analítico e água deionizada na preparação das soluções. Todos os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

Os precursores e equipamentos utilizados foram:

- ✓ Nitrato de alumínio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (VETEC 98%);
- ✓ Ácido cítrico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (NUCLEAR 99,5 %);
- ✓ Etileno glicol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (NUCLEAR 99 %);
- ✓ Álcool Etilico, (BIOTEC 99%);
- ✓ Tetraetilortosilicato, $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ (MERCK 99%);
- ✓ Ácido clorídrico 37 %, (HCl) (BIOTEC 37% PA);
- ✓ Ácido nítrico 63%, (HNO_3) (BIOTEC 65% PA.);
- ✓ Ácido sulfúrico, (H_2SO_4)
- ✓ Peróxido de Hidrogênio, (H_2O_2)
- ✓ Água deionizada;
- ✓ Agitador magnético;

- ✓ Estufa;
- ✓ Dessecador;
- ✓ Forno Mufla;
- ✓ Dip – Coating;
- ✓ Spin-Coating;
- ✓ Vidrarias em geral;

4.2. Métodos de Preparação

Os filmes foram preparados a partir do processo Sol-Gel aplicando dois diferentes métodos de síntese, Método Pechini e Método Sol-Gel a partir do TEOS.

4.2.1. Método Pechini

Para a preparação do gel pelo método Pechini, houve algumas pequenas modificações em relação ao método original levando-se ao método Pechini modificado.

Inicialmente em um béquer, 0,5 gramas de nitrato de alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ foi dissolvida em água destilada sob agitação e aquecimento constante a uma temperatura de 70°C . A solução manteve-se incolor sem a presença de precipitado. Em seguida, numa razão molar de 3:1 de ácido cítrico/metálico, foi adicionado à solução 0,768 gramas de ácido cítrico. Assim, ocorre na solução uma reação de complexação entre o ácido cítrico adicionado e o cátion metálico formando o citrato metálico, conforme a Figura 15a.

Após a formação do citrato metálico na solução que se manteve incolor e sem a presença de precipitado, adicionou-se 1,28 mL de etileno glicol lentamente numa proporção em que a massa de ácido cítrico dividido pelo volume de etileno glicol é de 0,6 g/mL. A temperatura então foi aumentada de modo que permanecesse entre 90 e 110°C para promover a polimerização pela reação de poliesterificação entre o citrato do íon metálico e o etileno glicol, demonstrado na Figura 15b.

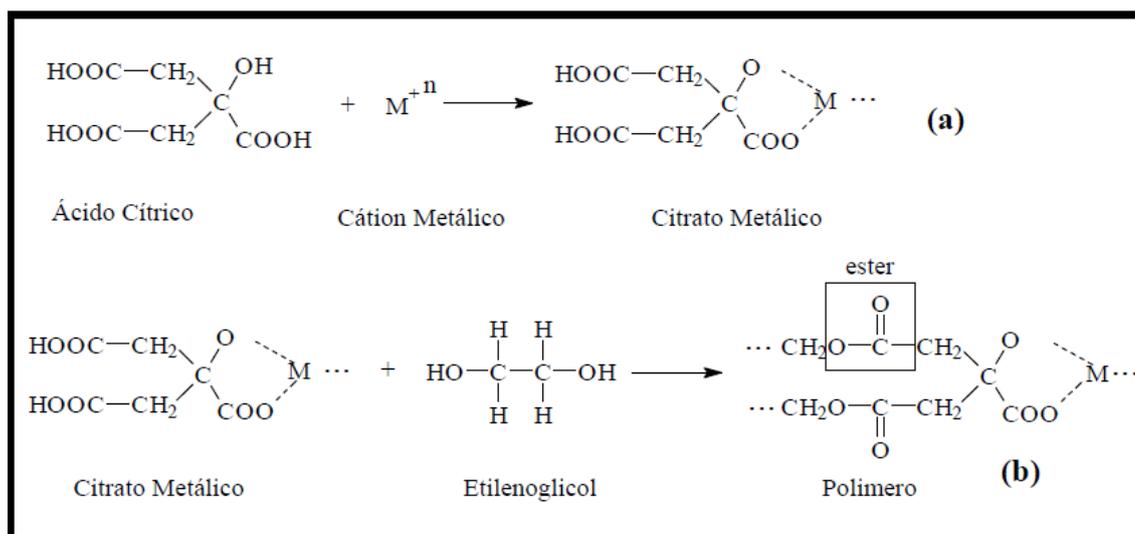


Figura 15 – Reações envolvidas no método Pechini, a) Reação de complexação e b) Reação de poliesterificação [47]

A Figura 15 demonstra um esquema das reações que ocorrem no método Pechini. Na reação de complexação, o alumínio liga-se ao ácido cítrico por dois sítios, ou seja, mais de um átomo do ligante está coordenado ao metal central. Por esse motivo, o ácido cítrico é designado ligante ou grupo bidentado. Forma-se dessa maneira uma estrutura cíclica, responsável pela formação do quelato, o citrato metálico. Com a adição do etilenoglicol ocorre uma reação de esterificação pela reação entre um ácido carboxílico (ácido cítrico) e um poliálcool (etilenoglicol) formando um poliéster (polímero).

A solução resultante permaneceu sob agitação e aquecimento constante entre 90 e 100°C por uma hora, onde observou-se uma mudança de cor da solução quando a maior parte da água foi removida. Este excesso de água removido por evaporação provocou uma alteração na viscosidade da solução, indicando o término da reação com a formação de uma “resina” polimérica.

A Figura 16 exibe uma representação esquemática do procedimento experimental demonstrando os principais passos da metodologia empregada na produção do gel via Pechini, até a incorporação das porfirinas.

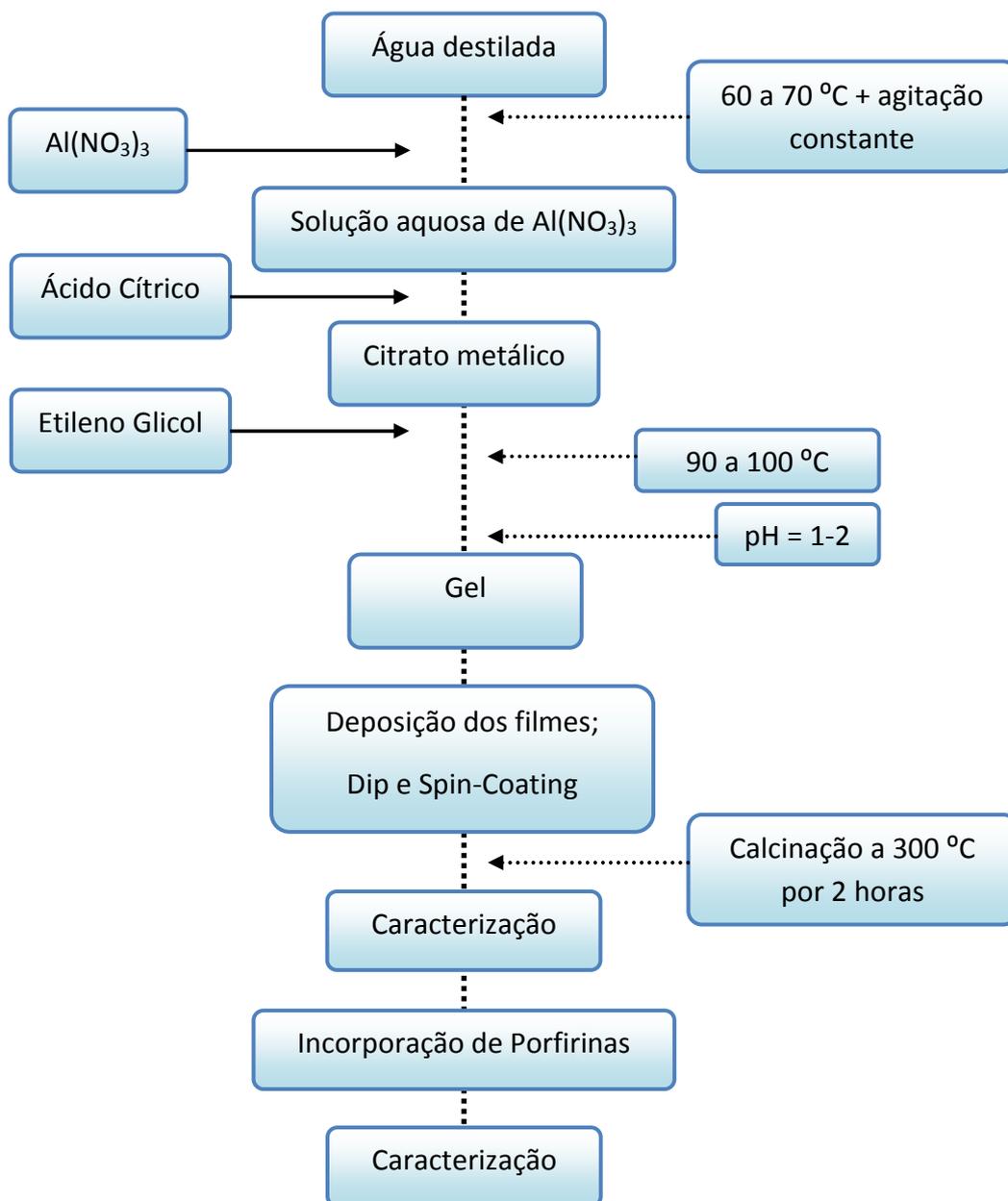


Figura 16 – Esquema do procedimento experimental do método Pechini

4.2.2. Método Sol-Gel a partir do TEOS

Na preparação do gel de sílica, foi utilizado o Tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor; na qual 22,2 mL deste precursor foram misturados a 34,8 mL do solvente Etanol numa razão molar de 1:6 entre TEOS/Etanol, onde a solução se apresentou incolor e sem formação de precipitados. Em seguida foram adicionados 28,8 mL de água destilada com

uma razão molar de 1:16 entre TEOS/H₂O sem aquecimento e sob agitação constante até total homogeneização.

A química deste processo baseia-se na hidrólise e condensação de precursores moleculares, o TEOS. A alta eletronegatividade dos grupos alcóxidos (OR) do TEOS faz com que o átomo metálico seja susceptível a ataques nucleofílicos. A etapa de hidrólise do alcóxido ocorre pela reação deste com água, gerando um grupo hidróxi M-OH. Esta reação é oriunda de uma adição nucleofílica da molécula de água ao átomo do metal. A segunda etapa consiste na condensação das espécies M-OH, levando à formação de ligações -M-O-M-, que irá resultar, após várias etapas de condensação, em uma rede MO_n [23].

Com o objetivo de acelerar o processo de hidrólise e condensação, foram adicionados 0,045 mL de ácido clorídrico como catalisador numa razão molar de 1:0,1 entre TEOS/HCl. A solução foi agitada até que a hidrólise se verificasse, o que ocorreu quando a solução apresentou um aspecto esbranquiçado sem formação de precipitado. O béquer contendo a solução foi tampado com plástico parafilm e então colocado num dessecador. Alguns furos foram feitos no parafilm para permitir a evaporação do solvente e o excesso de água. A solução permaneceu no dessecador cerca de um dia e meio até que um aumento perceptível da viscosidade fosse verificado, que por sua vez indicava a formação do gel.

Na Figura 17 é demonstrado os principais passos do processo Sol-Gel utilizando TEOS através de um fluxograma, desde a síntese à incorporação das porfirinas.

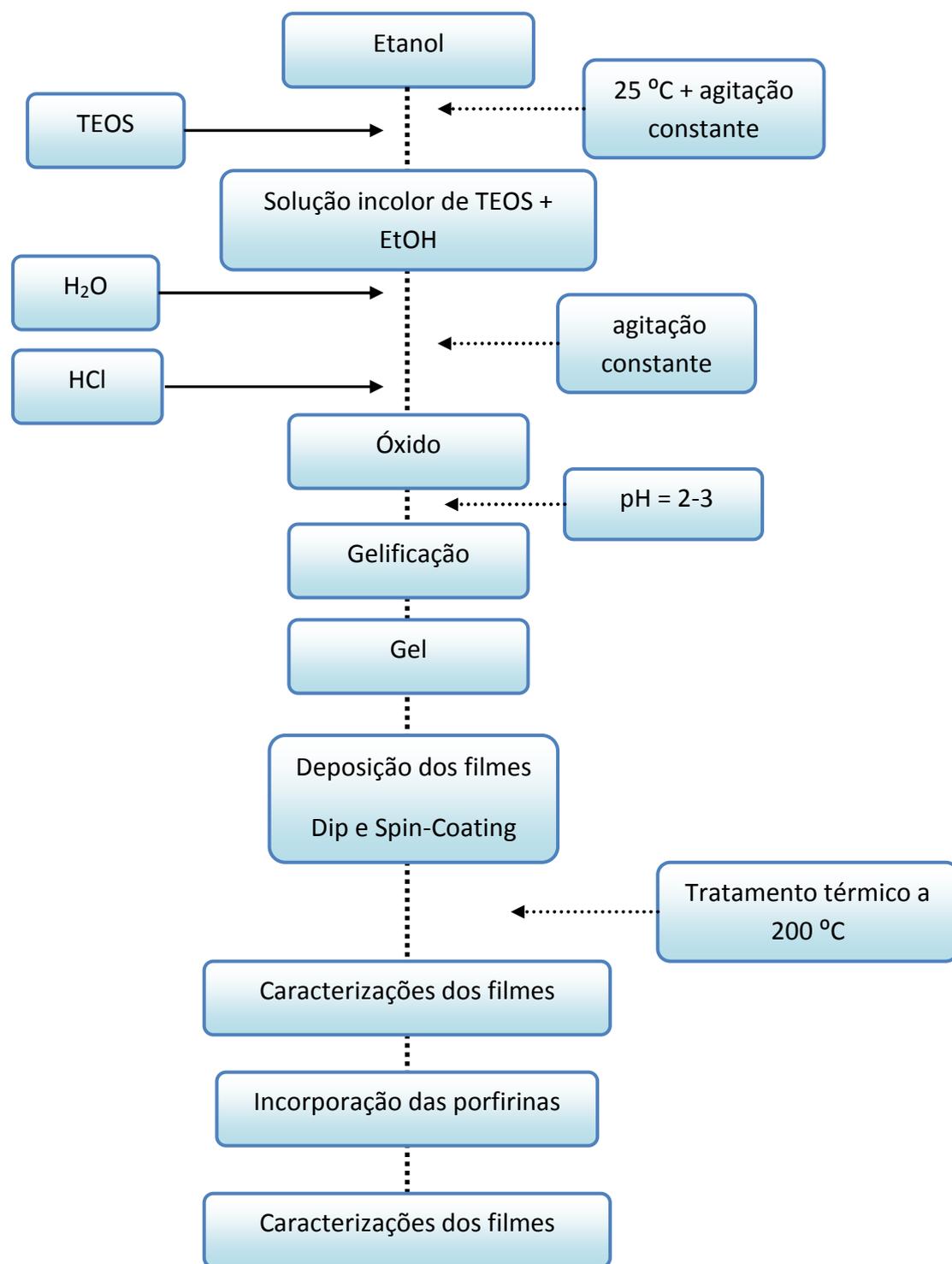


Figura 17 – Esquema do procedimento experimental do método TEOS

4.3. Deposição dos filmes

4.3.1. Limpeza das Lâminas

A limpeza das lâminas de microscópio é fundamental num processo de deposição de filmes finos. Esta limpeza é feita para remover quaisquer resíduos de gordura ou impurezas presentes na superfície da lâmina. Para garantir uma limpeza eficaz, seguiu-se um processo padrão [38] que consiste na seguinte seqüência de etapas:

1. As lâminas foram mergulhadas numa solução de 20 mL de H_2SO_4 + 5 mL de H_2O_2 numa proporção de 4:1 por 10 minutos. Após isso as lâminas foram enxaguadas em água corrente por 3 minutos e deixadas mais 3 minutos dentro de um béquer com água destilada. Finalidade: Solução utilizada para remover principalmente gorduras.
2. Após a primeira lavagem, essas lâminas foram então mergulhadas em uma solução de 10 mL de HCl + 10 mL de H_2O_2 + 50 mL de H_2O numa razão de 1:1:5, por 1 minuto. Após isso as lâminas foram enxaguadas em água corrente por 3 minutos e deixadas mais 3 minutos dentro de um béquer com água destilada. Finalidade: Utilizada especificamente para remoção de metais.
3. Depois das lavagens, as lâminas foram colocadas em uma estufa a 100 °C para secagem por 30 minutos.

4.3.2. Deposição por Dip-Coating

4.3.2.1. Método Pechini

Para a deposição dos filmes pelo processo Dip Coating, o substrato (lâminas previamente lavadas) foi preso no porta-amostra e o béquer com o gel obtido pelo método Pechini foi colocado no suporte alinhado com o porta-amostra. Com velocidade controlada, próximo a 0,1 mm por minuto, os substratos foram imersos na solução do gel e prontamente retirados, formando uma camada do gel sobre os substratos. Foram preparados filmes com 5 e 15 camadas. Após as deposições, os filmes foram calcinados em um forno tipo Mufla a

300 °C por duas horas, para a eliminação do excesso de água e da fase orgânica. Assim os filmes foram caracterizados.

Em seguida, estes filmes foram imersos em uma solução aquosa com a porfirina desejada com concentração na ordem de 10^{-5} mol/L, com uma velocidade de 1,2 mm por minuto, ficando imersos por 30 minutos para uma melhor fixação das porfirinas sobre o filme. Após esse tempo os substratos eram retirados da solução e alocados no dessecador permanecendo por 24 horas, e então caracterizados novamente.

4.3.2.2. Método Sol-Gel utilizando TEOS

Para a deposição dos filmes de Sol-Gel utilizando TEOS pelo processo Dip Coating, o substrato (lâminas previamente lavadas) foi preso no porta-amostra e o béquer com o gel obtido pelo método Sol-Gel foi colocado no suporte alinhado com o porta-amostra. Com velocidade controlada, próximo a 0,1 mm por minuto, os substratos foram imersos na solução do gel e prontamente retirados, formando uma camada do gel sobre os substratos. Após a deposição, os filmes foram calcinados em um forno tipo Mufla a 200 °C por duas horas, para a eliminação do excesso de água e da fase orgânica. Assim os filmes foram caracterizados.

Em seguida, estes filmes foram imersos em uma solução aquosa com a porfirina desejada com concentração na ordem de 10^{-5} mol/L, com uma velocidade de 1,2 mm por minuto, ficando imersos por 30 minutos para uma melhor fixação das porfirinas sobre o filme. Após esse tempo os substratos eram retirados da solução e alocados no dessecador permanecendo por 24 horas, e então caracterizados novamente.

4.3.3. Deposição por Spin-Coating

4.3.3.1. Método Pechini

Para a deposição dos filmes pelo processo Spin Coating, os substratos (lâminas previamente lavadas) foram presos num suporte acoplado a uma centrífuga. Com um conta-gotas, pingou-se uma pequena quantidade do gel obtido pelo método Pechini sobre os substratos, e então foi ligada a centrífuga a uma velocidade de 1000 rpm por 5 minutos.

Após a rotação, os filmes foram calcinados em um forno tipo Mufla a 300 °C por duas horas, para a eliminação do excesso de água e da fase orgânica. Assim os filmes foram caracterizados.

Em seguida, foi pingado uma pequena quantidade de solução aquosa com a porfirina desejada com concentração na ordem de 10^{-5} mol/L, sobre estes filmes já calcinados. A centrífuga foi então ligada a uma velocidade de 1000 rpm por 3 minutos, para uma melhor fixação das porfirinas sobre o filme. Após esse tempo os substratos eram retirados da centrífuga e alocados no dessecador permanecendo por 24 horas, e então caracterizados novamente.

4.3.3.2. Método Sol-Gel utilizando TEOS

Para a deposição dos filmes de Sol-Gel utilizando TEOS pelo processo Spin Coating, os substratos (lâminas previamente lavadas) foram presos num suporte acoplado a uma centrífuga. Com um conta-gotas, pingou-se uma pequena quantidade do gel obtido pelo método Sol-Gel sobre os substratos, e então foi ligada a centrífuga a uma velocidade de 1000 rpm por 5 minutos. Após a rotação, os filmes foram calcinados em um forno tipo Mufla a 200 °C por duas horas, para a eliminação do excesso de água e da fase orgânica. Assim os filmes foram caracterizados.

Em seguida, foi pingado uma pequena quantidade de solução aquosa com a porfirina desejada com concentração na ordem de 10^{-5} mol/L, sobre estes filmes já calcinados. A centrífuga foi então ligada a uma velocidade de 1000 rpm por 3 minutos, para uma melhor fixação das porfirinas sobre o filme. Após esse tempo os substratos eram retirados da centrífuga e alocados no dessecador permanecendo por 24 horas, e então caracterizados novamente.

4.4. Caracterização

4.4.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X – EDS, foram realizadas em um Microscópio eletrônico de varredura Shimadzu Superscan SS550.

4.4.2. Microscopia de força atômica (AFM)

As medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM), foram realizadas em um aparelho da marca Shimadzu modelo SPM – 9500J3.

4.4.3. Análise Térmica (TG/DTA)

As curvas de termogravimetria (TG), de análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas em um Analisador térmico simultâneo Netsch STA Luxx 409 usando amostras de aproximadamente 200 mg em cadinho de alumina, sob atmosfera dinâmica de ar.

4.4.4. Espectroscopia no Infravermelho

Para as medidas de Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR), foi utilizado um aparelho de marca Variam modelo FTS 7000 pelo método ATR (Refletância Total Atenuada).

4.4.5. Espectrofotometria UV/Visível

As medidas de espectrofotometria UV/Vis foram feitas em um aparelho T90 + UV/Vis Spectrometer da marca PG Instruments Ltd.

Todos os equipamentos acima pertencem a Central de Análises Avançadas de Materiais e Central de Microscopia, do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá – UEM.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Síntese dos Géis

5.1.1. Método Pechini

No processo de síntese utilizando-se o método Pechini foram feitos testes para obtenção do melhor filme fino formado. Como a literatura [8-48] apresenta uma rota de síntese com as proporções entre os precursores bem definida, diferentes temperaturas de síntese foram testadas para comparação entre os produtos formados.

Os primeiros ensaios foram feitos a temperaturas abaixo de 80 °C. Nessas condições pode-se verificar que a esterificação não ocorria, ou seja, não houve a formação da fase gel; uma vez que para a obtenção de filmes finos a gelificação pode ocorrer pela eliminação do solvente [17]. Assim, a incorporação dos filmes finos aos substratos não era alcançada, pois a viscosidade da fase sol era muito baixa.

Quando as sínteses foram feitas com temperaturas acima de 80 °C, mantidas entre 80 e 100 °C, verificou-se a formação de uma fase gel após a evaporação do solvente. A fase gel foi constatada após a fase sol apresentar-se com uma coloração amarela, com boa homogeneidade e viscosidade adequada para a aderência aos substratos.

O pH da solução se apresentou ácido, em torno de 1. Em soluções de Sol-Gel, abaixo de pH 2, a extensão das reações de condensação é proporcional à concentração de H^+ . Em condições acima de pH 7 o tempo de gelificação aumenta e a reação de condensação prossegue sem que a gelificação tenha início. Uma vez que em condições acima de pH 7, ocorre a precipitação de partículas coloidais monodispersas [39].

5.1.2. Método Sol-Gel utilizando TEOS

No método Sol-Gel utilizando TEOS foram realizados alguns testes com a temperatura de gelificação para obtenção do filme.

Na preparação do gel, diferentes temperaturas de síntese foram testadas, 25 °C, 30 °C, 50 °C e 80 °C. Observou-se que nos géis preparados em temperaturas acima da temperatura de 25 °C, o tempo de gelificação diminuía drasticamente com o aumento da temperatura. A literatura [55] aponta que quanto maior o tempo de gelificação, menor o tamanho dos poros presentes na matriz inorgânica. Assim, como um dos objetivos do trabalho é incorporar porfirinas nesses poros da matriz inorgânica, e que, quanto maior os poros, maior a probabilidade de ocorrer a dimerização das porfirinas, optou-se por realizar a síntese do filme na temperatura de 25 °C.

O pH dessa solução também se apresentou ácido, em torno de 2. O catalisador utilizado nessa reação é o responsável pelo valor específico de pH obtido, que determina assim o tipo de partícula de sílica que é produzida. Utilizando como catalisador um ácido, os grupos terminais Si-OR são os mais reativos do ponto de vista estérico e indutivo, levando à formação de cadeias longas. Obtêm-se assim sóis poliméricos ramificados que originam géis homogêneos e densos. A presença de H_3O^+ na solução aumenta a taxa relativa de hidrólise de forma linear com a concentração de próton em meio ácido. Portanto, são utilizadas nesse trabalho catálises ácidas, pois são as mais indicadas na produção de materiais sol-gel para sensores ópticos, já que os produtos finais apresentam maior homogeneidade, durabilidade e são menos susceptíveis à lixiviação, dada a sua menor porosidade [8].

5.2. Análises térmicas (TG/DTA) dos géis

As características de decomposição térmica dos géis foram visualizadas através de medidas realizadas via termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). A Figura 18 ilustra as curvas de TG/DTA para os géis a) Pechini e b) TEOS.

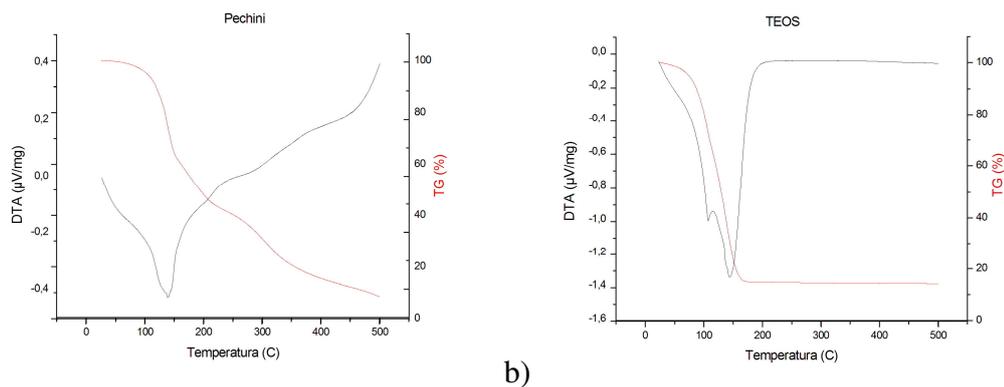


Figura 18 – Curvas de TG/DTA dos géis a) Pechini e b) TEOS.

Com a Figura 18a, pode-se notar para o gel de Pechini um pico endotérmico mais acentuado e outros menos, porém relevantes, que coincidem com perdas de massa já esperadas. O pico mais acentuado está em aproximadamente 140 °C onde o gel perde quase 30% de sua massa devido a eliminação de moléculas de água. Os outros picos, situados em aproximadamente 200 e 300 °C, revelam uma perda de aproximadamente 25% da massa do gel provenientes da eliminação de solventes e da fase orgânica presente no gel. A Figura 18b, apresenta dois picos endotérmicos que também coincidem com as perdas de massa esperadas para o gel de TEOS. Existe um pico em aproximadamente 100 °C onde o gel perde quase 60% de sua massa devido a eliminação de moléculas de água e alguns solventes mais voláteis. O outro pico se encontra próximo a 150 °C onde o gel perde mais 25% de sua massa que pode ser relacionado com a eliminação da fase orgânica e o restante dos solventes.

Assim, de acordo com os dados obtidos das análises térmicas, foram estipuladas as temperaturas de calcinação para os filmes formados pelos géis de Pechini, 300 °C, e para os filmes formados pelos géis de TEOS, 200 °C.

5.3. Avaliação do método de deposição

Para a avaliação do método de deposição, foram analisados filmes preparados pelo método Pechini com 15 camadas, ou seja, o mesmo número de camadas para não haver interferência na estrutura destes filmes. A Figura 19 representa os filmes caracterizados por MEV após a calcinação, sendo a) o filme obtido pelo método Spin-Coating e b) o filme obtido pelo método Dip-Coating.

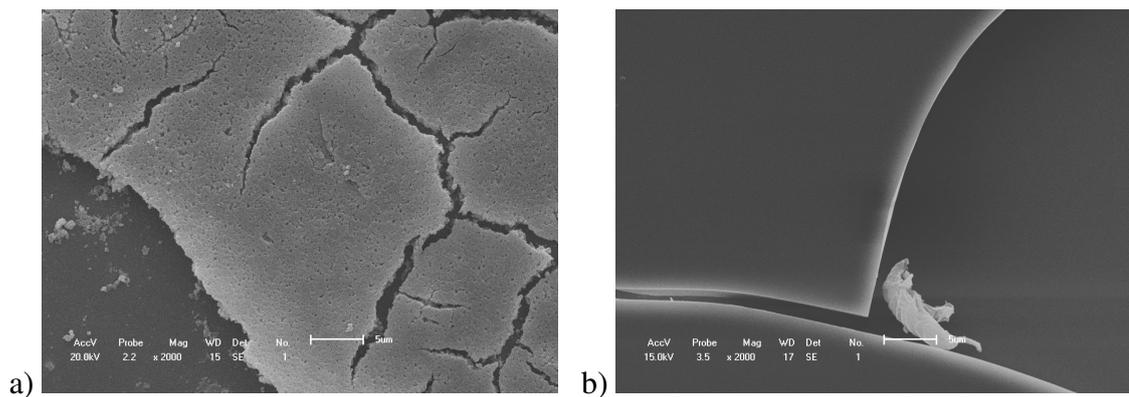


Figura 19 – Filmes de Pechini obtidos por a) Spin-Coating e b) Dip-Coating.

Na Figura 19 observa-se que ambos os filmes, com 15 camadas cada, apresentam trincas em suas estruturas. Porém, em 19a observa-se que o filme obtido por Spin-Coating apresenta uma estrutura menos homogênea e com mais trincas do que a estrutura do filme obtido por Dip-Coating, representado pela Figura 19b. Isso acontece devido a uma menor aderência entre filme e o substrato, quando depositado pelo método Spin-Coating. A aderência do filme e os coeficientes de atrito e elasticidade podem ser responsáveis por essas trincas encontradas na estrutura dos filmes.

Quando o filme é calcinado, o aumento da temperatura faz com que o gel depositado sobre o substrato diminua de tamanho apresentando fissuras, pois ocorre uma contração do material, diminuindo assim a aderência do gel com o substrato. Portanto, como o filme obtido pelo método Spin-Coating apresentou uma menor aderência entre o gel e o substrato para filmes obtidos pelo processo Pechini, o método Dip-Coating mostrou-se mais eficiente na formação de filmes mais homogêneos e com menos trincas.

Para a avaliação do método de deposição em filmes gerados via processo Sol-Gel, também foram testados filmes com 15 camadas. Porém os resultados obtidos mostraram que o método Dip-Coating também mostrou-se mais eficaz na produção de filmes homogêneos e sem rachaduras na estrutura, não havendo interações portanto entre o substrato e o material depositado, com relação a aderência do filme neste trabalho. Assim, para o processo Sol-Gel, o método escolhido para a deposição dos filmes foi o Dip-Coating.

5.4. Fabricação dos filmes

Na fabricação dos filmes foi comparado os processos de síntese dos géis, Pechini e Sol-Gel, destacando as propriedades de cada método na estrutura dos filmes formados visando a escolha do método mais propício na fabricação de filmes para incorporação de compostos orgânicos, como a porfirina.

Primeiramente analisou-se os filmes obtidos pelo método Pechini comparando-os aos filmes obtidos pelo método Sol-Gel. As Figuras 20a e 20b mostram imagens da superfície do filme formado pelo método Pechini:

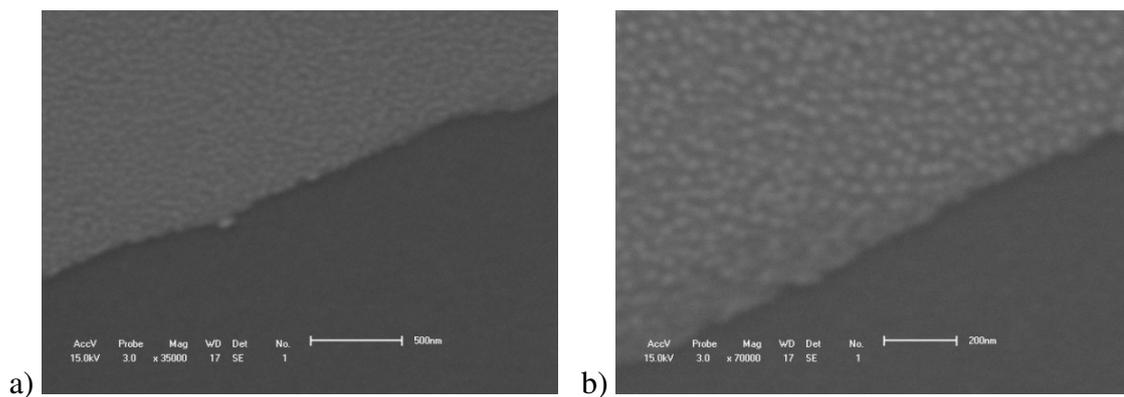


Figura 20 – Imagens obtidas por MEV do filme formado pelo método Pechini em a) Ampliada 35000 X (barra de 500 nm) e b) Ampliada 70000 X (barra de 200 nm)

Na Figura 20a, pode-se observar uma imagem com uma ampliação de 35.000 vezes, a micrografia mostra um filme (parte clara da Figura) que apresenta dimensões nanométricas, cuja barra de escala é de 500 nm, e textura de superfície extremamente homogênea, sem qualquer indicação de furos ou trincas em todo o filme. Em 20b, com uma ampliação maior, de 70.000 vezes do mesmo filme, a micrografia pode mostrar a existência de grãos bem cristalizados, contribuindo assim para a presença de poros. A porosidade do filme é um parâmetro importante para obtenção de sensores e biosensores ópticos, ao incorporar nesses poros compostos com propriedades ópticas como as porfirinas. Porém, como esta técnica disponibiliza imagens em duas dimensões, é difícil determinar o tamanho dos grãos, assim uma imagem de AFM desse filme é demonstrada pela Figura 21. Pela imagem de AFM, pode-se determinar a espessura e profundidade do grão selecionado. Portanto, através da Figura 21 determinou-se que a espessura do grão era 400 nm e a profundidade 100nm.

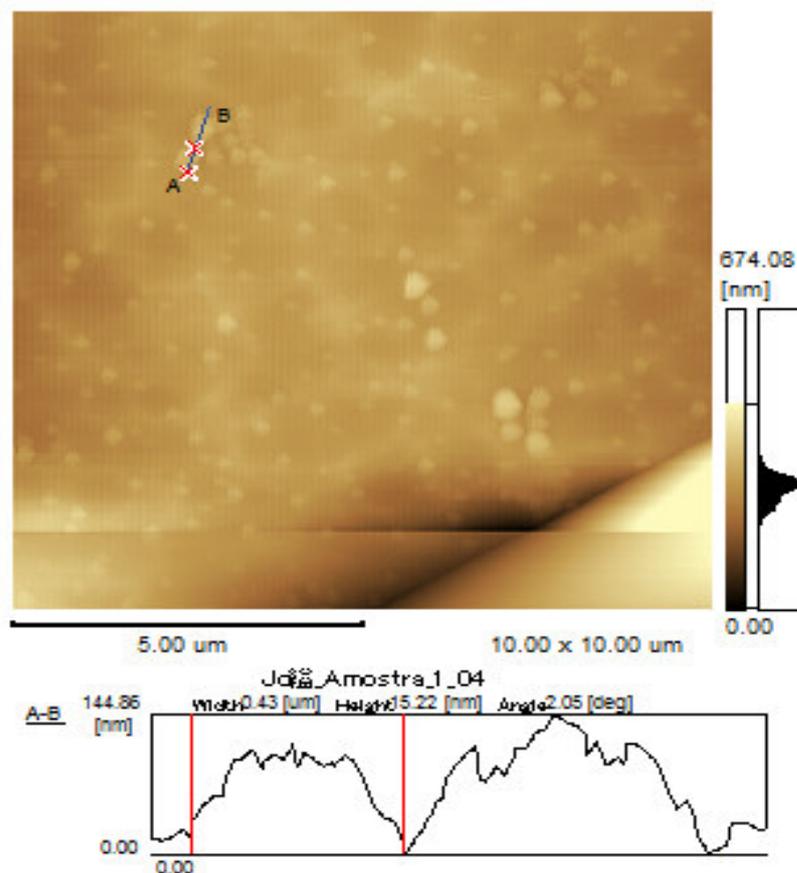


Figura 21: Imagem obtida por AFM do filme obtido pelo método Pechini.

Já as Figuras 22a e 22b mostram imagens superficiais do filme formado pelo método Sol-Gel utilizando TEOS.

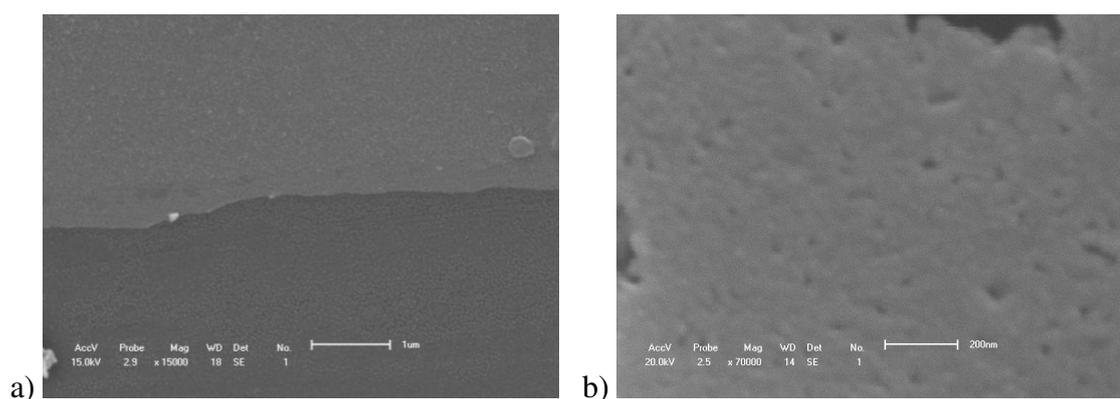


Figura 22 – Imagens obtidas por MEV do filme formado pelo método TEOS em a) ampliação de 15000 X (barra de 1µm) e b) ampliação de 70000 X (barra de 200 nm)

Na Figura 22a, com ampliação de 15.000 vezes, a imagem mostra um filme com dimensões nanométricas e textura de superfície homogênea, sem indicação de furos ou trincas. Porém, na Figura 22b, com uma ampliação maior do mesmo filme, de 70.000 vezes, o filme não apresenta uma formação de poros bem definida como no filme produzido pelo método Pechini. Os grãos estão todos aglomerados não proporcionando uma distribuição uniforme, o que torna a incorporação de compostos com propriedades ópticas como a porfirina mais difícil.

Comparando os dois métodos de produção de filmes, o método Pechini mostra-se mais eficaz na proposta de incorporar compostos orgânicos com propriedades ópticas, como as porfirinas. Apesar dos dois métodos apresentarem estruturas uniformes e homogêneas, e dimensões nanométricas, o filme gerado via método Pechini apresenta formação de poros mais organizada e dispersa do que os filmes formados por TEOS, o que facilita a incorporação das porfirinas.

Para a comparação de espessura dos filmes, foram obtidas as imagens de MEV dos filmes formados pelos métodos, a) Pechini e b) TEOS, conforme Figura 23.

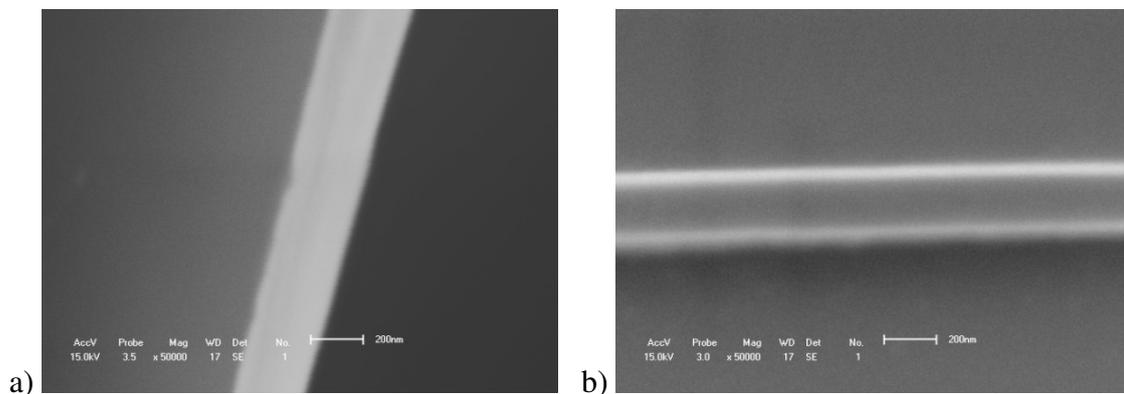


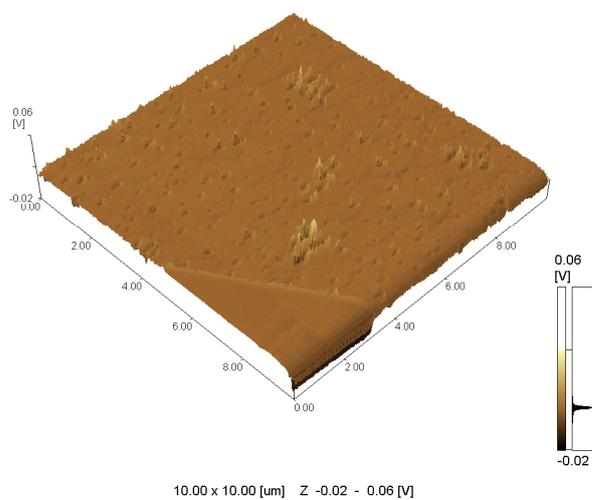
Figura 23 – Imagens obtidas por MEV da espessura do filme formado pelo a) método Pechini com ampliação de 50000 X (barra de 200 nm) e b) método TEOS com ampliação 50000 X (barra de 200 nm)

A Figura 23a mostra a espessura do filme formado através do método Pechini. Para obtenção dessa imagem foi feito um risco no filme com a intenção de capturar uma imagem lateral, ou seja, focando a espessura do filme obtido com ampliação de 50.000 vezes e com barra de escala em 200 nm. Assim, com base na escala, o filme formado via método Pechini tem uma espessura de 200 a 250 nm. A Figura 23b mostra a espessura do filme formado pelo

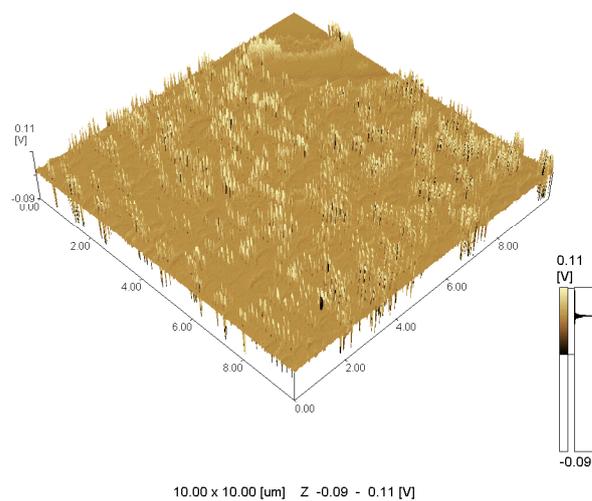
método Sol-Gel, utilizando-se o mesmo procedimento para captura da imagem do filme de Pechini com uma ampliação de 50.000 vezes e com barra de escala de 200 nm. A espessura deste filme fica em torno de 200 a 250 nm. Portanto, a espessura dos dois filmes é relativamente a mesma.

Em termos de espessura de filmes, sabe-se que o aumento do número de imersão leva a um aumento da espessura dos filmes. Porém para as análises de MEV, os filmes analisados tiveram o mesmo número de imersão, ou seja, 15 camadas. Porém, para as análises de AFM, foram produzidos filmes com 5 e 15 camadas através dos métodos Pechini e Sol-Gel.

As Figuras 24a e 24b mostram as imagens obtidas por Microscopia de Força Atômica dos filmes formados pelo método Pechini com diferentes camadas em projeção 3D. Na Figura 24a tem-se um filme com 5 camadas e na Figura 24b um filme com 15 camadas.



a)



b)

Figura 24: Imagens obtidas de AFM da estrutura dos filmes com a) 5 camadas e b) 15 camadas do método Pechini.

A Figura 24 demonstra a rugosidade e estrutura dos filmes com diferentes números de camadas. As imagens foram feitas em uma região de 10.00 x 10.00 μm de varredura. O grau de rugosidade da superfície do filme com 15 camadas, representado pela Figura 24b, é superior ao do filme com 5 camadas, representado pela Figura 24a. Observa-se que esse aumento de rugosidade indica uma melhor cristalinidade do filme. Os filmes com mais camadas, ou seja, maior número de imersões diminui o crescimento dos grãos e aumenta o

número por unidade de superfície melhorando deste modo a cristalinidade do filme [54]. Com o aumento do número de imersões, aumenta-se a espessura do filme. Assim os resultados mostrados na Figura 24 revelam de fato o papel da espessura sobre a rugosidade da superfície do filme.

A estrutura e rugosidade dos filmes formados pelo método Sol-Gel com diferentes camadas e projeção 3D estão apresentadas nas Figuras 25a (5 camadas) e 25b (15 camadas).

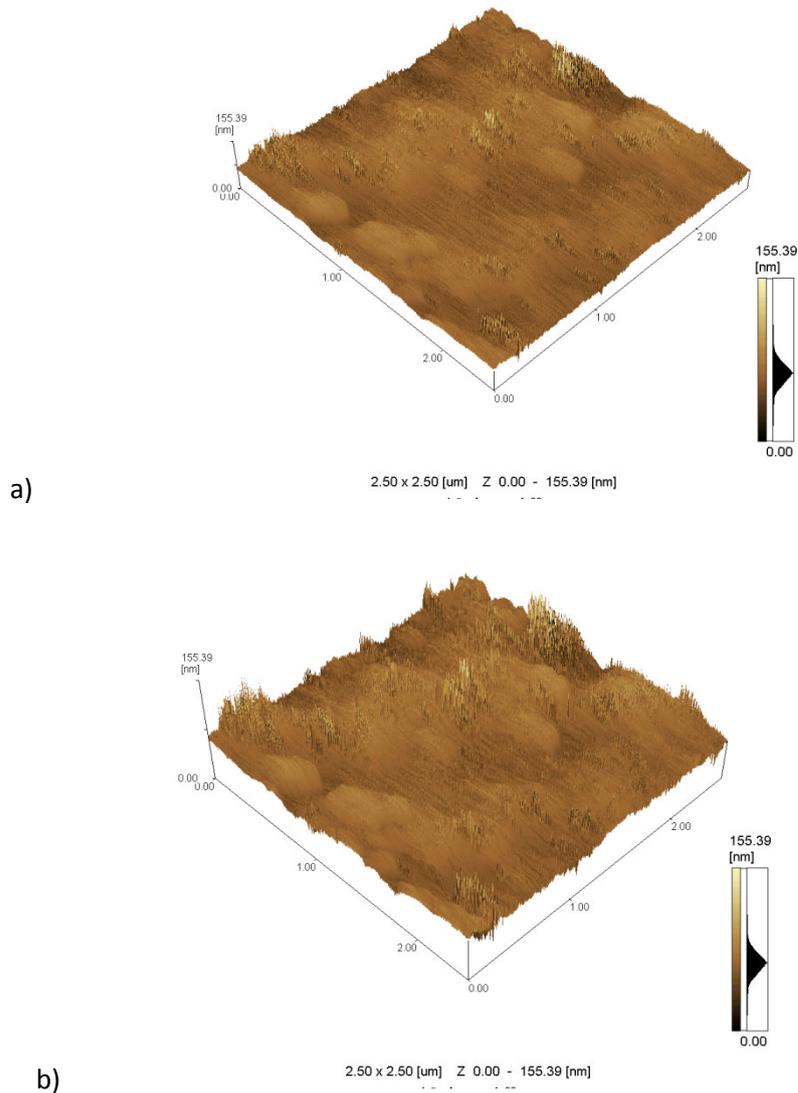


Figura 25: Imagens obtidas de AFM da morfologia dos filmes com a) 5 camadas e b) 15 camadas do método Sol-Gel

Essas imagens foram obtidas a partir de uma região de 2.50 x 2.50 μm de varredura. Nestes filmes, observa-se também que a espessura do filme influenciou na rugosidade e

estrutura. Os filmes com 15 camadas apresentam um grau de rugosidade bem maior do que os com 5 camadas. Porém, comparando-se com os filmes adquiridos por Pechini, percebe-se que a homogeneidade dos filmes de Pechini é mais nítida e mais uniforme do que os filmes de TEOS. As imagens de AFM podem mostrar que a estrutura dos filmes de TEOS, estão mais dispersas, com partículas maiores, porém os grãos dentro destas partículas se encontram tão aglomerados que impossibilita a ocorrência de poros.

Após as comparações feitas entre os filmes obtidos pelo método Pechini e Sol-Gel, determinou-se a composição destes filmes através da Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios-X – EDS.

A Figura 26 mostra os gráficos de EDS obtidos dos filmes analisados no MEV.

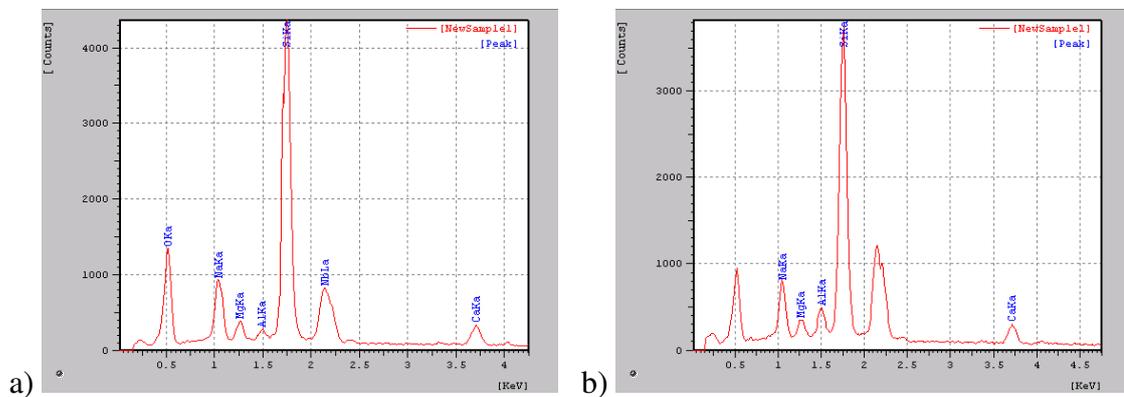


Figura 26 – Gráficos de EDS em relação a porcentagem atômica dos filmes a) método Sol-Gel e b) método Pechini

As Figuras 26a e 26b apresentam os espectros de EDS dos filmes formados pelo método Sol-Gel e pelo método Pechini, respectivamente. Pode-se observar na Figura 26a, a presença de átomos de Na, Mg, Al e Ca provenientes da lâmina de microscópio. Os picos com maior intensidade indicando Si e O, são provenientes do substrato de vidro e também do filme formado pelo método Sol-Gel utilizando TEOS, pois quando comparados com os da Figura 26b, que representa um filme formado a base de alumínio e oxigênio, percebe-se um aumento de intensidade do pico de Si, comprovando então a presença de um filme formado a base de Si e O, provavelmente na forma de um óxido (SiO_2). Já a Figura 26b apresenta um gráfico de EDS, representativo ao filme formado pelo método Pechini. Observa-se também a presença de átomos de Na, Mg, Si e Ca provenientes da lâmina de microscópio. Porém o pico referente ao Al que também é proveniente do substrato tem um

pequeno aumento de intensidade em relação ao da Figura 26a, onde o filme formado é a base de silício. Portanto comprovou-se a formação de um filme contendo átomos de alumínio, provavelmente na forma de um óxido (Al_2O_3).

5.5. Incorporação das porfirinas

Para a incorporação de porfirinas, as porfirinas cloreto de meso-tetrakis (N-metil-4-piridil) complexada com Fe^{3+} (FeTMPyP), e na forma de base livre (TMPyP) foram incorporadas aos filmes produzidos pelos métodos Pechini e Sol-Gel, através das técnicas Spin-Coating e Dip-Coating e então comparados.

5.5.1. Método Pechini

Primeiramente, para confirmar que toda fase orgânica foi eliminada do filme no processo de calcinação, foram feitas análises de FT-IR da fase gel da solução do método Pechini e do filme após a calcinação, como mostra a Figura 27.

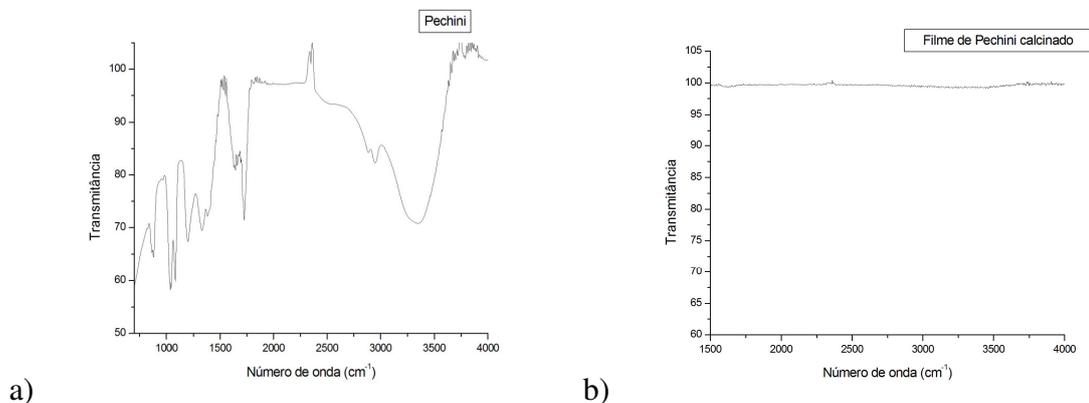


Figura 27: Imagens de FT-IR de a) solução de Pechini e b) filme de pechini calcinado.

Na Figura 27 pode-se verificar que uma calcinação a 300 °C é suficiente para que toda fase orgânica seja removida do filme. O espectro da Figura 27b não apresenta picos de vibrações das ligações dos solventes orgânicos utilizados nos processos de síntese dos géis.

Após comprovar a eliminação da fase orgânica, foram então feitos os testes para a incorporação das porfirinas cloreto de meso-tetrakis (N-metil-4-piridil) complexada com Fe^{3+} (FeTMPyP), e na forma de base livre (TMPyP).

Inicialmente fez-se a incorporação das porfirinas no filme de Pechini através do método Spin-Coating. A Figura 28 mostra que não houve picos consideráveis da presença de porfirina no material representado pelo espectro de FT-IR realizado para as amostras.

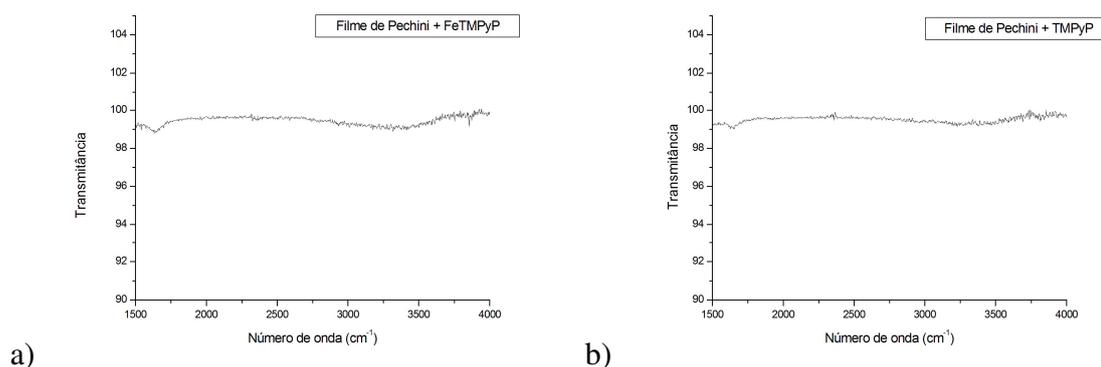


Figura 28: Imagens de FT-IR: a) Filme de Pechini + FeTMPyP e b) Filme de Pechini + TMPyP via método Spin-Coating

Após a tentativa de incorporação das porfirinas pelo método Spin-Coating, foi utilizado o método Dip-Coating. A Figura 29 apresenta os espectros dos filmes com as porfirinas FeTMPyP e TMPyP incorporadas:

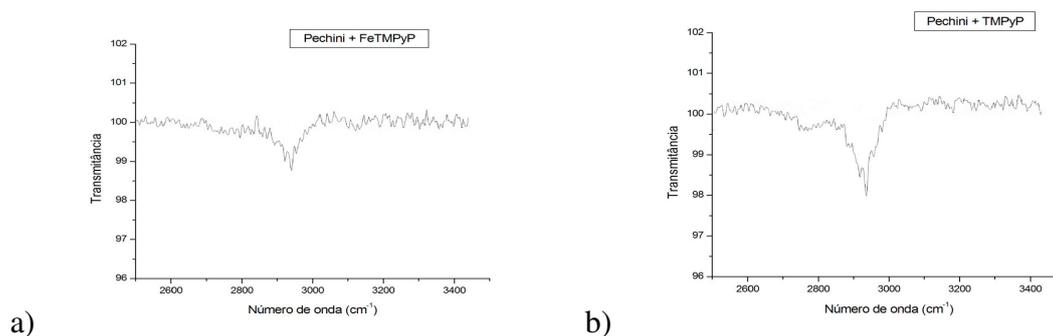


Figura 29: Imagens de FT-IR: a) Filme de Pechini + FeTMPyP e b) Filme de Pechini + TMPyP via método Dip-Coating

A Figura 29a apresenta um espectro do filme formado pelo método Pechini com a porfirina FeTMPyP incorporada, e a Figura 29b, com a porfirina TMPyP incorporada. Comparando esses espectros com o espectro da Figura 27b, nota-se a presença de picos na transmitância (com conseqüente aumento da absorção) que indica a presença das porfirinas incorporadas ao filme de Pechini. A incorporação é confirmada pela banda que aparece em um número de onda de aproximadamente 3000 cm^{-1} , que é referente às ligações metálicas (C-H) da porfirina. Outra banda que surge em um número de onda aproximadamente de 2925 cm^{-1} é menos pronunciada e se deve a vibração assimétrica das ligações C-H do anel externo da porfirina. Já a banda que ocorre entorno de 2975 cm^{-1} é mais pronunciada e é devida a vibração simétrica das ligações C-H do anel externo da porfirina. Com a confirmação das porfirinas FeTMPyP e TMPyP incorporadas aos filmes de Pechini, medidas de microscopia foram feitas com essas amostras.

A Figura 30 mostra imagens obtidas por AFM dos filmes com as porfirinas FeTMPyP e TMPyP incorporadas:

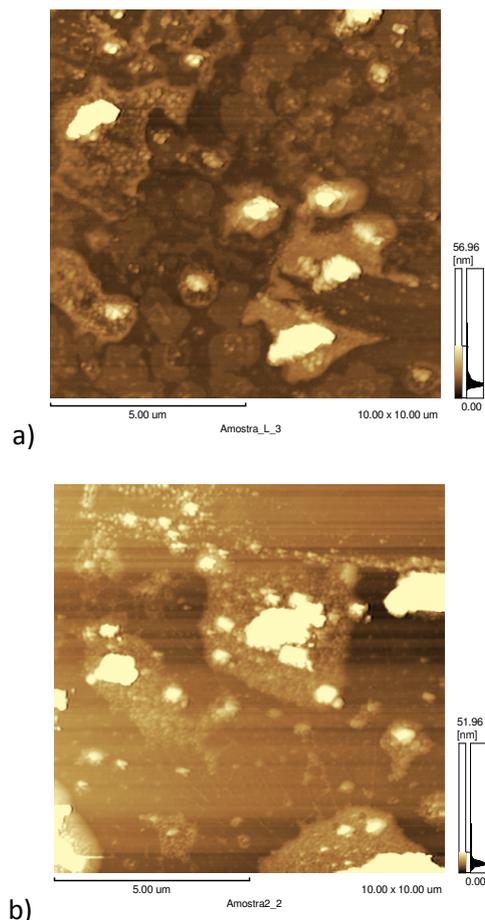


Figura 30: Imagens de AFM de a) filme + FeTMPyP e b) filme + TMPyP.

As imagens foram obtidas a partir de uma região de 10.00 x 10.00 μm de varredura. As Figuras 30a e 30b mostram que os filmes apresentam fissuras em suas superfícies, porém nas regiões onde o filme não rachou, pode-se notar a presença de poros. Observa-se também a presença de agregados na superfície dos filmes (parte bem mais clara das figuras) que podem indicar a presença das porfirinas incorporadas. As porfirinas são conhecidas por poderem sofrer diferentes tipos de agregação quando incorporadas a suportes inorgânicos, quer seja sob a forma de dímeros quer seja sob a forma de agregados de ordem superiores. Esta propriedade é conferida essencialmente pela sua nuvem de elétrons π conjugada ao longo do anel central que resulta interações do tipo Van der Waals. É importante ressaltar também que, como os filmes foram sintetizados em meio ácido, muitos dos agregados de porfirinas derivam da formação prévia de formas protonadas [2], favorecendo assim a aproximação entre os monômeros ao aumentar a atração eletrostática entre partes da molécula com diferentes cargas efetivas. Portanto, os agregados presentes nas superfícies

dos filmes da Figura 30, podem ser considerados como as porfirinas FeTMPyP e TMPyP incorporadas no filme formado pelo método Pechini, tanto por interações de Van der Waals quanto atração eletrostática.

Em seguida foram realizadas medidas de MEV para estes filmes com as porfirinas incorporadas. A Figura 31 mostra imagens obtidas por MEV do a) filme sem a porfirina incorporada, b) filme + FeTMPyP e c) filme + TMPyP.

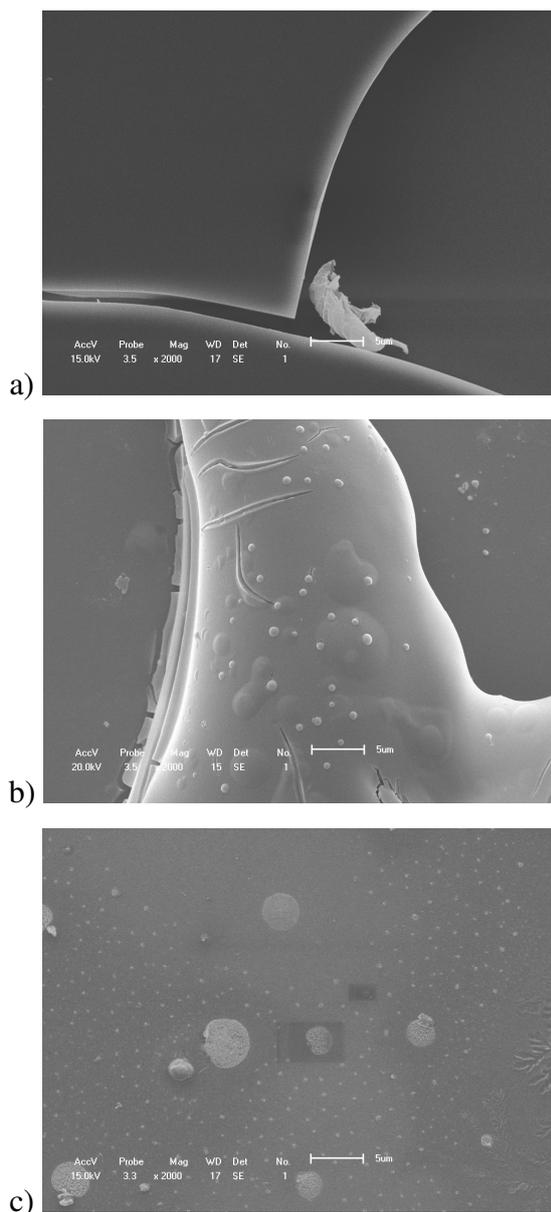


Figura 31: Imagens obtidas por MEV de a) filme, b) filme + FeTMPyP e c) filme + TMPyP.

A Figura 31a, uma imagem com uma ampliação de 2.000 vezes, demonstra a estrutura de um filme totalmente homogêneo, liso, sem a presença de aglomerados formados na superfície do filme. Já na Figura 31b e 31c, percebe-se que a estrutura dos filmes não é totalmente homogênea, pois apresenta deformações na superfície dos filmes indicando a presença de aglomerados e “bolhas”. Estas alterações encontradas na superfície dos filmes podem estar relacionadas com a presença das porfirinas nas matrizes inorgânica, indicando a presença de aglomerados de substâncias orgânicas. Esses aglomerados de substâncias orgânicas presentes na matriz inorgânica podem ser chamados de materiais híbridos, orgânico-inorgânico.

Para comprovar a presença das porfirinas nas matrizes inorgânicas, uma análise de EDS, o qual indica as porcentagens atômicas dos elementos presentes no filme foi realizada. A Figura 32 mostra os espectros de EDS do filme sem a porfirina e dos filmes com as porfirinas incorporadas.

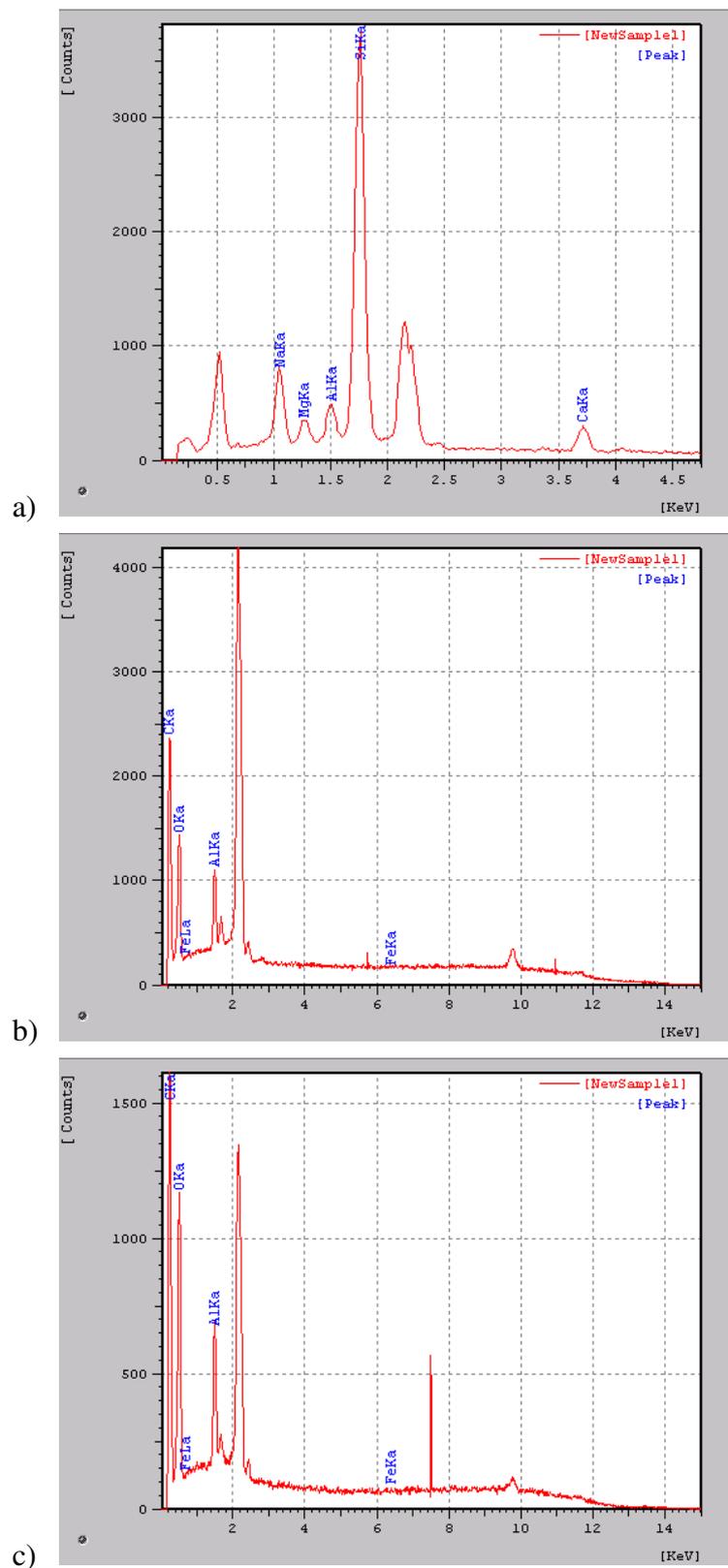


Figura 32: Espectros de EDS de a) filme sem porfirina, b) filme + FeTMPyP, e c) filme + TMPyP.

A Figura 32a representa o espectro do filme de Pechini sem porfirinas incorporadas. O espectro não apresenta nenhum pico significativo referente à presença de átomos de carbono no material. No entanto, as Figura 32b e 32c, apresentam um pico de grande intensidade indicativo da presença de átomos de carbono nos materiais. Os átomos de carbono presentes provavelmente derivam das moléculas de porfirina, que contém uma alta porcentagem atômica de carbono em suas estruturas moleculares. Portanto, pode-se afirmar que as porfirinas FeTMPyP e TMPyP estão mesmo incorporadas ao filme obtido pelo método Pechini.

Após os resultados de MEV, AFM e EDS, foram feitas medidas de Absorção Óptica na região do visível, UV-Vis, para confirmar as propriedades fotoluminescentes das porfirinas. A Figura 33 mostra os espectros dos porfirinas a) FeTMPyP e b) TMPyP dissolvidas em água:

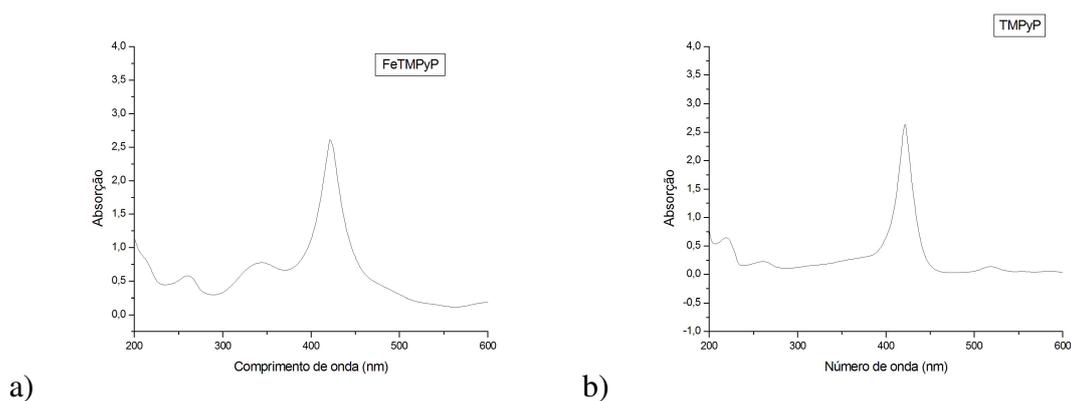


Figura 33: Espectros de UV-Vis das porfirinas a) FeTMPyP e b)TMPyP dissolvidas em água.

Pela Figura 33, observa-se que as porfirinas apresentam no espectro uma banda na região de 400 nm. Esta banda corresponde a transições dos elétrons π do anel conjugado da porfirina, do estado eletrônico fundamental para níveis vibracionais do estado eletrônico excitado. A absorção correspondente à transição para um nível excitado surge no limite entre o visível e o ultravioleta através dessa banda de forte absorção designada de banda de Soret [49].

Os espectros das porfirinas revelam perturbações quanto às condições de acidez/basicidade do meio em que estão, devido a protonação dos dois átomos de azoto

(nitrogênio) do centro do anel, podendo ocorrer desvios consideráveis da banda de Soret. Como os filmes são preparados em meio ácido, foram feitas também as medidas de UV-VIS do filme e dos filmes com as porfirinas incorporadas para certificar que não houve alterações no espectro devido a acidez do gel. A Figura 34 representa o espectro de absorção do filme sem as porfirinas incorporadas.

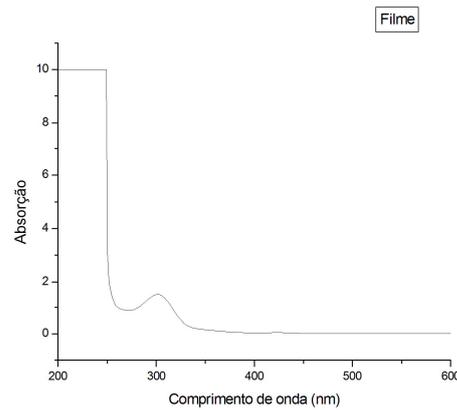


Figura 34: Espectro de absorção do filme de Pechini.

O espectro apresenta uma banda de absorção em torno de 300 nm e nenhuma na região de 400 nm, que é característica da banda de Soret para as porfirinas. As Figuras 35a e 35b apresentam os espectros óticos dos filmes, respectivamente, com as porfirinas FeTMPyP e TMPyP, incorporadas.

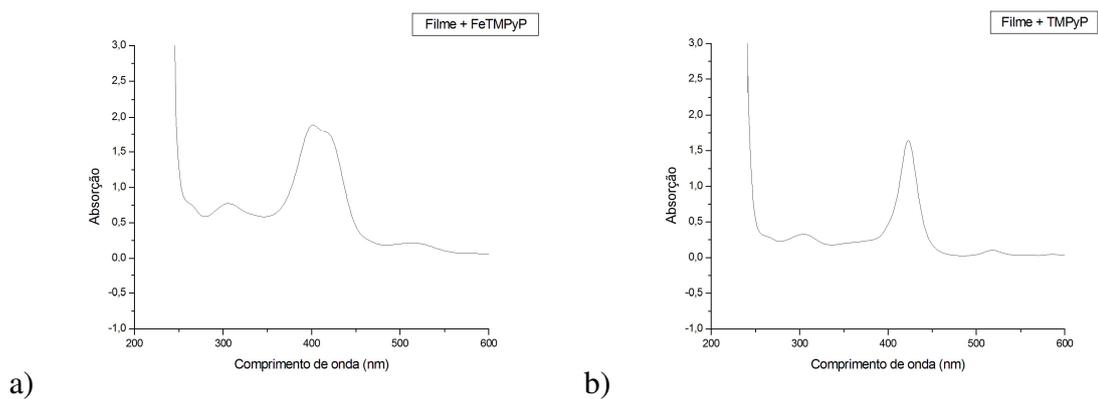


Figura 35: Espectro de absorção ótica dos a) filme + FeTMPyP e b) filme + TMPyP.

A Figura 35 demonstra que a banda de Soret das porfirinas permaneceu-se inalterada, indicando que a acidez do filme não interferiu no espectro. Observa-se também que a pequena banda na região de 300 nm referente ao filme permanece no espectro juntamente as bandas das porfirinas. Mostrando deste modo a incorporação das porfirinas FeTMPyP e TMPyP nos filmes.

5.5.2. Método Sol-Gel

Primeiramente, para confirmar que toda fase orgânica foi eliminada do filme no processo de calcinação, foram feitas análises de FT-IR da fase gel da solução do método Sol-Gel e do filme após a calcinação, como mostra a Figura 36.

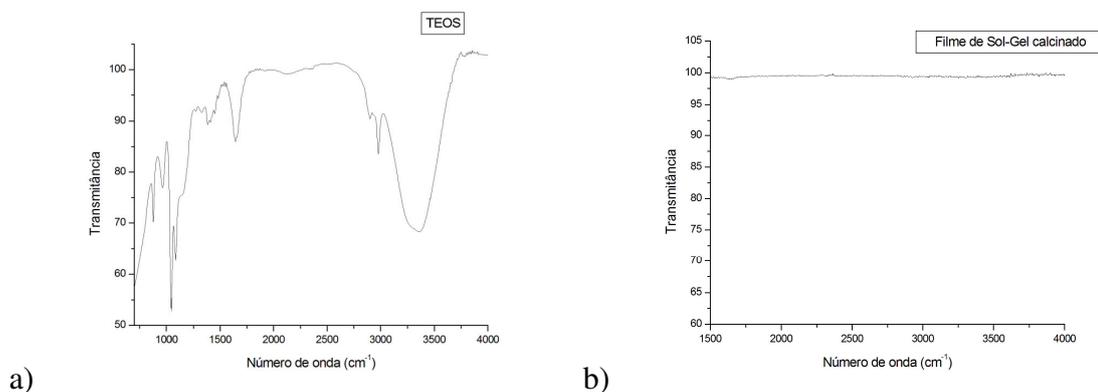


Figura 36: Imagens de FT-IR de a) solução de Sol-Gel e b) filme de Sol-Gel calcinado.

Na Figura 36 observa-se que toda fase orgânica foi eliminada com a calcinação. No método Sol-Gel a calcinação é feita a uma temperatura de 200 °C porque os componentes orgânicos presentes no material são mais voláteis que os componentes orgânicos do método Pechini. O espectro da Figura 36b não apresenta picos de vibrações das ligações dos solventes orgânicos utilizados nos processos de síntese dos géis.

Após comprovar a eliminação da fase orgânica, foram então feitos os testes para a incorporação das porfirinas cloreto de meso-tetrakis (N-metil-4-piridil) complexada com Fe³⁺ (FeTMPyP), e na forma de base livre (TMPyP).

Inicialmente fez-se a incorporação das porfirinas no filme de Pechini através do método Spin-Coating. Para o método Sol-Gel, os espectro de FT-IR das amostras,

apresentados na Figura 37 mostra que também não houve picos que pudessem comprovar a presença de porfirinas.

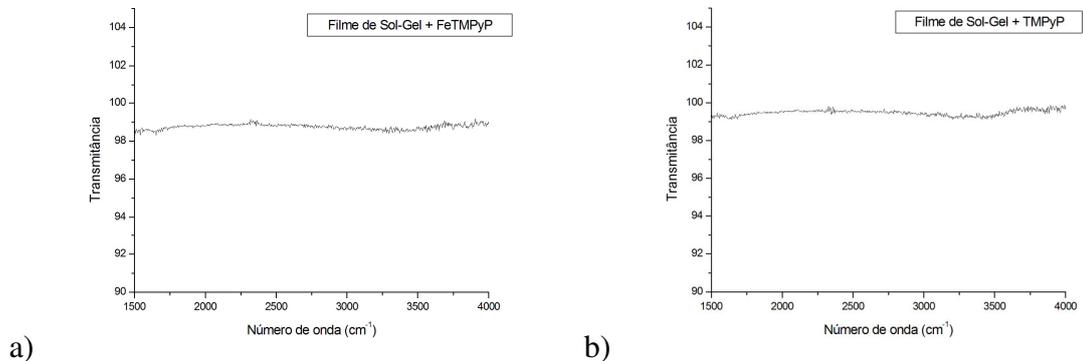


Figura 37: Imagens de FT-IR: a) Filme de Sol-Gel + FeTMPyP e b) Filme de Sol-Gel + TMPyP via método Spin-Coating

Após a tentativa de incorporação das porfirinas pelo método Spin-Coating, foi utilizado o método Dip-Coating. A Figura 38 também não apresentou em seus espectros picos que comprovassem a incorporação das porfirinas, como mostrado abaixo:

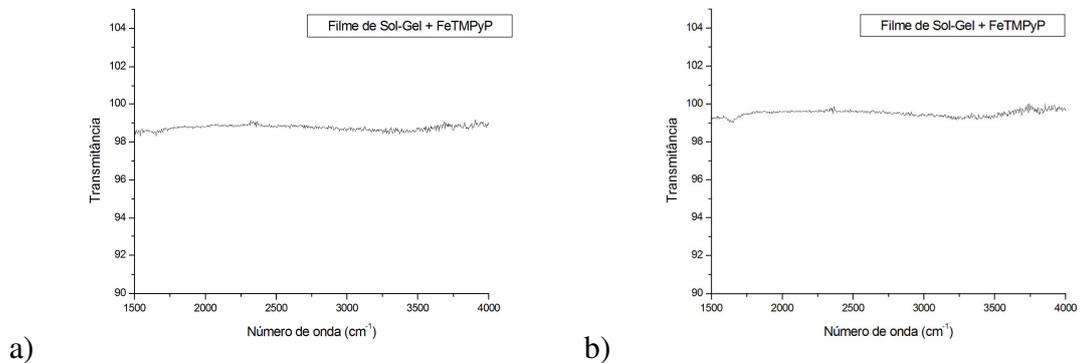


Figura 38: Imagens de FT-IR: a) Filme de Sol-Gel + FeTMPyP e b) Filme de Sol-Gel + TMPyP via método Dip-Coating

Como as condições experimentais até aqui testadas falharam na incorporação das porfirinas, testou-se outras maneiras variou-se o número de gotas depositadas (Spin-Coating) das soluções de porfirinas nos filmes, o número de imersões dos filmes nas soluções de porfirinas (Dip-Coating), aumentou –se as concentrações das soluções de porfirinas, e ainda, os filmes foram deixados em repouso dentro das soluções de porfirinas por dois dias para se

obter a incorporação. Como os resultados destes novos testes não comprovaram a incorporação das porfirinas nos filmes, testou-se então mudar a rota de síntese do processo Sol-Gel. O processo foi modificado para aumentar o tamanho dos poros na matriz inorgânica. De acordo com a literatura [55], quanto maior o tempo de gelificação, menor o tamanho dos poros presentes na matriz. Assim, utilizou-se o catalisador em menor concentração, para diminuir ainda mais o tempo de gelificação do processo original. A Figura 39 apresenta uma imagem de AFM do filme alcançado dessa nova rota de síntese, focando no aumento dos poros.

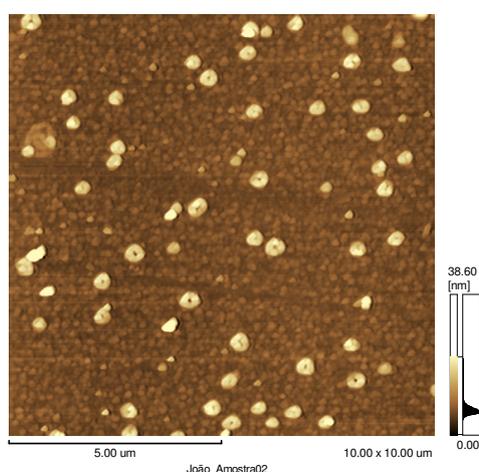
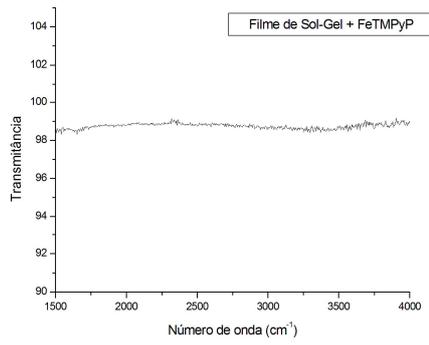


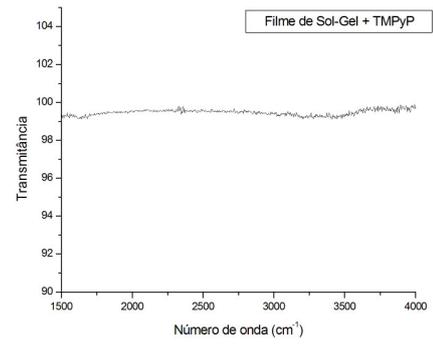
FIGURA 39: Imagem de AFM do filme de Sol-Gel.

Pela Figura 39 pode-se notar o aumento do tamanho dos poros no filme, com os grãos mais afastados uns dos outros.

Em seguida a incorporação das porfirinas foi feita seguindo o mesmo roteiro de incorporação do método Sol-Gel. Porém, os resultados de FT-IR novamente indicaram que as porfirinas não estavam sendo incorporadas por este método, como mostra as Figuras 40 e 41.

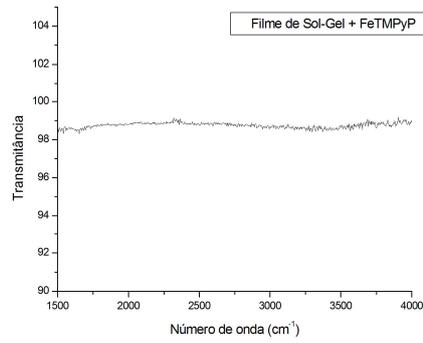


a)

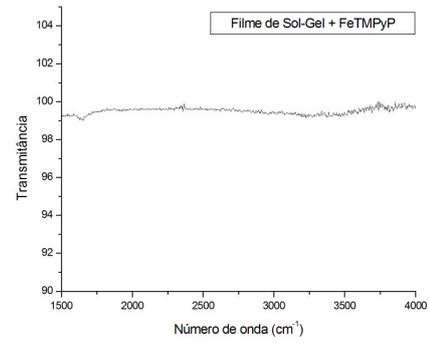


b)

Figura 40: Imagens de FT-IR: a) Filme de Sol-Gel + FeTMPyP e b) Filme de Sol-Gel + TMPyP via método Spin-Coating



a)



b)

Figura 41: Imagens de FT-IR: a) Filme de Sol-Gel + FeTMPyP e b) Filme de Sol-Gel + TMPyP via método Dip-Coating

6. CONCLUSÕES

Com o intuito de desenvolver uma matriz inorgânica a partir de processos Sol-Gel para incorporação de compostos orgânicos com propriedades fotoluminescentes como a porfirina, dois métodos de preparação foram testados e comparados.

No primeiro, Pechini modificado, apenas em temperaturas acima de 80 °C a fase gel era formada. Já no segundo método de preparação, Sol-Gel utilizando TEOS, percebeu-se que a melhor maneira de se obter um gel apropriado para a formação de filmes finos, foi realizar a síntese na temperatura de 25 °C. Após essas considerações, no processo de deposição dos géis nos substratos, foram testados e comparados através de MEV dois diferentes métodos de deposição, Spin-Coating e Dip-Coating.

O método Dip-Coating se mostrou mais eficiente na deposição dos filmes considerando a homogeneidade do filme bem como sua estrutura. Os filmes produzidos por esta técnica apresentaram superfície de estrutura mais singular que a dos filmes produzidos pela técnica Spin-Coating. Superfícies mais lisas e com menos trincas puderam ser confirmadas através das medidas de MEV.

Analisando filmes de diferentes camadas, os resultados de AFM mostraram uma grande diferença na estrutura dos filmes. O grau de rugosidade nos filmes com maior número de camadas é maior do que os que com menor número de camadas, indicando melhor cristalinidade desses filmes. Os filmes produzidos via método Pechini mostram uma melhor homogeneidade de superfície do que os preparados por TEOS.

Os resultados de MEV mostram claramente essa diferença de homogeneidade comparando os filmes de Pechini e de TEOS. Os filmes formados pelo método Pechini apresentaram a presença e distribuição de poros bem definida na matriz inorgânica enquanto que nos filmes de TEOS, os grãos se encontram mais aglomerados, tornando-se menos provável a incorporação de compostos orgânicos. Portanto, os filmes formados pelo método Pechini se mostraram mais viáveis e eficientes para incorporação de porfirinas.

Os resultados de FT-IR e UV-Vis comprovam essa hipótese, demonstrando em seus resultados que o Método Pechini, utilizando a técnica de deposição Dip-Coating, se mostrou mais eficiente na produção de filmes finos servindo como suporte para incorporação das porfirinas FeTMPyP e TMPyP, que pode vir a se tornar um importante processo para obtenção de sensores e biosensores ópticos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- AGGARWAL, P.; DOLLIMORE, D. *Thermochimica Acta*, v.291, p.65-72, (1997).
- 2- AKINS, D. L.; ÖZÇELİK, S.; ZHU, H.; GUO, C. *J. Phys Chem.*, 100, 14390 (1996).
- 3- BATIONI, P.; CARDIN, E.; LOULOUDI, M.; SCHÖLLHORN, B.; SPYROULIAS, G.A.; MANSUY, D.; TRAYLOR, T.G.; Metalloporphyrinosilicas: a new class of hybrid organic–inorganic materials acting as selective biomimetic oxidation catalysts. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2037. 1996.
- 4- BELL, D.C.; *Energy Dispersive X-ray Analysis in the Electron Microscope*. Garland Science, 1 edition, January 1, 2003.
- 5- BELTRÁN-PÉREZ, G.; LÓPEZ-HUERTA, F.; MUÑOZ-AGUIRRE, S.; CASTILLO-MIXCÓATL, J.; PALOMINO-MERINO, R.; LOZADA-MORALES, R.; PORTILLO-MORENO, O. Fabrication and characterization of an optical fiber pH sensor using sol-gel deposited TiO₂ film doped with organic dyes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 120, 74, 2006.
- 6- BIAZZOTTO, J. C; et. al.; Synthesis of hybrid silicates containing porphyrins incorporated by a sol-gel process and their properties. *J. Of Non-Crystalline Solids*. 247, 134, 1999.
- 7- BRINKER, C.J.; HURD, A.J.; SCHUNK, P.R.; FRYE, G.C.; *J. Non-Cryst. Solids* 147-148 (1992) 424-436.
- 8- BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W.; *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
- 9- CANNON, R.K. Pharmaceuticals and Drug Delivery Aspects of Heme and Porphyrin Therapy. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Chicago, v. 83, n.5, p.435-446, 1993.
- 10- DOU, K.; SUN, X.; WANG, X.; PARKHILL, R.; GUO, Y.; KNOBBE, E.T.; Optical limiting and upconverted luminescence in metalloporphyrin-doped sol-gels. *Solid State Commun.* 107, 101.1998.
- 11- DELMARRE, D.; RENAULT, R. M.; CHARRETON, C. B.; PASTERNAK, R. F.; Incorporation of water-soluble porphyrins in sol–gel matrices and application to pH sensing. *Analyt. Chim. Acta*. 401, 125, 1999.

- 12- DISLICH, H.; *Thin Films from the Sol-Gel Process*, in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, ed. L.C. Klein, Noyes Publications, Park Ridge, 1988, pp. 50-77.
- 13- FACCA, F.; PUC CETTI, G.; LEBLANC, R. M. Spectroscopic characterization of water-soluble cationic porphyrins in sol-gel silica matrices and coatings. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 149, 89. 1999.
- 14- FIEL. R.J. Porphyrin-nucleic acid interactions: a review. *J. Biomol. Struct. Dynam.* 6, 1259. 1989.
- 15- FILHO, C. , M. A, S. Preparação e estudo termoanalítico dos cinamatos de terras raras, exceto (escândio), no estado sólido. 2000, 145f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.
- 16- FLEGLER, S. L.; HECKMAN, J. W.; KLOMPARENS, K. L.; *Scanning and Transmission Electron Microscopy: An Introduction*, vol. Reprint edition (2003).
- 17- FLORY, P.J.; *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 3083-3090.
- 18- FRANVILLE, A. C.; ZAMBON, D.; MAHIOU, R.; CHOU, S.; TROIN, Y.; COUSSEINS, J.C.; *J. Alloys Compounds*, 2007.
- 19- FROMER, J. E.; ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6^a ed. John Wiley & Sons. England, p. 295, 1997.
- 20- GEFFCKEN, W.; BERGEN, E.; Patente Alemã 736411, 6 Maio 1939.
- 21- GIESSIBL, F. J.; (2003). "Advances in atomic force microscopy". *Reviews of Modern Physics* 75: 949.
- 22- GURINOVICH, G. P.; SEVCHENKO, A. N.; K. N. Solov'ev, *Sov. Phys. Uspekhi*, 6 (1), 67 (1963).
- 23- HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-Gel Process. *Chem. Ver.* 1990, 90, 33-72.
- 24- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLII, C. V.; PULCINELLI, S. H. O Processo Sol-Gel: Uma visão Físico-Química. *Química Nova*, 1995, 18(2), 171-180.
- 25- HISIEH, H. P.; General Characteristics of Inorganic Membranes. *Inorganic Membranes: Synthesis and Applications. Chapman & Hall*, London 64, 1991.
- 26- HURD, A.J.; BRINKER, C.J.; *Better Ceramics Through Chemistry*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 180, eds. B.J.J. Zelinski, C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich, Materials Research Society, Pittsburgh, 1990, pp. 575-581.

- 27- IONASHIRO, M. Fundamentos de Termogravimetria e Análise térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial. 1. ed. São Paulo: Giz, 80 (2005).
- 28- JANATA, J.; *Anal. Chem.* 73 (2001) 150A-153A.
- 29- KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M.; *Coord. Chem. Rev.*, 77, 347 (1998).
- 30- KINOUCI, C. J.; SEHGAL, R.; HIETALA, S. L.; DESHPANDE, R.; SMITH, D.M.; LOY, D.; ASHLEY, C. S.; *J. Membrane Sci.* 94 (1994) 85-102.
- 31- KINOUCI, F. O.; AEGERTER, M. A.; *J. Non-Cryst. Solids* 105 (1988) 191-197.
- 32- KLEIN, A. T. J.; RÖSCH, F.; COENEN, H. H.; QAIM, S. M. Labelling of manganese-based magnetic resonance imaging (MRI) contrast agents with the positron emitter ⁵¹Mn, as exemplified by manganese-tetraphenyl-porphin-sulfonate (MnTPPS₄). *Applied Radiation and Isotopes*, v.62, p.711-720, 2005.
- 33- KO, E.I., Handbook of heterogenous catalysis, Ed. G. Erll, J. Weitkamp, vol. 1 Weinheim, 1997, p.86.
- 34- KRÜGER, J. M.; BREUER, H. D.; BUNSENGES, BER. Spectroscopic investigations of the entrapment of hematoporphyrin IX in sol-gel-prepared silica and silica/titania gels and monoliths. *Phys. Chem.* 11,1554. 1998.
- 35- LAN, E. H.; DAVE, B. C.; FUKTO, J. M.; DUNN, B.; ZINK, J. I.; VALENTINE, J. S.; MATER, J. Spectroscopic characterization of water-soluble cationic porphyrins in sol-gel silica matrices and coatings. *Chem.* 9, 45. 1999.
- 36- LENZA, R. F. S.; COSTA, R. O. R.; VASCONCELOS, W. L.; Preparation and characterization of asymmetric membranes via sol-gel method. *Cerâmica* vol.48 n.306 São Paulo, Apr./June 2002.
- 37- LESSING, P. A.; *Mixed-cation* pós via precursores poliméricos. *American Ceramic Society Bulletin*. 1989; 68(5):1002-1007.
- 38- LIMPEZA PADRÃO RCA. Centro de Componentes Semicondutores – UNICAMP. Disponível em: <<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/rca.html>>. Acesso em: 12 jul. 2009.
- 39- LOBNIK, A.; MAJCEN, N.; NIEDERREITER, K.; URAY, G.; *Sens. Actuators B* 74 (2001),200-206.
- 40- MACHADO, A. E. da H. Terapia fotodinâmica: princípios, potencial de aplicação e perspectivas. *Química Nova*, São Paulo, v.23, n.2, p. 237-243, 2000.
- 41- MARZILLI, L. G.; *New J. Chem.* 140, 4090. 1990

- 42- MASALSKI, J.; GLUSZEK, J.; ZABRZESKI, J.; NITSCH, K.; Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al₂O₃ coatings deposited by the sol-gel method. *Thin Solid Films*. 349, 186, 1999.
- 43- MITZI, D. B.; Mitzi, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3283-3298.
- 44- MURRAY, R. K. Porphyrins and Bile Pigments. In: *Harper's Biochemistry*. Connecticut: Appleton & Lange, 2000, p. 359-373.
- 45- NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; Filmes de Titânio-Silício preparados por “Dip” e “Spin-Coating”. *Química Nova*. v.26, n.5, 674, 2003.
- 46- NORMAN, K.; GHANBARI-SIAHKALI, A.; LARSEN, NB (2005). "Studies of spin-coated polymer films". *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)* 101 : 174–201.
- 47- PARIS, E. C.; Estudo de pós cerâmicos de TbPiO₃ utilizando o método dos precursores poliméricos. São Carlos, 2000. 88p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de São Carlos, São Paulo.
- 48- PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US Patent, n 3.330.697, July 11, 1967.
- 49- PEREIRA, M. R. C.; Fotofísica de Porfirinas e Ftalocianinas em Matrizes de TiO₂ preparadas pelo método de Sol-Gel. 2004, 209f. Tese de Doutorado em Ciências – Universidade do Minho, Braga, 2004.
- 50- PERRY, J. W.; MANSOUR, K.; LEE, I.-Y.S.; WU, X.-L. ; BEDWORTH, P.V.; CHEN, C.-T.; NG, D.; MARDER, S.R.; MILES, P.; WADA, T.; TIAN, M.; SASABE, H. Organic Optical Limiter with a Strong Nonlinear Absorptive Response *Science*. 273, 1533. 2000.
- 51- PIERRE, A. C.; *Introduction to Sol-Gel Processing*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1998.
- 52- POLSKA, K.; RAOZKI, S.; Spectral and AFM characterization of trimethylammonio-phenylporphyrin and concanavalin A associate in solution and monolithic SiO₂ gels obtained by the sol-gel method. *Optical Materials*. 30, 1644, 2008.
- 53- PONTES, F. M.; RANGEL, J. H. G.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; ARAÚJO, E. B. & EIRAS, J.A.; *Thin Solid Films*, 00, 1, **2000**.
- 54- SAHA, D.; DAS, S.; SENGUPTA, K.; Development of commercial nanoporous trace moisture sensor following sol-gel thin film technique. *Sensors and Actuators*. B 128, 383, 2008.

- 55- SAKKA, S.; KOZUKA, H. (editores). *Handbook of Sol–Gel Science and Technology*. Volume 1. New York: Kluwer Academic Publishers, 1995.
- 56- SANTOS, R. E.; DOI, I.; “*Investigação sobre formação e estabilidade térmica dos filmes de silicetos de Ni e Ni(Pt) em substratos de Si(100)*”. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação. Campinas-SP, p. 44-47, 2003.
- 57- SHANG, W.; LIU, W.; WANG, C.; Characterization and tribological investigation of sol-gel Al₂O₃ and doped Al₂O₃ films. *J. Europ. Ceram. Soc.* 22, 2869, 2002.
- 58- SCHERER, G.W., Aging and Dryng of gels, journal of non-cristaline solids, 100:77-92, 1988.
- 59- SHIMAKOSHI, H.; et. al.; Photosensitizing properties of the porphycene immobilized in sol–gel derived silica coating films. *Tetrahedron Letters*. 49, 6198, 2008.
- 60- SIMPLÍCIO, F. I.; MAIONCHI, F.; HIOKA, N. Terapia fotodinâmica: aspectos farmacológicos, aplicações e avanços recentes no desenvolvimento de medicamentos. *Química Nova*, São Paulo, v.25, n. 5, p.801-807, 2002.
- 61- SKOOG, et al. Principles of Instrumental Analysis. 6th ed. Thomson Brooks/Cole. 2007, 169-173.
- 62- SOLIMAN, A. A.; EL-SHINNAWY, N. A.; MORABAK, F. *Thermochimica Acta*, v.296, p.149-153, (1997).
- 63- STOCKMAYER, W. H.; *J. Chem. Phys.* 11 (1943) 45-55.
- 64- STRATHMANN, H.; Membranes and Membrane Separation Process. *Ullmann's Enciclopaedia of Industrial Chemical*. (5th ed.) 8, 877-899, 1999.
- 65- THOMAS, I. M.; sol-gel techenology for thin films, fibers, preforms, electronics, end Speciality Shapes, New Jersey 1988, p.2.
- 66- VIDOTO, E. A.; MOREIRA, M. S. M.; VINHADO, F. S.; CIUFFI, K. J.; NASCIMENTO, O. R.; IAMAMOTO, Y. Immobilization of β halogenated ironporphyrin in the silica matrix by the sol–gel process. *J. Non-Cryst. Solids*. 304, 151. 2002.
- 67- VILLEGAS, M. A.; GARCIA, M. A.; LLOPIS, J.; FERNANDEZ NAVARRO, J. M. J. Optical Spectroscopy of Hybrid Sol-Gel Coatings Doped with Noble Metals. *Sol–Gel Sci. Technol.* 11, 251. 1998.
- 68- WARD, D.A., KO, E.I., *Ind Eng Chen Res*, 34, 1995, 421.
- 69- WENDLANDT, W.W. *Thermal Analysis* New York: John Wiley&Sons (1986).

- 70- YAMASHITA, H.; ANPO, M., Photochromic behavior in the fluorescence spectra of 9-anthrol encapsulated in Si-Al glasses prepared by the sol-gel method. *J. Phys. Chem. B.* 101, 10631. 1997.
- 71- YANG, X.; DAI, Z.; MIURA, A.; TAMAI, N.; *Chem. Phys. Lett.*, 334, 257 (2001).
- 72- YUSHMANOV, V. E.; IMASATO, H.; TOMINAGA, T. T.; TABAK, M. ¹H NMR and electronic absorption spectroscopy of paramagnetic water-soluble meso-tetraarylsubstituted cationic and anionic metalloporphyrins. New York: *Journal of Inorganic Biochemistry*, v.61, p. 233-250, 1996.
- 73- ZERDA, T. W.; HOANG, G.; *J. Non-Cryst. Solids*, 109 (1), 9 (1989).