



INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO
Universidade Técnica de Lisboa

Nanopartículas para Aplicação Biomédica

Ricardo João Martins Réfega

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia de Materiais

Júri

Presidente: Prof^a. Dr^a. Fernanda Maria Ramos da Cruz Margarido

Orientação: Prof^a. Dr^a. Maria Clara Henriques Batista Gonçalves

Dr. Luís Miguel Amante Fortes

Vogais: Prof^a. Dr^a. Isabel Margarida Miranda Salvado

Maiο de 2010

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Maria Clara Gonçalves, pelo apoio, acompanhamento, incentivo e, acima de tudo, pela enorme disponibilidade apresentada diariamente. Ao meu co-orientador, Dr. Luís Fortes, pelas importantes sugestões e conselhos, e ter tido sempre tempo para ouvir e esclarecer as dúvidas que foram surgindo ao longo do trabalho.

Gostaria igualmente de agradecer à Eng. Isabel Nogueira pela obtenção das imagens de TEM e SEM e ao Dr. Yigang Li pela ajuda e disponibilidade na caracterização por fotoluminescência.

Pela cedência das diversas centrifugadoras com que trabalhei quero agradecer ao Prof. Dr. José Paulo Sequeira Farinha, do Centro de Química-Física Molecular, à Prof^a. Dr^a. Maria Joana Castelo Branco de Assis Teixeira Neiva Correia do Departamento de Engenharia Química e Biológica e à Prof^a. Dr^a. Marília Mateus do Centro de Engenharia Biológica e Química.

Não posso deixar de agradecer aos meus ex-colegas de curso Rodrigo Santos, Gonçalo Monteiro, Filipe Nascimento e Bruno Nunes, por todo o apoio mostrado ao longo da minha tese e pelo esclarecimento de diversas dúvidas.

Queria igualmente agradecer aos meus amigos de longa data Sérgio Dinis e Tiago Silva pela ajuda na parte informática.

Finalmente resta-me agradecer aos meus pais por todo o apoio, compreensão e ajuda ao longo do meu percurso académico. À minha irmã agradeço a forma como sempre me incentivou a ultrapassar os obstáculos que se criaram ao longo de todos estes anos de estudo.

Resumo

As nanoestruturas núcleo-coroa têm um enorme potencial em aplicações biomédicas. Neste trabalho, pretendeu-se fabricar nanoestruturas, a partir de esferas comerciais de poliestireno, utilizadas como núcleo, recobrando-as depois com uma coroa de sílica. Vários factores foram analisados de modo a otimizar o procedimento experimental utilizado, concluindo-se que um dos factores essenciais para o fabrico destas nanoestruturas poliestireno/sílica é a carga superficial das esferas de partida.

Num segundo passo realizaram-se diferentes tratamentos, com o objectivo de remover o núcleo de poliestireno e, assim, produzir nanoesferas ocas de sílica. Estas nanoesferas foram então dopadas com diferentes concentrações de fluoreto de érbio (ErF_3) e fluoreto de itérbio (YbF_3), de modo a analisar o efeito de *upconversion*, através da caracterização por fotoluminescência. Com esta análise concluiu-se que a amostra dopada com 1 % molar de ErF_3 e 7,5 % molar de YbF_3 era a que apresentava um efeito de *upconversion* mais intenso. Com esta amostra analisou-se ainda o processo de transferência de energia inverso entre o érbio e o itérbio, bem como a resposta da mesma a diferentes regimes de potência.

Espera-se com este trabalho contribuir para o desenvolvimento de nanopartículas para aplicação biomédica, mais especificamente na área de bioimagiologia.

Palavras-Chave

Nanoesferas; Nanoestruturas; Sol-Gel; *Upconversion*; Fotoluminescência; Bioimagiologia.

Abstract

Core-shell nanostructures have a great potential for biomedical applications.

The goal of this work was to produce these nanostructures from commercial polystyrene spheres, used as core, and recover them with a silica shell. Several parameters were analyzed to optimize the experimental procedure, being the superficial charge of the polystyrene spheres one of the main parameters.

Different treatments were used to remove the polystyrene core and produce hollow silica nanospheres. These nanospheres were doped with erbium fluoride (ErF_3) and ytterbium fluoride (YbF_3) to analyze the upconversion emissions through photoluminescence characterization. With this analysis it was observed that the sample with 1 % mol. of ErF_3 and 7,5 % mol. of YbF_3 was the one that had a more intense upconversion emission. With the best co-doped sample it was also analyzed the energy back transfer between erbium and ytterbium and the response to different power inputs.

I hope that this work will be useful for the development of nanoparticles for biomedical application, specifically for bio-imaging area.

Keywords

Nanospheres; Nanostructures; Sol-Gel; Upconversion; Photoluminescence; Bio-imaging.

Índice

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
ÍNDICE	iv
LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	x
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 SISTEMAS COLOIDAIS	3
1.1.1 <i>Propriedades de sistemas coloidais</i>	3
1.1.2 <i>Tempo de vida de uma suspensão coloidal</i>	5
1.1.3 <i>Teoria DVLO</i>	7
1.1.4 <i>Preparação de suspensões coloidais</i>	9
1.1.4.1 Suspensão coloidal de PS em água	9
1.1.4.2 Sol de sílica.....	9
1.2 PROCESSO SOL-GEL	10
1.2.1 <i>Nota histórica</i>	11
1.2.2 <i>Química do processo sol-gel</i>	12
1.2.2.1 Formação de um gel a partir de uma suspensão coloidal	12
1.2.2.2 Formação de um gel por hidrólise e policondensação de alcóxidos metálicos	13
1.2.3 <i>Parâmetros de processamento</i>	15
1.2.3.1 Reactividade e concentração dos alcóxidos em solução.....	15
1.2.3.2 Razão molar H ₂ O/alcóxidos (R).....	16
1.2.3.3 Efeito do pH	18
1.2.4 <i>Catalisadores</i>	19
1.2.5 <i>Efeito do solvente</i>	21
1.2.6 <i>Etapas finais do processo</i>	21
1.2.7 <i>Fabrico de nanoesferas de SiO₂ por sol-gel</i>	23
1.3 FOTOLUMINESCÊNCIA E EFEITO DE <i>UPCONVERSION</i>	24
1.3.1 Processo de transferência de energia directa	27
1.3.2 <i>Processo de transferência de energia inverso</i>	30
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	31
2.1 FABRICO DE NANOESFERAS NÚCLEO-COROA DE PS/SiO ₂	31
2.2 FABRICO DE NANOESFERAS NÚCLEO-COROA DE PS/SiO ₂ , DOPADAS COM ER/YB	34
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	37
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
3.1 FABRICO DE NANOESFERAS NÚCLEO-COROA (PS/SiO ₂)	42
3.2 FABRICO DE NANOESFERAS OCAS DE SiO ₂	51
3.3 FABRICO DE NANOESFERAS OCAS DE SiO ₂ DOPADAS	54
3.4 CARACTERIZAÇÃO POR FOTOLUMINESCÊNCIA DAS NANOESFERAS OCAS DE SiO ₂ DOPADAS	58
3.4.1 <i>Regimes de potência</i>	61
3.4.2 <i>Processo de transferência de energia inverso</i>	64
4. CONCLUSÕES	66
5. PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO.....	67
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
7. PUBLICAÇÕES	71

Lista de figuras

Figura 1 – Nanoestrutura núcleo-coroa, com o efeito de *upconversion* [5].

Figura 2 – Floculação, coagulação e sedimentação em sistemas coloidais [7].

Figura 3 – Distribuição de contra-íões à superfície de uma partícula [8].

Figura 4 – Variação da energia livre com a separação entre partículas, de acordo com a teoria DVLO [7].

Figura 5 – Esquema geral das etapas principais do processo sol-gel [12].

Figura 6 – Gráfico comparativo entre as temperaturas utilizadas na fusão clássica de vidro (1) e no processo sol-gel (2).

Figura 7 – Diagrama de fases ternário Água + Álcool + TEOS [16].

Figura 8 – Evolução da viscosidade na fase sol e da constante elástica de corte na fase gel [12].

Figura 9 – Microestruturas formadas durante a polimerização da sílica em meio catalítico ácido e básico [12].

Figura 10 – Hidrólise em catálise ácida. Adaptado de [17].

Figura 11 – Hidrólise em catálise básica [17].

Figura 12 – Ataque nucleófilo na formação da ligação em ponte Si-O-Si [17].

Figura 13 – Principais processos de transferência de energia entre níveis: a) absorção no estado fundamental; b) absorção num estado excitado; c) *upconversion* associado à transferência de energia por migração; d) relaxação cruzada [22].

Figura 14 – Esquema dos níveis de energia dos iões Er^{3+} e Yb^{3+} . As linhas com os respectivos comprimentos de onda correspondem a emissões no visível (transições radiativas) devidas ao efeito de *upconversion*. As linhas a tracejado correspondem a absorção no estado excitado, indicando também a transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} . As setas curvas, mais escuras, correspondem ao fenómeno de relaxação não-radiativa. Adaptado de [22].

Figura 15 – (a) Espectro de absorção para vidros dopados com érbio; (b) Espectro de emissão e absorção no estado fundamental para vidro de sílica dopado com itérbio; (c) Espectro de emissão associada ao efeito de *upconversion*, com uma excitação de comprimento de onda igual a 819 nm e potência igual a 300 mW. A linha sólida representa uma fibra codopada com érbio e itérbio, enquanto a linha a tracejado representa uma fibra dopada com érbio [25-27].

Figura 16 – Fenómeno de *upconversion* para o par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Adaptado de [28].

Figura 17 – Procedimento experimental utilizado no fabrico de nanoesferas núcleo/coroa PS/SiO₂, de acordo com D'Acunzi et. al [4].

Figura 18 – Tratamento térmico utilizado para remover o poliestireno das nanoesferas PS/SiO₂.

Figura 19 – Procedimento experimental utilizado no fabrico de nanoesferas núcleo/coroa PS/SiO₂, dopadas com érbio e itérbio [4].

Figura 20 – Tratamento térmico utilizado para remover o PS das nanoesferas PS/SiO₂, dopadas com ErF₃ e YbF₃.

Figura 21 – Microscópio electrónico de transmissão TEM Hitachi H-8100 [31].

Figura 22 – Microscópio electrónico de varrimento FEG-SEM JEOL JSM-7001F [32].

Figura 23 – Espectrómetro de Infra-Vermelho de Transformada de Fourier, Nicolet 5700 FTIR [33].

Figura 24 – Laser Lumics High Power Module, com comprimento de onda igual a 975 nm. (a) laser; (b) fibra; (c) lente; (d) porta-amostras, (e) detector e (f) fonte de alimentação.

Figura 25 – Laser Spectra-Physics, Stabilite 2017, Argon/Kripton, com comprimento de onda igual a 514 nm. (a) laser; (b) espelho; (c) lente; (d) espelho; (e) lente; (f) porta-amostras e (g) detector.

Figura 26 – Imagens de TEM das nanoesferas comerciais de PS, de diâmetro igual a 460 nm.

Figura 27 – Procedimento experimental utilizado na síntese de coroa de SiO₂, em torno de núcleos de PS, de acordo com Van Blaaderen et. al [34].

Figura 28 – Imagens de TEM (em campo claro) das nanoesferas recuperadas, após o procedimento experimental de acordo com Van Blaaderen et. al [34].

Figura 29 – Procedimento experimental utilizado na síntese de coroa de sílica, em torno de núcleos de PS, de acordo com Hong et. al [35].

Figura 30 – Procedimento experimental utilizado na síntese de coroa de sílica, em torno de núcleos de PS, de acordo com Zhang et. al [36].

Figura 31 – Imagens de TEM (em campo claro) das nanoesferas recuperadas, após o procedimento experimental de acordo com Hong et. al [35].

Figura 32 – Imagens de TEM (em campo claro) das nanoesferas recuperadas, após o procedimento experimental de acordo com Zhang et. al [36].

Figura 33 – Imagens de TEM (em campo claro) das nanoesferas recuperadas, após o procedimento experimental de acordo com Van Blaaderen et. al [34] (com pH=11,6).

Figura 34 – Procedimento experimental utilizado na síntese de coroa de sílica, em torno de núcleos de PS, de acordo com D'Acunzi et. al [4].

Figura 35 – Imagens de TEM (em campo claro) das nanoesferas recuperadas, após o procedimento experimental de acordo com D'Acunzi et. al [4].

Figura 36 – Imagens de SEM das nanoesferas recuperadas, após o procedimento experimental de acordo com D'Acunzi et. al [4].

Figura 37 – Imagens de TEM das nanoesferas de SiO₂ ocas, após remoção de PS com ciclohexano.

Figura 38 – Imagens de TEM das nanoesferas de SiO₂ ocas, após remoção de PS por calcinação a 450 °C.

Figura 39 – Espectro obtido por FT-IR das nanoesferas comerciais de PS em água, das nanoesferas núcleo-coroa (PS/SiO₂), das nanoesferas de SiO₂ ocas, com remoção química ou térmica de PS.

Figura 40 – Procedimento experimental utilizado no fabrico de nanoesferas ocas de SiO₂, dopadas com érbio e itérbio [4].

Figura 41 – Imagens de TEM da amostra Er1Yb5. A imagem do lado esquerdo corresponde às nanoesferas PS/SiO₂ dopadas e a imagem do lado direito corresponde às nanoesferas de SiO₂ ocas, obtidas por calcinação.

Figura 42 – Imagens de TEM da amostra Er₂Yb₅. A imagem do lado esquerdo corresponde às nanoesferas PS/SiO₂ dopadas e a imagem do lado direito corresponde às nanoesferas de SiO₂ ocas, obtidas por calcinação.

Figura 43 – Imagens de TEM da amostra Er_{0,5}Yb₅. A imagem do lado esquerdo corresponde às nanoesferas PS/SiO₂ dopadas e a imagem do lado direito corresponde às nanoesferas de SiO₂ ocas, obtidas por calcinação.

Figura 44 – Imagens de TEM da amostra Er₁Yb₁₀. A imagem do lado esquerdo corresponde às nanoesferas PS/SiO₂ dopadas e a imagem do lado direito corresponde às nanoesferas de SiO₂ ocas, obtidas por calcinação.

Figura 45 – Imagens de TEM da amostra Er₁Yb_{7,5}. A imagem do lado esquerdo corresponde às nanoesferas PS/SiO₂ dopadas e a imagem do lado direito corresponde às nanoesferas de SiO₂ ocas, obtidas por calcinação.

Figura 46 – Espectro de fotoluminescência a 980 nm das amostras Er_{0,5}Yb₅, Er₁Yb₅ e Er₂Yb₅, utilizando uma potência de 4 W.

Figura 47 – Espectro de PL, a 980 nm, das amostras Er₁Yb₅, Er₁Yb₁₀ e Er₁Yb_{7,5}, utilizando uma potência de 4 W.

Figura 48 – Espectro de PL, a 980 nm, da amostra Er₁Yb_{7,5}.

Figura 49 – Gráfico obtido a partir da caracterização por PL a 980 nm, em diferentes regimes de potência (0,44, 1,37, 2,26, 3,15 e 3,99 W), da amostra Er₁Yb_{7,5}. Os gráficos em cima correspondem às emissões no azul (esquerda) e no verde (direita). O gráfico em baixo corresponde à emissão no vermelho.

Figura 50 – Espectro de PL da amostra Er₁Yb_{7,5}, excitada por um *laser* com comprimento de onda igual a 514 nm e utilizando uma potência de 800 mW.

Lista de tabelas

Tabela 1 - Exemplos de sistemas coloidais. Adaptado de [6].

Tabela 2 – Cargas parciais positivas de alguns elementos tetravalentes [12].

Tabela 3 - Propriedades da suspensão comercial de partículas de PS em água.

Tabela 4 – Matérias-primas utilizadas na preparação das nanoesferas núcleo/coroa de PS/SiO₂.

Tabela 5 - Concentração de ErF₃ e YbF₃ utilizada na dopagem das amostras de nanoesferas PS/SiO₂.

Lista de abreviaturas

TEM – Microscópio Electrónico de Transmissão (*Transmission Electron Microscope*)

SEM – Microscópio Electrónico de Varrimento (*Scanning Electron Microscope*)

PL – Fotoluminescência (*Photoluminescence*)

PS – Poliestireno (*Polystyrene*)

TEOS – Tetraetilortossilicato (*Tetraethyl orthosilicate*)

NIR – Infra-vermelho próximo (*Near Infrared*)

FT-IR – Espectroscopia de Infra-Vermelho de Transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy*)

Laser – Amplificação da luz por emissão estimulada de radiação (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*)

1. Introdução

Vivemos numa era profundamente interdisciplinar, onde as fronteiras entre os domínios clássicos da física, da química, da biologia e da tecnologia têm vindo a desaparecer. Tanto em ciência como em tecnologia os grandes desenvolvimentos centram-se na interface entre diferentes áreas disciplinares. As ciências biomédicas são disso um excelente exemplo, onde diariamente se descobrem novas abordagens tecnológicas, extremamente úteis no desenvolvimento da medicina. A presença de nanotecnologias nas ciências biomédicas proporcionou, por exemplo, o desenvolvimento de nanoestruturas, que visam melhorar o diagnóstico e terapia de doenças, sendo esta uma das frentes de grande desenvolvimento observado, tanto na medicina como na nanotecnologia. Um destes exemplos é a utilização de nanopartículas na área de bioimagem [1-3].

Existe um grande desafio para a descoberta de novos materiais fluorescentes com o intuito de desenvolver novas técnicas de diagnóstico e terapia, por exemplo em doenças oncológicas, genéticas ou infecciosas. A fluorescência convencional é baseada na excitação de um fóton, emitindo a baixa energia, depois de se incidir com radiação de energia superior. No entanto existem algumas limitações como, por exemplo, a destruição de células devido à longa exposição a radiação ultra-violeta. A fluorescência com dois fótons é uma técnica nova e mais eficaz, que gera fótons de elevada energia, num comprimento de onda na gama do visível, a partir de uma radiação incidente na gama do infravermelho próximo (Figura 1). A radiação no infravermelho próximo provoca menos danos nas células, minimiza a auto fluorescência a partir de tecidos biológicos e consegue penetrar nesses mesmos tecidos de uma forma mais eficaz [3].

O efeito de *upconversion* é um processo alternativo de converter radiação no infravermelho próximo para radiação no visível, e baseia-se na absorção sequencial de fótons, sendo um processo com uma eficiência maior do que a absorção de dois fótons. Nanopartículas onde este efeito se verifica são muito promissoras para diversas aplicações biomédicas, principalmente na área da imagiologia, utilizada em diagnóstico de doenças.

Um tipo de nanopartículas, usadas em biomedicina, é de sílica [1-4]. Estas nanopartículas são quimicamente inertes e o seu carácter hidrofílico é facilmente convertível em hidrofóbico, a partir de simples reacções químicas. No entanto, apresentam igualmente a desvantagem de, devido à sua elevada densidade, poderem sedimentar, o que dificulta a sua dispersão em meio líquido. Esta desvantagem pode ser ultrapassada utilizando materiais de menor densidade, por exemplo, nanoestruturas núcleo-coroa, com núcleo de poliestireno e coroa de sílica. Os núcleos de poliestireno permitem o ajuste da densidade das partículas híbridas e a sua remoção e obtenção de partículas ocas de sílica (ou coroas de sílica), ainda de menor densidade. Estas coroas de sílicas não têm tendência para se desintegrarem e não são tóxicas, o que facilita a sua utilização em ciências biomédicas [4].

Em suma, as nanopartículas de sílica apresentam grandes potencialidades na utilização em biomedicina, sendo uma delas a bioimagem. Nesta área a dopagem com terras raras das nanopartículas de sílica promove o efeito de *upconversion*, útil para o desenvolvimento de novos diagnósticos e novas terapias (Figura 1).

O desenvolvimento em algumas áreas científicas/tecnológicas é potenciado com a partilha de conhecimento nas diferentes áreas disciplinares.

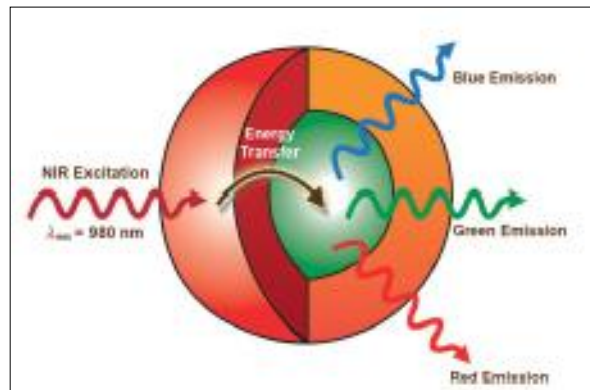


Figura 1 – Nanoestrutura núcleo-coroa, com o efeito de *upconversion* [5].

1.1 Sistemas coloidais

Um sistema coloidal consiste numa fase finamente dispersa (ou fase descontínua) distribuída uniformemente num meio dispersor (ou fase contínua). Se considerarmos os três estados da matéria – sólido, líquido e gasoso – pode afirmar-se que quando um destes estados está finamente disperso noutra, num grau em que as propriedades de superfície se tornam predominantes, então estamos perante um sistema coloidal. Na Tabela 1 exemplificam-se alguns destes sistemas.

Fase contínua \ Fase dispersa	Gás	Líquido	Sólido
Gás	_____	Espumas, plásticos expandidos	Aerossóis, pedra-pomes
Líquido	Nevoeiro, fumo de tabaco, <i>sprays</i>	Manteiga, leite, maionese, creme farmacêutico	Espuma de sabão, espuma de barbear
Sólido	Fumos industriais	Colóides inorgânicos, argila, pasta de dentes, redes poliméricas	Opalas, pérolas, plásticos pigmentados

Tabela 1 - Exemplos de sistemas coloidais. Adaptado de [6]

1.1.1 Propriedades de sistemas coloidais

Um sistema apresenta carácter coloidal quando as dimensões da fase dispersa se encontram no intervalo entre 1 nm e 1 μm .

O processo de subdivisão da matéria implica a criação de novas superfícies e o aumento da razão superfície/volume. Vamos tomar, como exemplo, um cubo de 1 m de aresta, logo de volume igual a 1 m^3 e área superficial igual a 6 m^2 . Se dividirmos o cubo em 1000 cubos mais pequenos, de 10 cm de aresta, o conjunto dos cubos continua a ocupar o mesmo volume do cubo original, mas agora a área superficial é igual a 60 m^2 , ou seja, a razão superfície/volume aumentou 10 vezes. Se prosseguirmos com este raciocínio e subdividirmos o cubo em 1 000 000 de cubos mais pequenos, de 1 cm de aresta, o volume ocupado pelo total

dos cubos pequenos será na mesma 1 m^3 , mas a área superficial aumenta para 600 m^2 , o que significa que a razão superfície/volume é agora 100 vezes superior.

Nos sistemas coloidais a razão superfície/volume é extremamente elevada o que faz com que as propriedades superficiais sejam determinantes no comportamento destes sistemas. Todas as propriedades superficiais representam um papel muito importante na ciência dos colóides.

Outro aspecto importante dos colóides, e mais especificamente das suspensões coloidais cineticamente estáveis, é a capacidade de estas permanecerem em suspensão por longos períodos de tempo. Considerando uma partícula esférica suspensa num líquido, a Lei de Stokes diz que a velocidade de sedimentação, v , é dada pela seguinte equação:

$$v = \frac{2r^2(d_1 - d_2)g}{9\eta} \quad (1)$$

onde r é o raio da partícula, d_1 a densidade do sólido, d_2 a densidade do líquido, g a aceleração devido à gravidade e η a viscosidade do líquido.

Por outro lado, partículas pequenas suspensas num líquido exercem uma pressão exterior, resultando num efeito de difusão que se opõe à sedimentação. De acordo com a Lei de Fick, para a difusão em estado estacionário, a quantidade dw de substância difundida por unidade de área, num intervalo de tempo dt , é dada por:

$$dw = -D \frac{dc}{dx} dt \quad (2)$$

onde D é o coeficiente de difusão e dc/dx é o gradiente de concentração. Para uma temperatura e uma viscosidade constantes, o coeficiente de difusão é proporcional a $1/r$, onde r é novamente o raio da partícula difundida.

Comparando as equações (1) e (2) e sabendo que o coeficiente de difusão é inversamente proporcional ao raio da partícula difundida, conclui-se que, quanto menor for o raio da partícula, menor será a velocidade de sedimentação e maior a quantidade de substância difundida por unidade de área (dw), existindo um valor para r para o qual a difusão predomina sobre a sedimentação. Este facto observa-se exactamente para as dimensões em que as partículas coloidais se encontram (1 nm a $1 \text{ }\mu\text{m}$).

Os colóides podem ser classificados como sendo liofílicos ou liofóbicos. Os liofílicos são atraídos pelo meio suspensor, sendo igualmente designados de hidrofílicos quando este é água. Os liofóbicos são repelidos pelo meio suspensor e denominados de hidrofóbicos quando este é água.

Os colóides liofílicos são cineticamente estáveis, absorvem o meio onde estão inseridos e apresentam uma viscosidade elevada. Além disso são reversíveis, isto é, pode evaporar-se o meio dispersor e redispersar-se. Uma suspensão coloidal liofílica comporta-se como uma solução. Como exemplo deste tipo de colóides temos a cola, a gelatina e as soluções de silicato de sódio.

Os colóides liofóbicos, em comparação com os liofílicos, não absorvem o meio dispersor, não são reversíveis e permanecem menos tempo em suspensão antes de sedimentarem. Exemplos deste tipo de colóides são o ouro coloidal e o sulfureto de arsénio.

As suspensões coloidais exibem o chamado “efeito de Tyndall”. Se um feixe de luz passa através de uma suspensão coloidal, a luz é dispersa pelas partículas, fazendo com que a trajectória do feixe fique visível. Se o feixe de luz for observado com um microscópio, as partículas aparecerão como pontos de luz brilhantes, embora demasiado pequenas para permitir que a sua forma seja perceptível.

Quando observadas por microscopia óptica as partículas coloidais apresentam um movimento rápido e aleatório, designado como movimento Browniano. Este movimento é causado pelas moléculas do meio dispersor que, ao colidirem com as partículas coloidais, fazem com que estas se movam da mesma forma. Assim, e tendo em conta que a velocidade de uma partícula é inversamente proporcional à sua massa, para uma dada energia cinética, apenas as partículas muito pequenas conseguem adquirir uma velocidade suficiente para o seu movimento ser detectado.

1.1.2 Tempo de vida de uma suspensão coloidal

O movimento Browniano e a difusão competem com a sedimentação. No entanto, em determinadas circunstâncias, a colisão entre partículas coloidais pode conduzir à formação de agregados. Este processo é designado de floculação, a partir do momento em que os agregados actuam como uma partícula única, de dimensões superiores. Quando estes agregados apresentam uma forma mais densa diz-se que o sistema coagulou. A grande diferença entre a coagulação e a floculação é o facto de a coagulação ser um processo irreversível, enquanto a floculação é um processo reversível. Assim, um sistema coloidal é um sistema metaestável, do ponto de vista termodinâmico, mas estável do ponto de vista cinético (Figura 2).

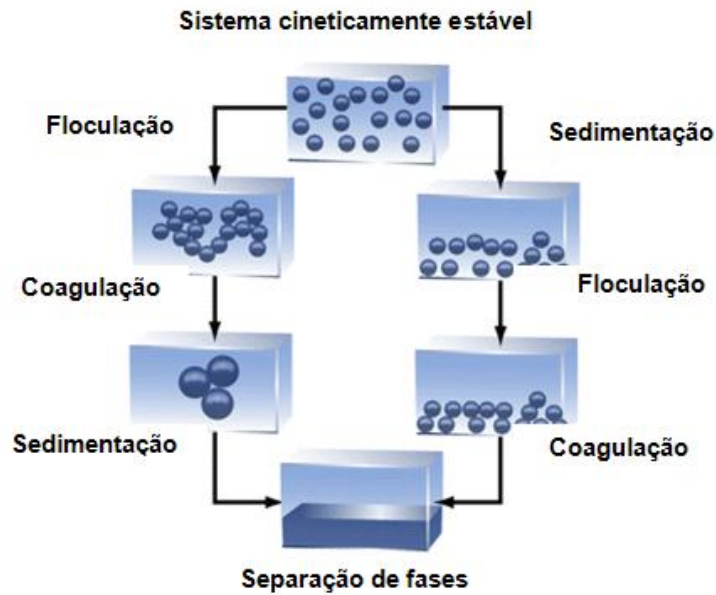


Figura 2 – Flocculação, coagulação e sedimentação em sistemas coloidais [7].

A agregação entre partículas coloidais depende das forças que actuam entre elas. Em primeiro lugar, existem as forças de atracção, de longo alcance, que promovem a agregação, desde que duas partículas se encontrem a uma dada distância mínima. As forças atractivas estão presentes em todas as superfícies sólidas, embora possam ser significativamente reduzidas, como por exemplo em colóides liofílicos, através da solvatação (i.e., processo de atracção e associação de moléculas de um solvente com as moléculas de um soluto). Em segundo lugar, existem as forças electrostáticas de repulsão, associadas às cargas da superfície. A quantidade de trabalho necessária para agregar duas partículas com carga depende do potencial eléctrico das mesmas, sendo que quanto maior este for, maior será a quantidade de trabalho requerida e menor será a probabilidade de ocorrer agregação.

Assim, o factor importante não é a carga das partículas mas sim o potencial relacionado com a organização das cargas na superfície e os respectivos contra-íões. Este facto é ilustrado esquematicamente na Figura 3.

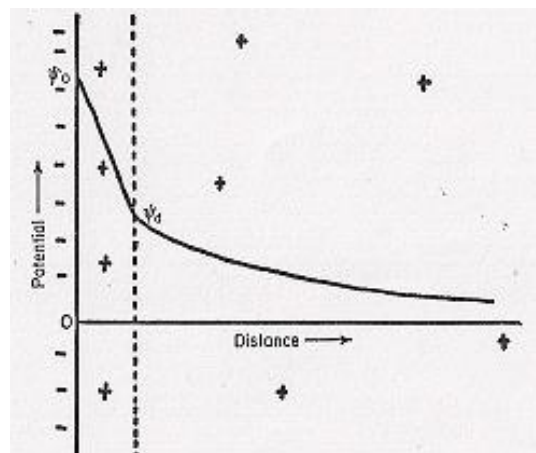


Figura 3 – Distribuição de contra-íões à superfície de uma partícula [8].

Na Figura 3, a linha vertical, à esquerda, representa o limite de uma superfície sólida em contacto com água, com uma carga associada, neste caso negativa. Os contra-íões positivos estão distribuídos, tal como se ilustra na Figura 3, e o potencial eléctrico é dado em função da distância à superfície do sólido.

De acordo com a teoria de Stern, uma fracção dos contra-íões, de carga contrária à superfície (neste caso negativa), é fortemente adsorvida, formando uma monocamada perto da superfície, designada de camada de Stern e cujo limite é indicado, na Figura 3, por uma linha vertical a tracejado. Como pode ser observado na mesma figura, há uma queda acentuada do potencial até à camada de Stern, devido à elevada concentração de contra-íões, desde o valor ψ_0 , na superfície, até ao valor ψ_d , no limite da camada de Stern. ψ_0 é designa-se por potencial de Nernst e ψ_d por potencial de Stern. Nos sistemas coloidais é o potencial de Stern que é determinante pois, ao contrário do potencial de Nernst, é muito sensível a variações na natureza e concentração dos contra-íões. Os contra-íões exteriores à camada de Stern formam uma atmosfera adjacente à superfície do sólido, sendo que a sua concentração diminui exponencialmente com a distância à superfície. Devido à carga eléctrica presente na superfície, esta adsorve as moléculas do meio dispersor, formando um filme aderente designado de líosfera, para líquidos em geral, e de hidrosfera para o caso particular da água. A espessura da camada de água adsorvida não é, geralmente, muito maior que a da camada de Stern, sendo que a interacção entre as partículas adjacentes depende do potencial no plano de deslizamento, designado por potencial zeta (ζ). Na prática é o potencial zeta que governa a estabilidade dos sistemas coloidais. Se for suficientemente elevado, em módulo, pode prevenir a agregação de duas ou mais partículas adjacentes. O potencial zeta depende do potencial de Stern, sendo ligeiramente inferior a este último.

Assim, o potencial zeta pode ser definido como uma propriedade física característica de uma partícula coloidal em suspensão. O valor do potencial zeta é uma medida da estabilidade cinética de um sistema coloidal. Se todas as partículas em suspensão apresentarem um valor muito negativo (ou positivo) para o potencial zeta, então as partículas terão tendência para se repelirem umas às outras. Se, pelo contrário, as partículas apresentarem um valor baixo para o potencial zeta, então não haverá nenhuma força que previna a sua floculação e, depois, a agregação. Geralmente, partículas com potencial zeta superior a 30 mV ou inferior a -30 mV são consideradas cineticamente estáveis.

1.1.3 Teoria DVLO

Uma das teorias mais utilizadas na interpretação da estabilidade coloidal é a teoria DVLO, desenvolvida por Derjaguin, Verwey, Landau e Overbeek, na década de 1940.

Esta teoria sugere que a estabilidade de uma partícula coloidal em suspensão depende da sua energia potencial total, V_T , cujo valor é dado pela soma de três contribuições:

$$V_T = V_A + V_R + V_S \quad (3) \quad 7$$

V_S representa a energia potencial associada ao meio suspensor, cuja contribuição é mínima (logo desprezável). V_R e V_A representam as contribuições associadas, respectivamente, às forças repulsivas e atractivas entre os colóides. Os valores de V_R e V_S são dados pelas seguintes equações:

$$(4) \quad V_A = -\frac{A}{12\pi D^2} \quad V_R = 2\pi\epsilon a\zeta^2 \exp(-kD) \quad (5)$$

No caso da equação (4), A é a constante de Hamaker e D é a distância entre partículas, enquanto na equação (5), a é o raio da partícula, ϵ é permeabilidade do solvente, k é uma função da composição iónica e ζ é o potencial zeta.

Na teoria DVLO a estabilidade de um sistema coloidal é determinada pela soma das forças atractivas, de Van der Waals (V_A), e das forças repulsivas (V_R), existentes entre as partículas, à medida que estas se aproximam, devido ao movimento Browniano.

De acordo com esta teoria, existe uma barreira de energia, resultante do somatório das forças repulsivas e atractivas, que previne duas partículas que se aproximem de aderirem uma à outra (Figura 4). No entanto, se as partículas colidirem com uma energia suficiente para ultrapassar essa barreira, então as forças atractivas predominam, causando a adesão das mesmas.

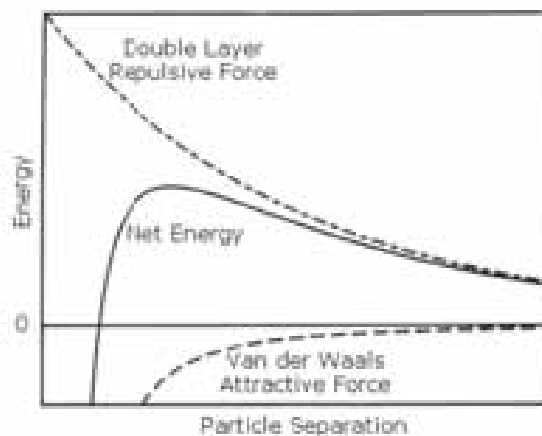


Figura 4 – Variação da energia livre com a separação entre partículas, de acordo com a teoria DVLO [7].

Assim, se as partículas apresentarem uma repulsão suficientemente elevada, a dispersão resistirá à floculação e o sistema coloidal será cineticamente estável. Se, por outro lado, não existir nenhum mecanismo de repulsão, então a floculação e coagulação ocorrem.

A conclusão mais importante da teoria DVLO é o facto de, para manter a estabilidade cinética de um sistema coloidal, é necessário que as forças repulsivas sejam dominantes. Para

isso existem dois mecanismos fundamentais, com vista à estabilização do sistema. Por um lado, a adição de polímeros, que são adsorvidos na superfície das partículas coloidais, prevenindo o contacto entre elas (impedimento estereoquímico) - estabilizantes. Por outro, a estabilização electrostática, ou seja, o efeito na interacção entre partículas devido à distribuição de espécies carregadas no sistema.

1.1.4 Preparação de suspensões coloidais

A maior parte das substâncias pode existir na forma coloidal. Em geral, a preparação de suspensões coloidais envolve ou a dispersão de partículas grandes noutras de tamanho inferior (*top-down*) ou a preparação de partículas a partir de átomos, iões ou moléculas (*bottom-up*). Assim, na preparação de sistemas coloidais podem ser utilizados métodos de dispersão ou de condensação.

1.1.4.1 Suspensão coloidal de PS em água

As suspensões coloidais de PS em água, adquiridas comercialmente neste trabalho, não apresentam um ponto isoeléctrico, mas apenas mínimos de mobilidade para valores de pH entre 3 e 4 [9,10].

O valor da carga superficial pode ser, no entanto, negativo (aniónico) ou positivo (catiónico), dependendo do precursor da reacção de polimerização de PS, utilizado pelo fabricante.

1.1.4.2 Sol de sílica

Para o revestimento das nanoesferas de PS com SiO₂ o método utilizado foi o sol-gel, um método de condensação (*bottom up*), que se descreve no capítulo seguinte.

1.2 Processo sol-gel

O processo sol-gel é uma via química (via húmida) utilizada na síntese de sílica vítrea. A partir de soluções de compostos inorgânicos é possível preparar pós, fibras, filmes finos e maciços de sílica amorfa, que podem vir a ser cristalizados, submetendo-os a tratamentos térmicos adequados (Figura 5).

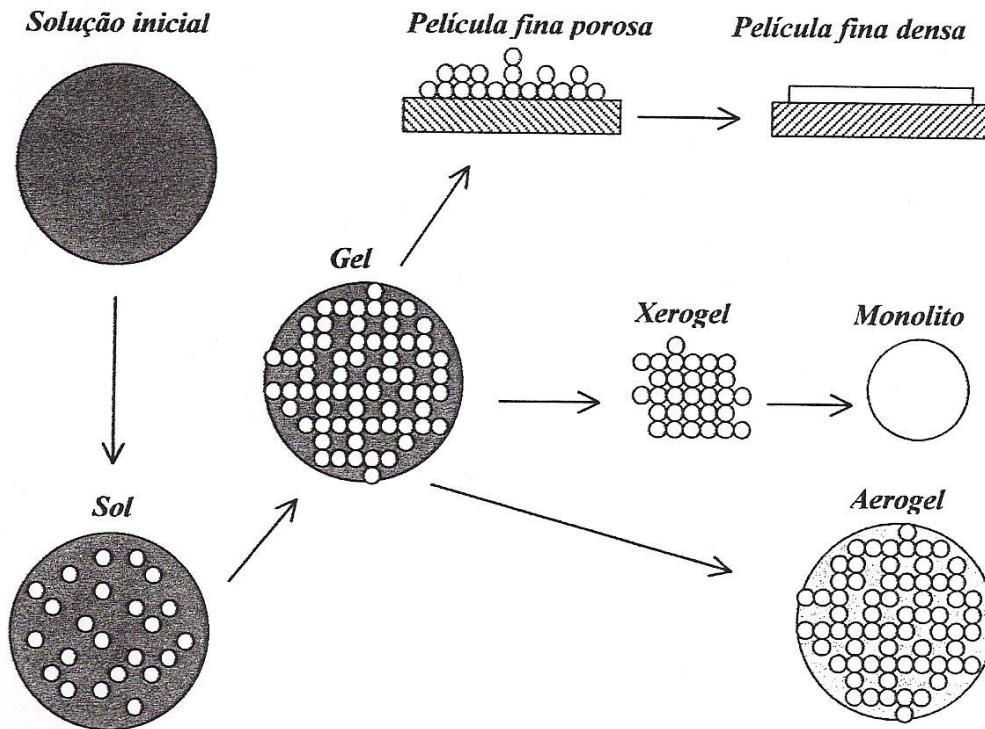


Figura 5 – Esquema geral das etapas principais do processo sol-gel [12].

A principal vantagem do processo sol-gel reside no facto de este se realizar a temperaturas baixas (ex: temperatura ambiente), muito inferiores às utilizadas na fusão tradicional de óxidos (Figura 6). Por sol-gel é também possível obter composições que não seriam possíveis por fusão clássica, quando, por exemplo, se atravessam zonas de imiscibilidade de líquidos ou de decomposição spinoidal.

Como desvantagens mais marcantes deste processo temos o elevado custo das matérias-primas e a cinética do processo, o que limita a sua aplicação industrial.

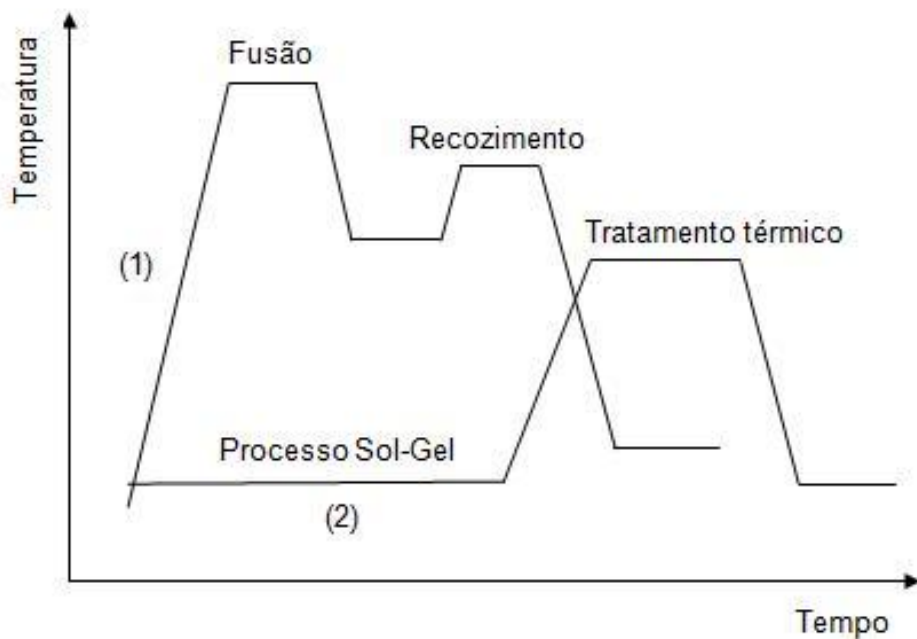


Figura 6 – Gráfico comparativo entre as temperaturas utilizadas na fusão clássica de vidro (1) e no processo sol-gel (2).

1.2.1 Nota histórica

Por volta de 1846, Ebelmen [13] produziu os primeiros géis de sílica. No entanto, apenas alguns químicos se interessaram por estes materiais, não se obtendo nenhuma evolução significativa. Nos anos 30, Geffcken [12] descobriu que os alcóxidos podiam ser utilizados na preparação de filmes finos de óxidos, obtendo-se assim os primeiros revestimentos de vidros de óxidos pelo processo sol-gel. Este processo foi divulgado numa perspectiva de produção industrial, sendo a empresa de vidros alemã Schott a responsável pelo seu desenvolvimento. Em 1953, surge o primeiro processo físico de obtenção de películas finas [12], sendo Schnoeder o pioneiro no fabrico de películas finas por sol-gel, ensaiando várias misturas de óxidos em diferentes substratos, por sobreposição consecutiva de monocamadas.

A indústria cerâmica começou a mostrar interesse nos géis [12], em finais da década de 60 e início da década de 70, quando Levene, Thomas e Dislich desenvolveram a preparação de vidros a partir de reacções controladas de hidrólise e condensação de alcóxidos.

O grande desenvolvimento da técnica de sol-gel deu-se quando Yoldas e Yamane [13] demonstraram que se podia produzir monólitos a partir da secagem de géis.

Actualmente, e por se tratar de um processamento à temperatura ambiente, a técnica de sol-gel constitui um campo de investigação responsável pelo desenvolvimento de novos materiais aplicados às novas tecnologias[14,15].

1.2.2 Química do processo sol-gel

No processo sol-gel existem, essencialmente, duas variantes de preparação que têm em comum a passagem pelo estado físico denominado gel, mas diferem ao nível dos precursores e das primeiras etapas de reacção. Assim sendo, na técnica de sol-gel, o gel pode ser formado a partir de uma suspensão coloidal ou por hidrólise e condensação de um precursor.

Os precursores mais utilizados no processo sol-gel são os alcóxidos metálicos, que são compostos formados através da remoção de um protão a um álcool ou a um grupo hidróxido, sendo o mais comum o tetraetilortossilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) como fonte de sílica.

Apesar de o termo alcóxido ser aplicável apenas a produtos obtidos a partir de álcoois, a sua utilização generalizou-se aos compostos do tipo $\text{M}(\text{OR})_n$, independentemente do seu processo de obtenção, em que M representa o átomo metálico ou não-metálico e R o radical orgânico.

O facto de a maioria dos alcóxidos ser solúvel numa gama alargada de solventes orgânicos, especialmente álcoois, e de reagirem rapidamente com a água, torna estes produtos versáteis. Por outro lado, o facto de o produto final apresentar uma elevada homogeneidade, faz com que os alcóxidos sejam dos precursores mais utilizados e divulgados na preparação de sólidos inorgânicos.

1.2.2.1 Formação de um gel a partir de uma suspensão coloidal

Numa suspensão coloidal a fase dispersa contribui com uma área superficial tão elevada, que todos os processos são determinados pelos fenómenos de superfície. Assim, nesta variante do processo sol-gel existe uma suspensão coloidal, geralmente de óxidos ou de hidróxidos, num meio contínuo líquido (normalmente aquoso). Este processo inicia-se com a formação de ligações de hidrogénio entre o meio suspensor (água) e os grupos hidróxido da superfície das partículas coloidais [13]. Usualmente adicionam-se electrólitos à suspensão para aumentar o valor do potencial zeta e retardar a coagulação dos colóides. Assim, mesmo que as partículas coloidais não possuam carga superficial, os iões dos electrólitos adsorvem-se nessas superfícies, dando origem à referida carga electrostática. Entre os electrólitos utilizados destaca-se, como exemplo, o hidróxido de amónio (NH_4OH).

1.2.2.2 Formação de um gel por hidrólise e policondensação de alcóxidos metálicos

Nesta variante, o processo sol-gel inicia-se com a preparação de uma solução inicial, contendo os precursores alcóxidos, água, álcool, bem como um catalisador [13].

Na síntese da sílica, um dos precursores mais utilizados no processo sol-gel é o TEOS, imiscível em água, justificando-se, assim, a necessidade de utilizar um solvente alcoólico, que funciona como agente homogeneizante (Figura 7).

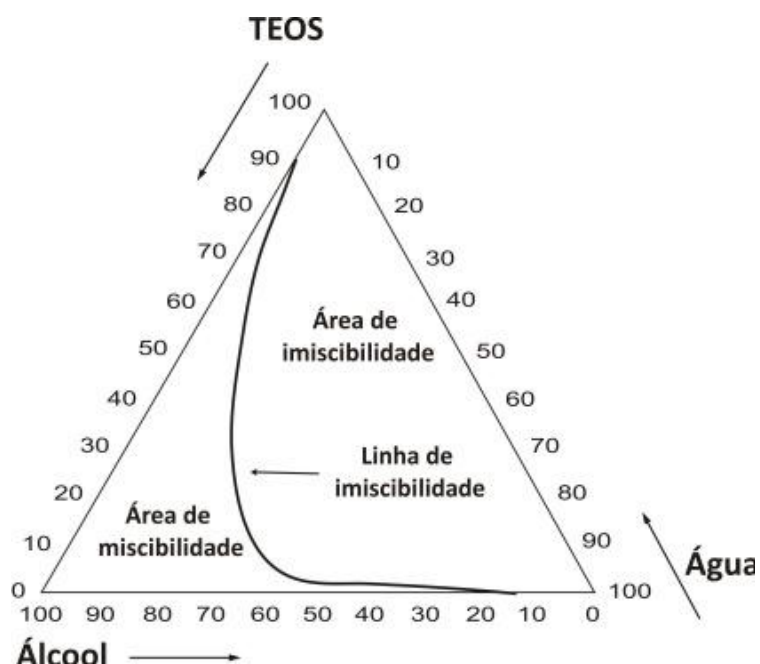
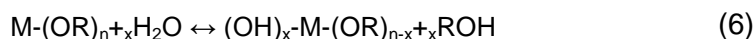


Figura 7 – Diagrama de fases ternário Água + Álcool + TEOS [16].

A hidrólise do alcóxido metálico dá origem à formação de grupos hidróxido, os quais constituem locais de ligação privilegiados durante as reacções de condensação.

Na reacção de hidrólise há um ataque nucleófilo do oxigénio da água ao átomo M, ocorrendo a substituição parcial ou total dos grupos OR por grupos OH⁻ (6).



A partir deste processo podem formar-se várias espécies hidrolisadas que, devido às reacções de condensação, são posteriormente rearranjadas numa rede polimérica. Uma polimerização posterior leva à formação de uma rede de óxido.

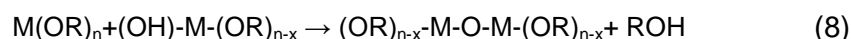
No caso específico dos alcóxidos de silício, tal como o TEOS, a reacção de hidrólise tem uma cinética lenta, ocorrendo em simultâneo com a condensação da mistura reagente. Assim, os grupos -OH e -O-C₂H₅ coexistem inicialmente, dependendo a sua concentração relativa das condições de reacção, tais como o teor em água, a razão H₂O/alcóxidos, a razão

H₂O/álcool e o tempo decorrido após a preparação do sol, as quais podem reduzir o número de grupos OR, obtendo-se, neste caso, um polímero inorgânico constituído por uma rede de óxido rodeada de grupos hidróxido.

De seguida, e à medida que a reacção de hidrólise prossegue, inicia-se a condensação, libertando-se água (7)



ou álcool (8)



conforme o grau de hidrólise dos monómeros envolvidos. Esta etapa é acompanhada pelo aumento da viscosidade do meio e origina um sol.

Posteriormente ocorrem várias reacções de polimerização, formando espécies M-O-M, obtendo-se assim um gel. A secagem do gel, isto é, a perda dos reagentes em excesso e do solvente por evaporação, resulta num xerogel e conduz a materiais com elevada porosidade e diversas distribuições de tamanhos de poro. Se o gel for colocado num autoclave e a secagem se realizar sob condições super-críticas, não haverá interface entre o líquido e o vapor, não se verificando tensões capilares, sendo o produto obtido um aerogel.

Na formação de um gel é comum considerarem-se duas etapas. Na primeira etapa, à medida que aumenta a concentração de espécies polimerizáveis formadas durante a hidrólise e condensação, aumenta igualmente a probabilidade de formação de uma rede polimérica, o que conduz à gelificação. Quando o número de ligações entre essas espécies for suficiente para a formação de uma estrutura tridimensional, ocorre a transição sol-gel (ponto de gelificação) que, do ponto de vista macroscópico, pode ser acompanhada através do estudo do comportamento mecânico da solução (Figura 8) [13].

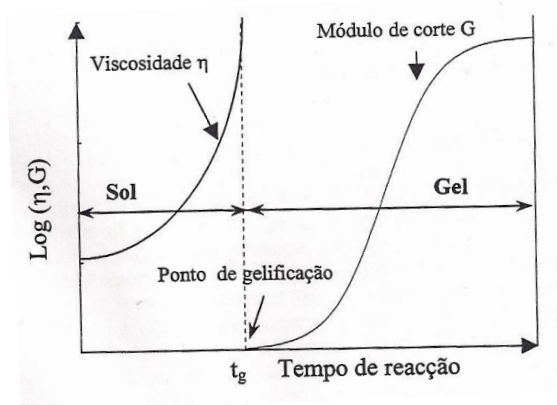


Figura 8 – Evolução da viscosidade na fase sol e da constante elástica de corte na fase gel [12].

Assim, observando a Figura 8, percebe-se que a alteração brusca de viscosidade do sol, η , corresponde a um aumento da constante elástica do gel, o que, nesta fase, corresponde a um sistema composto por um esqueleto sólido numa fase líquida contínua. Numa segunda etapa, denominada de envelhecimento, ocorre a remoção do solvente por evaporação. Durante esta fase completam-se as reacções de hidrólise e condensação, levando à consolidação da rede de óxido.

Devido à perda do solvente, o gel apresenta como característica principal uma estrutura porosa que é densificada e pode ser eliminada por um tratamento térmico, dando origem a um monólito vítreo ou a um filme denso.

1.2.3 Parâmetros de processamento

A microestrutura dos géis obtidos por sol-gel depende de um grande número de parâmetros experimentais. Nas reacções de hidrólise, condensação e polimerização, a modificação dos parâmetros cinéticos determina as propriedades estruturais dos géis resultantes. Assim, o controlo dos parâmetros cinéticos permite diferentes mecanismos de crescimento das partículas em solução, dando origem a sistemas com diferentes graus de polimerização.

Os parâmetros experimentais mais determinantes na estrutura dos géis são o pH, a reactividade do precursor alcóxido, bem como a concentração dos alcóxidos em solução, a razão molar H_2O /alcóxidos (R), a natureza do catalisador, o tipo de solvente e, finalmente, o tempo e a temperatura de envelhecimento do gel [13].

1.2.3.1 Reactividade e concentração dos alcóxidos em solução

A reactividade dos alcóxidos metálicos deve-se, de uma maneira geral, à presença dos grupos -OR, electronegativos, tornando o átomo metálico M muito susceptível a ataques nucleófilos. Assim, ocorre a adição nucleófila de grupos hidroxilos aos átomos metálicos electrófilos M, conduzindo a um aumento do número de coordenação do átomo metálico no estado de transição. A reactividade dos alcóxidos depende do número de centros metálicos presentes, sendo que quanto maior for a diferença de electronegatividade entre o átomo de oxigénio ($X=3,44$) e o metal M, maior será a probabilidade do metal aumentar a sua esfera de coordenação, tornando-o mais reactivo ao ataque nucleófilo da água. Estas diferenças de electronegatividade permitem avaliar a reactividade de vários precursores alcóxidos utilizados no processo sol-gel, sendo possível prever a reactividade dos vários alcóxidos em meio aquoso. Na Tabela 2 mostram-se os valores das cargas parciais positivas de alguns dos mais importantes alcóxidos metálicos.

Radical	Ti ⁴⁺	Zr ⁴⁺	Ce ⁴⁺	VO ³⁺	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	W ⁶⁺	Si ⁴⁺
Etóxido	+0,63	+0,65		+0,46	+0,53	+0,49	+0,43	+0,32
i-propóxido	+0,60	+0,64	+0,75					+0,32

Tabela 2– Cargas parciais positivas de alguns elementos tetravalentes [12].

Com base nos valores da Tabela 2 é possível explicar reactividade normalmente observada para alcóxidos metálicos tetravalentes - Si(OR)₄ << Sn(OR)₄ ~ Ti(OR)₄ < Zr(OR)₄ ~ Ce(OR)₄ - sendo por isso fácil de constatar que o alcóxido de silício é o menos reactivo com a água, isto é, a reacção de hidrólise é mais lenta, tornando-se necessária a presença de um catalisador [13].

Tendo em conta que nas reacções de hidrólise e condensação podem estar presentes vários precursores alcóxidos com diferentes velocidades reaccionais que condicionam a velocidade da reacção global, determinada pelo passo mais lento, é necessário estabilizar o precursor mais reactivo.

Um dos processos de estabilização pode ser a modificação química do precursor através da adição de ácidos orgânicos ou de outras substâncias, em que os grupos OR sejam mais difíceis de hidrolisar. Outra forma de controlar a velocidade global de hidrólise consiste na adição tardia do reagente mais reactivo ao outro já parcialmente hidrolisado.

Quando não é possível obter o precursor alcóxido metálico correspondente ao metal desejado, utilizam-se precursores não alcóxidos, tais como sais inorgânicos de nitratos e cloretos, ou então óxidos. Esta alteração ao nível dos precursores pode provocar problemas adicionais ao nível das diferenças de solubilidade e, conseqüentemente, alterações na cinética das reacções de hidrólise e condensação, dificultando a obtenção de géis transparentes e homogéneos.

No que diz respeito à concentração dos alcóxidos em solução, um dos parâmetros a ter em conta ao longo do processo sol-gel, para soluções muito diluídas, onde as espécies reactivas estão mais afastadas umas das outras, diminuindo a probabilidade de colisão das mesmas. Este facto provoca uma diminuição na velocidade de polimerização, levando a um aumento considerável do tempo de gelificação.

1.2.3.2 Razão molar H₂O/alcóxidos (R)

A razão molar H₂O/alcóxidos (R) é um dos parâmetros de processamento mais importantes no processo sol-gel, pois influencia fortemente a cinética de hidrólise e de gelificação [13].

Com a variação do valor de R (desde R=1 até R=25) consegue igualmente variar-se, num intervalo mais amplo, a microestrutura e a aplicação final dos géis, de modo a obter fibras, monólitos, películas finas ou partículas coloidais.

Considerando, por exemplo, a hidrólise do TEOS, verifica-se que, por ser um precursor tetrafuncional, são necessárias quatro moléculas de água para que a reacção de hidrólise se complete. No entanto, após a reacção de condensação, formam-se duas moléculas de água, o que faz com que o valor de $R=2$ seja suficiente para completar a reacção de hidrólise em condições estequiométricas.

Recordando as equações das reacções de hidrólise (6) e condensação (7 e 8), e analisando em particular a reacção de condensação com libertação de água (7), observa-se que o total de água necessário para completar a hidrólise do alcóxido é equivalente a metade do valor estequiométrico ($R=2$).

Para valores de R inferiores a 2, ou seja, pequenas quantidades de água, o aumento do valor de R favorece a reacção de hidrólise, pois aumenta a probabilidade de colisões entre as moléculas de água e do TEOS. No entanto, um valor de R demasiado elevado pode conduzir à separação de fases do sistema água/TEOS.

Por outro lado, e tendo novamente por base a reacção de condensação com libertação de água, observa-se que esta reacção não é favorecida para grandes quantidades de água ($R \gg 4$), podendo mesmo ocorrer a despolimerização pela reacção inversa. Do mesmo modo, para razões de hidrólise com $R \ll 4$, é favorecido o mecanismo de condensação com formação de álcool (8), pois há menos grupos silanol em solução [13].

Os efeitos provocados pela razão molar água/alcóxidos ficaram bem evidentes em estudos de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si [13], realizados em misturas de TEOS e água, sob catálise ácida, e com R a variar entre 0,3 e 10. Estes estudos mostraram que o principal efeito de R elevado é uma cinética de hidrólise mais rápida e mais extensa, antes que ocorra uma significativa condensação.

Finalmente, a influência do parâmetro R na microestrutura final do gel é afectada pelo carácter ácido ou básico da solução [13].

No caso da catálise ácida, a reacção de hidrólise é favorecida e completa-se praticamente antes do início da condensação. Do ponto de vista estrutural, os monómeros hidrolisados reagem entre eles, formando oligómeros, que progressivamente se agregam, formando cadeias poliméricas.

Por outro lado, em meio básico, a condensação é a reacção predominante, e conduz à formação de partículas coloidais.

1.2.3.3 Efeito do pH

O pH é um dos parâmetros que pode afectar a estrutura dos géis, obtidos por sol-gel e, por isso, tem uma elevada importância ao longo do processo.

Para perceber a influência do pH é conveniente analisar os mecanismos de formação de polissiloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), usando como precursor, por exemplo, o TEOS. Estes compostos formam-se como resultado de reacções de condensação, com libertação de água ou álcool, com grupos silanol formados na hidrólise, de acordo com as reacções (7) e (8).

O pH é um dos factores determinantes nas modificações dos mecanismos de hidrólise e condensação do TEOS, que se traduzem em alterações na microestrutura e nas propriedades dos géis.

Assim, para valores de pH abaixo do ponto isoeléctrico¹, a hidrólise é muito incompleta e a solubilidade da sílica é muito baixa, ocorrendo preferencialmente reacções de condensação entre espécies neutras e grupos silanol protonados, pertencentes a monómeros ou a grupos terminais de oligómeros. Neste caso obtém-se uma rede pouco ramificada e pouco cruzada de cadeias lineares, pois a formação e agregação das primeiras partículas em solução ocorre em simultâneo, fazendo com que o crescimento por adição de monómeros pouco contribua para o aumento das dimensões das partículas quando estas atingem diâmetros superiores a 2 nm [13].

No caso de os valores de pH estarem acima do ponto isoeléctrico, mas ainda com catálise ácida ($\text{pH}<7$), o aumento da concentração de OH^- (aumento de pH) provoca um aumento da velocidade de condensação e, conseqüentemente, o crescimento de partículas ocorre por adição contínua de espécies, de menor peso molecular, a espécies mais condensadas [13]. Assim, formam-se cadeias ramificadas e redes com elevada densidade de ligações cruzadas mas, devido à baixa solubilidade da sílica que ainda se verifica para estes valores de pH, o crescimento das partículas cessa quando estas atingem diâmetros entre 2 e 4 nm.

Finalmente, e à medida que o pH aumenta ($\text{pH}>7$), ocorre a formação de géis com microestruturas formadas por partículas coloidais de grandes dimensões, tanto maiores quanto maior for o pH, e com largos interstícios entre elas. Este facto ocorre porque, com o aumento do pH, aumenta o tamanho das partículas em grande parte devido à adição de monómeros às partículas mais condensadas e não por agregação destas [13].

A influência do pH nas microestruturas formadas durante a polimerização da sílica é ilustrada na Figura 9.

¹ Ponto isoeléctrico – valor de pH para o qual o colóide apresenta carga eléctrica nula, isto é, onde a carga superficial do colóide (positiva ou negativa) é anulada pela carga dos contra-(cat)íons (de carga contrária), na dupla camada eléctrica. O ponto isoeléctrico da sílica ocorre para pH igual a 2.

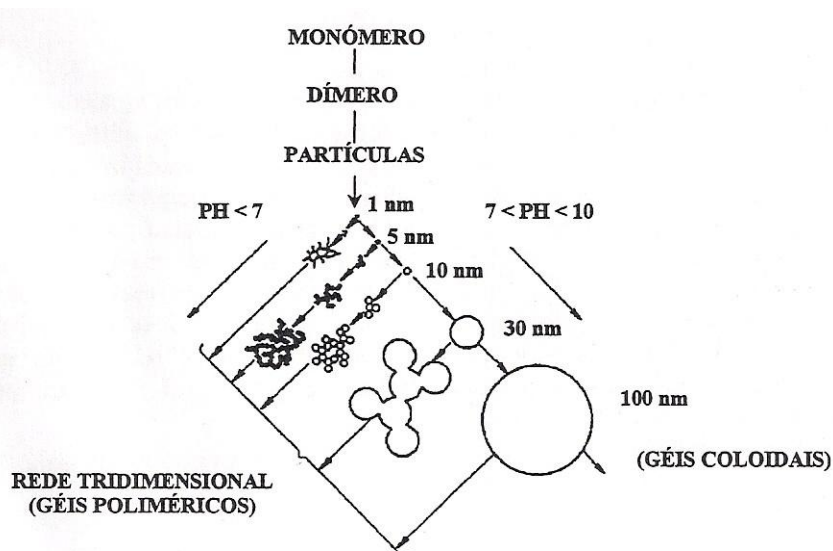


Figura 9 – Microestruturas formadas durante a polimerização da sílica em meio catalítico ácido e básico [12].

1.2.4 Catalisadores

Os catalisadores mais frequentemente utilizados no processo sol-gel têm sido ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃), ácido fluorídrico (HF), ácido acético (CH₃COOH) e hidróxido de amónio (NH₄OH), de entre os quais o ácido HCl e a base NH₄OH são os mais estudados. A natureza do catalisador utilizado influencia o processo sol-gel, principalmente no que diz respeito às reacções de hidrólise e condensação.

No caso da reacção de hidrólise, apesar de poder ocorrer sem adição de um catalisador, ela torna-se mais rápida e completa quando são utilizados catalisadores, ácidos ou básicos. A velocidade de hidrólise depende bastante da força e concentração do catalisador utilizado, independentemente do seu carácter ácido ou básico [13]. Todos os ácidos se comportam da mesma forma mas, utilizando ácidos mais fracos (valor de pH mais elevado) é necessário mais tempo para se obter a mesma extensão de reacção do que utilizando ácidos mais fortes (valor de pH mais baixo).

Quando se utilizam bases fracas, como catalisadores, apenas se conseguem elevadas velocidades de reacção se as concentrações forem elevadas. Assim sendo, comparando com as condições ácidas, em condições básicas a cinética da reacção de hidrólise é muito mais afectada pela natureza do solvente. Em condições ácidas, o grupo alcóxido é mais rapidamente protonado num primeiro passo, fazendo com que o átomo de silício seja mais susceptível ao ataque da água, tal como se ilustra na Figura 10.

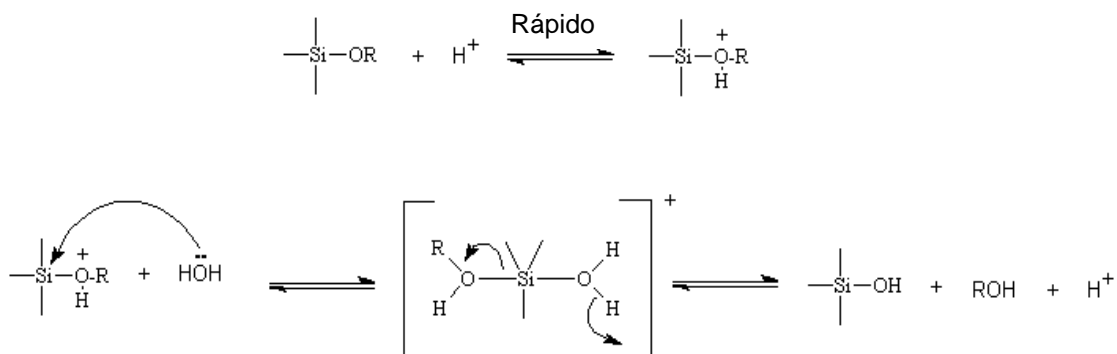


Figura 10 – Hidrólise em catálise ácida. Adaptado de [17].

A hidrólise, utilizando catalisadores básicos, ocorre de uma forma mais lenta do que quando se utilizam catalisadores ácidos, para uma concentração equivalente. No entanto, em condições básicas, a hidrólise tende a ser completa e irreversível.

Em condições básicas a água é dissociada para produzir aniões hidróxido, num primeiro passo rápido. Depois o ião hidróxido ataca o átomo de silício, tal como representado na Figura 11.

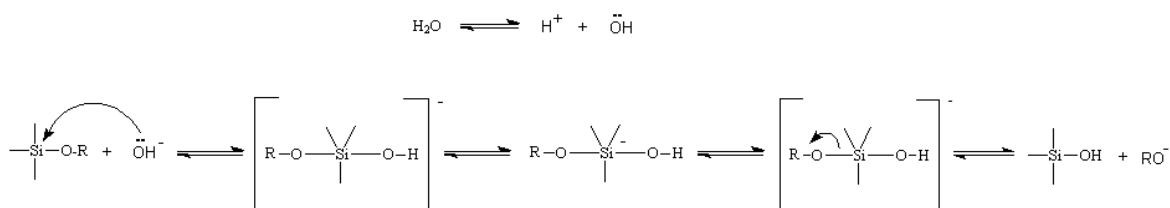


Figura 11 – Hidrólise em catálise básica [17].

Tal como na reacção de hidrólise, a reacção de condensação também pode ocorrer sem a presença de catalisadores. No entanto, a sua presença, tenham eles carácter ácido ou básico, melhora o rendimento da reacção.

O mecanismo de condensação com catalisadores ácidos envolve a protonação de grupos silanol, tornando o silício mais electrófilo e, por isso, mais susceptível aos ataques nucleófilos.

No caso de mecanismo de condensação com catalisadores básicos, a reacção envolve o ataque nucleófilo de um grupo silanol desprotonado, formando a ligação em ponte silício-oxigénio, tal como descrito na Figura 12.



Figura 12 – Ataque nucleófilo na formação da ligação em ponte Si-O-Si [17].

1.2.5 Efeito do solvente

Analisando o diagrama ternário TEOS-H₂O-ROH (Figura 7), observa-se uma zona de imiscibilidade entre TEOS e H₂O, pelo que é necessária a utilização de um solvente (álcool em geral), para prevenir a separação de fases líquidas durante os primeiros instantes da reacção de hidrólise. A adição de um solvente serve também para controlar as concentrações de silicatos e água, que influenciam a cinética de gelificação. Assim, e tendo por base as equações das reacções de condensação com formação de água e formação de álcool (7) e (8), conclui-se que no caso em que o solvente é um álcool, este não deve ser apenas considerado como um agente de homogeneização da mistura, pois é um produto das reacções de condensação.

Os solventes podem ser classificados como polares ou apolares, sendo a polaridade de um solvente uma característica importante na determinação da sua capacidade para dissolver espécies polares ou apolares. Os solventes polares retardam a condensação catalisada em meio básico e promovem a condensação catalisada em meio ácido, enquanto que os solventes apolares apresentam o efeito contrário [13]. Este facto verifica-se porque, na reacção de hidrólise, onde intervêm iões H⁺ ou OH⁻, se uma molécula de solvente se ligar a um destes iões ocorrerá uma redução na actividade catalítica. Como consequência, os solventes polares que não fazem ligações de hidrogénio com os iões H⁺, tornam-nos mais electrófilos, enquanto que os solventes apolares formam iões hidróxido mais nucleófilos. Assim, os solventes polares fazem ligações de hidrogénio com silanóis nucleófilos apolares, enquanto que os solventes apolares ligam-se a silanóis protonados electrófilos.

1.2.6 Etapas finais do processo

Depois das reacções de hidrólise e condensação e dos parâmetros de processamento é necessário analisar as últimas etapas do processo sol-gel, até à obtenção do produto final desejado. Essas etapas começam com a gelificação, ou seja, a transição sol-gel, seguindo-se o envelhecimento, a densificação do gel, a secagem e, finalmente, um tratamento térmico.

De uma maneira geral, a gelificação pode ser explicada através do crescimento de agregados, por condensação de polímeros ou agregação de partículas, até ao ponto onde

começam a colidir uns com os outros. Assim, formam-se ligações entre os agregados, de modo a produzir um agregado de dimensões maiores, o qual é designado de gel.

Nesta fase atinge-se o ponto de gelificação, ou seja, ocorre a transição sol-gel, que é acompanhada por uma elevada contracção volúmica e por um aumento da viscosidade [13].

A etapa seguinte no processo sol-gel é o envelhecimento do gel. Durante esta etapa ocorre a remoção do solvente em excesso, ou seja, a fase líquida é removida do interior dos poros, o que provoca uma redução da área interfacial sólido-líquido no gel. Outra das modificações importantes ao nível físico e químico que ocorre durante o envelhecimento do gel é o aumento da interligação entre cadeias por meio de reacções de polimerização que, progressivamente, vão fortalecendo ainda mais a rede 3-D formada aquando da transição sol-gel.

Na etapa de secagem, e tendo em conta que o gel é constituído por uma fase sólida contínua, contendo uma fase líquida no seu interior, formada pelo solvente, catalisadores, reagentes e produtos de reacção, ocorre a remoção dessa fase líquida, por evaporação à temperatura ambiente. Como consequência verifica-se uma elevada contracção volúmica, entre 5 a 10 vezes por comparação com o gel inicial, causada pela pressão capilar. A contracção volúmica depende do tamanho dos poros pois, como os poros mais pequenos dão origem a forças capilares significativamente superiores, a contracção será maior para géis com poros muito pequenos, entre 1 e 10 nm, atingindo valores superiores a 50%. Por outro lado, géis com poros maiores, entre 100 e 250 nm, apresentam uma contracção volúmica menor. A velocidade de secagem é um parâmetro que depende do produto final que se pretende obter. No caso de o produto final ser um pó a secagem pode ser rápida mas, se se pretende preparar um monólito vítreo livre de fissuras, a velocidade de secagem terá necessariamente de ser muito lenta de modo a ocorrer uma relaxação das tensões, o que pode durar alguns meses. Durante a secagem, a pressão capilar originada pela volatilização do solvente retrai o gel tanto quanto possível e, à medida que a retracção aumenta e a compactação da fase sólida se torna cada vez maior, a rigidez da matriz opõem-se à deformação pelas forças de tensão superficial. Estes dois factos em simultâneo dão origem a um estado de tensão que pode levar à formação de fissuras, fragilizando a estrutura do gel.

Assim, para reduzir a pressão capilar e, conseqüentemente, evitar o colapso da estrutura são utilizados diferentes métodos, tais como:

- 1) Secagem lenta para ocorrer uma relaxação de tensões;
- 2) Envelhecimento prolongado do gel, de modo a aumentar a rigidez da rede 3-D;
- 3) Utilização de aditivos químicos, tais como a formamida (NH_2CHO) ou o ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), para controlar a secagem, diminuindo a pressão de vapor do solvente nos poros e as tensões de secagem;
- 4) Modificação das variáveis de processamento de modo a obter-se um produto final com poros largos, como por exemplo o aumento do tamanho de poro com o incremento do pH.

- 5) Aumento da concentração de espécies OH no gel, imergindo-o numa solução com água.

Após a etapa de secagem o produto obtido, apesar de estar seco, contém ainda água na sua estrutura na forma de grupos hidróxido residuais, cuja reactividade com os grupos alcóxido é nula. Assim, procede-se a um tratamento térmico de modo a aumentar a consolidação e rigidez da rede e, por vezes, diminuir o risco de fissuração.

1.2.7 Fabrico de nanoesferas de SiO₂ por sol-gel

O fabrico de nanoesferas de SiO₂ foi realizado, pela primeira vez, por Stober [18], por catálise básica. Desde então, este método tem sofrido várias modificações experimentais. É também possível o fabrico das nanoesferas de SiO₂ por catálise ácida [19].

Neste trabalho e para o revestimento das nanoesferas de PS com SiO₂ utilizou-se uma modificação ao método de Stober [4], em catálise básica.

1.3 Fotoluminescência e efeito de *Upconversion*

A fotoluminescência (PL) é um processo segundo o qual um material emite luz após exposição à radiação electromagnética. Em PL um material ganha energia através da absorção de luz, a um determinado comprimento de onda, promovendo um electrão de um determinado nível electrónico para outro mais elevado. Este processo pode ser descrito como uma transição desde o estado fundamental até um estado excitado, numa molécula ou átomo, ou desde a banda de valência até à banda de condução, no caso de um semiconductor. Depois desta transição, o sistema sofre uma relaxação interna não-radiativa e o electrão excitado passa para um nível excitado mais estável, tal como o mais baixo estado vibracional molecular ou como a banda de condução, no caso dos semicondutores. Finalmente e depois de o electrão permanecer num estado excitado durante um determinado intervalo de tempo, da ordem de picosegundos até alguns segundos, o sistema regressa ao seu estado fundamental [20].

O fenómeno de *upconversion*, observado pela primeira vez por F. Auzel [21] em terras raras, ocorre quando a radiação emitida por um material apresenta uma energia superior àquela da radiação que gerou a excitação. Quando um meio é excitado com uma radiação incidente com determinado comprimento de onda, a radiação emitida apresenta, geralmente, um comprimento de onda maior, ou seja, uma energia menor. No entanto, em determinadas circunstâncias, pode ocorrer *upconversion*, fazendo com que o comprimento de onda da radiação emitida seja menor que o da radiação incidente e, portanto, a radiação emitida apresente uma energia maior [22].

Geralmente o efeito de *upconversion* é indesejável, já que reduz a eficiência da principal transição do material excitado. No entanto, para os tecidos animais, a absorção no Infra-vermelho próximo (NIR) corresponde à janela de absorção dos tecidos (600 – 1300 nm) [23], e a emissão no visível facilita a sua detecção [21].

De uma maneira geral pode-se distinguir dois tipos de processos de *upconversion*: o primeiro envolve a absorção de radiação de um simples ião num estado excitado, enquanto que o segundo processo envolve a transferência de energia entre dois iões.

Os quatro processos principais de transferência de energia entre níveis que são importantes para o fenómeno de *upconversion* são apresentados na Figura 13, onde o eixo dos yy' representa a energia.

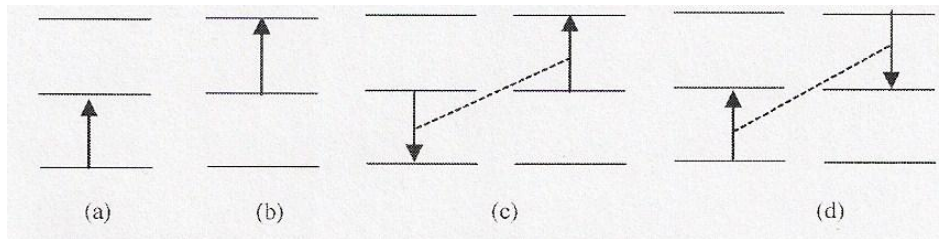


Figura 13 – Principais processos de transferência de energia entre níveis: a) absorção no estado fundamental; b) absorção num estado excitado; c) *upconversion* associado à transferência de energia por migração; d) relaxação cruzada [22].

No primeiro e segundo processos (Figura 13, (a) e (b)) é mostrado o que acontece quando o material é excitado desde o estado fundamental ou desde um estado excitado, respectivamente. No caso da Figura 13 (c) dois íons estão num estado excitado, ocorrendo *upconversion* devido à transferência de energia de um íon para outro por migração. Como consequência deste processo um íon é desexcitado para um nível de menor energia, não necessariamente o estado fundamental, enquanto o segundo íon é excitado para um nível de maior energia. O quarto processo (Figura 13 (d)), denominado de relaxação cruzada, é o mecanismo inverso do terceiro, ou seja, um íon é excitado para um nível de energia superior, enquanto que o segundo íon é desexcitado para um nível energético inferior. A diferença entre os dois últimos processos reside no estado excitado de maior energia, isto é, se depois do processo um dos íons estiver num nível de energia superior aquele em que os dois íons estavam antes do processo, então estamos perante um fenómeno de *upconversion* associado à transferência de energia. Se este facto não se verificar, então estamos perante um fenómeno de relaxação cruzada. Para ambos os processos não é necessário que os dois íons sejam iguais.

O fenómeno de *upconversion* associado à transferência de energia ocorre geralmente entre pares de íons de terras raras, sendo o exemplo mais comum o par Er^{3+} e Yb^{3+} .

Na Figura 14 está representa-se o diagrama de níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} .

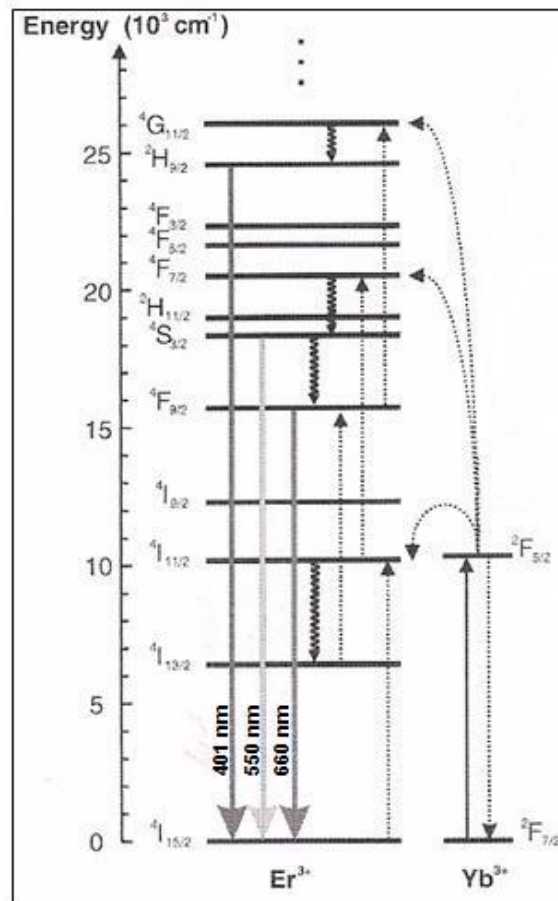


Figura 14 – Esquema dos níveis de energia dos iões Er^{3+} e Yb^{3+} . As linhas com os respectivos comprimentos de onda correspondem a emissões no visível (transições radiativas) devidas ao efeito de *upconversion*. As linhas a tracejado correspondem a absorção no estado excitado, indicando também a transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} . As setas curvas, mais escuras, correspondem ao fenómeno de relaxação não-radiativa. Adaptado de [22].

A nomenclatura dos níveis de energia é dada segundo o acoplamento Russell-Saunders ou acoplamento L-S. Assim, partindo da fórmula geral $^{2S+1}L_J$ temos que L corresponde ao somatório dos momentos angulares das partículas, S é o somatório do spin das partículas e J corresponde à soma de L com S para um determinado nível de energia [24].

Outro conceito importante prende-se com a diferença entre transições radiativas e não-radiativas entre níveis energéticos. Uma transição radiativa ocorre através da absorção ou da emissão de luz, enquanto uma transição não-radiativa é o resultado da transformação da energia de excitação electrónica em energia vibracional ou rotacional. Uma transição não-radiativa dá-se sempre entre níveis muito próximos do ponto de vista energético, ao contrário de uma transição radiativa que pode ocorrer entre níveis com energias bastante diferentes. As transições radiativas entre diferentes níveis de energia correspondem a uma dada energia ou frequência, podendo ser observadas como bandas em espectros de PL.

1.3.1 Processo de transferência de energia directa

Voltando à Figura 14, e analisando o diagrama para uma energia de excitação frequentemente utilizada, próxima dos $10\,000\text{ cm}^{-1}$, o que corresponde a 1000 nm , verifica-se que apenas o nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} e o nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} se encontram neste valor de energia, fazendo com que apenas ocorra excitação directa para estes níveis. Como o Yb^{3+} não apresenta nenhum nível excitado mais energético do que o $^2F_{5/2}$, este não tende a transferir esta energia para outra espécie, como o Er^{3+} , por ressonância entre níveis energéticos, através do fenómeno de *upconversion*, de modo a que possa ocorrer emissão no visível. Se não considerarmos o fenómeno de relaxação cruzada, então existem três possibilidades para a ocorrência da transferência de energia, representadas no diagrama com setas a tracejado, e que induzem três transições radiativas no Er^{3+} ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$; $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$; $^4F_{9/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$).

Na Figura 15 são apresentados três espectros de emissão e absorção do érbio e itérbio, em condições diferentes.

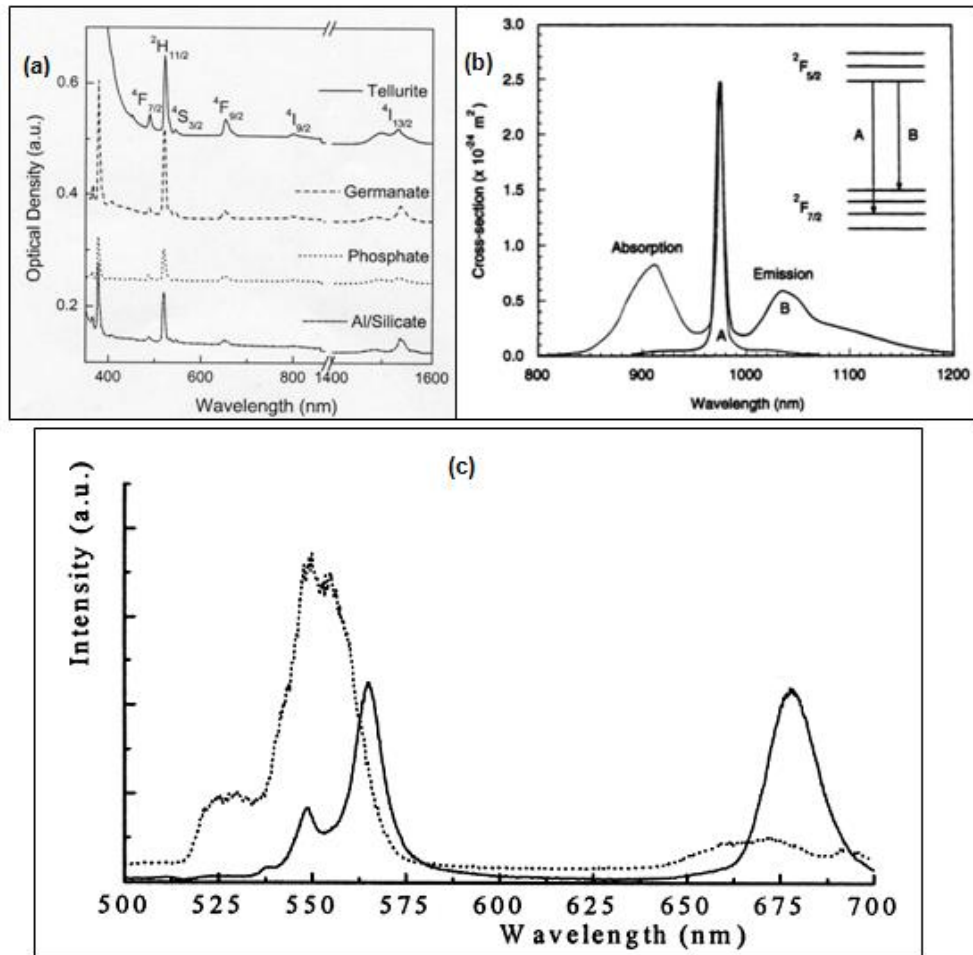


Figura 15 – (a) Espectro de absorção para vidros dopados com érbio; (b) Espectro de emissão e absorção no estado fundamental para vidro de sílica dopado com itérbio; (c) Espectro de emissão associada ao efeito de *upconversion*, com uma excitação de comprimento de onda igual a 819 nm e potência igual a 300 mW . A linha sólida representa uma fibra codopada com érbio e itérbio, enquanto a linha a tracejado representa uma fibra dopada com érbio [25-27].

Partindo da análise da Figura 15 e recordando a Figura 14, conclui-se que o itérbio absorve radiação a um comprimento de onda próximo dos 975 nm (nível $^2F_{7/2}$), sendo excitado ao nível $^2F_{5/2}$ (1030 nm) (Figura 15(b)). Assim, excitando uma amostra codopada com érbio e itérbio, neste comprimento de onda, o itérbio irá absorver a radiação e transferir energia de forma não-radiativa para o érbio (Figura 14) que, por sua vez, poderá emitir radiação visível, de acordo com os comprimentos de onda especificados na Figura 14 para três transições radiativas ($^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$; $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$; $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), que correspondem ao azul (401 nm), verde (550 nm) e vermelho (660 nm).

Na Figura 16 estão representados os passos envolvidos no processo de *upconversion* de radiação infravermelha (com cerca de 975 nm de comprimento de onda) para radiação visível (verde com 550 nm de comprimento de onda), usando a codopagem de íons Er^{3+}/Yb^{3+} . Um fóton com comprimento de onda de cerca de 975 nm é absorvido por um íon Yb^{3+} . A energia é imediatamente transferida para um íon Er^{3+} vizinho, tal como ilustrado na Figura 16(a). Antes de o íon Er^{3+} excitado ter tempo para relaxar, o mesmo fenómeno volta a ocorrer e outro íon Yb^{3+} faz uma nova transferência de energia para o mesmo íon Er^{3+} , agora excitado. Assim o íon Er^{3+} é duplamente excitado para um valor energético duas vezes superior ao da energia dos fótons incidentes, tal como é mostrado na Figura 16(b). De seguida, o íon duplamente excitado sofre um decaimento até ao estado fundamental, libertando um fóton com comprimento de onda igual a 550 nm, ou seja, na região do verde (Figura 16(c)).

Assim, é usual recorrer-se à codopagem, com érbio e itérbio, em materiais onde seja necessário melhorar a eficiência de absorção do érbio, isto porque para o érbio é difícil de conseguir uma transição eficiente entre os níveis $^4I_{15/2}$ e $^4I_{11/2}$ devido à limitação ao nível da concentração de dopantes para evitar um fenómeno de extinção por concentração, que se manifesta pela redução nos tempos de decaimento, ou seja, nos tempos de vida associados a cada nível energético e pela perda de intensidade de fotoluminescência. Logo, introduzindo íons itérbio, estes absorvem de uma forma muito mais eficiente a radiação incidente com comprimento de onda próximo dos 975 nm, transferindo de seguida a energia para os íons de érbio, que estão no estado fundamental, fazendo-os passar para um nível excitado, com energia superior [22].

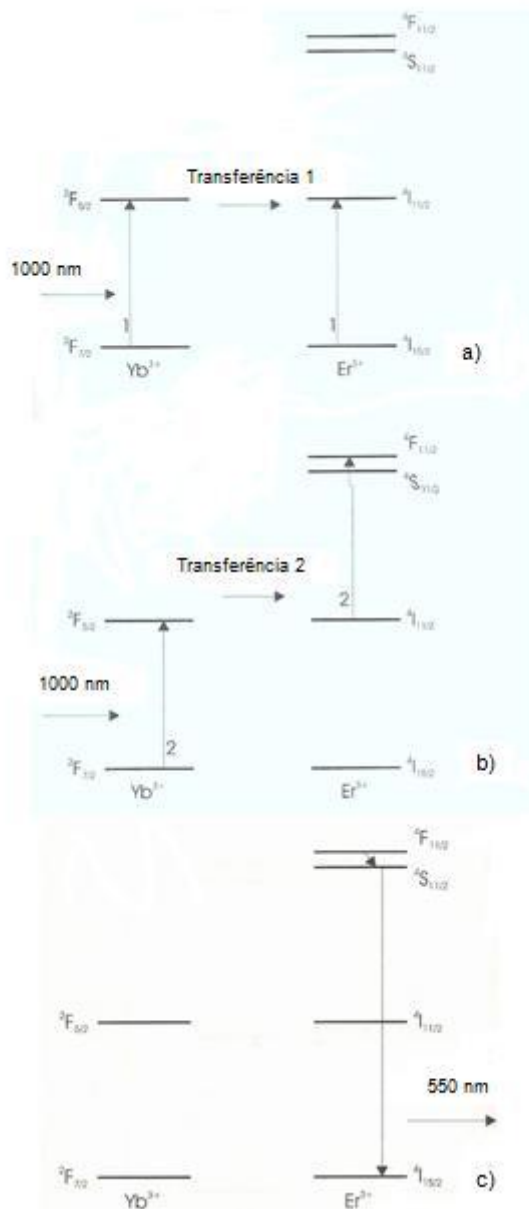


Figura 16 – Fenómeno de *upconversion* para o par Er³⁺/Yb³⁺. Adaptado de [28].

Em suma, o objetivo da codopagem com érbio e itérbio é fazer com que ocorra transferência de energia dos íons itérbio para os íons érbio, melhorando as eficiências de absorção e emissão de radiação, fazendo com que o material apresente uma maior intensidade ao nível da fotoluminescência.

A eficiência do processo de *upconversion* pode ser definida pela seguinte razão:

$$\text{Eficiência} = \text{potência emitida (visível)} / \text{potência absorvida (infravermelho)}$$

1.3.2 Processo de transferência de energia inverso

A eficiência do efeito de *upconversion* depende da concentração de dopantes e pode ser afectada por um fenómeno de transferência de energia inverso, ou seja, para além da transferência de energia que ocorre dos iões Yb^{3+} para os iões Er^{3+} pode igualmente verificar-se o fenómeno de transferência de energia dos iões Er^{3+} para os iões Yb^{3+} , o que faz diminuir a potência emitida [29,30]. A ressonância entre o nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} e o nível $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} (Figura 13) é responsável pela transferência de energia não-radiativa do itérbio para o érbio mas, devido à proximidade energética dos dois níveis, é igualmente possível que essa ressonância provoque o fenómeno de transferência de energia inverso, diminuindo a eficiência do efeito de *upconversion*.

2. Parte Experimental

2.1 Fabrico de nanoesferas núcleo-coroa de PS/SiO₂

O fabrico de nanoesferas núcleo-coroa, com núcleo de poliestireno (PS) e coroa de sílica (SiO₂) – PS/SiO₂ - foi realizado revestindo com SiO₂, por sol-gel, nanoesferas de PS com diâmetro igual a 460 nm. Para isso partiu-se de uma dispersão comercial de nanoesferas de PS em água, cujas propriedades se encontram na Tabela 3.

Para o revestimento das nanoesferas de PS com SiO₂ por sol-gel, utilizou-se o método de Stober modificado [18], com o procedimento experimental esquematizado na Figura 17. Os reagentes usados, bem como as suas propriedades, estão descritos na Tabela 4. A dispersão aquosa de PS foi homogeneizada por ultra-sons, durante 20 minutos (suspensão 1). O surfactante PAH foi disperso em água, com a adição do electrólito NaCl (suspensão 2). As suspensões 1 e 2 foram misturadas (2→1), sob agitação, e posteriormente centrifugadas e lavadas com água, de modo a separar as esferas de (PS+PAH). Estas esferas foram redispersas numa suspensão de PVP em etanol, realizando-se de seguida a agitação e centrifugação com lavagem com etanol da suspensão obtida, com o objectivo de separar as esferas de (PS+PAH+PVP). As esferas foram novamente redispersas em etanol, adicionando-se de imediato NH₄OH e TEOS. A suspensão permaneceu 24 horas sob agitação, realizando-se posteriormente a centrifugação e lavagem com etanol, obtendo-se assim as esferas de (PS+PAH+PVP) revestidas com SiO₂.

Fórmula química	[CH ₂ CH(C ₆ H ₅)] _n (PS)
Forma	Esferas de poliestireno
Estabilizador	Grupos sulfato
Concentração	10% (em massa) dispersão em água
Diâmetro médio	460 nm

Tabela 3 - Propriedades da suspensão comercial de partículas de PS em água.

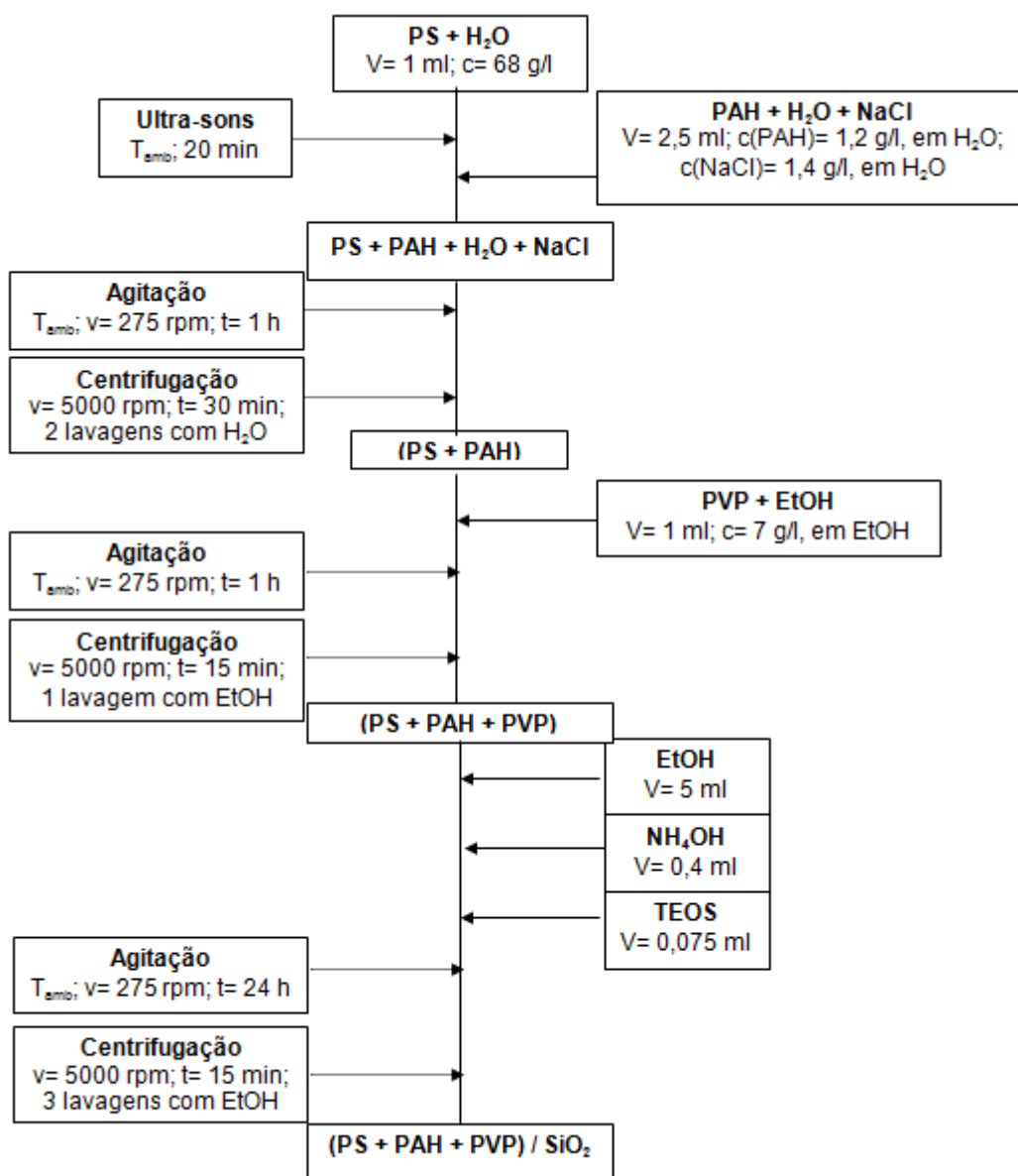


Figura 17 – Procedimento experimental utilizado no fabrico de nanoesferas núcleo/coroa PS/SiO₂, de acordo com D’Acunzi et. al [4].

Produto	Função	Pureza	Fornecedor
PS (Poliestireno) [CH ₂ CH(C ₆ H ₅)] _n	Núcleo	-----	Sigma-Aldrich
PAH – 56 kg/mol (Policloridrato de alilamina) (C ₃ H ₈ IN) _n	Estabilizador/Surfactante	-----	Sigma-Aldrich
PVP – 360 kg/mol (Polivinilpirrolidona) (C ₆ H ₉ NO) _n	Estabilizador/Surfactante	-----	Fluka
TEOS (Tetraetilortossilicato) (C ₈ H ₂₀ O ₄ Si)	Precursor de SiO ₂	99,999%	Sigma-Aldrich
Hidróxido de amónio (NH ₄ OH)	Catalisador básico Hidrólise (Sol-Gel)	25% (diluído)	J.T.Baker
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	Solvente	> 99,9%	Merck
Cloreto de sódio (NaCl)	Electrólito	> 99,5%	Fluka
Água (H ₂ O)	Solvente/Reagente Sol-Gel	Bi-destilada	Still
Fluoreto de érbio (ErF ₃)	Dopante	99,9%	Alfa
Fluoreto de itérbio (YbF ₃)	Dopante	99,9%	Ventron

Tabela 4 – Matérias-primas utilizadas na preparação das nanoesferas núcleo/coroa de PS/SiO₂.

Com vista à remoção do PS das nanoesferas PS/SiO₂ realizaram-se dois tratamentos diversos.

O primeiro consistiu na calcinação, com a colocação de uma gota da suspensão de nanoesferas PS/SiO₂ num substrato de silício. De seguida, a amostra foi colocada no forno, submetendo as nanoesferas ao tratamento térmico ilustrado na Figura 18. Esse tratamento começou com um aquecimento desde a temperatura ambiente (25° C) até aos 70 °C, com uma

taxa de aquecimento de 5 °C/minuto, seguido de novo aquecimento desde os 70 °C até aos 450 °C, com uma taxa de 1 °C/minuto. Depois a amostra permaneceu à temperatura de 450 °C durante 8 horas, seguindo-se um arrefecimento até aos 70 °C, com uma taxa de arrefecimento de 1,6 °C/minuto. Finalmente a amostra arrefeceu no forno até ficar à temperatura ambiente.

Para o segundo tratamento de remoção do poliestireno, por dissolução, foram colocadas duas gotas da suspensão de nanoesferas (PS/SiO₂) num frasco, juntamente com seis gotas de ciclohexano. Ao fim de quatro horas o frasco foi aberto de modo a evaporar o ciclohexano. Quando todo o ciclohexano evaporou, adicionou-se etanol.

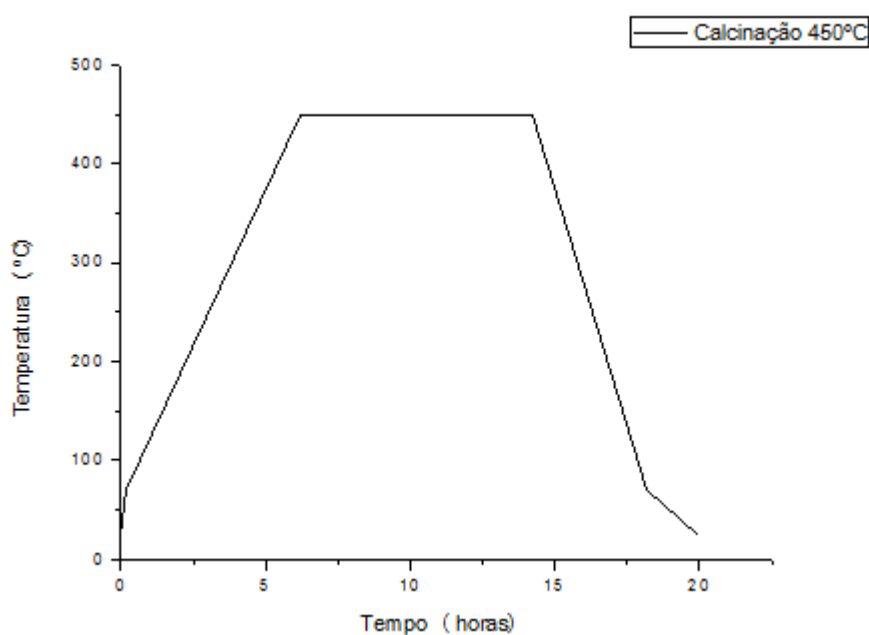


Figura 18 – Tratamento térmico utilizado para remover o poliestireno das nanoesferas PS/SiO₂.

2.2 Fabrico de nanoesferas núcleo-coroa de PS/SiO₂, dopadas com Er/Yb

Para o fabrico de nanoesferas núcleo-coroa PS/SiO₂ dopadas com érbio e itérbio, utilizou-se o procedimento experimental descrito na Figura 19.

A preparação das nanoesferas (PS/SiO₂) fez-se de acordo com o procedimento ilustrado na Figura 19 e, para a respectiva dopagem, utilizou-se fluoreto de érbio (ErF₃) e fluoreto de itérbio (YbF₃), cujas propriedades estão descritas na Tabela 4.

A adição das terras raras foi realizada após 30 minutos de agitação, depois da introdução de TEOS na suspensão.

Este procedimento experimental foi utilizado para dopar amostras, variando a concentração de dopantes, de acordo com a Tabela 5.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5
Acrónimo	Er1Yb5	Er2Yb5	Er0,5Yb5	Er1Yb10	Er1Yb7,5
ErF₃ (% molar)	1	2	0,5	1	1
YbF₃ (% molar)	5	5	5	10	7,5
ErF₃ (em gramas)	0,0008	0,0016	0,0004	0,0008	0,0008
YbF₃ (em gramas)	0,0041	0,0042	0,0041	0,0087	0,0063

Tabela 5 - Concentração de ErF₃ e YbF₃ utilizada na dopagem das amostras de nanoesferas PS/SiO₂.

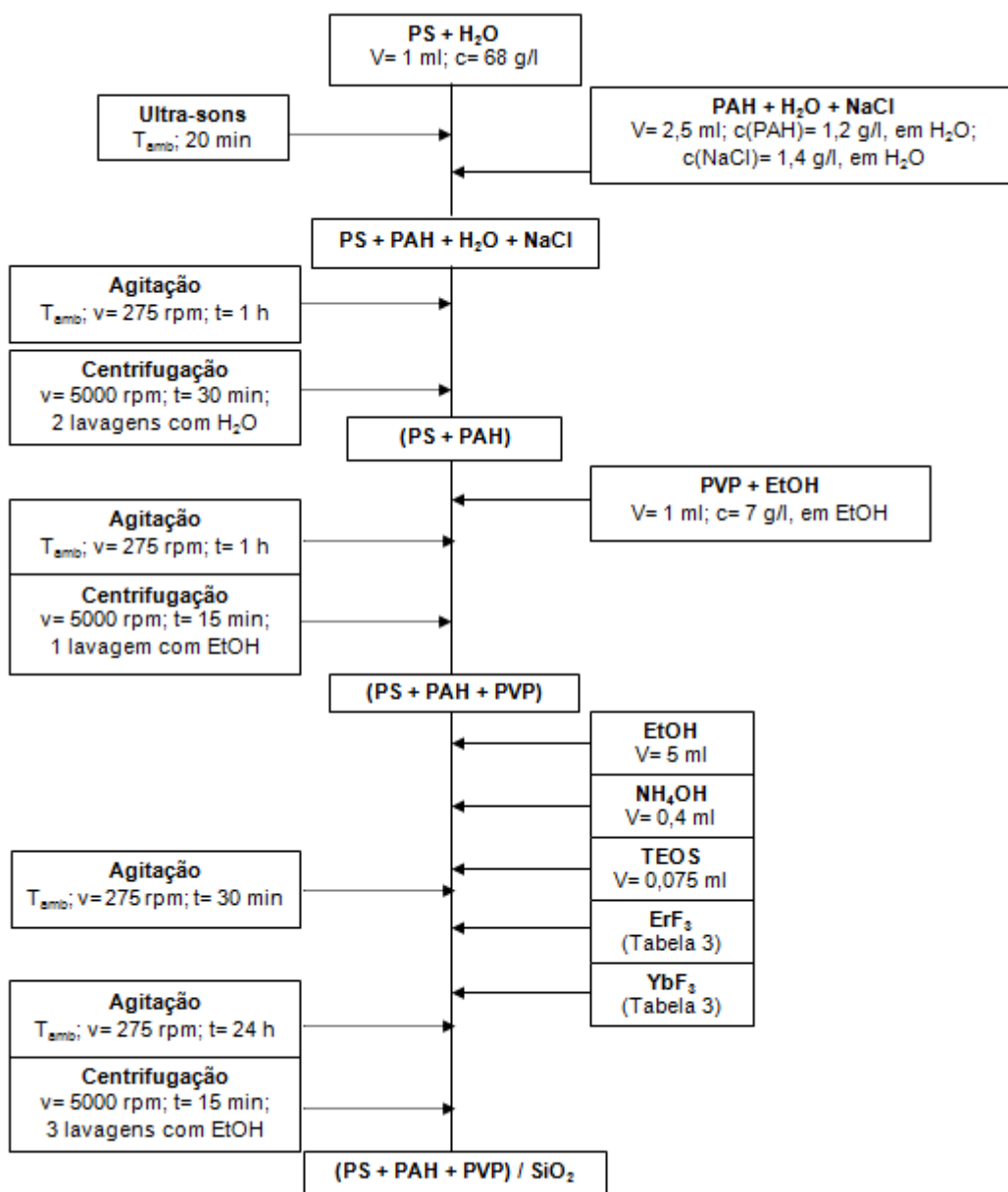


Figura 19 – Procedimento experimental utilizado no fabrico de nanoesferas núcleo/coróa PS/SiO₂, dopadas com érbio e itérbio [4].

Depois de dopadas, as nanoesferas foram submetidas a um tratamento térmico, de modo a remover o núcleo de PS. Este tratamento, realizado de igual forma para todas as amostras, consistiu no ciclo térmico representado na Figura 20. Assim, colocou-se uma gota da suspensão de nanoesferas (PS/SiO₂) dopadas com ErF₃ e YbF₃ num substrato de silício e introduziu-se a amostra no forno, iniciando-se um aquecimento desde a temperatura ambiente (25 °C) até aos 70 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/minuto. De seguida realizou-se um aquecimento desde os 70 °C até aos 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 1 °C/minuto, seguido de um arrefecimento desde 900 °C até aos 70 °C, com uma taxa de arrefecimento de 5 °C/minuto. Finalmente a amostra arrefeceu dentro do forno até à temperatura ambiente.

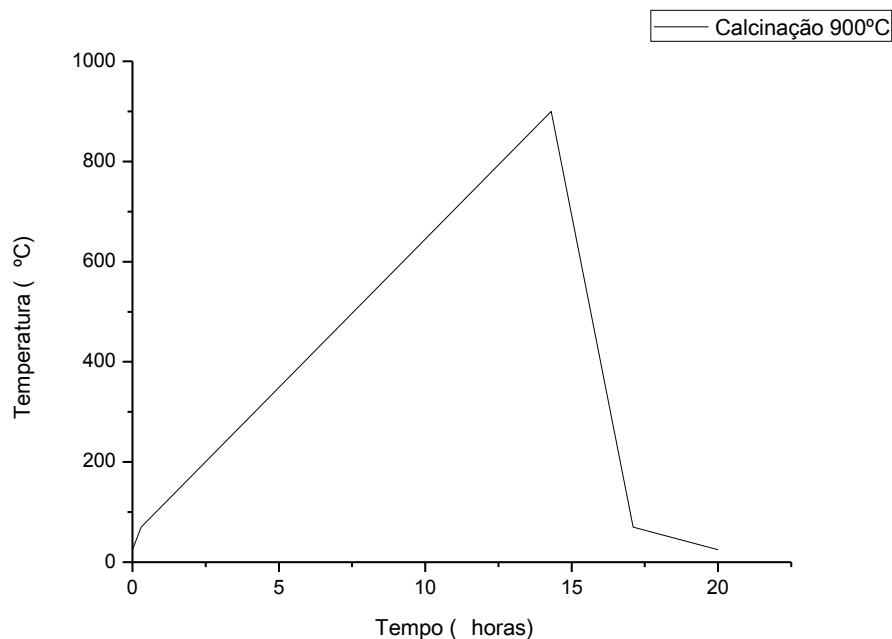


Figura 20 – Tratamento térmico utilizado para remover o PS das nanoesferas PS/SiO₂, dopadas com ErF₃ e YbF₃.

2.3 Técnicas de caracterização

Na realização deste trabalho utilizaram-se cinco técnicas de caracterização: Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM) e Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) para a observação directa das nanoesferas fabricadas; Espectroscopia de Infra-Vermelho de Transformada de Fourier (FT-IR), para avaliar a eficiência dos tratamentos de remoção de PS das nanoesferas, e fotoluminescência (PL) e *upconversion*, para a análise dos fenómenos de transferência de energia, entre o érbio e o itérbio.

Na análise das nanoesferas (PS/SiO₂), através do TEM, utilizou-se o equipamento TEM Hitachi H-8100 (Figura 21). Para a observação das nanoesferas deixou-se secar uma gota de suspensão numa grelha de cobre.

O facto de se observarem os objectos em transmissão, bem como a melhor resolução do TEM em relação a outros equipamentos de microscopia, fez desta técnica a mais utilizada neste trabalho. Numa primeira fase observou-se o diâmetro das nanoesferas de partida, a distribuição de diâmetros e a sua morfologia e, numa segunda fase, a formação da coroa de sílica, a sua uniformidade e a sua espessura. Com esta análise testou-se igualmente o sucesso dos diversos procedimentos experimentais utilizados.

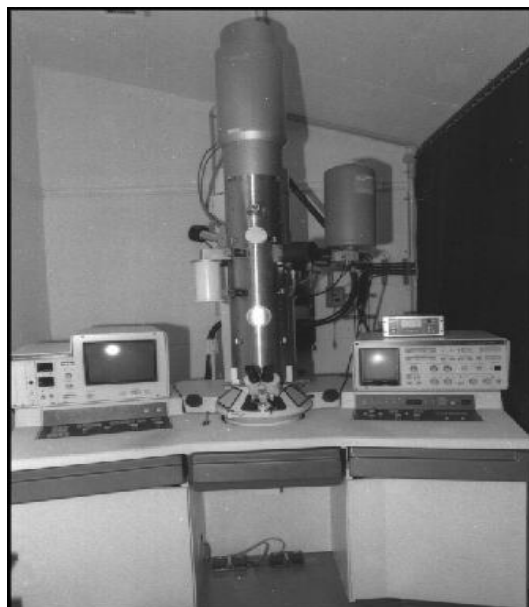


Figura 21 – Microscópio electrónico de transmissão TEM Hitachi H-8100 [31].

Na análise e caracterização por SEM utilizou-se o equipamento FEG-SEM JEOL JSM-7001 F (Figura 22). Deixou-se secar uma gota da suspensão de nanoesferas (PS/SiO₂) num substrato de silício, procedendo-se, de seguida, à observação das respectivas amostras.

O SEM foi utilizado para analisar a superfície das nanoesferas, bem como a sua distribuição de tamanhos, tanto nas nanoesferas de PS como nas revestidas com SiO₂. A análise por SEM serviu essencialmente para complementar a informação obtida por TEM.

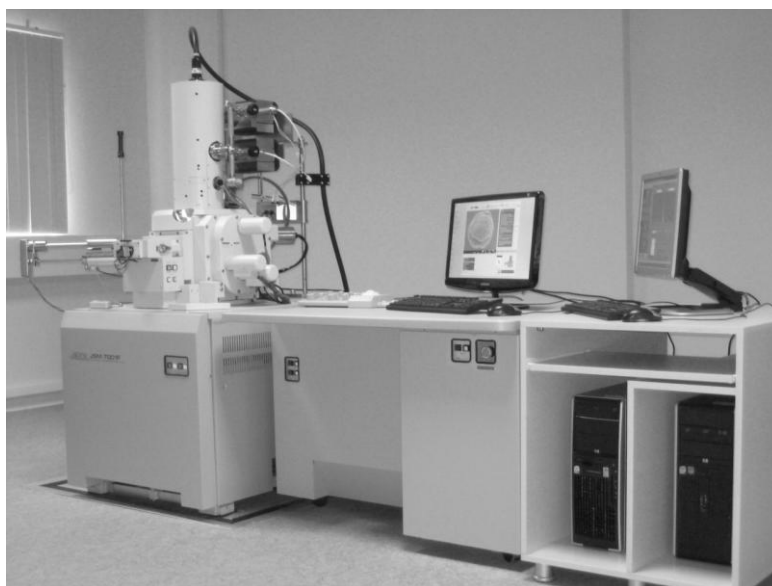


Figura 22 – Microscópio electrónico de varrimento FEG-SEM JEOL JSM-7001F [32].

Para verificar o sucesso dos tratamentos utilizados na remoção de PS das nanoesferas (PS/SiO₂), utilizou-se o FT-IR, mais especificamente o equipamento Nicolet 5700 FTIR, com *beam splitter* de KBr e detector “DTGS TEC” (Figura 23). Não foi necessário nenhum tratamento

específico para a observação de amostras com esta técnica, sendo que todas as amostras estavam em substratos de silício polido que foram colocados directamente no espectrómetro para se proceder à sua análise.

A utilização desta técnica permitiu-nos concluir qual dos dois tratamentos utilizados (calcinação a 450 °C e ciclohexano) na remoção de PS era mais eficaz.



Figura 23 – Espectrómetro de Infra-Vermelho de Transformada de Fourier, Nicolet 5700 FTIR [33].

Com vista à análise do efeito de *upconversion*, entre o itérbio e o érbio, utilizou-se um *laser*, com comprimento de onda igual a 975 nm. O modelo referente ao *laser* é Lumics High Power Module, com uma potência até 15 W, num intervalo entre 600 e 1000 nm e com um transformador (f) ISO-Tech, Modelo IPS-1820D. Na Figura 24 está representada a configuração utilizada com este *laser* para se observar as amostras de nanoesferas (PS/SiO₂), dopadas com érbio e itérbio. Assim, a fibra (b) proveniente do *laser* (a) foi focada através de uma lente (c), alinhando o feixe com a amostra, colocada no respectivo porta-amostras (d) e captando o sinal proveniente da amostra com um detector Hamamatsu R928(e). Todas as amostras observadas foram colocadas num substrato de silício, onde se fez incidir o feixe. A partir do momento em que foi visível um ponto verde intenso na amostra, ajustou-se o detector com esse ponto, de modo a captar a intensidade do sinal proveniente das amostras e assim verificar a existência do efeito de *upconversion*.

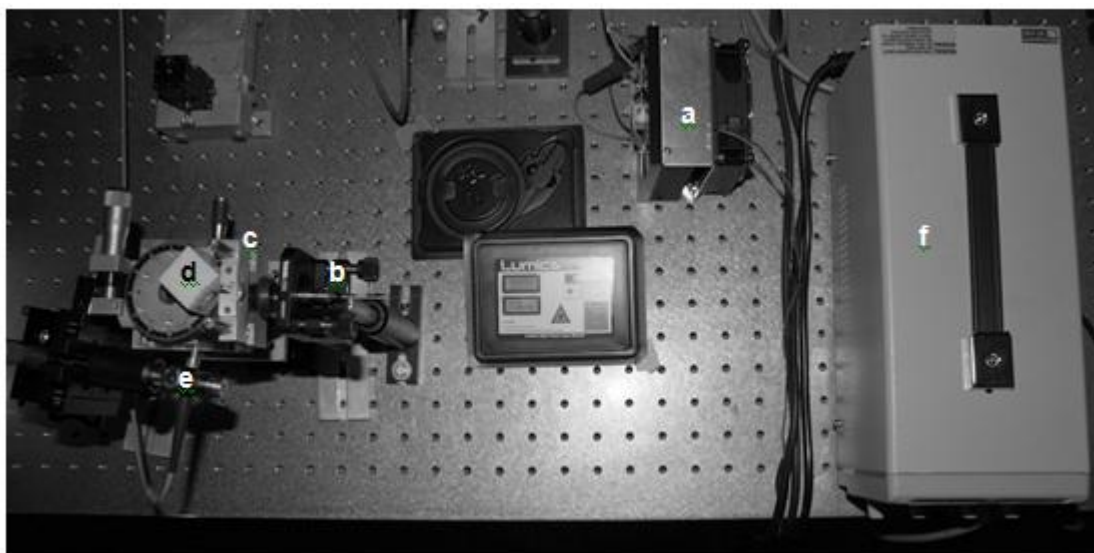


Figura 24 – Laser Lumics High Power Module, com comprimento de onda igual a 975 nm. (a) laser; (b) fibra; (c) lente; (d) porta-amostras, (e) detector e (f) fonte de alimentação.

Finalmente, e ainda na caracterização da fotoluminescência, utilizou-se um *laser* com comprimento de onda igual a 514 nm para verificar o fenómeno de transferência de energia inverso entre o érbio e o itérbio. O modelo do *laser* utilizado é Spectra-Physics, Stabilite 2017, Argon/Kripton, com uma potência máxima de 20 W. Na Figura 25 está representada a configuração utilizada com este *laser*: o feixe proveniente do *laser* (a) é direccionado para a amostra através de duas lentes, (c) e (e), e dois espelhos, (b) e (d). Através deste, o feixe foi focado na amostra, colocada no porta-amostras (f), sendo o sinal emitido pela amostra recolhido por um detector InGaAs, da marca Control Development, modelo CDINIR/256L(g).

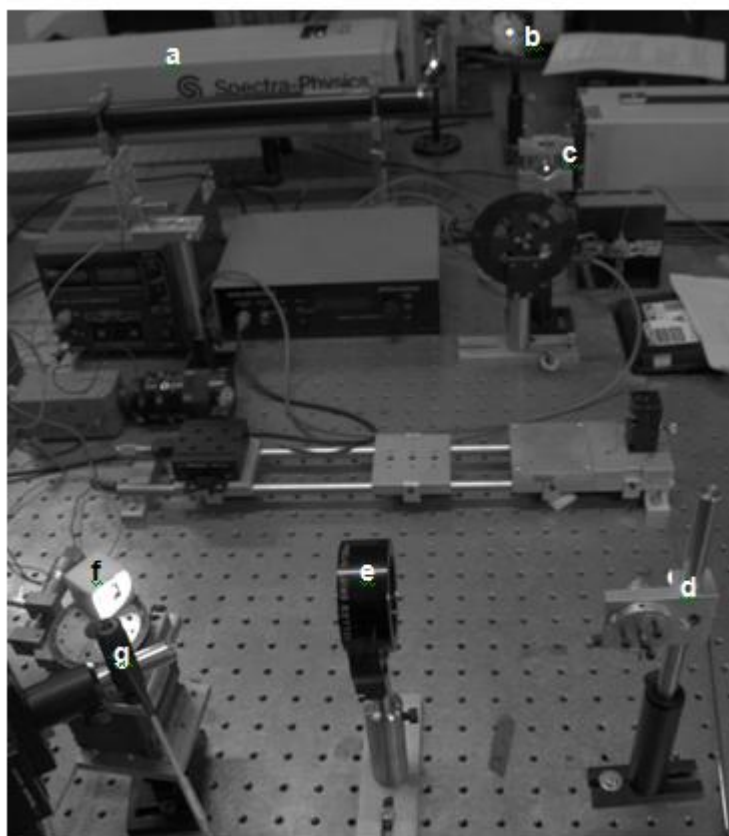


Figura 25 – Laser Spectra-Physics, Stabilite 2017, Argon/Kripton, com comprimento de onda igual a 514 nm. (a) laser; (b) espelho; (c) lente; (d) espelho; (e) lente; (f) porta-amostras e (g) detector.

3. Resultados e Discussão

3.1 Fabrico de nanoesferas núcleo-coroa (PS/SiO₂)

Com o objectivo de fabricar nanoesferas núcleo-coroa PS/SiO₂, partiu-se de uma dispersão comercial de nanoesferas de poliestireno em água, com 460 nm de diâmetro e 10% de concentração em massa. Estas nanoesferas foram observadas por TEM (Figura 26), onde se confirmou o diâmetro das mesmas (460 nm) e o seu carácter monodisperso, de acordo com o indicado pelo fabricante (Tabela 3).

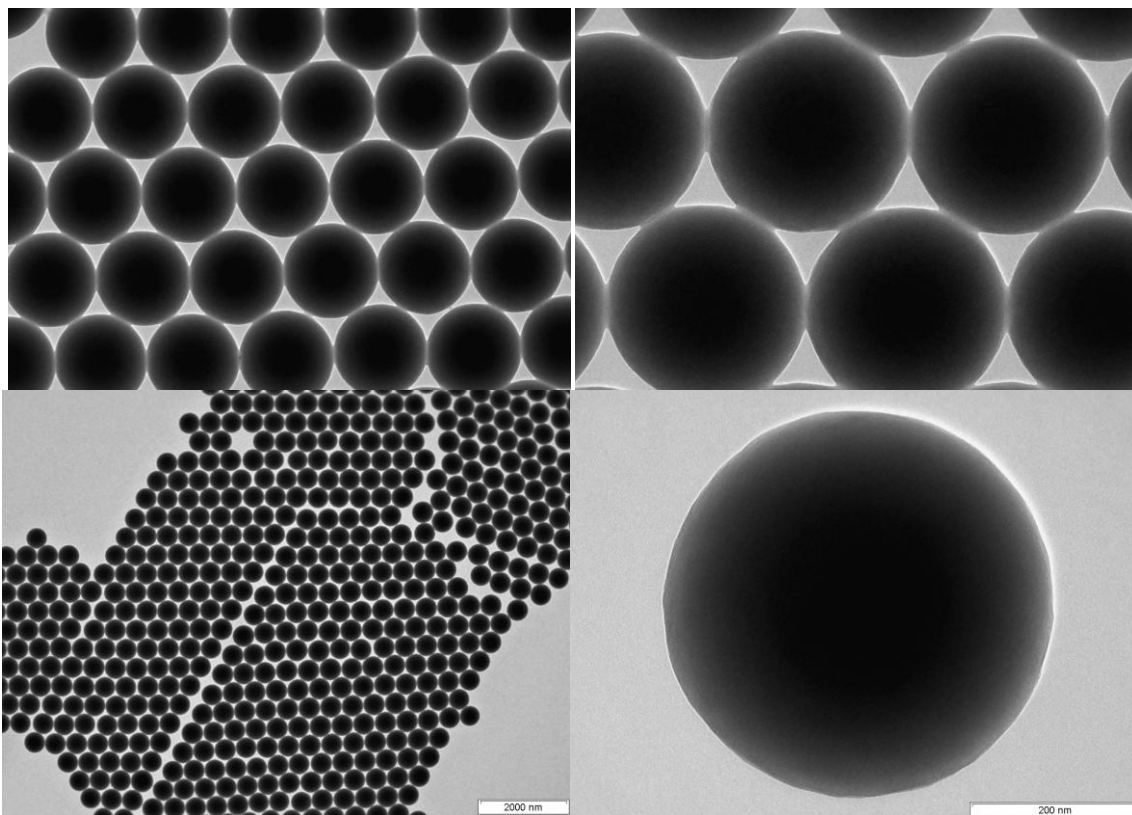


Figura 26 – Imagens de TEM das nanoesferas comerciais de PS, de diâmetro igual a 460 nm.

Partimos então das nanoesferas de PS comerciais para o fabrico das nanoestruturas núcleo-coroa PS/SiO₂. Para a síntese das coroas de sílica, realizou-se uma primeira tentativa pelo método de Stober modificado, de acordo com Van Blaaderen et. al [34], e cujo procedimento experimental se esquematiza na Figura 27.

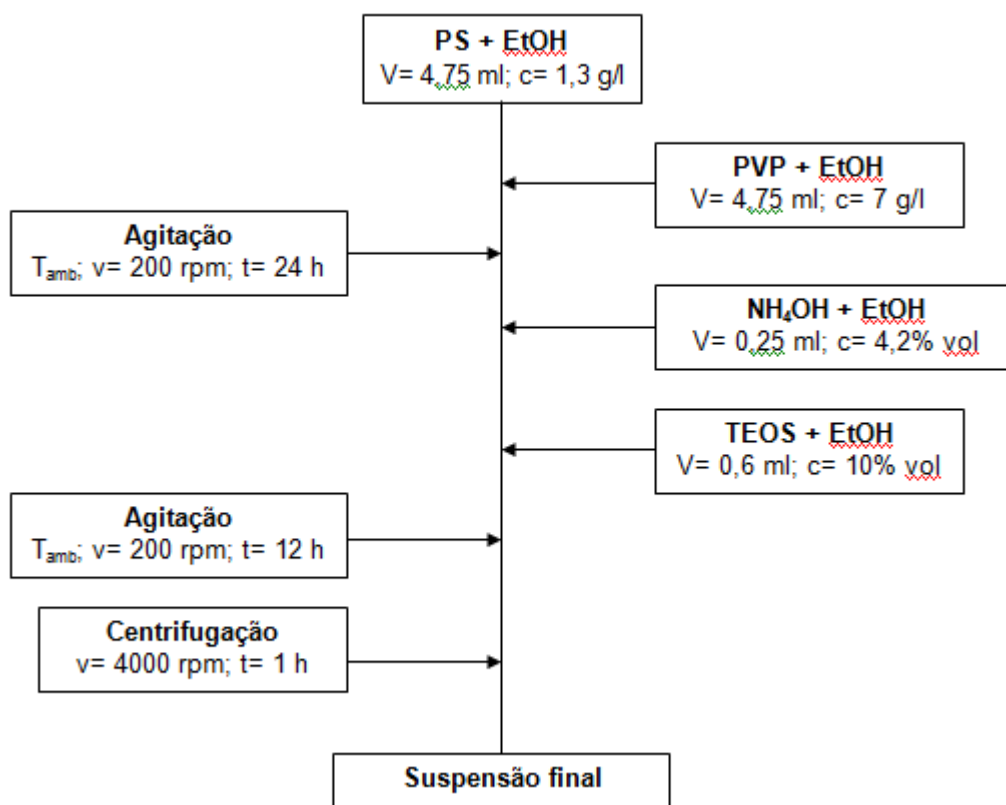


Figura 27 – Procedimento experimental utilizado na síntese de coroa de SiO₂, em torno de núcleos de PS, de acordo com Van Blaaderen et. al [34].

Neste procedimento foi utilizado PVP, um estabilizante capaz de promover a adesão da sílica à superfície do PS. No entanto, após esta primeira tentativa, nada podemos concluir quanto à eficiência do recobrimento das nanoesferas de PS com SiO₂. Após a operação unitária de centrifugação nenhuma esfera foi recuperada – as esferas perderam-se no líquido sobrenadante.

Introduzimos, então, algumas alterações ao procedimento experimental: a) a suspensão de esferas comerciais homogeneizou-se em ultra-sons, antes de ser adicionado o PVP, com o objectivo de desagregar as esferas; b) aumentou-se a concentração de nanoesferas de PS; c) aumentou-se proporcionalmente a concentração de TEOS; d) aumentou-se o número de lavagens com etanol, após centrifugação, com o objectivo de remover reagentes em excesso.

Repetimos então o procedimento com base no trabalho de Van Blaaderen et. al [34]. Observaram-se por TEM as nanoesferas obtidas, cujas imagens são apresentadas na Figura 28. As esferas de PS foram recuperadas após centrifugação, mas a coroa de sílica não se formou em torno do núcleo. Apesar de nas imagens ser visível alguma irregularidade na superfície das nanoesferas, não se observou a adesão uniforme da sílica à superfície das esferas de PS.

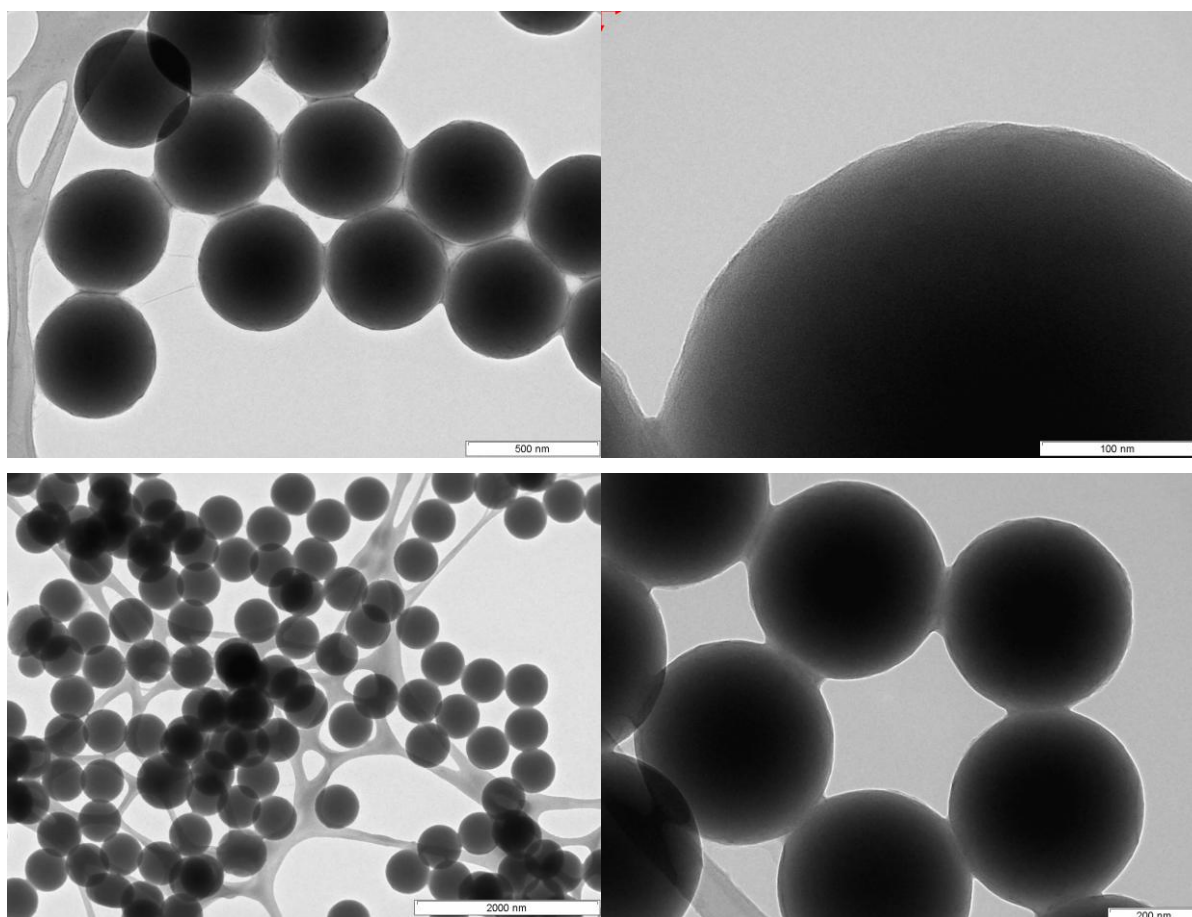


Figura 28 – Imagens de TEM (em campo claro) das nanoesferas recuperadas, após o procedimento experimental de acordo com Van Blaaderen et. al [34].

Para além das tentativas realizadas com base no trabalho de Van Blaaderen et. al [28] realizaram-se, paralelamente, outros dois procedimentos com base nos trabalhos de Hong et. al [35] e Zhang et. al [36], e cujos procedimentos experimentais se esquematizam nas Figuras 29 e 30. Aqui, os tempos de reacção e as quantidades de NH_4OH e TEOS variaram em relação ao procedimento anterior, sendo que estes reagentes foram adicionados directamente e não numa solução em etanol. Nas Figuras 31 e 32 é possível observar as imagens de TEM das nanopartículas obtidas com estes procedimentos. Não são visíveis coroas de sílica em torno das nanoesferas de PS.

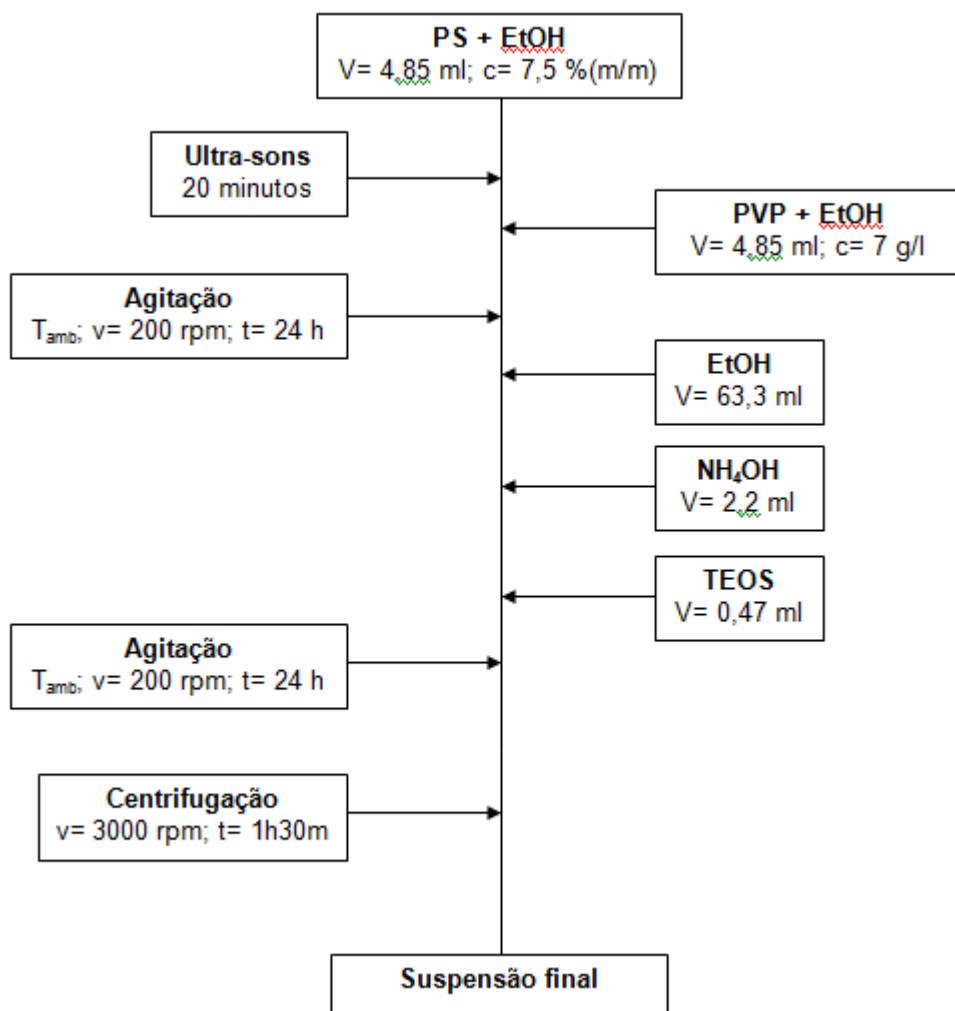


Figura 29 – Procedimento experimental utilizado na síntese de coroa de sílica, em torno de núcleos de PS, de acordo com Hong et. al [35].

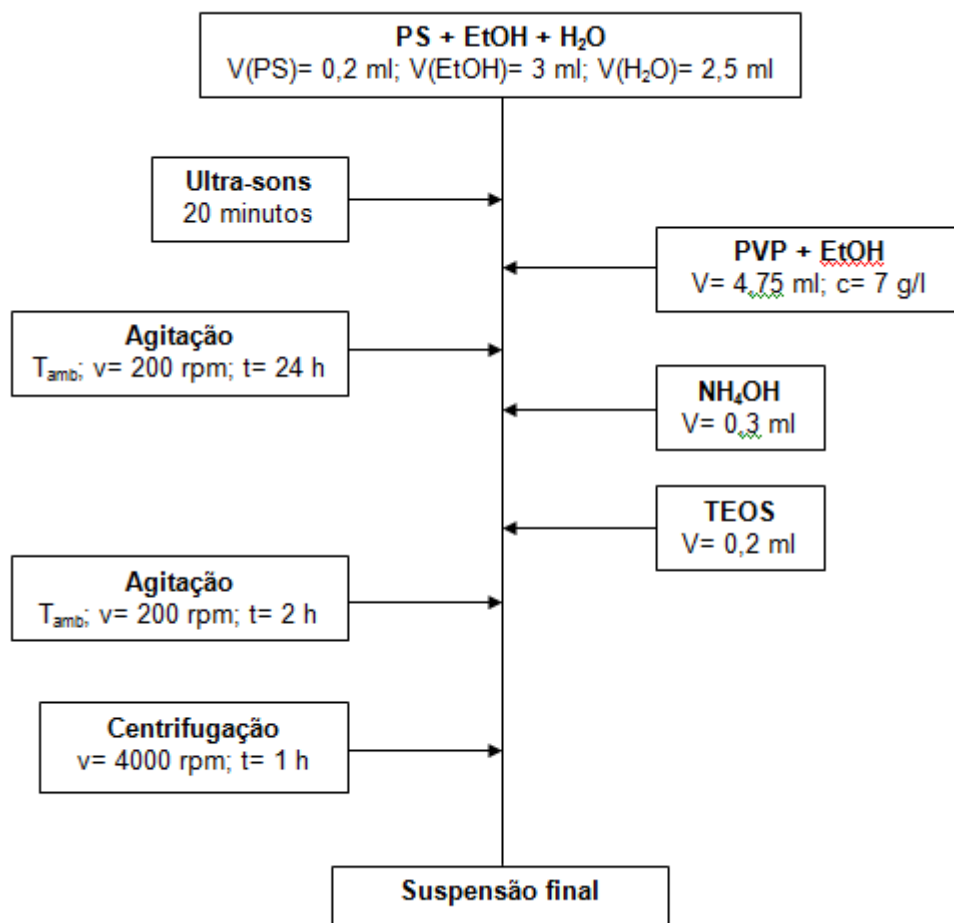


Figura 30 – Procedimento experimental utilizado na síntese de coroa de sílica, em torno de núcleos de PS, de acordo com Zhang et. al [36].

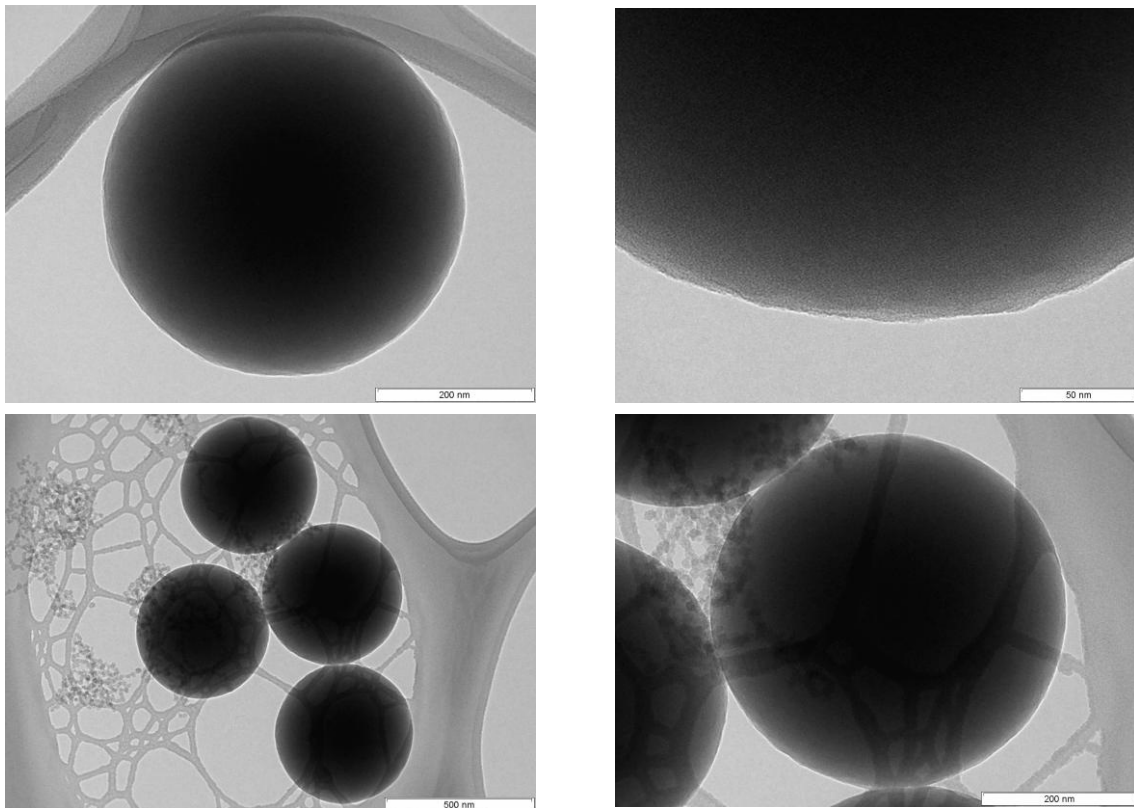


Figura 31 – Imagens de TEM (em campo claro) das nanoesferas recuperadas, após o procedimento experimental de acordo com Hong et. al [35].

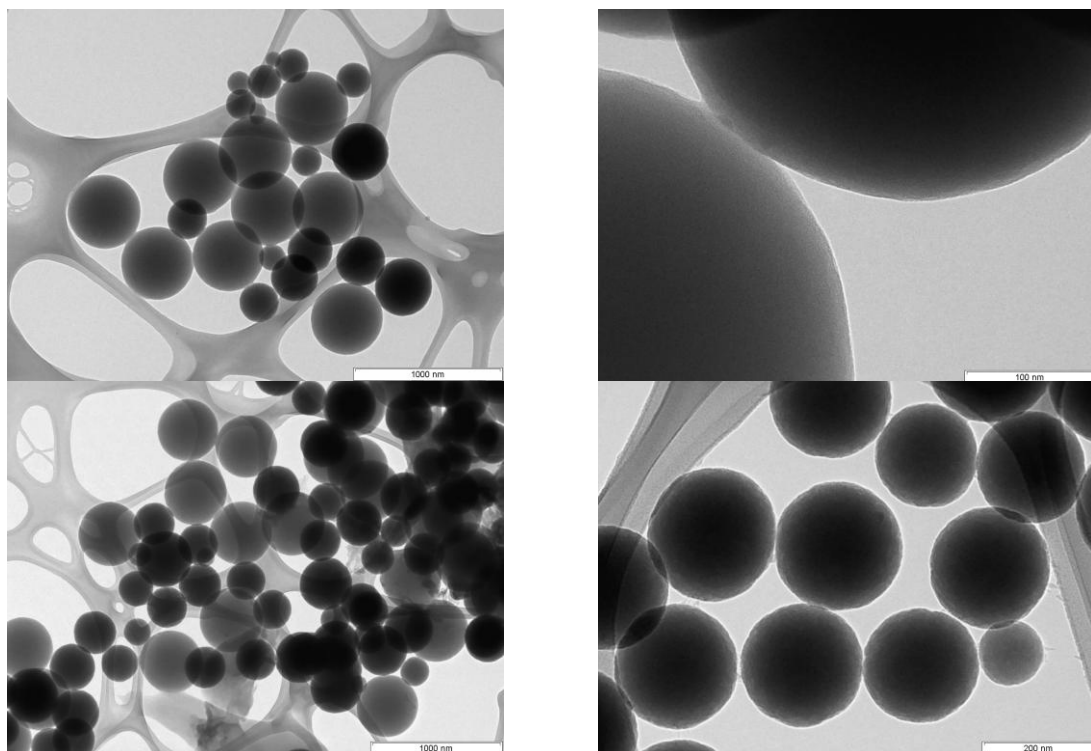


Figura 32 – Imagens de TEM (em campo claro) das nanoesferas recuperadas, após o procedimento experimental de acordo com Zhang et. al [36].

Que factores estarão na origem destes insucessos: i) os tempos de reacção de hidrólise e condensação do TEOS; ii) o efeito do pH; iii) as concentrações de TEOS, PVP e NH_4OH vs. a concentração de PS; iv) ou a carga superficial das nanoesferas? Iniciou-se então um estudo sistemático sobre os parâmetros experimentais do processo, com base no procedimento de Van Blaaderen et. al [34].

O primeiro factor a ser testado foi o pH. No procedimento de acordo com Van Blaaderen et. al [34] efectuou-se a medição do pH imediatamente antes de se adicionar TEOS. O pH foi de 10,2, pelo que se adicionou NH_4OH de modo a ajustar o pH para valores próximos de 11,6 [37]. Na Figura 33, ilustram-se as imagens de TEM das nanopartículas obtidas. Com base nas imagens obtidas verificou-se que ainda não se formou a coroa de SiO_2 . O valor de pH não contribuiu para o sucesso do procedimento experimental.

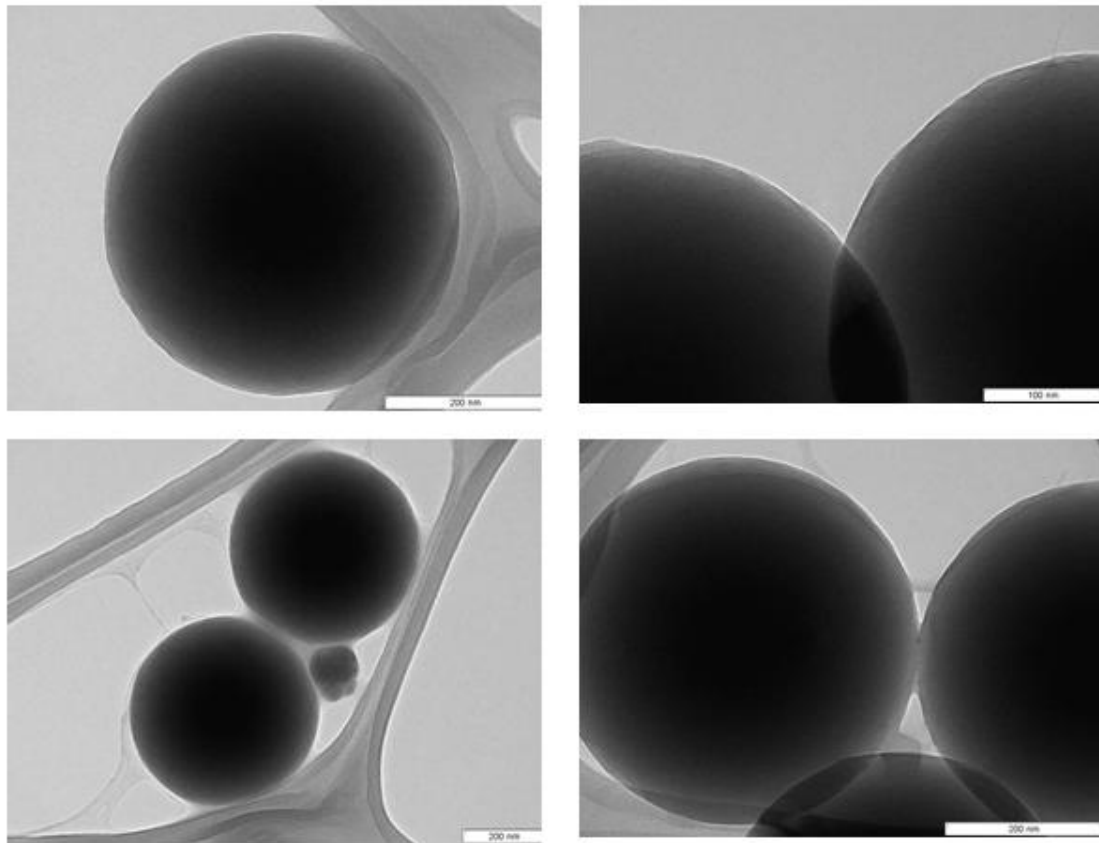


Figura 33 – Imagens de TEM (em campo claro) das nanoesferas recuperadas após o procedimento experimental de acordo com Van Blaaderen et. al [34] (pH=11,6).

De seguida, e tendo sempre por base o procedimento realizado de acordo com Van Blaaderen et. al [34], analisou-se um outro factor, que poderia estar na origem dos insucessos experimentais: a carga superficial das nanoesferas de PS. As nanoesferas comerciais de PS utilizadas neste trabalho possuem uma carga superficial aniónica. De acordo com D'Acunzi

et. al [4], é necessário adicionar à dispersão inicial de nanoesferas de PS uma molécula anfifílica, por exemplo de PAH, com o objectivo de alterar a carga superficial das mesmas, passando de aniónica a catiónica. Deste modo, a adesão uniforme da sílica, de carga negativa, em torno da superfície das nanoesferas de PS é facilitada.

O ponto isoeléctrico da sílica é aproximadamente igual a 2, pelo que o sol de sílica hidrolisado (a partir de TEOS) exibe carga negativa, para valores de pH superiores a 2. Então, as nanopartículas de PS, quando carregadas positivamente, podem ser revestidas com o precursor aniónico da sílica (TEOS), em meio básico.

Para isso, realizou-se o procedimento com base no trabalho de D'Acunzi et. al [4], onde foi introduzida a suspensão de PAH. Todas as etapas deste procedimento estão esquematizadas na Figura 34 e as imagens, obtidas por SEM e TEM, são mostradas nas Figuras 35 e 36.

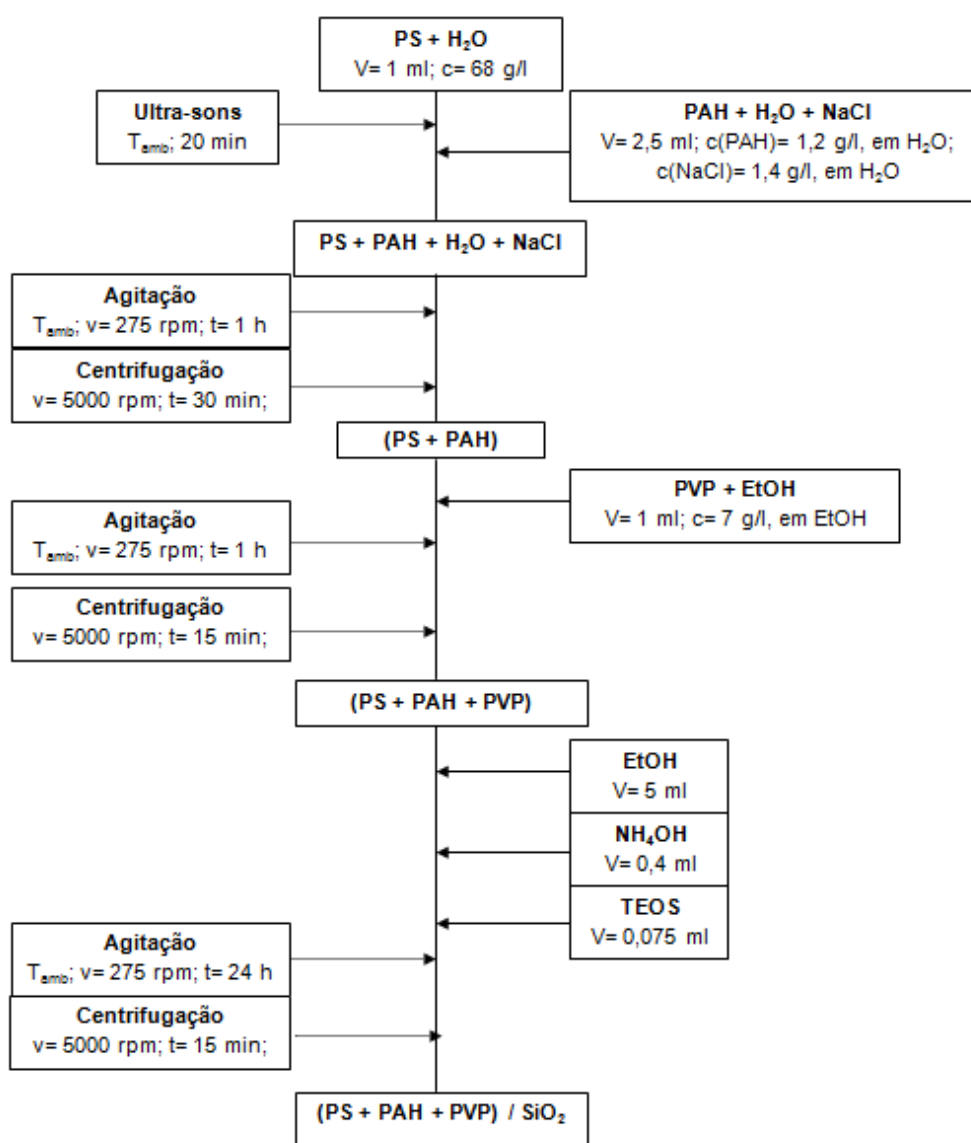


Figura 34 – Procedimento experimental utilizado na síntese de coroa de sílica, em torno de núcleos de PS, de acordo com D'Acunzi et. al [4].

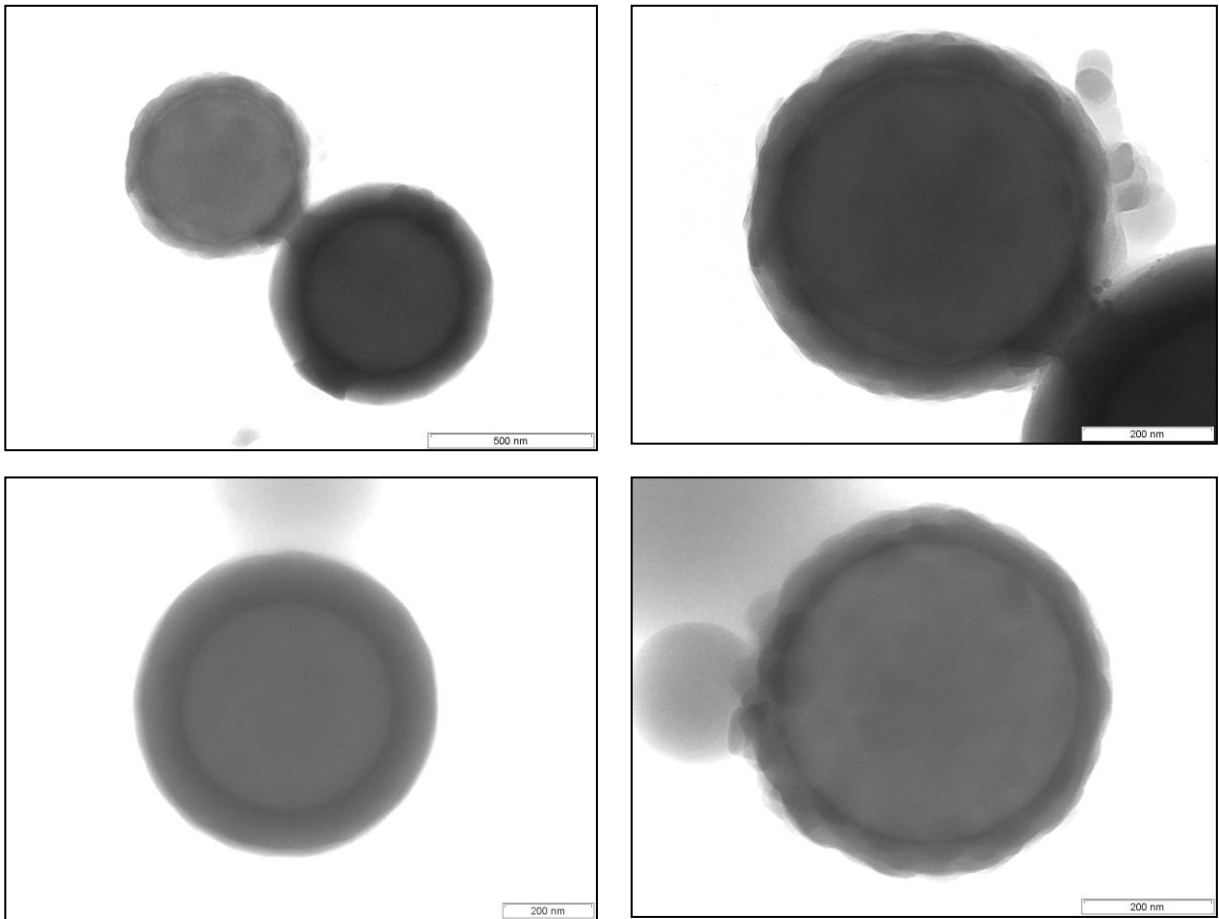


Figura 35 – Imagens de TEM (em campo claro) das nanoesferas recuperadas, após o procedimento experimental de acordo com D’Acunzi et. al [4].

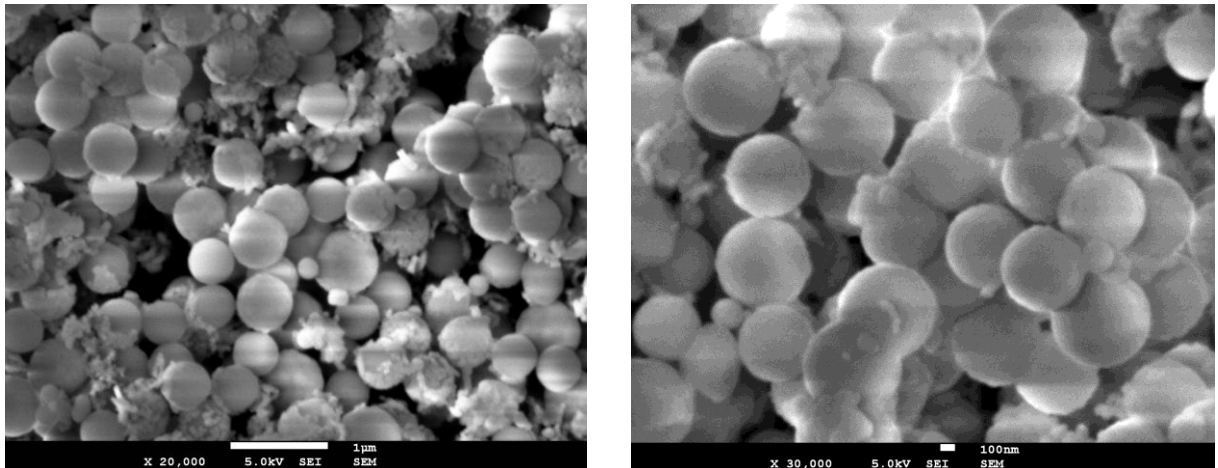


Figura 36 – Imagens de SEM das nanoesferas recuperadas, após o procedimento experimental de acordo com D’Acunzi et. al [4].

Observou-se a formação de coroas de sílica em torno dos núcleos de PS, dando origem a uma estrutura núcleo-coroa. As coroas formadas apresentam uma espessura variável, entre os 50 e 60 nm, como se ilustra nas Figuras 35 e 36.

Concluimos que não é possível promover o crescimento de coroas de sílica sobre superfície de PS, quando esta apresenta carga superficial aniónica. É necessário alterar a carga superficial de PS de aniónica para catiónica, para possibilitar o crescimento de sílica. Este passo foi conseguido com a introdução de PAH, uma molécula polimérica anfifílica.

3.2 Fabrico de nanoesferas ocas de SiO₂

Depois de obtidas as nanoesferas núcleo-coroa, procedeu-se à eliminação do núcleo polimérico de PS. Utilizaram-se dois métodos distintos para este fim. No primeiro tratamento, químico, utilizou-se ciclohexano para remover, por dissolução, o núcleo de PS; enquanto no segundo tratamento, térmico, as esferas foram sujeitas a uma calcinação a 450 °C. A realização de dois tratamentos foi feita com o objectivo de os comparar e verificar qual o método mais eficaz, ou seja, qual dos dois eliminaria melhor todo o PS do núcleo.

Na Figura 37 são apresentadas as imagens obtidas por TEM das nanoesferas ocas, depois de sujeitas ao tratamento com ciclohexano e, na Figura 38, as imagens de TEM das nanoesferas sujeitas ao tratamento de calcinação a 450 °C.

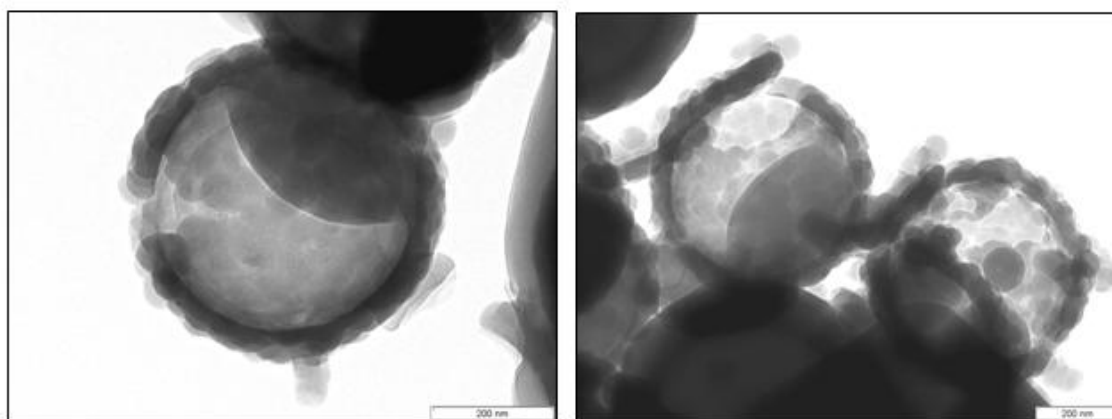


Figura 37 – Imagens de TEM das nanoesferas de SiO₂, ocas, após remoção de PS com ciclohexano.

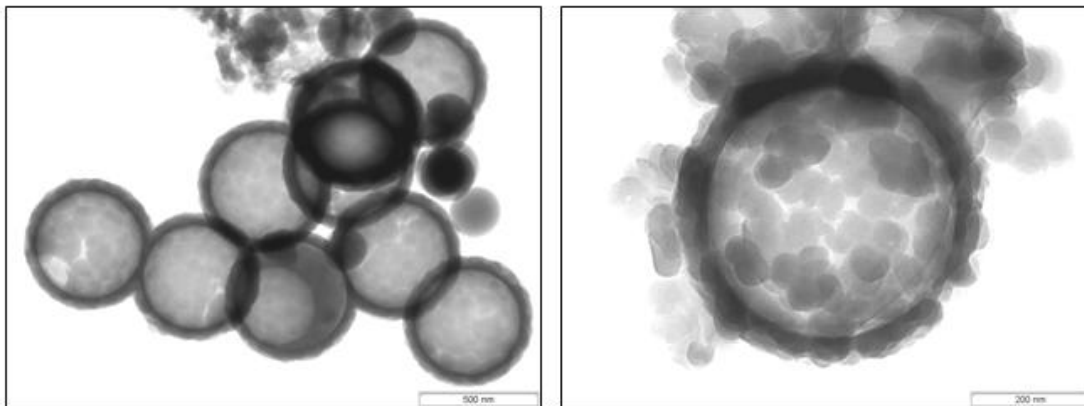


Figura 38 – Imagens de TEM das nanoesferas de SiO₂ ocas, após remoção de PS por calcinação a 450 °C.

A partir da análise das imagens obtidas por TEM conclui-se que em ambos os tratamentos foi possível remover o núcleo de PS, embora em algumas nanoesferas a coroa de sílica tenha sofrido rotura. Não se observou nenhuma contracção nas coroas das nanoestruturas esféricas, pois o diâmetro interior manteve-se em 460 nm, sendo que as coroas de SiO₂ permaneceram igualmente com uma espessura entre os 50 e 60 nm.

Apesar de as imagens de TEM mostrarem que com ambos os tratamentos feitos foi igualmente possível remover o núcleo de PS das nanoesferas, não é possível aferir qual dos dois tratamentos foi mais eficaz. Analisaram-se as nanoesferas ocas por espectroscopia de infra-vermelho. Para esse efeito foram utilizadas quatro amostras: i) nanoesferas comerciais de PS; ii) nanoesferas núcleo-coroa PS/SiO₂; iii) nanoesferas de SiO₂ ocas, obtidas por tratamento químico com ciclohexano; iv) nanoesferas de SiO₂ ocas, obtidas por tratamento térmico a 450 °C. Na Figura 39 é apresentado o espectro de transmissão das quatro amostras.

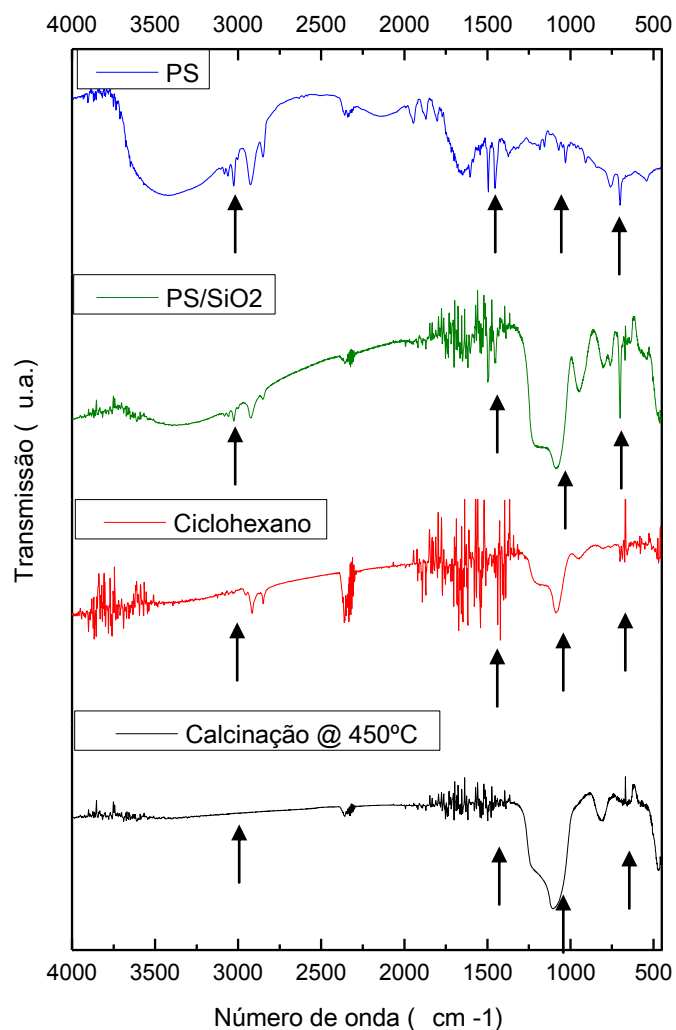


Figura 39 – Espectro obtido por FT-IR das nanoesferas comerciais de PS em água, das nanoesferas núcleo-coroa (PS/SiO₂), das nanoesferas de SiO₂ ocas, com remoção química ou térmica de PS.

Através da análise dos espectros, observaram-se as bandas características do PS a $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1470\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 765\text{ cm}^{-1}$ [38], para as nanoesferas de PS. Estas bandas características estão presentes nas nanoesferas de PS e nas nanoesferas núcleo-coroa PS/SiO₂. No que diz respeito à nanoesferas ocas, em que a remoção de PS foi realizada por via química (ciclohexano), a banda de $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ reduz a sua intensidade, mas ainda está presente, pelo que a remoção de PS não foi totalmente conseguida. Nas nanoesferas ocas, com remoção de PS por via térmica (450 °C), a banda de $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ desaparece, confirmando a remoção total de PS na nanoestrutura PS/SiO₂. Para as outras bandas características do PS (1470 e 765 cm^{-1}) verifica-se, igualmente, uma remoção total do PS com o tratamento de calcinação e uma remoção parcial com o tratamento com ciclohexano.

Assim, conclui-se que o tratamento por calcinação é mais eficaz na remoção de PS para o fabrico de nanoesferas ocas de SiO₂, do que o tratamento com ciclohexano, onde ocorre a presença de algum PS residual, o que está de acordo com a literatura [38].

Observou-se ainda a presença da banda típica da sílica, com vibração de extensão a 1100 cm⁻¹.

3.3 Fabrico de nanoesferas ocas de SiO₂ dopadas

Para o fabrico das nanoesferas ocas de SiO₂ dopadas com érbio e itérbio utilizou-se o procedimento experimental descrito na Figura 40. Na Tabela 5 indica-se a concentração de terras raras utilizada para cada uma das amostras.

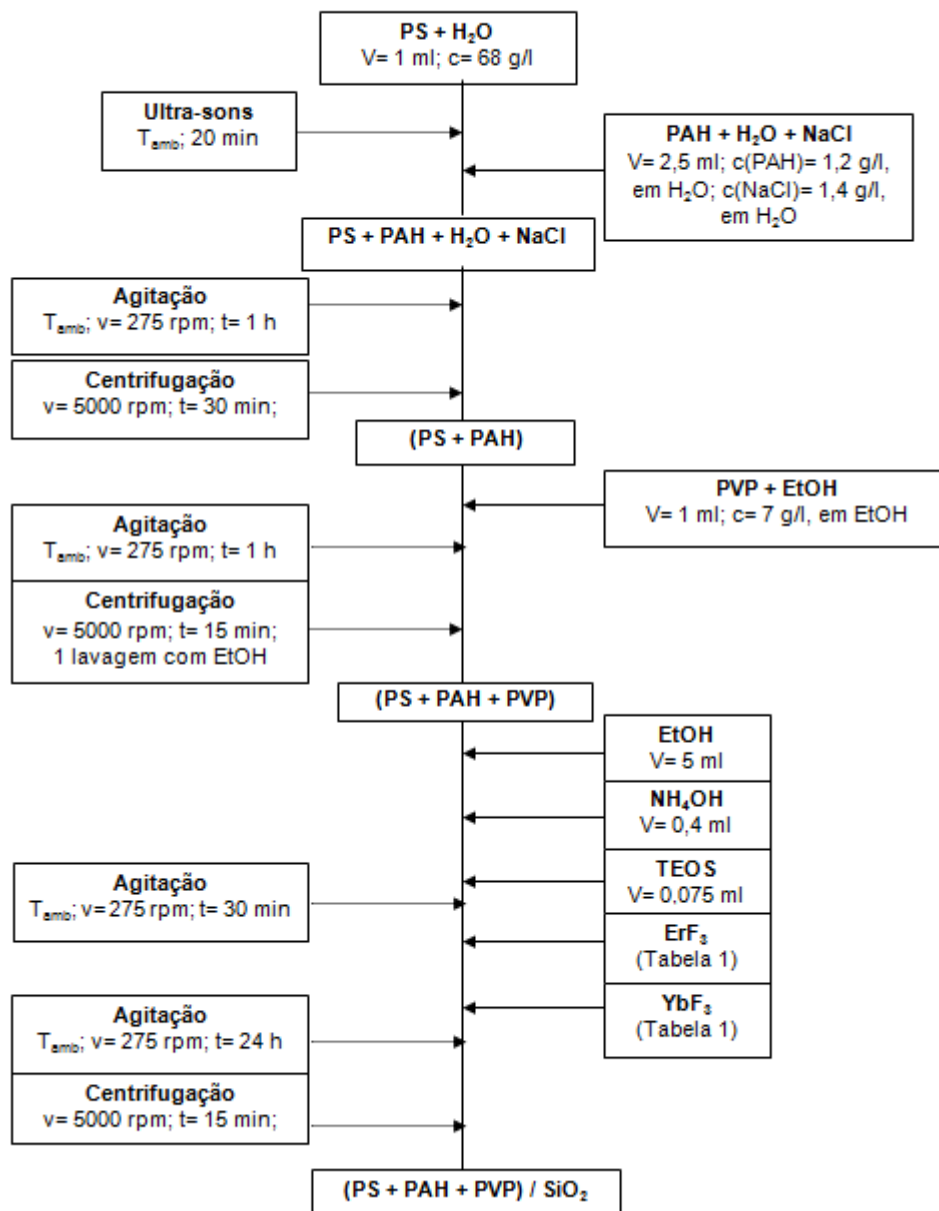


Figura 40 – Procedimento experimental utilizado no fabrico de nanoesferas ocas de SiO_2 , dopadas com érbio e itérbio [4].

Depois de preparadas, as nanoesferas foram sujeitas a um tratamento térmico de calcinação, a $900\text{ }^\circ\text{C}$, com o objectivo de remover o núcleo de PS. A esta temperatura os grupos OH são eliminados. A presença de humidade ou de grupos orgânicos poderia reduzir a eficiência da fotoluminescência.

Na dopagem das nanoesferas de SiO_2 utilizou-se ErF_3 e YbF_3 , o que tanto quanto sabemos foi feito pela primeira vez. Em meio básico, a introdução de cloretos de érbio e de itérbio conduz à precipitação de sais, pelo que não é possível realizar a dopagem a partir destes compostos. A solubilidade de fluoretos de érbio e itérbio tornou possível a dopagem

da matriz de sílica em meio básico, permitindo uma boa dispersão das terras raras em toda a coroa de SiO_2 .

Nas Figuras 41, 42, 43, 44 e 45 mostram-se imagens de TEM das cinco amostras estudadas (Er_1Yb_5 , Er_2Yb_5 , $\text{Er}_{0,5}\text{Yb}_5$, $\text{Er}_1\text{Yb}_{10}$ e $\text{Er}_1\text{Yb}_{7,5}$), antes e após a realização do tratamento térmico.

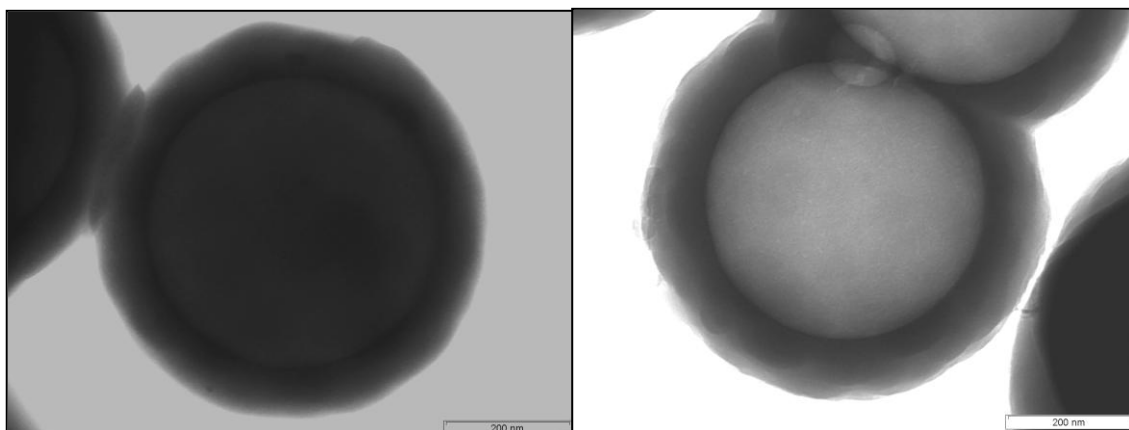


Figura 41 – Imagens de TEM da amostra Er_1Yb_5 . A imagem do lado esquerdo corresponde às nanoesfera PS/SiO_2 dopadas e a imagem do lado direito corresponde às nanoesferas de SiO_2 ocas, obtidas por calcinação.

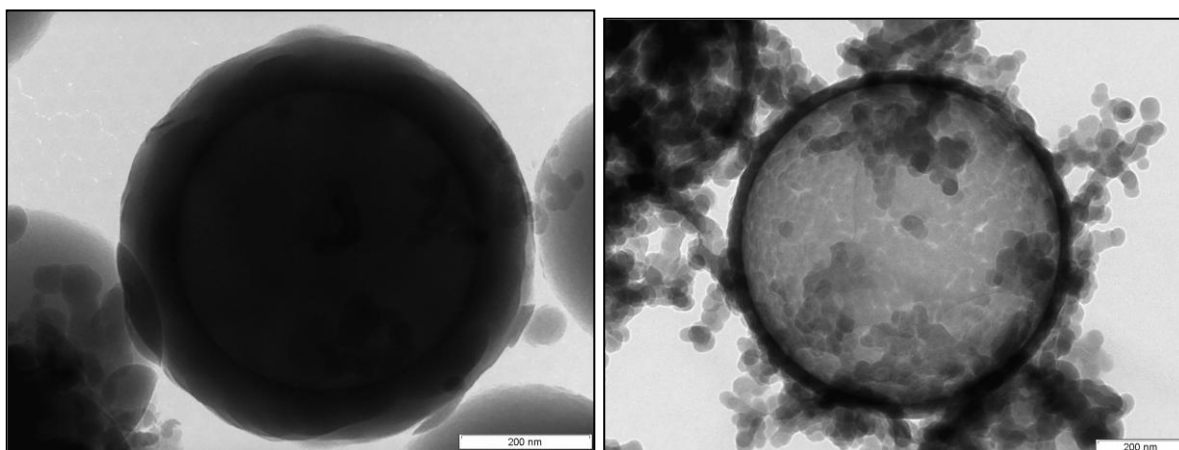


Figura 42 – Imagens de TEM da amostra Er_2Yb_5 . A imagem do lado esquerdo corresponde às nanoesferas PS/SiO_2 dopadas e a imagem do lado direito corresponde às nanoesferas de SiO_2 ocas, obtidas por calcinação.

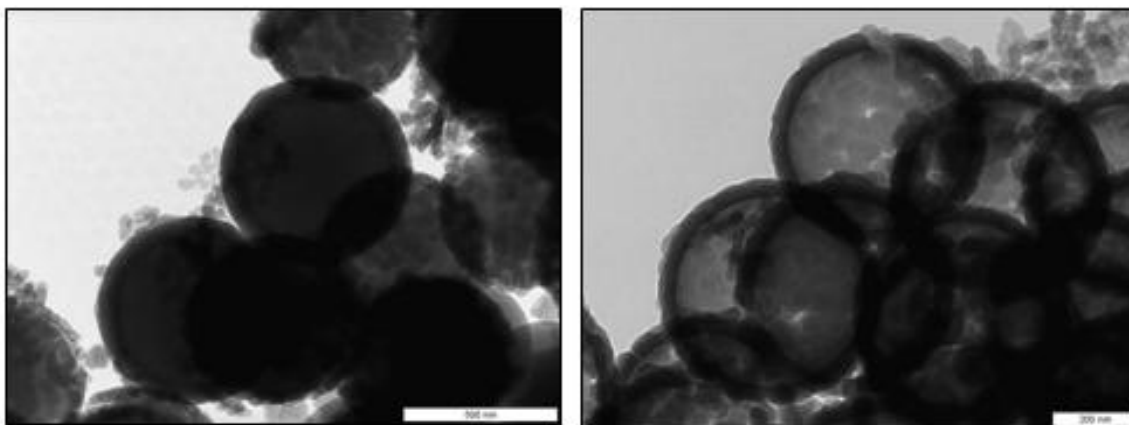


Figura 43 – Imagens de TEM da amostra Er_{0,5}Yb₅. A imagem do lado esquerdo corresponde às nanoesferas PS/SiO₂ dopadas e a imagem do lado direito corresponde às nanoesferas de SiO₂ ocas, obtidas por calcinação.

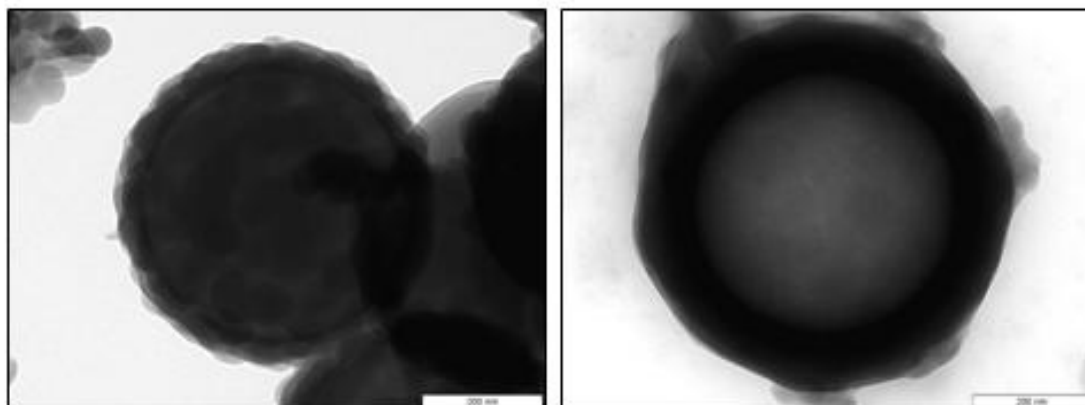


Figura 44 – Imagens de TEM da amostra Er₁Yb₁₀. A imagem do lado esquerdo corresponde às nanoesferas PS/SiO₂ dopadas e a imagem do lado direito corresponde às nanoesferas de SiO₂ obtidas por calcinação.

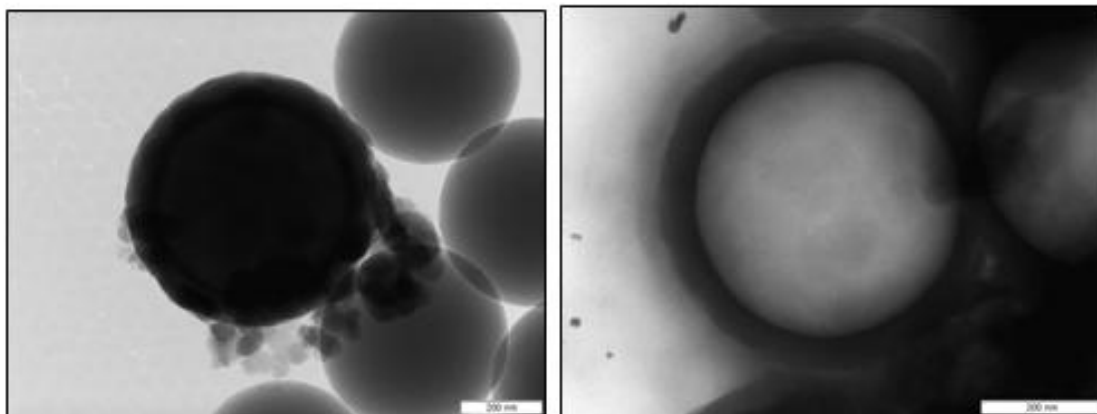


Figura 45 – Imagens de TEM da amostra Er1Yb7,5. A imagem do lado esquerdo corresponde às nanoesferas PS/SiO₂ dopadas e a imagem do lado direito corresponde às nanoesferas de SiO₂ ocas, obtidas por calcinação.

As coroas de sílica, de espessura uniforme (~50 nm) não apresentam ruptura com o tratamento térmico realizado. Os resultados são consistentes, não sendo influenciados pela concentração de dopantes, como seria de esperar.

3.4 Caracterização por fotoluminescência das nanoesferas ocas de SiO₂ dopadas

Depois de fabricadas as nanoesferas de ocas de SiO₂, dopadas com érbio e itérbio, caracterizaram-se por fotoluminescência.

No que diz respeito aos teores de terras raras introduzidas no procedimento experimental, começou por utilizar-se 1% molar de ErF₃ e 5% molar de YbF₃. Fixou-se então o teor de YbF₃ em 5% molar, e optimizou-se a concentração de ErF₃, variando-a entre 0,5 e 2 % molar. Através da caracterização por PL, verificou-se que a amostra contendo 1% molar de ErF₃ era a que apresentava uma PL de maior intensidade, isto é, um efeito de *upconversion* mais intenso. Fixou-se então o teor em ErF₃ em 1% molar, e optimizou-se o teor de YbF₃, fazendo-o variar entre 5 e 10 % molar.

Na Figura 46 apresenta-se o espectro de PL para as amostras de 5% molar de YbF₃, e concentrações de ErF₃ variáveis.

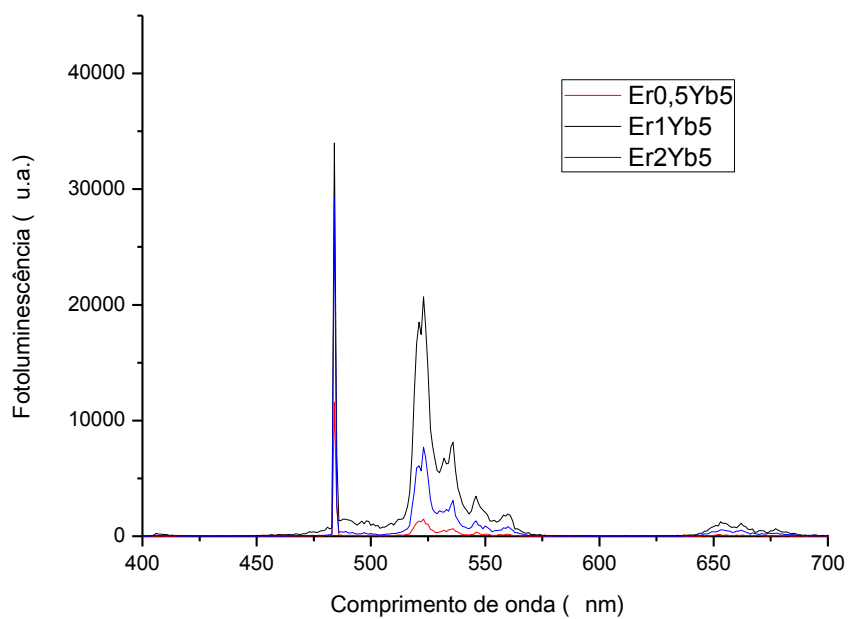


Figura 46 – Espectro de fotoluminescência a 980 nm das amostras Er_{0,5}Yb₅, Er₁Yb₅ e Er₂Yb₅, utilizando uma potência de 4 W.

Na Figura 47 é apresentada-se o espectro de PL para as amostras contendo 1% molar de ErF_3 , e com a percentagem de YbF_3 variável.

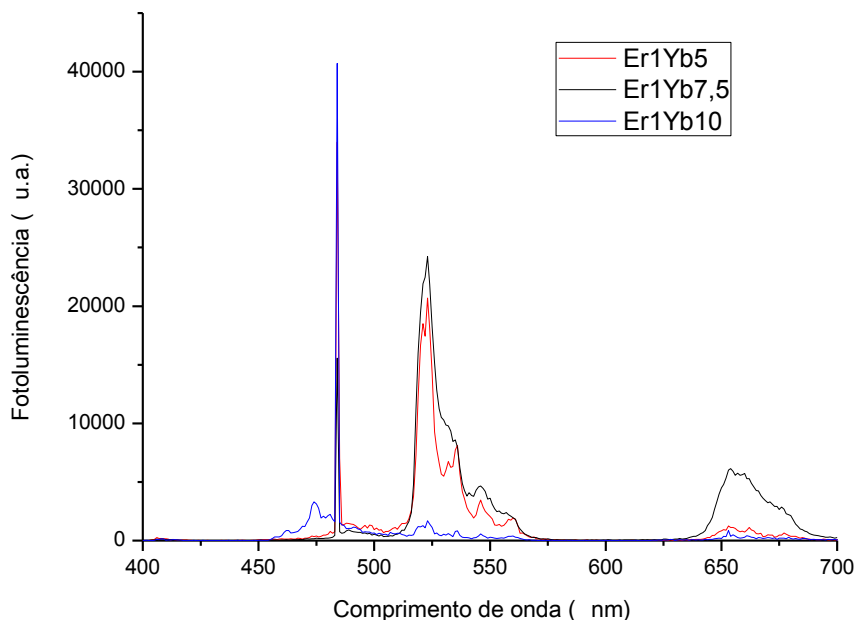


Figura 47 – Espectro de PL, a 980 nm, das amostras Er1Yb5, Er1Yb10 e Er1Yb7,5, utilizando uma potência de 4 W.

Através da análise dos espectros das Figuras 46 e 47 são perceptíveis as três emissões do érbio no visível: azul (~484 nm), verde (~523 nm) e vermelho (~654 nm), correspondentes a três transições radiativas entre os níveis $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$; $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$; $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. A emissão aos 480 nm corresponde a um segundo harmônico do *laser*.

A emissão mais intensa corresponde aos 525 nm (verde) e foi a partir da intensidade desta emissão que se realizou a comparação da PL das várias amostras. Assim, no espectro da Figura 46 verifica-se que a amostra onde essa emissão foi mais intensa foi a Er1Yb5. Fixou-se o teor de ErF_3 em 1% e variou-se a concentração de YbF_3 , obtendo-se o espectro da Figura 47, onde se observa que a amostra onde a emissão do érbio foi mais intensa foi a Er1Yb7,5. Para as análises seguintes, passou-se a utilizar esta amostra por ser, de acordo com os resultados obtidos, aquela onde a transferência de energia do itérbio para o érbio foi mais eficiente e, por isso, o efeito de *upconversion* foi mais intenso.

A amostra Er1Yb7,5 foi caracterizada por fotoluminescência com uma radiação incidente com comprimento de onda igual a 980 nm e detectando-se a emissão da amostra no infravermelho. O espectro resultante é apresentado na Figura 48.

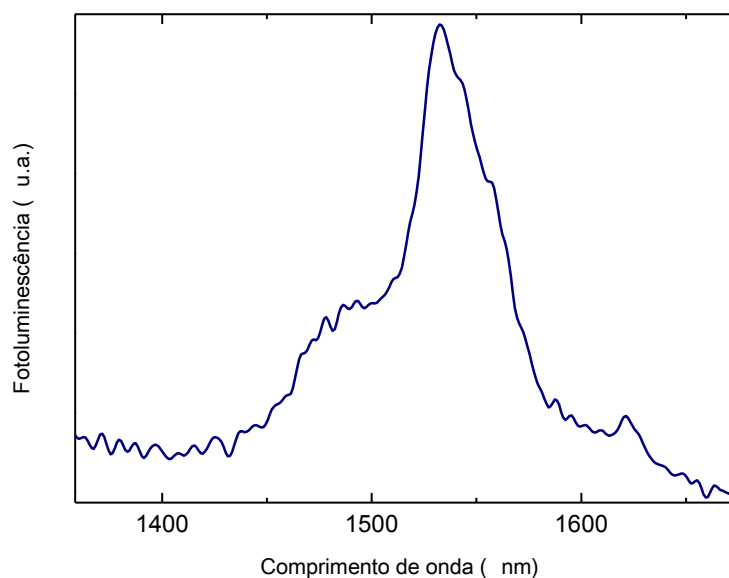


Figura 48 – Espectro de PL, a 980 nm, da amostra Er1Yb7,5.

Como se pode observar na Figura 48 a amostra apresenta uma intensidade de fotoluminescência elevada para um comprimento de onda próximo dos 1500 nm, onde ocorre uma emissão característica do érbio. Assim, pode-se concluir que, para esta amostra, a transferência de energia do itérbio para o érbio ocorreu maioritariamente no sentido directo, pois a amostra emite com uma intensidade elevada para um comprimento de onda típico da emissão do érbio (1500 nm), tornando a intensidade do efeito de *upconversion* maior

3.4.1 Regimes de potência

Durante a caracterização por PL realizou-se um ensaio, com a amostra Er1Yb7,5, em diferentes regimes de potência. Assim, utilizou-se o *laser* com comprimento de onda de 975 nm, com potências de 0,44, 1,37, 2,26, 3,15 e 3,99 W e recolheram-se as diferentes intensidades de emissão da amostra, nos seus comprimentos de onda característicos (484 nm (azul), 523 nm (verde) e 654 nm (vermelho)). De seguida, com os pontos obtidos, fizeram-se três gráficos, em escala logarítmica, cada um deles correspondendo a cada emissão da amostra, isto é, no azul, no verde e no vermelho. Estes gráficos são apresentados na Figura 49.

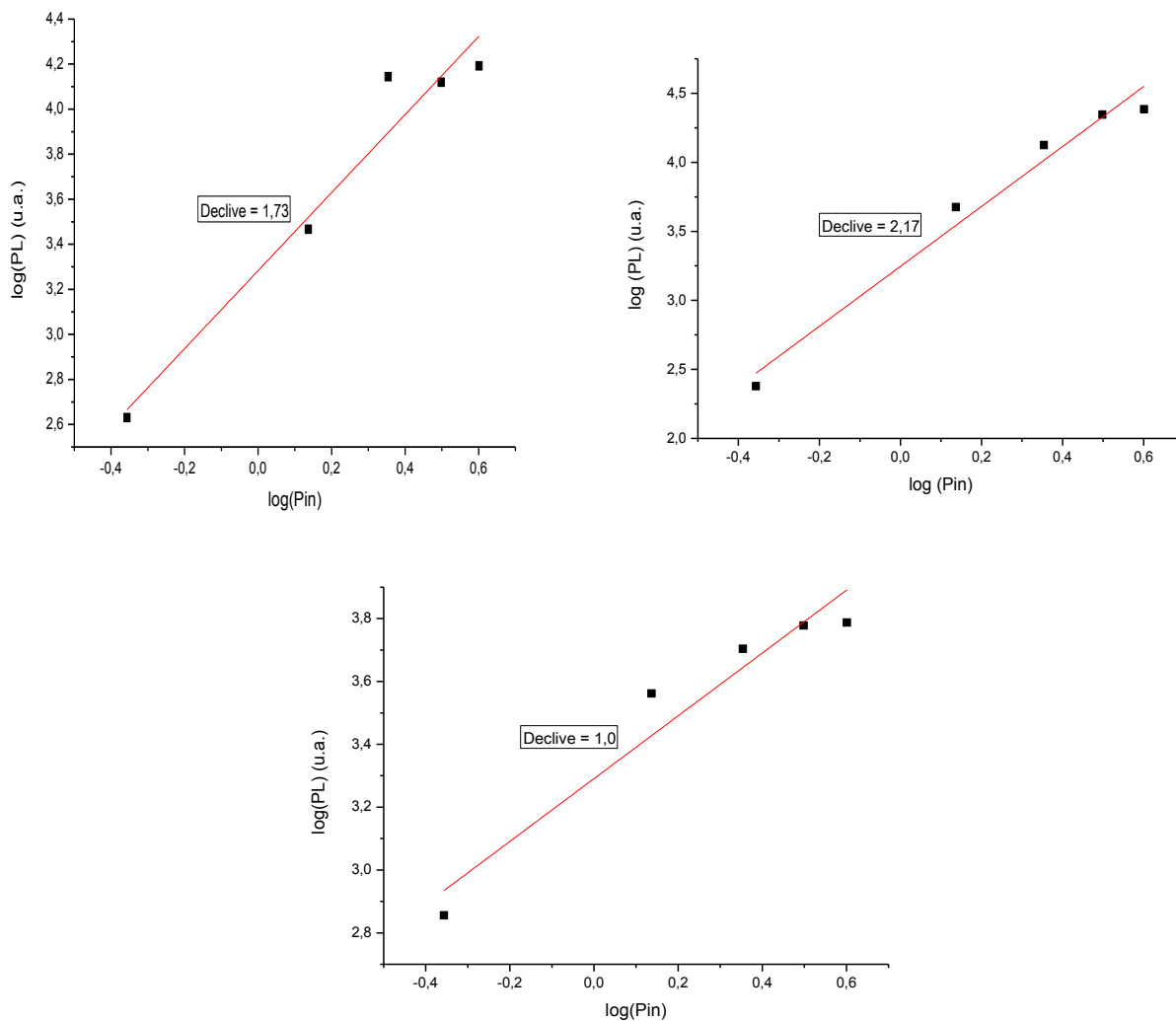


Figura 49 – Gráfico obtido a partir da caracterização por PL a 980 nm, em diferentes regimes de potência (0,44, 1,37, 2,26, 3,15 e 3,99 W), da amostra Er1Yb7,5. Os gráficos em cima correspondem às emissões no azul (esquerda) e no verde (direita). O gráfico em baixo corresponde à emissão no vermelho.

O objectivo deste ensaio foi perceber de que forma os diferentes regimes de potência favoreciam a transferência de um ou mais fotões, do itérbio para o érbio [39]. Assim, os pontos destes gráficos correspondem aos valores mais elevados de intensidade de fotoluminescência para cada emissão característica, em diferentes regimes de potência. Com estes pontos realizou-se uma regressão linear e calculou-se o declive da recta obtida. Esse declive corresponde ao número de fotões transferidos do itérbio para o érbio [39]. Neste caso para as emissões a 484 nm (azul) e 523 nm (verde) o declive obtido foi próximo de 2, o que indica a transferência de dois fotões do itérbio para o érbio, nestas emissões. No caso da emissão a 654 nm, o declive da recta obtida foi 1, indicando a transferência de um fotão do itérbio para o érbio. Este valor é inferior ao das emissões anteriores eventualmente porque nesta emissão a energia necessária transferir do itérbio para o érbio não é tão elevada pelo

facto de o fotão transferido estar já num estado excitado. No entanto, para verificar este facto seria necessário submeter a amostra a mais regimes de potência diferentes, de modo a obter mais pontos e verificar se o declive se aproximaria de 2 ou se manteria igual a 1 [39].

3.4.2 Processo de transferência de energia inverso

Depois de todas as amostras terem sido caracterizadas por PL, escolheu-se a amostra cujo efeito de *upconversion* foi mais intenso (Er1Yb7,5) e analisou-se o processo de transferência de energia inverso, de modo a verificar a eficiência do fenómeno de *upconversion*. Para isso utilizou-se um *laser* com comprimento de onda de 514 nm, com o objectivo de analisar a emissão do érbio nos 1550 nm, que corresponde à transição radiativa do nível $^4I_{13/2}$ para o estado fundamental, ou seja, o nível $^4I_{15/2}$. Na Figura 50 é apresentado o espectro resultante desta caracterização por PL.

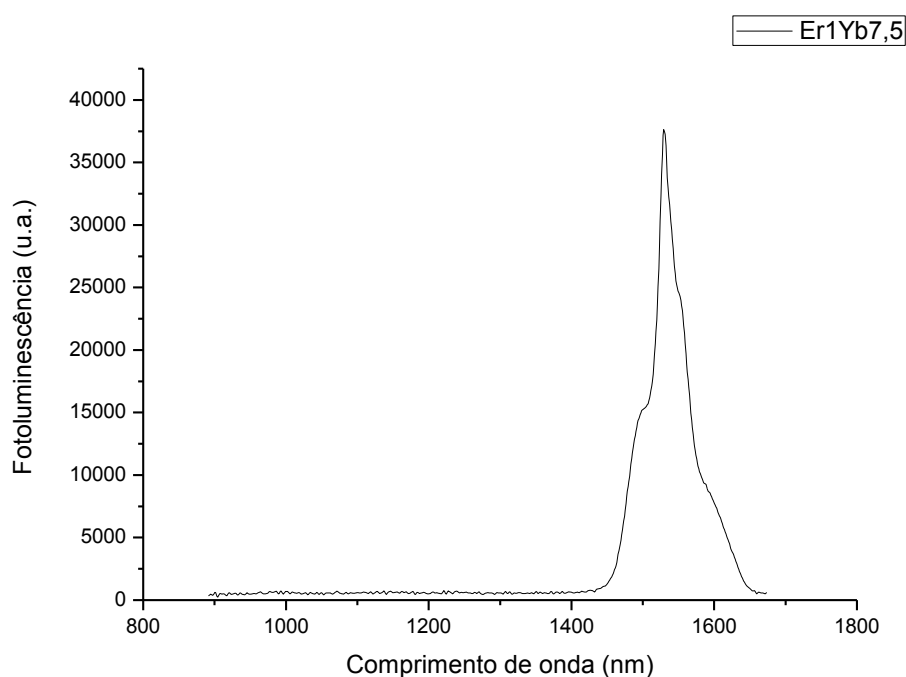


Figura 50 – Espectro de PL da amostra Er1Yb7,5, excitada por um *laser* com comprimento de onda igual a 514 nm e utilizando uma potência de 800 mW.

A partir da análise do espectro observa-se a emissão do érbio para um comprimento de onda de 1550 nm. Este facto pode indicar que, quando a amostra foi excitada nos 514 nm, a maior parte da radiação foi absorvida pelo érbio, fazendo com que não tenha ocorrido o processo de transferência de energia inverso, ($^4I_{11/2}(\text{Er}) \rightarrow ^2F_{5/2}(\text{Yb})$), ou tenha ocorrido em pequena escala daí não se observar a emissão do itérbio a 1030 nm, ou seja, que a eficiência do efeito de *upconversion* foi elevada. No entanto para se concluir inequivocamente a eficiência deste processo seria necessário a análise de amostra monodopadas, umas com érbio e outras com itérbio, bem como a medição dos tempos de

vida, tanto em amostras monodopadas, como nas amostras codopadas com as duas terras raras [29,30].

4. Conclusões

A parte inicial deste trabalho teve como objectivo o fabrico de nanoestruturas núcleo-coroa, partindo de esferas comerciais de PS, que funcionaram como núcleo, e recobrimo-as com uma coroa de sílica. Este objectivo foi alcançado através da alteração da carga superficial das esferas comerciais de PS, com a introdução de PAH. Assim conclui-se que, para o fabrico destas nanoestruturas, é essencial ocorrer a adesão uniforme da sílica em torno da superfície das esferas de PS, e que isso foi conseguido devido à alteração da carga superficial das mesmas. O revestimento de nanopartículas de PS com sílica é fortemente afectado pelo tipo de cargas à superfície, pois os sóis de sílica são fortemente aniónicos.

No que diz respeito ao fabrico de nanoesferas ocas de sílica, concluiu-se, com os tratamentos realizados, que o tratamento térmico a 450 °C removeu de uma forma mais eficaz o núcleo de PS do que o tratamento químico com ciclohexano, ou seja, o tratamento de calcinação é o mais indicado para remover o PS em nanoesferas núcleo-coroa PS/SiO₂.

Na dopagem das nanoesferas ocas de sílica com érbio e itérbio, tendo em conta as amostras fabricadas, chegou-se à conclusão que a amostra onde a intensidade de fotoluminescência era maior e, conseqüentemente, o efeito de *upconversion* era mais intenso foi a amostra com 1% molar de ErF₃ e 7,5 % molar de YbF₃. Com esta amostra estudou-se a transferência de energia do itérbio para o érbio, factor responsável pelo efeito de *upconversion*, analisando diferentes regimes de potência, bem como o processo de transferência de energia inverso. Concluiu-se que as emissões características desta amostra ocorrem para comprimentos de onda próximos de 484 nm (azul), 523 nm (verde) e 654 nm (vermelho) e que, com diferentes regimes de potência, as emissões no azul e no verde correspondem à transferência de dois fótons do itérbio para o érbio, e a emissão no vermelho corresponde à transferência de um fóton. No processo de transferência de energia inverso verificou-se que ele não ocorreu, ou ocorreu em pequena escala, fazendo com que o efeito de *upconversion* tenha tido uma eficiência elevada. No entanto e tendo em conta o que já foi dito anteriormente, a análise em diferentes regimes de potência e a verificação da existência do processo de transferência de energia inverso só podem levar a resultados mais conclusivos com um estudo mais aprofundado.

Os objectivos do trabalho foram alcançados, pois conseguiu-se fabricar as nanoestruturas núcleo-coroa pretendidas e analisar o efeito de *upconversion*, o que demonstra o seu potencial para futuras aplicações biomédicas.

5. Propostas de trabalho futuro

No fabrico de nanoesferas núcleo-coroa PS/SiO₂, seria interessante controlar a espessura da coroa de sílica através da utilização de diferentes tempos de reacção e/ou diferentes concentrações de TEOS.

Na dopagem das nanoesferas sugere-se a utilização de outros precursores, para além dos fluoretos utilizados neste trabalho. Sugere-se ainda o fabrico de coroas de sílica com precipitados de NaYF₄, matriz hospedeira de érbio e itérbio, de modo a proporcionar uma elevada eficiência em PL.

Na caracterização por fotoluminescência e, mais especificamente, no processo de transferência de energia inverso, propõe-se o estudo mais aprofundado, nomeadamente com a produção de amostras monodopadas e a medição dos tempos de vida, de forma a complementar as medidas já efectuadas e a permitir o cálculo das eficiências quânticas envolvidas nos processo de transferência de energia directo e inverso.

6. Referências bibliográficas

- [1] Paras N. Prasad, *Fundamentals of Nanobiophotonics*. Photon-based Nanoscience and Nanobiotechnology, 2006. **239**: p. 55-65.
- [2] Haglund, E.; Seale-Goldsmith, M.M., Leary, J.F., *Design of Multifunctional Nanomedical Systems*. Annals of Biomedical Engineering, 2009. **37**(10): p. 2048-2063.
- [3] Jiang S.; Zhang, Y.; Lim, K.M.; Sim, E.K.W.; Ye, L., *NIR-to-visible upconversion nanoparticles for fluorescent labeling and targeted delivery of siRNA*. Nanotechnology, 2009. **20**(15): p. 155101.
- [4] Zhang, L.; D'Acunzi, M.; Kappl, M.; Auernhammer, G.; Vollmer, D., *Hollow Silica Spheres: Synthesis and Mechanical Properties*. Langmuir, 2009. **25**(5): p. 2711-2717.
- [5]<http://www3.interscience.wiley.com/tmp/graphdoc/77003362/122607991/122514325/ncontent>
- [6]<http://www.rsc.org/ebooks/archive/free/BK9780851864433/BK9780851864433-00001.pdf>
- [7] Zeta Potencial: An introduction in 30 minutes, from www.malvern.co.uk
- [8] Worrall, W.E., *Clays and Ceramic Raw Materials*. 1975, Applied Science Publishers Ltd.
- [9] Smith, J.N.; Meadows, J.; Williams, P.A., *Adsorption of Polyvinylpyrrolidone onto Polystyrene Latices and the Effect on Colloidal Stability*. Langmuir, 1996. **12**: p. 3773-3778.
- [10] Lu, Y.; McLellan, J.; Xia, Y., *Synthesis and Crystallization of Hybrid Spherical Colloids Composed of Polystyrene Cores and Silica Shells*. Langmuir, 2004. **20**: p. 3464-3470.
- [11] Ohsawa, K.; Murata, M.; Ohshima, H., *Zeta potential and surface charge density of polystyrene-latex; comparison with synaptic vesicle and brush border membrane vesicle*. Colloid & Polymer Science, 1986. **264**: p. 1005-1009.
- [12] Vasconcelos, H., *Aplicação do processo sol-gel à preparação de guias de onda planares activos contendo nanocristais com érbio*, Tese de Doutorado, 1999, Instituto Superior Técnico.
- [13] Brinker, C.J.; Scherer, G.W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1989, Academic Press.
- [14] <http://www.isgs.org>
- [15] <http://www.solgel.com>

- [16] Palmeira, J., *Desenvolvimento e optimização de um sensor de fibra óptica para determinação da concentração de oxigénio*, Tese de Mestrado, 2009, Departamento de Ciência dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- [17] <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html>
- [18] Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E., *Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Miron Size Range*. Journal of Colloid and Interface Science, 1968. **26**: p. 62-69.
- [19] Chen, M.; Zhou, S.; Wu, L.; Xie, S.; Chen, Y., *Preparation of Silica-Coated Polystyrene Hybrid Spherical Colloids*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2005. **206**: p. 1896-1902.
- [20] Brundle, C.R.; Evans Jr., C.A.; Wilson, S., *Encyclopedia of Materials Characterization*. 1992, Manning Publications Co.
- [21] Liu, G.; Jacquier, B, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. 2005, Springer.
- [22] Ronda, C., *Luminescence: From Theory to Applications*. 2008, Wiley.
- [23] Tromberg, B.J.; Shah, N.; Lanning, R.; Cerussi, A.; Espinoza, J.; Pham, T.; Svaasand, L.; Butler, J., *Non-invasive in vivo characterization of breast tumors using photon migration spectroscopy*. Neoplasia, 2000. **2**(1-2): p. 26-40.
- [24] Kasap, S.O., *Principles of Electronic Materials and Devices*, 2nd Ed. 2002, McGrawHill.
- [25] Yang, H.X.; Lin, H.; Lin, L.; Zhang, Y.Y.; Zhai, B. and Pun, E.Y.B., *Powerful visible upconversion fluorescence of Er³⁺ in novel bismuth gallate glasses compared with common tellurite glasses*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **453**(1-2): p. 493-498.
- [26] Digonnet, M.J.F., *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, 2nd Ed. 2001, CRC Press.
- [27] Goutaland, F.; Ouerdane, Y.; Boukenter, A. and Monnom, G., *Visible emission processes in heavily doped Er/Yb silica optical fibers*. Journal of Alloys and Compounds, 1998. **257-259**: p. 276-278.
- [28] Titley, R., *Colour and The Optical Properties of Materials*. 2000, Wiley.
- [29] Hinojosa, S.; Menezes-Nava, M.A.; Barbosa-García, O.; Díaz-Torres, L.A.; Santoyo, M.A.; Mosiño, J.F., *Energy back transfer, migration and energy transfer (Yb-to-Er and Er-to-Yb) processes in Yb, Er:YAG*. Journal of Luminescence, 2003. **102-103**: p. 694-698.
- [30] Vega-Durán, J.T.; Barbosa-García, O.; Díaz-Torres, L.A. and Menezes-Nava, M.A., *Effects of energy back transfer on the luminescence of Yb and Er ions in YAG*. Applied Physics Letters, 2000. **76**(15).
- [31] <http://www.ruhr-uni-bochum.de/pc1/english/research/tem1.gif>

[32] http://web.firat.edu.tr/fuemlab/images/IMG_1057.jpg

[33] <http://www.bo.imm.cnr.it/site/files/Nicolet.jpg>

[34] Graf, C.; Vossen, D.; Imhof, A.; Van Blaaderen, A., *A General Method To Coat Colloidal Particles with Silica*. Langmuir, 2003. **19**(17): p. 6693-6700.

[35] Hong, J.; Han, H.; Hong, C.K.; Shim, S.E., *A Direct Preparation of Silica Shell on Polystyrene Microspheres Prepared by Dispersion Polymerization with Polyvinylpyrrolidone*. Journal of Polymer Science, 2008. **46**: p. 2884-2890.

[36] Zhang, S.; Xu, L.; Liu, H.; Zhao, Y.; Zhang, Y.; Wang, Q.; Yu, Z.; Liu, Z., *A dual template method for synthesizing hollow silica spheres with mesoporous shells*. Materials Letters, 2009. **63**(2): p. 258-259.

[37] Park, I.; Ko, S.H.; An, Y.S.; Choi, K.H.; Chun, H.; Lee, S. and Kim, G., *Monodisperse Polystyrene-Silica Core-Shell Particles and Silica Hollow Spheres Prepared by the Stober Method*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2009. **9**(12): p. 7224-7228.

[38] Imhof, A., *Preparation and Characterization of Titania-Coated Polystyrene Spheres and Hollow Titania Shells*. Langmuir, 2001. **17**(12): p. 3579-3585.

[39] Mai, H.X.; Zhang, Y.W.; Sun, L.D.; and Yan, C.H., *Highly Efficient Multicolor Up-Conversion Emissions and Their Mechanisms of Monodisperse NaYF₄: Yb, Er Core and Core/Shell-Structured Nanocrystals*. Journal of Physics and Chemistry C., 2007. **111**(37): p. 13721-13729.

7. Publicações

R. Réfega, L.M. Fortes, M.C. Gonçalves and R.M. Almeida, *Up-conversion in rare earth-doped core-shell spheres for biomedical applications*, *Optical Materials* (submetido em 2010).

Comunicação em conferência:

- 3rd Workshop on Photoluminescence in rare-earths: Photonic materials and devices (PRE'10), Florença, Itália, Abril 2010. (<http://www.ifac.cnr.it/pre10/>). Oral.