

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química

**Fotofísica em Peneiras Moleculares:
Transferência de Energia entre Espécies
Incluídas em Espaços Zeolíticos**

Diniz Maciel de Sena Júnior
Orientador: Prof. Dr. Francisco B. T. Pessine
Co-Orientadora: Profª Dra. Heloíse de Oliveira Pastore

Dissertação de Mestrado
Agosto de 1999

Campinas – SP



UNIDADE	BO
N.º CHAMADA:	T/ UNICAMP
	Se 55f
V.	Ex
TOMBO BC/	44799
PROC.	16-892104
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	21/06/04
N.º CPD	

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

CM00157812-B

Se55f

Sena Júnior, Diniz Maciel de

Fotofísica em peneiras moleculares: transferência de energia entre espécies incluídas em espaços zeolíticos / Diniz Maciel de Sena Júnior. – Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Francisco B. T. Pessine.

Co-Orientadora: Heloise de Oliveira Pastore.

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

1. Espectroscopia. 2. Sondas fluorescentes. 3. Magadiita.
- I. Pessine, Francisco B. T. II. Pastore, Heloise de Oliveira.
- III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.
- IV. Título.

A Deus,
pela minha vida.

Aos meus pais,
pela dedicação e incentivo.

À Fernanda,
pelo amor e carinho.

Agradecimentos

A vida é cheia de obstáculos, mas seguimos em frente pois sabemos que podemos contar sempre com a ajuda das pessoas.

Aos Profs. Francisco Pessine e Heloise Pastore, pela orientação atenciosa e paciente, e sobretudo pela amizade.

Aos colegas do grupo: Débora, Reinaldo, Rita, Lauro, Regina, Marcelo Martins, Marcelo Beck e Zé Antônio, pela convivência e apoio.

À turma da P-14 e agregados: Antonio (Jequié), Mariwalde (Fuinha), André (Administrador), Hélio, Bruno e Protásio, pelos agitos, convívio e longa amizade.

Às famílias de Ricardo Monteiro, Armando Padilha e Paulo Pacheco, que foram minha família fora de casa.

Aos amigos: André Kimura, Silvia Cileni, José Daniel, Rafael d'El-Rey, André Herzog, Alexandre Martins, Márcio Miranda, Irving Berger, Rodrigo Gondim, Vivianne Coelho, Rogers Honório.

Aos amigos da Química/93.

Ao Prof. Kenneth Collins, por inicialmente fornecer o acetato de urânio usado neste trabalho.

Ao Prof. João B. M. Novo, pelos esclarecimentos sobre a instrumentação.

Aos técnicos Cláudia Martelli, Renata, Joyce, Divino, Marcelo, Alexandre, e Raquel, pela disposição e ajuda.

Aos funcionários das oficinas, vidraria, almoxarifado, marcenaria, manutenção, xerox, setor de informática, BIQ e CPG.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

À UNICAMP, pela formação acadêmica.

A você, que não saiu nessa lista por falta de espaço, pela compreensão!

Fotofísica em Peneiras Moleculares: Transferência de Energia entre Espécies Incluídas em Espaços Zeolíticos

Autor: Diniz Maciel de Sena Júnior

Prof^a. Co-Orientadora: Dra. Heloise de Oliveira Pastore

Prof. Orientador: Dr. Francisco Benedito Teixeira Pessine

Palavras-Chave: *espectroscopia, zeólitos, pireno, uranilo*

RESUMO

Este trabalho relata o estudo das propriedades de dois tipos distintos de zeólitos: o MCM-41, com estrutura tubular-hexagonal, e a magadiita, com estrutura lamelar. Para isto, foram utilizadas duas sondas espectroscópicas: pireno e acetato de uranilo.

A escolha das sondas foi feita considerando o tipo de informação obtido com cada uma delas. O pireno, por exemplo, fornece informação sobre a polaridade do ambiente onde ele se encontra. O íon uranilo, por sua vez, permite sondar sítios polares que são evitados pelo pireno (apolar), e seu longo tempo de decaimento permite realizar estudos espectroscópicos com resolução temporal.

Foi observado que a magadiita apresenta polaridade menor que o MCM-41, favorecendo a inclusão de pireno e incorporando menos uranilo. A variação de temperatura provocou uma alteração na polaridade dos sítios, evidenciando a mobilidade das sondas no interior dos zeólitos.

Os tempos de decaimento da transição $0'-1''$ do íon uranilo, com relação ao seu estado livre, foram maiores no MCM-41 e menores na magadiita.

**Photophysics in Molecular Sieves: Energy Transfer between Species
Included in Zeolitic Voids**

Author: Diniz Maciel de Sena Júnior

Thesis Co-Supervisor: Prof. Heloise de Oliveira Pastore, Ph. D.

Thesis Supervisor: Prof. Francisco B. Teixeira Pessine, Ph. D.

Key-words: spectroscopy, zeolites, pyrene, uranyl

ABSTRACT

This work reports the investigation of the properties of two different zeolites, namely MCM - 41 and magadiite, with hexagonal and layered structures, respectively. In order to obtain data about these materials, two spectroscopic probes were employed: pyrene and uranyl acetate.

The probes were chosen based on the information each one can provide. Pyrene, for example, gives information on the polarity of its surroundings. Uranyl ion, on its turn, because of its polarity, allows investigation of polar sites, which would be avoided by pyrene. Uranyl's long fluorescence lifetime also allows time-resolved spectroscopy studies.

It was found that magadiite has lower polarity than MCM-41, favoring pyrene inclusion over uranyl. The opposite happened to MCM-41. Sites polarities are temperature sensitive, which could show probe mobility inside the zeolites.

Decay lifetimes for uranyl $0'-1''$ transition, as compared to the free probe, were found to be longer when included in MCM-41, and shorter in magadiite.

Diniz Maciel de Sena Júnior

dnz@urca.br

Atuação Profissional

Professor Substituto

Dept. de Ciências Fís. e Biol. - Fundação Universidade Regional do Cariri (URCA)

R. Coronel Antônio Luís, 1161 – Pimenta

Crato – CE 63100-000

Fone: +88-523-1677 Fax: +88-521-0049

Desde 04/00

Professor Bolsista de Extensão Tecnológica

Dept. de Ciências Fís. e Biol. - Fundação Universidade Regional do Cariri (URCA)

03/99 a 12/99

Formação Acadêmica

Mestrado em Química

Dept. de Físico-Química - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

03/97 a 08/99

Bacharelado em Química

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

03/93 a 12/96

Participação em Congressos

“Fotoquímica em zeólitos: transferência de energia entre espécies incluídas em cavidades zeolíticas”, D. M. de Sena Júnior, F. B. T. Pessine, H. O. Pastore; 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, maio de 1998

“Estudo sobre espécies geradas em descargas elétricas (produzidas por Rádio Freqüência) através da Espectroscopia de Emissão nas regiões UV/Vis e Optogalvânica”, D. M. de Sena Júnior, F. B. T. Pessine; V Congresso interno de Iniciação Científica da UNICAMP, novembro de 1997

Índice de Figuras

Figura 1 - Diagrama representando o espectro eletromagnético.....	1
Figura 2 - Diagrama de Jablonski para uma molécula orgânica isolada.....	3
Figura 3 - Diagrama de blocos do sistema Box-Car acoplado ao laser de nitrogênio, e microcomputador. C: criostato; SP: amostra; BS: divisor de feixe; L: laser; LS: lente; PD: fotodiodo; HV: fonte de alta tensão; PG: gerador de pulsos; MC: monocromador; SMC: controlador do motor de passo; PMT: fotomultiplicadora; SR2**: módulos do Box-Car; TRG: entrada do gatilho de sincronismo; CV: rampa de voltagem para controle da varredura da porta de amostragem; S: sinal; AV: saída de sinal médio sobre vários pulsos do laser; BY: saída "busy"; G: saída do tempo de atraso da porta de amostragem; A: canal A; B: canal B; F[A,B]: saída de sinal do processador analógico; A8: saída do sinal analógico; A1: entrada do sinal analógico; B1: entrada do engatilhamento; B2: saída TTL para controle do motor de passo; O: osciloscópio; M: microcomputador.	12
Figura 4 - Ilustração da estrutura dos sólidos utilizados. À esquerda, material lamelar; à direita, material hexagonal.	14
Figura 5 - Fórmula estrutural da molécula de pireno.	15
Figura 6 - Fórmula estrutural do íon uranilo.	15
Figura 7 - Termograma da magadiíta, obtido sob atmosfera de argônio.	18
Figura 8 - Termograma do MCM-41, obtido sob atmosfera de argônio.	18
Figura 9 - Reflexão de raios-X por planos paralelos (planos de Bragg).	19
Figura 10 - Difratoograma de raios-X da Na-magadiíta.	20
Figura 11 - Difratoograma de raios-X para o MCM-41.....	20
Figura 12 - Espectro de fluorescência de pireno incluído em Na-magadiíta, à temperatura ambiente.	22
Figura 13 - Espectro de fluorescência do pireno incluído no MCM-41, à temperatura ambiente.	23
Figura 14 - Formação do excímero de pireno a partir de seus monômeros.....	23

Figura 15 - Espectros de fluorescência de pireno incluído em Na-magadiita, em várias temperaturas.	24
Figura 16 - Variação das intensidades relativas das bandas III e I do monômero de pireno (X) e variação da intensidade de emissão do excímero de pireno (+, máx. em 466nm) incluído na Na-magadiita.	25
Figura 17 - Espectros de fluorescência de pireno incluído no MCM-41, em várias temperaturas.	26
Figura 18 - Variação das intensidades relativas das bandas III e I do monômero de pireno (X) e variação da intensidade de fluorescência do excímero de pireno (+, máx. em 466nm) incluído no MCM-41.	26
Figura 19 - Termograma da amostra de silicato lamelar com inclusão de pireno, sob argônio. A região delimitada pelo retângulo corresponde à perda de massa devida ao pireno incluído.	28
Figura 20 - Termograma da amostra de MCM-41 com inclusão de pireno, sob argônio. A região delimitada pelo retângulo corresponde à perda de massa devida ao pireno incluído.	29
Figura 21 - Difrátograma do material lamelar após inclusão de pireno.	32
Figura 22 - Difrátograma do MCM-41 após inclusão de pireno.	32
Figura 23 - Espectros de fluorescência do íon uranilo entre 440 e 590 nm, em várias temperaturas (K).	34
Figura 24 - Termograma do acetato de uranilo livre.	35
Figura 25 - Termograma da amostra do material lamelar com inclusão de acetato de uranilo. A região delimitada pelo retângulo corresponde à perda de massa devida ao acetato de uranilo incluído.	36
Figura 26 - Termograma da amostra de MCM-41 com inclusão de acetato de uranilo. A região delimitada pelo retângulo corresponde à perda de massa devida ao acetato de uranilo incluído.	37
Figura 27 - Espectros de luminescência do íon uranilo incluído em silicato lamelar (linha contínua) e livre (tracejado), à 20 (A) e 295K (B).	39
Figura 28 - Espectros de luminescência do íon uranilo incluído em MCM-41 (linha contínua) e livre (tracejado), à 20 (A) e 295K (B).	40

Figura 29 - Espectros de fluorescência do íon uranilo incluído em silicato lamelar, em várias temperaturas.	41
Figura 30 - Espectros de fluorescência do íon uranilo incluído em MCM-41, em várias temperaturas.	41
Figura 31 - Difratoograma do acetato de uranilo livre.	42
Figura 32 - Difratoograma do silicato lamelar (Na,H-magadiita) contendo acetato de uranilo.....	43
Figura 33 - Difratoograma do silicato lamelar (Na-magadiita) contendo acetato de uranilo.	44
Figura 34 - Difratoograma do acetato de uranilo incluído em MCM-41.....	45
Figura 35 - Micrografias do silicato lamelar; ampliação 1000X e 7500X, respectivamente.	46
Figura 36 - Micrografias de silicato lamelar após inclusão de íons uranilo; ampliação 2000X e 7500X, respectivamente.	46
Figura 37 - Micrografias de silicato lamelar (outro lote) após inclusão de íons uranilo; ampliação 3500X e 10000X, respectivamente.	47
Figura 38 - Curvas de decaimento temporal das principais bandas de luminescência (indicadas nos gráficos) do acetato de uranilo livre, em 295K.	48
Figura 39 - Curvas de decaimento temporal das principais bandas de fluorescência (indicadas nos gráficos) do acetato de uranilo incluído em MCM-41, a 295K e 150K.....	49
Figura 40 - Curvas de decaimento temporal da banda de fluorescência 0'-1"do acetato de uranilo incluído em silicato lamelar, temperatura de 295K, 150K e 70K.....	50
Figura 41 - Curvas de decaimento temporal da banda de fluorescência 0'-3"do acetato de uranilo incluído em silicato lamelar, a 295K, 150K e 70K.....	51

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Espectroscopia.....	1
1.1.1. Interação luz/matéria	2
1.1.2. Excitação, Emissão, Decaimento	2
1.1.3. LASER	3
1.2. Zeólitos	4
1.2.1. História.....	4
1.2.2. Materiais Mesoporosos	5
1.2.3. Silicatos Lamelares Hidratados: Magadiita	6
1.3. Sondas luminescentes.....	7
2. Objetivos	9
3. Parte Experimental	10
3.1. Instrumentação.....	10
3.1.1. Espectrofluorímetro	10
3.1.2. LASER	10
3.1.3. Integrador Síncrono	11
3.1.4. Criostato	11
3.1.5. Análise termogravimétrica (TGA)	13
3.1.6. Difrátogramas de raios-X	13
3.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	13
3.2. Materiais.....	14
3.2.1. Materiais Mesoporosos e Lamelares.....	14
3.2.2. Pireno	14
3.2.3. Acetato de Uranilo.....	15
3.3. Preparação das amostras	15
4. Resultados e Discussão	17
4.1. Análise termogravimétrica.....	17
4.2. Difrátogramas de raios-X.....	19
4.3. Espectros de emissão	21

4.4. Pireno	21
4.4.1. Espectros de emissão	21
4.4.2. Análise termogravimétrica	27
4.4.3. Comparação entre os sólidos lamelar e hexagonal	29
4.4.4. Efeito da temperatura	31
4.4.5. Difratogramas de raios-X	31
4.5. Acetato de Uranilo	33
4.5.1. Espectros de fluorescência	33
4.5.2. Análise termogravimétrica	35
4.5.3. Espectros de fluorescência	38
4.5.4. Difratogramas de raios-X	42
4.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura	45
4.5.6. Curvas de decaimento temporal	47
5. Conclusões	54
6. Continuação	56
7. Referências	57

1. Introdução

1.1. Espectroscopia

Espectroscopia é o ramo da ciência que estuda a composição e estrutura da matéria através de sua interação com a luz. O conceito de "luz" é bastante amplo, e engloba todo o espectro de radiação eletromagnética: de raios gama e raios-X, passando pelo ultravioleta, visível e infravermelho, até as microondas e ondas de rádio. A Figura 1 mostra as faixas de frequência associadas aos vários tipos de radiação.

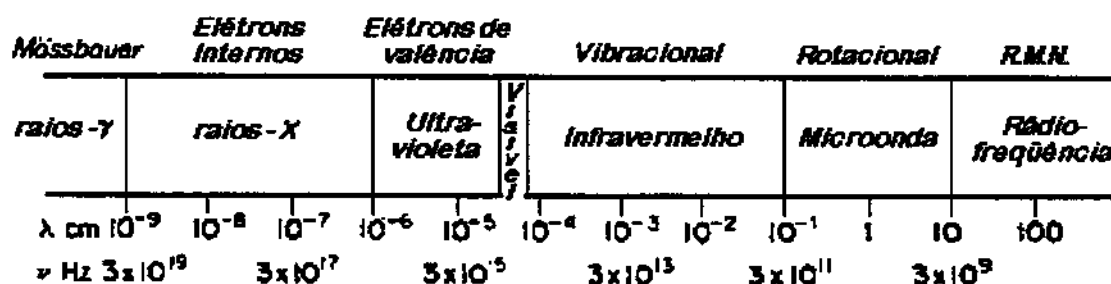


Figura 1 - Diagrama representando o espectro eletromagnético.

O que diferencia os diversos tipos de radiação é a frequência. O fóton possui uma energia que está relacionada à frequência ν pela constante de Planck:

$$E = h \nu$$

A frequência, por sua vez, está relacionada ao comprimento de onda λ , conforme a equação:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo.

1.1.1. Interação luz/matéria

De maneira geral, quando a luz incide sobre um material, parte dela pode ser emitida, refletida, transmitida ou absorvida. É possível calcular a quantidade de luz absorvida por um material, medindo a intensidade de luz refletida e transmitida em relação à incidente.

A luz que interage com um material pode fornecer informações sobre sua composição, uniformidade, constituintes e até mesmo sobre o meio onde ele se encontra. A importância disso está no fato de que ao medir a intensidade luminosa, pode-se analisar materiais em circunstâncias especiais, nas quais não é possível o emprego de outros métodos de análise. Por exemplo, casos onde não se pode destruir ou modificar a amostra (pinturas, jóias), análise de ambientes inacessíveis (estrelas, caudas de cometas, microestruturas), monitoramento de lugares perigosos (fornos, explosões), etc.

1.1.2. Excitação, Emissão, Decaimento

Quando átomos ou moléculas absorvem luz com determinado comprimento de onda, observa-se excitação, a promoção de elétrons para níveis de energia mais altos. Se a radiação for do tipo visível ou ultravioleta, a excitação é eletrônica; se for infravermelho, é vibracional e, no caso das microondas, rotacional.

As espécies excitadas podem retornar ao estado fundamental e ao fazê-lo emitem radiação. Esta emissão pode ser fluorescência (transição entre estados com a mesma multiplicidade de spin) ou fosforescência (transição entre estados com multiplicidades diferentes de spin, Figura 2).

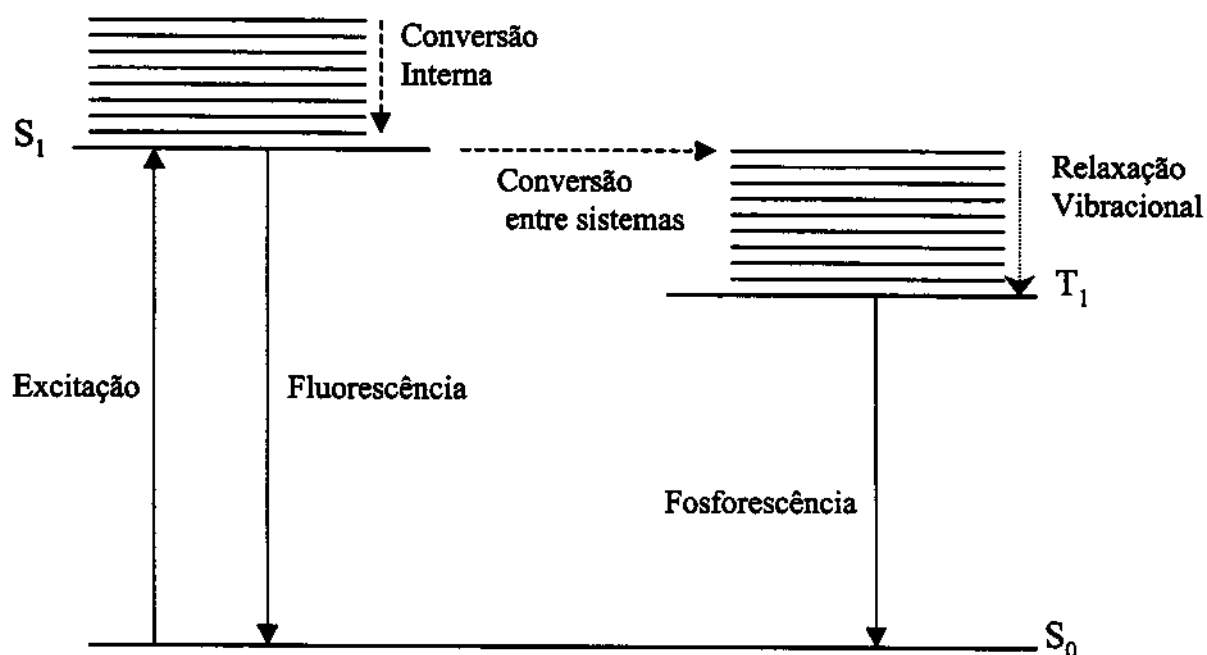


Figura 2 - Diagrama de Jablonski para uma molécula orgânica isolada.

1.1.3. LASER

Em condições adequadas a emissão de luz pode ser estimulada pela mesma radiação a ser emitida. Neste caso consegue-se a emissão conjunta de vários fótons de mesma frequência, em fase, resultando em luz de alta intensidade. A exploração deste fenômeno deu origem aos lasers. A palavra "laser" corresponde à sigla para *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, que significa **Amplificação de Luz por Emissão Estimulada de Radiação**. A ação laser requer a existência de um estado excitado metaestável, com tempo de vida suficientemente longo para participar de emissão estimulada. Outro requisito é a presença de maior população no estado metaestável que no final onde termina a emissão, ou seja, deve haver uma inversão de população¹.

No caso do laser de nitrogênio, a transição eletrônica responsável pela emissão é permitida por spin e por simetria², e do tipo $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$. Esta origina radiação muito intensa, centrada em 337,1nm (região do ultravioleta próximo) que é absorvida por um grande número de compostos orgânicos e inorgânicos. Um único pulso de radiação é capaz de gerar radiação laser, sendo desnecessária a utilização de espelhos no tubo de descarga¹. Neste caso o laser é chamado de superradiante.

1.2. Zeólitos

1.2.1. História

Zeólitos (do grego: *zeo*, que ferve; *lithos*, pedra) são materiais sintéticos ou naturais, com fórmula geral $M_x[(AlO_4)_x(SiO_4)_y] \cdot nH_2O$. O esqueleto básico de um zeólito é formado por átomos de alumínio e silício, em coordenação tetraédrica, que compartilham átomos de oxigênio, formando uma rede tridimensional. Esses materiais possuem estrutura cristalina contendo canais e/ou cavidades sendo, comumente, utilizados como catalisadores no craqueamento de petróleo, em reações de isomerização³, como trocadores de íons ou como adsorventes seletivos. Essas cavidades, caracterizadas por uma geometria (tamanho e forma) bem definida e periódica, podem ser ocupadas por cátions e/ou moléculas de água adsorvidas mas, também, podem adsorver outros tipos de moléculas e íons, devido à combinação existente entre suas características topológicas e químicas. Desta maneira, dada à rigidez desses canais e cavidades, os zeólitos podem atuar como nanoreatores para a realização de reações químicas, donde se faz necessário o entendimento das

propriedades químicas das paredes dessas cavidades e canais e de como elas podem afetar o desenvolvimento das reações.

Os átomos de silício na estrutura do zeólito podem ser substituídos por átomos de alumínio. Quando isto acontece, observamos a troca de um elemento com número de oxidação +4 por outro com número de oxidação +3, portanto, a cada átomo de alumínio presente na estrutura corresponde uma carga negativa. Para que haja compensação de carga, cátions devem ser introduzidos nessa estrutura, os quais estarão ligados ionicamente ao zeólito e podem ser substituídos por outros cátions através de troca iônica convencional. Quando o cátion trocado é o H^+ desenvolve-se no material a acidez de Brønsted. A superfície negativamente carregada da estrutura de aluminossilicato provê um ambiente polar que pode ser modificado de acordo com o número e natureza do cátion compensador de carga colocado através de troca de íons. As moléculas de água podem ser removidas reversivelmente e, na forma desidratada, outras moléculas convidadas podem ocupar os espaços vazios, desde que satisfaçam os requisitos com relação às dimensões. Tipicamente, as janelas de um zeólito tem tamanho variando entre 3 e 8Å e o diâmetro interno das cavidades entre 5 e 13Å. Observa-se a ocorrência de sítios hidrofóbicos ou hidrofílicos que podem adsorver moléculas apolares, polares e íons e cujas propriedades podem ser monitoradas com o auxílio de sondas espectroscópicas adequadas. As propriedades físico químicas dos zeólitos dependem da razão Si/Al, dos tipos de cátions trocados e das condições de pré-tratamento do material. Essa razão determina, também, o número de cátions a serem trocados.

1.2.2. Materiais Mesoporosos

As características e aplicações dos zeólitos os tornaram objeto de várias pesquisas nas últimas décadas. Entretanto, a limitação imposta por suas dimensões levou os pesquisadores a desenvolver materiais com cavidades maiores. A esta classe foi dado o nome de materiais mesoporosos. Do grego, *meso* quer dizer "no meio de", e foi aplicado a estes materiais por pertencerem a uma classe intermediária entre micro e macroporosos. Materiais mesoporosos são tipicamente sólidos não-cristalinos ou paracristalinos, tais como sílicas, aluminas de transição ou materiais lamelares modificados, como argilas pilarizadas e silicatos. Os poros destes materiais são, em geral, irregularmente espaçados e com larga distribuição de tamanho.

Em meados de 1992, cientistas da Mobil Corporation anunciaram o advento da família de zeólitos M41S^{4,5}. Os materiais desta família podem ser sintetizados a partir de várias fontes de sílica e podem ser preparados nas formas de silicatos ou aluminosilicatos. Estes materiais possuem uma distribuição regular de poros, seu tamanho pode ser variável e, o mais importante, controlável. Dentre os membros desta família estão as peneiras moleculares MCM-41, arranjo hexagonal de tubos monodimensionais, com mesoporos uniformes cujo diâmetro varia desde 15Å até mais de 100Å, e o MCM-50, com estrutura lamelar, apresentando as lamelas equiespaçadas. A sigla MCM vem de Mobil Corporation Material.

A utilidade deste tipo de material está no fato de sua estrutura permitir o acesso de moléculas grandes à superfície interna, o que as torna susceptíveis à reações intrazeolíticas.

1.2.3. Silicatos Lamelares Hidratados: Magadiita

Magadiita é um silicato cristalino que pode ser encontrado na natureza^{6,7,8,9,10} ou sintetizado em laboratório^{11,12}, e junto com makatita, kanemita, octosilicato e kenyaita, compõe uma família de silicatos de sódio, com fórmula geral $\text{Na}_2\text{O} \cdot (4-22)\text{SiO}_2 \cdot (5-10)\text{H}_2\text{O}$. Basicamente, a estrutura desses materiais constitui-se de camadas de silicato, separadas por cátions de sódio hidratados, com espaçamento que varia de 0,9 a 2,0nm, cada um com uma espessura de camada específica¹³.

Todos esses materiais apresentam propriedades de troca iônica; as formas trocadas ou intercaladas possuem inúmeras aplicações. Intercalados com surfactante eles tem sido usados na síntese de peneiras moleculares mesoporosas (Kanemita)¹⁴, ou na preparação de nanocompósitos elastoméricos^{15,16} que apresentam propriedades elásticas aprimoradas devido ao efeito de reforço das nanocamadas de silicato.

As galerias intercamadas da magadiita também podem ser modificadas por organosililação, criando superfícies com aplicação como fases estacionárias em cromatografia¹⁷.

1.3. Sondas luminescentes

Estudos espectroscópicos sobre a fluorescência de sondas adsorvidas ou ligadas covalentemente a matrizes sólidas podem fornecer informações sobre o meio onde se encontram, através de mudanças em algumas de suas propriedades fotoquímicas, tais como: tempo de vida de fluorescência e espectro de emissão.

Para investigar as propriedades internas destes materiais pode-se utilizar sondas luminescentes, capazes de penetrar na estrutura do zeólito. Para os materiais mesoporosos a questão de tamanho não será tão significativa, visto que, na faixa dimensional considerada, existem várias opções a se empregar.

Sob o ponto de vista espectroscópico, a sonda pireno é apropriada a esse estudo, uma vez que apresenta um espectro de fluorescência bastante estruturado, isto é, vibronicamente resolvido. A excitação com radiação do laser de nitrogênio (337,1nm) promove a espécie do estado fundamental S_0 para o primeiro estado singlete excitado S_1 , resultando em fluorescência intensa, facilmente detectável a olho nu¹⁸. Kalyanasundaran e Thomas¹⁹ mostraram que as intensidades das componentes vibrônicas em 373nm e em 383nm são muito sensíveis à polaridade do meio onde a referida sonda se encontra. Observa-se que a relação entre a intensidade de fluorescência da banda vibrônica III (383nm) para a banda I (373nm) diminui com o aumento da polaridade do sítio no qual a sonda se encontra alojada.

Por outro lado, caso a cavidade intrazeolítica contenha cargas residuais, a adsorção das moléculas de pireno (que são completamente apolares) será dificultada, de modo que se torna necessário empregar sondas mais apropriadas. Uma delas é dada pelo íon uranilo (UO_2^{2+}) cujo espectro de emissão exibe uma estrutura vibrônica muito bem resolvida. Sua luminescência tem chamado atenção desde os estudos de Brewster, em 1833^{20,21}, e contribuiu indiretamente para a descoberta da radioatividade por Becquerel em 1896^{20,21}. Embora em solução aquosa o íon uranilo esteja cercado por um número desconhecido de moléculas de água, e em cristais por 4, 5 ou 6 átomos vizinhos no plano equatorial perpendicular ao eixo OUO, pode-se considerar o íon, cuja estrutura é linear, como uma espécie distinta, em parte devido à distância U-O axial pequena (1,7-1,8Å), comparada com as distâncias U-O de ligantes situados no plano equatorial (2,2-2,5Å)^{21,22} e, em parte, devido à energia do primeiro estado eletrônico excitado mudar muito pouco em um grande número de amostras cristalinas ou vítreas²⁰.

2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo a investigação do comportamento espectroscópico das sondas luminescentes pireno e íon uranilo, alojadas no interior de espaços zeolíticos, como função da temperatura (entre 300 e 10K) e da estrutura do sólido utilizado, através das técnicas de Espectroscopia de Emissão e de medidas cinéticas de luminescência (Espectroscopia de Luminescência Resolvida no Tempo). Espera-se, assim, obter informações acerca das polaridades dos sítios de adsorção, da mobilidade das sondas dentro das cavidades e dos processos de relaxação entre espécies alojadas no mesmo espaço ou em espaços vizinhos.

3. Parte Experimental

3.1. Instrumentação

A instrumentação utilizada neste trabalho é descrita a seguir.

3.1.1. Espectrofluorímetro

Os espectros iniciais de luminescência à temperatura ambiente foram obtidos no espectrofluorímetro marca SLM-AMINCO, modelo SPF-500C. Este aparelho utiliza uma lâmpada de xenônio de 250W como fonte de excitação. As amostras são espalhadas uniformemente entre duas lâminas de quartzo, fixadas com fita adesiva e posicionadas no porta amostras do aparelho com a ajuda de um suporte de confecção própria, inclinado de 45° com relação ao feixe de excitação e detector. Os parâmetros instrumentais utilizados foram: largura de banda de excitação, 1nm; largura de banda de emissão, 0,5nm; comprimento de onda de excitação, 337,5nm; intervalo espectral de detecção, 350-600nm (pireno)/440-590nm (uranilo); incremento, 0,25nm; filtro, 2; tensão nas fotomultiplicadoras, 1000V (A) e 700V (B); ganho nas fotomultiplicadoras, 1 (A e B); função, A/B; número de varreduras, 5.

3.1.2. LASER

Os espectros de luminescência resolvidos no tempo e com variação de temperatura foram obtidos através de excitação

pulsada com radiação UV (337,1nm) de um laser de nitrogênio marca Avco, modelo C950A, com potência de pico igual a 100kW, potência média 100mW, largura de pulso 10ns. O laser foi operado com pressão de nitrogênio igual a 20mmHg, tensão de 13kV e taxa de repetição de 20Hz.

O sinal foi detectado por uma fotomultiplicadora (PMT) marca Hamamatsu, modelo R928, tempo de ascensão 2,2ns, operando com tensão de 1200V, que se encontra acoplada na fenda de saída de um monocromador marca SPEX, modelo 500M, de caminho óptico 0,5m; resolução de 0,02nm e fendas de entrada e saída 50µm.

3.1.3. Integrador Síncrono

O sinal da PMT é enviado a um integrador síncrono "Box-Car" modelo SR250, que engatilha um osciloscópio marca Tektronix, modelo 1420A com dois canais, um deles usado para visualização da porta de amostragem do "Box-Car" e outro do sinal propriamente dito. O integrador está interfaceado²³ a um microcomputador compatível com IBM-PC, classe 286, através de uma interface analógico/digital modelo SR245, conectada a um processador analógico modelo SR235 e a um "gate scanner" modelo SR250. O conjunto "Box-Car" é fabricado pela Stanford Research Instruments. Os dados são obtidos pelo programa TRLSPack sob a forma de matrizes X-Y, que são exportadas para o programa Microcal Origin™ para tratamento posterior.

3.1.4. Criostato

Para as medidas em função da temperatura foi utilizado um criostato marca APD, modelo DE-204SL, que utiliza gás hélio

bombeado por um módulo compressor marca APD, modelo HC-4 MK1, e está acoplado a um controlador de temperatura marca Scientific Instruments, modelo 9650. Com este aparato consegue-se obter temperaturas entre 10 e 300K.

Estes equipamentos estão interligados conforme o diagrama apresentado na Figura 3.

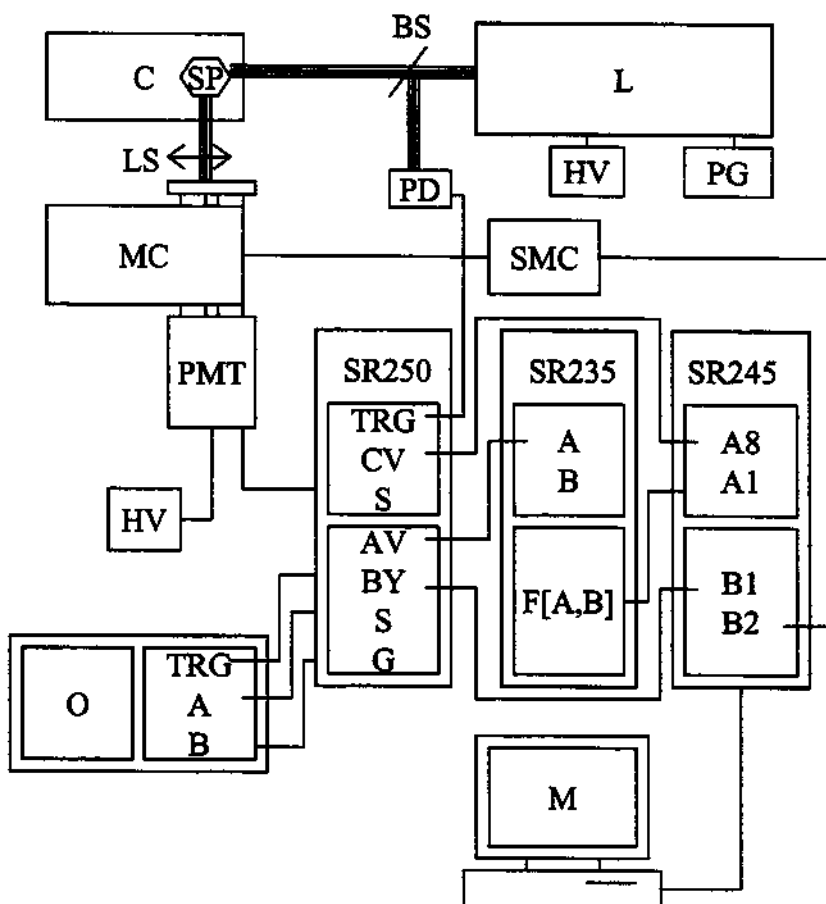


Figura 3 - Diagrama de blocos do sistema Box-Car acoplado ao laser de nitrogênio, e microcomputador. C: criostato; **SP:** amostra; **BS:** divisor de feixe; **L:** laser; **LS:** lente; **PD:** fotodiodo; **HV:** fonte de alta tensão; **PG:** gerador de pulsos; **MC:** monocromador; **SMC:** controlador do motor de passo; **PMT:** fotomultiplicadora; **SR2**:** módulos do Box-Car; **TRG:** entrada do gatilho de sincronismo; **CV:** rampa de voltagem para controle da varredura da porta de amostragem; **S:** sinal; **AV:** saída de sinal médio sobre vários pulsos do laser; **BY:** saída “busy”; **G:** saída do tempo de atraso da porta de amostragem; **A:** canal A; **B:** canal B; **F[A,B]:** saída de sinal do processador analógico; **A8:** saída do sinal analógico; **A1:** entrada do sinal analógico; **B1:** entrada do engatilhamento; **B2:** saída TTL para controle do motor de passo; **O:** osciloscópio; **M:** microcomputador.

3.1.5. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica das amostras contendo as sondas incluídas foi realizada utilizando-se um aparelho TA Instruments, modelo TGA2950. As condições experimentais foram: temperatura inicial, 25°C; velocidade de aquecimento, 20°C/min; fluxo de argônio, 100mL/min.

3.1.6. Difrátogramas de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando um difratômetro Shimadzu XD3A e XRD-6000, operando nas seguintes condições: radiação, Cu-K α ; 40kV; 30mA; fendas de divergência e espalhamento, 0,5°; fenda receptora, 0,30mm; varredura contínua de 2 θ , 2,00°/min. As amostras foram preparadas por prensagem manual sobre o suporte de amostras.

3.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias das amostras do material lamelar e da amostras do material lamelar com acetato de uranilo foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JSM-T300, operando a 20kV. As amostras foram dispersas em acetona e sonicadas por 15 minutos. Após isso, duas ou três gotas de solução foram colocadas sobre o suporte de amostras de alumínio, deixadas evaporar e cobertas com carbono (LVC 76, Plasma Science).

3.2. Materiais

3.2.1. Materiais Mesoporosos e Lamelares

Os sólidos utilizados neste estudo foram preparados pelo Grupo de Peneiras Moleculares Micro e Mesoporosas. Dependendo da presença ou ausência de direcionadores empregados na preparação, pode-se obter materiais com estruturas diferentes. Sólidos com duas estruturas distintas são usados neste trabalho: um com estrutura lamelar, Na-magadiita, formado por camadas de silicato, com distância interplanar da ordem de $13\text{\AA}$, e outro com estrutura hexagonal, MCM-41, formado por tubos de silicato, com diâmetro interno da ordem de $41\text{\AA}$, dispostos hexagonalmente. Estas estruturas são mostradas na Figura 4.

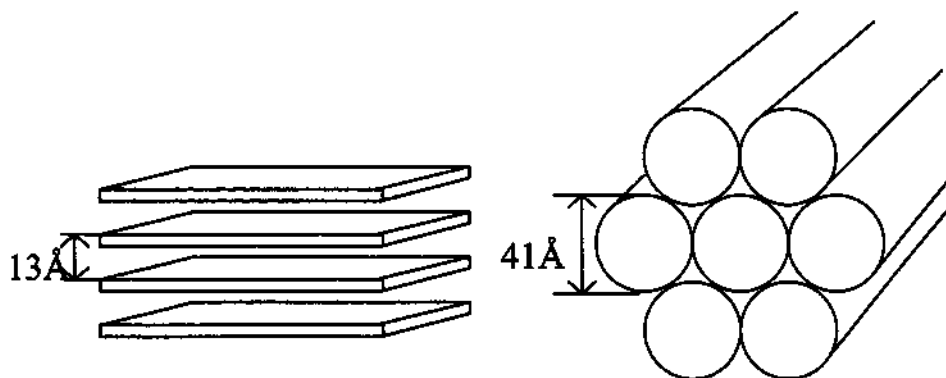


Figura 4 - Ilustração da estrutura dos sólidos utilizados. À esquerda, material lamelar; à direita, material hexagonal.

3.2.2. Pireno

O pireno (PR) foi obtido junto à Aldrich Chemical Company, Inc. e usado sem purificação posterior. Sua fórmula estrutural está indicada na Figura 5.

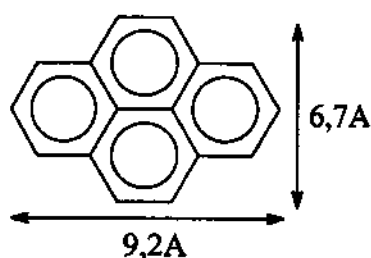


Figura 5 – Fórmula estrutural da molécula de pireno.

3.2.3. Acetato de Uranilo

O acetato de uranilo di-hidratado (UR), marca Riedel-De Haën Ag, foi cedido pelo Prof. K.E. Collins. Posteriormente, ele foi substituído pelo produto purificado no IPEN/SP. A fórmula estrutural do íon uranilo é indicada na Figura 6.

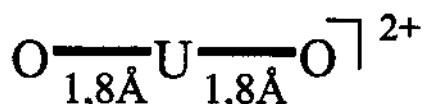


Figura 6 – Fórmula estrutural do íon uranilo.

3.3. Preparação das amostras

As amostras de inclusão foram preparadas combinando-se as sondas luminescentes (PR e UR) com magadiita e MCM-41, conforme o procedimento descrito a seguir.

Foi preparada uma solução $0,025\text{mol.L}^{-1}$ da sonda desejada em etanol (P.A., planta piloto IQ/UNICAMP). Em um balão de fundo redondo misturou-se 0,20g do sólido desejado com 5mL da solução anterior. O sistema ficou sob agitação por 24 horas, ao abrigo da luz e à temperatura ambiente.

Em seguida, a suspensão foi filtrada à vácuo em funil de Büchner e o sólido foi lavado com 5mL de etanol. O papel de filtro com o produto foi colocado em uma placa de Petri para secagem à temperatura ambiente.

4. Resultados e Discussão

Esta seção será dividida em duas partes, discutindo os resultados obtidos com cada sonda separadamente, visto que as informações obtidas são distintas. Entretanto, para melhor organizar a discussão, alguns dados sobre os materiais estudados serão apresentados a seguir.

4.1. *Análise termogravimétrica*

A análise termogravimétrica pode ser utilizada para estimar a quantidade de material orgânico incorporado nos sólidos²⁴. Os termogramas dos materiais lamelar e hexagonal são mostrados na Figura 7 e Figura 8, respectivamente. Nestes termogramas podemos observar perda de água pelos materiais, e verificar a ausência dos surfactantes direcionadores (usados na preparação, no caso do material hexagonal).

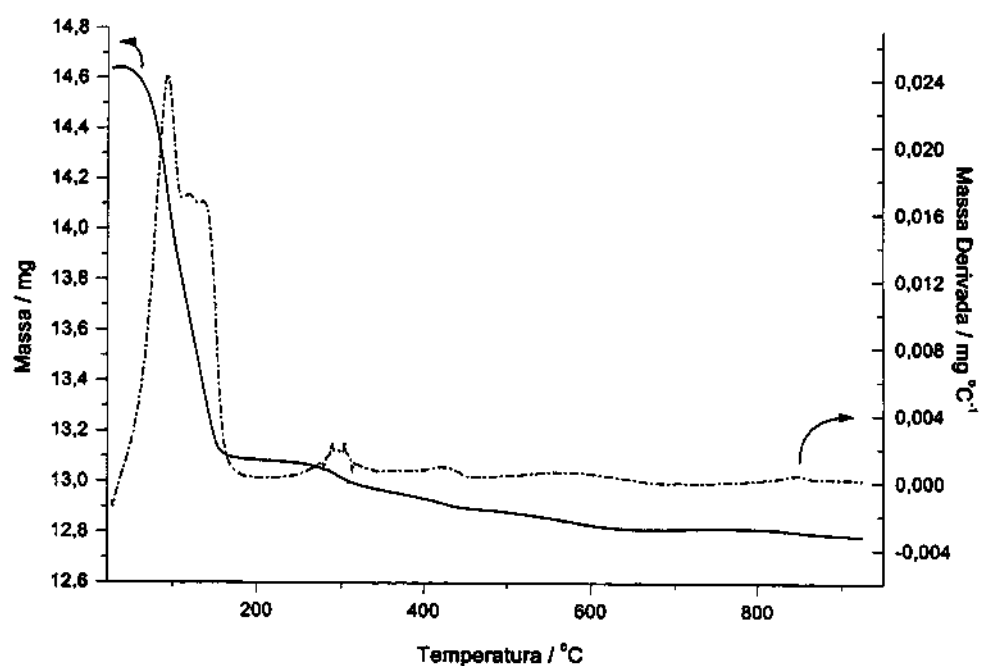


Figura 7 - Termograma da magadiita, obtido sob atmosfera de argônio.

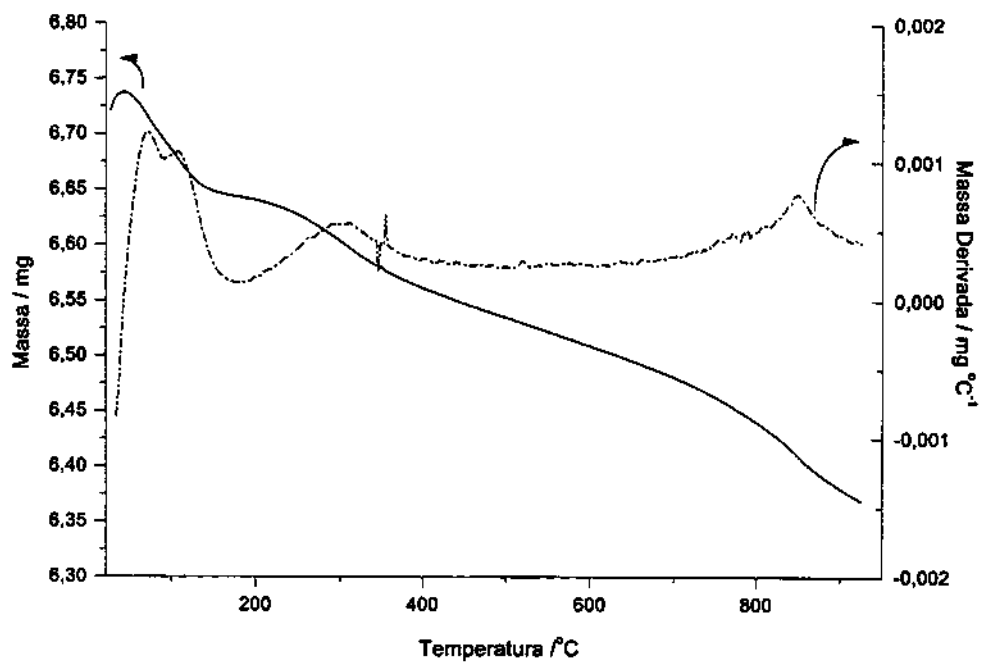


Figura 8 - Termograma do MCM-41, obtido sob atmosfera de argônio.

4.2. Difractogramas de raios-X

A Figura 9 ilustra a reflexão de feixes paralelos de raios-X por planos paralelos (planos de Bragg). Sabendo-se o comprimento de onda da radiação utilizada (λ) e o ângulo de reflexão (θ), é possível calcular a distância entre esses planos, usando a Lei de Bragg:

$n\lambda = 2d \sin\theta$, onde n corresponde ao número do plano de reflexão. Deve-se lembrar que, nos difratogramas, o eixo das ordenadas nos dá o valor de 2θ , isto porque o detector de radiação refletida precisa estar posicionado em um ângulo de 2θ com relação ao feixe incidente para poder captar o sinal.

Reflexão nos planos de Bragg.

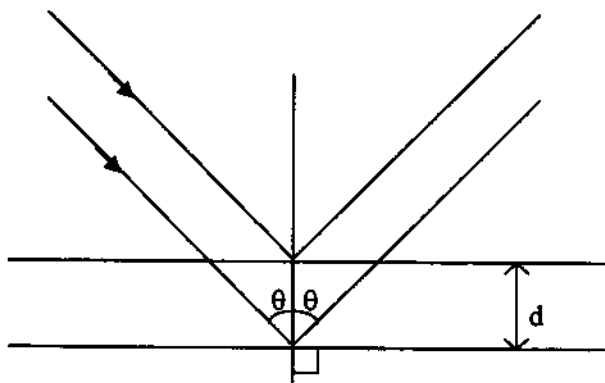


Figura 9 – Reflexão de raios-X por planos paralelos (planos de Bragg).

Os perfis de difração de raios-X para os materiais estudados são apresentados na Figura 10 (material lamelar) e Figura 11 (material hexagonal).

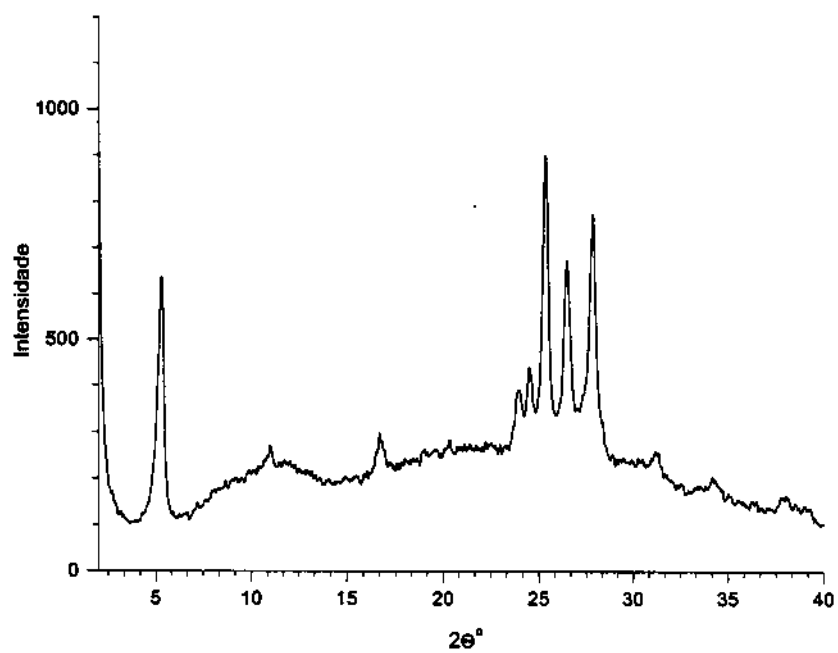


Figura 10 - Difratoograma de raios-X da Na-magadiita.

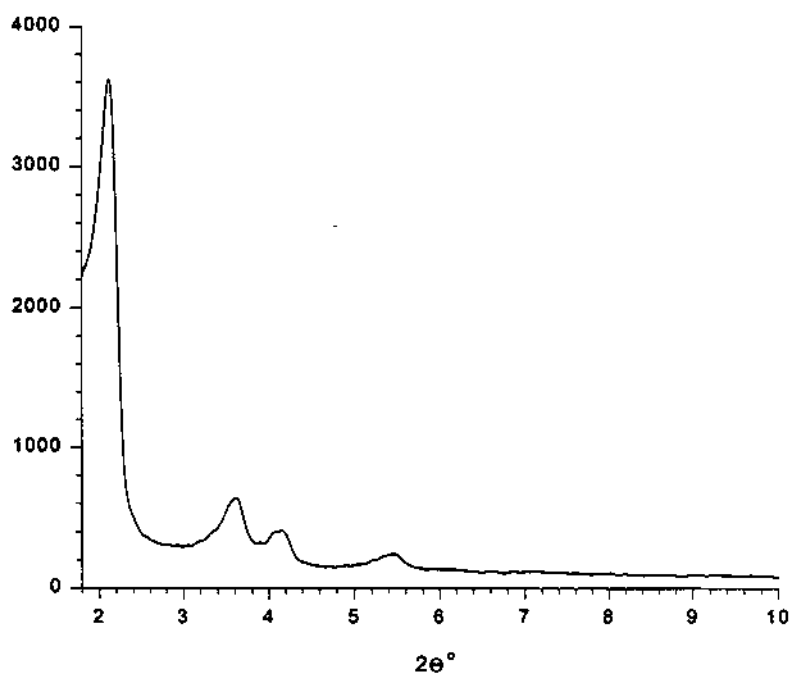


Figura 11 - Difratoograma de raios-X para o MCM-41.

No perfil de difração do material lamelar observam-se os picos relativos aos planos (100), (200) e (300) em 5,3, 11,0 e 16,7° 2 θ , de acordo com as relações 1:2:3, representando a organização em forma de prateleiras das lamelas, e o padrão entre 24 e 29° 2 θ indica a existência destas lamelas.

No difratograma do material hexagonal podem ser identificados os picos relativos às difrações nos planos (100), (210), (200) e (211), nesta ordem. As relações esperadas para a posição dos sinais no difratograma de raios-X, 1 : $\sqrt{3}$: 2 : $\sqrt{7}$, foram confirmadas.

$$2\theta(100) = 2,12^\circ$$

$$2\theta(210) = \sqrt{3} \times 2\theta(100) = 3,62^\circ$$

$$2\theta(200) = 2 \times 2\theta(100) = 4,15^\circ$$

$$2\theta(211) = \sqrt{7} \times 2\theta(100) = 5,45^\circ$$

4.3. Espectros de emissão

Os silicatos absorvem a radiação empregada neste trabalho, não apresentando qualquer tipo de luminescência no intervalo espectral observado ao serem irradiados com o laser de nitrogênio.

4.4. Pireno

4.4.1. Espectros de emissão

Inicialmente foram obtidos os espectros de emissão, à temperatura ambiente, do pireno incluído no silicato lamelar e no

MCM-41. Na Figura 12 pode-se observar o espectro de emissão do pireno incluído em silicato lamelar, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, sendo indicadas as bandas vibrônicas de I a III. Este padrão espectral é característico do monômero de pireno (370-420nm), sendo a emissão devida ao excímero observada em menor intensidade (450-550nm). Já na Figura 13 observa-se essencialmente emissão por parte do excímero de pireno, como uma banda larga e simétrica entre 420 e 550nm. Aqui a emissão devida ao monômero mostra-se bastante reduzida, o que pode ser atribuído a grande intensidade de emissão do excímero, juntamente com supressão por oxigênio. Estas diferenças evidenciam a sensibilidade do pireno ao meio onde ele se encontra.

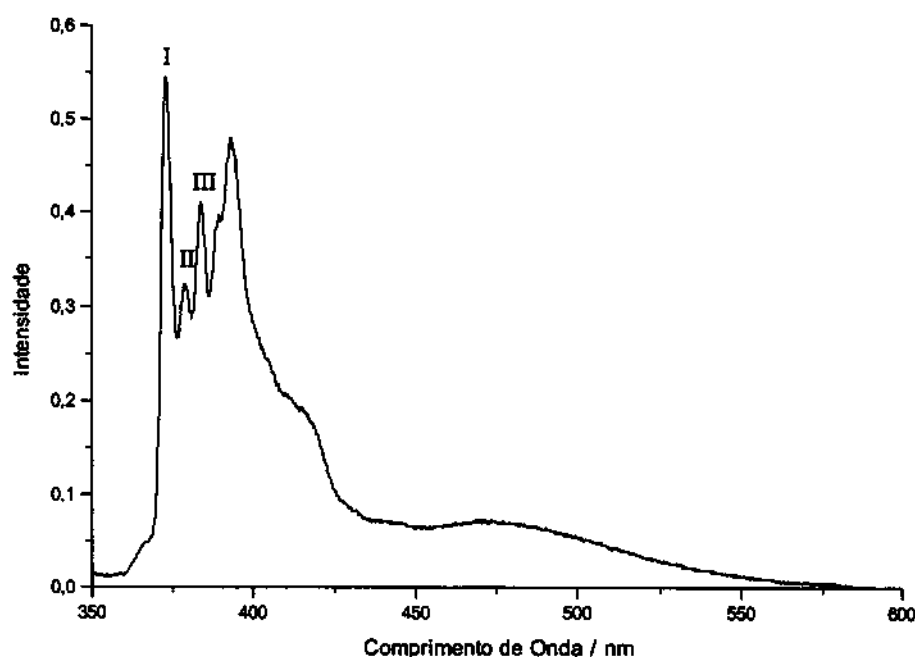


Figura 12 - Espectro de fluorescência de pireno incluído em Na-magadiita, à temperatura ambiente.

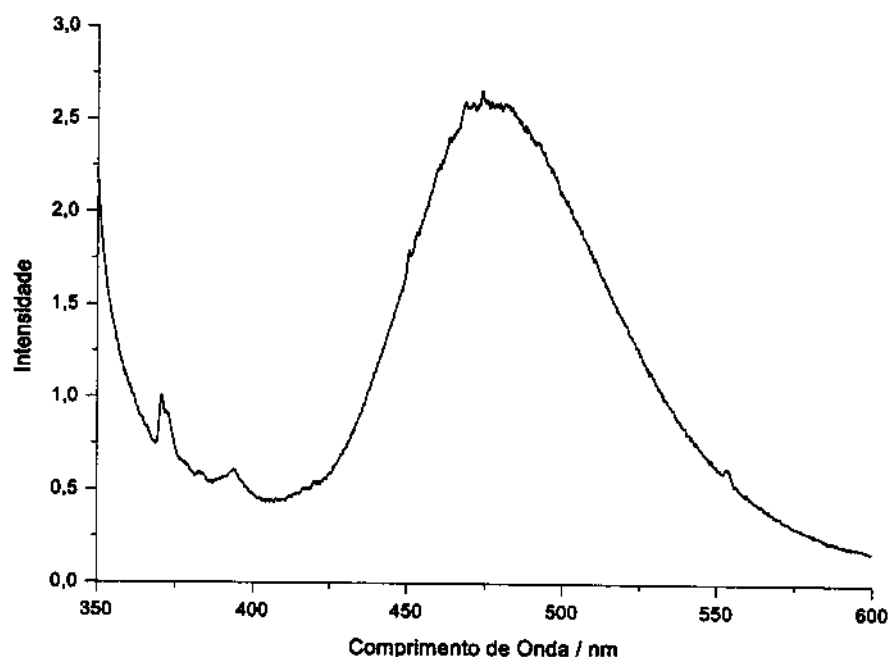


Figura 13 - Espectro de fluorescência do pireno incluído no MCM-41, à temperatura ambiente.

A formação de excímeros de pireno é governada por concentração. Quanto maior a concentração mais provável será a formação do excímero. Este só se forma no estado excitado, e tem a forma de um "sanduíche" de moléculas de pireno, como mostrado na FIGURA.

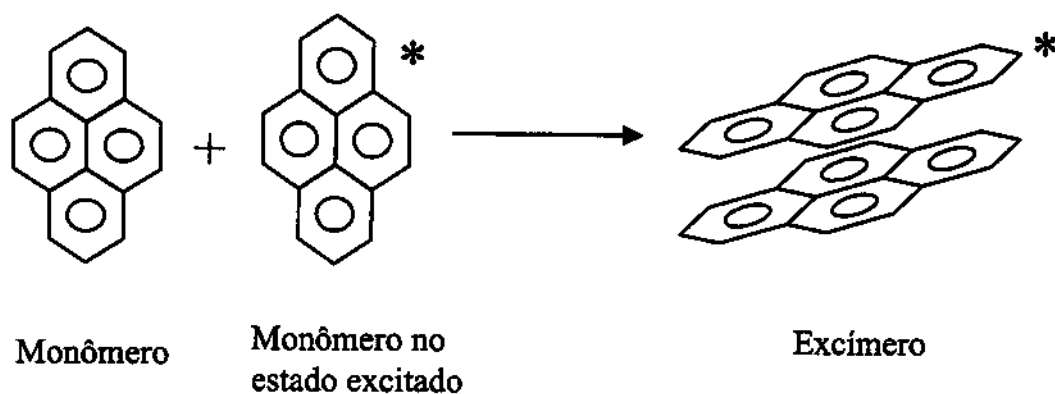


Figura 14 – Formação do excímero de pireno a partir de seus monômeros.

Como temperatura e mobilidade estão intimamente relacionados, foram registrados espectros de emissão em várias temperaturas, a fim de estudar a mobilidade da sonda no interior do sólido.

Na Figura 15 temos os espectros de emissão do pireno incluído em material lamelar, em temperaturas variando de 11 a 273K. A intensidade de emissão de excímero e a relação entre as bandas III e I do monômero de pireno variam com a variação da temperatura. Na Figura 16 podemos verificar que neste caso a emissão devida a excímero aumenta com a diminuição da temperatura, e a razão da intensidade de emissão da banda III para a banda I diminui com a temperatura.

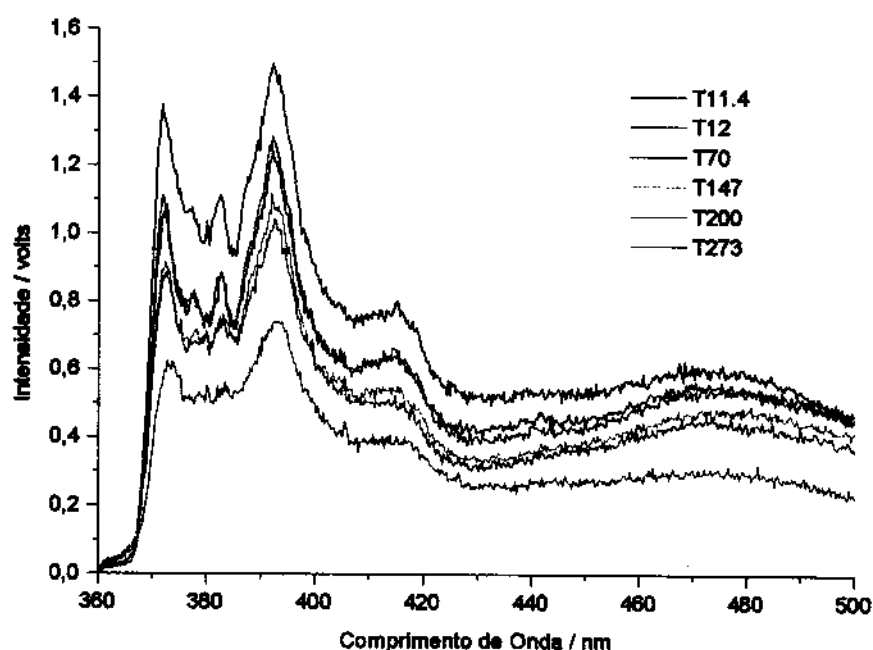


Figura 15 - Espectros de fluorescência de pireno incluído em Na-magadiíta, em várias temperaturas.

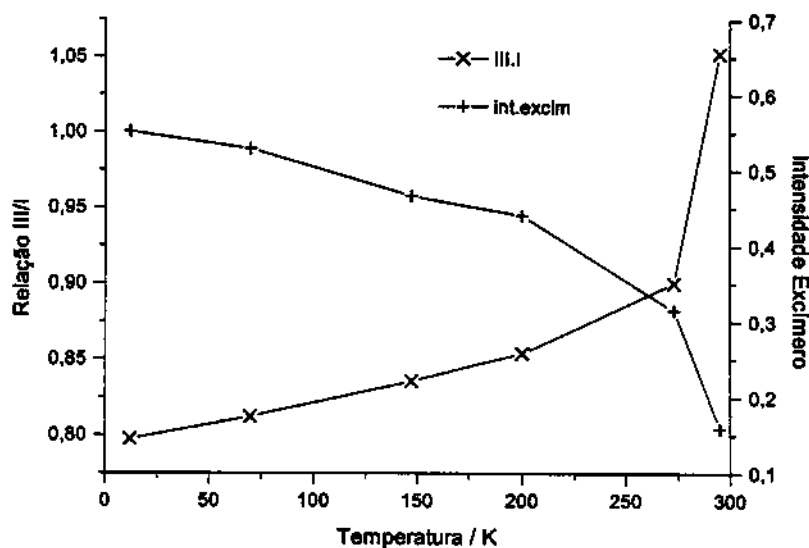


Figura 16 - Variação das intensidades relativas das bandas III e I do monômero de pireno (X) e variação da intensidade de emissão do excímero de pireno (+, máx. em 466nm) incluído na Na-magadiita.

Na Figura 17 estão os espectros de emissão do pireno incluído em material hexagonal, em temperaturas que variam de 15 a 296K. Novamente aqui a relação entre as intensidades de emissão das bandas III e I, e a intensidade de emissão devida a excímero, variam com a variação de temperatura. Estas mudanças podem ser melhor comparadas na Figura 18, onde se observa o aumento da razão entre as intensidades de emissão das bandas III e I com a diminuição da temperatura, acompanhada da diminuição na intensidade de emissão devida ao excímero.

Lembra-se aqui que para os espectros registrados com variação de temperatura, as amostras são mantidas dentro do criostato, sob vácuo, sendo assim, as diferenças entre estes espectros e os obtidos à pressão ambiente pode ser atribuída aos efeitos de supressão de emissão por oxigênio.

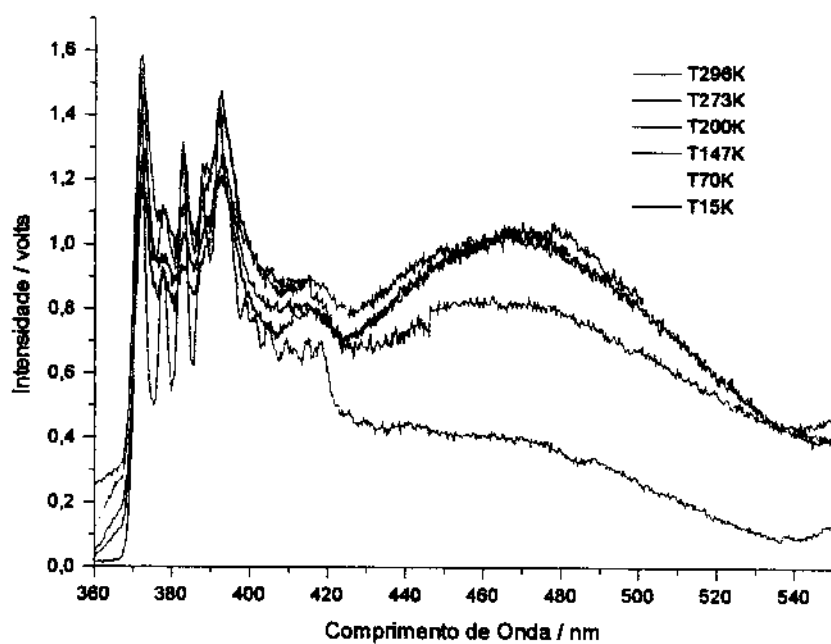


Figura 17 - Espectros de fluorescência de pireno incluído no MCM-41, em várias temperaturas.

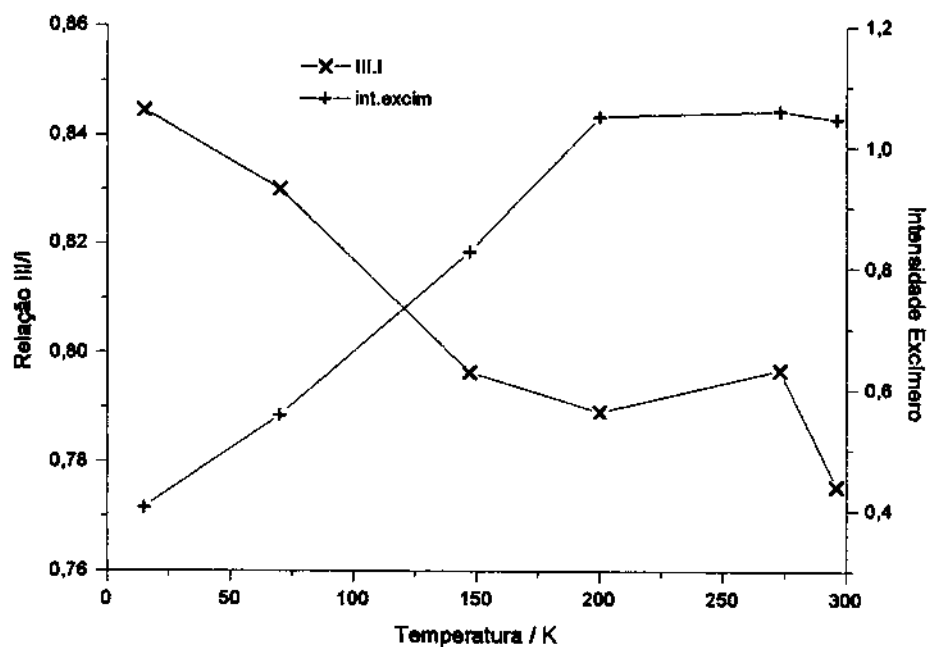


Figura 18 - Variação das intensidades relativas das bandas III e I do monômero de pireno (X) e variação da intensidade de fluorescência do excímero de pireno (+, máx. em 466nm) incluído no MCM-41.

Dois fenômenos importantes podem ser observados ao variar a temperatura: alteração na intensidade de emissão do excímero de pireno e na relação entre as intensidades de fluorescência das bandas vibrônicas III e I do monômero de pireno.

Em ambos os aspectos, os silicatos apresentaram comportamento oposto. A intensidade de fluorescência do excímero de pireno é pequena à temperatura ambiente para o silicato lamelar, aumentando ao diminuir a temperatura (Figura 16), enquanto que, no caso do MCM-41, que apresentava emissão essencialmente de excímero, esta é reduzida com a diminuição da temperatura (Figura 18).

Quando incluído em material lamelar, à temperatura ambiente, o pireno comporta-se como se estivesse em meio apolar (como em $(C_2H_5)_2O$), indicado pelo alto valor da relação entre as intensidades de fluorescência das bandas III e I de seu monômero. Entretanto, este comportamento muda com a diminuição de temperatura, chegando a comportar-se como em um meio polar (como CH_3COOH). Contrariamente, no MCM-41, à temperatura ambiente, o comportamento apresentado pelo pireno foi equivalente ao observado em meio polar (como CH_3COOH), variando com a diminuição da temperatura até se tornar próximo daquele exibido em ambiente apolar (como tetrahidrofurano-THF).

4.4.2. Análise termogravimétrica

Na Figura 19 encontra-se o termograma para a amostra de material lamelar com inclusão de pireno. A região entre 330 e 510°C indica a perda de massa devido à saída de pireno. Já na Figura 20 vemos o termograma da amostra de material hexagonal com pireno incluído. A saída do pireno é observada entre 320 e 470°C.

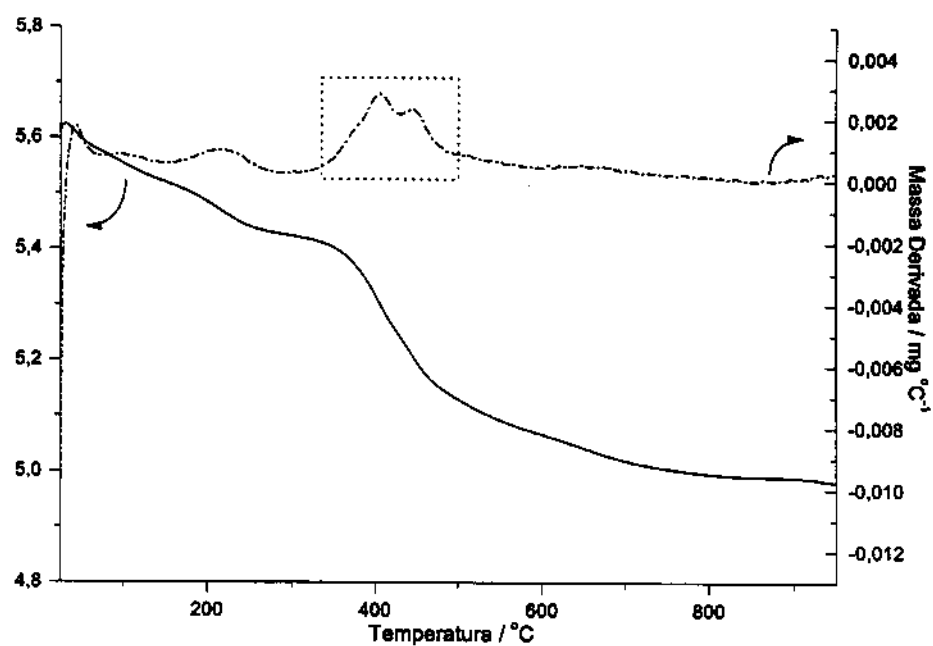


Figura 19 - Termograma da amostra de silicato lamelar com inclusão de pireno, sob argônio. A região delimitada pelo retângulo corresponde à perda de massa devida ao pireno incluído.

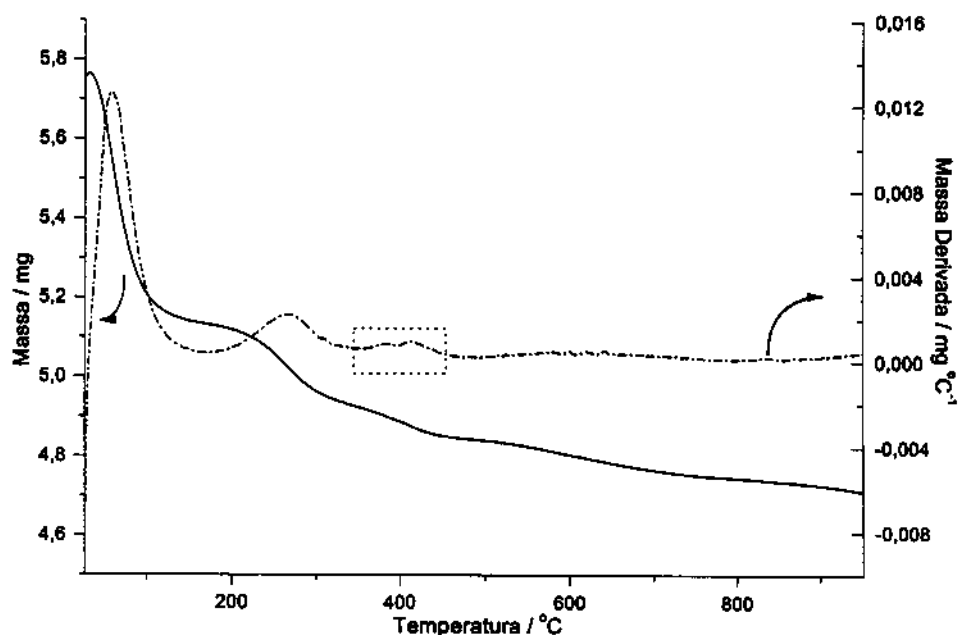


Figura 20 - Termograma da amostra de MCM-41 com inclusão de pireno, sob argônio. A região delimitada pelo retângulo corresponde à perda de massa devida ao pireno incluído.

Os termogramas dão uma estimativa da quantidade de pireno incluído nos sólidos. A perda de massa correspondente ao pireno foi calculada considerando as tangentes na curva de massa, na mesma região de temperatura delimitada pelos retângulos nos respectivos termogramas. Esta massa foi relacionada com a massa de amostra usada para obtenção do termograma, e comparada com a massa de pireno existente na solução ($0,025\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) de preparação das amostras e a massa total de silicato ($\sim 0,20\text{g}$). Desta maneira, observa-se que o material lamelar incluiu aproximadamente 30% do pireno utilizado na solução de troca (Figura 19), enquanto o zeólito MCM-41 incluiu apenas 10% (Figura 20).

4.4.3. Comparação entre os sólidos lamelar e hexagonal

Considerando que o espaço disponível no MCM-41 é maior que no material lamelar, e que a observação de emissão de excímero de pireno está condicionada à sua concentração (a princípio, maior concentração favorece a formação de excímero), observa-se que o comportamento dos sólidos contraria a expectativa. Isto é, um raciocínio mais simples levaria a crer que o MCM-41, cujos canais são maiores, poderia incluir maior quantidade de pireno e, assim, apresentar fluorescência mais intensa do excímero. Entretanto, os resultados obtidos sustentam uma outra hipótese: os canais do MCM-41, embora maiores, são mais polares que os espaços de inclusão do material lamelar, dificultando a entrada das moléculas de pireno, que são apolares. A micropolaridade dos canais dos zeólitos é um reflexo do campo elétrico proveniente dos cátions ali presentes. A concepção de polaridade dentro das peneiras moleculares não tem o mesmo sentido que em solução²⁵. A formação de lipossomas (esferas de cadeias orgânicas com uma extremidade hidrofílica e cauda hidrofóbica) acontece devido aos efeitos de repulsão entre o solvente, polar, e a parte hidrofóbica, que se organiza em forma esférica a fim de isolar a parte orgânica, encapsulando-a em um envelope hidrofílico. Da mesma forma, ciclodextrinas conseguem encapsular compostos orgânicos e ao mesmo tempo mantê-los dissolvidos em um solvente polar, devido ao seu caráter anfótero. Faz-se aqui uma analogia com o comportamento observado com o pireno, que é uma molécula orgânica, e tende a se aproximar de outras moléculas de pireno para diminuir a repulsão por diferença de polaridade. Assim, a formação do excímero é facilitada. Já o material lamelar possui espaços com menores dimensões, mas sua polaridade também é menor, criando um ambiente mais apropriado à baixa polaridade das moléculas de pireno. Ainda assim, predomina a fluorescência do monômero, já que a polaridade permite uma distribuição mais homogênea da sonda.

4.4.4. Efeito da temperatura

O estudo realizado com diminuição de temperatura permitiu observar a mobilidade do pireno no interior dos sólidos, já que houve alteração na polaridade exercida pelo sólido e na intensidade de fluorescência do excímero. Dentro do material lamelar as moléculas de pireno são deslocadas para sítios mais polares, aumentando, deste modo, a intensidade de emissão do excímero, devido ao efeito da polaridade (Figura 16). Já no MCM-41 este deslocamento ocorre para sítios menos polares, permitindo uma acomodação mais uniforme e, assim, diminuindo a intensidade de fluorescência do excímero (Figura 18).

4.4.5. Difratogramas de raios-X

Na Figura 21 temos o difratograma de uma amostra de material lamelar com pireno incluído, apresentando o padrão indicador da existência de lamelas, e os picos mostrando a organização destas em prateleiras. Na Figura 22 temos o termograma de uma amostra de material hexagonal contendo pireno, com picos ausentes em relação ao perfil de difração do material livre de sonda.

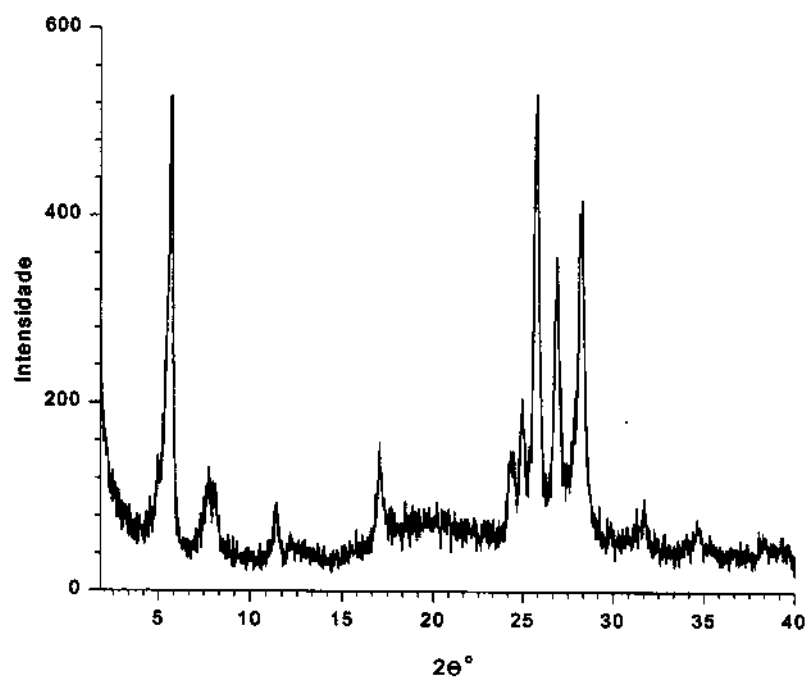


Figura 21 - Difratoograma do material lamelar após inclusão de pireno.

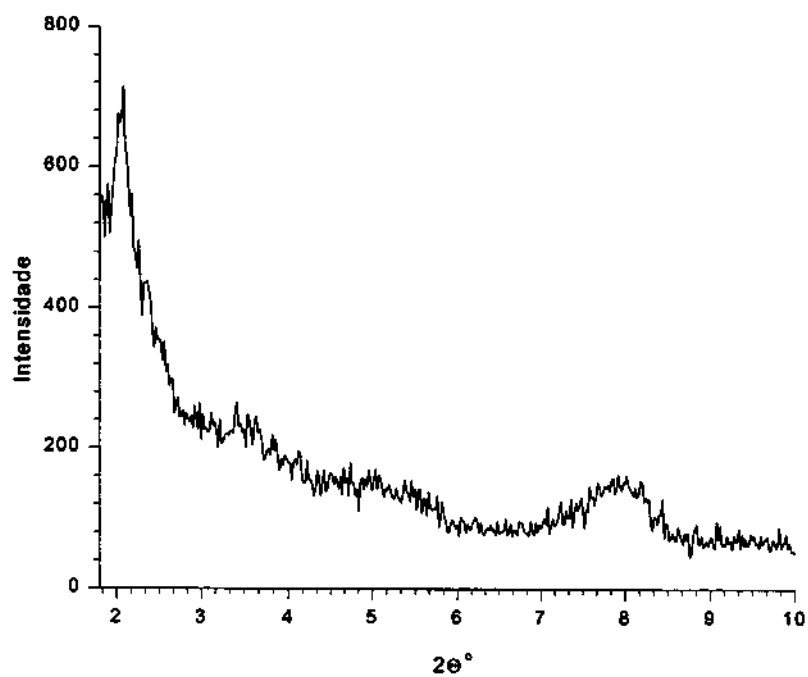


Figura 22 - Difratoograma do MCM-41 após inclusão de pireno.

Os difratogramas indicam que a inclusão de pireno não alterou significativamente a estrutura da matriz zeolítica, no caso do material lamelar (Figura 21). Entretanto, constatou-se uma pequena mudança estrutural no caso do MCM-41 (Figura 22), pois não foram observados os picos referentes aos planos de difração (210) e (200). Isto significa que os tubos que compõem este material não mais estão organizados hexagonalmente, mas encontram-se separados²⁶.

4.5. Acetato de Urânio

4.5.1. Espectros de fluorescência

Os sinais de emissão do íon urânio são intensos, com tempos de decaimento longos, e sensíveis tanto ao meio local quanto à sua mobilidade. Assim sendo, o íon urânio é uma sonda fotofísica *in situ* ideal para a investigação de sua interação com uma superfície²⁷.

Foram registrados os espectros de fluorescência entre 440 e 590nm do acetato de urânio livre em várias temperaturas. Estes espectros são muito bem estruturados. Na Figura 23 podemos observar que a diminuição da temperatura causa uma redução considerável na largura de banda de cada componente vibrônica. Isto porque, em menores temperaturas, temos uma maior população no estado fundamental, e as transições roto-vibracionais tornam-se menos numerosas, aumentando a resolução espectral.

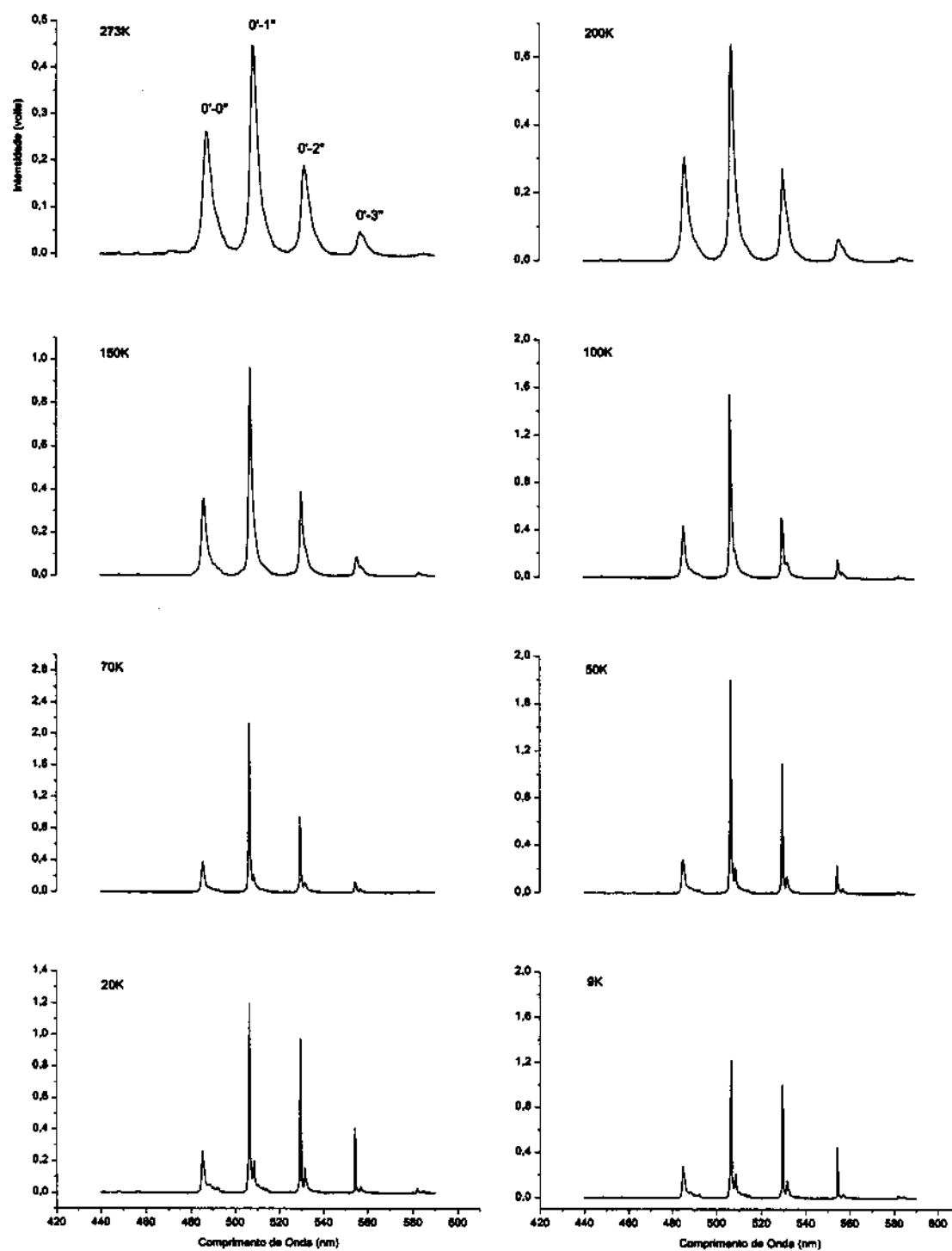


Figura 23 - Espectros de fluorescência do íon urânio entre 440 e 590 nm, em várias temperaturas (K).

Como se pode observar as principais componentes vibrônicas do espectro de fluorescência possuem máximos de intensidade em 487nm, 508nm, 531nm e 557nm, e correspondem, respectivamente, às transições $0'-0''$, $0'-1''$, $0'-2''$ e $0'-3''$.

4.5.2. Análise termogravimétrica

Os termogramas das amostras de silicatos contendo uranilo são mostrados a seguir. Na Figura 24 temos o termograma referente ao acetato de uranilo livre, apresentando um pico de decomposição em 342,5°C. Após inclusão em silicato lamelar, a temperatura registrada para a saída da sonda foi de 312,3°C, como pode ser observado na Figura 25. Por fim, o acetato de uranilo incluído em MCM-41 foi perdido a 404,1°C, como mostra a Figura 26.

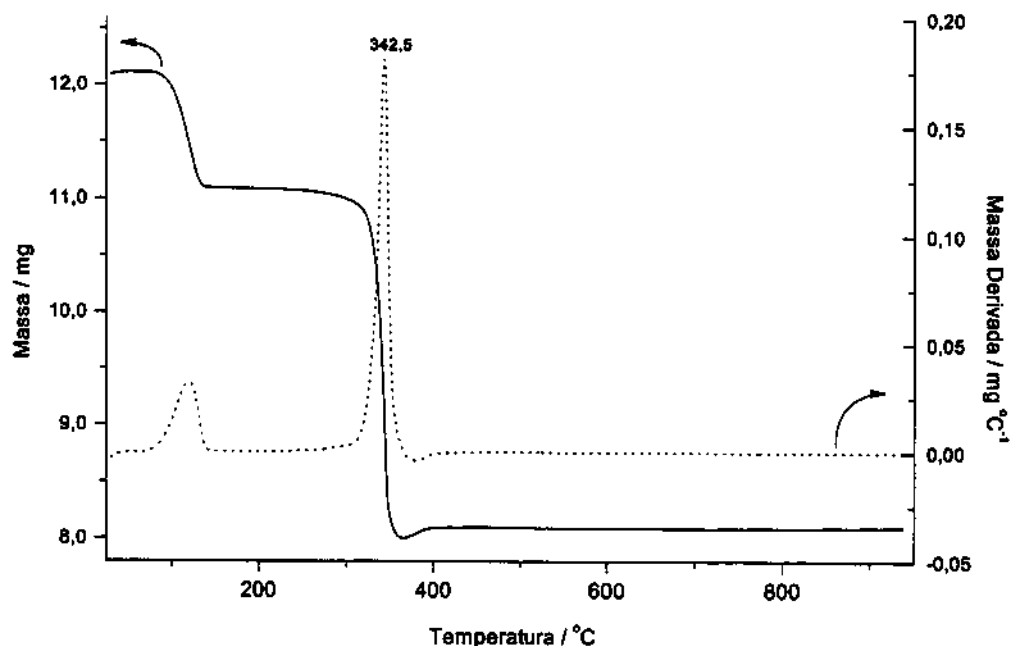


Figura 24 – Termograma do acetato de uranilo livre.

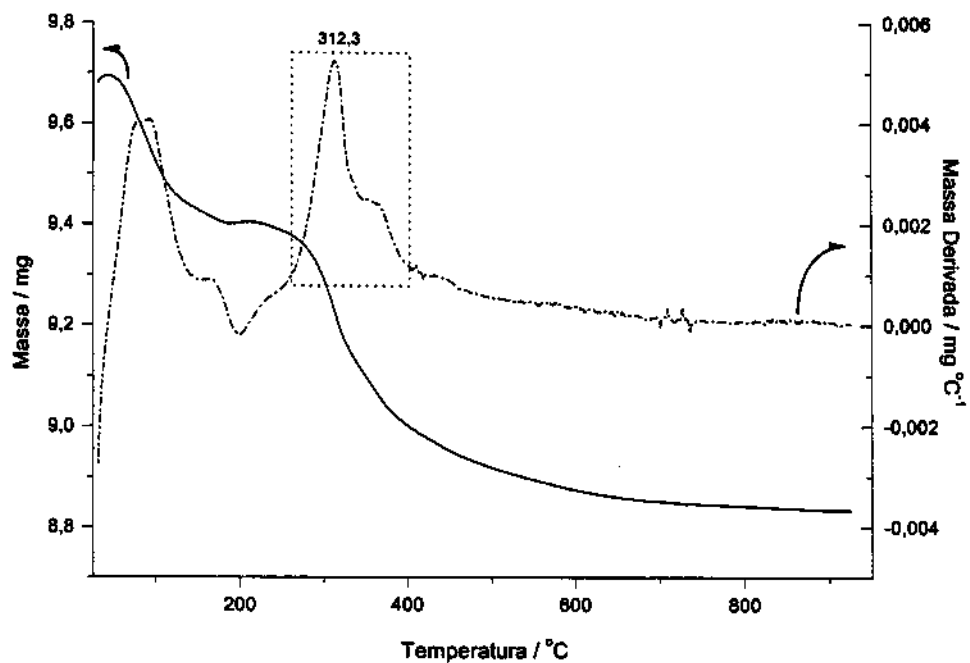


Figura 25 - Termograma da amostra do material lamelar com inclusão de acetato de urânio. A região delimitada pelo retângulo corresponde à perda de massa devida ao acetato de urânio incluído.

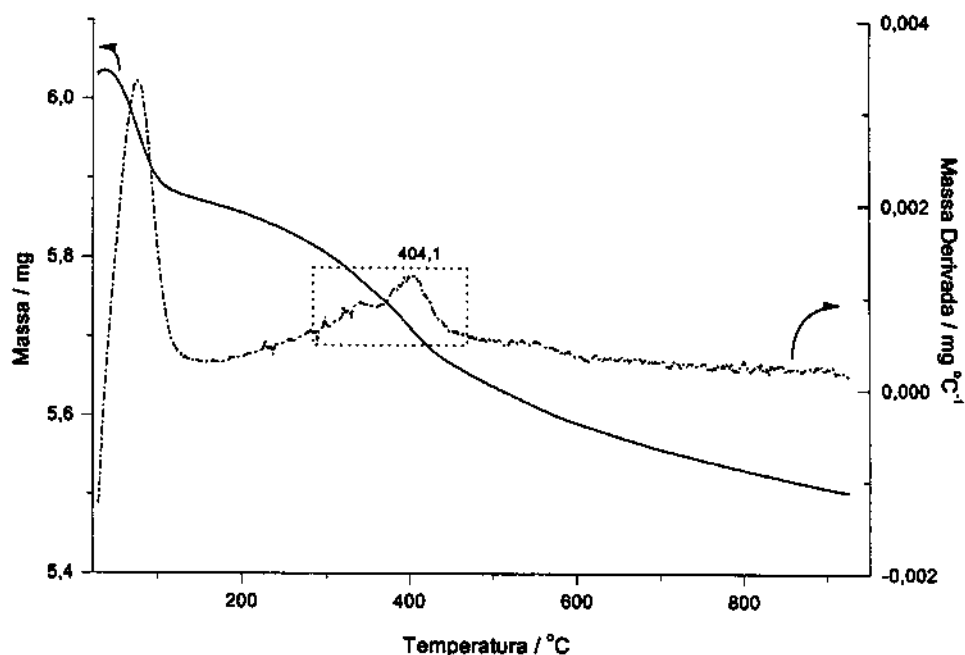


Figura 26 - Termograma da amostra de MCM-41 com inclusão de acetato de urânio. A região delimitada pelo retângulo corresponde à perda de massa devida ao acetato de urânio incluído.

Comparando os termogramas das amostras dos silicatos contendo acetato de urânio observa-se que, devido ao aumento da largura dos picos referentes à sonda após inclusão, esta foi de fato incluída no material estudado. As temperaturas de saída são diferentes em cada caso: 342,5°C para a sonda livre (Figura 24), 312,3°C para a sonda incluída em silicato lamelar (Figura 25) e 404,1°C no caso do MCM-41 (Figura 26). Essa diferença reflete os diferentes graus de interação do acetato de urânio com o material estudado. Uma temperatura de saída menor quando comparada com a da sonda livre indica uma menor interação (caso do material lamelar), enquanto um aumento nesta temperatura indica um maior grau de interação com o material (caso do material hexagonal). Estes resultados estão de acordo com as conclusões obtidas no estudo com variação de temperatura para o

acetato de uranilo incluído e com os dados de polaridade obtidos utilizando pireno.

Neste caso não é possível calcular a porcentagem relativa de inclusão da sonda, como no caso do pireno, devido às diferentes espécies passíveis de serem incluídas: $(Ac)_2UO_2$ / $AcUO_2^+$ / UO_2^{2+} .

4.5.3. Espectros de fluorescência

Os espectros de fluorescência do íon uranilo incluído em silicatos apresentaram perda de estruturação, com alargamento, e até supressão, das bandas. Na Figura 27 pode-se comparar os espectros de emissão do íon uranilo incluído em silicato lamelar e livre, em temperaturas diferentes, apresentando um deslocamento hipsocrômico após inclusão. Na Figura 28 estão os espectros de emissão comparativos do íon uranilo livre e incluído em MCM-41, também em temperaturas diferentes, apresentando deslocamento batocrômico após a inclusão.

A emissão observada após inclusão é bastante atípica, principalmente nas curvas obtidas a baixas temperaturas. Isso levanta a hipótese de terem se formado exciplexos do íon uranilo com ânions acetato. Também pode ter ocorrido foto-oxidação de eventuais moléculas de etanol que tenham sido capturadas pelos silicatos no processo de preparação das amostras, e resistido ao vácuo realizado no criostato para o abaixamento da temperatura.

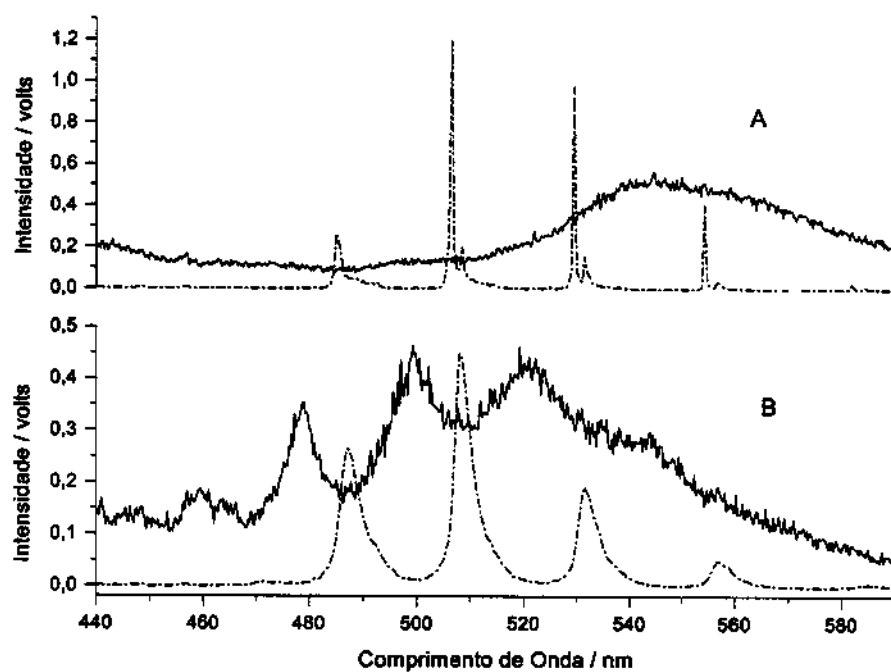


Figura 27 - Espectros de luminescência do íon urânio incluído em silicato lamelar (linha contínua) e livre (tracejado), à 20 (A) e 295K (B).

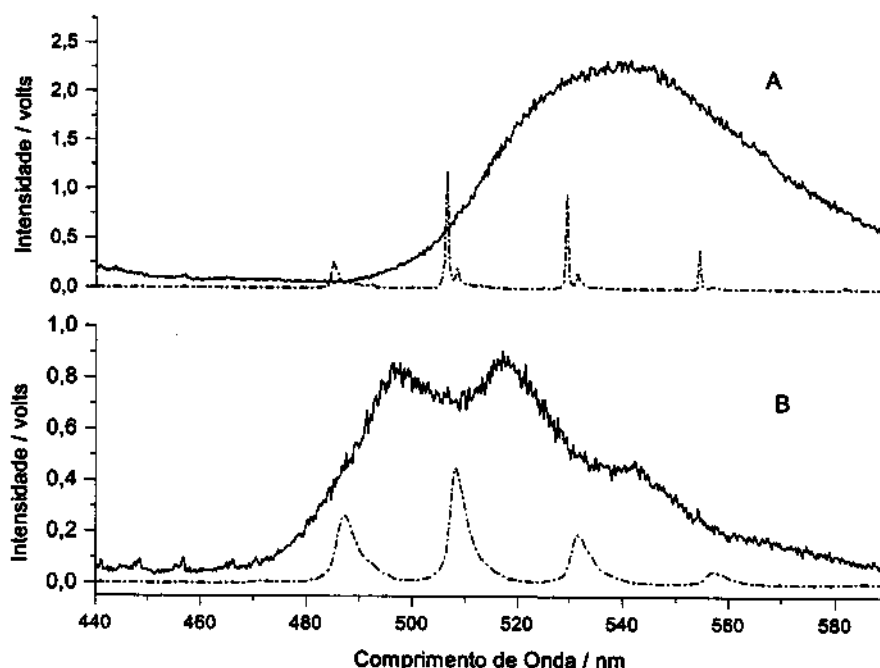


Figura 28 - Espectros de luminescência do íon urânio incluído em MCM-41 (linha contínua) e livre (tracejado), à 20 (A) e 295K (B).

O estudo realizado utilizando pireno como sonda fluorescente mostrou que as cavidades do zeólito MCM-41 são mais polares que o espaço interlamelar do silicato lamelar, à temperatura ambiente. Esta maior polaridade implica em uma maior interação com o íon urânio, estabilizando o estado excitado mais que o fundamental, e deslocando o espectro para o vermelho. O silicato lamelar, por sua vez, não estabiliza o estado excitado tanto quanto o fundamental, separando ainda mais esses níveis de energia, e deslocando o espectro para o azul. Nas Figura 29 e Figura 30 são mostrados os espectros de luminescência com variação da temperatura das amostras de urânio incluído em silicato lamelar e MCM-41, respectivamente.

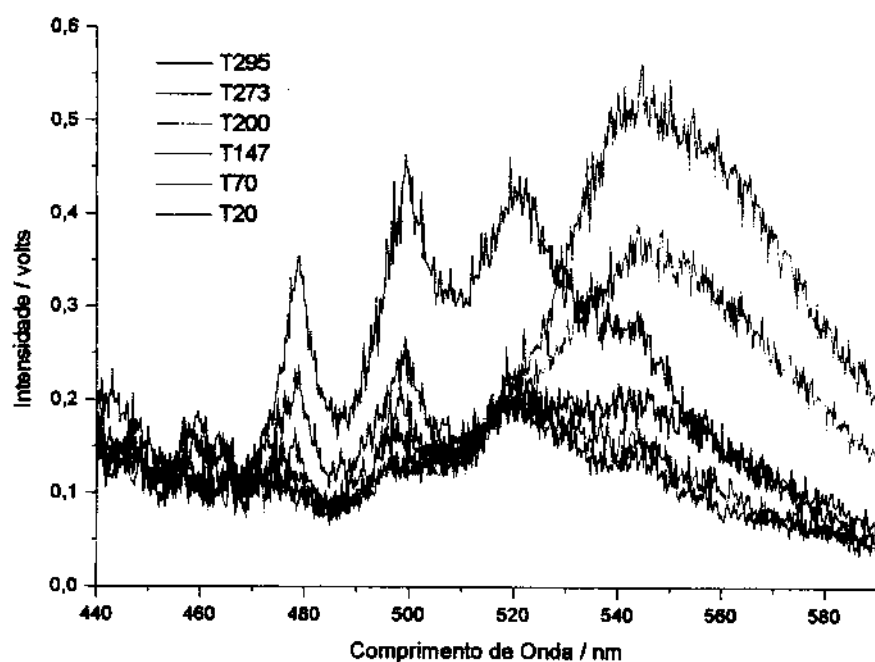


Figura 29 - Espectros de fluorescência do íon urânio incluído em silicato lamelar, em várias temperaturas.

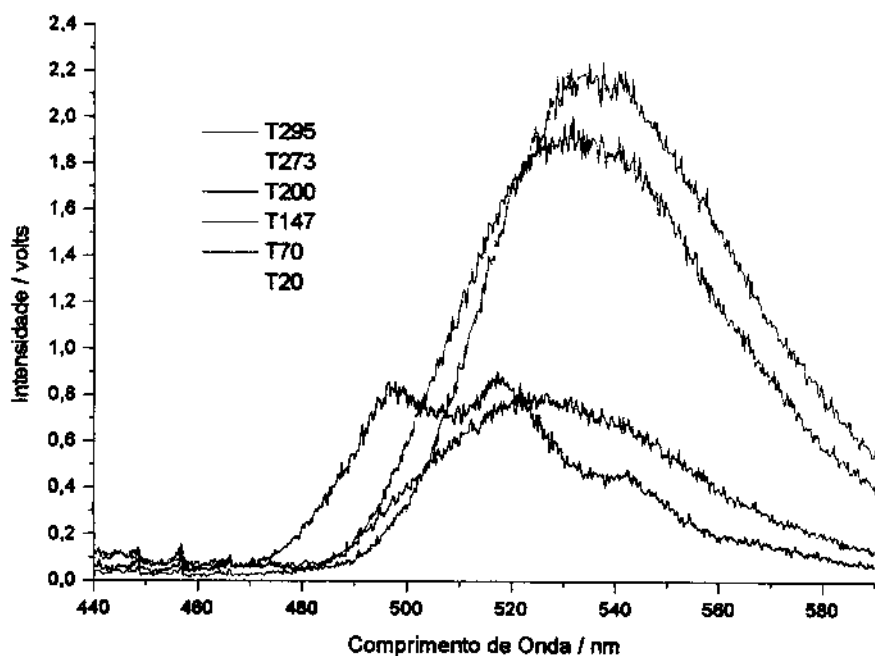


Figura 30 - Espectros de fluorescência do íon urânio incluído em MCM-41, em várias temperaturas.

Nestas curvas observa-se um comportamento bastante confuso ao variar a temperatura, o que reforça a hipótese da existência de outras espécies fotoquimicamente ativas, além do próprio íon urânio.

4.5.4. Difrátogramas de raios-X

O difratograma obtido para o acetato de urânio livre é mostrado na Figura 31.

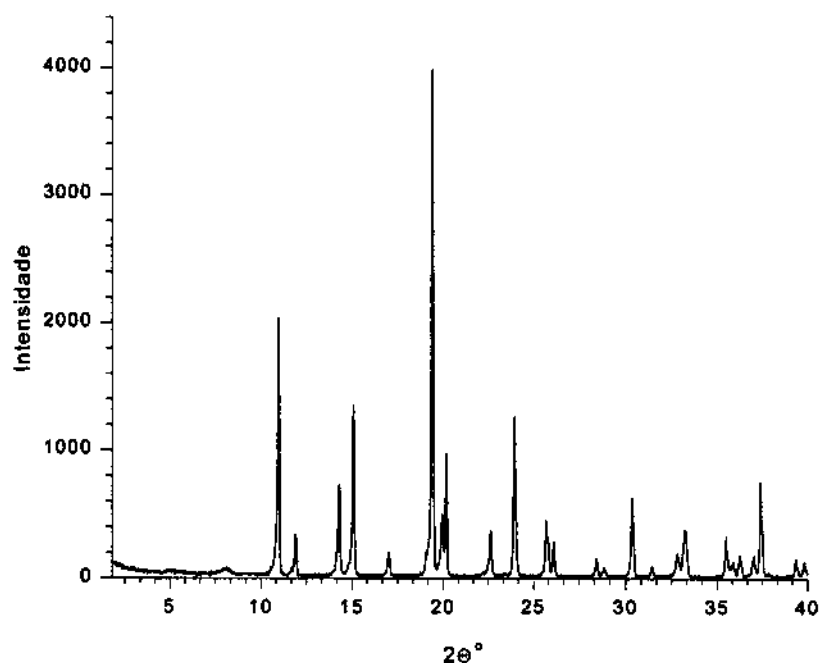


Figura 31 - Difrátograma do acetato de urânio livre.

Foram registrados difratogramas das amostras de silicatos com íons urânio incluídos a fim de verificar se a estrutura da matriz é conservada.

Na Figura 32 temos o perfil de difração de uma amostra de Na,H-magadiita, o mesmo silicato lamelar contendo íons H^+ , após

inclusão de uranilo. Aqui a estrutura da matriz foi bem preservada, os picos a mais no difratograma correspondem ao acetato de uranilo.

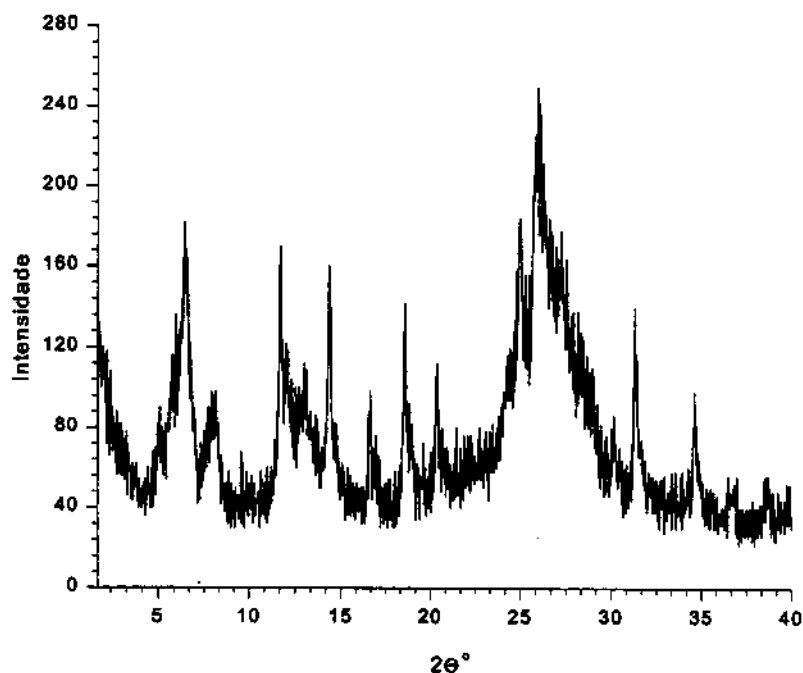


Figura 32 - Difratograma do silicato lamelar (Na,H-magadiita) contendo acetato de uranilo.

A Figura 33 mostra o difratograma do silicato lamelar, sem íons H^+ , contendo uranilo. Aqui pode-se perceber alteração na estrutura do sólido.

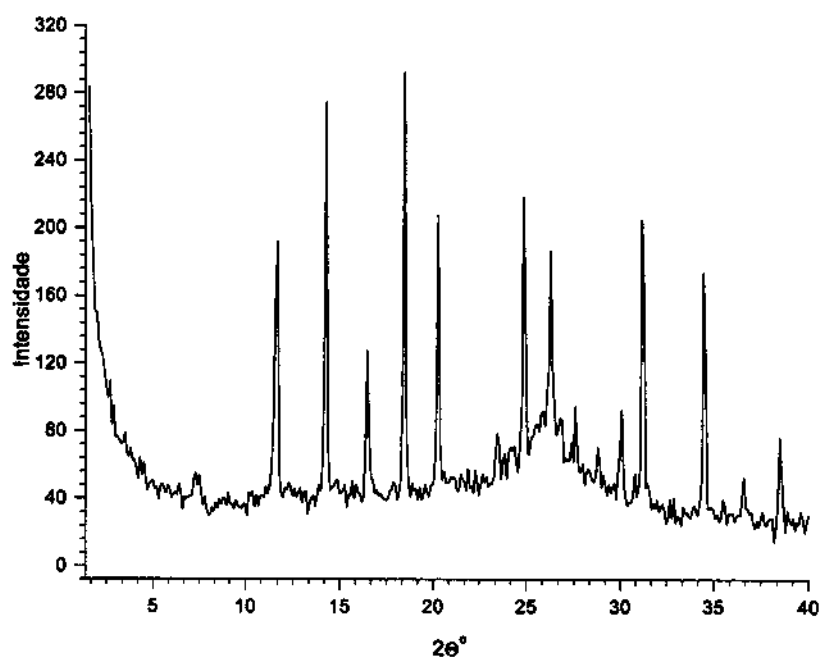


Figura 33 - Difratoograma do silicato lamelar (Na-magadiita) contendo acetato de urânio.

Por fim, na Figura 34 temos o difratograma de uma amostra de MCM-41 contendo urânio. O padrão alterado deste difratograma corresponde a uma alteração estrutural análoga àquela observada no caso das amostras contendo pireno²⁶, onde os tubos não mais encontram-se arranjados hexagonalmente.

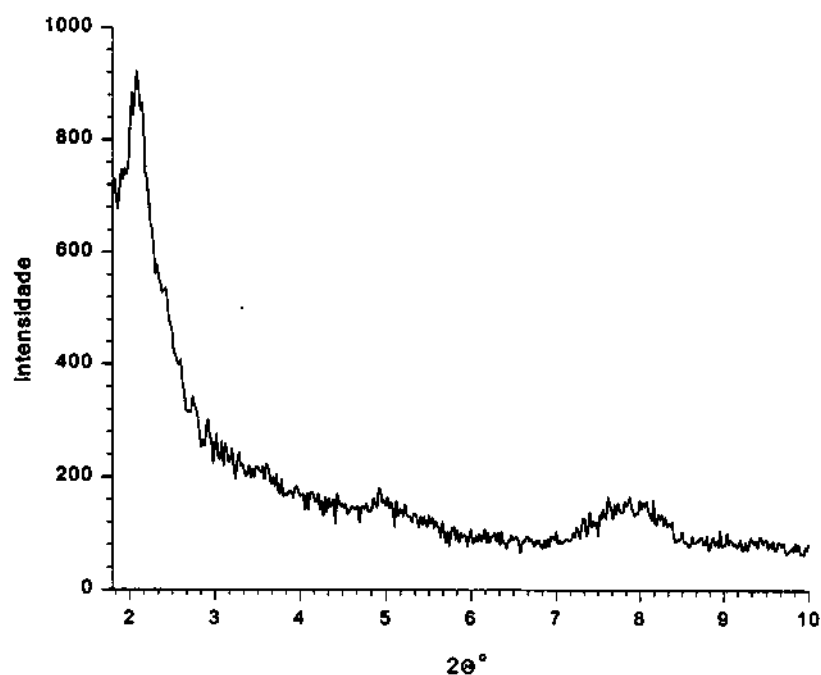


Figura 34 - Difratoograma do acetato de urânio incluído em MCM-41.

4.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias eletrônicas obtidas indicam que ocorreu desfolhamento do material após a inclusão da sonda em paralelo com a mudança estrutural constatada nos difratogramas²⁸. Na Figura 35 estão as micrografias referentes ao material lamelar, sem inclusão de qualquer sonda. Na Figura 36 estão as micrografias do silicato lamelar contendo íons urânio, referente ao difratograma mostrado na Figura 32, onde se pode observar desfolhamento do material. Finalmente, na Figura 37 estão as micrografias do silicato lamelar contendo íons urânio, referente ao difratograma mostrado na Figura 33, onde se observa um material ainda mais desfolhado. Esse desfolhamento de maneira alguma pode ser

associado ao tratamento mecânico (agitação, vácuo, etc) das amostras.

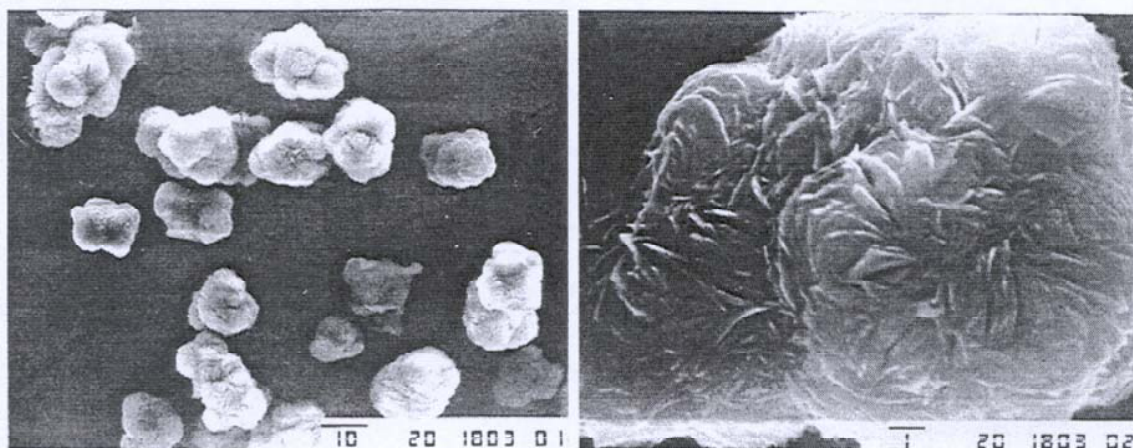


Figura 35 – Micrografias do silicato lamelar; ampliação 1000X e 7500X, respectivamente.

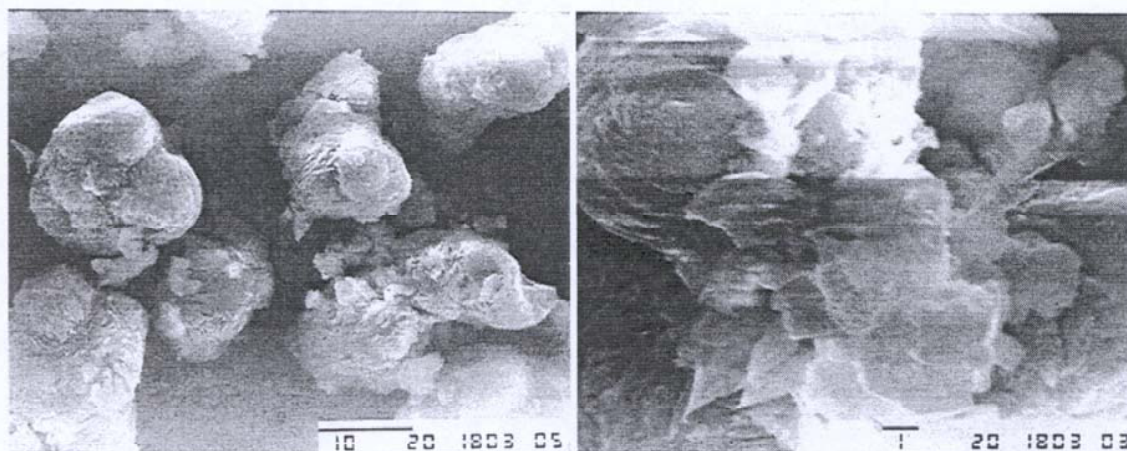


Figura 36 – Micrografias de silicato lamelar após inclusão de íons urânio; ampliação 2000X e 7500X, respectivamente.



Figura 37 – Micrografias de silicato lamelar (outro lote) após inclusão de íons urânio; ampliação 3500X e 10000X, respectivamente.

4.5.6. Curvas de decaimento temporal

Foram obtidas as curvas de decaimento temporal para o acetato de urânio puro, à temperatura ambiente, nos comprimentos de onda: 487nm (0'-0"), 508nm (0'-1"), 531,5nm (0'-2") e 557nm (0'-3"), Figura 38. Foram calculados os tempos de vida que variam entre 1 e 21 μ s, valores muito aquém daquele relatado ($\approx$ 550 μ s) para o íon urânio em nitrato de urânio hexahidratado²⁹. Entretanto, em estudos com complexos entre íons urânio e sulfato foram observados tempos de vida que variam entre 2,7 e 18,8 μ s³⁰. Isto pode estar relacionado à granulometria do sólido³¹, à impurezas, umidade, ou até com as condições da superfície dos cristais²⁹. Também deve-se considerar aqui a presença de outras espécies, como excíplexos de urânio e produtos de foto-oxidação.

Na Figura 38 estão as curvas de decaimento temporal das principais bandas de luminescência para o acetato de urânio livre, à temperatura ambiente. Os ajustes monoexponenciais das curvas foram:

$$y = 0,56e^{\frac{-(x-25,03)}{19,98}}, \text{ para a banda } 0'-0'';$$

$$y = 0,64e^{\frac{-(x-26,03)}{21,32}}, \text{ para a banda } 0'-1'';$$

$$y = 0,32e^{\frac{-(x-24,03)}{20,27}}, \text{ para a banda } 0'-2'' \text{ e};$$

$y = 0,05 + 0,23e^{\frac{-(x-1,63)}{1,32}}, \text{ para a banda } 0'-3''.$ Os três primeiros ajustes estão consistentes, divergindo o último, que atribui-se a outras espécies com decaimentos mais rápidos, exciplexos do uranilo com acetato.

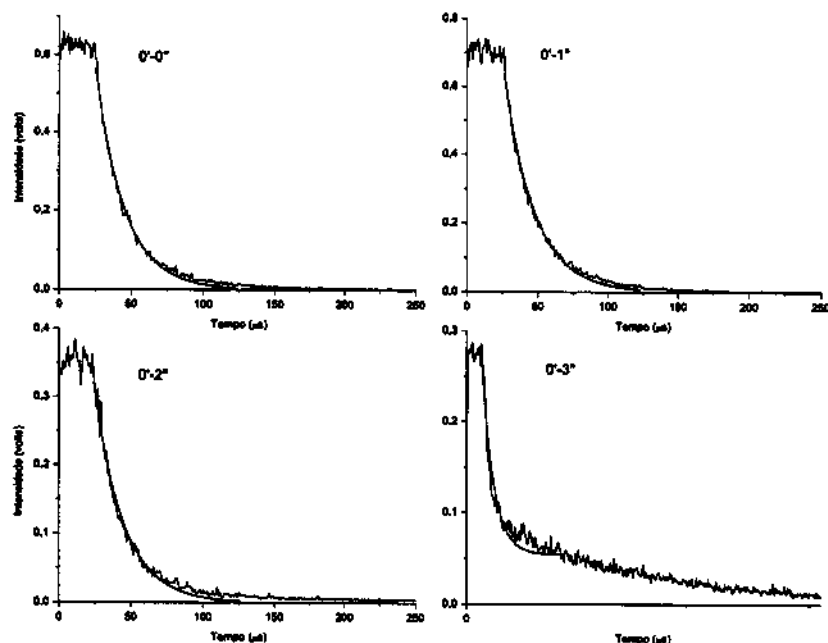


Figura 38 - Curvas de decaimento temporal das principais bandas de luminescência (indicadas nos gráficos) do acetato de uranilo livre, em 295K.

As curvas de decaimento temporal do sinal de fluorescência do íon uranilo incluído em MCM-41 são mostradas na Figura 39. Neste caso as bandas escolhidas foram a 0'-1'' e 0'-2'', já que com a diminuição da temperatura apenas a banda 0'-1'' pode ser detectada.

Os ajustes monoexponenciais foram:

$$y = 0,08 + 0,88e^{\frac{-(x-27,03)}{28,43}}, \text{ para a banda } 0'-1'' \text{ a } 295\text{K};$$

$$y = 0,04 + 0,41e^{\frac{-(x-29,03)}{35,27}}, \text{ para a banda } 0'-2'' \text{ a } 295\text{K e};$$

$$y = 0,30 + 1,02e^{\frac{-(x-31,03)}{56,41}}, \text{ para a banda } 0'-1'' \text{ a } 150\text{K. Após a inclusão nos}$$

silicatos, a divergência entre os ajustes torna-se maior, pois além dos exciplexos anteriormente citados, há a possibilidade de foto-oxidação com moléculas de etanol.

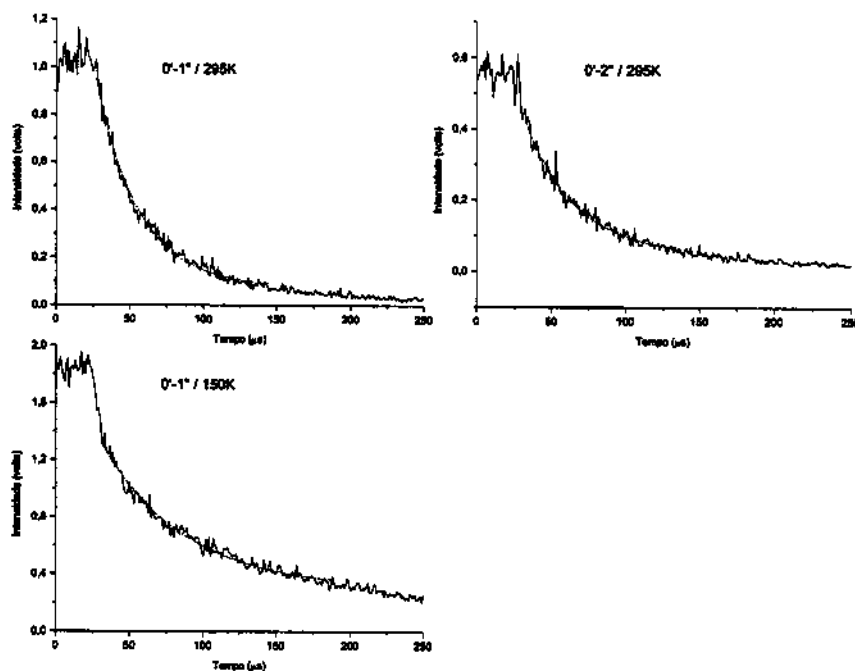


Figura 39 - Curvas de decaimento temporal das principais bandas de fluorescência (indicadas nos gráficos) do acetato de urânio incluído em MCM-41, a 295K e 150K.

No caso das amostras de inclusão em silicato lamelar, foi observado o decaimento das bandas 0'-1'', que foi mascarada com a diminuição da temperatura, e 0'-3'', que tornou-se mais evidente (Figura 40 e Figura 41, respectivamente).

Para a banda 0'-1'', os ajustes monoexponenciais foram:

$$y = 0,20 + 0,81e^{\frac{-(x-23,03)}{10,25}}, \text{ a } 295\text{K};$$

$$y = 0,20 + 0,62e^{\frac{-(x-23,03)}{3,74}}, \text{ a } 150\text{K e};$$

$y = 0,11 + 0,67e^{\frac{-(x-23,03)}{2,65}}, \text{ a } 70\text{K}.$ Aqui o comportamento foi o contrário do esperado, ou seja, com a diminuição da temperatura o tempo de vida diminuiu.

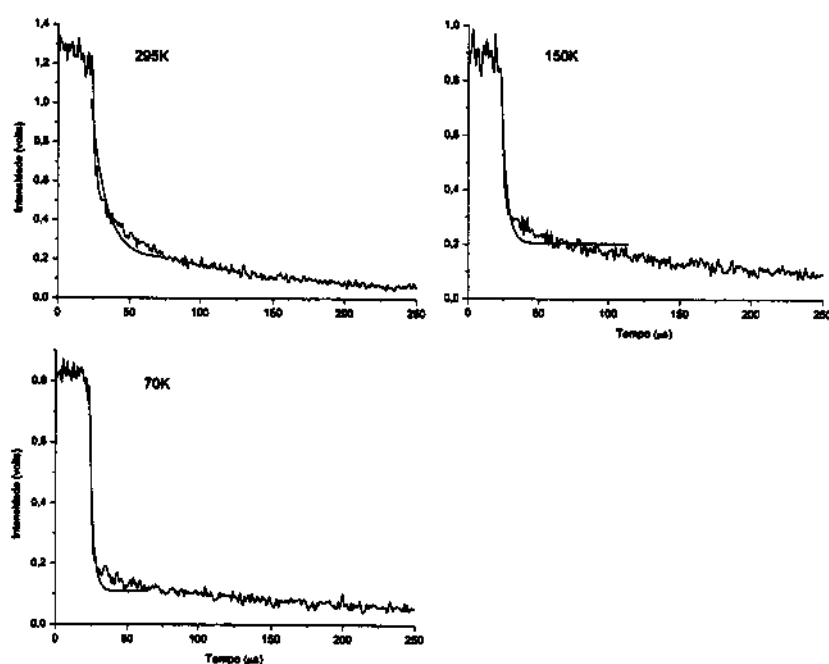


Figura 40 - Curvas de decaimento temporal da banda de fluorescência 0'-1'' do acetato de urânio incluído em silicato lamelar, temperatura de 295K, 150K e 70K.

Para a banda 0'-3'', os ajustes monoexponenciais foram:

$$y = 0,07 + 0,92e^{\frac{-(x-24,03)}{3,39}}, \text{ a } 295\text{K};$$

$$y = 0,28 + 2,0e^{\frac{-(x-23,03)}{4,69}}, \text{ a } 150\text{K e};$$

$y = 0,32 + 2,25e^{\frac{-(x-24,03)}{6,28}}, \text{ a } 70\text{K}.$ Neste caso o aumento do tempo de decaimento com a diminuição da temperatura ocorreu como esperado.

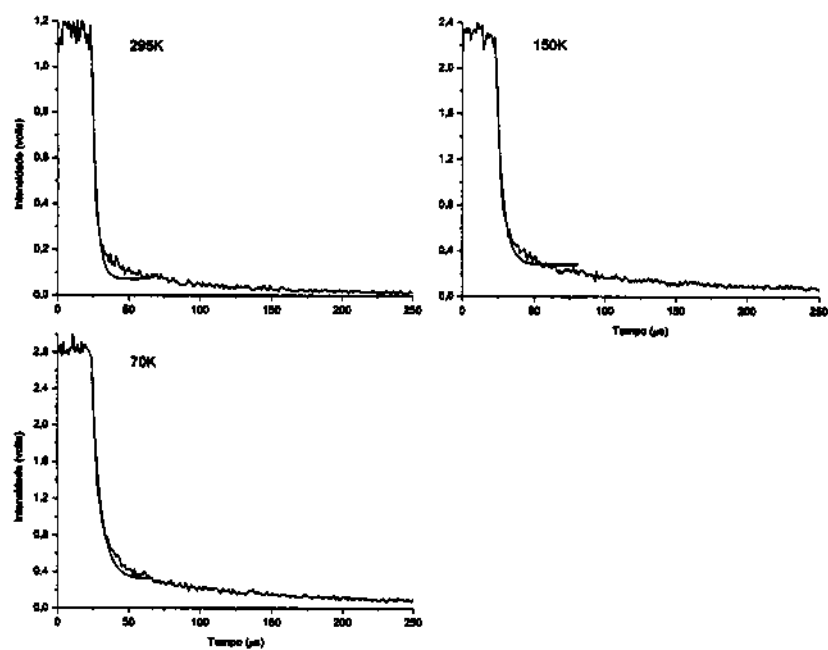


Figura 41 - Curvas de decaimento temporal da banda de fluorescência 0'-3'' do acetato de urânio incluído em silicato lamelar, a 295K, 150K e 70K.

Os dados obtidos nesta parte encontram-se organizados na Tabela 1.

Tabela 1 – Tempos de vida do acetato de urânio livre e incluído em silicato lamelar e MCM-41.

Amostra	Temp. (K)	Tempo de decaimento - τ (μ s)			
		transição 0'-0"	transição 0'-1"	transição 0'-2"	transição 0'-3"
Acetato de Urânio livre	295	20,0	21,3	20,3	1,3
Ac. de Ur. Incluído em MCM - 41	295		28,4	35,3	
	150		56,4		
Ac. de Ur. Incluído em Silicato Lamelar	295		10,3		3,4
	150		3,7		4,7
	70		2,6		6,3

Algumas observações devem ser feitas sobre estes dados. Em primeiro lugar, com relação ao tempo de decaimento obtido monitorando a transição 0'-1": pode-se observar que, para a sonda incluída em MCM-41 este tempo é maior que para o íon urânio livre, indicando uma interação menos intensa entre esses íons e a matriz, e aumenta com a diminuição da temperatura. Já no caso da sonda incluída em silicato lamelar, este tempo é menor que para o íon urânio livre, chegando a diminuir ainda mais com a temperatura. Estes resultados evidenciam a natureza distinta dos espaços livres desses dois tipos de silicato e das interações entre o referido íon e as matrizes, cada uma delas com características internas peculiares, fato já observado com a utilização de pireno como sonda.

Em segundo lugar vem um fato observado no caso da sonda incluída em silicato lamelar: ao diminuir a temperatura, o tempo

de decaimento observado na transição $0'-1''$ diminui, enquanto que na transição $0'-3''$ aumenta. Isto reforça a existência de outras espécies fotoquimicamente ativas, além do próprio íon uranilo.

Com relação ao perfil das curvas obtidas, principalmente no caso do silicato lamelar, deve-se lembrar que, em se tratando de decaimento temporal, existe uma distribuição não uniforme de espécies, em sítios com diferentes características, decaindo com tempos de vida diferentes²⁷. Cálculos mais avançados devem ser empregados para se ter informação à respeito desta distribuição de tempos de vida.

5. Conclusões

A sonda pireno se mostrou adequada para a obtenção de informações sobre algumas características físico químicas do interior de canais intrazeolíticos. Comparações entre as intensidades relativas das componentes vibrônicas I e III do monômero de pireno levam à conclusão de que os canais do silicato lamelar apresentam um ambiente menos polar que os do MCM-41, à temperatura ambiente. Este fato contribui para explicar as porcentagens de sonda incluída em cada tipo de zeólito (30% para o material lamelar e 10% para o MCM-41) e, conseqüentemente, as observações sobre a fluorescência predominante devida ao monômero ou excímero do pireno.

Dados de difração de raios-X mostraram que a estrutura dos sólidos é essencialmente conservada após a inclusão das sondas; contudo, algumas amostras lamelares sofreram desfolhamento após essa inclusão, e algumas amostras hexagonais tiveram seus canais separados, perdendo sua organização hexagonal.

Estudos realizados com variação de temperatura demonstraram a mobilidade das moléculas da sonda no interior das cavidades, movendo-se para sítios com diferentes polaridades, provocando a formação de excímero, no caso do silicato lamelar, e separação em monômeros, no caso do MCM-41.

O íon uranilo também apresentou resultados interessantes neste estudo. Possuindo carga formal, esse íon permite a sondagem dos sítios hidrofílicos, não acessíveis ao pireno. Como neste caso não há preocupação com formação de excímeros, a análise termogravimétrica foi utilizada mais no sentido de verificar se houve ou não inclusão da sonda nos zeólitos. A alteração estrutural, constatada por difratogramas e micrografias, também é

um indício de inclusão da sonda nos sólidos. As quantidades incluídas são suficientes para detecção espectroscópica.

A interação dos íons uranilo com as duas matrizes é bastante forte, o que é deduzido a partir da observação do alargamento das bandas de emissão desta sonda quando incluída nesses materiais.

Os estudos sobre tempo de vida de decaimento dos íons uranilo, bem como a variação de sua luminescência com a temperatura podem ter sido prejudicados devido a presença de outras espécies, como excíplexos de uranilo com acetato. A possibilidade de foto-oxidação de etanol com uranilo também é um fator a ser considerado, podendo gerar espécies que emitem na faixa espectral estudada. Uma maneira de reduzir estas interferências seria utilizando o nitrato de uranilo como fonte de íons uranilo.

6. Continuação

Sugere-se que a continuação deste trabalho inclua estudos sobre os tempos de vida de decaimento do pireno incluído em silicatos zeolíticos e lamelares, para o que é necessário o emprego de um fluorímetro com resolução temporal na escala de nanosegundos e, também, estudos utilizando a técnica de espectroscopia seletiva no sítio. Esta técnica requer o emprego de lasers sintonizáveis (como os de corante ou os de safira dopada com titânio).

Pode-se pesquisar outras sondas fluorescentes para estudar outras propriedades desses materiais, bem como tentar ligá-las quimicamente à matriz, a fim de entender melhor o efeito ocasionado pela alteração de temperatura.

A quantificação dos íons uranilo incluídos nos sólidos poderia ser realizada por fluorescência de raios-X, utilizando uma curva de calibração com sal de uranilo e sílica.

7. Referências

- 1 Atkins, P. W., "Physical Chemistry, 5th Ed", Oxford University Press, Cap 17 (1994)
- 2 G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure, 2nd Ed.", D. Van Nostrand Company, Inc., p. 30 e 32 (1950)
- 3 Holderich, W., Hesse, M. e Naumann, F., "Zeolites: Catalysts for Organic Syntheses", *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **27**, 226 (1988)
- 4 Kresge, C. T., Leonovicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S., "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesis by a Liquid-Crystal Template Mecanism", *Nature*, **359**, 710, (1992)
- 5 Kresge, C. T., Leonovicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S., Schmitt, K. D., Chu, C. T-W., Olson, T. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L., "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates", *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834, (1992)
- 6 Beneke, K., Lagaly, G., "Kanemite-Inner Crystalline Reactivity and Relations to Other Sodium Silicates", *Am. Mineral*, **62**, 763 (1977)
- 7 Beneke, K., Lagaly, G., "Kenyaite-Synthesis and Properties", *Am. Mineral*, **68**, 818 (1983)
- 8 Eugster H. P., "Hydrous Sodium Silicates from Lake Magadi, Kenya: Precursors of Bedded Chert", *Science*, **157**, 1177 (1967)
- 9 Fletcher R. A., Bibby, D. M., "Synthesis of Kenyaite and Magadiite in the Presence of Various Anions", *Clays Clay Miner*, **35**, 318 (1987)
- 10 Iler, R. K., "Ion Exchange Properties of a Crystalline Hydrated Silica", *J. Colloid Sci*, **19**, 648 (1964)
- 11 Schwieger, W., Heyer, W., Bergk, K.-H., "The Hydrothermal Magadiite Crystallization.1. The Kinetics of the Crystallization-

-
- Possibilities of their Description", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **559**, 191 (1988)
- 12 Schwieger, W., Bergk, K.-H., Heinemann, D., Lagaly G., Beneke, K., "High-Resolution Si-29 Solid-State NMR-Studies on a Synthetic Sodium Silicate Hydrate (Makatite) and its Crystalline Silicic Acid", *Z. Kristallogr*, **197**, 1 (1991)
- 13 Almond, G. G., Harris R. K., Franklin, K. R., "A Structural Consideration of Kanemite, Octosilicate, Magadiite and Kenyaite", *J. Mater. Chem.*, **7**, 681 (1997)
- 14 Inagaki, S., Fukushima Y., Kuroda, K., "Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials from a Layered Polysilicate", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993)
- 15 Wang, Z., Lau T., Pinnavaia T. J., "Hybrid Organic Inorganic Nanocomposites Formed from an Epoxy Polymer and a Layered Silicic Acid (Magadiite)", *Chem. Mater.*, **8**, 2200 (1996)
- 16 Wang Z., Pinnavaia, T. J., "Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites: Exfoliation of Magadiite Nanolayers in an Elastomeric Epoxy Polymer", *Chem. Mater.*, **10**, 1820 (1998)
- 17 Wirth, M. J., Fairbank, R. W. P., Fatunmbi, H. O., "Mixed Self-assembled monolayers in Chemical Separations", *Science*, **275**, 44 (1997)
- 18 Muentert, J. S. e Deutsch, J. L., "The Nitrogen-Laser Excited Luminescence of Pyrene", *J. Chem. Educ.*, **73**, 580 (1996)
- 19 Kalyanasundaran, K. e Thomas, J. K., "Environmental Effects on Vibronic Band Intensities in Pyrene Monomer Fluorescence and their Application in Studies of Micellar Systems", *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2039 (1977)
- 20 Jorgensen, C. K., "Excited States of the Uranyl Ion", *J. Lumin.*, **18/19**, 63 (1979)

-
- 21 Jorgensen, C. K. e Reisfeld, R., "The Uranyl Ion, Fluorescent and Fluorine-Like: A Review", *J. Eletrochem. Soc.*, **130**, 681 (1983)
- 22 Jorgensen, C. K. e Reisfeld, R., "Uranyl Photophysics", *Structure and Bonding*, **50**, 121 (1982)
- 23 Novo, J. B. M. e Pessine, F. B. T., "A Computer Program for the Simulation of BoxCar Integrator and Averager System in Luminescence Decay Kinetic Experiments", *Computers Chem.*, **18**, 195 (1994)
- 24 Cano, M. L., Cozens, F. L., García, H., Martí, V. e Scaiano, J. C., "Intrazeolite Photochemistry. 13. Photophysical Properties of Bulky 2,4,6-Triphenylpyrylium and Tritylium Cations within Large- and Extra-Large-Pore Zeolites", *J. Phys. Chem.*, **100**, 18152 (1996)
- 25 V. Ramamurthy, D. R. Sanderson e D. R. Eaton, "Photophysical Probes for Monitoring the Electric Field/Micropolarity within the Faujasite Supercage", *Photochem. Photobiol.*, **56**, 297 (1992)
- 26 C.-Y. Chen, S.-Q. Xias e M. E. Davis, "Studies on Ordered Mesoporous Materials. III. Comparison of MCM-41 to Mesoporous Materials Derived from Kanemite", *Microporous Mater.*, **4**, 1 (1995)
- 27 Sheng Dai, Y. S. Shin, L. M. Toth e C. E. Barnes, "Spectroscopic Probing of Adsorption of Uranyl-Imprinted Silica Sol-Gel Glass via Steady-State and Time-Resolved Fluorescence Measurement", *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5521 (1997)
- 28 K. Kasuge e A. Tsunashima, "Dispersion pf Na-magadiite and H-Kenyaite Particles by Ion Exchange of H^+ with Alkali Ions", *Langmuir*, **12**, 1124, (1996)
- 29 Pant, D. D. e Pant, H. C., "Role of Impurities & D_2O Substitution on Fluorescence Lifetimes of Uranyl Salts", *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **6**, 219 (1968)

-
- 30 G. Geipel, A. Brachmann, V. Brendler, G. Bernhard e H. Nitsche, "Uranium (VI) Sulfate Complexation Studied by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS)", *Radiochim. Acta*, 75, 199 (1996)
- 31 Novo, J. B. M., Tese de Doutorado, IQ/UNICAMP, 1992