

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MATERIAIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA CONTENDO
CORANTES FLUORESCENTES DERIVADOS DE BENZIMIDAZÓIS**

HELENA SOFIA HOFFMANN

Porto Alegre, novembro de 2008.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

HELENA SOFIA HOFFMANN

**MATERIAIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA CONTENDO
CORANTES FLUORESCENTES DERIVADOS DE BENZIMIDAZÓIS**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de mestre em Química

Profa. Dra. Tania Maria Haas Costa
Orientadora

Prof. Dr. Edilson V. Benvenutti
Co-Orientador

Porto Alegre, novembro de 2008.

DECLARAÇÃO DE AUTORIA

Este trabalho foi realizado pela autora, exceto as colaborações que serão devidamente citadas nos agradecimentos, sob a orientação da Profa. Dra. Tânia Maria Haas Costa e pelo co-orientador Edílson Valmir Benvenuti. Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Sólidos e Superfície do Instituto de Química da UFRGS e no Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados do Instituto de Física da UFRGS.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Otmar e Vera, por acreditarem que a educação é a maior riqueza de nossa vida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero destacar sobremaneira minha mais profunda gratidão à minha orientadora Profa. Dra. Tânia Maria Haas Costa por sua esmerada dedicação, pelo incentivo e também por suas advertências que certamente mereci. A Dra. Tânia mostrou-se sempre acessível, prestativa e descontraída, mesmo quando solicitada a me assessorar em horários fora do seu expediente de trabalho. Foram valiosíssimos os seus ensinamentos nesse período e para mim uma oportunidade *sui generis* de aprendizagem. Considero-me, pois, uma estudante privilegiada por ter podido desfrutar de um acompanhamento tão qualificado.

Sou imensamente grata também à Profa. Dra. Márcia Russman Gallas que também me acompanhou de perto, deu-me valiosas sugestões e esteve sempre presente quando precisei do seu auxílio e lhe pedia ajuda em momentos de quase desespero.

Quero expressar um especial agradecimento ao Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuti por ter me ensinado a não esmorecer diante de dificuldades, quando insistia no seu princípio de que na pesquisa científica também o erro tem importância e que é preciso continuar, mesmo errando, até se alcançar o acerto.

Igualmente quero expressar meu agradecimento à Profa. Dra. Nádyá Pesce da Silveira por ter acreditado em meu trabalho. Sua ajuda foi muito significativa para mim, pois fez com que eu tivesse mais confiança de poder alcançar meus objetivos.

Ao colega Giovani Ritta Rodrigues, por pressionar minhas amostras nos momentos em que não pude estar presente. Sua ajuda foi muito valiosa.

Um agradecimento ao Umberto Alencar Kober e aos professores Dr. Fabiano Severo Rodembusch e Dr. Valter Stefani, pela *doação* dos corantes utilizados.

Sou grata também a todos os docentes de Química da UFRGS por seus valiosos ensinamentos e por me incentivarem a continuar me dedicando a essa área do conhecimento humano tão desafiadora.

Há inúmeras outras pessoas às quais sou muito grata pelo apoio e pela solidariedade que prestaram a mim no período em que estive envolvida com a pesquisa e redação da minha dissertação de mestrado, entre elas destaco:

- Minha *pequena grande* família, pelo exemplo, força, apoio e incentivo.
- Minha amiga *Jujuba*, que mesmo distante sabia fazer-se presente. Seu apoio ajudou-me muito.
- Minhas amicíssimas: Fernanda, *Carolle* e *Claudinha*, pelo conforto de sua amizade, pelo incentivo constante e também pelos alegres momentos de descontração, quando se fazia necessário buscar novas forças e renovar o ânimo para continuar nessa caminhada.
- Minha amiga Danessa, por aturar meu mau humor depois de noites mal dormidas. Foi muito importante seu apoio. E obrigada pelas risadas contagiantes!
- O Vinícius, por sua compreensão para minhas muitas ausências e por sua paciência comigo e por ter perdoado meus constantes *lapses* de memória. Essa sua postura fez crescer minha autoconfiança e deu-me a necessária tranquilidade para continuar meu trabalho. Foi muito importante saber que você demonstrava assim seu pleno apoio.
- Minha colega de laboratório e amiga Dra. Leliz Ticoná Arenas, pelo incentivo constante, por estar sempre do meu lado com sua contagiante alegria e força de vontade. A você, minha querida amiga, um agradecimento todo especial.
- Meus colegas que estiveram comigo no Laboratório de Análises e Superfícies do Instituto de Química da UFRGS desde minha iniciação científica, os estudantes que tive a oportunidade de acompanhar, todos vocês deixaram algo de seu como experiência de vida para mim. Foram oito anos edificantes e inesquecíveis
- A toda equipe do LAF da Empresa Souza Cruz, por aturar meu nervosismo na reta final desse trabalho.

A todos vocês, muito obrigada.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL	VI
ÍNDICE DAS FIGURAS	VIII
INDICE DAS TABELAS	XIII
SIGLAS E ABREVIATURAS	XV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 PROCESSO SOL-GEL	5
3.2 FLUORESCÊNCIA	8
3.2.1 Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado (TPIEE).....	11
3.2.2 Benzazóis e seus derivados.....	12
3.2.2.1 Benzimidazóis	18
3.3 PROCESSAMENTO EM ALTA PRESSÃO	19
3.3.1 Sistema pistão-cilindro	22
3.3.2 Sistemas toroidais	23
3.3.3 A calibração de pressão	23
3.3.4 A importância da hidrostática	24

4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
4.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	25
4.1.1	Acompanhamento das propriedades fluorescentes com a gelificação.....	29
4.1.2	Solução dos corantes.....	29
4.2	COMPACTAÇÃO SOB ALTA PRESSÃO	29
4.3	MEDIDAS ÓPTICAS.....	30
4.4	MEDIDAS DE POROSIDADE	30
4.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	30
4.6	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1	FLUORESCÊNCIA DOS MATERIAIS	32
5.1.1	Corantes em solução	32
5.1.2	Corantes dispersos na matriz de sílica	35
5.1.3	Corantes ligados à matriz de sílica	55
5.1.4	Materiais pressionados.....	75
5.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	83
5.3	MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	90
6	CONCLUSÃO.....	93
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura 1: Ilustração dos diferentes materiais obtidos pelo processo sol-gel ⁶⁶	6
Figura 2: Representação esquemática dos níveis de energia de absorção e emissão.	9
Figura 3: Ilustração das bandas de excitação e emissão; além do deslocamento de Stokes observado.	10
Figura 4: Esquema da transferência do próton no estado excitado	11
Figura 5: Molécula de Hipericina.....	12
Figura 6: Heterociclo benzazólico onde X=O, S, NH.....	12
Figura 7: Mecanismo de TPIEE para os heterociclos do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis, onde X = O, S ou NH.....	14
Figura 8: Ilustração da albumina sérica bovina ¹³⁷	15
Figura 9: Derivados de isotiocianato de benzazolas, onde X=O, S, NH.....	15
Figura 10: Diagrama ilustrado o aumento de energia de emissão devido à inibição da transferência protônica intramolecular no estado excitado decorrente da indução do metal-cátion ¹⁴³	16
Figura 11: Possibilidades das ligações O-H em diferentes confôrmeros dos derivados benzazólicos, onde X = NH, S ou O.	17
Figura 12: Molécula Hoechst 33258 (H258).....	19
Figura 13: Esquema dos diferentes materiais obtidos no trabalho de Kober <i>et al.</i> ¹⁷¹	21
Figura 14: Estrutura do corante 2,5-Bis(benzoxazola-20-yl)-4-metóxfenol.....	21
Figura 15: Foto dos compactos obtidos por Costa e colaboradores. À direita, a amostra compactada na forma cilíndrica; e, à esquerda, uma seção transversal de outro compacto do mesmo material ⁵⁷	22
Figura 16: Câmara do tipo toroidal	23
Figura 17: Estrutura dos corantes orgânicos a) 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol e b) 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol.....	25
Figura 18: Esquema inicial dos parâmetros de síntese a serem estudados.....	26
Figura 19: Esquema dos parâmetros das sínteses realizadas com os corantes dispersos, onde as caixas em destaque indicam os respectivos nomes dados aos materiais obtidos.	27
Figura 20: Esquema dos parâmetros das sínteses realizadas com os corantes quimicamente ligados, onde as caixas em destaque indicam os respectivos nomes dados aos materiais obtidos.	27

Figura 21: Espectro de excitação e de emissão dos corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol (<i>N5Et</i>) e 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol (<i>N5SiEt</i>) em solução etanólica.	32
Figura 22: Deconvolução dos espectros de fluorescência do corante 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol em solução etanólica (<i>N5Et</i>)	33
Figura 23: Deconvolução dos espectros de fluorescência do corante 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol em solução etanólica (<i>N5SiEt</i>).....	33
Figura 24: Estrutura dos isômeros possíveis da forma enol, e a forma tautômera (ceto).	34
Figura 25: Monolito da amostra DHF-b.....	35
Figura 26: Espectro de excitação e emissão do material sintetizado DHF-b.....	36
Figura 27: Espectro de emissão do pó da amostra DHF-A.	37
Figura 28: Deconvolução dos espectros de fluorescência da amostra DHF-A com a) 8 dias, na forma de monolito; b) 23 dias, na forma de pó; e, c) 44 dias, na forma de pó.....	38
Figura 29: Deconvolução dos espectros de fluorescência da amostra DHF-b com a) 7 dias, na forma de monolito; b) 34 dias, na forma de pó; e, c) 56 dias, na forma de pó.....	40
Figura 30: Faixas das fluorescências F1, F2 e F3, para as amostras: DHF-A com a) 8 dias, na forma de monolito; b) 23 dias, na forma de pó; e, c) 44 dias, na forma de pó; e, DHF-b com a) 7 dias, na forma de monolito; b) 34 dias, na forma de pó; e, c) 56 dias, na forma de pó.	42
Figura 31: Área relativa das bandas F1, F2 e F3, para as amostras: DHF-A com a) 8 dias, na forma de monolito; b) 23 dias, na forma de pó; e, c) 44 dias, na forma de pó; e, DHF-b com a) 7 dias, na forma de monolito; b) 34 dias, na forma de pó; e, c) 56 dias, na forma de pó.	43
Figura 32: Monolito da amostra DNa-A.	45
Figura 33: Deconvolução dos espectros de fluorescência da amostra DNa-A com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito e c) 43 dias como pó.....	46
Figura 34: Deconvolução dos espectros de fluorescência da amostra DNa-b com a) 7 dias, na forma de monolito; b) 34 dias, na forma de pó e c) 56 dias como pó.....	47
Figura 35: Faixas das fluorescências F1, F2 e F3, para as amostras: DNa-A com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito; c) 43 dias como pó; e, DNa-b com a) 7 dias, na forma de monolito; b) 34 dias, na forma de pó; c) 56 dias, na forma de pó.	49
Figura 36: Gráfico 1: Área relativa das bandas F1, F2 e F3, para as amostras: DNa-A com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito e c) 43 dias como pó; e, DNa-b com a) 7 dias, na forma de monolito; b) 34 dias, na forma de pó e c) 56 dias como pó.	50
Figura 37: Xerogéis estabilizados contendo o corante disperso, catalisados com HF ou Na.	51

Figura 38: Deconvolução dos espectros de fluorescência das amostras: a) DNH-A; b) DNH-b5; e, DNH-b15 com c) 12 dias e d) 109 dias.....	52
Figura 39: Faixas das fluorescências F1, F2 e F3, para as amostras: a) DNH-A; b) DNH-b5; e, DNH-b15 com c) 12 dias e d) 109 dias.....	53
Figura 40: Área relativa das bandas F1, F2 e F3, para as amostras: a) DNH-A; b) DNH-b5; e, DNH-b15 com c) 12 dias e d) 109 dias.....	54
Figura 41: Foto do monolito do material LHF-b.....	55
Figura 42: Espectro de excitação e de emissão do corante LHF-A na forma de pó.	55
Figura 43: Comparação entre as larguras das bandas dos espectros de emissão dos corantes DHF-A com LHF-A.	56
Figura 44: Deconvolução dos espectros de fluorescência das amostras: LHF-A com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito, c) 43 dias, como pó; e, d) da amostra LHF-AL, sendo o pó do material lavado.....	57
Figura 45: Deconvolução dos espectros de fluorescência das amostras: LHF-b com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito, c) 43 dias, como pó; e, d) da amostra LHF-bL, sendo o pó do material lavado.....	58
Figura 46: Faixas dos máximos de fluorescência F1, F2 e F3, para as amostras: LHF-A com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito, c) 43 dias, como pó, d) da amostra LHF-AL, sendo o pó do material lavado; e, LHF-b com a)14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito, c) 43 dias, como pó; e, d) da amostra LHF-bL, sendo o pó do material lavado	60
Figura 47: Área relativa das bandas F1, F2 e F3, para as amostras: LHF-A com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito, c) 43 dias, como pó, d) da amostra LHF-AL, sendo o pó do material lavado.....	62
Figura 48: Área relativa das bandas F1, F2 e F3, para as amostras: LHF-b com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito, c) 43 dias, como pó, d) da amostra LHF-bL, sendo o pó do material lavado.	62
Figura 49: Corantes catalisados com ácido fluorídrico, nas duas concentrações- alta (A) e baixa (b)- e estabilizados na matriz de sílica gel em diferentes formas: dispersos na matriz-dopados (D), ou quimicamente ligados à matriz (L).	64
Figura 50: Monolito LNa-b.....	65
Figura 51: Deconvolução dos espectros de fluorescência das amostras: LNa-A com a) 35 dias, na forma de monolito; b) 63 dias, como pó; e, c) da amostra LNa-AL, sendo essa o pó lavado.	66
Figura 52: Deconvolução dos espectros de fluorescência das amostras: LNa-b com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito, c) 43 dias, como pó; e, d) da amostra LNa-bL, sendo essa o pó lavado.	67
Figura 53: Faixas das fluorescências F1, F2 e F3, para as amostras: LNa-A com a) 35 dias, na forma de monolito; b) 63 dias, como pó; c) da amostra LNa-AL, sendo essa o pó lavado; e, LNa-b com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito, c) 43 dias, como pó; d) da amostra LNa-bL, sendo essa o pó lavado.	69

Figura 54: Corantes catalisados com fluoreto de sódio, nas duas concentrações- alta (A) e baixa (b)- e estabilizados na matriz de sílica gel em diferentes formas: dispersos na matriz (D), ou quimicamente ligados à matriz (L).....	71
Figura 55: Deconvolução dos espectros de fluorescência das amostras a) LNH-A, com 43 dias; b) LNH-AL, material lavado; c) LNH-b, com 59 dias; d) LNH-bL, material lavado.	72
Figura 56: Faixas das fluorescências F1, F2 e F3, para as amostras a) LNH-A, com 43 dias; b) LNH-AL, material lavado; c) LNH-b, com 59 dias; d) LNH-bL, material lavado.....	73
Figura 57: Corantes nas duas concentrações- alta (A) e baixa (b), quimicamente ligados à matriz (L); e, catalisado HF, NaF ou NH ₄ F.	74
Figura 58: Espectros de excitação e emissão do corante disperso em alta concentração na forma de pó (DHF-A) e seu respectivo compacto (DHF-AP).....	75
Figura 59: Espectros de excitação e emissão do corante disperso em baixa concentração na forma de pó (DHF-b) e seu respectivo compacto (DHF-bP).	76
Figura 60: Deconvolução do espectro de fluorescência da amostra pressionada DHF-AP.....	77
Figura 61: Deconvolução do espectro de fluorescência da amostra pressionada DHF-bP.....	77
Figura 62: Faixas das fluorescências F1, F2 e F3, para as amostras DHF-A, DHF-AP, DHF-b e DHF-bP.	78
Figura 63: Espectros de excitação e emissão do corante quimicamente ligado LHF-A e seu respectivo compacto (LHF-AP).....	79
Figura 64: Espectros de excitação e emissão do corante quimicamente ligado e lavado LHF-AL e seu respectivo compacto (LHF-ALP).	79
Figura 65: Espectros de excitação e emissão do corante quimicamente ligado LHF-b e seu respectivo compacto (LHF-bP).....	80
Figura 66: Deconvolução do espectro de fluorescência da amostra pressionada LHF-AP.	81
Figura 67: Deconvolução do espectro de fluorescência da amostra pressionada LHF-ALP.	81
Figura 68: Deconvolução do espectro de fluorescência da amostra pressionada LHF-bP.	81
Figura 69: Faixas das fluorescências F1, F2 e F3, para as amostras LHF-A, LHF-AP, LHF-AL, LHF-ALP, LHF-b e LHF-bP.	83
Figura 70: Curvas termogravimétricas, obtidas em fluxo de argônio, até 800°C, para os corantes puros <i>N5</i> (2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol) e <i>N5Si</i> (2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol).....	84
Figura 71: Curvas termogravimétricas, obtidas em atmosfera de argônio, até 800°C, nas amostras: a) DHF-A, DHF-b, BHF; b)DNa-A, DNa-b, BNa; c)DNH-A, DNH-b5, DNH-b15, BNH; d) LHF-A, LHF-AL, LHF-b, LHF-bL, BHF; e) LNa-A, LNa-AL, LNa-b, LNa-bL, BNa; f)LNH-A, LNH-AL, LNH-b, LNH-bL e BNH.	86
Figura 72: Perda percentual das amostras obtida por TGA até a temperatura de 150°C.....	87
Figura 73: Perda percentual das amostras obtida por TGA na faixa de temperatura de 150°C a 600°C.	88

Figura 74: Espectro de infravermelho dos materiais obtidos com o catalisador HF:
DHF-A, LHF-A, LHF-AL e BHF..... 89

INDICE DAS TABELAS

Tabela I: Quantidades de reagentes usadas nas sínteses.	28
Tabela II: Relação mol de corante/ mol de TEOS para cada corante orgânico.	28
Tabela III: Valores dos comprimentos de onda máximos de excitação e de emissão, das amostras DHF-A e DHF-b, em diferentes dias e formas, assim como os valores do deslocamento de Stokes.	41
Tabela IV: Área relativa das bandas F1, F2 e F3 das amostras DHF-A e DHF-b.	43
Tabela V: Valores dos comprimentos de onda máximos de emissão e de excitação, das amostras DNa-A e DNa-b, em diferentes dias e formas, assim como os valores do deslocamento de Stokes.	48
Tabela VI: Área relativa das bandas de F1, F2 e F3 da amostra DNa-A e DNa-b.	50
Tabela VII: Valores dos comprimentos de onda máximos de emissão e de excitação, das amostras DNH-A, DNH-b5 e DNH-b15; assim como os valores do deslocamento de Stokes.	53
Tabela VIII: Áreas relativas das amostras: a) DNH-A; b) DNH-b5; e, DNH-b15 com c) 12 dias e d) 109 dias.	54
Tabela IX: Valores dos comprimentos de onda máximos de emissão e de excitação, das amostras LHF-A e LHF-b, e seus respectivos pós lavados, em diferentes dias e formas, assim como os valores do deslocamento de Stokes.	59
Tabela X: Área relativa das bandas F1 e F2 das amostras LHF-A, LHF-AL, LHF-b e LHF-bL.	61
Tabela XI: Valores dos comprimentos de onda máximos de emissão e de excitação, das amostras LNa-A e LNa-b, e seus respectivos pós lavados, em diferentes dias e formas, assim como os valores do deslocamento de Stokes.	68
Tabela XII: Área relativa das bandas F1, F2 e F3 das amostras LNa-A, LNa-AL, LNa-b e LNa-bL.	70
Tabela XIII: Valores dos comprimentos de onda máximos de emissão e de excitação, das amostras LNH-A e LNH-b, e seus respectivos pós lavados, assim como os valores do deslocamento de Stokes.	73
Tabela XIV: Área relativa das bandas F1, F2 e F3 das amostras LNH-A, LNH-AL, LNH-b e LNH-bL.	74
Tabela XV: Valores dos comprimentos de onda máximos de emissão e de excitação, das amostras DHF-A, DHF-AP, DHF-b e DHF-bP, assim como os valores do deslocamento de Stokes.	78

Tabela XVI: Valores dos comprimentos de onda máximos de emissão e de excitação, das amostras LHF-A, LHF-AP, LHF-AL, LHF-ALP, LHF-b e LHF-bP, assim como os valores do deslocamento de Stokes.	82
Tabela XVII: Áreas específicas das amostras catalisadas com HF.....	90
Tabela XVIII: Áreas específicas das amostras catalisadas com NaF.....	91
Tabela XIX: Áreas específicas das amostras catalisadas com NH ₄ OH e HF.	92

SIGLAS E ABREVIATURAS

BET	Método de Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Método de Barret, Joyner e Halenda
C _I	Ceto
C _I [*]	Ceto excitado
E _I	Enol-cis
E _I [*]	Enol-cis excitado
F	Força
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
GPa	Giga pascal
H258	<i>Hoechst 33258</i>
MeP	Metaloporfirinas
MMA	Metacrilato de metila
NaF	Fluoreto de sódio
nm	Nanômetro
P	Pressão
TEOS	Ortosilicato de etila
TGA	Termogravimétrica
TPIEE	Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado
$\lambda_{\text{absorção}}$	Comprimento de onda de absorção
$\lambda_{\text{emissão}}$	Comprimento de onda de emissão
$\lambda_{\text{excitação}}$	Comprimento de onda de excitação

RESUMO

Nesse trabalho foram preparados novos materiais híbridos à base de sílica contendo moléculas orgânicas fluorescentes, derivadas das benzazolas, utilizando-se o método sol-gel de síntese com três catalisadores diferentes: ácido fluorídrico, fluoreto de sódio e fluoreto de amônio. Foi realizada a incorporação de duas moléculas: o corante 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol, que ficou disperso e adsorvido fisicamente na matriz; e o corante 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol, que, por ser sililado, encontra-se quimicamente ligado à estrutura da matriz. Esses compostos orgânicos são importantes por apresentarem diferentes aplicações na área química, medicinal e ambiental. Muitas dessas aplicações devem-se ao fato dessas moléculas fluorescentes apresentarem deslocamento de Stokes maior que 100 nm, causado pela transferência protônica intramolecular no estado excitado. Esses novos materiais híbridos fluorescentes foram obtidos nas formas de monolitos e pós. O processamento desses pós em alta pressão (ca de 6,0 GPa), em um meio quase-hidroestático, possibilitou a preparação de compactos densos, transparentes e estáveis; e, estudaram-se as propriedades ópticas e texturais desses diferentes materiais. Para isso foram feitos os espectros de excitação-emissão de fluorescência, onde através de deconvolução, se observaram três bandas de emissão, sendo que duas dessas bandas apresentaram deslocamento de Stokes maior que 100 nm, o que garante a existência da transferência protônica intramolecular no estado excitado dessas moléculas, nessa matriz de sílica. Os materiais catalisados com ácido fluorídrico mostraram-se sempre translúcidos e mais homogêneos; além disso, com a aplicação da técnica de alta pressão, esses materiais resultaram em compactos nos quais as propriedades ópticas de interesse foram mantidas, potencializando-os para aplicações como dispositivos ópticos. Os materiais catalisados com fluoreto de sódio e fluoreto de amônio, que se mostraram sempre opacos, possuem potencial aplicação como pigmentos híbridos. A análise textural foi realizada usando-se a técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio, onde se observaram diferenças atribuídas a variáveis que influenciam o processo sol-gel. As curvas termogravimétricas mostraram ser fortemente influenciadas pelas características da superfície da sílica, ficando evidente a importância das condições de síntese mencionadas para o preparo desses materiais híbridos.

ABSTRACT

In this work new hybrid silica based materials containing organic fluorescent molecules, derivative from benzazoles were prepared. It was used the sol-gel method, making three different synthesis, with the following catalysts: fluoridric acid, sodium fluoride, and ammonium fluoride. It was performed the incorporation of two molecules. The dye 2-(5'-amine-2'-hydroxyfenil)benzimidazole, which became disperse and physically adsorbed in the matrix; and the dye 2-(5'-N-(3-triethoxysilil)propylurea-2'-hydroxyfenil)benzimidazole, that, being a silylated dye, became chemically bonded to the matrix structure. These organic compounds are important due to its applications in chemistry, medicine and environmental sciences. Many of these applications are due to the fact that these fluorescent molecules present Stokes shift higher than 100 nm, caused by an intramolecular proton transfer in the excited state. These new fluorescent hybrid materials were obtained in the form of monolits and powders. The high-pressure processing of these powders (ca de 6,0 GPa), in a quasi-hydrostatic medium, enabled the preparation of dense, transparent and stable compacts. The optical and textural properties of these different materials were studied. The fluorescence excitation-emission spectra were performed, and using deconvolution, three emission bands were observed. Two of these bands presented Stokes shift higher than 100 nm, giving the warrant of the existence of intramolecular proton transfer in the excited state of these molecules, in this silica matrix. The materials catalyzed with fluoridric acid were always translucent and homogeneous; besides, the high-pressure processing of these materials resulted in compacts where the interesting optical properties were maintained, making them suitable for applications in optical devices. The materials catalyzed with sodium fluoride and ammonium fluoride became always opaque, but they present potential applications as hybrid pigments. The textural analysis was performed using the nitrogen adsorption/dessorption isotherms, where textural differences were observed ascribed to experimental parameters that influence the sol-gel process. The thermogravimetric curves were strongly influenced by silica surface characteristics, being evident the importance of synthesis conditions, already cited, for the preparation of these hybrid materials.

1 INTRODUÇÃO

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos, obtidos pelo processo sol-gel, são alvo de muitos estudos, pois, além de combinarem as propriedades originais de uma fase inorgânica contendo moléculas orgânicas¹, podem também apresentar outras propriedades totalmente novas. Por possuírem morfologia bem definida² e estrutura controlada numa escala nanométrica e/ou molecular, esses híbridos representam uma classe interessante de materiais devido às suas aplicações potenciais³ num vasto campo da tecnologia, tais como: sensores ópticos⁴⁻⁷ e biológicos⁸⁻¹⁵, lasers¹⁶⁻²⁴, catalisadores²⁵⁻³⁰, adsorventes³¹⁻³⁴, entre outros³⁵.

O estudo de materiais híbridos orgânico-inorgânicos teve sua “explosão” com o início dos processos químicos mais brandos (*chemie douce*)³⁶. Entre esses, o processo sol-gel tem-se destacado na fabricação de materiais híbridos, que podem atuar como sensores químicos e bioquímicos, onde a fácil possibilidade de alteração da microestrutura do material, variando-se algum parâmetro do processo e a baixa temperatura, têm sido algumas das principais vantagens deste método³⁷. Dentro do conjunto de materiais com importantes aplicações estão os materiais híbridos com propriedades ópticas. A matriz obtida pelo método sol-gel fornece duas diferentes vantagens para os estudos espectroscópicos: age como um meio diluído e opticamente transparente, como uma solução, e também age como um meio rígido, como uma fase sólida³⁸. Comparado às soluções líquidas, a incorporação de moléculas do corante a matrizes inorgânicas aumenta a fotoestabilidade³⁹⁻⁴³ e o rendimento da fluorescência do corante^{17, 21, 22, 44-46}.

Muitas moléculas fluorescentes têm sido incorporadas à sílica pelo método sol-gel^{20,45,47}, entre elas destacam-se as rodaminas e as cumarinas. Outro grupo de moléculas fluorescentes importantes são os heterocíclicos benzazólicos que são compostos com propriedades que possibilitam numerosas aplicações⁴⁸. Essas moléculas estão sendo extensivamente estudadas devido à propriedade que apresentam de transferência protônica intramolecular no estado

excitado (TPIEE), que causa um grande deslocamento de Stokes na emissão da fluorescência⁴⁹. A TPIEE tem um importante papel numa grande variedade de processos químicos e biológicos⁵⁰. Essas moléculas são muito importantes na medicina, possuindo diversas atividades quimioterapêuticas, incluindo atividades antibióticas, antimicrobiana, antiviral e antitumor⁵¹. A maioria das pesquisas dessas moléculas são realizadas em meio líquido⁵², onde estudos mostram a influência da polaridade do solvente e da sua viscosidade nos máximos de fluorescência dos espectros dessas moléculas⁵³. Entretanto, somente nos últimos anos tem-se verificado as características espectroscópicas dessas moléculas quando immobilizadas em matrizes sólidas⁵⁴. Campo *et al.*⁵⁵ estudaram a influência de cromóforos derivados de benzazolas em suportes de sílica amorfa e estruturas mesoporosas de silicatos (MCM-41 e ITQ-6) ligados covalentemente e adsorvidos fisicamente, onde observaram que as propriedades fluorescentes dos corantes foram significativamente afetadas pela matriz inorgânica; ademais, observaram que as interações das moléculas desses corantes fluorescentes com a matriz não impossibilitou a transferência protônica intramolecular no estado excitado dos mesmos. Esses resultados mostram que, além do estudo do próprio corante, é imprescindível estudar o meio em que ele se encontra, abrindo perspectivas de pesquisas e uma gama de aplicações para esses novos materiais. Todavia, para os corantes derivados de benzimidazóis há pouca pesquisa específica sobre o comportamento dos mesmos e sua interação com a matriz, já que a maioria dos estudos realizados com esses corantes em matrizes sólidas foi feita usando-os como *sondas* para outras observações.

Um exemplo de aplicação em potencial de corantes orgânicos é observado na fabricação de novos lasers. O primeiro corante para gerar laser, estabilizado numa matriz sólida pelo método sol-gel, foi preparado em 1989. Esse laser é baseado no corante laranja BASF-241, derivado do perileno, dissolvido em metil metacrilato (MMA), que permite que o corante se propague pelos poros da matriz e inicie a polimerização. Deste então, muitos lasers de corante têm sido estudados, variando-se os corantes e as matrizes; entretanto, pouca atenção tem sido dada a elaboração e ao estudo de corantes para laser com emissão de luz estimulada na região azul-verde do espectro, como é o caso dos corantes de benzazólicos⁵⁶. Além disso, a matriz ideal para fabricação de lasers de corante deve possuir uma boa transparência óptica na região de absorção e emissão do corante dopado; não deve possuir interação química nem fotofísica com o corante; mas deve possuir estabilidade térmica e mecânica.

Quando corantes orgânicos são inseridos em matrizes sólidas como a sílica, os monolitos que se obtêm são frágeis e podem tornar-se opacos após alguns meses, perdendo assim as suas

propriedades ópticas⁵⁷. Costa *et al.*⁵⁸ submeteram gel de sílica a altas pressões em temperatura ambiente, melhorando a estabilidade mecânica, permitindo assim a produção de materiais duros, densos, opticamente transparentes e livres de rachaduras. A técnica de alta pressão torna-se uma alternativa no preparo de amostras com características interessantes para atuar como dispositivos ópticos.

No âmbito dessas pesquisas, verifica-se a necessidade de um estudo específico que possibilite unir as características potenciais descritas anteriormente, o que é o objetivo do presente trabalho, estando os objetivos específicos descritos a seguir.

2 OBJETIVOS

A idéia fundamental do presente trabalho é realizar a combinação de um composto orgânico numa matriz de sílica. O composto orgânico a ser pesquisado é o da família das benzazolas, o corante 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol e seu derivado sililado 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol, que possuem propriedades interessantes, entre elas, um alto rendimento quântico em fluorescência. Será realizado um processo baseado na formação de uma estrutura amorfa (matriz inorgânica) através do método sol-gel. Visa-se explorar a preparação de novos materiais com propriedades ópticas de interesse, como por exemplo, pós, monolitos e compactos produzidos usando-se a técnica de alta pressão. Dentro dessa proposta, perseguem-se os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar os monolitos à base de sílica contendo os corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol e 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol, usando-se o método sol-gel;
- Estudar a influência da interação dos dois corantes orgânicos, que podem estar dispersos fisicamente ou quimicamente ligados, com a matriz;
- Avaliar o efeito da concentração dos corantes na estrutura dos novos materiais;
- Observar a influência do pH do meio reacional nas propriedades físico-químicas do gel, mudando-se o catalisador;
- Preparar compactos densos, duros e transparentes dos materiais obtidos usando-se a técnica de alta-pressão;
- Estudar o comportamento óptico dos diferentes materiais obtidos, na forma de monolito, pó e compactos, por medidas de fluorescência.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSO SOL-GEL

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos têm sido muito estudados devido à possibilidade de unir essas duas propriedades num único sólido⁵⁹. Sendo materiais intermediários entre vidros e polímeros, esses nanocompósitos abriram uma nova possibilidade no campo da ciência de materiais⁶⁰. O processo sol-gel de síntese tem sido bastante usado no preparo desses novos materiais, onde a hidrólise de um composto precursor inorgânico, normalmente um alcóxido de silício⁶¹, em um solvente orgânico, leva à formação de partículas com função silanol, as quais formam um sol pela polimerização via condensação, e com a continuação do processo tem-se um gel. O termo “sol” refere-se a uma dispersão de partículas coloidais e “gel” a uma agregação de partículas coloidais, ou poliméricas, formando uma rede rígida. Após secagem do gel, em condições brandas, um xerogel é formado, podendo apresentar novas propriedades funcionais como pigmentos, dispositivos ópticos, sensores químicos e biossensores^{62,63}.

Do mecanismo das reações envolvidas no método sol-gel, apenas a primeira etapa, a hidrólise, é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes do término das reações de hidrólise, tornando o mecanismo muito complexo e envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo. Como os alcóxidos de silício possuem uma baixa reatividade (relativa aos alcóxidos metálicos), catalisadores ácidos (H_3O^+), básicos (OH^-) e/ou nucleofílicos (F⁻, N⁻) são adicionados ao processo para promover um aumento na velocidade das reações de hidrólise e condensação⁶⁴.

A preparação de materiais, usando o processo sol-gel, exige que as reações de hidrólise e condensação sejam completas e se processem de forma controlada, de modo que os parâmetros que determinam a evolução dessas reações devam ser rigidamente conhecidos. A forma do produto final depende de fatores que influenciaram a evolução das reações de

hidrólise e condensação, podendo o produto final ser um filme fino, uma fibra, um pó fino monodisperso, um gel vítreo monolítico ou ainda uma cerâmica⁶⁵. A Figura abaixo resume as possibilidades de materiais que podem ser obtidos pelo método sol-gel⁶⁶.

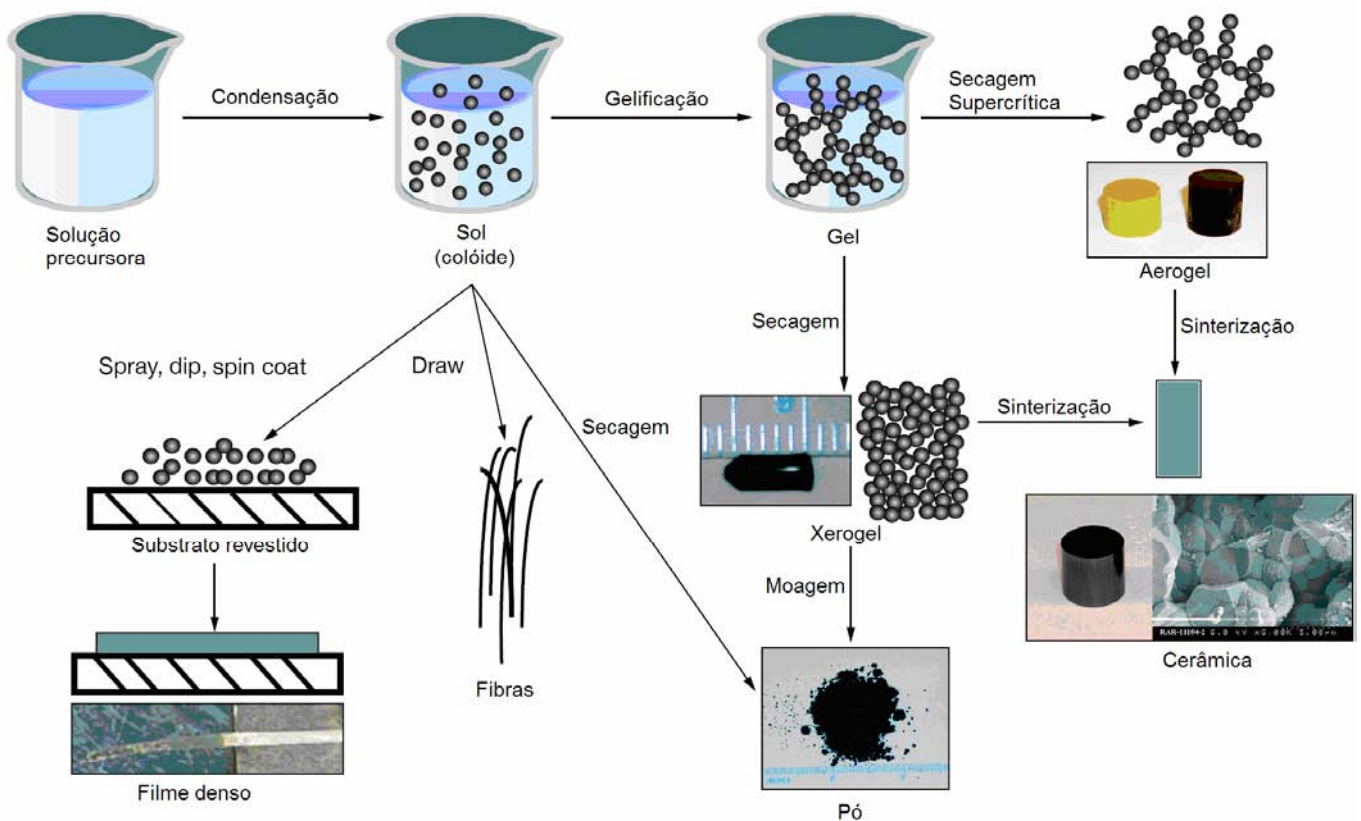


Figura 1: Ilustração dos diferentes materiais obtidos pelo processo sol-gel⁶⁶.

Muitos dos estudos desses híbridos orgânico-inorgânicos relacionam a natureza da interação entre os dois componentes, podendo ser divididos em duas classes: Classe I e Classe II^{67,68}.

Materiais híbridos da Classe I correspondem aos nanocompósitos onde as moléculas orgânicas, ou macromoléculas, encontram-se predominantemente dopadas na matriz inorgânica. Nesse caso, a interação se dá principalmente por forças de Van der Waals e ligações de Hidrogênio⁶⁹. Como a polimerização pode ocorrer à temperatura ambiente, usando um processo que não envolve a formação de um radical livre, o processo de dopagem pelo método sol-gel torna-se uma importante forma de incorporar compostos orgânicos, bioquímicos e biológicos, em matrizes inorgânicas. Nesse caso, um importante benefício desse método é a possibilidade de se obter o material dopado homogeneamente distribuído

nos poros da matriz, prevenindo a formação de dímeros e clusters. Esse isolamento é importante na conservação de moléculas com capacidade de auto-degradação como, por exemplo, certas enzimas proteolíticas⁷⁰⁻⁷². Assim, tem-se demonstrado que, quando o composto orgânico se encontra dopado na matriz inorgânica, suas propriedades estão presentes como moléculas individuais, retendo suas propriedades na matriz como se estivessem em solução. Em outras palavras, as propriedades funcionais de uma molécula orgânica ficam retidas em uma matriz sólida, permitindo a esses materiais uma vasta gama de aplicações⁷³. Por exemplo, Lima *et al.*⁷⁴ prepararam um novo material numa matriz de alumina contendo metaloporfirinas fluoretadas com propriedades de catalisar a epoxidação de (Z)-ciclooctenos, com resultados similares aos obtidos pela metaloporfirinas (MeP) em solução, mas com a vantagem de não sofrerem lixiviação durante a reação de epoxidação.

Os materiais híbridos podem conter os compostos orgânicos quimicamente ligados à matriz sólida. Nesse caso, a natureza da interação é predominantemente covalente, correspondendo aos híbridos da Classe II^{69,75}. A forte ligação entre esses componentes orgânicos e inorgânicos abre uma vasta gama de possibilidades de modificar: propriedades mecânicas, características vibracionais e térmicas, equilíbrio hidrofóbicos/hidrolíticos e, no desenvolvimento de novos materiais⁷⁶, mediante os quais se abre um grande campo de pesquisa na elaboração desses novos materiais híbridos e no entendimento de suas propriedades. Por exemplo, a aplicação de corantes orgânicos como fontes de lasers apresentam vantagens, já que fornecem bandas estreitas de radiação nos comprimento de onda, variando de 300 a 900 nm (do ultravioleta para o infravermelho próximo) com alta eficiência. Entretanto, o uso de soluções de corante apresenta algumas limitações para esses lasers, como a volatilidade e toxicidade do solvente, o requerimento de um grande volume de solução, a necessidade de grandes reservatórios para conter a solução e uma limitada fotoestabilidade^{44,77-79}. A incorporação de corantes de laser em matrizes sólidas elimina vários desses problemas. Para Lebeau *et al.*, materiais híbridos da classe II são importantes na preparação de novos lasers de corantes na forma sólida, onde os componentes orgânicos, misturados numa escala molecular com componentes inorgânicos, podem melhorar as características da matriz como a hidrofobicidade de repelir qualquer solvente residual polar e, portanto, proteger os corantes orgânicos de qualquer degradação química.

Materiais híbridos da classe II podem ser preparados tanto pelo método de enxerto de uma sílica não modificada com um alcóxissilano ou clorossilano organofuncionais, quanto pela condensação de um alcóxido com um, ou mais, organossilanos⁸⁰.

Dessa forma, o tipo de interação orgânico-inorgânica desses materiais híbridos obtidos pelo método sol-gel de síntese, é uma ferramenta muito importante na performance do produto final⁸¹.

As substâncias orgânicas que exibem propriedades ópticas, como a fluorescência, possuem potencial aplicação como elementos ópticos em equipamentos pela possibilidade de fixação das mesmas em sistemas inorgânicos. Em 1984, Avnir *et al.*⁸² realizaram, pela primeira vez, a incorporação de substâncias orgânicas com propriedades ópticas a sistemas inorgânicos formados por sílica, obtida pelo método sol-gel. Nesse trabalho, o corante orgânico fluorescente, Rodamina 6G, foi dopado numa matriz de sílica-gel realizada em catálise ácida, usando como precursor o tetraalquilortosilicato, Si(OMe)₄. Naquela época, começou-se a estudar muitas outras moléculas orgânicas sintetizadas em matrizes sólidas pelo método sol-gel, entre as quais se encontram as moléculas derivadas das quinonas⁸³ e do pireno⁸⁴. Desde então, o processo sol-gel tem se destacado na fabricação de diferentes materiais, como sensores químicos e bioquímicos, onde a fácil possibilidade de alteração da microestrutura do material, variando-se algum parâmetro do processo e a baixa temperatura, tem sido algumas das principais vantagens deste método.

3.2 FLUORESCÊNCIA

Quando estão à temperatura ambiente, a maioria das moléculas encontra-se no seu estado fundamental, o de menor energia e, a partir desse estado eletrônico, pela absorção de energia, podem ser excitadas a estados mais energéticos. Existem vários processos químicos e físicos que podem levar a molécula novamente ao seu estado fundamental, mais estável. Um desses processos ocorre pela emissão radiativa do estado excitado para o estado inferior, mantendo-se a mesma multiplicidade; nesse caso, tem-se o fenômeno de fluorescência. A fluorescência ocorre em sistemas químicos gasosos, líquidos e sólidos. Skoog *et al.*⁸⁵ exemplificam: “no nível 3s do átomo de vapor de sódio que pode ser excitado ao estado 3p por absorção de radiação de comprimentos de onda de 5896 e 5890 Å; após 10⁻⁵ a 10⁻⁸ s, os elétrons voltam ao estado fundamental e, ao fazerem isso, emitem radiação dos mesmos dois comprimentos de onda em todas as direções. Esse tipo de fluorescência, em que a radiação absorvida é reemitida sem mudança de frequência⁸⁶, é conhecida como *radiação de ressonância* ou *fluorescência de ressonância*.”

Voltando-se à molécula que absorveu energia, de modo que seu elétron salte para um orbital molecular de maior energia, deixando-a assim, no seu estado excitado, ela terá agora uma nova distribuição eletrônica; e, a fim de buscar um estado de menor energia, o elétron perde energia para o meio através de colisões com as moléculas do solvente^{87,88}. Assim, a molécula se desativa por relaxamento através dos níveis vibracionais de estados eletrônicos de mesma multiplicidade até atingir o primeiro nível vibracional do estado excitado singlete de menor energia^{89,90}, como poder ser observado na Figura 2^{91,92}.

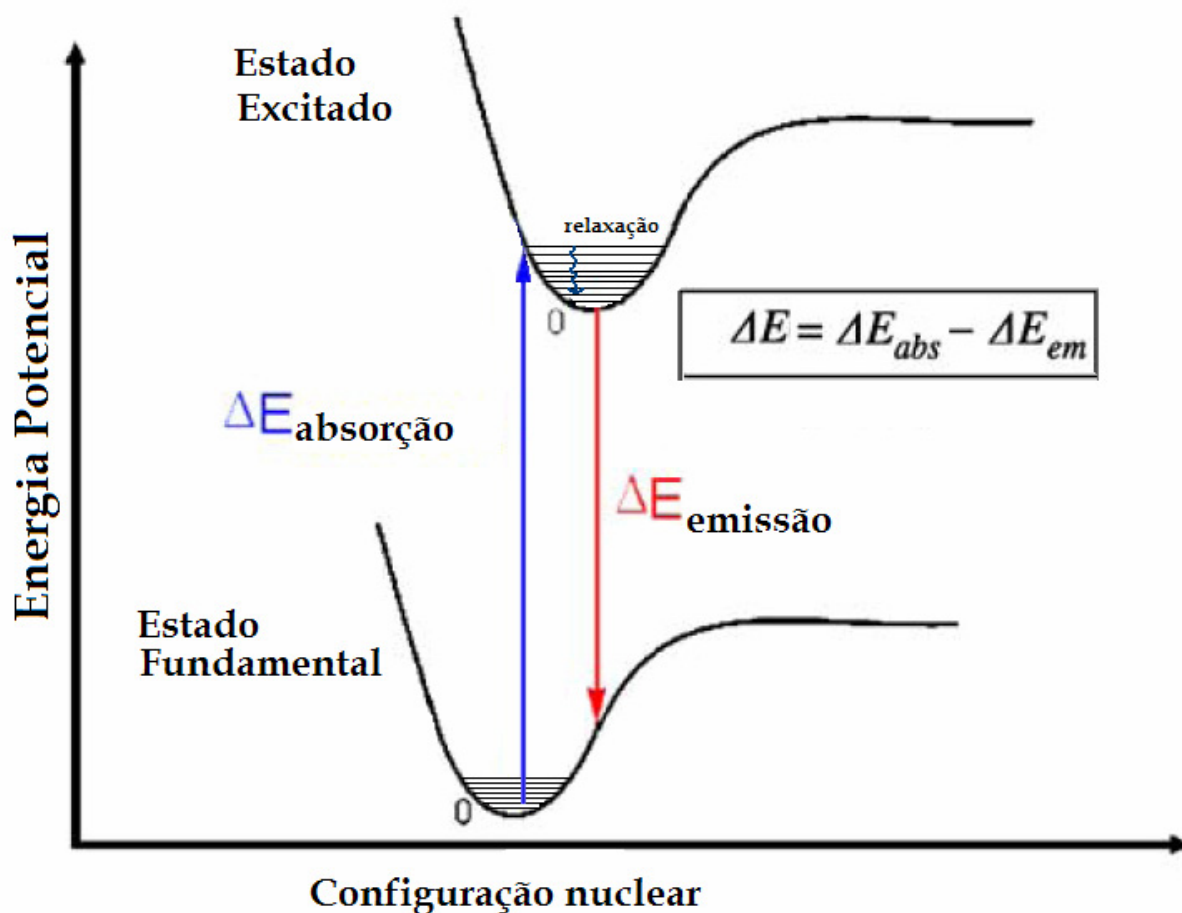


Figura 2: Representação esquemática dos níveis de energia de absorção e emissão.

Como resultado, o espectro de emissão é deslocado para comprimentos de onda maiores que o espectro de excitação⁹³, ou seja: $\lambda_{\text{emissão}} > \lambda_{\text{absorção/excitação}}$ (Figura 3). Stokes observou esse deslocamento, pela primeira vez, em 1852 e desde então é chamado de deslocamento de Stokes⁹⁴. Assim, definiu-se deslocamento de Stokes como sendo a diferença entre o máximo da banda de maior comprimento de onda de excitação (ou absorção) e o máximo da banda de emissão⁹⁵.



Figura 3: Ilustração das bandas de excitação e emissão; além do deslocamento de Stokes observado.

O deslocamento de Stokes é dependente da molécula fluorescente em si e do meio em que ela se encontra. Por exemplo, moléculas de cianina, que são amplamente usadas como moléculas sonda na investigação de materiais biológicos - células, membranas, proteínas, ácido nucléico; e o estudo de Ogul'chansky *et al.*⁹⁶ mostra a molécula cianina- tiazola laranja absorvendo a 500 nm e emitindo a 535 nm, quando dissolvida numa solução a baixas concentrações. Nesse caso, tem-se o espectro característico de monômeros desse corante. Aumentando-se a concentração desse corante, tem-se a formação de agregados que absorvem a 475 nm e emitem a 635 nm. Dessa forma, agregados dessa molécula apresentam um maior deslocamento de Stokes que o mesmo corante na forma de monômero.

Um valor elevado de deslocamento de Stokes de moléculas fluorescentes aumenta a possibilidade de aplicação das mesmas, como para a obtenção de sensores ópticos⁹⁷. O deslocamento do pico de emissão, com relação ao de excitação, é extremamente importante para reduzir ruídos de fundo, o que limita a sensibilidade em experimentos com medidas de fluorescência⁹⁸, já que a detecção de baixos níveis de fluorescência com o mesmo comprimento de onda da excitação é dificultada devido ao espalhamento da luz de excitação na fotomultiplicadora.

Em moléculas orgânicas fluorescentes o deslocamento de Stokes possui valores em torno de 30 a 50 nm^{99,100}, podendo chegar a 250 nm¹⁰¹⁻¹⁰⁴. Uma forma para essas moléculas orgânicas atingirem esses altos valores de deslocamento de Stokes (>100 nm) se dá pela

transferência protônica intramolecular no estado excitado (TPIEE), onde as moléculas podem absorver no ultravioleta e emitir no visível¹⁰⁵⁻¹⁰⁷.

3.2.1 Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado (TPIEE)

Muita atenção tem sido dirigida, tanto do ponto de vista experimental como teórico, à transferência protônica intramolecular no estado excitado¹⁰⁸. A TPIEE é um processo fotoquímico simples e igualmente disponível à medição precisa e a análises quantitativas, porém, ainda possui desafios devido à complexidade de sua natureza física e química.

O processo de TPIEE acontece nos sistemas moleculares onde o grupo doador de prótons e o grupo aceptor estão geralmente ligados numa rede de seis hidrogênios. Constatou-se que tal tipo de processo é facilitado no estado excitado se, no estado fundamental, houver uma ligação intramolecular de hidrogênio entre o grupo doador e o grupo aceptor¹⁰⁹. A redistribuição intramolecular da carga eletrônica, devido à absorção de um fóton nesses tipos de moléculas, induz a uma rápida reorganização da estrutura molecular referida, como a transferência intramolecular do próton no estado excitado, sendo essa transferência ultrarrápida ($k_{\text{TPIEE}} > 10^{12} \text{ s}^{-1}$)¹¹⁰. Assim, o processo de TPIEE envolve a transferência de um próton ácido (OH, -NH₂) para um grupo de básico de moléculas (C=O, -N=), que age como aceptor do próton, através da ligação de hidrogênio intramolecular existente, como pode ser observado na Figura 4. Em seguida, essa nova forma da molécula, denominada tautômero, retorna ao estado fundamental emitindo luz no visível¹¹¹.

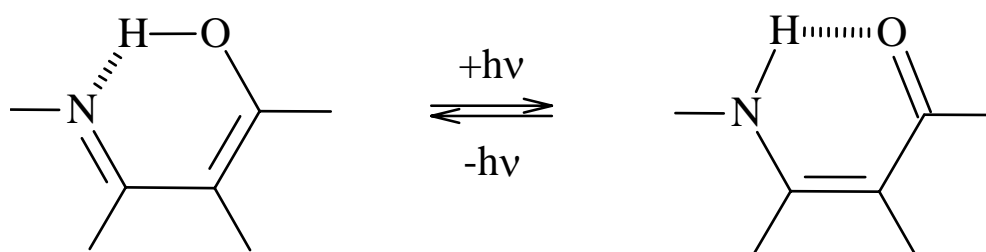


Figura 4: Esquema da transferência do próton no estado excitado

Materiais fluorescentes que exibem transferência protônica intramolecular no estado excitado têm atraído bastante interesse por várias décadas justamente por exibirem grande deslocamento de Stokes, além de mostrarem boas propriedades fotofísicas e uma significativa fotoestabilidade¹¹². O estudo da TPIEE está na vanguarda no tocante à compreensão de reações químicas em nível molecular. A transferência protônica intramolecular no estado excitado da hipericina (Figura 5), por exemplo, é de grande interesse devido a sua atividade

antiviral e antitumor^{108,113}. Além disso, moléculas que apresentam TPIEE possuem aplicações em estabilizadores poliméricos e dispositivos moleculares de armazenamento de energia^{114,115}.

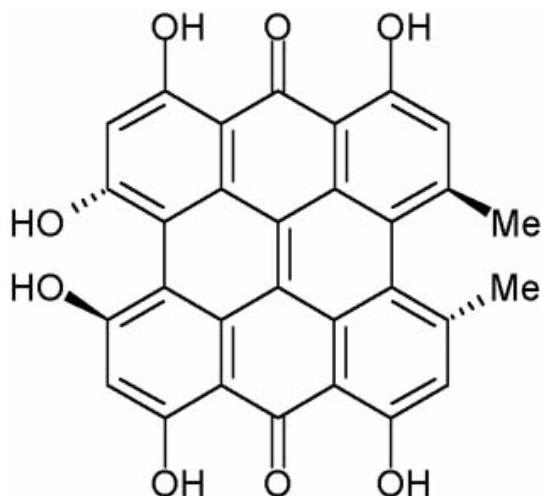


Figura 5: Molécula de Hipericina.

Desde o pioneiro trabalho de Albert Wellers sobre a TPIEE do salicilato de metila foram desenvolvidos muitos sistemas a fim de estudar esse mecanismo, como o o-hidrobenzoíla¹¹⁶, flavonóides¹¹⁷, anilina salicilideno¹¹⁸, etc. Outro grupo de moléculas que apresenta um vasto campo de estudo são os benzazóis e seus derivados.

3.2.2 Benzazóis e seus derivados

Compostos benzazólicos têm sido objeto de muito estudo devido a suas propriedades singulares¹¹⁹. Esses heterociclos aromáticos possuem em sua estrutura um anel azólico condensado a um anel benzênico, sendo que o anel azólico caracteriza-se por apresentar dois heteroátomos nas posições 1,3 em um anel de cinco membros, sendo que um deles sempre é o átomo de nitrogênio¹²⁰, como pode ser observado na Figura 6.

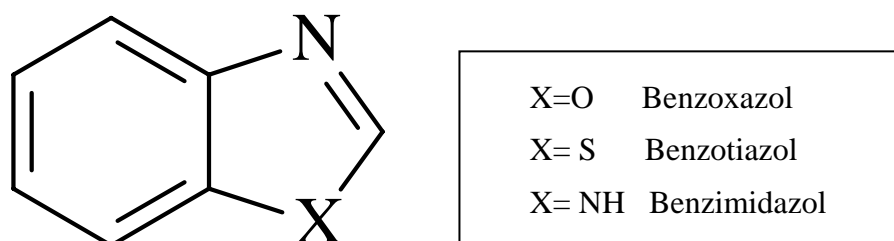


Figura 6: Heterociclo benzazólico onde X=O, S, NH.

Esses compostos são muito usados em processos químicos: como dopantes orgânicos em diodos emissores de luz¹²¹, cromóforos em polímeros ópticos não lineares¹²², corantes de laser, sensores químicos para íons metálicos ou sensores de pH¹²³⁻¹²⁶. Várias pesquisas com aplicações medicinais têm sido feitas^{127,128} com esses compostos derivados de benzazóis, que exibem atividades antimicrobiana, antiviral¹²⁹ e antitumor¹³⁰.

Outras aplicações se devem às características analgésicas, fungicidas e inseticidas desses compostos^{131,132}. Um exemplo é o uso do composto benzimidazol na prevenção e tratamento de infecções de parasitas na agricultura e aqüicultura¹³³.

A substituição na posição 2 do anel desses benzazóis resulta em compostos que apresentam boas propriedades fluorescentes, como um alto rendimento quântico e uma alta fotoestabilidade¹³⁴ causada principalmente por apresentarem uma intensa emissão de fluorescência com um grande deslocamento de Stokes originada a partir do mecanismo intramolecular de transferência de próton no estado eletrônico excitado. Pode-se exemplificar esse processo com os heterociclos do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis, conforme Figura 7. Nesse procedimento, a luz ultravioleta absorvida pelo enol-cis (E_I) produz o enol-cis excitado (E_I^*) que é rapidamente convertido no tautômero ceto excitado (C_I^*) pela transferência intramolecular do hidrogênio fenólico para o átomo de nitrogênio. A partir do estado C_I^* a molécula passa para o estado fundamental da forma tautômera C_I e sofre uma transferência do próton voltando para o estado fundamental da forma normal E_I ^{120,135}.

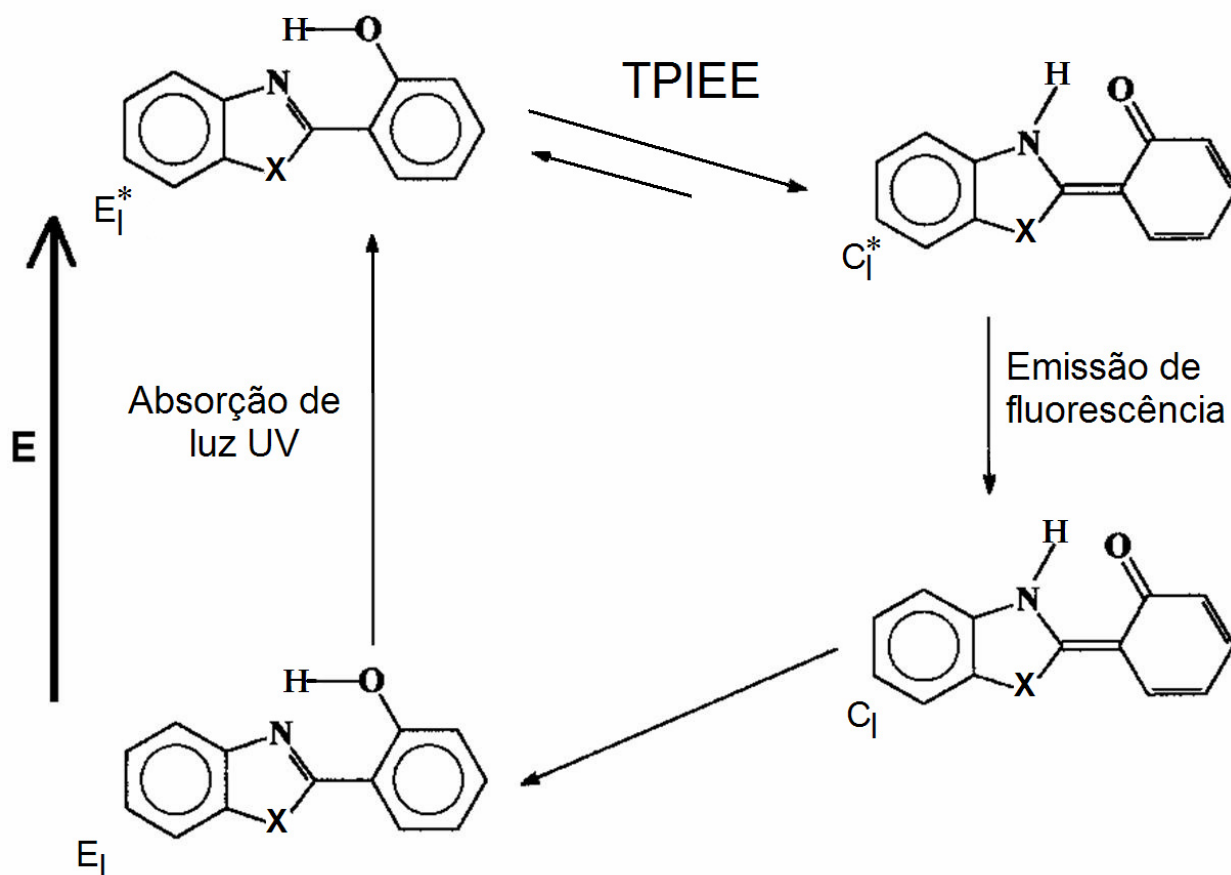


Figura 7: Mecanismo de TPIEE para os heterociclos do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis, onde X = O, S ou NH.

Alguns derivados dos compostos heterociclos benzazólicos são biologicamente ativos, podendo ser usados como sondas fluorescentes na determinação espectrofluorimétrica de glutadionas e cisteínas em amostras biológicas¹³⁶.

As soluções protéicas são facilmente desnaturadas (muitas vezes irreversivelmente) pelo aparecimento de numerosos eventos que podem afetar a estabilidade das soluções, tais como: aquecimento, agitação, congelamento, mudanças no pH e exposição a interfaces ou agentes desnaturantes, resultando geralmente na perda da eficácia clínica. Uma proteína muito estudada, com o intuito de aprimorar as técnicas de detecção desses materiais, é a albumina sérica bovina (Figura 8)¹³⁷. Essa proteína é a mais abundante no plasma sanguíneo e serve como depósito, assim como transporte de proteína para numerosos componentes, como cadeia longa de ácidos graxos ou bilirrubina, ligados por alta afinidade à proteína¹³⁸.

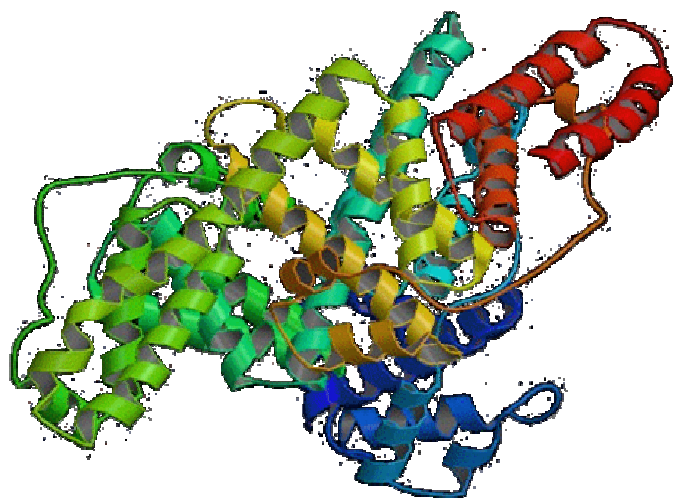


Figura 8: Ilustração da albumina sérica bovina.

No trabalho de Rodembusch *et al.*¹³⁹ foram sintetizados três derivados de isotiocianato de benzazolas com potencial aplicação na detecção de albumina sérica bovina. Esses compostos (Figura 9) mostraram grande fluorescência, com um deslocamento de Stokes da ordem de 112-162 nm. Um grande deslocamento de Stokes é uma característica interessante para sondas fluorescentes, pois permite uma melhor separação da luz inerente da matriz e da dispersa pelas amostras¹⁴⁰. Dessa forma, esses novos compostos mostram um grande potencial como sonda de proteína, com uma boa e estável fluorescência.

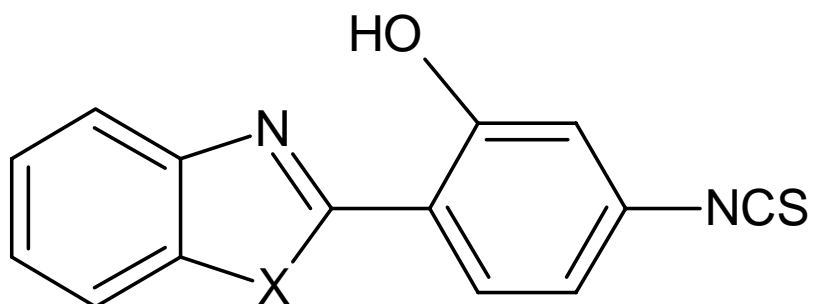


Figura 9: Derivados de isotiocianato de benzazolas, onde X=O, S, NH.

O uso desses compostos fluorescentes como sensores de íons metálicos também tem atraído grande interesse, principalmente na área da química ambiental e bioquímica^{141,142}. Nesse caso, a transferência protônica no estado excitado é interrompida pela coordenação do

íon metálico com corante fluorescente, como pode ser observado na Figura 10¹⁴³. Com isso, o comprimento de emissão desse complexo metálico terá um significativo deslocamento para o azul, com uma diminuição do deslocamento de Stokes, se comparado com o corante fluorescente que sofre a TPIEE. A principal vantagem desse tipo de sensor é que ele independe da concentração do próprio corante fluorescente ou dos parâmetros do instrumento de medição, já que a fração do metal coordenado - e sua concentração - pode ser determinada pela razão de emissão dos dois comprimentos de onda¹⁴⁴.

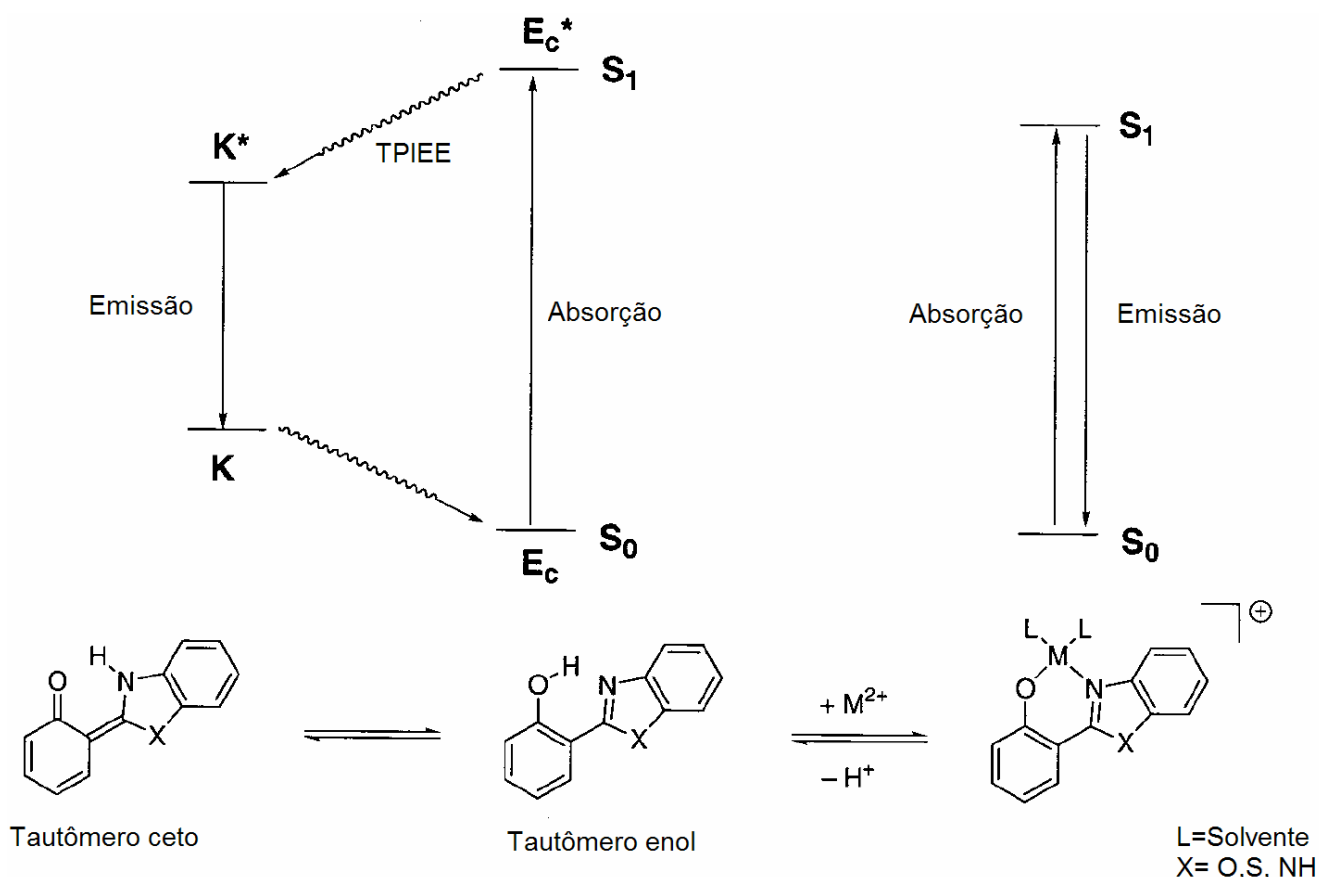


Figura 10: Diagrama ilustrado o aumento de energia de emissão devido à inibição da transferência protônica intramolecular no estado excitado decorrente da indução do metal-cátion.

A dinâmica do processo de transferência protônica intramolecular no estado excitado depende fortemente da conformação da molécula, da temperatura, do pH¹⁴⁵ e da natureza do solvente, particularmente com respeito à capacidade de formar ligação de hidrogênio¹⁴⁶.

No caso de moléculas com diferente densidade eletrônica no estado fundamental e no estado excitado, o momento de dipolo também será diferente nesses dois estados. Assim, uma mudança na polaridade do solvente afetará essa molécula¹⁴⁷.

Por exemplo, a transferência protônica intramolecular no estado excitado que não envolve moléculas de solvente ocorre em compostos que possuem, tanto os sítios ácidos como os básicos próximos e com uma geometria favorável, além de um nível de energia favorável que garanta a forma enol e o tautômero. TPIEE envolvendo moléculas de solvente também podem ocorrer em compostos que possuem os centros ácidos e básicos; mas, nesse caso, afastados nas moléculas e não possibilitando a ligação de hidrogênio intramolecular¹⁴⁸.

No caso dos heterociclos do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis observam-se duas bandas de emissão em solventes polares e próticos, uma com menor comprimento de onda, e outra, que, por sofrer a transferência protônica no estado excitado, emite num comprimento de onda maior^{119,143,149}. Além disso, LeGourriérec *et al.*¹⁵⁰ afirmam que diferentes espécies coexistem no estado excitado, e que o confôrmero enol-cis (E_I) é o responsável pelo maior deslocamento de Stokes após sofrer TPIEE. A Figura 11 apresenta três outros confôrmeros possíveis na forma enol: uma espécie enol-cis aberto (E_{II}) com interação intermolecular com o solvente, e uma espécie enol-trans (E_{III}), onde o hidrogênio está envolvido com o segundo heteroátomo, ou com o solvente (enol-trans (E_{IV})).

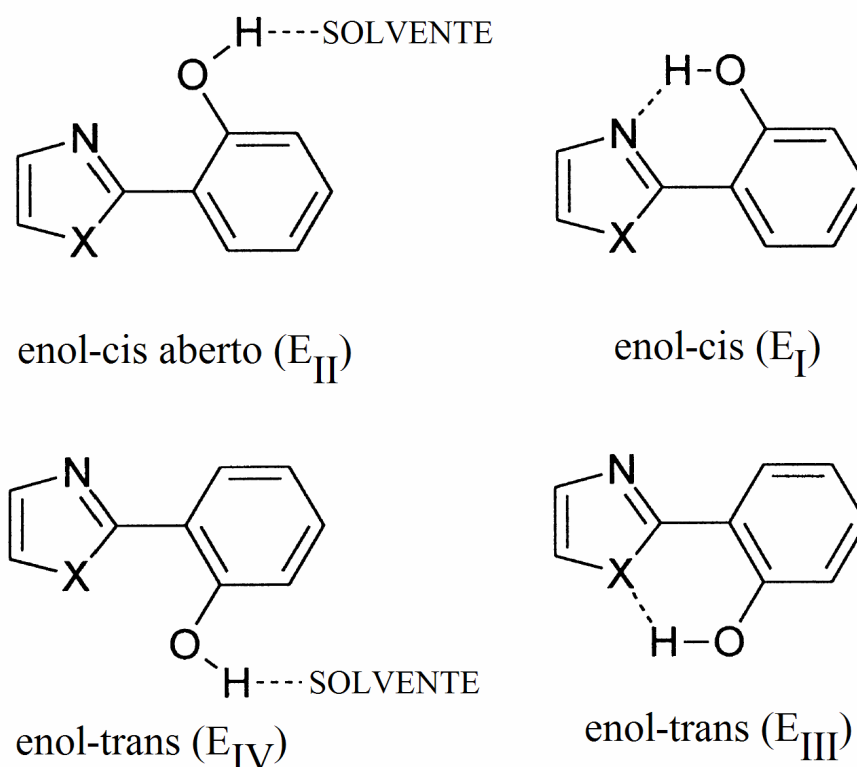


Figura 11: Possibilidades das ligações O-H em diferentes confôrmeros dos derivados benzazólicos, onde X = NH, S ou O.

3.2.2.1 Benzimidazóis

Muito tem se estudado sobre o comportamento óptico dos derivados de benzimidazóis em solução^{148,151-155}. Entretanto, somente recentemente tem sido reportados estudos desses compostos em meio sólido via síntese sol-gel¹⁵⁶. Filho *et al.*¹⁵⁷ desenvolveram géis de sílica modificada com benzimidazol a fim de capturar o íon cobre II. O cobre II mostrou-se complexar bem com a benzimidazola imobilizada; entretanto, essa seletividade ainda não é bem conhecida¹⁵⁸, evidenciando que muita pesquisa ainda precisa ser feita com essas moléculas fluorescentes em meio sólido.

É indiscutível a importância do estudo e do desenvolvimento de biossensores. Os biossensores podem ser definidos como um sensor químico cujo reconhecedor é um componente biológico ativo, o que significa que um processo bioquímico é a fonte do sinal analítico¹⁵⁹. Assim, uma das características dos biossensores é a sua alta seletividade com relação a um determinado analito. Diferentes componentes biológicos podem ser utilizados na construção de biossensores, tais como: organismos, tecidos, células, organelas, membranas, enzimas, receptores, anticorpos, ácidos nucleicos e macromoléculas orgânicas. A tecnologia do sol-gel está provando ser uma ferramenta altamente eficiente na produção e desenvolvimento de biossensores. Sendo realizada à temperatura ambiente, essa técnica se torna biocompatível; além disso, torna possível a miniaturização de biossensores para medidas em sistemas *in situ* em organismos vivos^{9,10}. Todavia, a condição mais importante e necessária para que o sol-gel seja aplicado como uma matriz sensível é a longa estabilidade da biomolécula encapsulada. E isso somente é possível quando a natureza da interação da biomolécula encapsulada é detalhadamente estudada por um longo período no processo sol-gel. Para isso, há uma crescente necessidade de desenvolver uma ferramenta espectroscópica fluorescente, usando-se moléculas ópticas fluorescentes, a fim de caracterizar e monitorar a matriz sol-gel no desenvolvimento de biossensores ópticos para bioanalitos como o colesterol, a mioglobina e outras proteínas do sangue. Nesse sentido, uma molécula óptica fluorescente muito usada para esse fim é a *Hoechst 33258 (H258)*¹⁶⁰ (Figura 12), que é um heterociclo derivado da benzimidazola¹⁶¹. Isso deve-se às propriedades dessa molécula, como os dois confôrmeros existentes e dependentes de parâmetros físicos, como viscosidade, onde há uma preferência de cada confôrmero dependente da viscosidade o que tem se mostrado muito útil na elucidação das propriedades físico-químicas do sol-gel¹⁶².

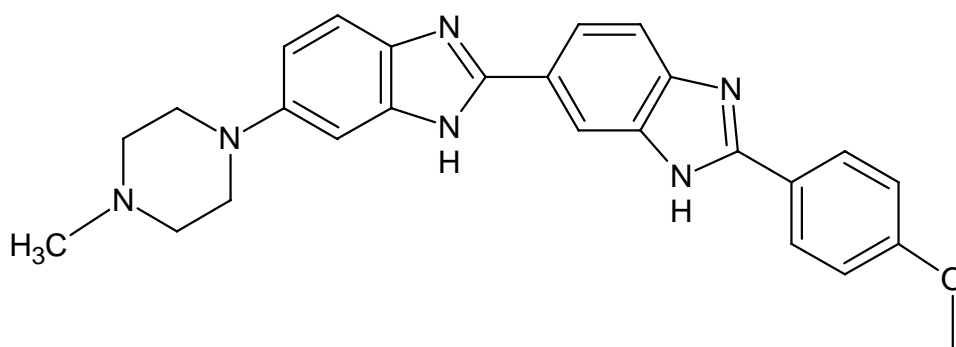


Figura 12: Molécula Hoechst 33258 (H258)

Outro segmento de pesquisa de benzimidazóis em meio sólido que tem recentemente sido reportado na literatura está voltado para o preparo de células de combustíveis de membranas trocadoras de prótons, que são uma alternativa para motores a combustão pela ausência de emissão de poluentes e alta eficiência na conversão de energia química em elétrica. Essas células são basicamente constituídas de uma membrana polimérica capaz de permitir a troca de prótons, oriundos da oxidação de hidrogênio molecular, entre o anodo e catodo, podendo ser catalisados por metais raros, como Rutênio¹⁶³, e que são responsáveis pela oxidação do hidrogênio e redução de oxigênio, respectivamente¹⁶⁴. O polímero condutor de prótons que apresenta características satisfatórias para aplicação em células de combustíveis de membranas trocadoras de prótons é o Nafion[®], devido a suas características, como boa resistência química e mecânica e elevada condutividade; por outro lado, apresenta perda brusca de condutividade acima de 100°C e é permeável a metanol¹⁶⁵. Nesse sentido, os derivados de benzimidazóis são citados como uma alternativa por poderem dissociar um próton sob irradiação da luz; além de oferecer a possibilidade da célula operar entre 150 e 250°C, pois, operando a esta temperatura, a sensibilidade dos catalisadores ao monóxido de carbono (CO) é significativamente reduzida¹⁶⁶.

3.3 PROCESSAMENTO EM ALTA PRESSÃO

A importância da pressão como variável experimental no estudo de sólidos surge do fato de ser o único modo de se variar o parâmetro de rede de um modo puro e controlado. O termo “alta-pressão” usualmente designa pressões acima de 1 GPa (ca. 1000 atm). A pressão pode induzir mudanças na microestrutura, assim como nas propriedades ópticas, alterando propriedades macroscópicas, como cor, condutividade eletrônica, opacidade, densidade e suscetibilidade magnética¹⁶⁷. A pressão é uma variável importante na compactação de pós,

onde predominam os mecanismos de deformação plástica para acomodação e compactação das partículas. É promovida uma estreita aproximação entre elas, permitindo que as forças de adesão, de curto alcance, possam atuar, ocorrendo em alguns casos uma “sinterização” parcial à temperatura ambiente.

A transparência oferecida pelo gel de sílica, devido à sua natureza e, principalmente, ao tamanho dos poros obtidos pelo método sol-gel, garante a possibilidade de incorporação de espécies orgânicas com dispersão em nível molecular¹⁶⁸, satisfazendo assim os requisitos para uma eficiente incorporação que são: meio inorgânico transparente na região de interesse e a dispersão das moléculas deve estar em nível individual. Adicionalmente, o meio inorgânico deve ser um suporte sólido com alguma resistência mecânica para ampliar sua possibilidade de utilização. No entanto, a porosidade dos monolitos de sílica dopados é normalmente elevada, o que é indesejável para lasers e outras aplicações. Esse problema pode ser contornado, por um processo baseado na formação de uma estrutura vítrea (matriz inorgânica) através da polimerização¹⁶⁹ e processamento em altas pressões. E com isso, é possível diminuir a porosidade da sílica, ou seja, produzir sua densificação a temperatura ambiente¹⁷⁰. Altas pressões também podem ocasionar grandes mudanças no estado eletrônico e vibracional de matrizes inorgânicas dopadas com corantes, levando a modificações nas propriedades ópticas do corante, como por exemplo, na emissão-excitação dos seus espectros de fluorescência. Costa *et al.* submeteram gel de sílica a altas pressões usando um sistema de meio transmissor de pressão quase-hidroestático, em temperatura ambiente. Esses autores observaram que o gel sofre um processo de densificação, que foi chamado de sinterização a frio. Essa densificação a frio melhora a estabilidade mecânica, permitindo assim a produção de materiais duros, densos, opticamente transparentes e livres de rachaduras.

Com o intuito de melhor entender o comportamento do estado excitado dos corantes fluorescentes derivados de 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis em meio sólido, Kober *et al.*¹⁷¹ incorporaram os mesmos numa matriz de sílica pelo método sol-gel de síntese. A fim de obter os mesmos ligados covalentemente à matriz de sílica, grupos trietóxissilanos foram ligados diretamente aos corantes 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazola e 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazola. Posteriormente, parte desses materiais foram compactados a 6 GPa, a temperatura ambiente, (como pode ser observado no esquema da Figura 13), obtendo-se material óptico denso e transparente. Observou-se também que as propriedades de emissão desses corantes na matriz de sílica diferem completamente dos mesmos em solução. Além disso, tanto para os materiais na forma de pó, como para os compactados, não se observou a transferência protônica

intramolecular no estado excitado, característica desses corantes em solução. Entretanto, foi observado um intenso deslocamento do máximo de emissão para o azul para os materiais compactados e, essa emissão permaneceu por, no mínimo, 18 meses nesses compactos, mostrando a estabilidade fotofísica que a compactação a altas pressões produz.

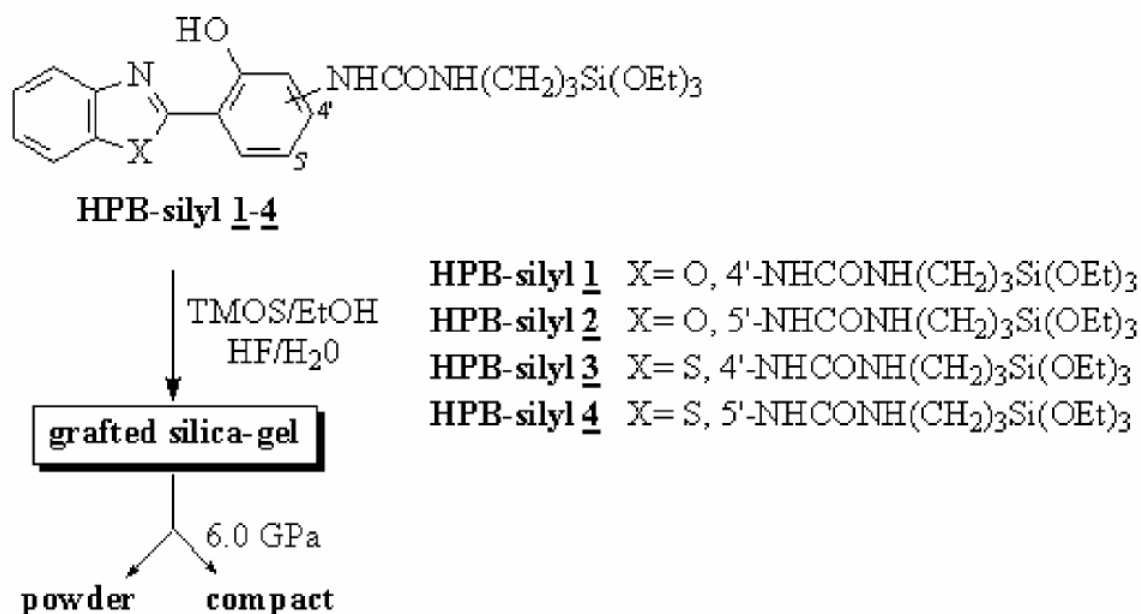


Figura 13: Esquema dos diferentes materiais obtidos no trabalho de Kober *et al.*

Outro estudo em que se submeteram corantes fluorescentes, que sofrem transferência protônica intramolecular no estado excitado, a altas pressões foi desenvolvido por Costa *et al.*. Nesse trabalho, o corante fluorescente 2,5-Bis(benzoxazola-20-yl)-4-metóxfenol (Figura 14) foi dopado numa matriz de sílica pelo método sol-gel de síntese.

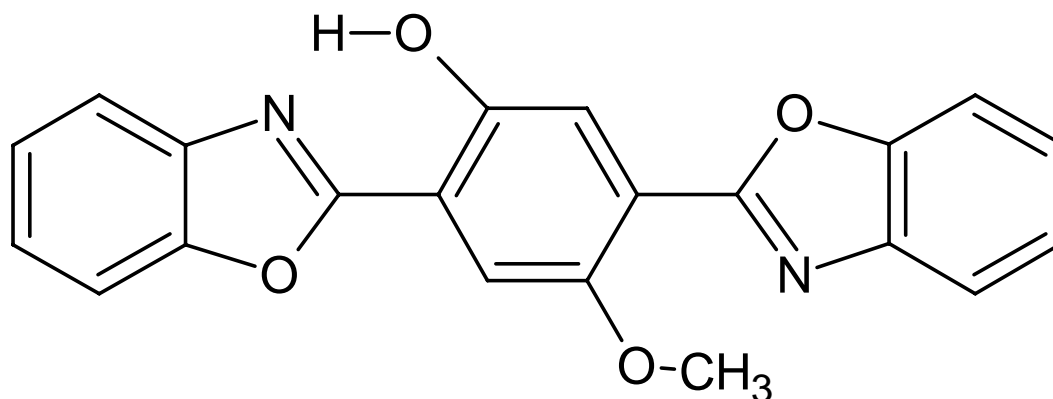


Figura 14: Estrutura do corante 2,5-Bis(benzoxazola-20-yl)-4-metóxfenol

Novamente observou-se que o processo de altas pressões em meio transmissor quasi-hidroestático, à temperatura ambiente, produziu compactos dopados fluorescentes transparentes, densos e duros, como pode ser observado na Figura 15. Diferentemente do estudo apresentado anteriormente, esses corantes trapeados no compacto apresentaram propriedades fluorescentes similares ao do corante em solução etanólica. O tratamento a altas pressões também favoreceu as ligações de hidrogênio entre os próprios grupos silanóis da matriz, reduzindo a interação desses grupos com o corante. Assim, o tautômero fluorescente responsável pela transferência protônica intramolecular no estado excitado prevaleceu, uma vez que se observou um deslocamento de Stokes maior que 100 nm.



Figura 15: Foto dos compactos obtidos por Costa e colaboradores. À direita, a amostra compactada na forma cilíndrica; e, à esquerda, uma seção transversal de outro compacto do mesmo material.

Esses trabalhos mostram a importância do estudo de *cada* corante fluorescente, dopado ou quimicamente ligado, a uma matriz de sílica pelo processo sol-gel. Além da influência das altas pressões na fluorescência desses diferentes compactos.

A seguir, serão detalhados os sistemas usados no presente trabalho para o processamento em altas pressões.

3.3.1 Sistema pistão-cilindro

Este sistema é utilizado na fase de pré-compactação. Coloca-se o material a ser processado dentro do cilindro, a seguir ele é pressionado por um pistão de seção transversal de área A . A pressão P obtida pode ser calculada como $P = F/A$ sendo F a força aplicada sobre o pistão, subtraída a força de atrito com as paredes. No caso da pré-compactação, as pressões utilizadas são baixas, da ordem de 0,2 a 0,5 GPa e não se considera o atrito do pistão com as paredes¹⁷².

3.3.2 Sistemas toroidais

Na Figura 16 pode ser observada a câmara do tipo toroidal, com a parte central em forma de lente, que é utilizada na fase de compactação. Essas câmaras são compostas por duas metades simétricas, apresentando cavidades esféricas centrais que aumentam o volume útil. A pressão sobre a amostra é gerada pela combinação da compressão e fluxo de um meio sólido, chamado gaxeta, feita de um material cerâmico. A gaxeta deve ter o perfil da câmara, preenchendo os espaços entre ela e a amostra. A pressão é mantida dentro da gaxeta pelo atrito dessa com as faces do pistão e da fricção interna do material (força de cisalhamento). No centro, a pressão alcança valores máximos, mas tende a cair para as bordas devido à ausência do suporte lateral que escoar durante o processamento¹⁷³.

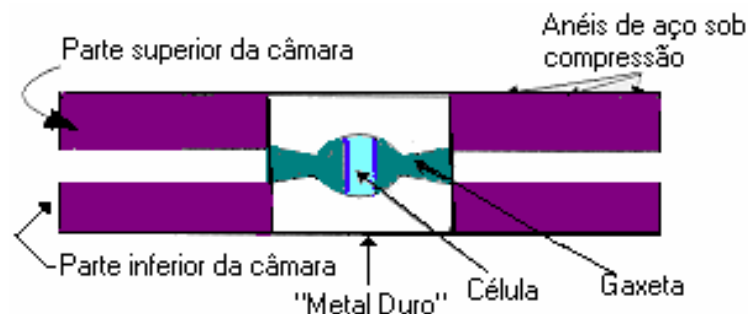


Figura 16: Câmara do tipo toroidal

As câmaras toroidais apresentam a vantagem de se obter alta pressão em configurações muito simples, se comparadas a outros sistemas existentes, podendo atingir até 10 GPa (100.000 atm).

No presente trabalho, a pressão sobre a câmara é aplicada de modo uniaxial, através dos cilindros de um prensa hidráulica de 1000 toneladas força.

3.3.3 A calibração de pressão

Nestas câmaras toroidais, devido ao seu perfil complexo, não se pode calcular a pressão na amostra usando-se apenas a relação F/A . Portanto, é necessário utilizar outros métodos para medir a pressão aplicada. Uma das técnicas usadas para determinar a pressão sobre a amostra baseia-se no fato de que a resistividade de alguns materiais varia bruscamente quando estes sofrem transições de fase estruturais causadas pelo aumento da pressão. Os elementos itérbio, bismuto e bário, chamados de calibrantes, apresentam transições de fase bem definidas em determinadas pressões, que causam variações facilmente mensuráveis de resistividade. Esses materiais são colocados próximos à amostra, numa configuração especial

que permite a passagem de uma corrente constante pelos mesmos. A determinação de dois ou três pontos permite o traçado de uma curva de calibração que relaciona a força aplicada lida no mostrador da prensa com a pressão na amostra, determinada pelo calibrante.

3.3.4 A importância da hidrostática

A aplicação de uma força uniaxial a um meio transmissor de pressão onde a amostra está confinada é a maneira usual de se obter altas pressões em um sistema. O meio deve transformar a força uniaxial aplicada em uma pressão uniforme sobre a amostra¹⁷⁴. Uma pressão não uniformemente distribuída sobre a amostra pode causar distorções e trincas na mesma. Uma boa hidrostática, num grande intervalo de pressão, pode ser conseguida através de um meio sólido suficientemente macio, e neste caso, diz-se que são aplicadas pressões quase-hidrostáticas.

Um material sólido pode ser um meio transmissor de pressão ideal se apresentar os seguintes requisitos: baixa resistência ao cisalhamento, inércia química, pequena penetração na amostra ou no equipamento de alta pressão, incompressibilidade, fácil manuseio, fácil montagem no equipamento de alta pressão, economicamente acessível e disponível.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram sintetizados materiais híbridos à base de sílica contendo moléculas orgânicas fluorescentes derivadas das benzazolas utilizando-se o método sol-gel. No caso do corante 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol, que chamaremos de *N5*, que se encontra disperso e adsorvido fisicamente na matriz e, no caso do corante 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol, que neste trabalho denominou-se *N5Si*, que se encontra quimicamente ligado à estrutura da matriz.

A partir dos materiais resultantes foram obtidos espectros de excitação-emissão de fluorescência, próprios para investigar as propriedades ópticas do corante. A análise microestrutural ocorreu mediante a técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio, enquanto a análise termogravimétrica foi efetuada com o propósito de estudar-se a estabilidade térmica dos grupos orgânicos.

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para a preparação das amostras usaram-se dois corantes orgânicos previamente sintetizados, purificados e caracterizados no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos¹⁷⁵: *N5* e o *N5Si*. A estrutura dos dois compostos orgânicos pode ser observada na Figura 17.

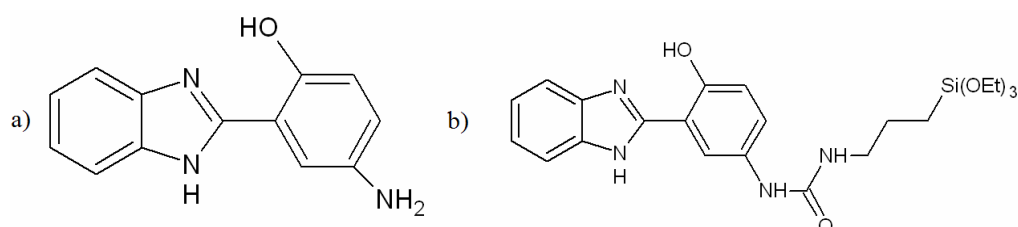


Figura 17: Estrutura dos corantes orgânicos a) 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol e b) 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol

Além dos xerogéis contendo os precursores orgânicos fluorescentes, sintetizaram-se materiais sem corante; em seqüência esses *brancos* são microestruturalmente analisados, a fim de se comparar a influência dos compostos orgânicos nas propriedades dos xerogéis.

Outro parâmetro estudado no presente trabalho foi a influência do catalisador na formação do material híbrido orgânico-inorgânico, modificando também o pH da síntese sol-gel. Trabalhou-se em: a) condição ácida utilizando como catalisador o HF (40%), b) em meio neutro de síntese com NaF como catalisador e c) em meio neutro com uma solução equimolar de HF 40 % e NH₄OH (24-30%).

Na Figura 18, tem-se um esquema inicial dos parâmetros que serão estudados.

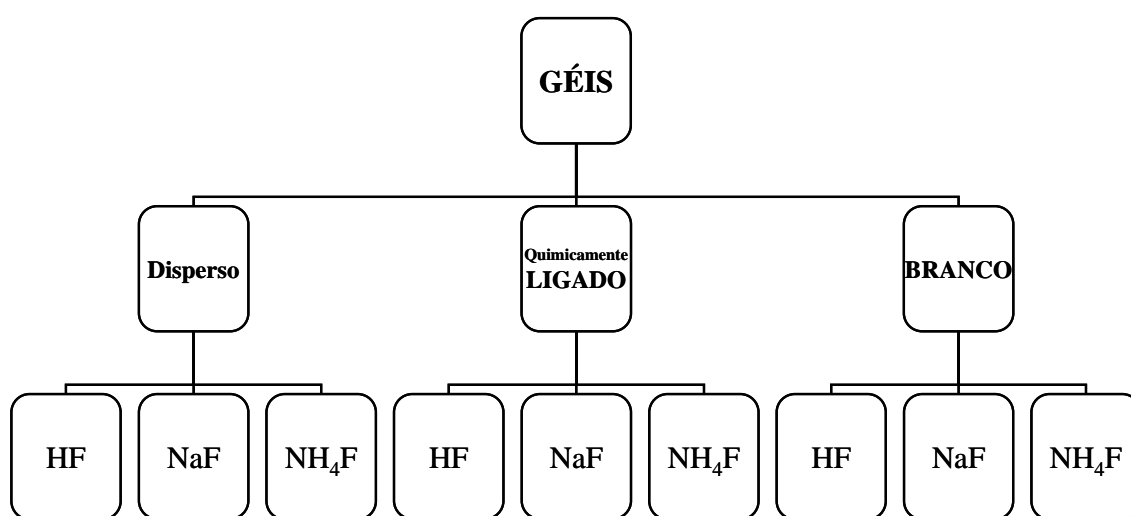


Figura 18: Esquema inicial dos parâmetros de síntese a serem estudados.

Além do tipo de interação entre os componentes dos híbridos orgânico-inorgânicos, analisou-se o efeito da concentração do componente orgânico nos novos materiais, utilizando o corante em baixa concentração e numa maior concentração.

Nas Figuras 19 e 20, tem-se o esquema dos parâmetros das sínteses feitas, com os respectivos nomes dos materiais obtidos. Os materiais brancos sintetizados sem corante, mas com catalisador: HF, NaF e NH₄F, foram nomeados BHF, BNa e BNH, respectivamente.

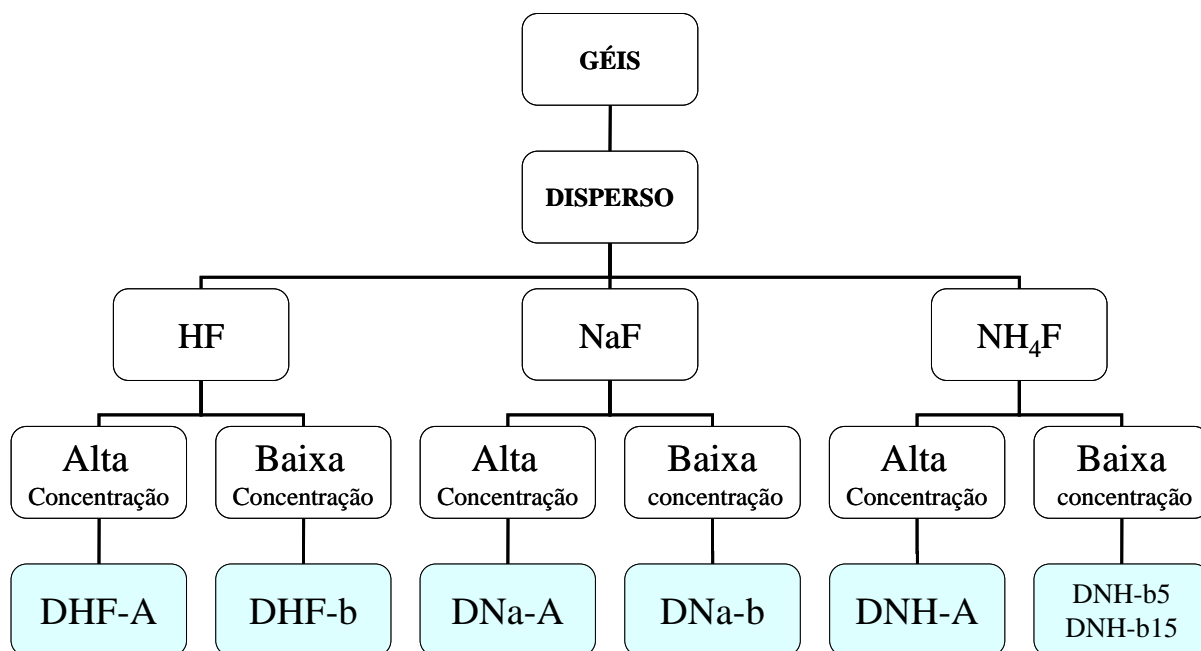


Figura 19: Esquema dos parâmetros das sínteses realizadas com os corantes dispersos, onde as caixas em destaque indicam os respectivos nomes dados aos materiais obtidos.

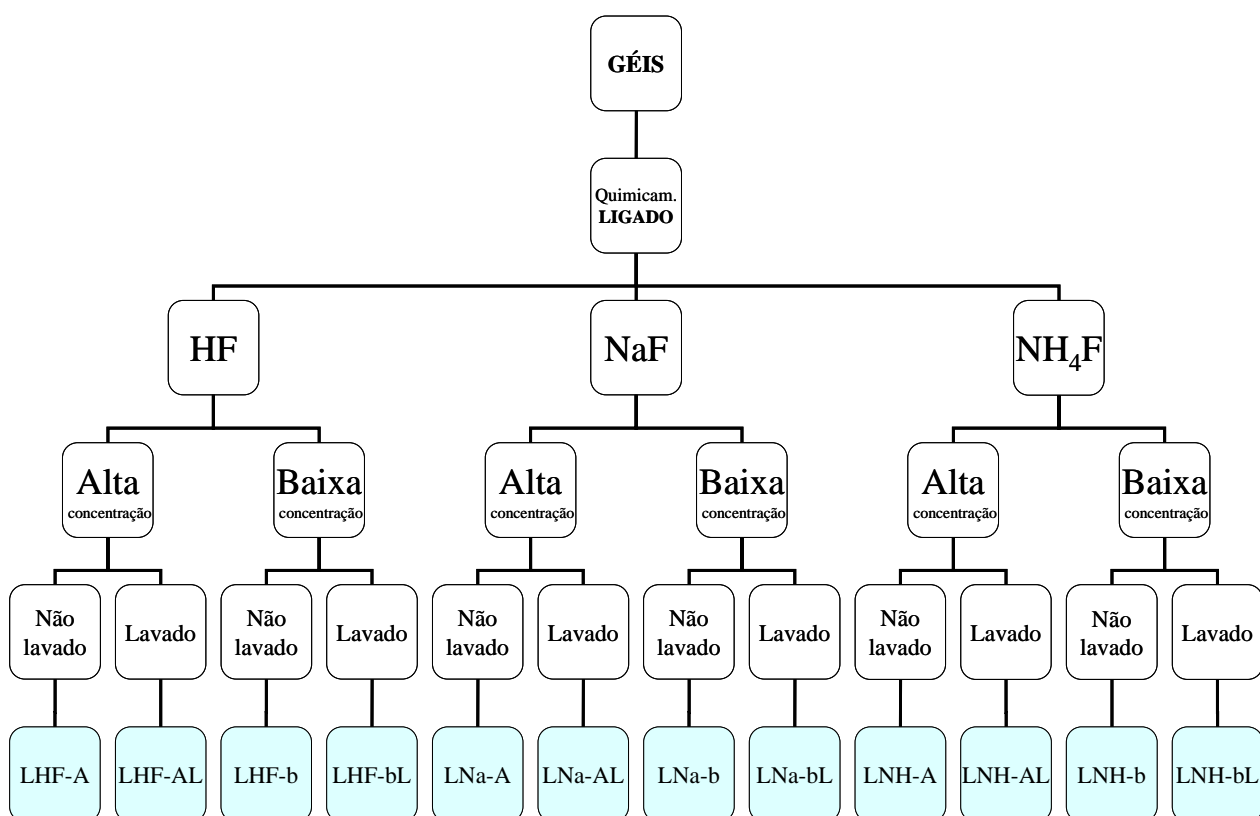


Figura 20: Esquema dos parâmetros das sínteses realizadas com os corantes quimicamente ligados, onde as caixas em destaque indicam os respectivos nomes dados aos materiais obtidos.

Para a síntese, pelo método sol-gel, dissolveram-se os corantes orgânicos em etanol (EtOH-Merck, grau analítico), adicionou-se o precursor inorgânico tetaetilortosilicato (TEOS, Merck- Schuchardt, para a síntese) e, por fim, acrescentou-se, na presença de catalisador (2×10^{-3} mol de íon F^-), água deionizada, que tem por finalidade iniciar a hidrólise e a policondensação. As quantidades de reagentes usadas nas sínteses estão na Tabela I.

Tabela I: Quantidades de reagentes usadas nas sínteses.

Catalisador	Etanol (mL)	TEOS (mL)	Quantidade de catalisador	Água deionizada (mL)
a) HF	5,0	5,0	0,10 mL	1,6
b) NaF	10,0	5,0	0,0840 g	1,6
c.1) NH_4OH	10,0*	5,0	0,32 mL	1,6
c.2) HF			0,10 mL	

* na síntese de DNH-b5 e DNH-b15 usou-se 5,0 e 15,0 mL de etanol, respectivamente.

A relação mol de corante para mol de TEOS pode ser observada na Tabela II.

Tabela II: Relação mol de corante/ mol de TEOS para cada corante orgânico.

Corante	Mol corante/mol TEOS	
2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol	6×10^{-5}	Baixa concentração
(N5) $C_{13}H_{11}N_3O$	3×10^{-4}	Alta concentração
2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol	6×10^{-5}	Baixa concentração
(N5Si) $C_{23}H_{32}N_4O_5Si$	3×10^{-4}	Alta concentração

O sol resultante foi distribuído em potes plásticos pequenos onde ficou em repouso, em ambiente fechado, porém não vedado, à temperatura ambiente, até a formação do monolito. Parte deste monolito foi triturado em um gral de ágata, para obtê-lo na forma de pó.

Nos materiais, onde o corante foi quimicamente ligado, também se efetuou uma lavagem para retirar o excesso de corante que não se ligou à matriz de sílica. Para isso, o pó dos materiais obtidos foi lavado com etanol; a água de lavagem foi analisada no espectrofotômetro ultravioleta-visível até não apresentar mais nenhuma banda, confirmando a ausência de corante benzimidazol no etanol.

4.1.1 Acompanhamento das propriedades fluorescentes com a gelificação.

Sempre que possível, acompanhou-se a influência do tempo de gelificação dos materiais com relação as suas propriedades fluorescentes. Essas medidas foram feitas tanto com os materiais ainda no processo de gelificação, na forma de monolitos, como com os materiais já gelificados e estáveis, na forma de pós. É importante salientar que, sempre o pó com a maior data de gelificação corresponde ao gel seco em condições ambiente de temperatura e pressão-material estabilizado- final.

4.1.2 Solução dos corantes

A fim de se comparar o efeito da presença da matriz nas propriedades ópticas desses corantes derivados da benzazola, procedeu-se com o preparo, e posterior análise, dos corantes em solução. Assim, dissolveram-se os corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol e 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol em etanol (EtOH-Merck, grau analítico), obtendo-se os respectivos corantes em solução: *N5Et* e *N5SiEt*.

4.2 COMPACTAÇÃO SOB ALTA PRESSÃO

Os pós dos materiais obtidos foram pré-compactados em um aparato pistão-cilíndrico a aproximadamente 0,2 GPa e colocados em um recipiente de chumbo com 8 mm de diâmetro interno, que age como um meio transmissor de pressão quase hidrostático. A compactação foi então realizada usando-se câmaras de alta-pressão do tipo toroidal, colocadas numa prensa hidráulica de 1000 toneladas, em temperatura ambiente¹⁷⁶.

A calibração da pressão foi executada pela técnica de “pontos fixos”, usando-se o Bi e o Yb, que permitem calibrar a pressão nos seguintes três pontos fixos: Bi com transições de fase em 2,5 GPa e em 7,7 GPa, e Yb com uma transição de fase a 4,0 GPa. A incerteza na medida da pressão é de aproximadamente 0,5 GPa.

O experimento foi realizado na pressão de 6,0 GPa, à temperatura ambiente, durante dez minutos, de modo a promover o processo de sinterização a frio. Optou-se por processar

algumas amostras, a fim de se estudarem mais profundamente as mudanças induzidas pela pressão nas propriedades ópticas e na microestrutura desses compactos. Nas amostras pressionadas, adicionou-se a letra *P*, de pressionado, no final do nome do material.

4.3 MEDIDAS ÓPTICAS

Os espectros de emissão-excitação foram obtidos no espectrofotômetro de fluorescência Hitachi F-4500. O comprimento de onda de excitação para os espectros de emissão dos materiais sólidos foi de 350 nm e, para os espectros da excitação, foram escolhidos os comprimentos de onda correspondentes aos máximos dos espectros de fluorescência. A deconvolução dos espectros obtidos foi realizada utilizando-se as funções básicas do programa OriginPro 7.0, principalmente, funções puramente lorentzianas ou puramente gaussianas, a fim de obter o melhor ajuste possível para os espectros experimentais.

Nos materiais quimicamente ligados, as águas de lavagem foram analisadas utilizando o espectrofotômetro Shimadzu UV-1601 PC.

4.4 MEDIDAS DE POROSIDADE

As medidas das áreas superficiais dos pós e dos materiais compactados foram determinadas pelo método de multipontos BET e a distribuição de tamanho de poros foi calculada usando-se o método de BJH¹⁷⁷. Ambos os métodos foram baseados nas isotermas de adsorção-dessorção do nitrogênio, dos sólidos previamente degasados, a 140 °C. As isotermas foram determinadas em um aparato volumétrico, usando-se nitrogênio como sonda, com um sistema de linha de vácuo que emprega uma bomba de vácuo turbo molecular Edwards. As medidas de pressão foram feitas com um barômetro capilar de mercúrio. O aparelho é frequentemente aferido comparando seus resultados com os de amostras conhecidas.

4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica foi efetuada no analisador Shimadzu Instruments modelo TA 50. Os termogramas foram obtidos com velocidade de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ em fluxo de argônio. As amostras foram previamente aquecidas até a uma temperatura de 100 °C, a fim de se retirar o excesso de água contido nos materiais.

4.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho das amostras sólidas foram obtidos utilizando o equipamento Bomem-Hartmann& Braun Michelson (FTIR), usando a técnica de reflexão difusa em amostras puras.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FLUORESCÊNCIA DOS MATERIAIS

5.1.1 Corantes em solução

A Figura 21 apresenta os espectros de excitação e de emissão de fluorescência em solução etanólica dos corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol (*N5Et*) e 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol (*N5SiEt*). Os máximos das bandas de excitação dos corantes *N5Et* e *N5SiEt* em solução etanólica são 379 nm e 356 nm respectivamente, e são típicos da transferência de elétrons a partir do anel fenólico para o orbital livre do grupo C=N desses materiais benzazólicos^{178,179}. Essas bandas resultam na transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, enquanto bandas de menor comprimento de onda (200-360 nm) são atribuídas ao cromóforo azólico¹⁸⁰.

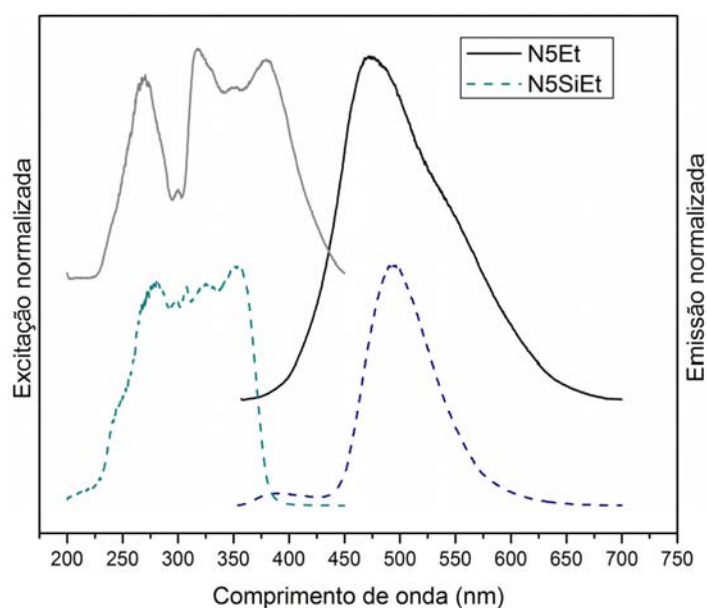


Figura 21: Espectro de excitação e de emissão dos corantes 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol (*N5Et*) e 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol (*N5SiEt*) em solução etanólica.

Observando atentamente a banda de emissão do corante *N5Et* em etanol (Figura 21), constata-se que ela se apresenta mais alargada, além de indicar a presença de um *ombro* em torno de 550 nm, o que leva a crer que há mais de uma banda formando o espectro. Assim, com o intuito de melhor aperfeiçoar as análises desses espectros, procedeu-se à deconvolução dos mesmos. Esse procedimento de decomposição matemática em espectros fluorescentes já foi relatado em outros trabalhos, onde também foi observado que bandas largas e/ou com ombros podem ser originadas, na verdade, por mais que uma banda^{176,181-184}. Na Figura 22, tem-se o resultado desse ajuste, onde fica evidente presença de duas bandas de emissão para o corante *N5Et*. O mesmo pode ser observado na Figura 23 para o corante *N5EtSi*.

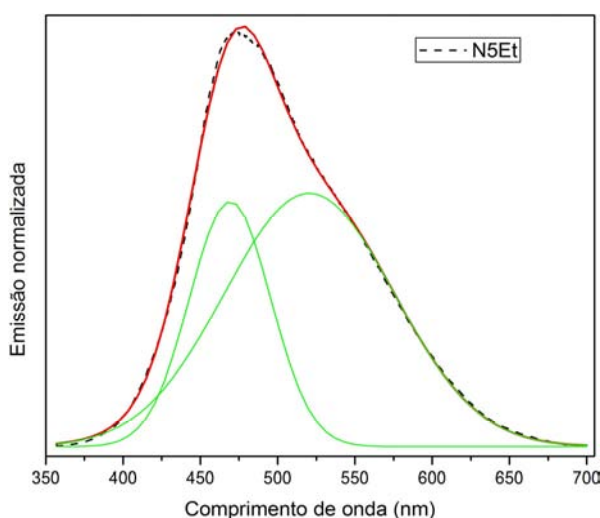


Figura 22: Deconvolução dos espectros de fluorescência do corante 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol em solução etanólica (*N5Et*)

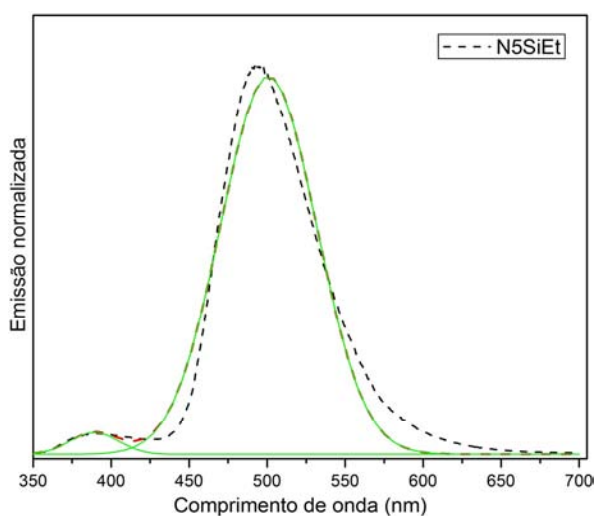


Figura 23: Deconvolução dos espectros de fluorescência do corante 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol em solução etanólica (*N5SiEt*).

Para o corante 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol em etanol (*N5Et*), os máximos das duas bandas de emissão obtidas por deconvolução encontram-se em: 470 nm e 518 nm. Para a espécie etanólica 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol (*N5SiEt*), também são observadas duas bandas de emissão em: 389 nm e 501 nm.

Devido à ligação C-C entre o grupo da imidazola e o anel fenólico, existem pelo menos três configurações possíveis da forma enol originadas pela rotação do anel fenólico em relação ao resto da molécula, como pode ser observado na Figura 24, sendo que a concentração das três formas depende da polaridade do solvente¹⁸⁵. Assim, a presença desses confôrmeros são determinados pela competição entre as ligações de hidrogênio intra- e intermolecular.

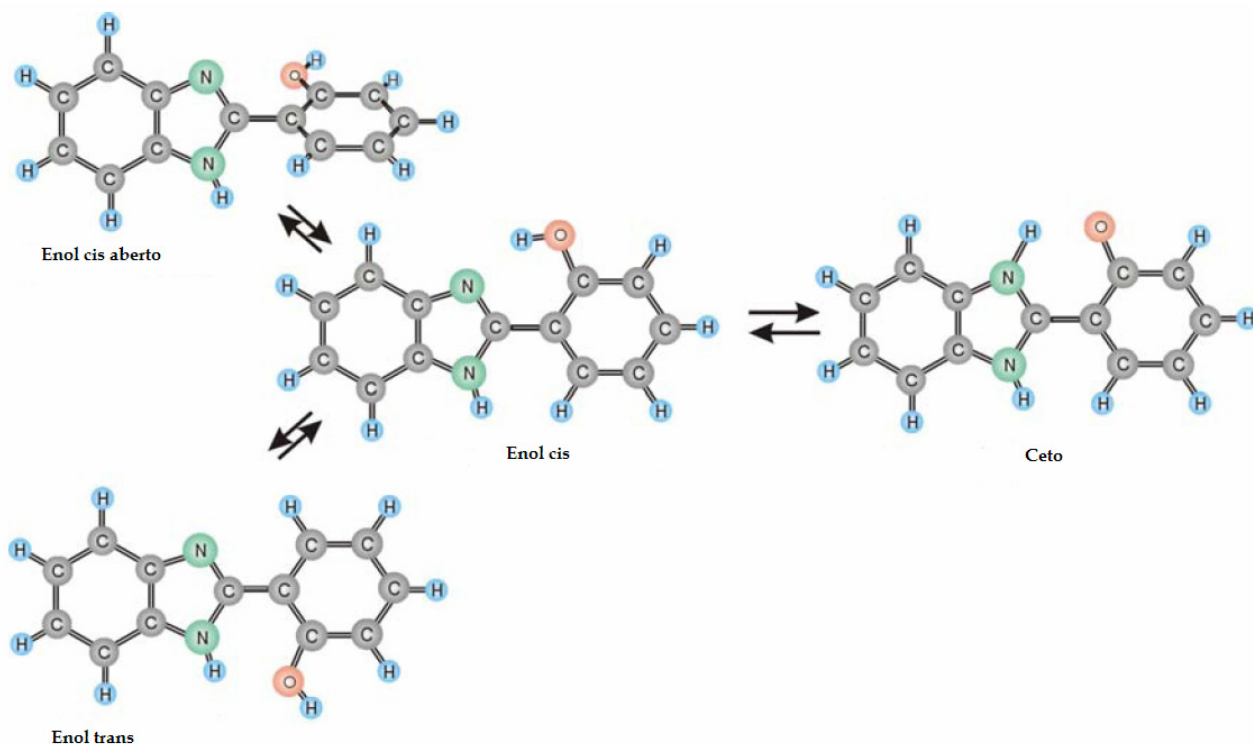


Figura 24: Estrutura dos isômeros possíveis da forma enol, e a forma tautômera (ceto).

Dessa forma, os resultados dos corantes em solução etanólica mostram-se de acordo com o encontrado na literatura, onde os heterociclos do tipo 2-(2'-hidroxifenil)benzazóis apresentam duas bandas de emissão: uma relativa à forma enol, com menor comprimento de onda; e outra que, ao sofrer a transferência protônica no estado excitado, emite num comprimento de onda maior, gerando a forma ceto. Além disso, ambas as moléculas de corante em solução apresentaram um deslocamento de Stokes maior que 100 nm para o tautômero ceto, confirmando a transferência protônica no estado excitado desses corantes.

Pode-se observar que as bandas de fluorescência do corante sililado em solução etanólica encontram-se deslocadas para o azul, mostrando que a presença do grupo trietoxissililpropiluréia influencia na transferência de elétrons devido à diminuição da habilidade conjugativa do grupo amina da posição 5'¹⁸⁶.

5.1.2 Corantes dispersos na matriz de sílica

As amostras em que o corante encontra-se disperso na matriz obtida pelo método sol-gel, em meio ácido ($2 < \text{pH} < 3$), usando-se como catalisador o ácido fluorídrico (HF), apresentam-se na forma de monolitos translúcidos, como pode ser observado para o material em baixa concentração de corante na Figura 25.



Figura 25: Monolito da amostra DHF-b.

Na Figura 26, tem-se o espectro de excitação e emissão do material DHF-b. Os comprimentos de onda máximos de excitação e emissão para esses materiais são de 338 nm e 396 nm, respectivamente. Comparando-se esses dois últimos comprimentos de onda com dados do corante em solução, anteriormente apresentados (379 nm, para a excitação; e, 470 nm (F1) e 518 nm (F2), para a emissão), constata-se um deslocamento dos máximos de excitação e emissão para o azul (hipsocrômico), quando o corante se encontra disperso na matriz de sílica. O deslocamento para o azul já foi observado em outros trabalhos^{23,57} para outras moléculas da família das benzazolas dopadas numa matriz de sílica pelo método sol-gel e foi atribuída à alta polaridade da matriz. Logo após a síntese existe uma interação entre as moléculas do corante, etanol e a água adsorvida que cobre a superfície da sílica. Com a evaporação do solvente etanólico e da água, as moléculas do corante começam a interagir com a matriz de sílica, rica em grupos hidroxilas que podem formar ligações de hidrogênio com os grupos OH e/ou N do corante, aumentando então esse deslocamento para menores comprimentos de onda.

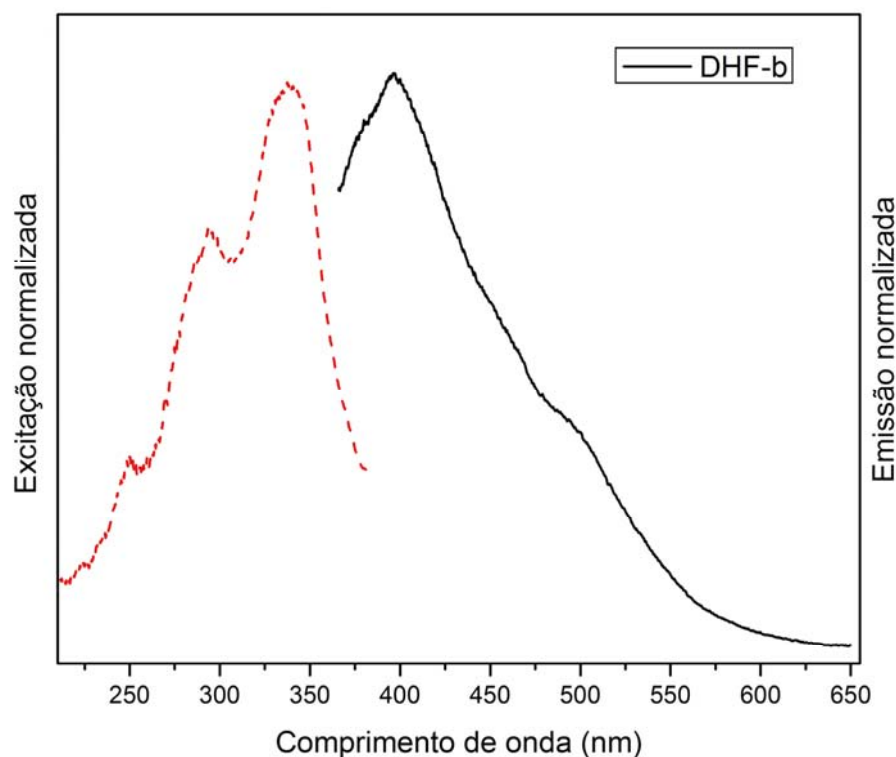


Figura 26: Espectro de excitação e emissão do material sintetizado DHF-b.

Na Figura 27, tem-se o espectro de emissão do material DHF-A. Nesse espectro também se observa a banda de fluorescência alargada, com um comprimento de onda máximo em 392 nm, além da manifestação de dois *ombros*, em torno de 450 e 500 nm, respectivamente. Novamente, a presença desses *ombros* é um forte indício de que a fluorescência do material seja gerada por mais de uma banda de emissão; de modo que, para uma melhor análise dos espectros, procedeu-se sempre a um ajuste, por deconvolução dos mesmos.

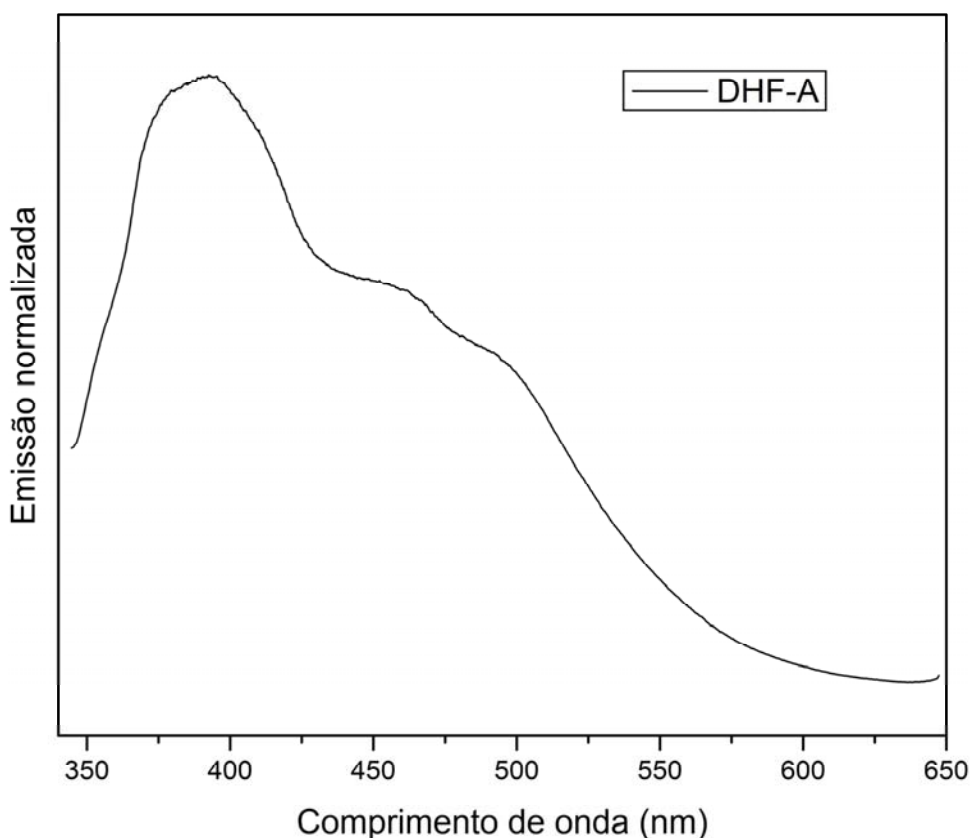


Figura 27: Espectro de emissão do pó da amostra DHF-A.

A Figura 28 apresenta os espectros de fluorescência, com a deconvolução das curvas, da amostra DHF-A na forma de: a) monolito com 8 dias, com início a partir do dia da síntese; b) pó com 23 dias e, c) com 44 dias. Deve ser lembrado que a amostra na forma de pó, com 44 dias (c), se refere ao gel seco em condições ambiente de temperatura e pressão (material estabilizado).

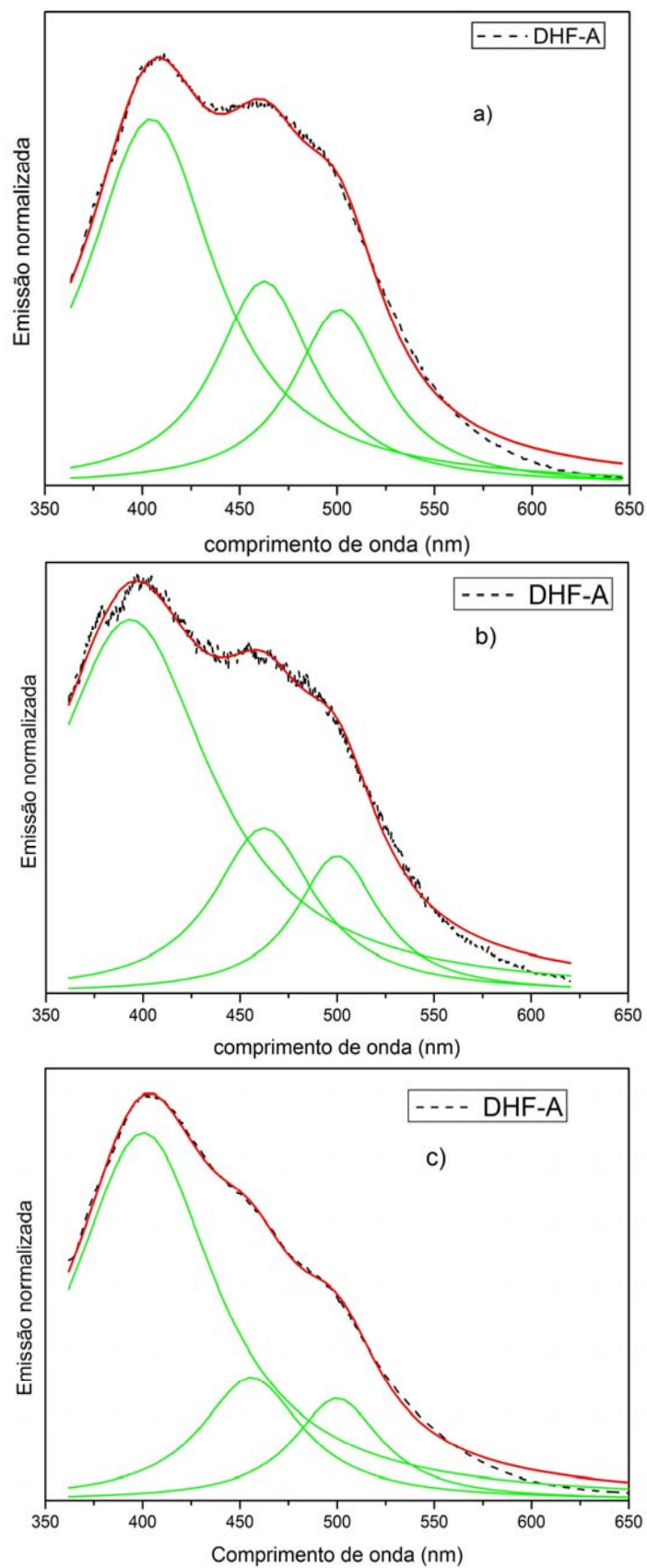


Figura 28: Deconvolução dos espectros de fluorescência da amostra DHF-A com a) 8 dias, na forma de monolito; b) 23 dias, na forma de pó; e, c) 44 dias, na forma de pó.

A Figura 29 apresenta os espectros de fluorescência deconvoluídos da amostra DHF-b na forma de: a) monolito com 7 dias, com início a partir do dia da síntese; b) pó com 34 dias e, c) pó com 56 dias.

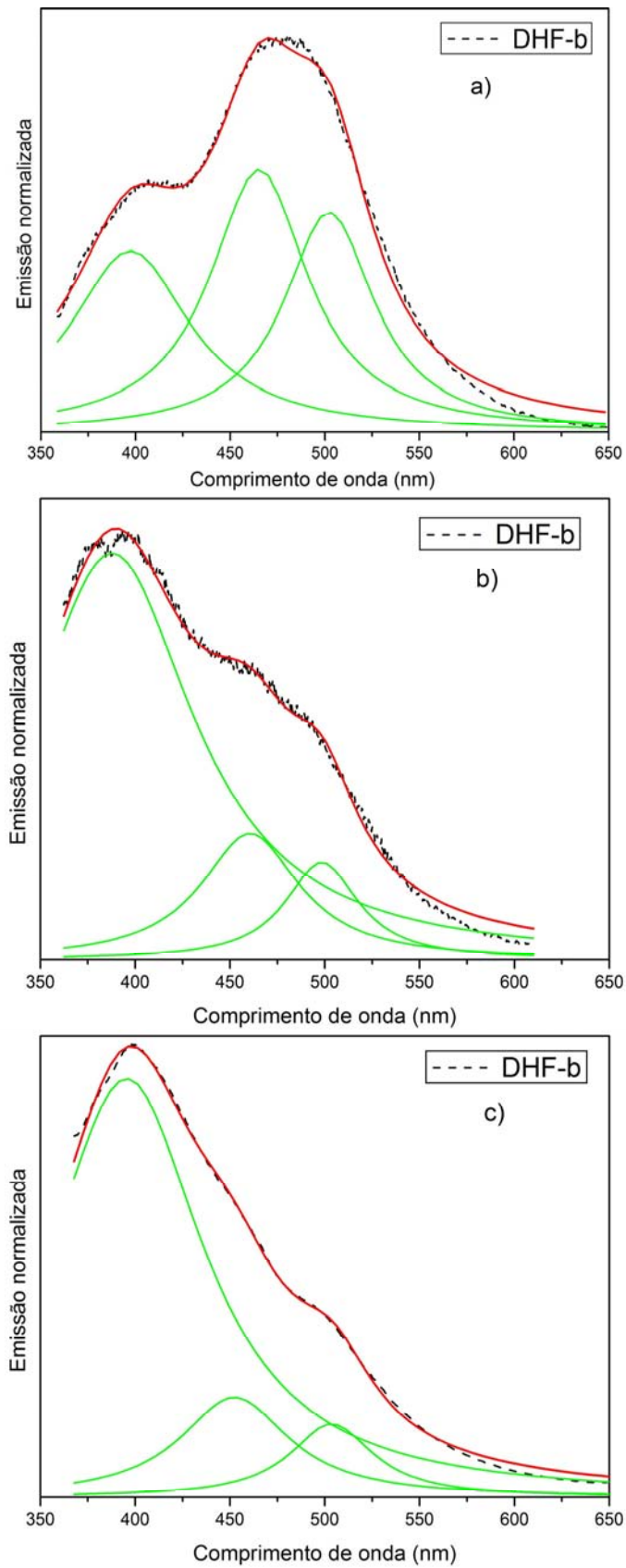


Figura 29: Deconvolução dos espectros de fluorescência da amostra DHF-b com a) 7 dias, na forma de monolito; b) 34 dias, na forma de pó; e, c) 56 dias, na forma de pó.

Com a deconvolução do espectro de fluorescência dos materiais, percebe-se claramente a presença de três bandas de emissão, que no presente trabalho serão denominadas como F1, F2 e F3. A presença de três bandas de emissão em matrizes sólidas contendo corantes fluorescentes, que em solução apresentam somente duas bandas, já foi observada em outros trabalhos, tendo sido atribuída a confômeros específicos que se formam nesse tipo de matrizes^{23,57}.

A Tabela III apresenta, para as amostras DHF-A e DHF-b, os valores dos comprimentos de onda dos máximos de emissão, obtidos por deconvolução, assim como os valores dos máximos de excitação, em diferentes tempos de gelificação e forma da amostra. Além disso, são mostrados os valores do deslocamento de Stokes para cada banda de emissão.

Tabela III: Valores dos comprimentos de onda máximos de excitação e de emissão, das amostras DHF-A e DHF-b, em diferentes dias e formas, assim como os valores do deslocamento de Stokes.

Amostra	Dias pós-síntese	Forma da amostra	$\lambda_{máx}^{exc}$ (nm)				$\lambda_{máx}^{fluo}$ (nm)			Deslocamento de Stokes		
			Excitação	F1	F2	F3	F1-Exc	F2-Exc	F3-Exc			
DHF-A	8	Monolito	353(8)	405(5)	463(6)	501(7)	51	109	148			
	23	Pó	344(8)	393(5)	462(6)	500(7)	50	118	156			
	44	Pó	344(8)	401(5)	456(6)	500(7)	56	112	156			
DHF-b	7	Monolito	340(8)	397(5)	465(6)	502(7)	53	121	158			
	34	Pó	345(8)	388(5)	461(6)	498(7)	46	118	156			
	56	Pó	342(8)	395(5)	452(6)	504(7)	58	115	167			

Infere-se que, com a gelificação da amostra, os máximos de excitação permanecem relativamente constantes. No caso dos máximos de emissão, pode-se observar claramente pela Figura 30 (que representa os máximos de fluorescências com as faixas de incerteza para cada amostra/dia) que as bandas F2 e F3 permanecem constantes com o envelhecimento do material, considerando a incerteza do processo. Já a banda F1 possui, num primeiro momento, um deslocamento para o azul devido à interação com a matriz de sílica, altamente polar e rica

em grupos hidroxilas, que podem formar ligações de hidrogênio com os grupos OH e/ou N do corante^{23,57}. Posteriormente, ela sofre um retorno para o vermelho, ficando muito similar à condição inicial do monolito. Esse comportamento pode ser explicado pela reabsorção de umidade pela amostra na forma de pó, conforme discutido anteriormente.

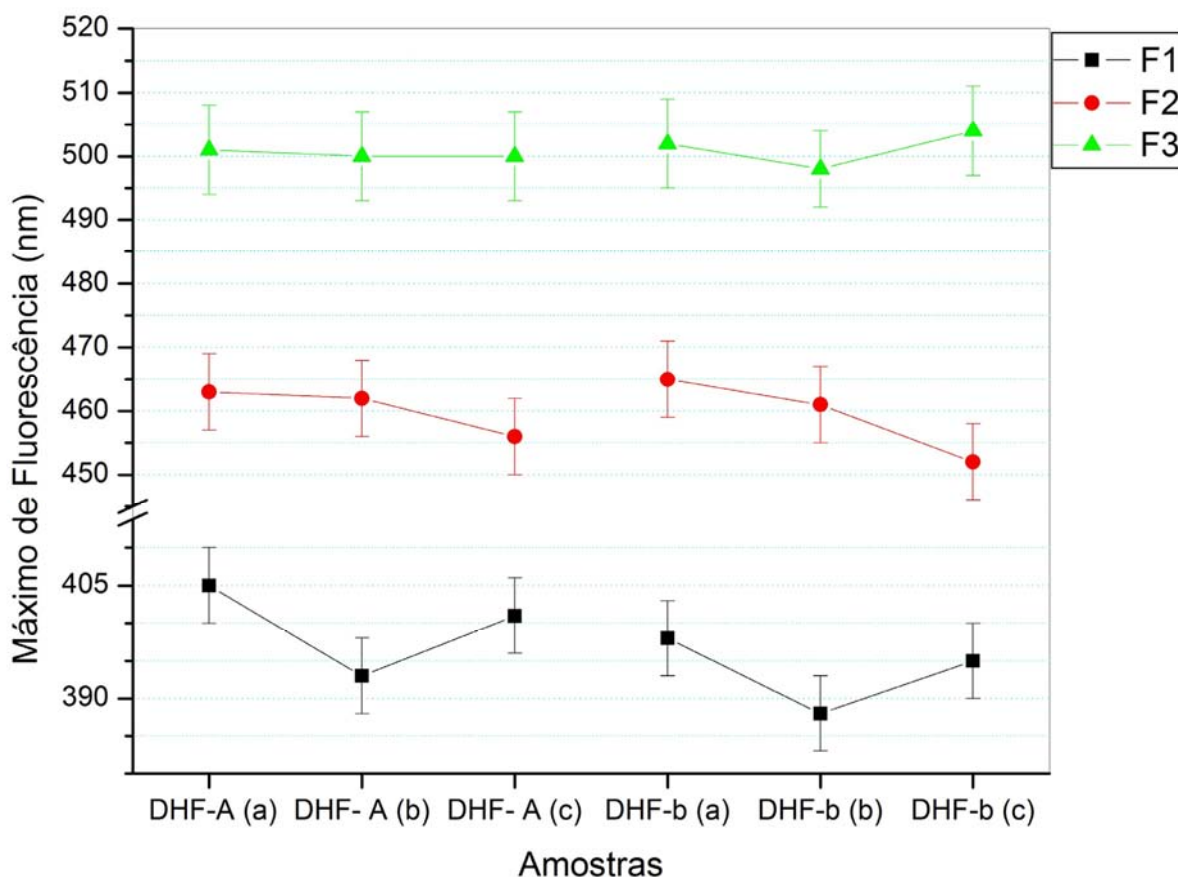


Figura 30: Faixas das fluorescências F1, F2 e F3, para as amostras: DHF-A com a) 8 dias, na forma de monolito; b) 23 dias, na forma de pó; e, c) 44 dias, na forma de pó; e, DHF-b com a) 7 dias, na forma de monolito; b) 34 dias, na forma de pó; e, c) 56 dias, na forma de pó.

Com os valores de deslocamento de Stokes obtidos, pode-se propor que os picos F2 e F3 ocorrem devido ao fototautomerismo TPIEE, visto que seus valores se mostram maiores que 100 nm. Já a emissão F1 corresponde à desativação da forma enol, por apresentar deslocamento de Stokes inferior a 100 nm.

Outro fator a ser observado nos materiais sintetizados diz respeito à relação existente entre a intensidade das bandas de emissão e o envelhecimento do material. Esse fator pode ser mais minuciosamente analisado, relacionando-se as áreas relativas das bandas, cujos valores são apresentados na Tabela IV e mostrados na Figura 31.

Tabela IV: Área relativa das bandas F1, F2 e F3 das amostras DHF-A e DHF-b.

Amostra	Dias	Forma da amostra	F1/área total	F2/área total	F3/área total
DHF-A	8	Monolito	0,56	0,25	0,19
	23	Pó	0,68	0,19	0,13
	44	Pó	0,71	0,17	0,12
DHF-b	7	Monolito	0,34	0,35	0,31
	34	Pó	0,77	0,14	0,08
	56	Pó	0,79	0,14	0,07

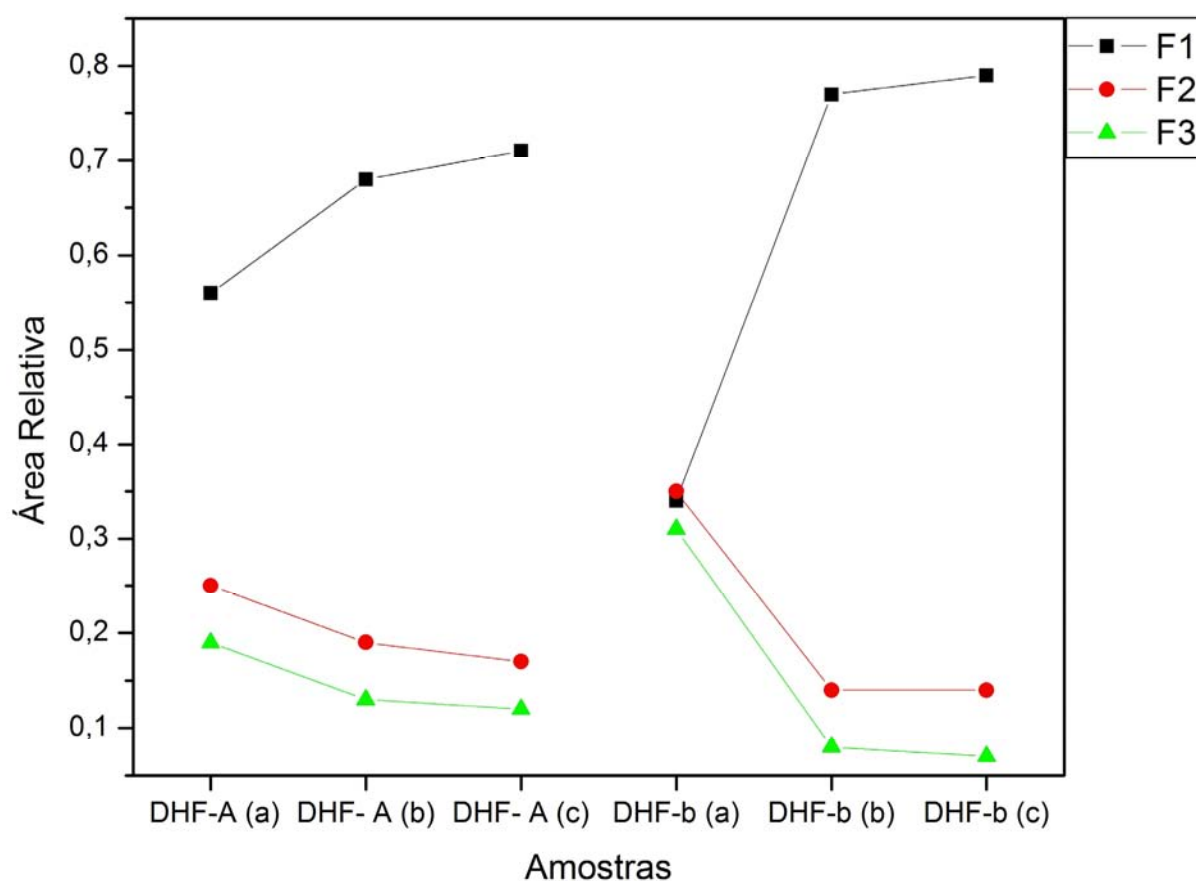


Figura 31: Área relativa das bandas F1, F2 e F3, para as amostras: DHF-A com a) 8 dias, na forma de monolito; b) 23 dias, na forma de pó; e, c) 44 dias, na forma de pó; e, DHF-b com a) 7 dias, na forma de monolito; b) 34 dias, na forma de pó; e, c) 56 dias, na forma de pó.

Concomitantemente ao processo de envelhecimento das amostras ocorreu um aumento relativo das áreas de F1, em comparação às de F2 e F3, tanto na amostra com alta concentração de corante, como também, mas de maneira mais pronunciada, na amostra de xerogel com menor concentração (DHF-b). Com o aumento relativo de F1, observa-se também uma queda das áreas relativas de F2 e F3 concernente ao envelhecimento do material. Esses resultados sugerem que, com o envelhecimento do material, as quantidades de confôrmeros que produzem TPIEE vão diminuindo com a evaporação do solvente e, por conseguinte, a quantidade dos confôrmeros enol, que não produzem TPIEE, possivelmente aumentam devido às interações de hidrogênio com a matriz, cuja superfície é rica em grupos silanóis.

Pode-se observar que, em ambas as concentrações dos materiais estabilizados, contendo o corante dopado na matriz de sílica (DHF-A, com 44 dias, e DHF-b, com 56 dias, ambos na forma de pó), houve um deslocamento para o azul do máximo de excitação, quando comparado com a excitação do corante em solução etanólica (*EtN5*, Figura 22). O mesmo pode ser observado comparando-se os valores obtidos com a deconvolução das bandas de fluorescência. Esse deslocamento para menores comprimentos de onda em materiais contendo o corante dopado em uma matriz já foi observado em outros trabalhos e pode ser atribuído à interação entre as moléculas do corante com a água adsorvida, e com a sílica da matriz^{23,57, 187}.

Os xerogéis, contendo o corante disperso, catalisados com fluoreto de sódio (NaF) em meio praticamente neutro ($5 < \text{pH} < 7$), apresentam-se como monolitos opacos e levemente rosados, como pode ser observado na Figura 32 para o monolito DNa-A.

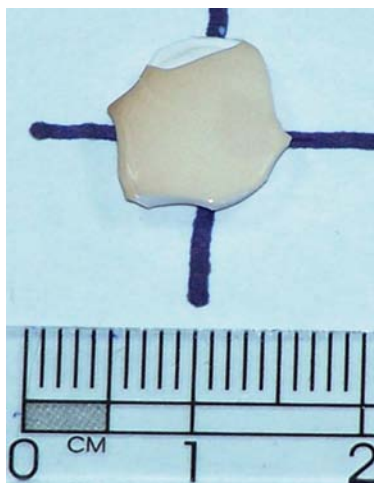


Figura 32: Monolito da amostra DNa-A.

Durante o preparo das amostras DNa-b (baixa concentração), observou-se que a solução apresentou duas fases no momento da homogeneização dos reagentes, o que não representa ser a melhor forma de polimerização dos géis. Na síntese sol-gel, uma variação na velocidade de reação, especialmente na etapa de hidrólise, pode gerar um produto final heterogêneo¹⁸⁸. Quando a hidrólise da síntese é muito rápida, a velocidade da hidrólise dos alcóxidos de silício é tão lenta que eles podem não reagir, enquanto que os outros componentes da mistura já precipitaram, tendo-se a formação de duas fases¹⁸⁹. No caso da amostra contendo o corante em maior concentração, a formação do xerogel ocorreu de forma mais propícia, com a formação de uma solução homogênea e com a lenta evaporação do solvente. Essas amostras também apresentaram, com a deconvolução dos espectros de fluorescência, três bandas, como pode ser observado nas Figuras 33 e 34 para as amostras DNa-A e DNa-b, respectivamente.

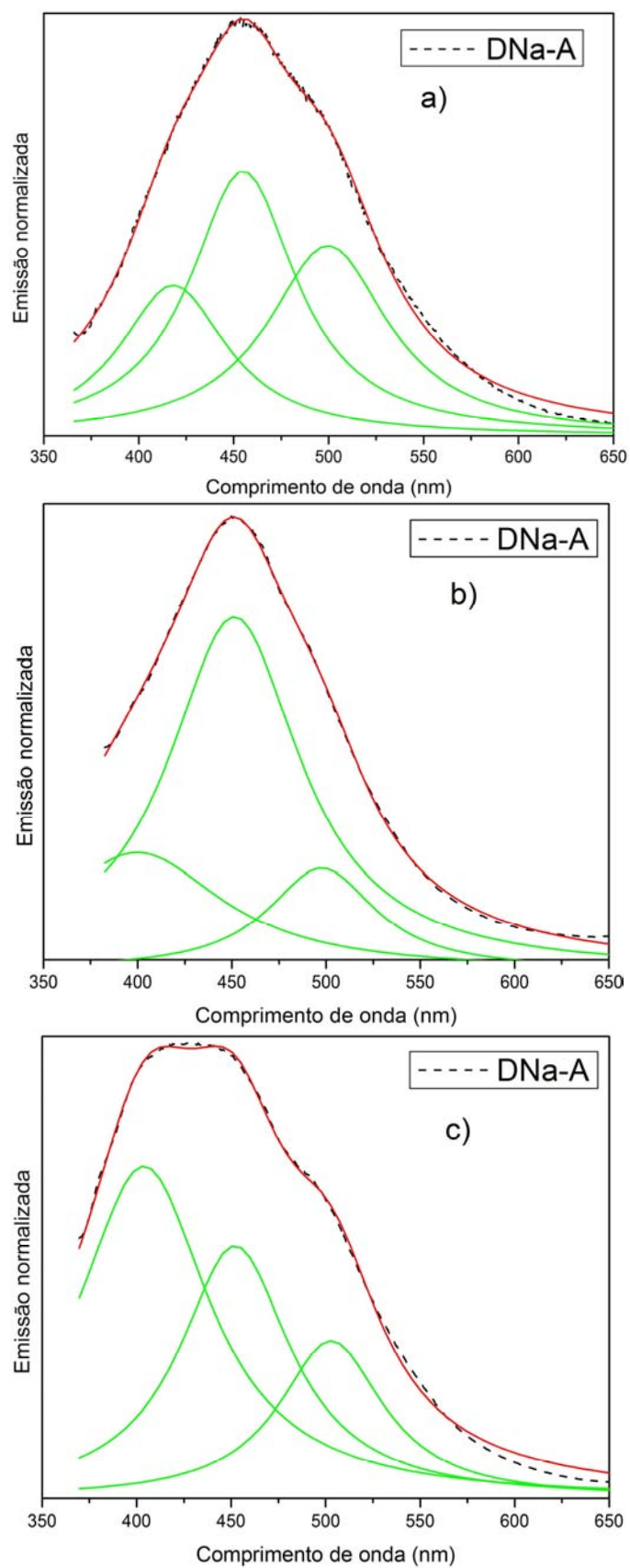


Figura 33: Deconvolução dos espectros de fluorescência da amostra DNa-A com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito e c) 43 dias como pó.

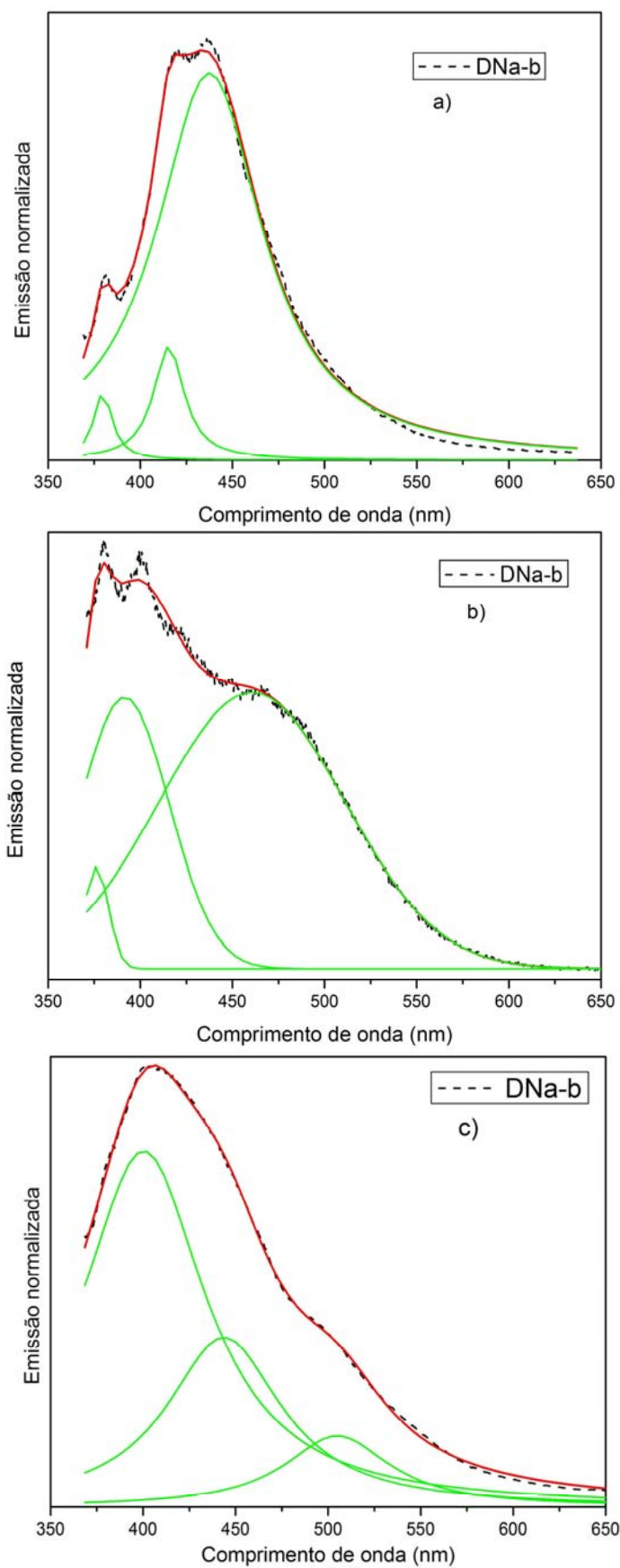


Figura 34: Deconvolução dos espectros de fluorescência da amostra DNa-b com a) 7 dias, na forma de monolito; b) 34 dias, na forma de pó e c) 56 dias como pó.

Na Tabela V são apresentados, para as amostras DNa-A e DNa-b, combinadas com um acompanhamento do tempo de síntese, os valores dos comprimentos de onda dos máximos de emissão, obtidos com deconvolução, assim como os valores dos máximos de excitação. Além disso, são mostrados os valores do deslocamento de Stokes para cada banda de emissão.

Os máximos de excitação se mostraram constantes para esses materiais, dentro da incerteza do processo, exceto para a amostra DNa-b na forma de monolito, onde o comprimento de onda máximo da banda de excitação está deslocado para o vermelho, se comparado com os espectros dos materiais na forma de pó.

Tabela V: Valores dos comprimentos de onda máximos de emissão e de excitação, das amostras DNa-A e DNa-b, em diferentes dias e formas, assim como os valores do deslocamento de Stokes.

Amostra	Dias pós-síntese	Forma da amostra	$\lambda_{máx}^{exc}$ (nm)	$\lambda_{máx}^{fluo}$ (nm)			Deslocamento de Stokes		
			Excitação	F1	F2	F3	F1-Exc	F2-Exc	F3-Exc
DNa-A	14	Monolito	345 (8)	418(5)	455(6)	500(6)	74	110	155
	43	Monolito	343 (8)	401(5)	454(6)	497(6)	58	109	155
	43	Pó	336 (8)	404(5)	454(6)	503(7)	68	116	167
DNa-b	7	Monolito	364 (8)	380(5)	416(5)	438(6)	15	51	73
	34	Pó	337 (8)	376(5)	391(5)	461(6)	39	54	123
	56	Pó	333 (8)	400(5)	444(6)	505(7)	68	111	172

Para a amostra DNa-A, as bandas F2 e F3 apresentaram deslocamento de Stokes maior que 100 nm, podendo-se propor que ocorrem devido ao fototautomerismo TPIEE, ao passo que a banda F1 possui um deslocamento de Stokes menor que 100 nm, correspondendo à desativação da forma enol. Além disso, pela Figura 35 percebe-se claramente que a banda F1 sofre um deslocamento para o azul; enquanto que as bandas F2 e F3 permanecem constantes.

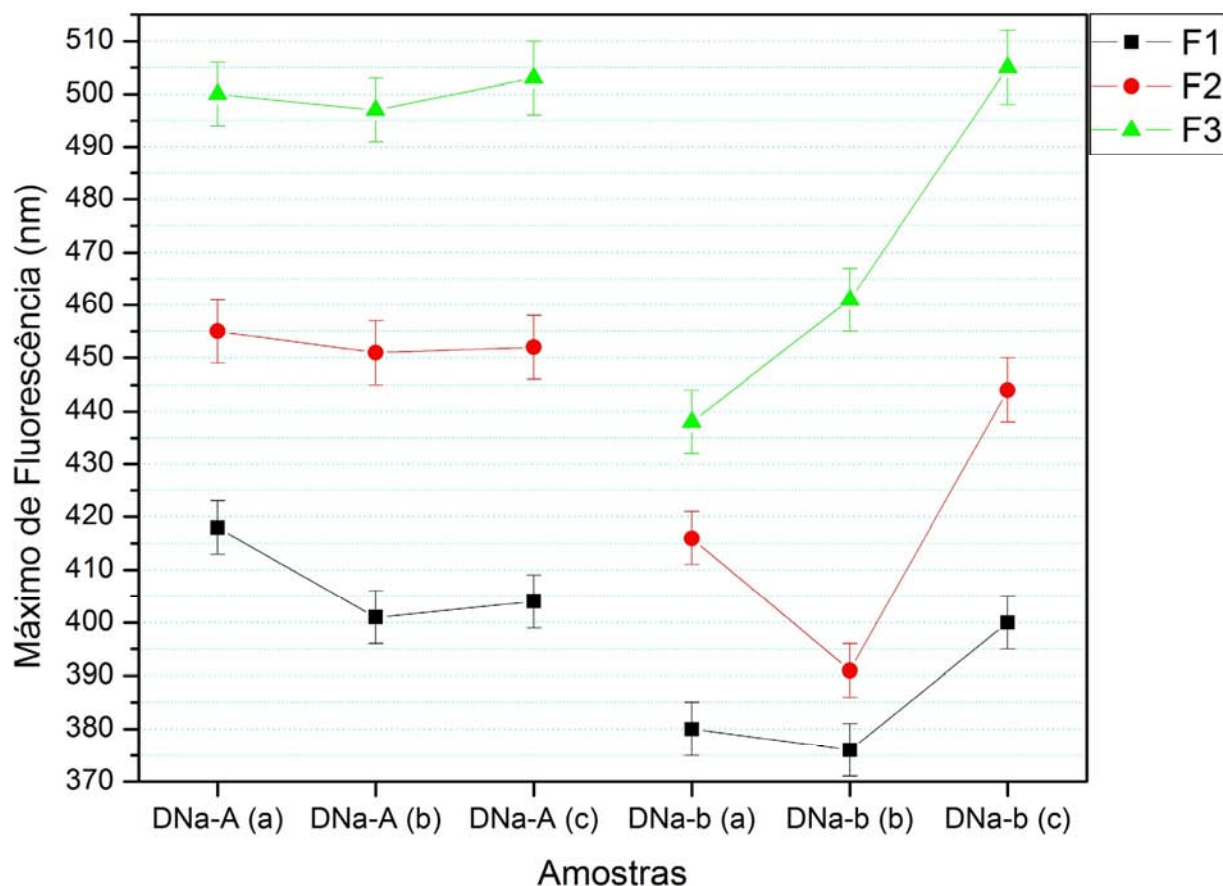


Figura 35: Faixas das fluorescências F1, F2 e F3, para as amostras: DNa-A com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito; c) 43 dias como pó; e, DNa-b com a) 7 dias, na forma de monolito; b) 34 dias, na forma de pó; c) 56 dias, na forma de pó.

Para a amostra DNa-b, os espectros de fluorescência não possuem um resultado coerente durante o processo de gelificação, fato que pode ter sido causado pela formação de duas fases durante a síntese. No entanto, quando a mesma encontra-se estabilizada, na forma de pó com 56 dias, os valores de excitação e de fluorescência mostram resultados em muito similares aos valores encontrados para a amostra contendo o corante em alta concentração com o mesmo catalisador. Nesse caso, as bandas F2 e F3 apresentam um deslocamento de Stokes maior que 100 nm, ao passo que somente a banda F1 possui um deslocamento de Stokes menor que 100 nm.

Conforme a Figura 33 observa-se um diferencial das intensidades relativas, se forem comparadas com as amostras DHF. Pelas áreas relativas, conforme Tabela VI, da amostra DNa-A, observa-se que, quando na forma de monolito e com 14 dias, o material possui uma área relativa maior na banda F2 (que na amostra DHF-A mostra maior área na banda F1), mas essa decai novamente quando se analisa o material na forma de pó após 43 dias.

Tabela VI: Área relativa das bandas de F1, F2 e F3 da amostra DNa-A e DNa-b.

Amostra	Dias	Forma da amostra	F1/área total	F2/área total	F3/área total
DNa-A	14	Monolito	0,25	0,41	0,34
	43	Monolito	0,27	0,59	0,14
	43	Pó	0,49	0,32	0,19
DNa-b	7	Monolito	0,03	0,08	0,90
	34	Pó	0,03	0,31	0,66
	56	Pó	0,02	0,71	0,27

Igualmente, como nas outras amostras discutidas anteriormente, a área relativa de F1, para a amostra DNa-A, aumenta com o envelhecimento do material e, além disso, a Tabela VI e, mais claramente, a Figura 36 indica que, na forma de pó, ela possui um valor bem maior que seu correspondente monolito podendo, esse último fato, sugerir uma presença de heterogeneidade no material.

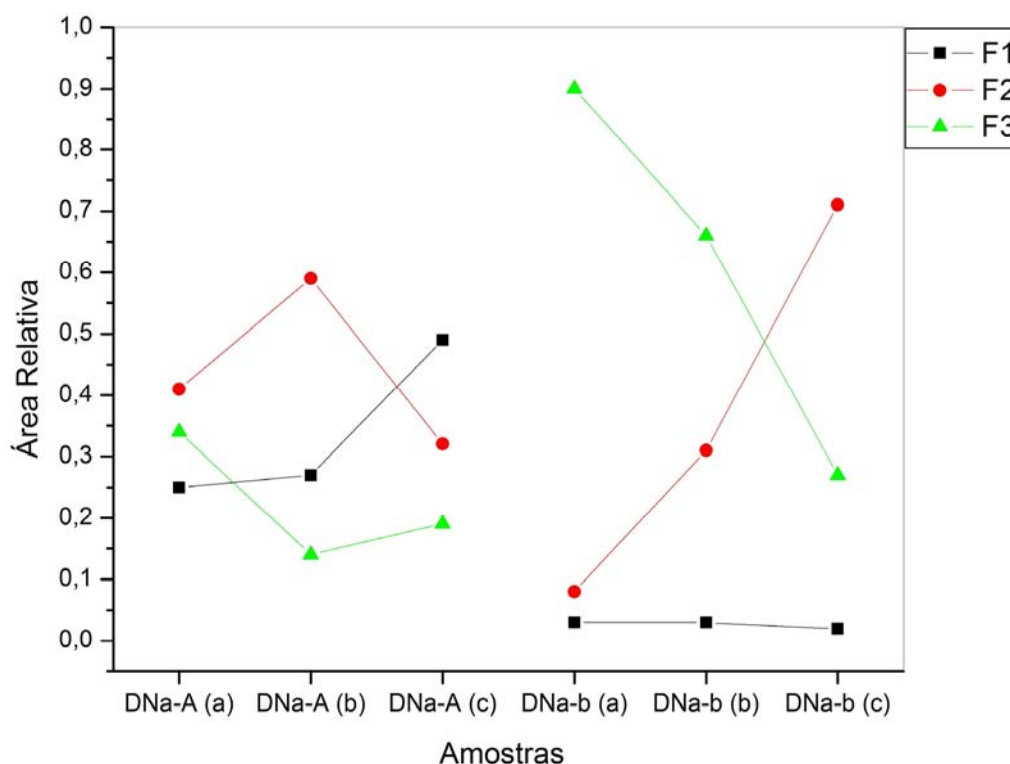


Figura 36: Gráfico 1: Área relativa das bandas F1, F2 e F3, para as amostras: DNa-A com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito e c) 43 dias como pó; e, DNa-b com a) 7 dias, na forma de monolito; b) 34 dias, na forma de pó e c) 56 dias como pó.

Já a amostra DNa-b mostra valores muito discrepantes (Tabela VI), com a área relativa: F1 praticamente constante; F2 com elevação e F3 com uma diminuição, em função do tempo. Neste caso, percebe-se claramente a influência de uma solução homogênea na formação do xerogel, visto que nem mesmo a estabilização do material fez com que as áreas relativas das bandas de fluorescência tivessem um resultado similar ao encontrado para as amostras em alta concentração de corante, onde não se constatou a formação de duas fases na formação do xerogel.

Novamente, pode-se perceber que assim como para as amostras que foram catalisadas com ácido fluorídrico (HF), para as amostras, em condições já estáveis em relação à temperatura e à pressão ambiente, cujo catalisador foi o fluoreto de sódio (NaF), tanto as bandas de excitação, como as bandas de fluorescência, apresentaram um deslocamento para o azul, se comparados com os valores obtidos para o corante em solução etanólica (*N5Et*). Concomitantemente, os resultados desses materiais estabilizados mostram que o máximo de fluorescência não está sendo influenciado pelos diferentes catalisadores -ácido fluorídrico e o fluoreto de sódio- como pode ser observado na Figura 37 onde os máximos de fluorescência para os diferentes materiais mostram-se constantes, dentro da incerteza do processo.

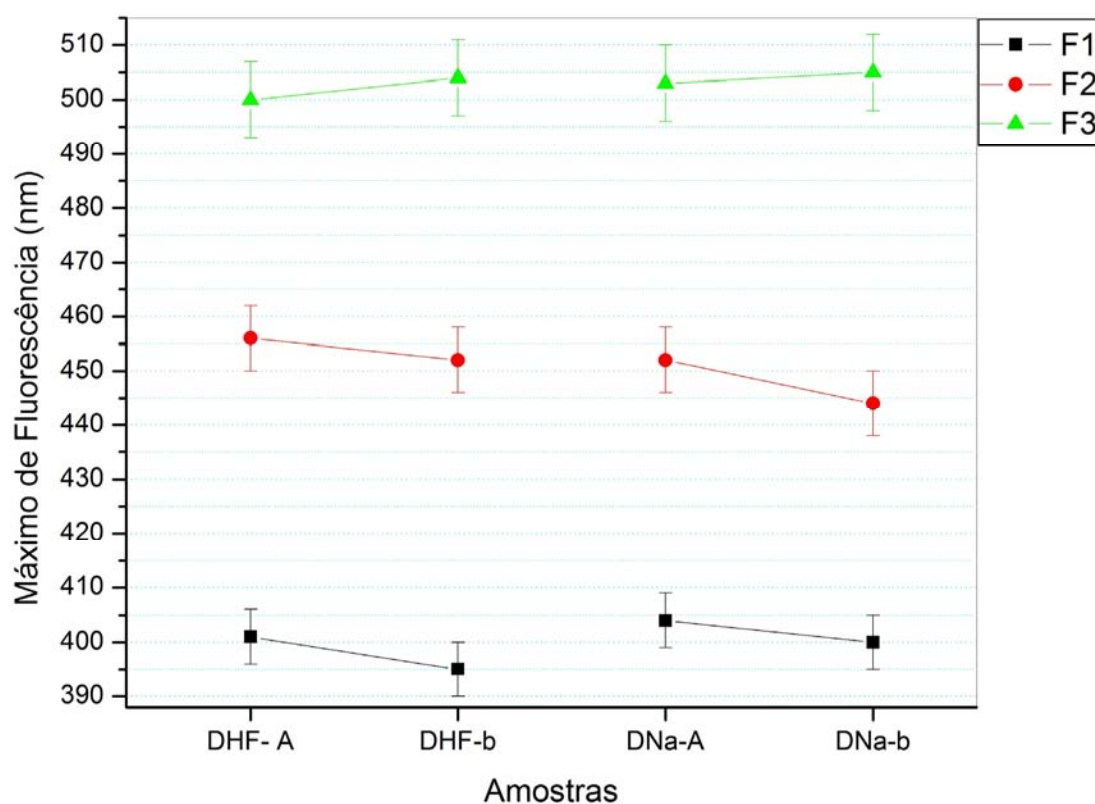


Figura 37: Xerogéis estabilizados contendo o corante disperso, catalisados com HF ou Na.

Quando as amostras, que contêm o corante disperso, foram sintetizadas em meio quase neutro, $5 < \text{pH} < 7$, com hidróxido de amônio (NH_4OH) e ácido fluorídrico (HF), não foi possível a obtenção de um xerogel, pois o material precipitou imediatamente, formando um aglomerado branco. Mesmo assim, deu-se continuidade à completa evaporação do solvente, obtendo-se, então, um pó seco. A fim de melhorar a qualidade do material, o corante em baixa concentração foi sintetizado com 15,0 mL de solvente etanólico (DNH-b15), mas, mesmo nesse caso, também não se obteve a formação de um sol. A Figura 38 mostra as deconvoluções das curvas de fluorescência obtidas para esses materiais.

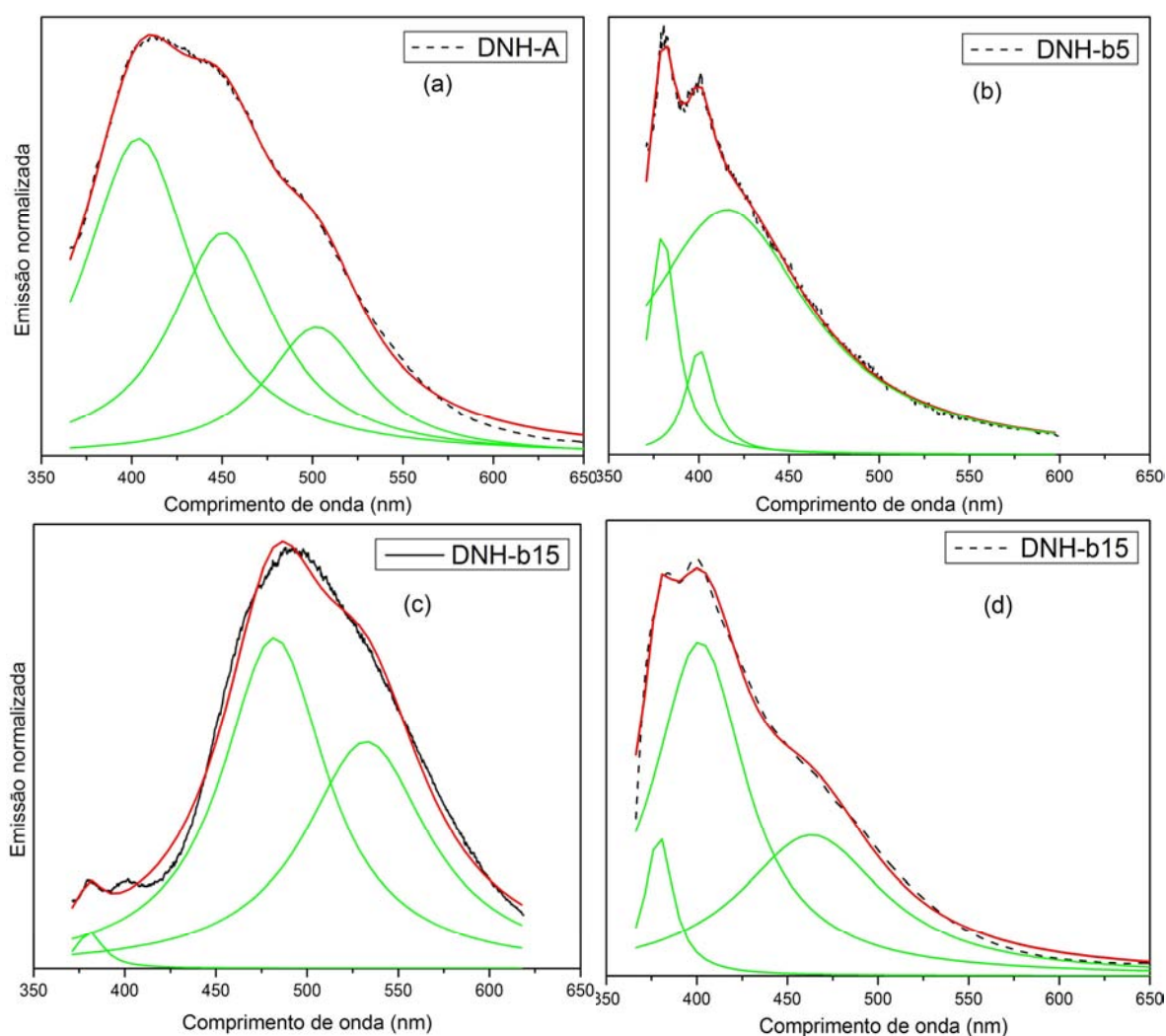


Figura 38: Deconvolução dos espectros de fluorescência das amostras: a) DNH-A; b) DNH-b5; e, DNH-b15 com c) 12 dias e d) 109 dias.

Na Tabela VII, estão relacionados os valores dos máximos de fluorescência desses materiais. Na mesma tabela são apresentados também os valores dos máximos de excitação,

onde somente a amostra DNH-b15 com 12 dias, na forma de pó, apresentou um valor diferente de máximo de excitação, comparando-se com os valores de comprimento de onda obtidos para os demais materiais. Percebe-se que esses materiais apresentaram seus máximos de emissão muito inconstantes, comparando-os entre si (Figura 39), o que indica a heterogeneidade do material, quando ocorre a formação de precipitado no momento da síntese, e isso se reflete também na inconstância dos valores de deslocamento de Stokes e, conseqüentemente, na importância do meio no qual o corante se encontra para a formação de diferentes confôrmeros.

Tabela VII: Valores dos comprimentos de onda máximos de emissão e de excitação, das amostras DNH-A, DNH-b5 e DNH-b15; assim como os valores do deslocamento de Stokes.

Amostra	Dias pós-síntese	Forma da amostra	$\lambda_{máx}^{exc}$ (nm)	$\lambda_{máx}^{flu}$ (nm)			Deslocamento de Stokes		
			Excitação	F1	F2	F3	F1-Exc	F2-Exc	F3-Exc
DNH-A	43	Pó	341 (8)	404(5)	451(6)	502(7)	63	110	161
DNH-b5	12	Pó	330 (8)	380(5)	400(5)	416(5)	50	71	86
DNH-b15	12	Pó	358 (8)	381(5)	482(6)	532(7)	23	124	175
	109	Pó	334 (8)	379(5)	402(5)	463(6)	45	67	129

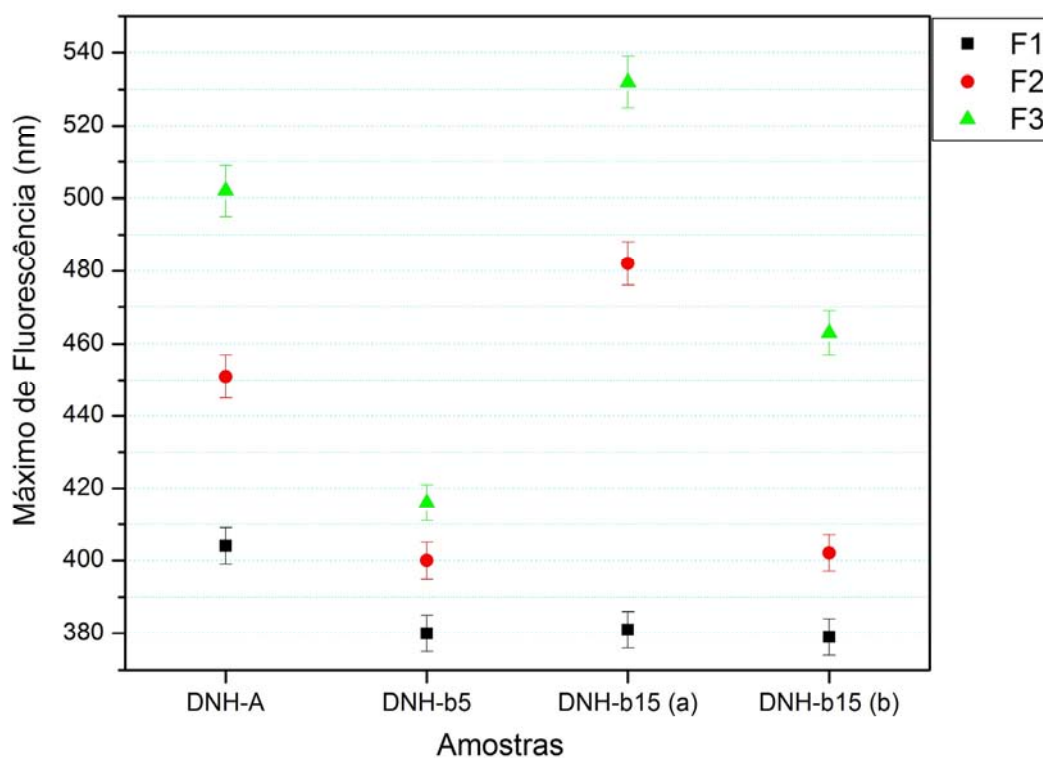


Figura 39: Faixas das fluorescências F1, F2 e F3, para as amostras: a) DNH-A; b) DNH-b5; e, DNH-b15 com c) 12 dias e d) 109 dias.

Igualmente, as áreas relativas desses materiais não mostraram resultados (Tabela VIII) passíveis de comparação, como observado na Figura 40.

Tabela VIII: Áreas relativas das amostras: a) DNH-A; b) DNH-b5; e, DNH-b15 com c) 12 dias e d) 109 dias.

Amostra	Dias	Forma da amostra	F1/área total	F2/área total	F3/área total
DNH-A	43	P6	0,48	0,33	0,19
DNH-b5	12	P6	0,12	0,06	0,82
DNHb-15	12	P6	0,02	0,54	0,44
	109	P6	0,07	0,56	0,37

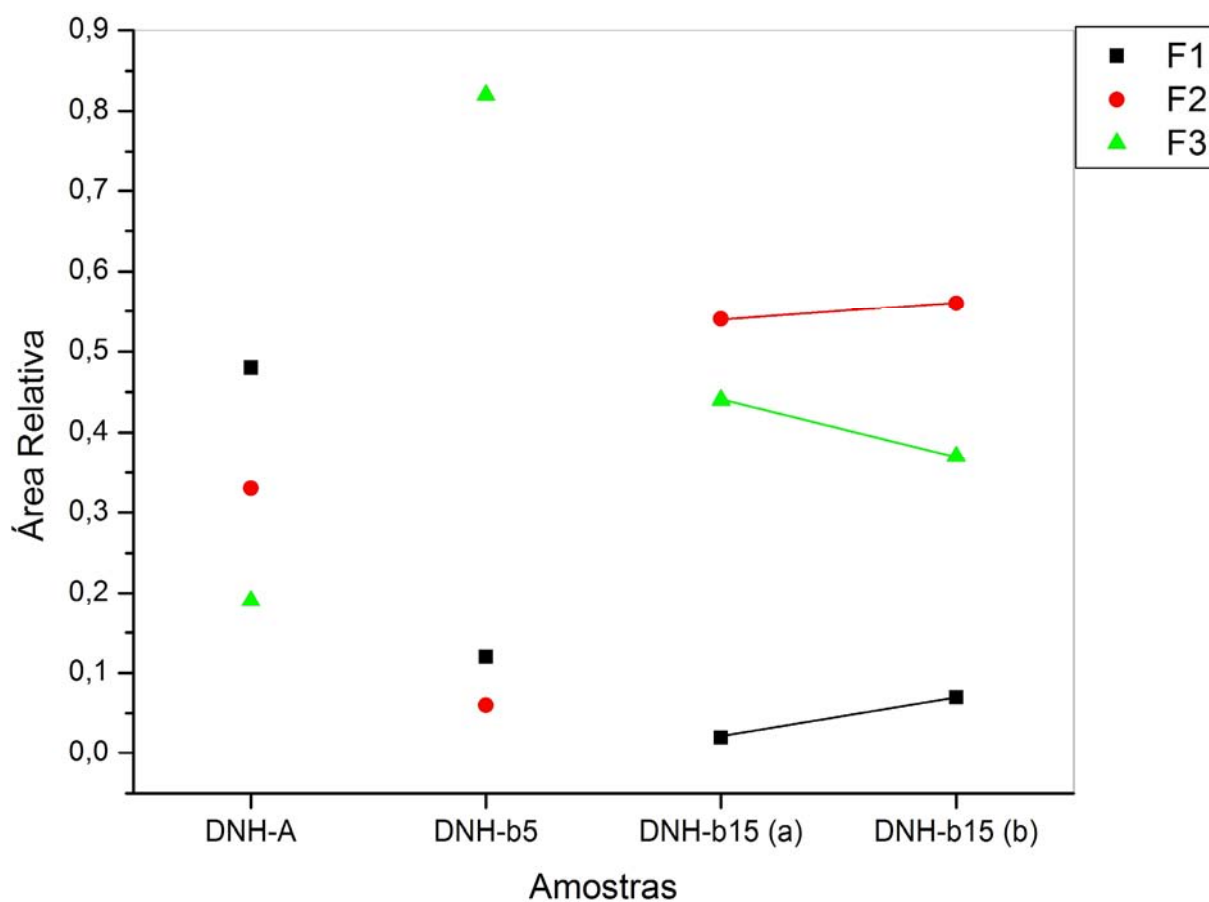


Figura 40: Área relativa das bandas F1, F2 e F3, para as amostras: a) DNH-A; b) DNH-b5; e, DNH-b15 com c) 12 dias e d) 109 dias.

5.1.3 Corantes ligados à matriz de sílica

Obteve-se um material translúcido, como pode ser observado na Figura 41, para os materiais contendo o corante sililado 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol ligado à matriz de sílica usando-se como catalisador o HF.

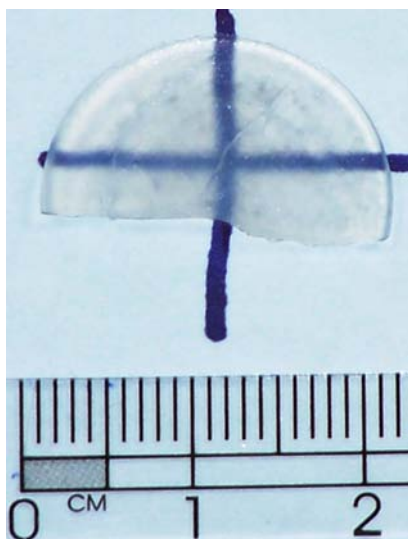


Figura 41: Foto do monolito do material LHF-b.

Na Figura 42, apresentam-se os espectros de excitação e de emissão da amostra contendo o corante quimicamente ligado em alta concentração, amostra LHF-A, já na forma de pó, com o máximo de excitação e emissão em 345 nm e 420 nm, respectivamente. Com esses máximos, o deslocamento de Stokes para essa amostra é 75 nm, o que não caracteriza a transferência protônica da espécie excitada e indica que a banda de emissão se refere à forma enol do corante.

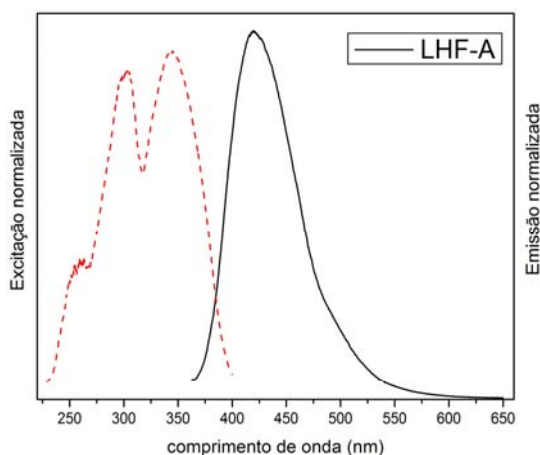


Figura 42: Espectro de excitação e de emissão do corante LHF-A na forma de pó.

Outro aspecto a ser observado no espectro de emissão do corante ligado com catalisador HF está no fato de que, comparado com seu similar dopado, o corante que se encontra quimicamente ligado à matriz de sol-gel apresentou uma banda bem mais estreita, como pode ser observado na Figura 43.

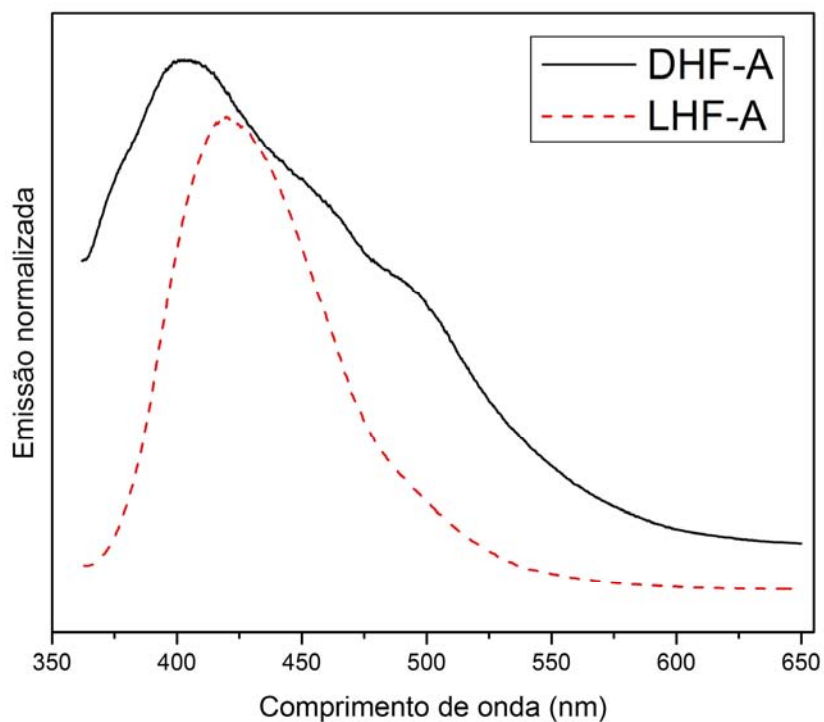


Figura 43: Comparação entre as larguras das bandas dos espectros de emissão dos corantes DHF-A com LHF-A.

Mesmo com esse estreitamento da banda, a melhor deconvolução para as amostras sintetizadas com o catalisador HF e com o corante ligado quimicamente gera três bandas de emissão, como pode ser observado na Figura 44 e 45. Em moléculas de corantes quimicamente ligados à matriz é sabido que o local de ocorrência da ligação covalente pode afetar o mecanismo TPIEE e mais de uma espécie conformacional podem estar em equilíbrio, sendo que a rigidez da matriz pode afetar o comportamento fotofísico das moléculas que exibem TPIEE.

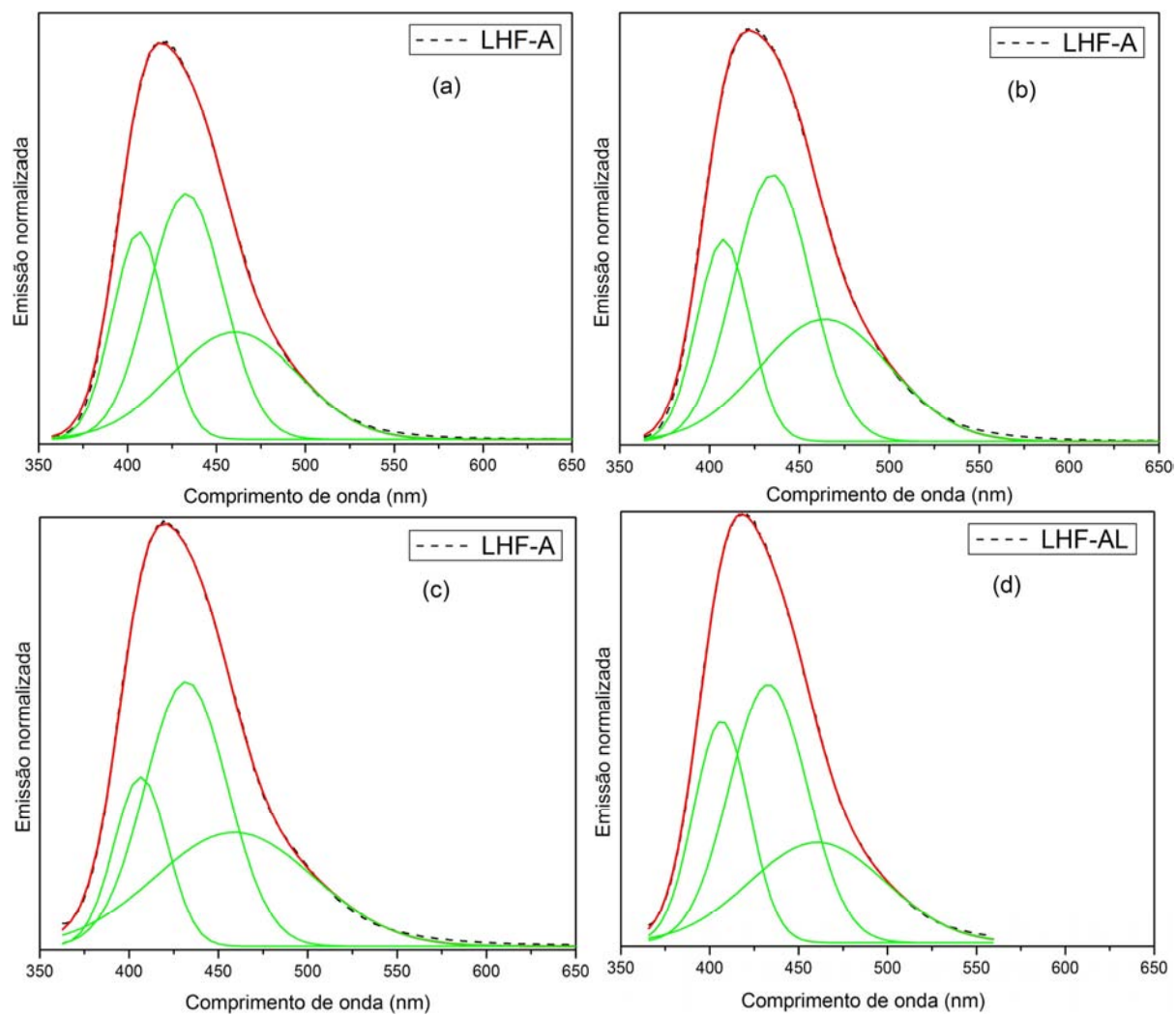


Figura 44: Deconvolução dos espectros de fluorescência das amostras: LHF-A com a) 14 dias, na forma de monólito; b) 43 dias, na forma de monólito, c) 43 dias, como pó; e, d) da amostra LHF-AL, sendo o pó do material lavado.

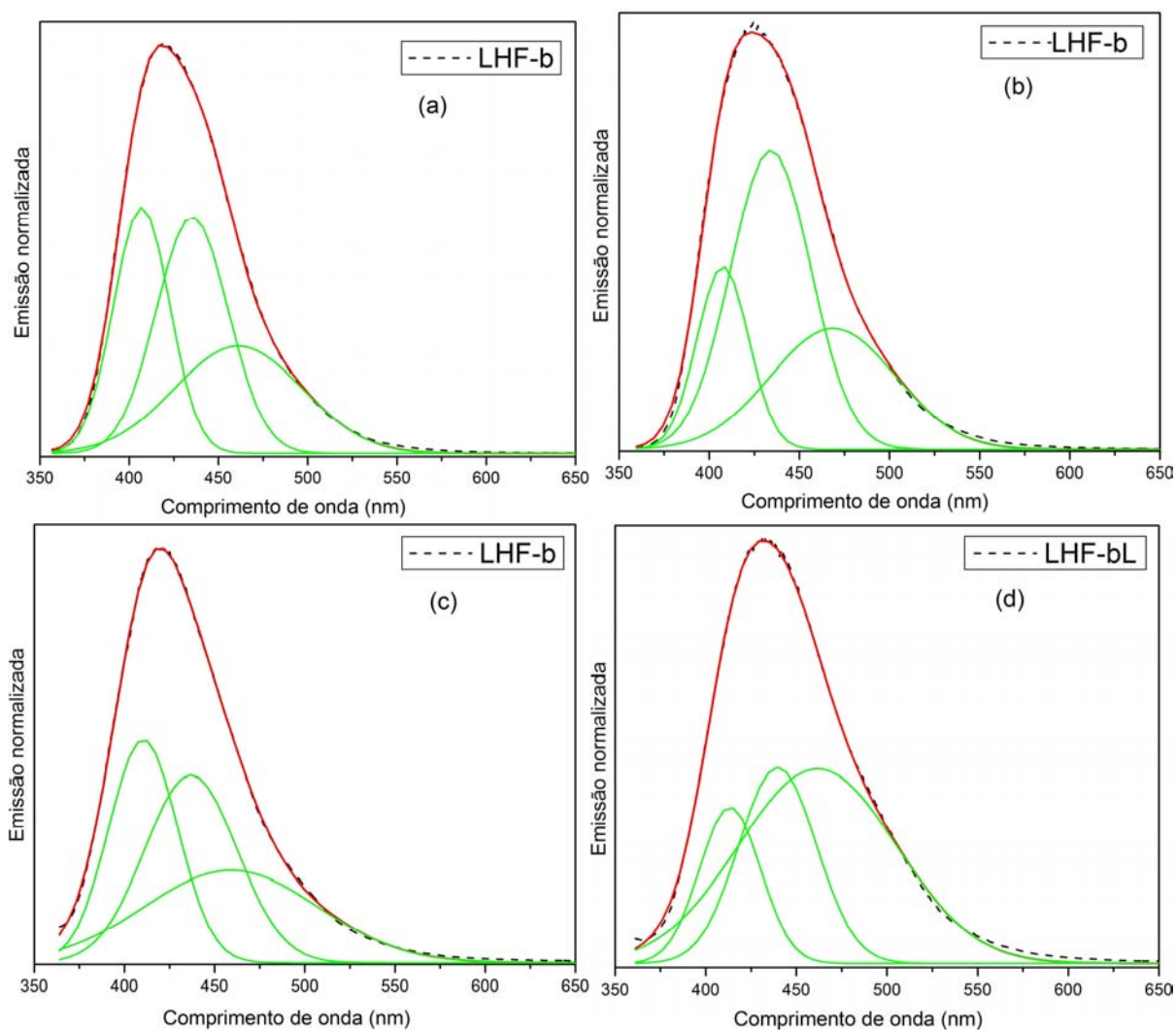


Figura 45: Deconvolução dos espectros de fluorescência das amostras: LHF-b com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito, c) 43 dias, como pó; e, d) da amostra LHF-bL, sendo o pó do material lavado.

Atente-se aos dados da Tabela IX, onde se percebe que nos materiais quimicamente ligados e catalisados com ácido fluorídrico (HF), além da banda F1, a banda F2 também apresenta um deslocamento de Stokes menor que 100 nm, indicando a influência da ligação covalente desses corantes na matriz, o que parece afetar os confôrmeros presentes, diminuindo a capacidade de ocorrer a transferência protônica no estado excitado dos mesmos. Já a banda de fluorescência F3 apresentou-se praticamente constante com valores maiores que 100 nm, correspondendo ao fototautomerismo TPIEE.

Tabela IX: Valores dos comprimentos de onda máximos de emissão e de excitação, das amostras LHF-A e LHF-b, e seus respectivos pós lavados, em diferentes dias e formas, assim como os valores do deslocamento de Stokes.

Amostra	Dias pós-síntese	Forma da amostra	$\lambda_{máx}^{exc}$ (nm)	$\lambda_{máx}^{fluo}$ (nm)			Deslocamento de Stokes		
			Excitação	F1	F2	F3	F1-Exc	F2-Exc	F3-Exc
LHF-A	14	Monolito	343 (8)	406(5)	433(6)	460(6)	64	90	118
	43	Monolito	355 (8)	408(5)	435(6)	464(6)	53	80	109
	43	Pó	346 (8)	407(5)	432(6)	459(6)	61	86	113
LHF-AL		Pó lavado	342 (8)	407(5)	433(6)	461(6)	65	91	119
LHF-b	14	Monolito	343 (8)	407(5)	435(6)	461(6)	64	92	118
	43	Monolito	358 (8)	408(5)	434(6)	469(6)	50	76	111
	43	Pó	345 (8)	410(5)	437(6)	459(6)	66	92	114
LHF-bL		Pó lavado	349 (8)	413(5)	440(6)	462(6)	64	91	113

Os dados da Tabela IX mostram também que o envelhecimento do material não provocou deslocamentos significativos dos máximos de excitação nem de fluorescência, para esses materiais quimicamente ligados. Esse fato torna-se notório na Figura 46, que mostra os máximos de fluorescência bastante constantes no decorrer da gelificação e, mesmo o processo de lavagem dos materiais, não influenciou seus máximos.

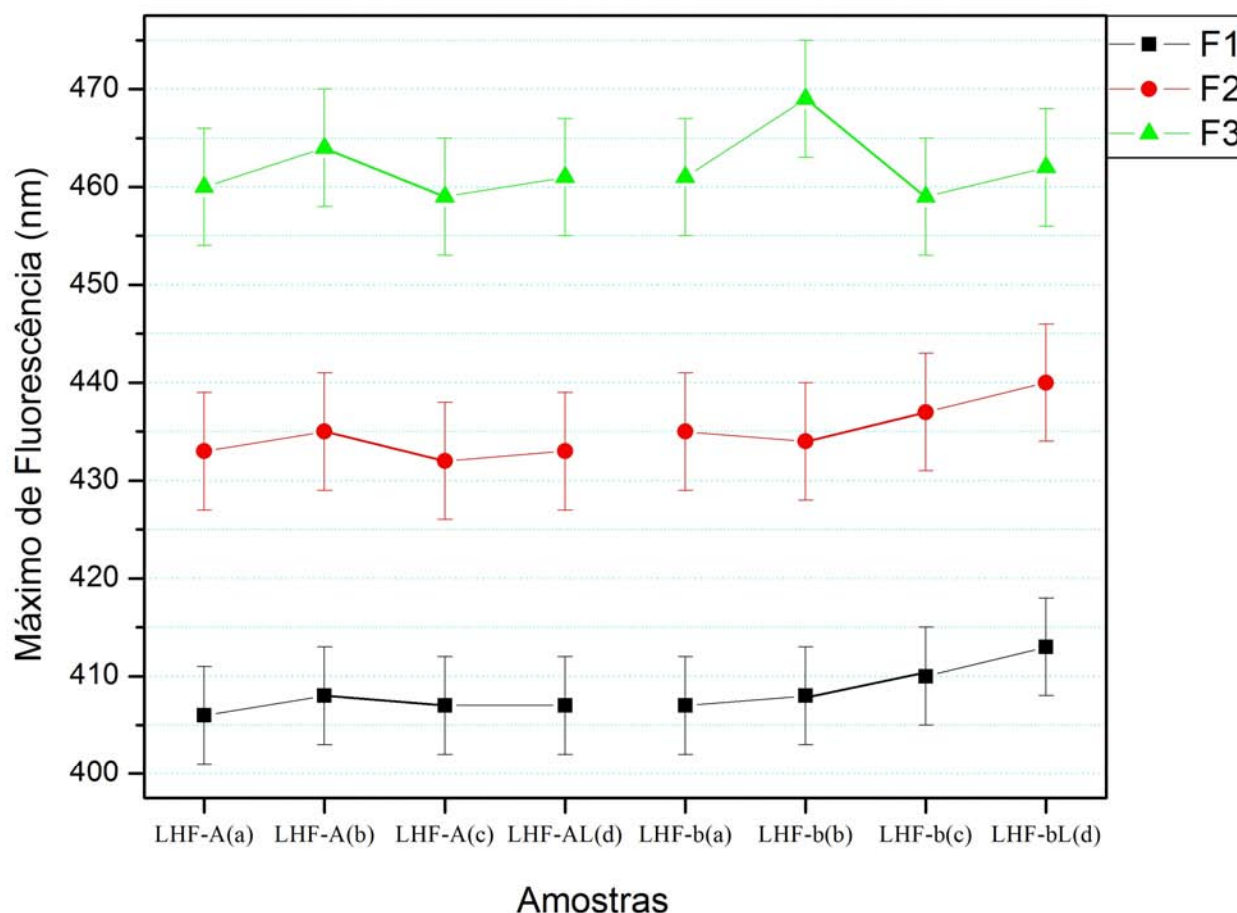


Figura 46: Faixas dos máximos de fluorescência F1, F2 e F3, para as amostras: LHF-A com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito, c) 43 dias, como pó, d) da amostra LHF-AL, sendo o pó do material lavado; e, LHF-b com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito, c) 43 dias, como pó; e, d) da amostra LHF-bL, sendo o pó do material lavado

Quando se analisam as áreas relativas das bandas de fluorescência desses materiais (Tabela X), percebe-se que os mesmos sofreram uma variação. Para os materiais LHF-A a área relativa das bandas de fluorescência não teve uma variação significativa, quando comparada com a amostra LHF-b. Essa sofreu grande influência dos fatores tempo e forma do material; observa-se que na forma de monolito, comparada com o pó na sua forma final, as áreas relativas se mostraram muito similares, mas o monolito *intermediário* (43 dias) apresenta resultados de área de banda relativa distintos do material com mesmo o tempo de gelificação, 43 dias, mas na forma de pó. Dessa forma, a trituração do monolito pode estar causando variações na evaporação ou absorção de umidade; o que, por conseguinte, causaria as variações observadas nas áreas das bandas.

Tabela X: Área relativa das bandas F1 e F2 das amostras LHF-A, LHF-AL, LHF-b e LHF-bL.

Amostra	Dias	Forma da amostra	F1/área total	F2/área total	F3/área total
LHF-A	14	Monolito	0,26	0,43	0,32
	43	Monolito	0,23	0,43	0,34
	43	Pó	0,18	0,45	0,37
LHF-A L		Pó lavado	0,27	0,44	0,30
LHF-b	14	Monolito	0,31	0,38	0,31
	43	Monolito	0,19	0,49	0,31
	43	Pó	0,31	0,35	0,33
LHF-bL		Pó lavado	0,17	0,27	0,55

Outro dado significativo, que pode ser observado nas Figuras 47 e 48, manifestou-se na lavagem desses materiais, circunstância em que, para a amostra LHF-b, houve um aumento da área relativa da banda F3, com uma diminuição da área relativa da banda F1; ao passo que, para a amostra LHF-A, ocorreu justamente o oposto. Esse dado chama atenção, visto que esses materiais apresentaram os máximos das bandas de fluorescência muito constante. Entretanto, até o presente momento, não foi possível explicar essa variação das áreas relativas desses materiais após o processo de lavagem.

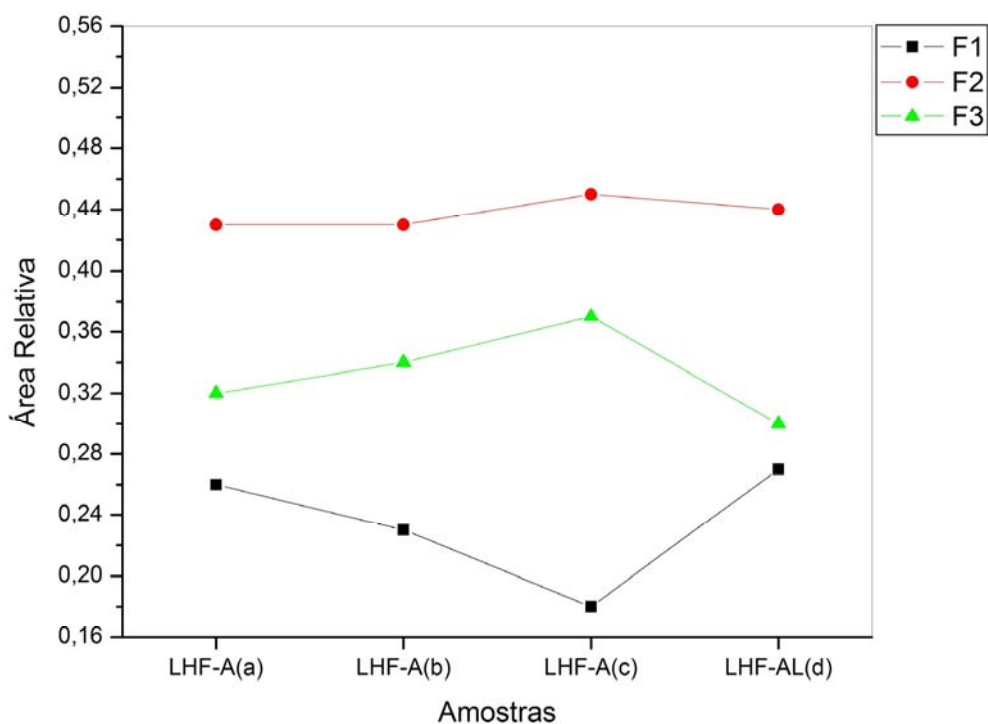


Figura 47: Área relativa das bandas F1, F2 e F3, para as amostras: LHF-A com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito, c) 43 dias, como pó, d) da amostra LHF-AL, sendo o pó do material lavado.

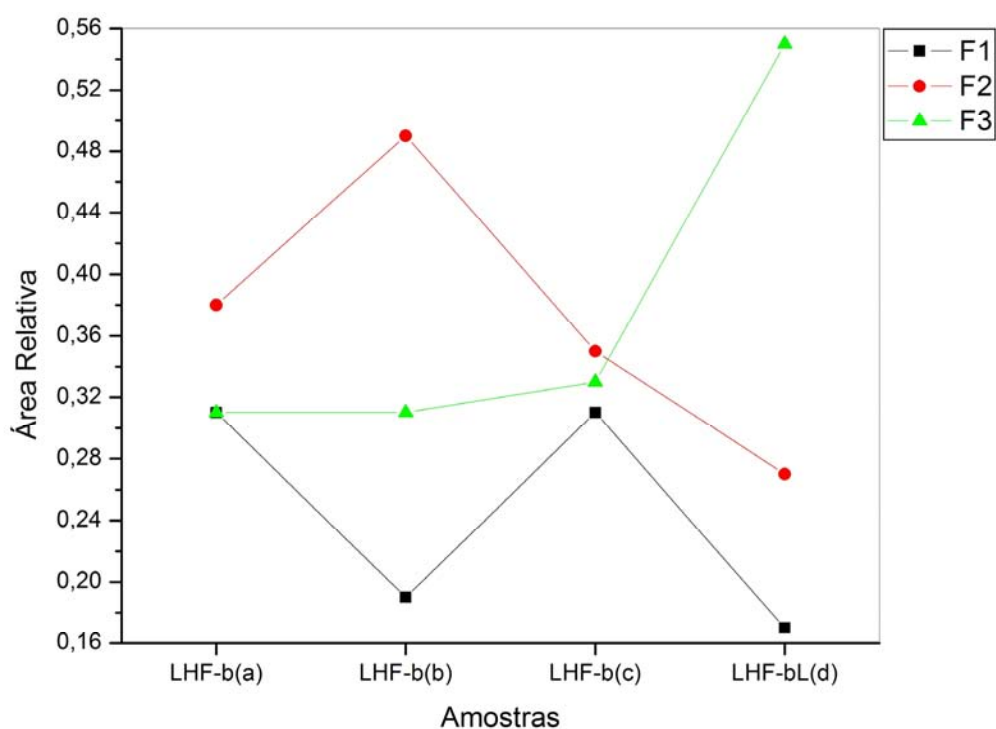


Figura 48: Área relativa das bandas F1, F2 e F3, para as amostras: LHF-b com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito, c) 43 dias, como pó, d) da amostra LHF-bL, sendo o pó do material lavado.

Quando se compararam os valores de fluorescência dos materiais dopados com o corante em solução etanólico, constatou-se que, no caso do corante que se encontra dopado na matriz de sílica, tanto as bandas de fluorescência, como as de excitação, deslocaram para o azul. No entanto, o mesmo não ocorreu com os materiais quimicamente ligados. Quando se compara o máximo de excitação da banda do corante 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol (*N5SiEt*) em solução etanólica (356 nm), com os valores encontrados para os materiais estabilizados contendo os corantes quimicamente ligados na matriz de sílica (LHF-A, LHF-AL, LHF-b e LHF-bL), estes se mostraram praticamente constantes. Fazendo-se a comparação dos mesmos materiais, mas em relação aos comprimentos de onda máximos das bandas de fluorescência, há uma inversão de resultados; isso ocorre porque o máximo da banda de fluorescência do confômero enólico do corante em solução etanólica (*N5SiEt*) encontra-se deslocado para um comprimento de onda menor que o dos corantes quimicamente ligados; enquanto o máximo de fluorescência da banda ceto do mesmo corante etanólico acha-se deslocado para comprimentos de onda maiores que no caso dos corantes quimicamente ligados.

Outro dado a ser analisado nesses xerogéis catalisados com ácido fluorídrico é a influência da maneira como o corante se encontra na matriz, ou seja, depende da forma como o corante se encontra na matriz de sílica gel: disperso ou quimicamente ligado à matriz. Como se pode observar na Figura 49, há um distanciamento entre os três picos de fluorescência F1, F2 e F3; esse distanciamento é maior para os materiais que contêm o corante disperso na matriz (DHF-A e DHF-b), o que faz com que esses materiais apresentem também um maior deslocamento de Stokes em comparação aos xerogéis contendo o corante quimicamente ligado à matriz (LHF-A, LHF-AL, LHF-b e LHF-bL).

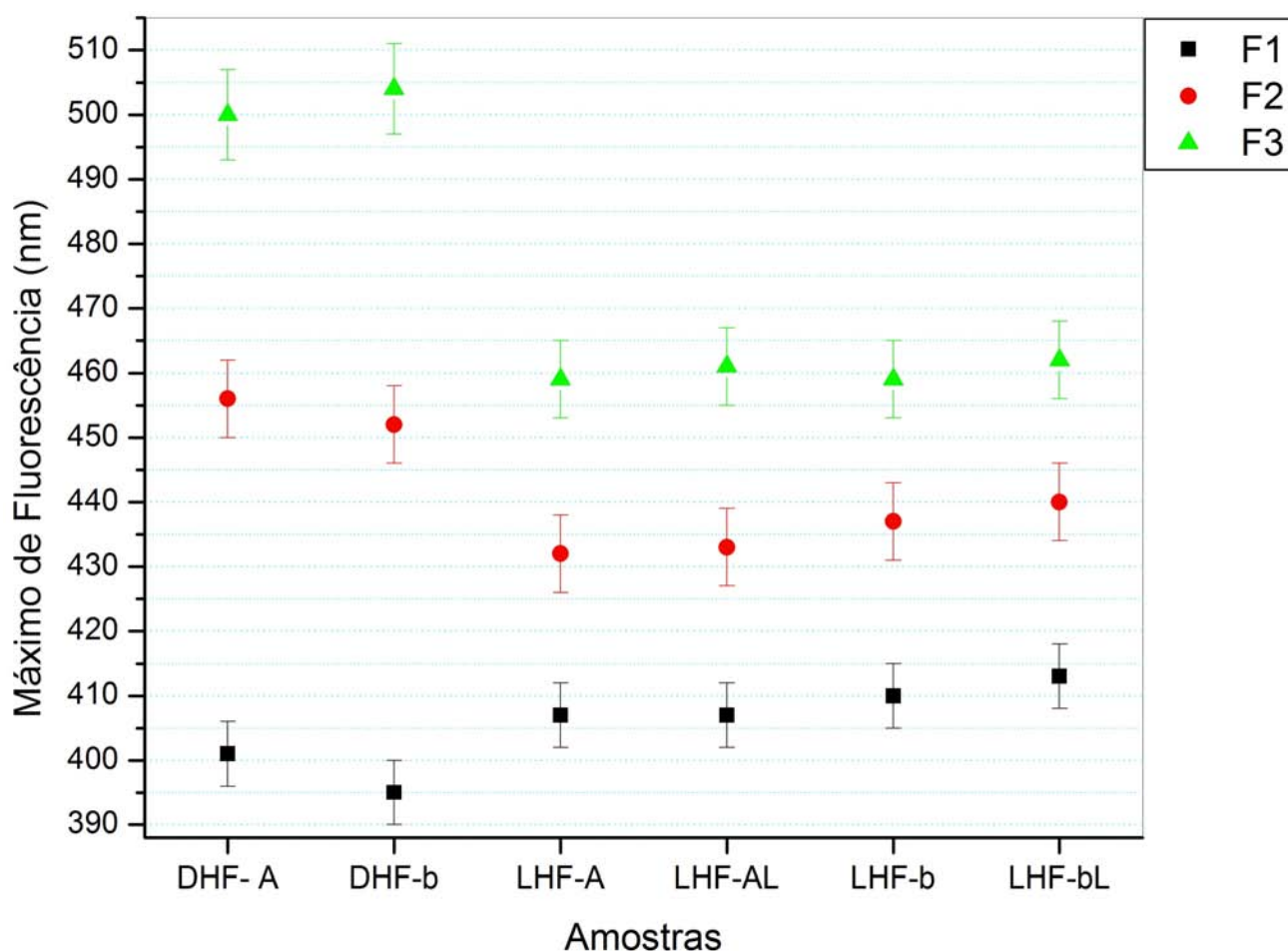


Figura 49: Corantes catalisados com ácido fluorídrico, nas duas concentrações- alta (A) e baixa (b)- e estabilizados na matriz de sílica gel em diferentes formas: dispersos na matriz-dopados (D), ou quimicamente ligados à matriz (L).

Na Figura 50, observa-se que os materiais ligados, em que a reação sol-gel se procedeu com o catalisador NaF ($6 < \text{pH} < 7$), formam monolitos brancos e opacos.



Figura 50: Monolito LNa-b.

Os espectros de fluorescência e as deconvoluções apresentadas nesses materiais, que contêm, o corante quimicamente ligado à matriz de sílica e catalisado com NaF, são mostradas nas Figuras 51 e 52.

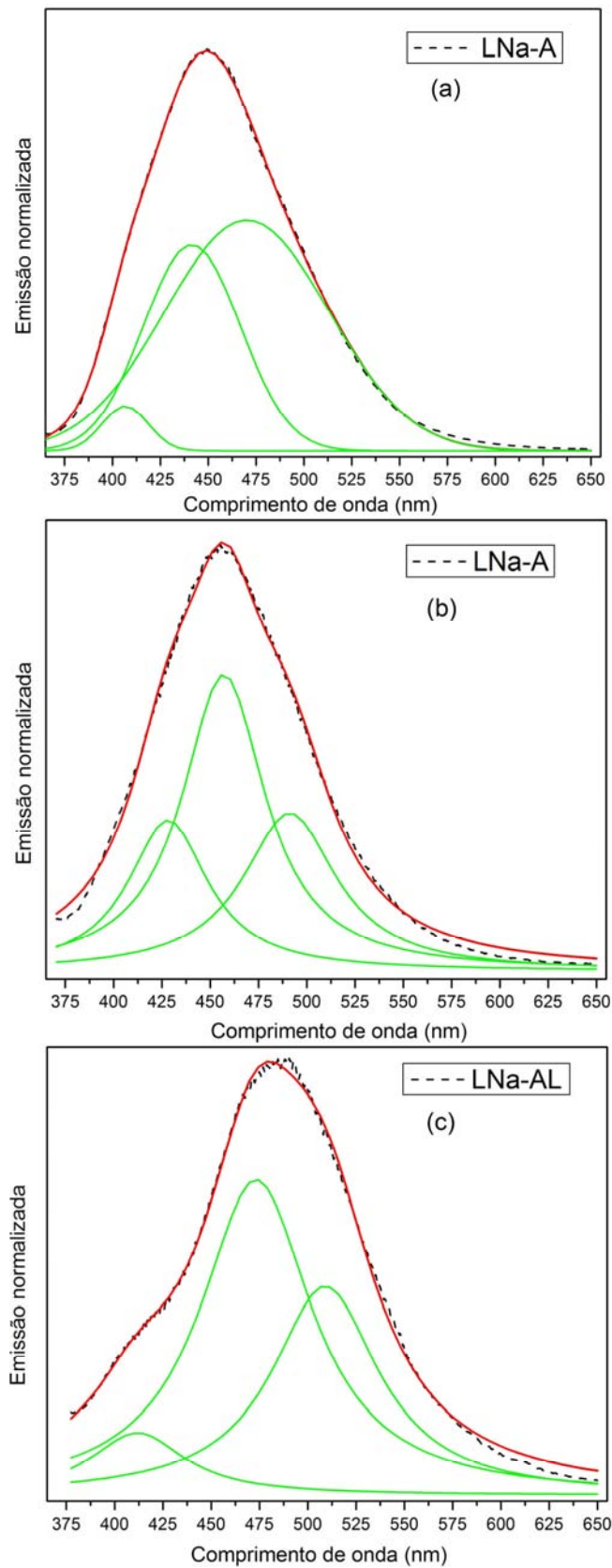


Figura 51: Deconvolução dos espectros de fluorescência das amostras: LNa-A com a) 35 dias, na forma de monolito; b) 63 dias, como pó; e, c) da amostra LNa-AL, sendo essa o pó lavado.

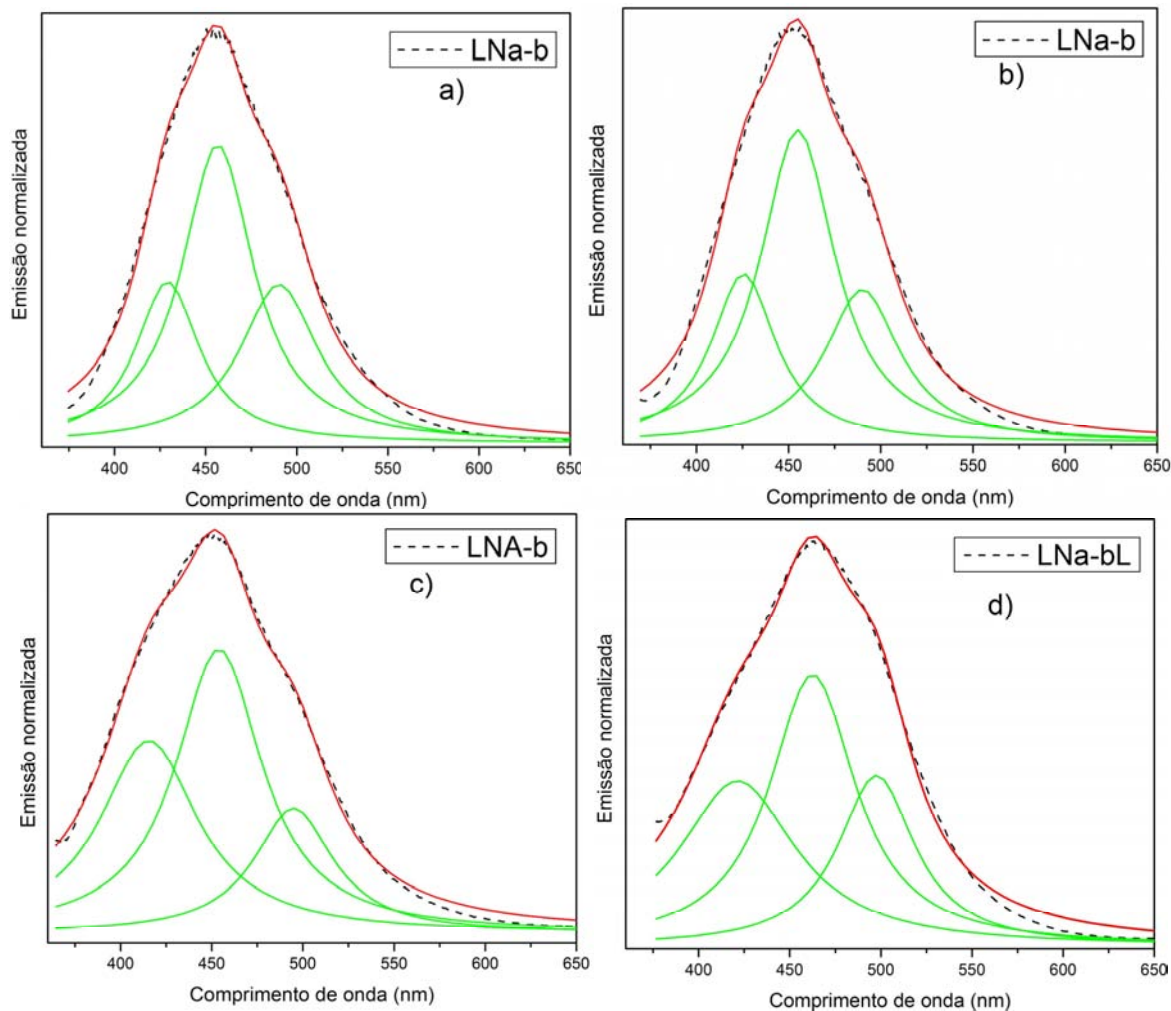


Figura 52: Deconvolução dos espectros de fluorescência das amostras: LNa-b com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito, c) 43 dias, como pó; e, d) da amostra LNa-bL, sendo essa o pó lavado.

Na Tabela XI são apresentados os valores da deconvolução das bandas de fluorescência desses materiais, além dos valores de excitação e do deslocamento de Stokes. Observa-se que para esses materiais nem o seu envelhecimento, nem o processo de lavagem, influenciou os máximos das bandas de excitação, que se mostraram constantes dentro da faixa de incerteza.

Tabela XI: Valores dos comprimentos de onda máximos de emissão e de excitação, das amostras LNa-A e LNa-b, e seus respectivos pós lavados, em diferentes dias e formas, assim como os valores do deslocamento de Stokes.

Amostra	Dias pós-síntese	Forma da amostra	$\lambda_{máx}^{exc}$ (nm)		$\lambda_{máx}^{fluo}$ (nm)			Deslocamento de Stokes		
			Excitação	F1	F2	F3	F1-Exc	F2-Exc	F3-Exc	
LNa-A	35	Monolito	347 (8)	407(5)	441(6)	470(6)	60	95	123	
	63	Pó	335 (8)	428(6)	457(6)	491(6)	93	122	156	
LNa-AL		Pó lavado	332 (8)	412(5)	473(6)	509(7)	80	141	177	
LNa-b	14	Monolito	344 (8)	429(6)	456(6)	490(6)	85	112	146	
	43	Monolito	341 (8)	426(6)	455(6)	490(6)	84	114	149	
	43	Pó	342 (8)	415(5)	454(6)	495(6)	74	112	154	
LNa-bL		Pó lavado	334 (8)	421(5)	464(6)	498(6)	87	130	164	

Nos materiais contendo o corante concentrado houve um deslocamento para o vermelho nas bandas de fluorescência (F1, F2 e F3) com o envelhecimento do material (de monolito para pó), observado de maneira mais clara na Figura 53, aumentando-se o deslocamento de Stokes desse material. Com a lavagem desse material, a excitação se manteve praticamente constante, ao passo que a fluorescência mostrou-se variável, visto que na banda F1 houve uma diminuição do $\lambda_{máx}^{fluo}$, enquanto que nas bandas F2 e F3 esse valor aumentou.

Quando se analisam os materiais obtidos com uma menor concentração do corante, percebe-se que os comprimentos de onda máximos de emissão e de excitação se mostraram constantes com o envelhecimento do material; o mesmo também pode ser observado no material lavado, LNa-bL. É importante notar que, tanto no material com alta concentração de corante, como no de baixa concentração, a lavagem ocasionou um aumento do deslocamento de Stokes para mais de 10 nm.

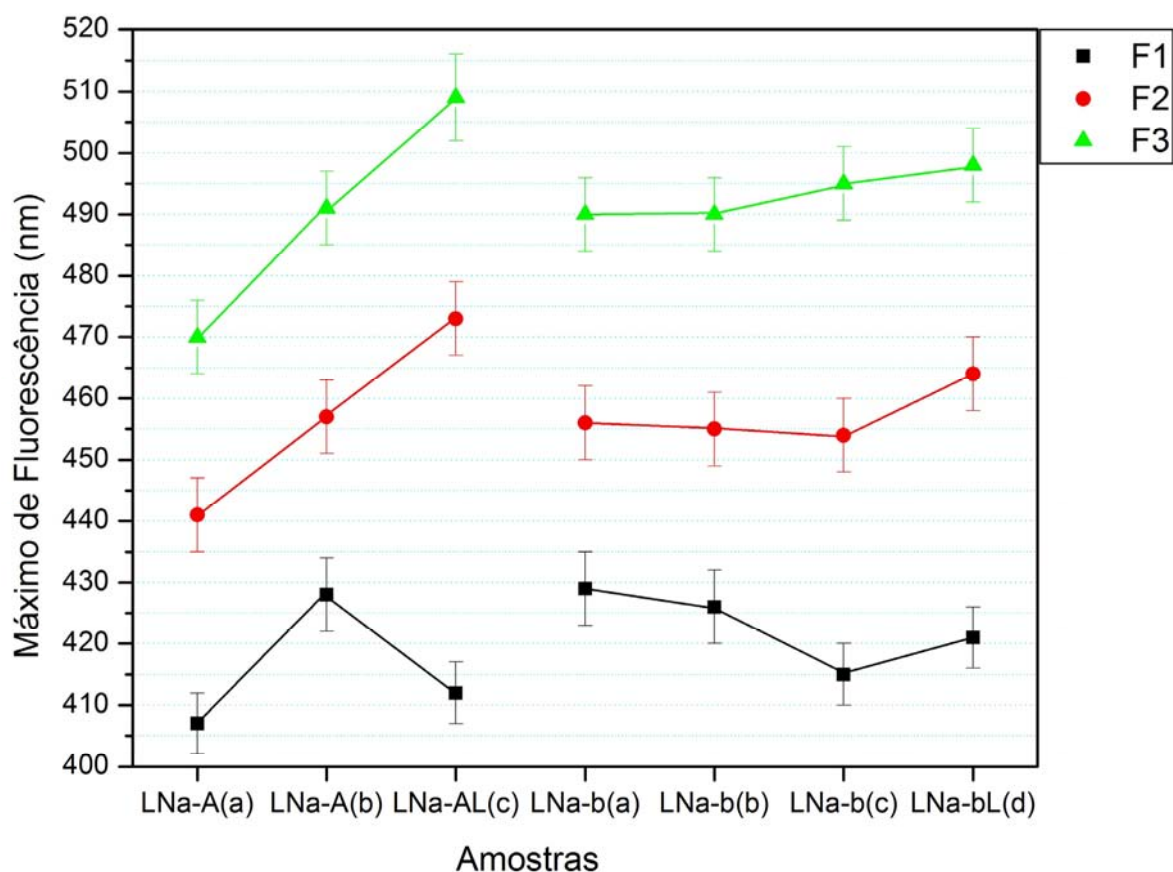


Figura 53: Faixas das fluorescências F1, F2 e F3, para as amostras: LNa-A com a) 35 dias, na forma de monolito; b) 63 dias, como pó; c) da amostra LNa-AL, sendo essa o pó lavado; e, LNa-b com a) 14 dias, na forma de monolito; b) 43 dias, na forma de monolito, c) 43 dias, como pó; d) da amostra LNa-bL, sendo essa o pó lavado.

As áreas relativas apresentadas na Tabela XII mostram que o envelhecimento do material causou um acréscimo da área relativa da banda F1. Além disso, o processo de lavagem ocasionou um aumento da área relativa da banda F3 em ambas as concentrações, sugerindo que, com a lavagem, saem excessos de confômeros não desejados para o TPIEE.

Tabela XII: Área relativa das bandas F1, F2 e F3 das amostras LNa-A, LNa-AL, LNa-b e LNa-bL.

Amostra	Dias	Forma da amostra	F1/área total	F2/área total	F3/área total
LNa-A	35	Monolito	0,03	0,33	0,63
	63	Pó	0,23	0,48	0,29
LNa-AL		Pó lavado	0,09	0,55	0,35
LNa-b	14	Monolito	0,23	0,48	0,29
	43	Monolito	0,24	0,51	0,25
	43	Pó	0,34	0,49	0,17
LNa-bL		Pó lavado	0,33	0,42	0,25

Os máximos de fluorescência das bandas de excitação desses materiais contendo o corante quimicamente ligado e catalisado com NaF, se comparado com o respectivo corante em solução (356 nm), mostram valores de menor comprimento de onda; ao passo que, quando se compara o máximo de fluorescência da banda enol, percebe-se que o corante em solução (389 nm), por sua vez apresentou seu máximo num menor comprimento de onda. A mesma comparação desses materiais, com relação aos máximos de fluorescência da banda ceto, não mostram diferenças nos seus valores máximos de comprimentos de onda. Percebe-se que para essa banda, quando o corante está quimicamente ligado a uma matriz ou quando se encontra em solução (501 nm), o máximo de comprimento de onda da banda ceto mostra-se praticamente constante.

A Figura 54 apresenta os máximos de fluorescência dos materiais secos, em condições ambiente de temperatura e pressão (materiais estabilizados), e catalisados com fluoreto de sódio, contendo o corante: ou disperso na matriz de sílica, ou quimicamente ligado a ela. Diferentemente dos materiais catalisados com ácido fluorídrico, esses materiais não apresentam uma influência clara do efeito do catalisador, visto que os máximos de fluorescência dos materiais contendo o corante quimicamente ligado à matriz de sílica variaram significativamente.

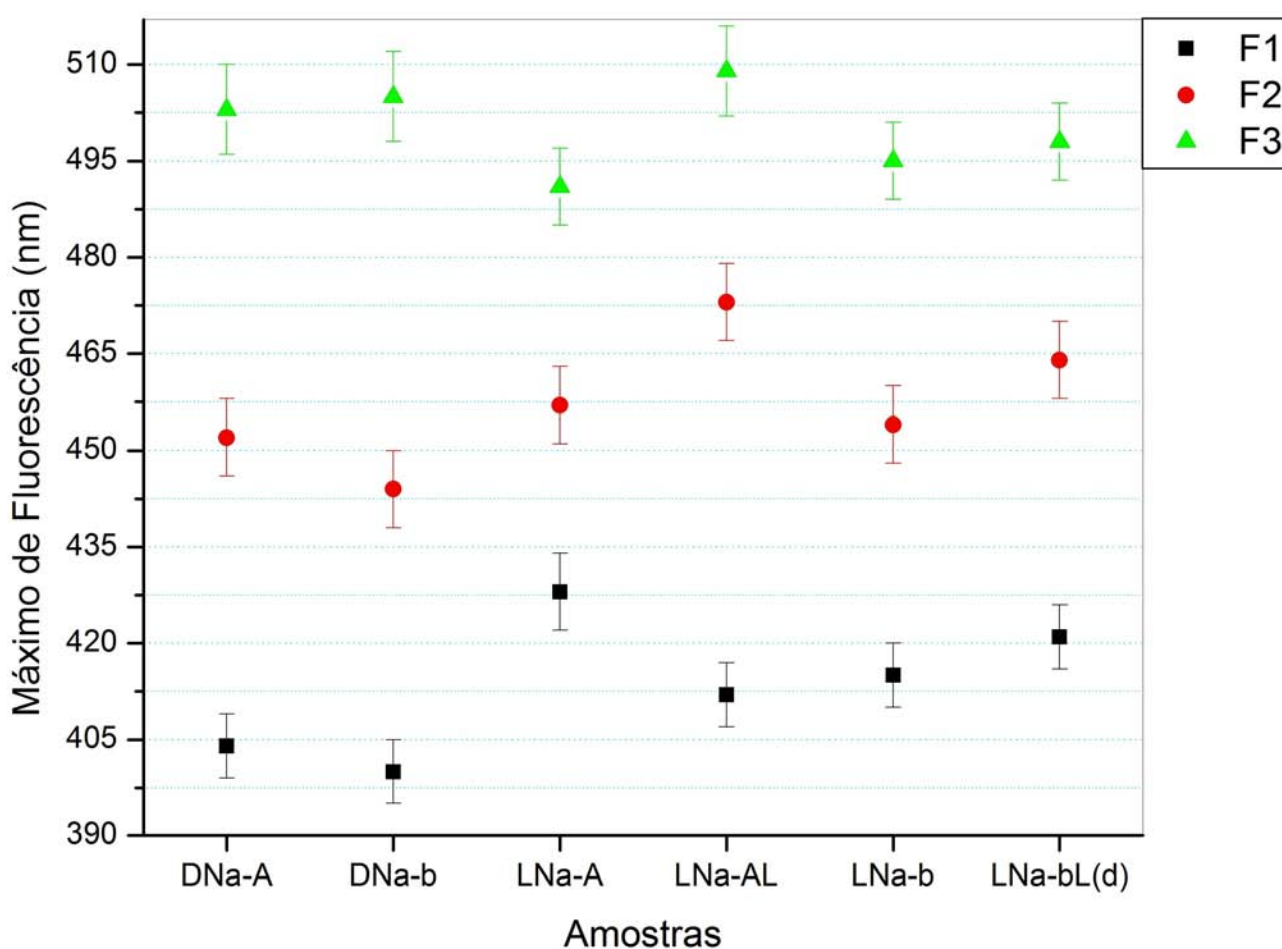


Figura 54: Corantes catalisados com fluoreto de sódio, nas duas concentrações- alta (A) e baixa (b)- e estabilizados na matriz de sílica gel em diferentes formas: dispersos na matriz (D), ou quimicamente ligados à matriz (L).

Nas amostras contendo o corante quimicamente ligado, que foram sintetizadas em meio quase neutro ($5 < \text{pH} < 7$), com hidróxido de amônio (NH_4OH) e ácido fluorídrico (HF), ocorreu a formação de um precipitado no momento da síntese, da mesma forma como sucedera para os materiais contendo o corante dopado e catalisados nessas mesmas condições, impossibilitando novamente a formação de um monolito. Mesmo assim, analisaram-se esses materiais, como pode ser observado na Figura 55, que mostra as deconvoluções dos espectros de fluorescência desses materiais.

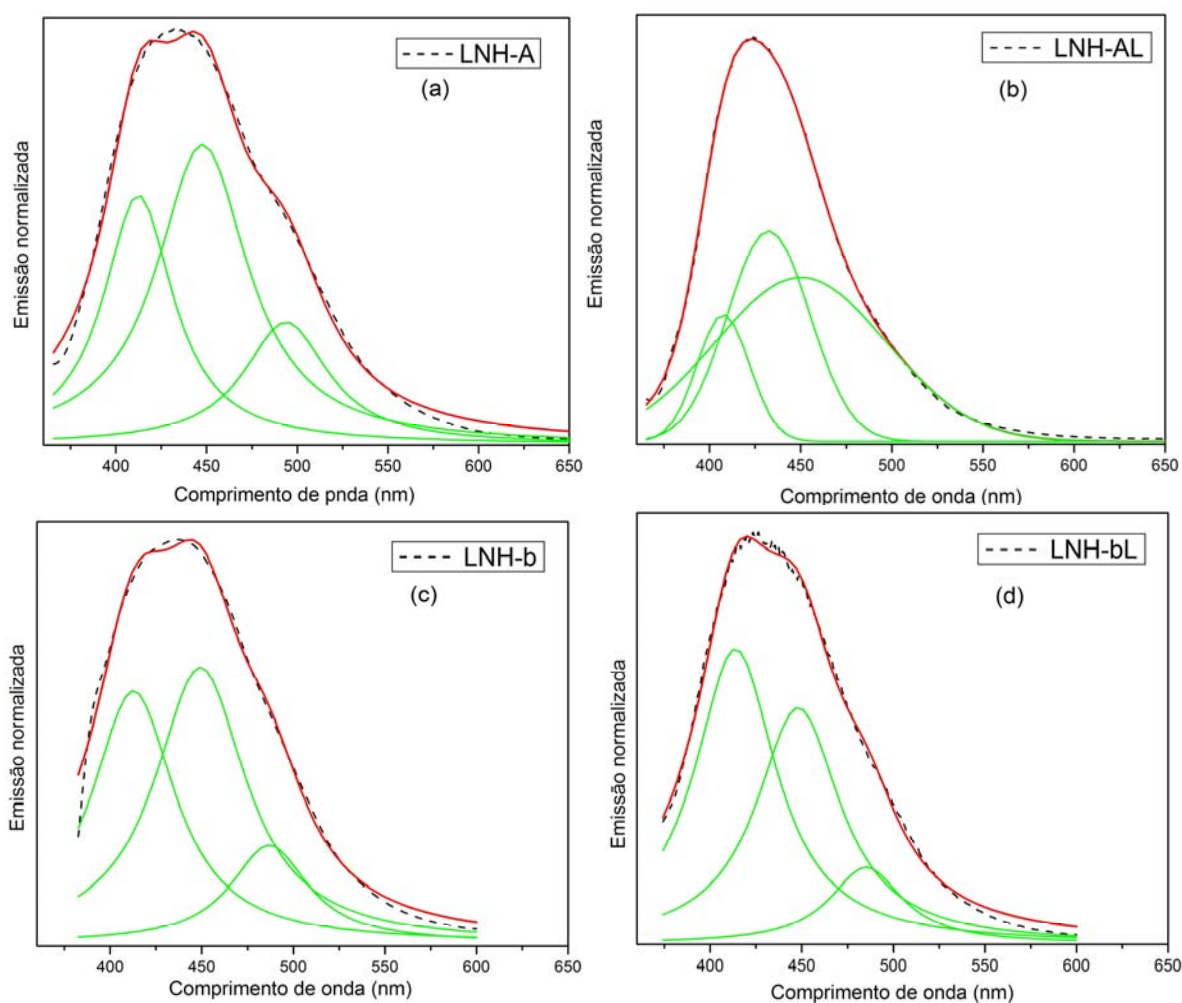


Figura 55: Deconvolução dos espectros de fluorescência das amostras a) LNH-A, com 43 dias; b) LNH-AL, material lavado; c) LNH-b, com 59 dias; d) LNH-bL, material lavado.

Na Tabela XIII são apresentados os valores da deconvolução das bandas de fluorescência desses materiais, assim como o máximo de excitação desses materiais. Percebe-se que os máximos de excitação permaneceram constantes, não sendo influenciados pela concentração do corante, nem tampouco pelo processo de lavagem.

Tabela XIII: Valores dos comprimentos de onda máximos de emissão e de excitação, das amostras LNH-A e LNH-b, e seus respectivos pós lavados, assim como os valores do deslocamento de Stokes.

Amostra	Dias pós-síntese	Forma da amostra	$\lambda_{máx}^{exc}$ (nm)	$\lambda_{máx}^{fluo}$ (nm)			Deslocamento de Stokes		
			Excitação	F1	F2	F3	F1-Exc	F2-Exc	F3-Exc
LNH-A	43	Pó	349 (8)	412(5)	448(6)	494(6)	64	99	145
LNH-AL		Pó lavado	345 (8)	408(5)	432(6)	450(6)	63	88	105
LNH-b	59	Pó	340 (8)	413(6)	449(6)	487(6)	73	110	147
LNHbL		Pó lavado	340 (8)	414(5)	448(6)	485(6)	74	108	145

Percebe-se que, dentro da faixa de incerteza (Figura 56), os máximos de fluorescência desses materiais se mostraram praticamente constantes, somente a lavagem do material, contendo o corante em alta concentração, causou um deslocamento para o azul dos máximos de fluorescência.

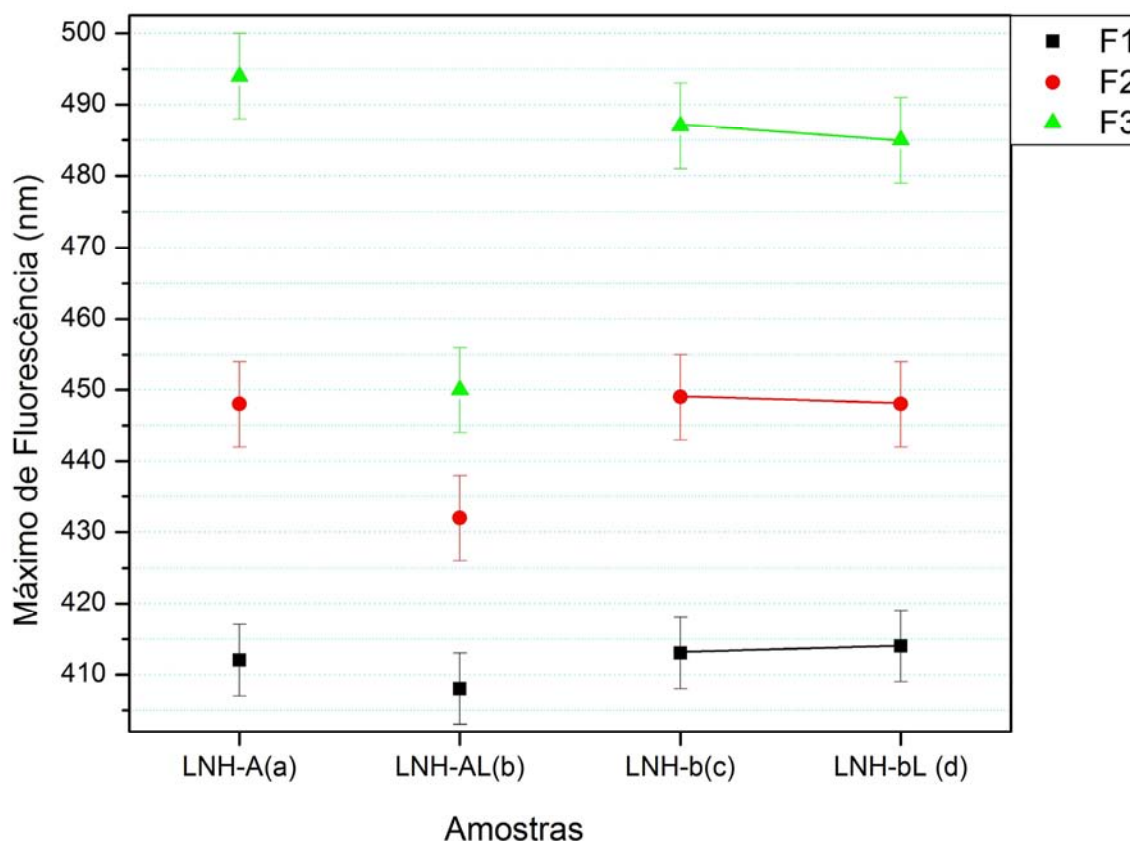


Figura 56: Faixas das fluorescências F1, F2 e F3, para as amostras a) LNH-A, com 43 dias; b) LNH-AL, material lavado; c) LNH-b, com 59 dias; d) LNH-bL, material lavado.

As áreas relativas desses materiais são apresentadas na Tabela XIV, com valores muito discrepantes.

Tabela XIV: Área relativa das bandas F1, F2 e F3 das amostras LNH-A, LNH-AL, LNH-b e LNH-bL.

Amostra	Dias	Forma da amostra	F1/área total	F2/área total	F3/área total
LNH-A	43	Pó	0,32	0,50	0,19
LNH-AL		Pó lavado	0,13	0,33	0,54
LNH-b	59	Pó	0,39	0,47	0,14
LNHbL		Pó lavado	0,49	0,40	0,11

Diferentemente do observado em relação aos materiais contendo o corante dopado na matriz de sílica gel, há uma influência nos comprimentos de onda máximos de fluorescência do catalisador utilizado no preparo desses xerogéis que possuem o corante quimicamente ligado à matriz, como pode ser observado na Figura 57. Neste caso, o preparo dos géis em meio menos ácido, usando-se como catalisador o NaF ou o NH₄F, apresenta materiais com o máximo de fluorescência F3 deslocado para o vermelho, se comparado com a banda F3 dos materiais catalisados com HF. Por conseguinte, a banda de fluorescência F3 dos materiais LHF-A e LHF-b está na mesma faixa de comprimento de onda da banda de fluorescência F2 dos materiais LNa-A, LNa-b, LHF-A e LHF-b, o que faz com que esses materiais, catalisados com ácido fluorídrico, apresentem o menor deslocamento de Stokes em materiais que contêm o corante quimicamente ligado à matriz de sílica.

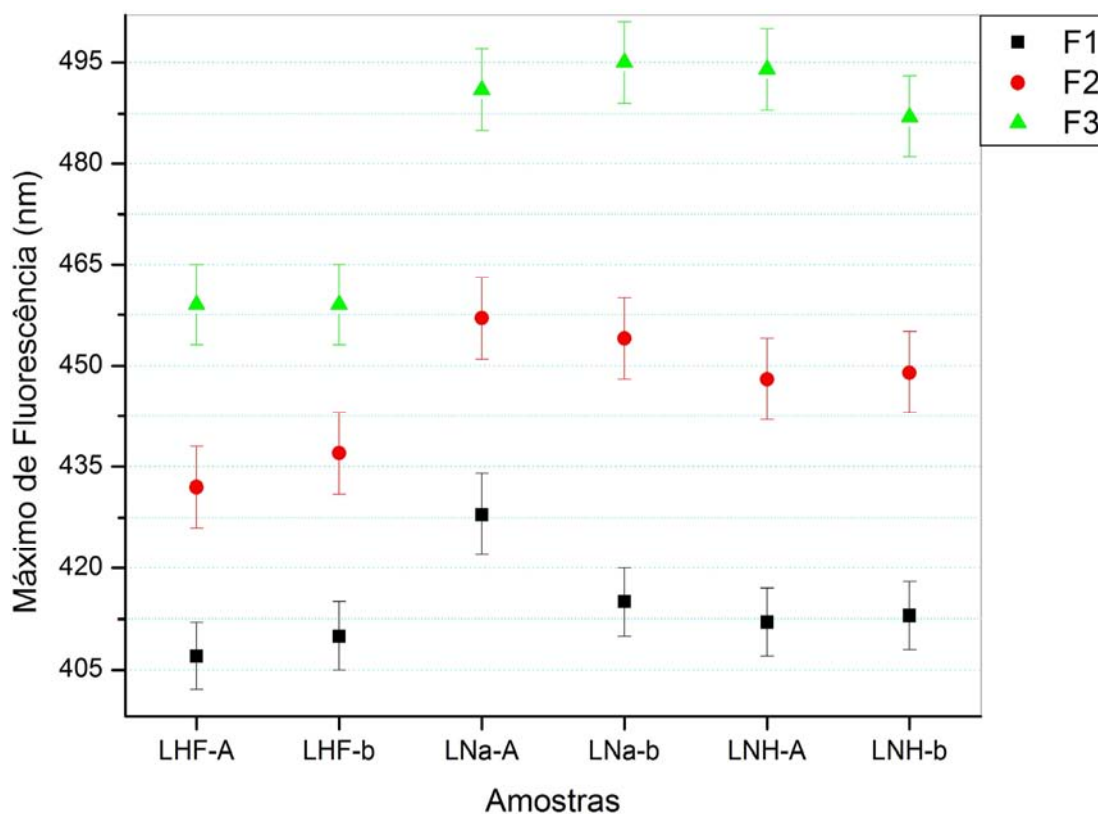


Figura 57: Corantes nas duas concentrações- alta (A) e baixa (b), quimicamente ligados à matriz (L); e, catalisado HF, NaF ou NH₄F.

5.1.4 Materiais pressionados

Baseados nos resultados de fluorescência e aspecto dos materiais obtidos, optou-se por processar a altas pressões somente as amostras que se apresentaram translúcidas e visualmente homogêneas, ou seja, somente as amostras que foram catalisadas com ácido fluorídrico (HF). Novamente vale ressaltar que esses materiais que sofreram o processo de compactação se referem ao pó na sua forma estável; da mesma maneira, as comparações de seus espectros de fluorescência também serão feitas sempre com o pó já na forma estabilizada.

Nas Figuras 58 e 59 confrontam-se os espectros de emissão e de excitação das amostras contendo os corantes dopados na matriz de sílica que foram processadas sob alta pressão, assim como os espectros dos respectivos pós que deram origem a esses compactos.

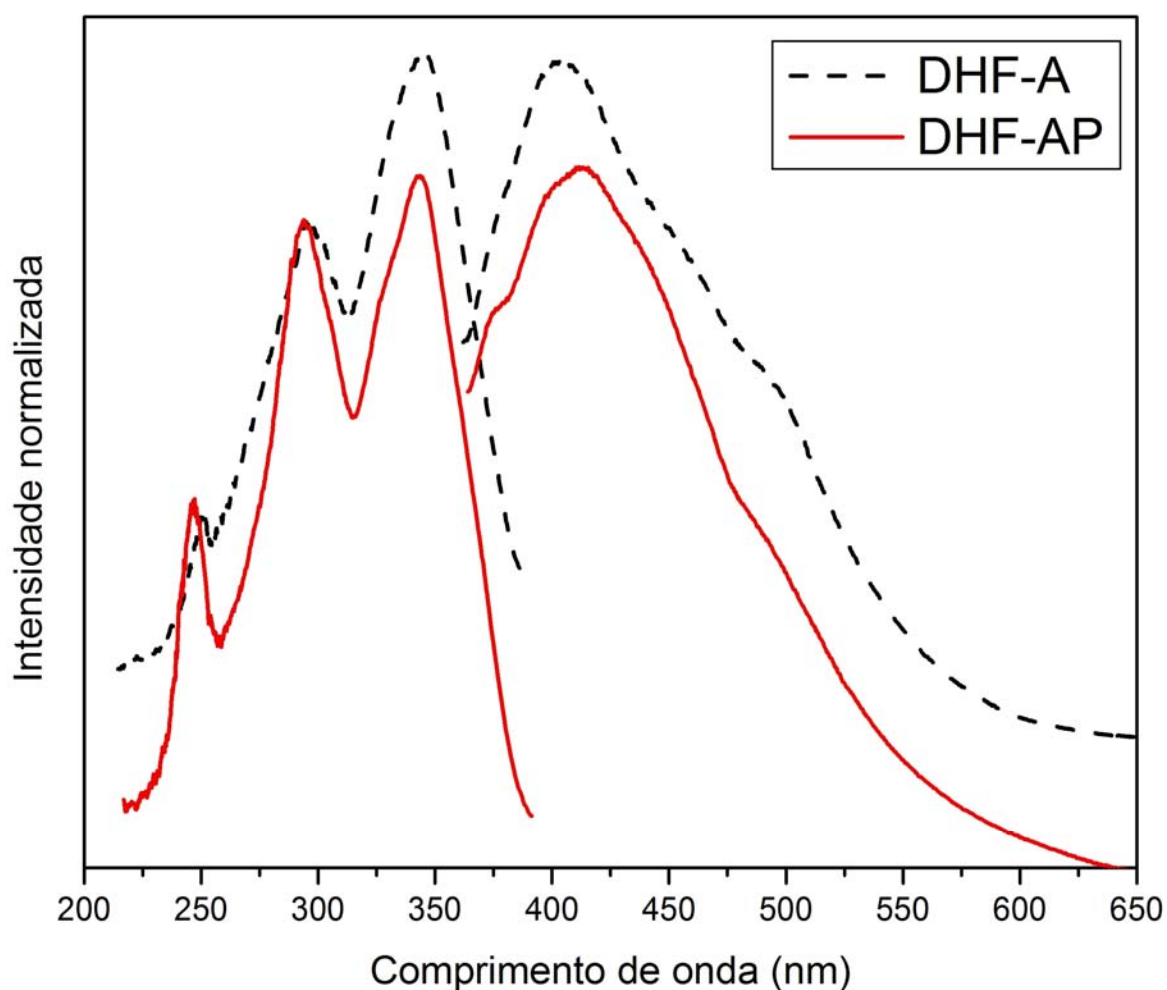


Figura 58: Espectros de excitação e emissão do corante disperso em alta concentração na forma de pó (DHF-A) e seu respectivo compacto (DHF-AP).

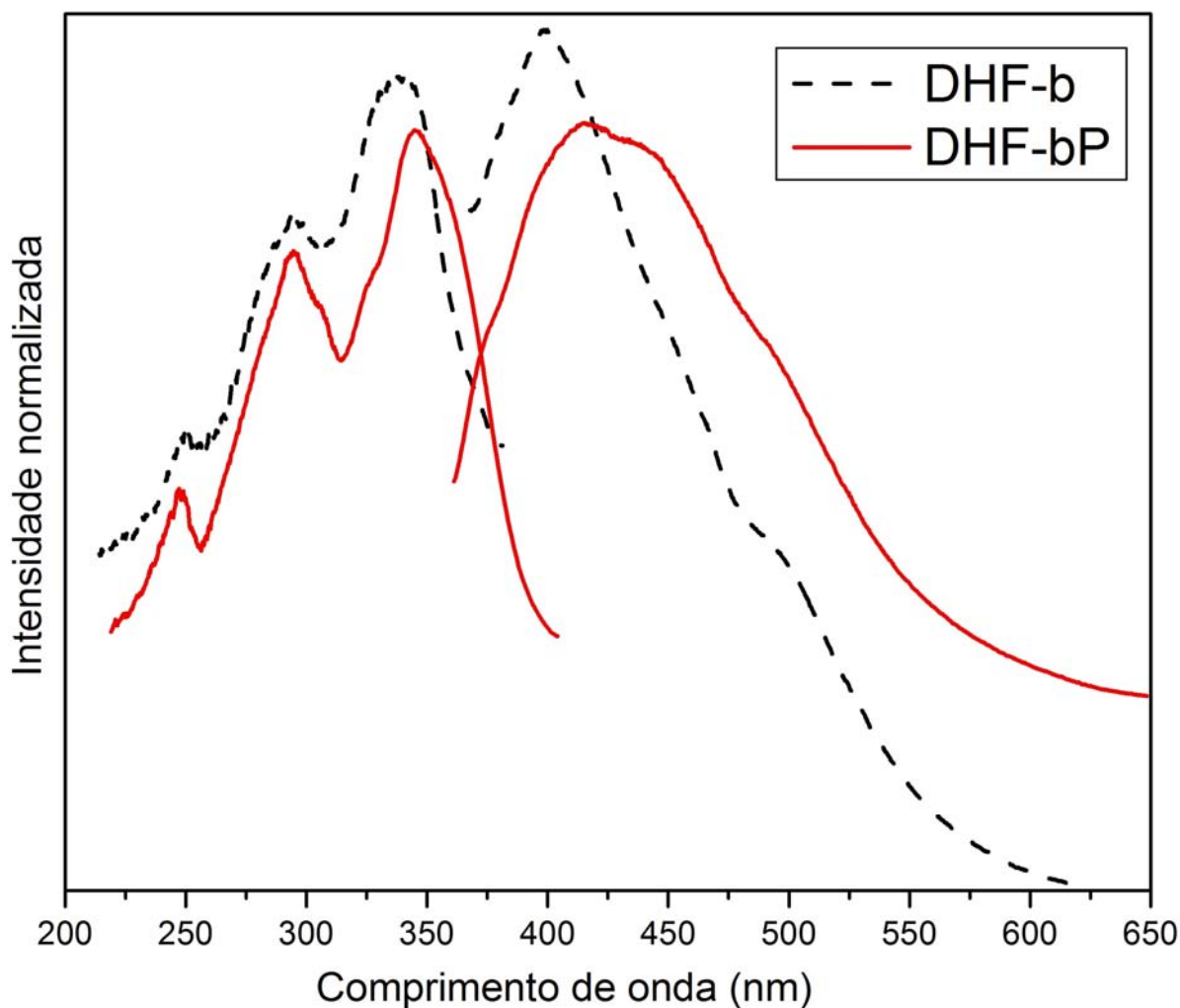


Figura 59: Espectros de excitação e emissão do corante disperso em baixa concentração na forma de pó (DHF-b) e seu respectivo compacto (DHF-bP).

Nos materiais contendo o corante em alta concentração, Figura 58, as formas de ambas as bandas, de excitação e de emissão, se mostram similares, se comparado o material compactado a altas pressões e o pó não compactado. Para os materiais contendo o corante em menor concentração, Figura 59, as formas das bandas do espectro de excitação também se mostraram similares, comparando-se o pó com seu respectivo compacto; entretanto, a banda de emissão apresenta-se mais alargada para o material compactado em relação ao seu respectivo pó. Pelos espectros observados também se pode perceber um leve deslocamento para o vermelho nesses materiais compactados; contudo, para melhor entendimento dos espectros desses compactos efetuou-se também a deconvolução das bandas de emissão desses compactos, como pode ser observado nas Figuras 60 e 61.

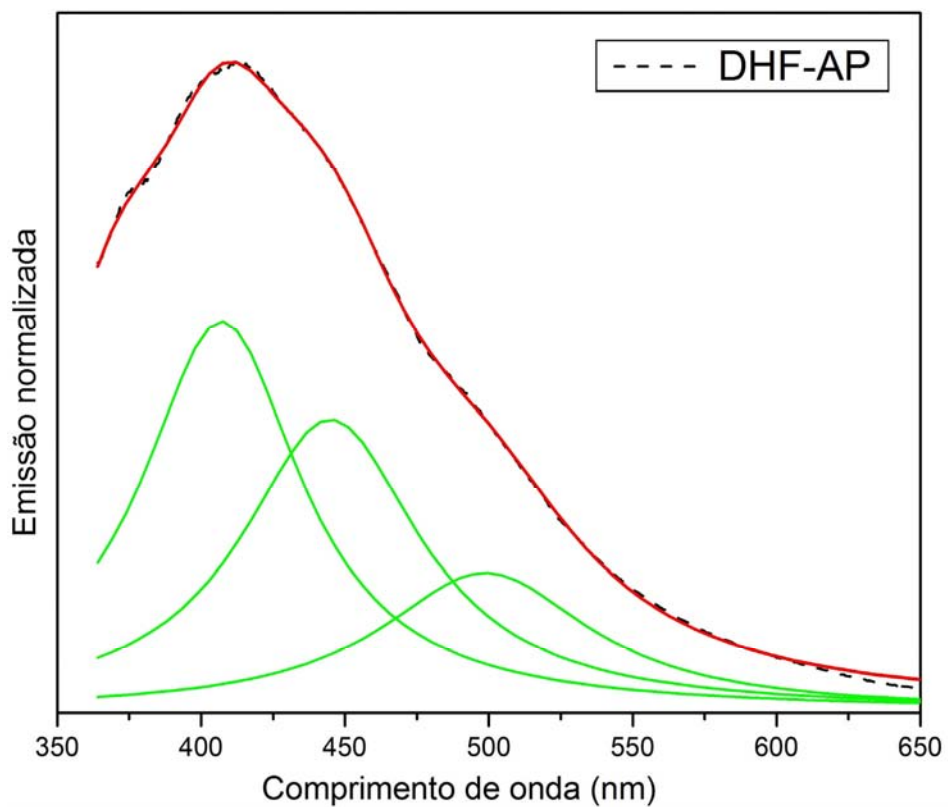


Figura 60: Deconvolução do espectro de fluorescência da amostra pressionada DHF-AP.

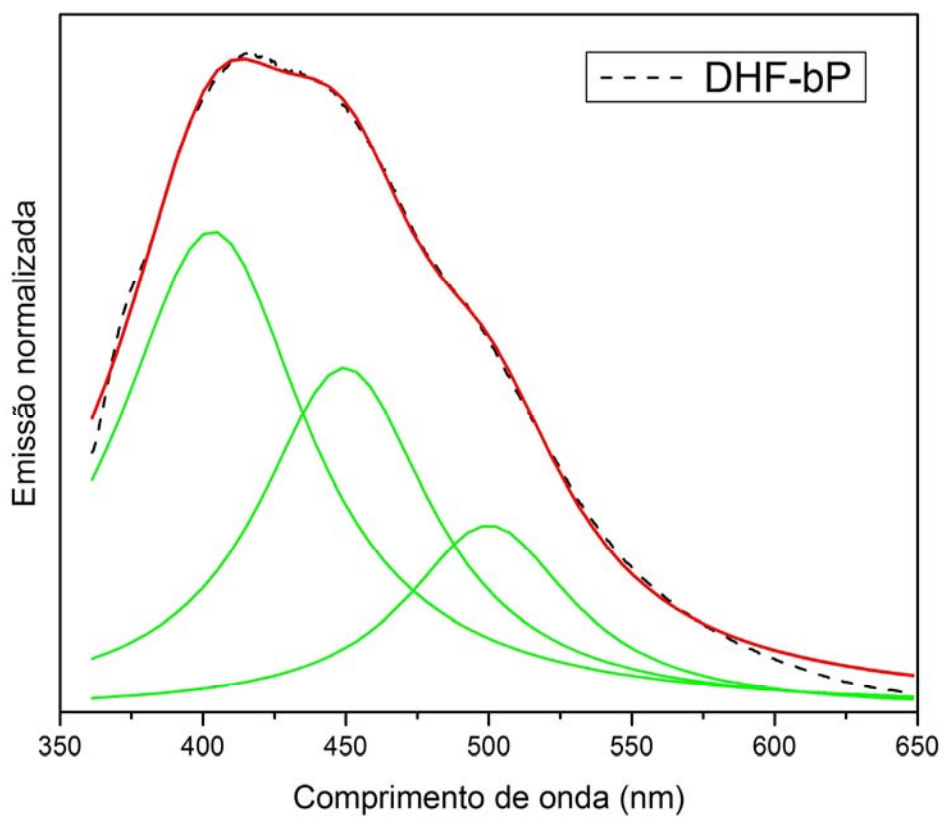


Figura 61: Deconvolução do espectro de fluorescência da amostra pressionada DHF-bP.

Observa-se novamente a presença de três bandas de emissão para esses materiais. A Tabela XV apresenta os valores dos comprimentos de onda máximos de emissão e de excitação, assim como os valores do deslocamento de Stokes. Dentro da faixa de incerteza dos valores obtidos, a compactação não causou um deslocamento desses máximos de excitação e emissão (melhor representado na Figura 62). Por conseguinte, não se observa nenhuma alteração nos máximos de deslocamento de Stokes para os materiais pressionados, em relação aos seus respectivos pós.

Tabela XV: Valores dos comprimentos de onda máximos de emissão e de excitação, das amostras DHF-A, DHF-AP, DHF-b e DHF-bP, assim como os valores do deslocamento de Stokes.

Amostra	Forma da amostra	$\lambda_{m\acute{a}x}^{exc}$ (nm)	$\lambda_{m\acute{a}x}^{fluo}$ (nm)			Deslocamento de Stokes		
			Excitação	F1	F2	F3	F1-Exc	F2-Exc
DHF-A	Pó	344 (8)	401(5)	456(5)	500(7)	56	112	156
DHF-AP	Pressionado	343 (8)	407(5)	445(5)	499(6)	64	102	156
DHF-b	Pó	337 (8)	395(5)	452(5)	504(7)	58	115	167
DHF-bP	Pressionado	345 (8)	403(5)	450(5)	497(6)	58	105	152

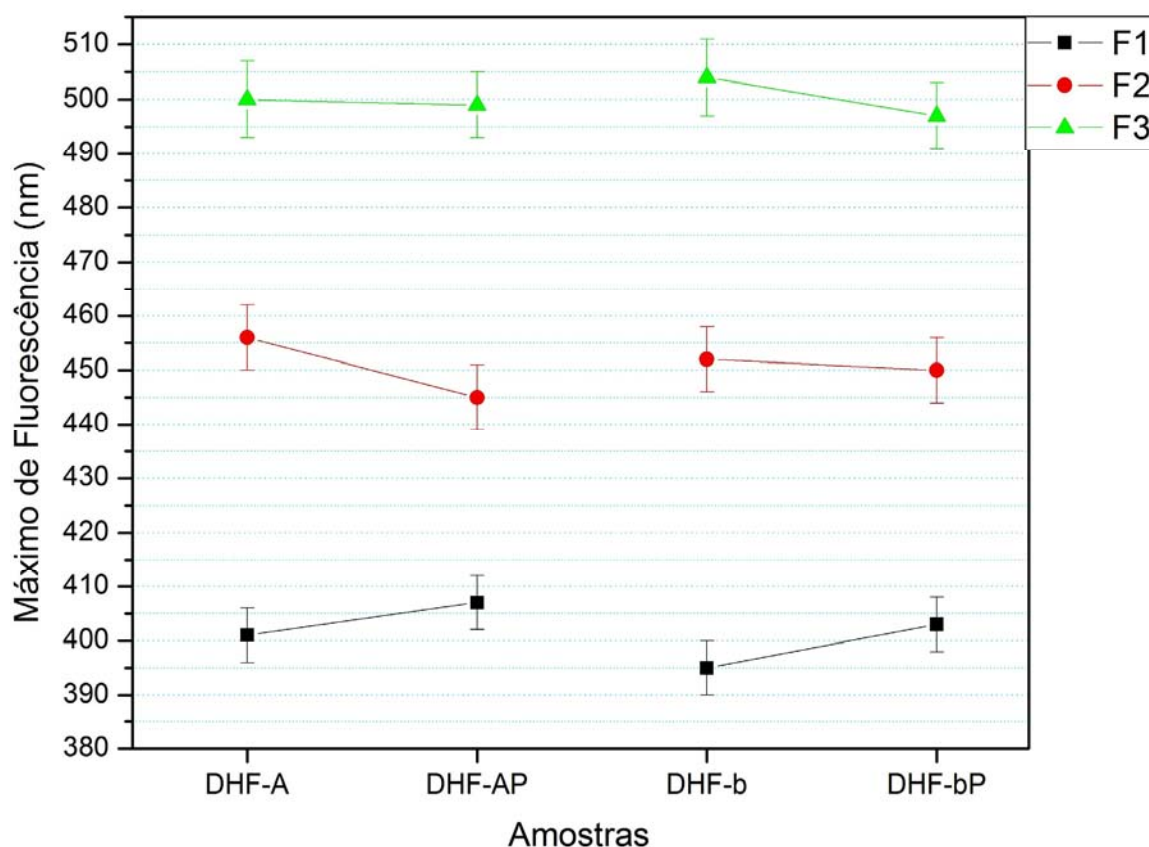


Figura 62: Faixas das fluorescências F1, F2 e F3, para as amostras DHF-A, DHF-AP, DHF-b e DHF-bP.

Para os materiais contendo o corante quimicamente ligado na matriz de sílica as formas de ambas as bandas, de excitação e de emissão, se mostram similares se comparado o material compactado à altas pressões e o pó não compactado. Percebe-se também, num primeiro momento, um deslocamento para o vermelho dos materiais pressionados em relação aos seus respectivos pós de origem, Figuras 63 a 65, tanto para as bandas de emissão como também para as bandas de excitação.

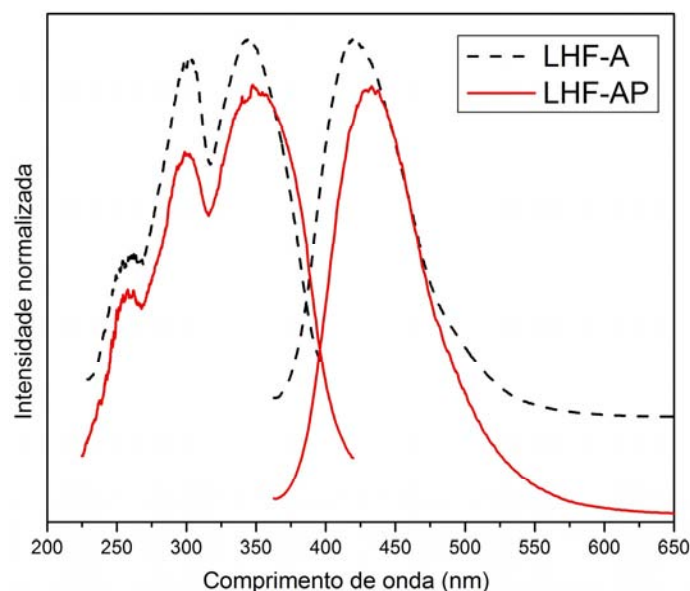


Figura 63: Espectros de excitação e emissão do corante quimicamente ligado LHF-A e seu respectivo compacto (LHF-AP).

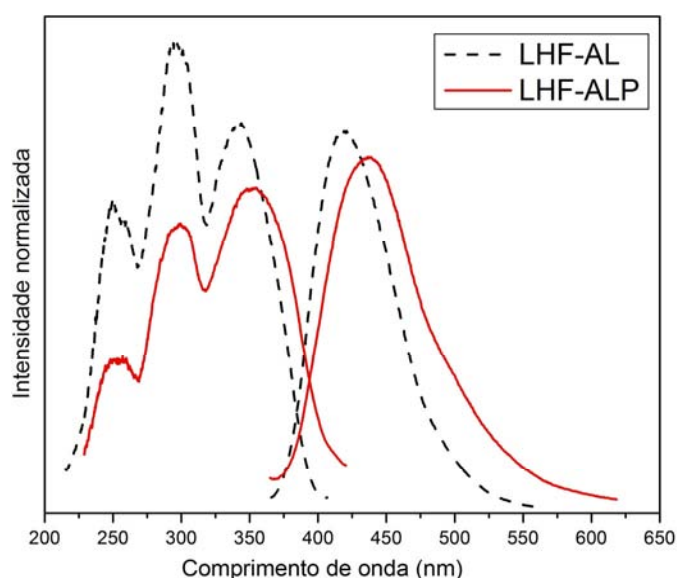


Figura 64: Espectros de excitação e emissão do corante quimicamente ligado e lavado LHF-AL e seu respectivo compacto (LHF-ALP).

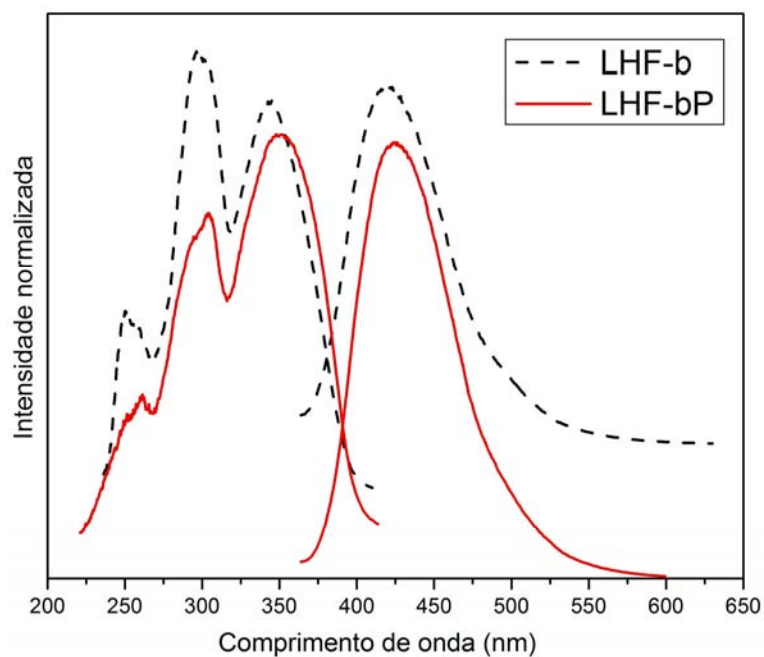


Figura 65: Espectros de excitação e emissão do corante quimicamente ligado LHF-b e seu respectivo compacto (LHF-bP).

Contudo, da mesma forma que se tem trabalhado com as demais bandas de fluorescência obtidas, calculou-se a deconvolução dessas bandas de fluorescência dos materiais compactados, como se pode observar nas Figuras 66 a 68.

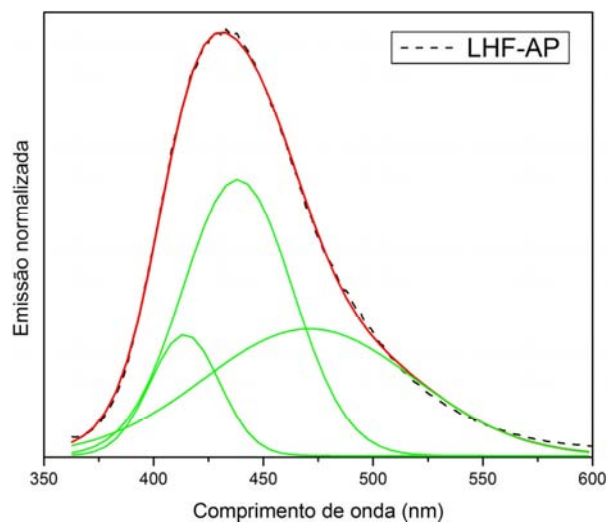


Figura 66: Deconvolução do espectro de fluorescência da amostra pressionada LHF-AP.

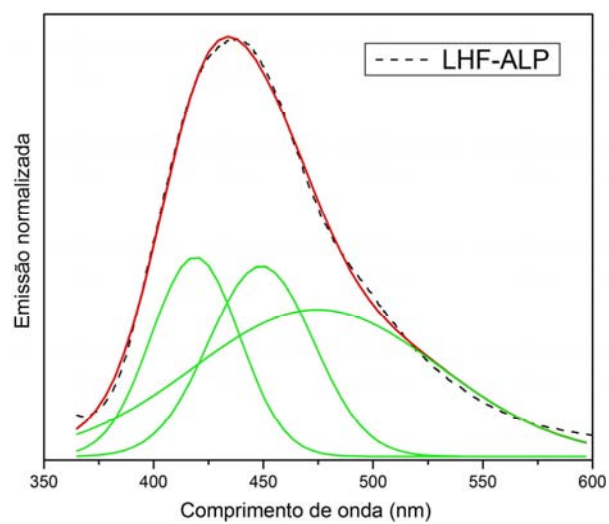


Figura 67: Deconvolução do espectro de fluorescência da amostra pressionada LHF-ALP.

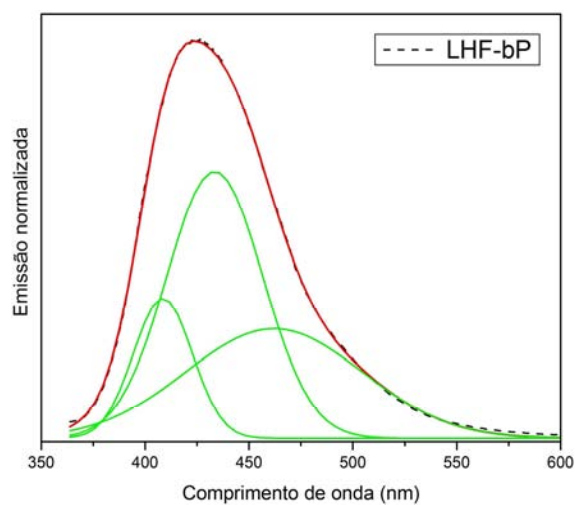


Figura 68: Deconvolução do espectro de fluorescência da amostra pressionada LHF-bP.

Os resultados das deconvoluções dessas bandas, assim como as deconvoluções das bandas dos pós de origem já apresentados anteriormente, são apresentados na Tabela XVI. Na mesma Tabela encontram-se os valores dos máximos de excitação e os valores encontrados de deslocamento de Stokes desses materiais.

Tabela XVI: Valores dos comprimentos de onda máximos de emissão e de excitação, das amostras LHF-A, LHF-AP, LHF-AL, LHF-ALP, LHF-b e LHF-bP, assim como os valores do deslocamento de Stokes.

Amostra	Forma da amostra	$\lambda_{máx}^{exc}$ (nm)	$\lambda_{máx}^{fluo}$ (nm)			Deslocamento de Stokes		
		Excitação	F1	F2	F3	F1-Exc	F2-Exc	F3-Exc
LHF-A	Pó	346 (8)	407(5)	432(6)	459(6)	61	86	113
LHF-AP	Pressionado	348 (8)	414(5)	438(6)	471(6)	66	90	123
LHF-AL	Pó lavado	342 (8)	407(5)	433(6)	461(6)	65	91	119
LHF-ALP	Pressionado	355 (8)	419(5)	449(6)	475(6)	64	94	120
LHF-b	Pó	345 (8)	410(5)	437(6)	459(6)	66	92	114
LHF-bP	Pressionado	348 (8)	409(5)	434(6)	462(6)	61	86	114

Os resultados mostram que novamente a técnica de altas pressões não alterou, dentro da faixa de incerteza, os máximos das bandas de excitação desses materiais. O mesmo pode-se observar nas bandas de emissão dos materiais LHF-A, LHF-b e seus respectivos materiais compactados (LHF-AP e LHF-bP), onde também não há nenhuma alteração significativa no deslocamento dessas bandas de emissão. Entretanto, o mesmo não ocorre com o material contendo o corante quimicamente ligado que sofreu o processo de lavagem, como pode ser observado na Figura 69. Nesse caso, para o material pressionado, LHF-ALP, as bandas de fluorescência, F1, F2 e F3, encontram-se deslocadas para o vermelho, se comparadas com as bandas de origem do material em pó lavado (LHF-AL). Esse deslocamento para o vermelho pode ser atribuído ao aumento da conjugação π do sistema, causado pelo processamento sob altas pressões, que fecha os poros da estrutura de sílica, onde estão contidas as moléculas dos corantes. Observa-se também, nos espectros desses materiais, uma diminuição na intensidade da banda F2 no material pressionado LHF-ALP, se comparada com a intensidade das bandas F2 dos demais materiais pressionados, contendo o corante quimicamente ligado, mas não lavados. É importante perceber que para os materiais contendo o corante em alta concentração e quimicamente ligado à matriz (LHF-A e LHF-AL) não se observou qualquer diferença nas intensidades das bandas de fluorescência com a lavagem do material. Portanto, pode-se

concluir que o processamento a altas pressões está influenciando o confômero responsável pela fluorescência da banda F2.

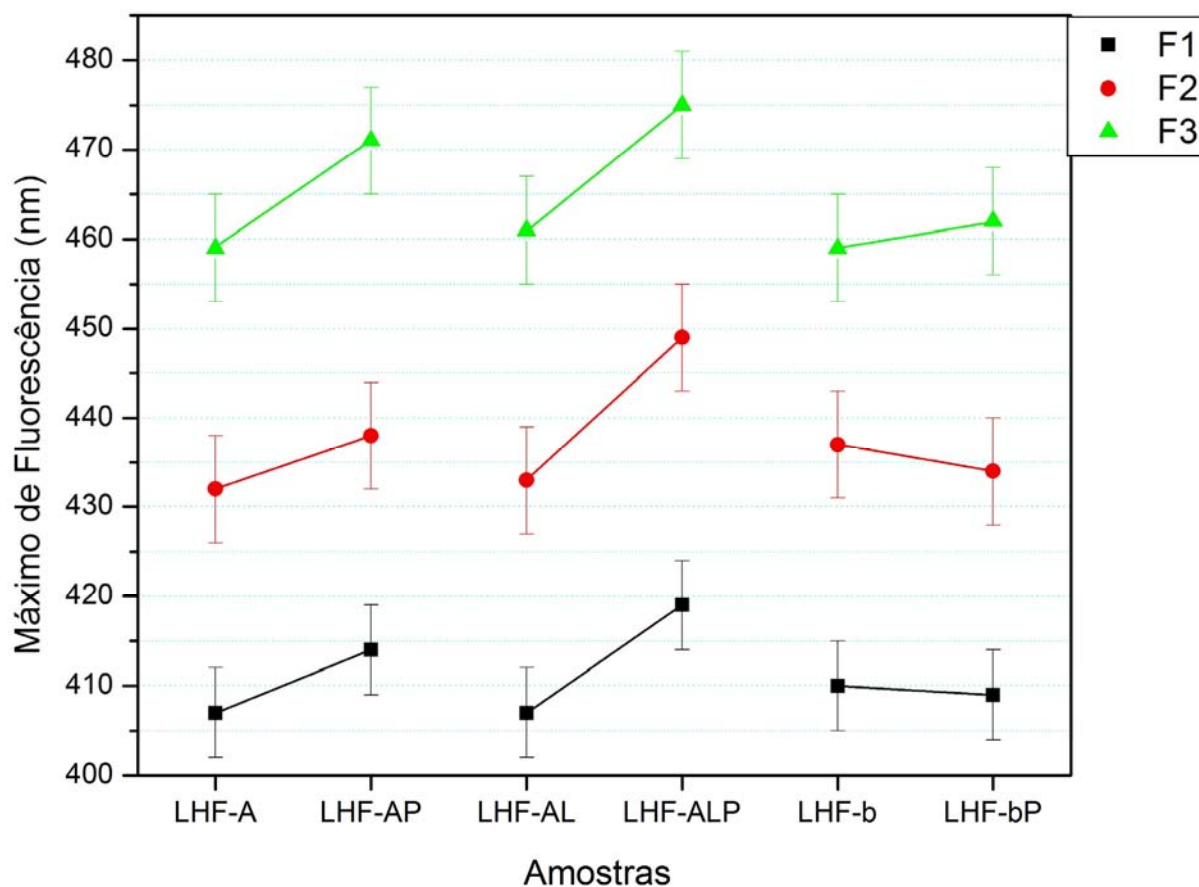


Figura 69: Faixas das fluorescências F1, F2 e F3, para as amostras LHF-A, LHF-AP, LHF-AL, LHF-ALP, LHF-b e LHF-bP.

5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Nas curvas termogravimétricas de compostos híbridos à base de sílica, duas faixas de temperaturas são importantes de serem observadas. Na primeira faixa, que ocorre a partir da temperatura inicial da análise termogravimétrica até 150°C, acontece a dessorção da água do xerogel. Na faixa de temperatura de 150 a 600°C constata-se, nos xerogéis, a perda dos grupos hidroxilas que estão unidos por ligações de hidrogênio; além disso, nessa faixa de temperatura, toda matéria orgânica também será eliminada. Numa temperatura maior que 600°C continua ocorrendo uma perda de hidroxilas nos grupos silanóis, o que segue acontecendo até o final da análise. Esses silanóis livres só seriam eliminados a temperaturas elevadas de até 1000°C.

A Figura 70 mostra as curvas termogravimétricas obtidas para os dois corantes puros utilizados nas sínteses dos materiais: o 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol (*N5*) e o 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol (*N5Si*). Até 150°C, esses dois corantes tiveram uma perda de massa percentual 2,84% e 5,07%, respectivamente. Na faixa de temperatura de 150 a 600°C a perda foi de 77,56% e 44,85%. Além disso, pode-se observar pela Figura 70, que a maior perda percentual de massa desses corantes ocorre a uma temperatura maior que 270°C, o que indica o caráter estável desses corantes.

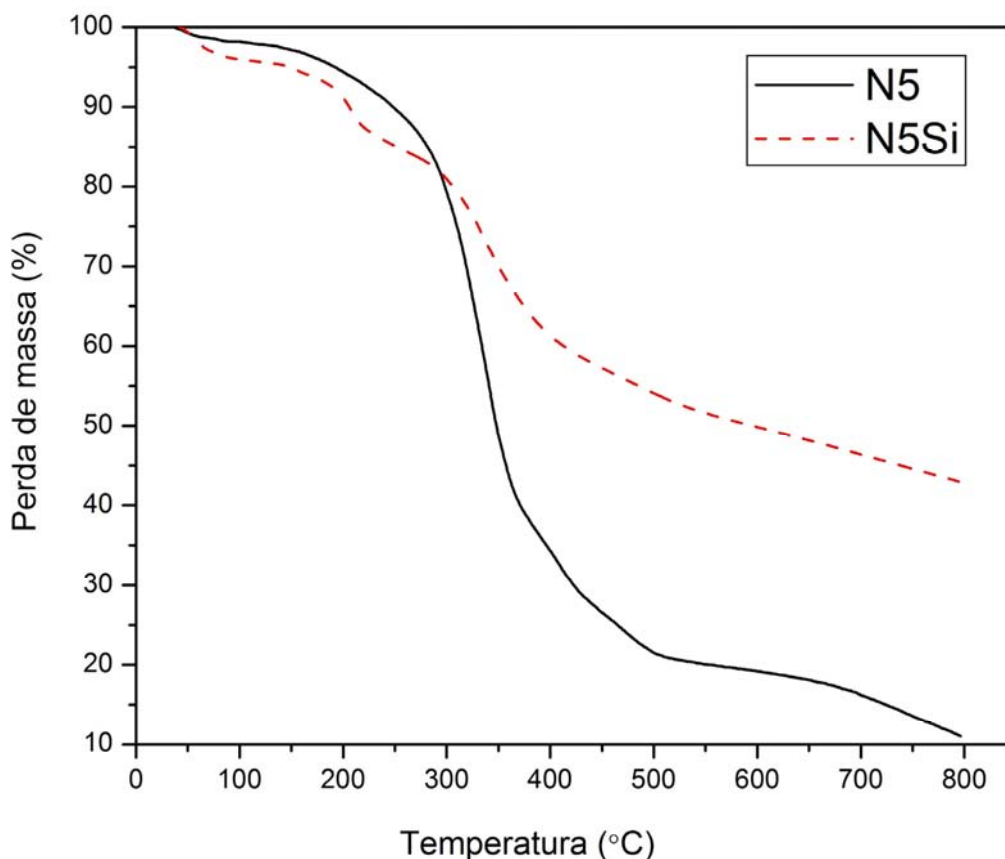


Figura 70: Curvas termogravimétricas, obtidas em fluxo de argônio, até 800°C, para os corantes puros *N5* (2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol) e *N5Si* (2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol).

Na Figura 71 têm-se as curvas termogravimétricas dos materiais estabilizados; assim como de seus respectivos brancos. Lembrando que todas as amostras sofreram um pré-aquecimento até 100°C, demonstra-se que os materiais brancos podem reter muita água na superfície, comparando-os com os materiais obtidos com o mesmo catalisador, mas contendo o corante fluorescente em sua superfície, pois a maior perda de massa percentual inicial, até 150°C, ocorre nos respectivos materiais brancos.

Nas amostras contendo o corante disperso e catalisadas com NaF, assim como com NH_4F , houve uma perda de massa percentual inicial (até 150°C) maior do que a observada nos materiais obtidos com o catalisador HF. Os valores dessas perdas estão apresentados na Figura 72. Essa mesma influência do catalisador não é tão evidente nos materiais contendo o corante quimicamente ligado, onde os valores de perda de massa percentual inicial dos materiais catalisado com HF não se mostrou sempre menor que a perda de massa percentual observada em alguns dos materiais obtidos com o catalisador NH_4F .

Na faixa de temperatura de 150 a 600°C , faixa em que ocorrerá a perda dos grupos hidroxilas e da matéria orgânica, nos materiais contendo o corante dopado e catalisados com ácido fluorídrico ou fluoreto de sódio, Figura 71 (a, b), os termogramas se mostraram muito similares para ambas as concentrações de corante. É importante lembrar que as quantidades de corantes adicionadas na síntese são muito baixas (de 0,6 a 1,6mg), se forem comparadas com a quantidade da matriz de sílica formada (cerca de 1,3g), o que dificulta detecção precisa desses corantes na análise termogravimétrica. Dessa forma, as curvas termogravimétricas estão sendo mais influenciadas pelas características da superfície de sílica do que pela presença do corante orgânico. Esse fato se evidencia também nos materiais contendo o corante disperso e catalisados com fluoreto de amônio, onde há uma forte influência das condições de preparo dos xerogéis, mudando-se a quantidade de solvente, na perda de massa percentual observada (DNH-b5 e DNH-b15).

Para os materiais contendo o corante quimicamente ligado à matriz de sílica, Figura 71 (d, e, f), a presença de duas concentrações diferentes nos xerogéis não alteraram a resposta do termograma na faixa entre 150 a 600°C .

Nos materiais lavados houve uma perda de massa maior, se comparados com seus respectivos pós não lavados, como pode ser observado no Figura 73 ($150\text{-}600^\circ\text{C}$). Pelas curvas termogravimétricas percebe-se que essa perda de massa percentual ocorre de maneira mais pronunciada na faixa entre 400 a 550°C . Nas amostras lavadas, o excesso de corante foi eliminado; ou seja, a matriz possui apenas o corante que está realmente quimicamente ligado. Dessa forma, o corante se estabiliza e somente se degrada a altas temperaturas, deixando, assim, os grupos hidroxilas livres para reação de desidroxilação. Novamente, a desidroxilação é o fator mais importante relacionado com as perdas de massa, mas ela está sendo influenciada pela presença do corante que se liga aos grupos hidroxilas, retendo-os na matriz.

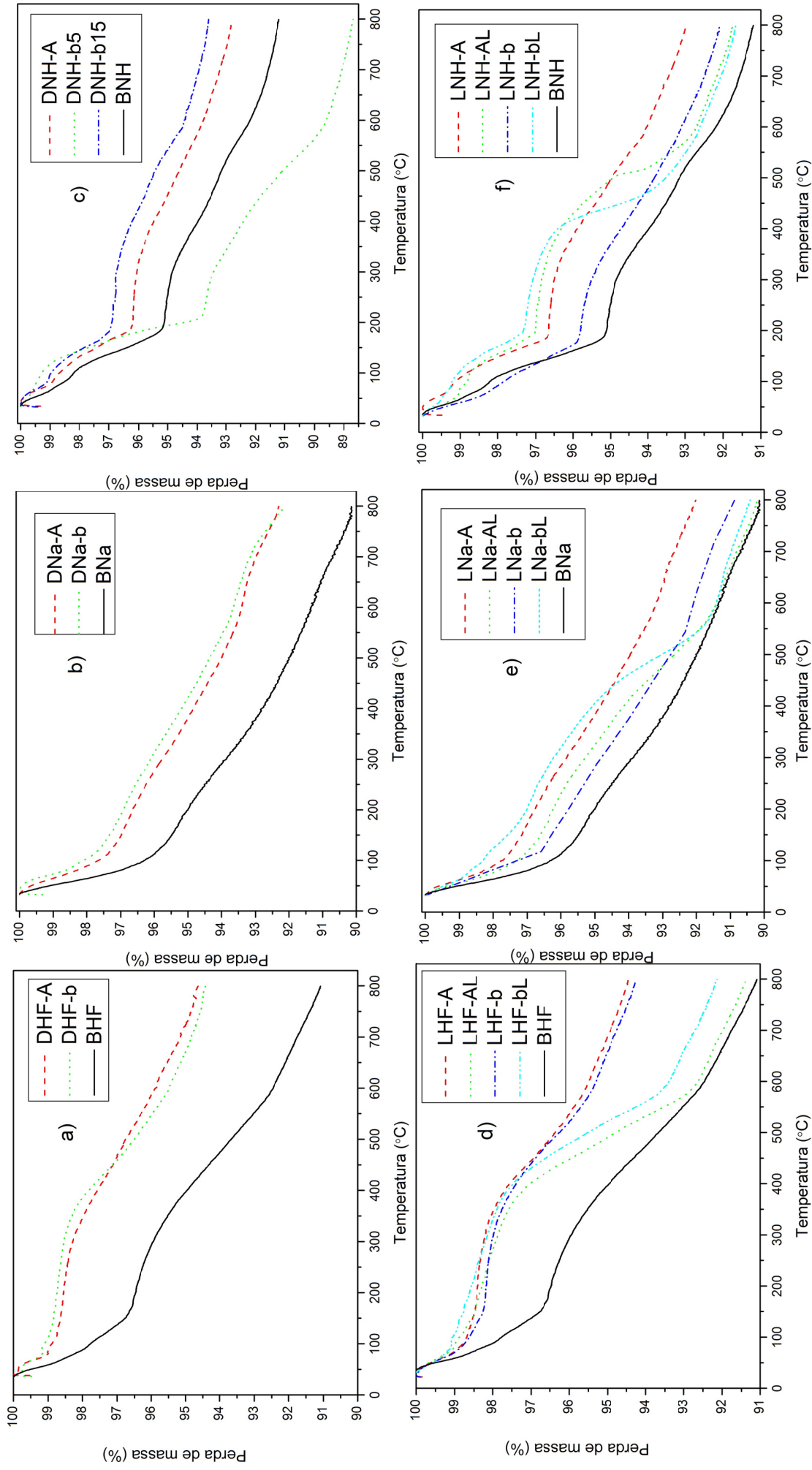
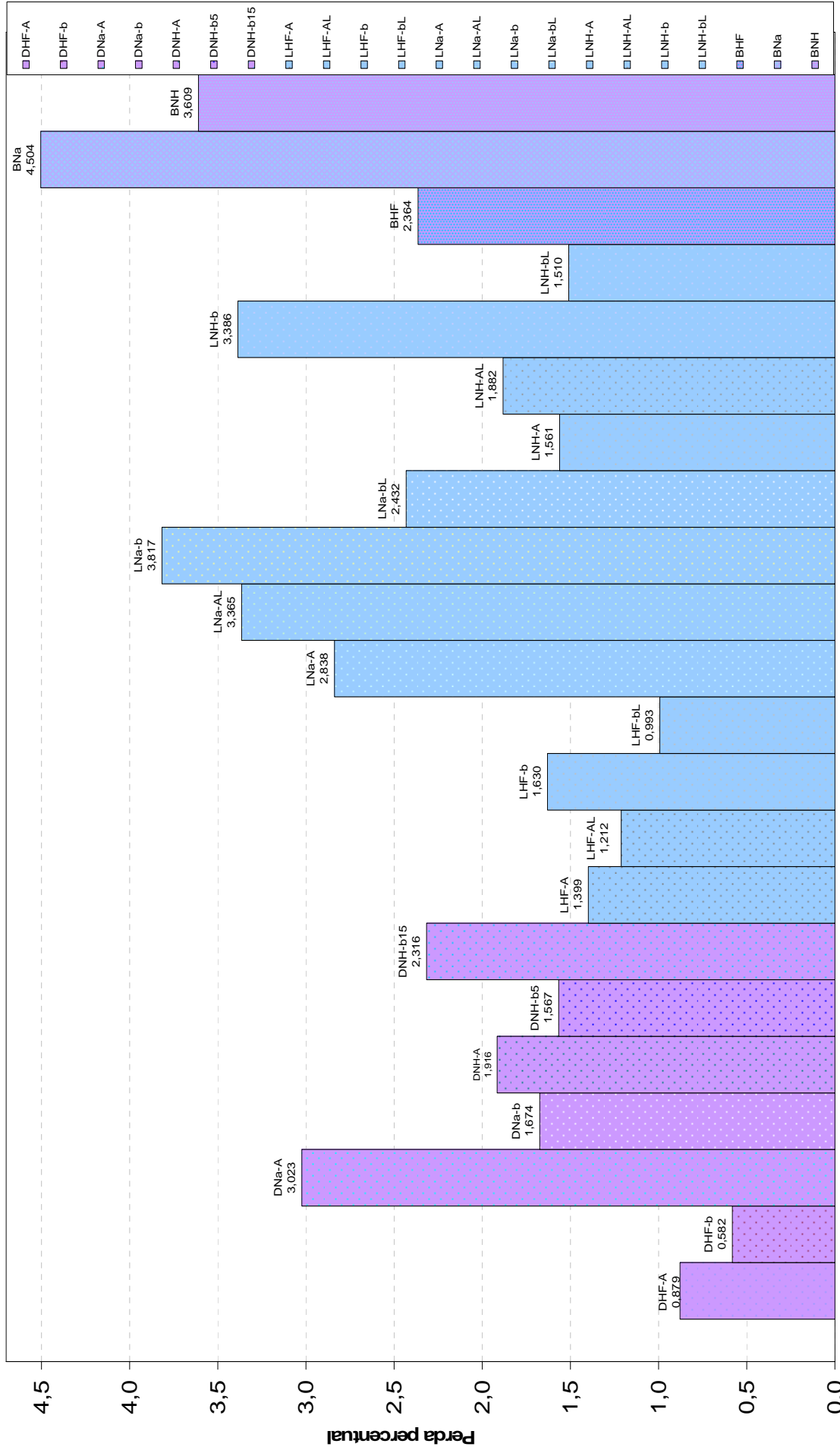
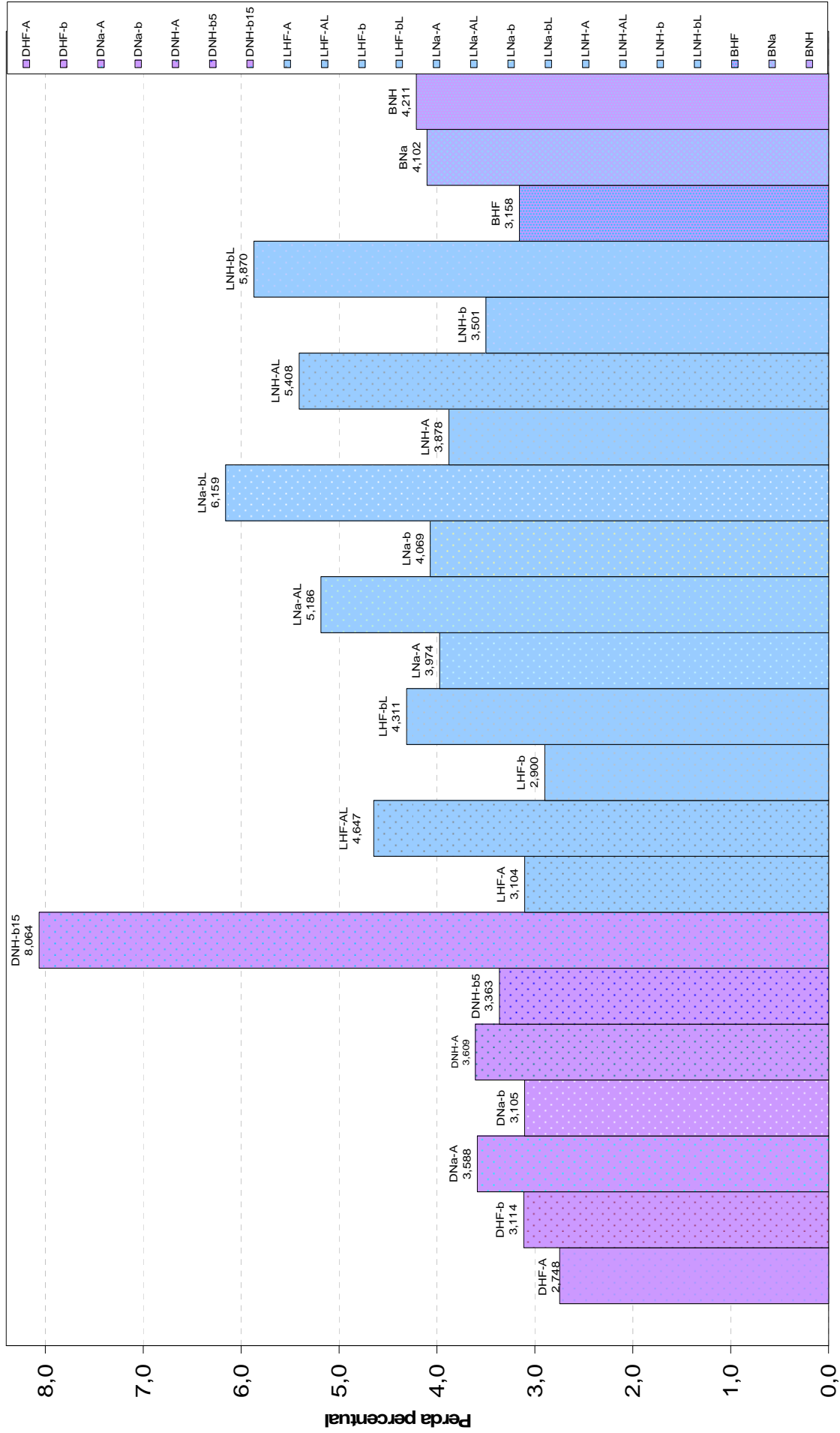


Figura 71: Curvas termogravimétricas, obtidas em atmosfera de argônio, até 800°C, nas amostras: a) DHF-A, DHF-b, BHF; b) DNa-A, DNa-b, BNa; c) DNH-A, DNH-b5, DNH-b15, BNH; d) LHF-A, LHF-AL, LHF-b, LHF-bL, BHF; e) LNa-A, LNa-AL, LNa-b, LNa-bL, BNa; f) LNH-A, LNH-AL, LNH-b, LNH-bL, BNH.



Amostras

Figura 72: Perda percentual das amostras obtida por TGA até a temperatura de 150°C.



Amostras

Figura 73: Perda percentual das amostras obtida por TGA na faixa de temperatura de 150°C a 600°C.

A fim de chegar-se a um melhor entendimento da estabilidade térmica dos materiais e sua estrutura, foram feitas análises de espectroscopia no infravermelho nos materiais contendo o corante em alta concentração e o material branco (BHF), como pode ser observado na Figura 74. Com essa técnica esperava-se ter condições de calcular a fração de material orgânico ligado quimicamente, adsorvido na superfície e fechado em poros. Entretanto, como pode ser observado, a quantidade de matéria orgânica nos materiais sintetizados com o corante fluorescente é tão pequena que não pode ser observada nos espectros de IV, já que todos os espectros dos materiais contendo corante mostram-se praticamente idênticos ao espectro obtido para o material branco, sem corante.

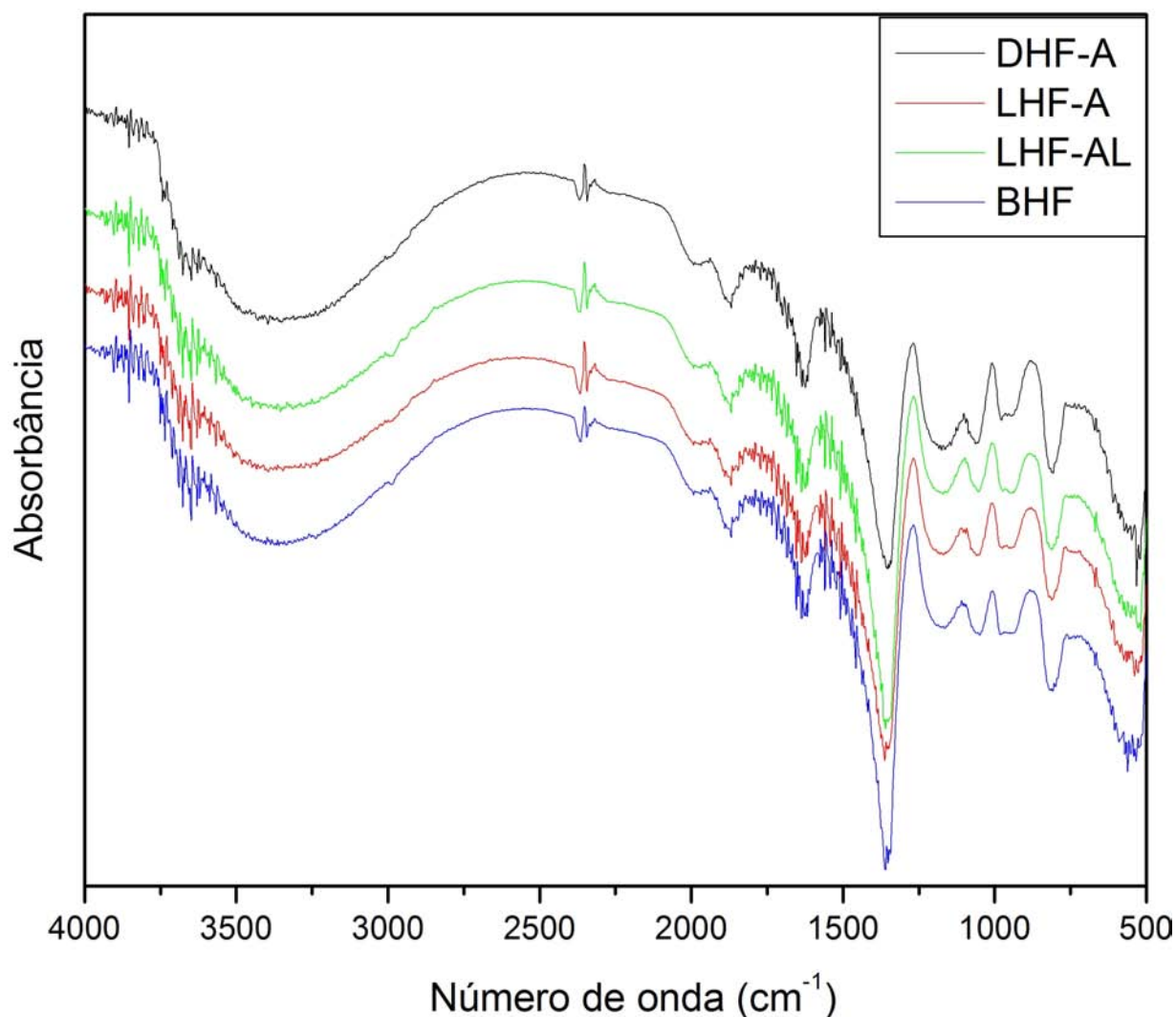


Figura 74: Espectro de infravermelho dos materiais obtidos com o catalisador HF: DHF-A, LHF-A, LHF-AL e BHF.

5.3 MEDIDAS DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

A Tabela XVII apresenta os valores de área superficial específica dos materiais sintetizados com o catalisador HF. Nos materiais dopados, a presença do corante parece não estar influenciando a textura da superfície do material, comparando-o com seu respectivo branco que apresenta valores típicos de área dos xerogéis catalisados com HF.

No material que contém o corante quimicamente ligado, em alta concentração, há uma redução na área superficial específica após sua lavagem (amostra LHF-AL), porém, no material contendo baixa concentração de corante quimicamente ligado (amostra LHF-bL), a área superficial é constante. Atribui-se esse comportamento ao fato de que, no material contendo baixa concentração de corante, a quantidade de organosilano adicionada é muito pequena para contribuir no processo de gelificação e formação de rede inorgânica. Entretanto, o aumento na concentração do corante organosilano, produz algum grau de polimerização entre moléculas de organosilano, resultando na formação de oligômeros não fixados à rede inorgânica e que contribuem para aumento da área superficial específica. Dessa forma, os oligômeros podem ser lixiviados pela lavagem, diminuindo o valor da área. Esse fenômeno já foi observado em sistemas semelhantes^{190,191}.

Percebe-se também que a compactação diminui significativamente a área nesses materiais, o que já foi observado em outros trabalhos¹⁹²⁻¹⁹⁶. Essa diminuição da área superficial em um material fluorescente potencializa-o, por exemplo, para aplicação em dispositivos ópticos.

Tabela XVII: Áreas específicas das amostras catalisadas com HF.

Amostra	Área (m ² /g)	Amostra	Área (m ² /g)
BHF	382 (±19)		
DHF-A	378 (±19)	LHF-A	475 (±24)
DHF-b	424 (±21)	LHF-AL	302 (±15)
DHF-bP	115 (±12)	LHF-b	436 (±22)
		LHF-bL	414 (±21)
		LHF-bP	49 (±5)

Pela Tabela XVIII, percebe-se a influência do catalisador na formação do xerogel, visto que, nesse caso, houve uma diminuição dos valores das áreas específicas, se comparados com aqueles obtidos pelos materiais catalisados com HF. Além disso, pode-se observar que a adição de sódio ao sistema, torna a presença dos corantes dispersos importante no processo de gelificação, pois a quantidade de corante adicionado influencia fortemente a área superficial do material resultante.

Pode-se ainda observar na Tabela XVIII que não houve variação significativa nos valores de área superficial, após a lavagem. Provavelmente, nesse caso, a quantidade de oligômeros lixiviados não deve ter sido significativa.

Tabela XVIII: Áreas específicas das amostras catalisadas com NaF.

Amostra	Área (m ² /g)	Amostra	Área (m ² /g)
BNa	224 (±11)		
DNa-A	175 (±9)	LNa-A	217 (±11)
DNa-b	104 (±5)	LNa-AL	222 (±11)
		LNa-b	189 (±9)
		LNa-bL	192 (±10)

Na Tabela XIX, têm-se os valores das áreas das amostras catalisadas com NH_4OH e HF. Nas amostras dopadas percebe-se a importância da quantidade de solvente adicionado na formação da textura desses xerogéis, pois a adição de 15,0 mL de solvente (DNH-b15) aumentou a área superficial significativamente. Entretanto, é importante destacar que para todos esses materiais o processo de síntese foi diferenciado, pois a adição de amônio resultou na precipitação imediata do sólido. Esse fato pode ter contribuído para a formação de um grande número de oligômeros, pois se observou que, com a lavagem e, conseqüentemente, a retirada dos oligômeros, a área desses materiais ficou semelhante à do material branco.

Tabela XIX: Áreas específicas das amostras catalisadas com NH_4OH e HF.

Amostra	Área (m^2/g)	Amostra	Área (m^2/g)
BNH	200 (± 10)		
DNH-A	245 (± 12)	LNH-A	247 (± 12)
DNH-b5	215 (± 11)	LNH-AL	207 (± 10)
DNH-b15	563 (± 38)	LNH-b	256 (± 13)
		LNH-bL	223 (± 11)

6 CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi aplicado o método sol-gel, para preparar uma matriz de sílica, contendo as moléculas fluorescentes da família das benzazolas: a 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzimidazol e sua derivada sililada 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzimidazol); resultando na obtenção de novos materiais híbridos orgânico-inorgânicos fluorescentes.

Esses materiais podem ser obtidos na forma de pós (pigmentos híbridos) e monolitos. A incorporação desses corantes orgânicos numa matriz sólida acarretou a formação de três bandas de emissão. Duas bandas de emissão apresentam deslocamento de Stokes maior que 100 nm, resultantes de processo de transferência protônica intramolecular no estado excitado destas moléculas nessa matriz de sílica. Esse fato pode ser atribuído à estabilização de confôrmeros específicos que se formam na matriz.

A fluorescência desses materiais mostrou ser fortemente influenciada pelo tipo de interação entre o corante (disperso fisicamente ou quimicamente ligado) e a matriz de sílica, pelo tipo de catalisador usado na síntese sol-gel, pelo envelhecimento da amostra e pela forma como o material se encontra (monolito, pós ou compactos). Entretanto, as diferentes concentrações do corante usadas no presente trabalho não exerceram uma influência significativa nos resultados das análises de fluorescência desses materiais.

Foram obtidos materiais com diferentes propriedades morfológicas, onde as principais diferenças observadas são atribuídas a variáveis que influenciam o processo sol-gel. Os materiais catalisados com ácido fluorídrico mostraram-se sempre translúcidos e mais homogêneos, requisito importante para estudos espectroscópicos de materiais com propriedades ópticas. O mesmo não se observou nos materiais catalisados com fluoreto de sódio e fluoreto de amônio, que se mostraram sempre opacos; entretanto, esses materiais

sólidos fluorescentes possuem potencial aplicação como pigmentos híbridos, o que corrobora a importância do estudo deles.

O processamento sob alta pressão mostrou ser uma ferramenta útil e eficiente na produção de compactos de sílica contendo derivados de benzimidazóis, pois as propriedades ópticas de interesse são mantidas. Além disso, essas amostras mostraram-se opticamente transparentes, duras e resistentes à lixiviação por ataques químicos, sendo um material promissor a ser usado em dispositivos ópticos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Seok, S.I.; Kim, J.H.; Choi, K.H.; Hwang, Y.Y.; *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 200, 3468.
- ² Ghisleni, R.; Shao, L.; Lucca, D.A.; Doan, V.; Nastasi, M.; Dong, J.; Mehner, A.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* **2007**, 261, 708.
- ³ Castelvetro, V.; Vita, C.D.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, 108–109, 167.
- ⁴ Zhang, H.; Lu, D.; Fallahi, M.; *Opt. Mater.* **2006**, 28, 992.
- ⁵ Zhang, X.; Zhao, Z.; Qian, M.; Lee, S.Y.; Chin, M.K.; Zeng, X.; Lova, D.K.Y.; Lua, A.C.W.; Plante, P.; *J. Cryst. Growth.* **2006**, 288, 176.
- ⁶ Özer, N.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **2001**, 68, 391.
- ⁷ Obi, S.; Gale, M.T.; Kuoni, A.; Rooij, N.D.; *Microelectron. Eng.* **2004**, 73–74, 157.
- ⁸ Doong, R.; Shih, H.; *Biosens. Bioelectron.* **2006**, 22, 185.
- ⁹ Bagal, D.S.; Vijayan, A.; Aiyer, R.C.; Karekar, R.N.; Karve, M.S.; *Biosens. Bioelectron.* **2007**, 22, 3072.
- ¹⁰ Hreniak, A.; Rybka, J.; Gamian, A.; Hermanowicz, K.; Hanuza, J.; Maruszewski, K.; *J. Lumin.* **2007**, 122, 987.

-
- ¹¹ Yang, W.; Zheng, H.; Yuan, W-T.; Xu, J-G.; *Anal. Sci.* **2004**, 20, 1265.
- ¹² Hussain, F.; Birch, D.J.S.; Pickup, J.C.; *Anal. Biochem.* **2005**, 339, 137.
- ¹³ Gill, I.; Ballesteros, A. *Trends Biotechnol.* **2000**, 18, 282.
- ¹⁴ Jin, W.; Brennan, J.D.; *Anal. Chim. Acta.* **2002**, 461, 1.
- ¹⁵ Xu, Z.; Chen, X.; Dong, S.; *Trends Anal. Chem.* **2006**, 25, 899
- ¹⁶ Sharma, M.; Mohan, D.; Singh, R.D.; Singh, N.; *Opt. Mater.* **2008**, 30, 1273.
- ¹⁷ Valverde-Aguilar, G.; *Opt. Mater.* **2006**, 28, 1209.
- ¹⁸ Wang, S.S.; Zhou, Y.; Lam, Y.L.; Kam, C.H.; Chan, Y.C.; Yao, X.; *Mat Res Innovat.* **1997**, 1, 92.
- ¹⁹ Lam, K.S.; Lo, D.; *Appl. Phys. B.* **1998**, 66, 427.
- ²⁰ Deshpande, A.V.; Kumar, U.; *J. Fluoresc.* **2006**, 16, 679.
- ²¹ Weiss, A.M.; Yariv, E.; Reisfeld, R.; *Opt. Mater.* **2003**, 24, 31.
- ²² Deshpande, A.V.; Panhalkar, R.R.; *Mater. Lett.* **2002**, 55, 104.
- ²³ Costa, T.M.H.; Stefani, V.; Gallas, M.R.; Balzaretto, N. M.; Jornada, J. A. H. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 3377.
- ²⁴ Costa, T.M.H.; Hoffmann, H.S.; Benvenuto, E.V.; Stefani, V.; Gallas, M.R.; *Opt. Mater.* **2005**, 27, 1819.
- ²⁵ Tanaka, S.; Mizukami, F.; Niwa, S.; Toba, M.; Maeda, K.; Shimada, H.; Kunimori, K.; *Appl. Catal., A.* **2002**, 229, 165.
- ²⁶ Okabe, K.; Li, X.; Wei, M.; Arakawa, H.; *Catal. Today.* **2004**, 89, 431.
- ²⁷ Ermakova, M.A.; Ermakov, D.Y.; *Appl. Catal., A.* **2003**, 245, 277.

-
- ²⁸ Noh, J.; Yang, B.; Kim, D.H.; Woo, S.I.; *Catal. Today*. **1999**, 53, 575.
- ²⁹ Beakley, L.W.; Yost, S.E.; Cheng, R.; Chandler, B.D.; *Appl. Catal., A*. **2005**, 192, 124.
- ³⁰ Lecloux, A.J.; Pirard, J.P.; *J. Non-Cryst. Solids*. **1998**, 225, 146.
- ³¹ Passos, C.G.; Lima, E.C.; Arenas, L.T.; Simon, N.M.; Cunha, B.M.; Brasil, J.L.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; *Colloid Surface A*. **2008**, 316, 297.
- ³² Pavan, F.A.; Dias, S.L.P.; Lima, E.C.; Benvenuti, E.V.; *Dyes Pigm.* **2008**, 76, 64.
- ³³ Li, F.; Li, X-M.; Zhang, S-S.; *J. Chromatogr. A*. **2006**, 1129, 223.
- ³⁴ Lee, J.S.; Gomez-Salazar, S.; Tavlarides, L.L.; *React. Funct. Polym.* **2001**, 49, 159.
- ³⁵ Yariv, E.; Schultheiss, S.; Saraidarov, T.; Reinfeld, R.; *Opt. Mater.* **2001**, 16, 29.
- ³⁶ Sanchez, C. ; Soler-Illia, G.J.D.A.A.; Ribot, F.; Grosso, D.; *C. R. Chim.* **2003**, 6, 1131.
- ³⁷ Butler, T.M.; MacCraith, B.D.; McDonagh, C.; *J. Non-Cryst. Solids*. **1998**, 224, 249.
- ³⁸ Ertekin, K.; Karapire, K.; Alp, S.; Yenigül, B.; Içli, S.; *Dyes Pigm.* **2003**, 56, 125.
- ³⁹ Nguyen, T.; McNamara, K.P.; Rosenzweig, Z.; *Anal. Chim. Acta*. **1999**, 400, 45.
- ⁴⁰ Chaudhury, N.K.; Bhardwaj, R.; Murari, B.M.; *Curr. Appl. Phys.* **2003**, 3, 177.
- ⁴¹ Alpa, S.; Ertekin, K.; Horn, M.; Içli, S.; *Dyes Pigm.* **2004**, 60, 103.
- ⁴² Carbonaro, C.M.; Marceddu, M.; Ricci, P.C.; Corpino, R.; Anedda, A.; Grandi, S.; Magistris, A.; *Mater. Sci. Eng., C*. **2006**, 26, 1038.
- ⁴³ Mehraban, Z.; Farzaneh, F.; Shafiekhani, A.; *Opt. Mater.* **2007**, 29, 927.
- ⁴⁴ Yariv, E.; Reinfeld, R.; *Opt. Mater.* **1999**, 13, 49.

-
- ⁴⁵ Abbas, H.; Tiwary, K.P.; Singh, L.S.S.; Zulfequar, M.; Zaidi, Z.H.; Husain, M.; *J. Lumin.* **2005**, 114, 162.
- ⁴⁶ Karapire, C.; Zafer, C.; İçli, S.; *Synth. Met.* **2004**, 145, 51.
- ⁴⁷ Wang, B.; Hu, L.; *J. Mol. Struct.* **2005**, 748, 177.
- ⁴⁸ Guzow, K.; Mazurkiewicz, K.; Szabelski, M.; Ganzynkiewicz, R.; Karolczak, J.; Wicz, W.; *Chem. Phys.* **2003**, 295, 119.
- ⁴⁹ Rodembusch, F.S.; Campo, L.F.; Stefani, V.; Samios, D.; da Silveira, N.P.; *Polym.* **2005**, 46, 7185.
- ⁵⁰ Wang, H.; Zhang, H.; Abou-Zied, O.K.; Yu, C.; Romesberg, F.E.; Glasbeek, M.; *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 367, 599.
- ⁵¹ Temiz-Arpaci, O.; Yıldız, I.; Özkan, S.; Kaynak, F.; Akı-Sener, E.; Yalçın, I.; *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, 43, 1423.
- ⁵² Radi, M.; Saletti, S.; Botta, M.; *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 4464.
- ⁵³ Costela, A.; Garcia-Moreno, I.; Barroso, J.; Sastre, R.; *J. Appl. Phys.* **1998**, 83, 650.
- ⁵⁴ Yu, H.; Kawanishi, H.; Koshima, H.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2006**, 178, 62.
- ⁵⁵ Campo, L.F.; Sánchez, F.; Stefani, V.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2006**, 178, 26.
- ⁵⁶ Costela, A.; Garcia-Moreno, I.; Mallavia, R.; Amat-Guerri, F.; Barroso, J.; Sastre, R.; *Opt. Commun.* **1998**, 152, 89.
- ⁵⁷ Costa, T.M.H.; Stefani, V.; Gallas, M.R.; Balzaretto, N.M.; da Jornada, J.A.H.; *J. Non-Cryst. Solids.* **2004**, 333, 221.
- ⁵⁸ Costa, T.M.H.; Gallas, M.R.; Benvenuti, E.V.; da Jornada, J.A.H. *J. Non-Cryst. Solids.* **1997**, 220, 195.
- ⁵⁹ Sales, J.A.A.; Petrucelli, G.C.; Oliveira, F.J.V.E.; Airoidi, C. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 297, 95.

-
- ⁶⁰ Livage, J. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1997**, 2, 132.
- ⁶¹ Sharp, K.G.; Michalczyk, M.J.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, 8, 541.
- ⁶² Aurobind, S.V.; Amirthalingam, K.P.; Gomathi, H.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 121, 1.
- ⁶³ Arenas, L.T. *Síntese, Caracterização e propriedades do Polímero Cloreto de 3-n-Propil-1-azônia-4-azabicyclo[2.2.2] octano silsesquioxano*. Porto Alegre: UFRGS, 2003. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.
- ⁶⁴ Alfaya, A.A.S.; Kubota, L.T.; *Quím. Nova.* **2002**, 25, 5, 835.
- ⁶⁵ Miled, O.B.; Ouada, H.B.; Livage, J.; *Mater. Sci. Eng., C.* **2002**, 21, 183.
- ⁶⁶ Rath, K. **Novel Materials from Sol-gel Chemistry**. Lawrence Livermore National Laboratory Disponível em: <<http://www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>> Acesso em: 15 set. 2008.
- ⁶⁷ Lev, O.; Tsionsky, M.; Rabinovich, L.; Glezer, V.; Sampath, I.; Pankratov, I.; Gun., J.; *Anal. Chem.* **1995**, 67, 22.
- ⁶⁸ Moreau, J.J.E.; Man, M.W.C.; *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178,1073.
- ⁶⁹ Grandi, S.; Magistris, A.; Mustarelli, P.; Quartarone, E.; Tomasi, C.; Meda, L.; *J. Non-Cryst. Solids.* **2006**, 352, 273.
- ⁷⁰ Shtelzer, S.; Rappoport, S.; Avnir, D.; Ottolenghi, M.; Braun, S.; *Biotechnol. Appl. Biochem.* **1992**, 15, 227.
- ⁷¹ Unen, D.J. van; Engbersen, J.F.J.; Reinhoudt, D.N.; *Biotechnol. Bioeng.* **2001**, 75, 154.
- ⁷² Lia, F.Y.; Xing, Y.J.; Ding, X.; *Enzyme Microb. Technol.* **2007**, 40, 1692.
- ⁷³ Choa, D.W.; Yoon, M.; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2006**, 181, 414.

-
- ⁷⁴ Lima, O.J. de; Aguirre, D.P. de; Oliveira, D.C. de; Silva, M.A. da; Mello, C.; Leite, C.A.P.; Sacco, H.C.; Ciuffi, K.J.; *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2476.
- ⁷⁵ Anedda, A.; Carbonaro, C.M.; Clemente, F.; Corpino, R.; Grandi, S.; Magistris, A.; Mustarelli, P.C.; *J. Non-Cryst. Solids.* **2005**, 351, 1850.
- ⁷⁶ Lebeau, B.; Sanchez, C.; *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, 4, 11.
- ⁷⁷ Deshpande, A.V.; Panhalkar, R.R.; *J. Lumin.* **2002**, 96, 185.
- ⁷⁸ Campo, L.F. *Síntese de materiais fotossensíveis baseados em corantes fluorescentes como meio ativo para dispositivos ópticos*. Porto Alegre: UFRGS, 2003. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.
- ⁷⁹ Lo, D.; Parris, J.E.; Lawless, J.L.; *Appl. Phys. B.* **1992**, 55, 365.
- ⁸⁰ Walcarius, A.; Mandler, D.; Cox, J.A.; Collinson, M.; Lev, O.; *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 3663.
- ⁸¹ Pan, F.; Peng, F.; Lu, L.; Wang, J.; Jiang, Z.; *Chem. Eng. Sci.* **2008**, 63, 1072.
- ⁸² Avnir, D.; Levy, D.; Reisfeld, R.; *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 5956.
- ⁸³ Tani, T.; Namikawa, H.; Arai, K.; *J. Appli. Phys.* **1985**, 58, 9, 3559.
- ⁸⁴ Pouxviel, J.C.; Dunn, B.; Zink, J.I.; *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 2134.
- ⁸⁵ Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A.; *Princípios de análise instrumental*. 5 ed. Bookman: Porto Alegre, 2002.
- ⁸⁶ Reda, S.M.; *Acta Mater.* **2008**, 56, 259.
- ⁸⁷ Menzel, E.R.; *Fingerprint Detection with Lasers*. 2 ed. Marcel Dekker, Inc.: New York, 1999.
- ⁸⁸ Kogure, T.; Kawano, H.; Abe, Y.; Miyawaki, A.; *Methods.* **2008**, 45, 223.

-
- ⁸⁹ Cohen, Z.; *Chemicals from Microalgae*. Taylor & Francis: London, 1999.
- ⁹⁰ Fox, M.; *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press: USA, 2002.
- ⁹¹ Wanga, B-C.; Liao, H-R.; Yeh, H-C.; Wub, W-C.; Chen, C-T; *J. Lumin.* **2005**, 113, 321.
- ⁹² Nazarov, M.; Tsukerblat, B.; Noh, D.Y.; *J. Phys. Chem. Solids.* **2008**, 69, 2605.
- ⁹³ Driggers, R.G.; *Encyclopedia of Optical Engineering*. Marcel Dekker: New York, Inc., 2003.
- ⁹⁴ Albani, J.R.; *Structure and Dynamics of Macromolecules: Absorption and Fluorescence Studies*. Elsevier Science: Amsterdam, 2004.
- ⁹⁵ Li, L.; Zhou, S.; Zhang, S.; *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 453, 283.
- ⁹⁶ Ogul'chansky, T.Y.; Losytskyy, M.Y.; Kovalska, V.B.; Yashchuk, V.M.; Yarmoluk, S.M.; *Spectrochim. Acta, Part A.* **2001**, 57, 1525.
- ⁹⁷ Donald, L.W.; Wingard, L.B.; *Biosensors with Fiberoptics*. Humana Press Inc.: Clifton, 1991.
- ⁹⁸ Sundberg, S.A.; *Curr. Opin. Biotechnol.* **2000**, 11, 47.
- ⁹⁹ Wu, W-B.; Wang, M-L.; Sun, Y-M.; Huang, W.; Cui, Y-P.; Xu, C-X.; *J. Phys. Chem. Solids.* **2008**, 69, 76.
- ¹⁰⁰ Kress-Rogers, E.; *Handbook of Biosensors and Electronic Noses: Medicine, Food and the Environment*. CRC-Press: New York; 1996.
- ¹⁰¹ Yoshikawa, K.; Yuan, J.; Matsumoto, K.; Kimura, H.; *Anal. Sci.* **1999**, 15, 121.
- ¹⁰² Siaugue, J-M.; Segat-Dioury, F.; Favre-Re'guillon, A.; Madic, C.; Foosa, J.; Guyb, A.; *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 7443.
- ¹⁰³ Majima, K.; Fukui, T.; Yuan, J.; Wang, G.; Matsumoto, K.; *Anal. Sci.* **2002**, 18, 869.

-
- ¹⁰⁴ Jorgensen, L.G.M.; Lober, J.; Carlsen, N.L.T.; Momsen, G.; Hirsch, F.R.; *Clinica Chimica Acta*. **1996**, 249, 77.
- ¹⁰⁵ Joshi, H.C.; Gooijer, C.; Zwan, G. van der; *J. Fluoresc.* **2003**, 13, 227.
- ¹⁰⁶ LeGourriérec, D.; Kharlanov, V.; Brown, R.G.; Rettig, W.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1998**, 117, 209.
- ¹⁰⁷ Henary, M.M.; Wu, Y.; Fahrni, C.J.; *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3015.
- ¹⁰⁸ Nagaoka, S.; Kusunoki, J.; Fujibuchi, T.; Hatakenaka, S.; Mukai, K.; Nagashima, U.; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **1999**, 122, 151.
- ¹⁰⁹ Mahanta, S.; Singh, R.B.; Kar, S.; Guchhait, N.; *Chem. Phys.* **2006**, 324, 742.
- ¹¹⁰ Douhal, A.; Lahmani, L.; Zewail, A.H.; *Chem. Phys.* **1996**, 207, 477.
- ¹¹¹ De, S.P.; Ash, S.; Dalai, S.; Misra, A.; *THEOCHEM.* **2007**, 807, 33.
- ¹¹² Zhang, X-B.; Chenga, G.; Zhang, W-J.; Shen, G-L.; Yu, R-Q.; *Talanta.* **2007**, 71, 171.
- ¹¹³ Banerjee, A.; Sengupta, P.K.; *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 424, 379.
- ¹¹⁴ Singh, R.B.; Mahanta, S.; Guchhait, N.; *Chem. Phys.* **2007**, 331, 189.
- ¹¹⁵ Liang, Y.H.; Yi, P.G.; *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 438, 173.
- ¹¹⁶ Yi, P.G.; Liang, Y.H.; *Chem. Phys.* **2006**, 322, 382.
- ¹¹⁷ Dennison, S.M.; Guharay, J.; Sengupta, P.K.; *Spectrochim. Acta, Part A.* **1999**, 55, 1127.
- ¹¹⁸ Sahoo, S.K.; Bera, R.K.; Baral, M.; Kanungo, B.K. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2007**, 188, 298.
- ¹¹⁹ Rzeska, A.; Malicka, J.; Guzow, K.; Szabelski, M.; Wiczak, W.; *J. Photochem. Photobiol., A.* **2001**, 146, 9.

-
- ¹²⁰ Rodembusch, F.S. Espalhamento de luz estático e dinâmico em polímeros do tipo polimetacrilato, fluorescentes por transferência protônica intramolecular no estado eletrônico excitado (TPIEE). Porto Alegre: UFRGS, 2001. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2001**.
- ¹²¹ Son, S-H.; Yun, J-Y.; Oh, G-C.; Jung, S-Y.; Kim, Y-Z.; Kuhta, A.V.; Olkhovik, V.K.; Sasnouski, G.; Han, E-M.; *Curr. Appl. Phys.* **2005**, 5, 75.
- ¹²² Wang, C-S.; Wang, I-W.; Cheng, K-L.; Lai, C.K.; *Tetrahedron*. **2006**, 62, 9383.
- ¹²³ Christie, R.M.; Morgan, K.M.; Islam, M.S.; *Dyes Pigm.* **2008**, 76, 741.
- ¹²⁴ Guzowa, K.; Szmigiel, D.; Wróblewski, D.; Milewskaa, M.; Karolczak, J.; Wiczak, W.; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2007**, 187, 87.
- ¹²⁵ Guzow, K.; Szabelski, M.; Karolczak, J.; Wiczak, W.; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2005**, 170, 215.
- ¹²⁶ Petkova, I.; Nikolov, P.; Dryanska, V.; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2000**, 133, 21.
- ¹²⁷ Verdasco, G.; Martin, M.A.; Castillo, B. de; López-Alvarado, P.; Menéndez, J.C.; *Anal. Chim. Acta.* **1995**, 303, 73.
- ¹²⁸ Chen, Z.; Zhang, C.; Feng, L.; *Spectrochim. Acta, Part A.* **2005**, 62, 592.
- ¹²⁹ Ertan, T.; Yildiz, I.; Tekiner-Gulbas, B.; Bolelli, K.; Temiz-Arpaci, O.; Ozkan, S.; Kaynak, F.; Yalcin, I.; Aki, E.; *Eur. J. Med. Chem.* **2008**, 27, 1.
- ¹³⁰ Turan-Zitouni, G.; Demirayak, S.; Özdemir, A.; Kaplancıklı, S.A.; Yıldız, M.T.; *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, 39, 267.
- ¹³¹ Ramalingan, C.; Balasubramanian, S.; Kabilan, S.; Vasudevan, M.; *Eur. J. Med. Chem.* **2004**, 39, 527.
- ¹³² Karolak-Wojciechowska, J.; Mrozek, A.; Czyłkowski, R.; Tekiner-Gulbas, B.; Akı-Sener, E.; Yalçın, I.; *J. Mol. Struct.* **2007**, 839, 125.

-
- ¹³³ Danaher, M.; Ruyck, H. de; Crooks, S.R.H.; Dowling, G.; O’Keeffe, M.; *J. Chromatogr B.* **2007**, 845, 1.
- ¹³⁴ Szabelski, M.; Rogiewicz, M.; Wiczak, W.; *Anal. Biochem.* **2005**, 342, 20.
- ¹³⁵ Seo, J.; Kima, S.; Lee, Y-C.; Kwon, O-H.; Park, K.H.; Choi, S.Y.; Chung, W.K.; Jang, D-J.; Park, S.Y.; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2007**, 191, 51.
- ¹³⁶ Guzowa, K.; Zielińska, J.; Mazurkiewicz, K.; Karolczak, J.; Wiczak, W.; *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **2005**, 175, 57.
- ¹³⁷ Disponível em: <http://www.soft-matter.uni-tuebingen.de/images/BSA_ribbon.gif>
Acesso em 11 de outubro de 2008.
- ¹³⁸ Tattini V.Jr.; Parra, D.F.; Pitombo, R.N.M.; *Rev. Bras. Ciênc. Farm.* **2006**, 42, 127.
- ¹³⁹ Rodembusch, F.S.; Leusin, F.P.; Medina, L.F.C.; Brandelli, A.; Stefani, V.; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, 4, 254.
- ¹⁴⁰ Holler, M.G.; Campo, L.F.; Brandelli, A.; Stefani, V.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, 149, 217.
- ¹⁴¹ Tanaka, K.; Kumagai, T.; Aoki, H.; Deguchi, M.; Iwata, S.; *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7328.
- ¹⁴² Ohshima, A.; Momotake, A.; Arai, T.; *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2005**, 6, 633.
- ¹⁴³ Henary, M.M.; Fahrni, C.J.; *J. Phys. Chem. A.* **2002**, 106, 5210.
- ¹⁴⁴ Thompson, R.B.; *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2005**, 9, 526.
- ¹⁴⁵ Dogra, S.K.; *J. Lumin.* **2005**, 114, 101.
- ¹⁴⁶ Mallick, A.; Purkayastha, P.; Chattopadhyay, N.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2007**, 8, 109.
- ¹⁴⁷ Guzow, K.; Milewska, M.; Wiczak, W.; *Spectrochim. Acta, Part A.* **2005**, 61, 1133.

-
- ¹⁴⁸ Dogra, S.K.; *J. Mol. Struct.* **2005**, 734, 51.
- ¹⁴⁹ Chang, S.M.; Hsueh, K.L.; Huang, B.K.; Wu, J.H.; Liao, C.C.; Lin, K.C.; *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 200, 3278.
- ¹⁵⁰ LeGourriérec, D.; Kharlanov, V.A.; Brown, R.G.; Rettig, W.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, 130, 101.
- ¹⁵¹ Santra, S.; Dogra, S.K.; *J. Lumin.* **1999**, 81, 249.
- ¹⁵² Dogra, S.K.; *J. Lumin.* **2006**, 118, 45.
- ¹⁵³ Santra, S.; Dogra, S.K.; *J. Mol. Struct.* **1999**, 478, 169.
- ¹⁵⁴ Balamurali, M.M.; Dogra, S.K.; *J. Mol. Struct.* **2004**, 703, 1.
- ¹⁵⁵ Krishnamoorthy, G.; Dogra, S.K.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1999**, 123, 109.
- ¹⁵⁶ Gupta, R.; Mozumdar, S.; Chaudhury, N.K.; *Biosens. Bioelectron.* **2005**, 20, 1358.
- ¹⁵⁷ Filho, N.L.D.; Gushikem, Y.; Polito, V.L.; Moreira, J.C.; Ehirim, E.O.; *Talanta.* **1995**, 42, 1625.
- ¹⁵⁸ Akl, M.A.A.; Kenawy, I.M.M.; Lasheen, R.R.; *Microchem. J.* **2004**, 78, 143.
- ¹⁵⁹ IUPAC. Disponível em: <<http://www.iupac.org/reports/1999/7112thevenot/index.html>>
Acesso em: 12 out. 2008.
- ¹⁶⁰ Murari, B.M.; Anand, S.; Gohil, N.K.; Chaudhury, N.K.; *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2007**, 41, 147.
- ¹⁶¹ Wang, Z-Y.; Zhao, Y.; Ren, L.; Jin, L-H.; Sun, L-P.; Yin, P.; Zhang, Y-F.; Zhang, Q-Q. ; *Nanotechnol.* **2008**, 19, 1.
- ¹⁶² Gupta, R.; Mozumdar, S.; Chaudhury, N.K.; *Biosens. Bioelectron.* **2005**, 21, 549.

-
- ¹⁶³ Kotani, Y.; Matsuda, A.; Tatsumisago, M.; Minamia, T.; Haga, M.; *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 3041.
- ¹⁶⁴ Kerres. J.A.; *J. Membr. Sci.* **2001**, 185, 3.
- ¹⁶⁵ Lee, S-Y.; Scharfenberger, G.; Meyer, W.H.; Wegner, G.; *J. Power Sources.* **2006**, 163, 27.
- ¹⁶⁶ Herz, H.G.; Kreuer, K.D.; Maier, J.; Scharfenberger, G.; Schuster, M.F.H.; Meyer, W.H.; *Electrochim Acta.* **2003**, 48, 2165.
- ¹⁶⁷ Jayaraman, A. *Sci. Am.* **1984**, 250, 54.
- ¹⁶⁸ Levy, D.; Esquivias, L.; *Adv. Mat.* **1995**, 7, 120.
- ¹⁶⁹ Brinker, C. J.; Scherer, G. S. *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.* Academic Press: Londres, 1990.
- ¹⁷⁰ Gallas, M.R.; Rosa, A.R.; Costa, T.M.H.; Jornada, J.A.H. da; *J. Mater. Research.* **1997**, 12, 764.
- ¹⁷¹ Kober, U.A.; Campo L.F.; Costa, T.M.H.; Stefani, V.; Ramminger, G.O.; Gallas, M.R.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2007**, 186, 24.
- ¹⁷² Costa, T.M.H; *Compactação em altas pressões de pós nanométricos de gel de sílica e alumina gama.* Porto Alegre: UFRGS, 1997. Tese (Doutorado em Ciência dos materiais), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **1997**.
- ¹⁷³ Khovostantsev, L.G.; *High Temp. High Press.* **1984**, 16, 171.
- ¹⁷⁴ Sherman, W.F.; Stadtmuller, A.A. *Experimental Techniques in High-Pressure Research,* John Wiley & Sons Ltd.: Londres, 1987.
- ¹⁷⁵ Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO). Disponível em: <<http://www.iq.ufrgs.br/lnmo>> Acesso em: 19 nov. 2006.
- ¹⁷⁶ Innocenzi, P.; Kozuka, H.; Yoko, T.; *J. Non-Cryst. Solids.* **1996**, 201, 26.

-
- ¹⁷⁷ Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
- ¹⁷⁸ Dey, J.K.; Dogra, S.K.; *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **1991**, 64, 3142.
- ¹⁷⁹ Campo, L.F. Síntese, caracterização e aplicações de 2-[5'-(N-vinileno)-2'-hidroxifenil] benzazolas: compostos fluorescentes via transferência protônica fotoinduzida. Porto Alegre: UFRGS, 2003. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **1999**.
- ¹⁸⁰ Douhal, A.; Amat-Guerri, F.; Lillo, M.P.; Acuña, A.U.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, 78, 126.
- ¹⁸¹ Bliznyuk, V.N.; Neher, D.; Ponomarev, I.I.; Tsukruk, V.V.; *Thin Solid Films.* **1996**, 287, 232.
- ¹⁸² Wittmershaus, B.P.; Baseler, T.T.; Beaumont, G.T.; Zhang, Y-Z.; *J. Lumin.* **2002**, 96, 107.
- ¹⁸³ M'Baye, G.; Martyloga, O.V.; Duportail, G.; Pivovarenko, V.G.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2006**, 184, 113.
- ¹⁸⁴ Etaiw, S.E-D.H.; Fayed, T.A.; Saleh, N.Z.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2006**, 177, 238.
- ¹⁸⁵ Forés, M.; Duran, M.; Sola, M.; Orozco, M.; Luque, F.L.; *J. Phys. Chem. A.* **1999**, 103, 4525.
- ¹⁸⁶ Krishnamoorthy, G.; Dogra, S.K.; *Chem. Phys.* **1999**, 243, 45.
- ¹⁸⁷ Costa, T.M.H.; Stefani, V.; Balzaretto, N.M.; Francisco, L. T. S. T.; Gallas, M. R.; Jornada, J.A.H da. *J. Non-Cryst. Solids.* **1997**, 221, 157.
- ¹⁸⁸ Brinker, C.J.; Scherer, G.W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press: New York, 1989.
- ¹⁸⁹ Klein, L.C. *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*. Noyes Publication: New Jersey, 1988.

¹⁹⁰ Franken, L.; Santos, L. S. dos; Caramão, E.B.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; *Quim. Nova.* **2002**, 25(4), 563.

¹⁹¹ Arenas, L.T.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Moro, C.C.; Benvenutti, E.V.; Costa, T.M.H.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, 28, 51.

¹⁹² Costa, T.M.H.; Gallas, M.R.; Benvenutti, E.V.; Jornada, J.A.H. da; *J. Phys. Chem. B.* **1999**, 103, 4278.

¹⁹³ Moraes, S.V.M. de; Passos, J.B.; Schossler, P.; Caramão, E.B.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; *Talanta.* **2003**, 59, 1039.

¹⁹⁴ Moraes, S.V.M. de; Laranjo, M.T.; Zat, M.; Costa, T.M.H.; Gallas, M.R.; Benvenutti, E.V.; *Appl. Phys. A.* **2005**, 81, 1053.

¹⁹⁵ Moraes, S.V.M.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Gallas, M.R.; Benvenutti, E.V.; *High Press.Res.* **2006**, 26, 11.

¹⁹⁶ Laranjo, M.T.; Stefani, V.; Benvenutti, E.V.; Costa, T.M.H.; Rammingner, G.O.; Gallas, M.R.; *J. Non-Cryst. Solids.* **2007**, 353, 24.