



UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”  
Instituto de Química – Campus Araraquara

JOÃO HENRIQUE SASKA ROMERO

**Propriedades ópticas e estruturais de hidróxidos  
duplos lamelares luminescentes contendo zinco,  
alumínio, európio e ligantes orgânicos.**

Araraquara

2017

JOÃO HENRIQUE SASKA ROMERO

Propriedades ópticas e estruturais de hidróxidos duplos lamelares luminescentes contendo zinco, alumínio, európio e ligantes orgânicos.

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos

Araraquara

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

R763p Romero, João Henrique Saska  
Propriedades ópticas e estruturais de hidróxidos duplos lamelares luminescentes contendo zinco, alumínio, európio e ligantes orgânicos / João Henrique Saska Romero. – Araraquara : [s.n.], 2017  
178 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química  
Orientador: Marian Rosaly Davolos

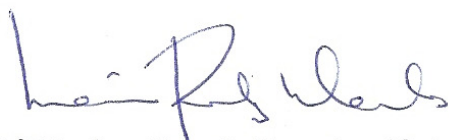
1. Hidróxidos duplos lamelares. 2. Luminescência.  
3. Európio. 4. Espectroscopia de raio x. 5. Troca iônica. I. Título.

## JOÃO HENRIQUE SASKA ROMERO

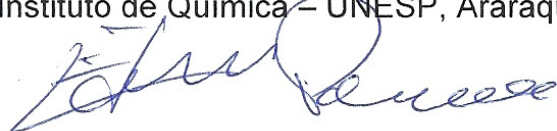
Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte dos  
requisitos para obtenção do título de Doutor em  
Química.

Araraquara, 10 de março de 2017.

### BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Marian Rosaly Davolos (Orientadora)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Édson Pecoraro  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli  
Instituto de Química – UNICAMP, Campinas - SP



Profª Drª Vera Regina Leopoldo Constantino  
Instituto de Química, USP – São Paulo - SP



Prof. Dr. Sérgio Antonio Marques de Lima  
Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP – Presidente Prudente - SP

## DADOS CURRICULARES

João Henrique Saska Romero

### Dados pessoais.

Nascimento: 04/02/1988

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Araraquara-SP

Profissão: Professor/Químico

Endereço Profissional: Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química de Araraquara – Unesp, CEP 14800-900, Araraquara – SP.

Endereço eletrônico: joahsromero@gmail.com

### Formação Acadêmica.

2013 – 2017: Doutorado em Química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP – Instituto de Química.

Tese (título): Propriedades ópticas e estruturais de hidróxidos duplos lamelares luminescentes contendo zinco, alumínio, európio e ligantes orgânicos.

Orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos.

Bolsita: CNPq (período 01/03/2013 – 31/01/2014).

Vínculo empregatício (período 01/02/2014 – atual).

Período do curso de doutorado: 01/03/2013 – 03/03/2017.

2011-2013: Mestrado em Química Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP – Instituto de Química.

Dissertação (título): “Efeito de compensação de cargas nas propriedades luminescentes dos materiais  $BaWO_4:Eu^{3+}$  e  $BaWO_4:Eu^{3+}, Li^+$ .

Orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos.

Co-orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim.

Bolsista: CNPq.

Período: 01/03/2011 – 18/02/2013.

2011-2013: Especialização em Educação em Química – *Lato Sensu* - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP.

Carga horária: 360 horas.

Trabalho de conclusão de curso: Experimentação como recurso motivador no ensino-aprendizagem de Química.

Orientador: Prof. Dr. Ademir Geraldo Cavallari Costalonga.

Período: 01/10/2011 - 02/02/2013.

2006-2010: Graduação em Licenciatura em Química - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP.

Monografia: Fotoluminescência e cintilação dos materiais  $BaWO_4:Eu^{3+}$  e  $BaWO_4:Eu^{3+}, Li^+$ .

Orientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos.

Co-orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim.

Bolsista: FAPESP.

### Atuação Profissional.

2015 – atual: Professor EBTT (Ensino Básico, Técnico e Tecnológico) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo (IFSP) - Campus Catanduva.

Cursos que ministra aulas: Licenciatura em Química e Técnico Integrado em Química.

2011 – 2015: Professor Efetivo PEB-II da rede estadual pública do Estado de São Paulo (aprovação em concurso público).

Disciplina Específica: Química.

Disciplinas não-específicas: Física e Matemática.

2013: Professor Emergencial do Instituto de Química Campus Araraquara - UNESP

Período: 01/03/2013 – 14/07/2013.

Disciplinas ministradas: Instrumentação para o ensino de Química e Química Geral Experimental.

2013: Professor Contratado por Tempo Determinado da Faculdade Anhanguera – Campus Matão.

Período: 01/09/2013 – 30/11/2013.

Disciplinas ministradas: Química Geral e Física I.

#### **Prêmios e homenagens.**

2016: Menção honrosa como melhor pôster apresentado no XVIII BMIC e 7º TR-2016. Título: Zn<sub>2</sub>Al-LDH doped with Ce<sup>3+</sup> ions for potential sunscreens. Autores: SAITO, G. P.; **ROMERO, J. H. S.**; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R.

2016: Professor Patrono da II Turma de Licenciatura em Química (Formandos 2016) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo, Campus Catanduva.

2013: Professor Homenageado dos formandos do Instituto de Química – Campus Araraquara do curso de Licenciatura em Química – Formandos 2013.

2010: Menção honrosa (4º lugar), categoria exatas, recebido durante o XXII Congresso de Iniciação Científica – 2ª fase, Marília – SP.

#### **Livro publicado.**

Livro e-book publicado. Título: Desafios para a docência em Química: teoria e prática. 1. ed. São Paulo: São Paulo, 2014.

Autores (ordem alfabética): OLIVEIRA, O. M. M. F.; NASCIMENTO, D. B.; LIMA, E. C.; MOREIRA, G. A. F.; **ROMERO, J. H. S.**; SILVA, V. G. D.

#### **Trabalhos apresentados em congressos na forma oral.**

**ROMERO, J. H. S.**; SAITO, G. P.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Luminescent LDH: study of [Zn<sub>2</sub>Al<sub>0.999</sub>Eu<sub>0.001</sub>(OH)<sub>6</sub>]NO<sub>3</sub>, [Zn<sub>2</sub>Al<sub>0.999</sub>Eu<sub>0.001</sub>(OH)<sub>6</sub>]bca and [Zn<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>][Eu(bca)<sub>4</sub>] systems and their properties. XVIII BMIC e 7º TR-2016, 2016, São Pedro-SP.

**ROMERO, J. H. S.**; CARVALHO, M. J. Por que não Química? X Evento de Educação em Química, 2012, Araraquara-SP.

**ROMERO, J. H. S.**; ZANON, D. A.V; RETAMETO, R. C. Uso de jogos didáticos no ensino de Química: concepções dos alunos de ensino médio. VIII Evento de Educação em Química, 2010, Araraquara-SP.

#### **Trabalhos apresentados em congressos na forma de painéis.**

**ROMERO, J. H. S.**; SAITO, G. P.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Luminescent LDH: study of [Zn<sub>2</sub>Al<sub>0.999</sub>Eu<sub>0.001</sub>(OH)<sub>6</sub>]NO<sub>3</sub>, [Zn<sub>2</sub>Al<sub>0.999</sub>Eu<sub>0.001</sub>(OH)<sub>6</sub>]bca and [Zn<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>][Eu(bca)<sub>4</sub>] systems and their properties. XVIII BMIC e 7º TR-2016, 2016, São Pedro-SP.

SAITO, G. P.; **ROMERO, J. H. S.**; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Zn<sub>2</sub>Al-LDH doped with Ce<sup>3+</sup> ions for potential sunscreens. XVIII BMIC e 7º TR-2016, 2016, São Pedro-SP.

OLIVEIRA, E. M.; **ROMERO, J. H. S.**; DAVOLOS, M. R. Efeito de diferentes pós-tratamentos nas propriedades estruturais e ópticas nos materiais  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ . 1ª Fase do Congresso de Iniciação Científica - XXVI CIC, 2015, Araraquara – SP.

TIMOTEO, G. A.; **ROMERO, J. H. S.**; DAVOLOS, M. R. Estudo das propriedades estruturais e ópticas dos produtos obtidos a partir do tratamento térmico de HDLs hidratados dopados com íons  $\text{Eu}^{3+}$ . 1ª Fase do Congresso de Iniciação Científica - XXVI CIC, 2015, Araraquara – SP.

**ROMERO, J. H. S.**; CEBIM, M. C.; DAVOLOS, M. R. Effect of heat treatment atmosphere and the dopant concentration in the  $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{WO}_4$  luminescence excited by UV or x-rays. ICL - The international conference on luminescence, 2014, Wrocław – Polônia.

MORALLES, V. A.; **ROMERO, J. H. S.**; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Efeito de codopagem nos compostos  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{M}^+$  ( $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ) potencialmente utilizados em dispositivos eletro-ópticos. 2ª Fase do Congresso de Iniciação Científica - XXVI CIC, 2014, São Pedro – SP.

**ROMERO, J. H. S.**; SAITO, G. P. S.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Propriedades ópticas e estruturais dos compostos hidróxidos duplos lamelares  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}]\text{NO}_3$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}]\text{Cl}$  hidratados. 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Águas de Lindóia – SP.

MORALLES, V. A.; **ROMERO, J. H. S.**; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Efeito de compensação de carga na luminescência com excitação UV ou raios-X do composto  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{K}_x\text{WO}_4$ . 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Águas de Lindóia – SP.

MORALLES, V. A.; **ROMERO, J. H. S.**; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Investigation of  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{Na}_x\text{WO}_4$  e  $\text{Ba}_{1-2x}\text{Eu}_x\text{K}_x\text{WO}_4$  luminescent properties under UV excitation or x-rays. XIII SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2014, João Pessoa – PB.

SILVA, B. A.; **ROMERO, J. H. S.**; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Propriedades ópticas e estruturais dos materiais  $\text{BaWO}_4:\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{BaWO}_4:\text{Ca}^{2+},\text{Eu}^{3+}$ . 1ª Fase do Congresso de Iniciação Científica - XXVI CIC, 2014, Araraquara – SP.

SILVA, A. S.; **ROMERO, J. H. S.**; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Propriedades estruturais e ópticas de hidróxidos duplos lamelares contendo zinco, alumínio e európio: efeito de pH e concentração de dopante. 1ª Fase do Congresso de Iniciação Científica - XXVI CIC, 2014, Araraquara – SP.

MORALLES, V. A.; **ROMERO, J. H. S.**; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Efeito de codopagem nos compostos  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{M}^+$  ( $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ) potencialmente utilizados em dispositivos eletro-ópticos. 1ª Fase do Congresso de Iniciação Científica - XXVI CIC, 2014, Araraquara – SP.

**ROMERO, J. H. S.**; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Propriedades fotoluminescentes e de cintilação de  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Li}^+$ . 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia – SP.

VALLI JUNIOR, L. C.; **ROMERO, J. H. S.**; SILVA, A. C. S.; OLIVEIRA, H. H. S.; DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M. A.  $\text{MGd}(\text{WO}_4)_2$  e  $\text{MGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ) preparado por método hidrotermal como potencial detector de radiações ionizantes. 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia – SP.

**ROMERO, J. H. S.**; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Efeito da atmosfera de tratamento térmico e da concentração de dopante na luminescência do  $\text{BaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$  excitada por UV ou raios X. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia - SP.

VALLI JUNIOR, L.C; **ROMERO, J. H. S.**; OLIVEIRA, H. H. S.; DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M. A. Luminescência com excitação por raios X de  $\text{GdAlO}_3:\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{GdAlO}_3:\text{Tb}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ , 2012, Águas de Lindóia - SP.

**ROMERO, J. H. S.**; OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Propriedades fotoluminescentes e de cintilação de BaWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup>. 34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis - SC.

**ROMERO, J. H. S.**; OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Estudo comparativo das propriedades fotoluminescentes e de cintilação do BaWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>. 33<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia - SP.

CEBIM, M. A.; OLIVEIRA, H. H. S.; KRAUSER, M. O.; SILVA, A. A.; **ROMERO, J. H. S.**; BARELLI, N.; DAVOLOS, M. R. Sistema para realização de medidas de luminescência com excitação por raios X (X-ray excited optical luminescence – XEOL).

33<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia – SP.

**ROMERO, J. H. S.**; BONI, A. C.; HONÓRIO, A. E.; BOCANEGRA, C. H.; ZANON, D. A. V. Era uma vez em atomolândia: o lúdico para contextualizar o ensino de Química. VIII Evento de Educação em Química, 2010, Araraquara –SP.

**ROMERO, J. H.S.**; DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M.A; OLIVEIRA, H. H. S. Estudo das propriedades ópticas e estruturais dos materiais BaWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> e BaWO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>,Li<sup>+</sup>. Congresso de Iniciação Científica, 2010, 1<sup>a</sup> fase Araraquara – SP. 2<sup>a</sup> fase Marília – SP.

**ROMERO, J. H. S.**; DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M. A; OLIVEIRA, H. H. S. Estudo das propriedades ópticas e estruturais dos materiais BaWO<sub>4</sub> e La<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. Congresso de Iniciação Científica, 2009, São José do Rio Preto – SP.

**ROMERO, J. H. S.**; GASPAROTTO, G.; OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Study of structural optical properties and the Eu<sup>3+</sup> site distribution in Eu<sup>3+</sup> doped BaWO<sub>4</sub> nanoparticles prepared by a wet chemical route, 11th International Conference on Advanced Materials (ICAM), 2009, Rio de Janeiro – RJ.

DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M. A.; OLIVEIRA, H. H. S.; **ROMERO, J. H. S.**; SILVA, A. A.; KRAUSER, M. O. Propriedades ópticas e estruturais de nanopartículas e filmes baseados em materiais cintiladores. 32<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza – CE.

**ROMERO, J. H. S.**; DAVOLOS, M. R.; GONÇALVES, A. S. Óxido de zinco dopado com titânio pelo método hidrotérmico. Congresso de iniciação científica, 2008, São José dos Campos – SP.

**ROMERO, J. H. S.**; SANTOS, M. V.; RUIZ, M. Um dia na universidade: apresentando a química e a universidade. Encontro Nacional de Ensino em Química, 2008, Curitiba – PR.

AUGUSTO, A. C.; CAIRES, F. J.; **ROMERO, J. H. S.**; RUIZ, M. Atividades do grupo PET Química. Encontro Nacional dos Grupos de Educação Tutorial, 2008, Campinas – SP.

**ROMERO, J. H. S.**; SILVA, C. S., MARUYAMA, J. H.; OLIVEIRA, L. A. A. Jogos didáticos em espaço não formal: aprovação pelos visitantes. 30<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia – SP.

### **Supervisões científicas.**

Supervisão científica do aluno do ensino médio Geovani Alves Timoteo, bolsista PIBIC-Jr (CNPq). Título do projeto: Propriedades ópticas e estruturais de hidróxidos duplos lamelares hidratados [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>NO<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O (M = Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>) e de seus produtos de combustão(II). Vigência do projeto: 09/2014 – 07/2015. Número do processo: 2285.



Supervisão científica da aluna do ensino médio Evilim Martinez de Oliveira, bolsista PIBIC-Jr (CNPq). Título do projeto: Propriedades ópticas e estruturais de hidróxidos duplos lamelares hidratados  $[Zn_2Al_{1-x}M_x(OH)_6NO_3 \cdot xH_2O]$  ( $M = Eu^{3+}, Tb^{3+}$ ) e de seus produtos de combustão(I). Vigência do projeto: 09/2014 – 07/2015. Número do processo: 2282.

Supervisão Científica do aluno de iniciação científica Vagner Antônio Morales, bolsista PIBIC-CNPq. Título do projeto: Propriedades ópticas e estruturais dos materiais  $BaWO_4:Eu^{3+}, Li^+$  ;  $BaWO_4:Eu^{3+}, Na^+$  e  $BaWO_4:Eu^{3+}, K^+$ . Vigência do projeto: 08/2013 – 07/2014. Número do processo: ID 28105.

Supervisão científica do aluno do ensino médio Breno Alessandro Silva, bolsista PIBIC-Jr (CNPq). Título do projeto: Propriedades ópticas e estruturais dos materiais  $BaWO_4:Ca^{2+}$  e  $BaWO_4:Ca^{2+}, Eu^{3+}$ . Vigência do projeto: 09/2013 – 08/2014. Número do processo: 1913.

Supervisão científica da aluna do ensino médio Andressa Sabrina Silva, bolsista PIBIC-Jr (CNPq). Título do projeto: Efeitos de condições de obtenção nas propriedades estruturais e ópticas de hidróxidos duplos lamelares contendo íons zinco, alumínio e európio. Vigência do projeto: 09/2013 – 08/2014. Número do processo: 1914.

### **Projetos de pesquisa.**

2016 - Título: Propriedades estruturais e ópticas das matrizes  $CaWO_4$  e  $CaWO_4:Eu^{3+}$  obtidas a partir de materiais reutilizáveis.

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo – Campus Catanduva.

Vigência: 01/12/2016 – 30/11/2017.

Aluna: Isabela Rocha.

### **Projetos de extensão.**

2016 - Título: IF NA ESCOLA

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo – Campus Catanduva.

Vigência: 01/05/2016 – 31/12/2016.

1 bolsista.

Valor R\$ 3200,00.

2016 – Título: Programa de Ações Universais – Visita ao museu Catavento: um olhar de licenciados sobre os espaços não-formais.

Vigência: 01/05/2016 – 30/11/2016

Valor R\$ 3600,00.

2012 – Título: Segurança química: o que fazer para minimizar acidentes?

Escola Estadual Bento de Abreu – Secretaria de Educação do Estado de São Paulo.

Vigência: 01/04/2012 – 30/11/2016.

Valor R\$ 1905,30.

2012 – Título: Educação em espaços não formais: por que, não?

Escola Estadual Bento de Abreu – Secretaria de Educação do Estado de São Paulo.

Vigência: 01/04/2012 – 30/11/2016.

Valor R\$ 3600,00.

2011 – Título: Por que não Química? Química: uma ciência multifacetada.

Escola Estadual Bento de Abreu – Secretaria de Educação do Estado de São Paulo.

Vigência: 01/04/2011 – 30/11/2011.

Valor R\$ 690,70.

*D*edicado aos meus avós paternos  
João Romero Arraes e Helena Pinto Romero e  
aos meus avós maternos Luiz Saska e Elvira  
Albertoni Saska.

## AGRADECIMENTOS

Independentemente de crenças, credos e dogmas, agradeço, inicialmente a DEUS pela saúde, oportunidades, enfim por tudo.

Aos meus pais, Luis Henrique e Eliara Maria, pelo apoio, amor, preocupação, colo, risos, companhia e pelas palavras de força. Essa conquista também é de vocês!

Ao meu irmão Thiago, futura cunhada Evilim e familiares por escutar possíveis lamúrias durante esse caminhar e sempre apoiar essa árdua caminhada.

A minha noiva Luciene, pelo amor compartilhado e ajuda em momentos difíceis.

A minha orientadora Marian R. Davolos, que tornou uma grande amiga durante esses nove anos de grupo de Materiais Luminescentes, que abdicou de muitas sextas-feiras, à noite, para me auxiliar nas etapas desse trabalho e também “o” grande exemplo de PROFESSORA.

A minha família, que amo demais!

Ao grupo de Materiais Luminescentes (LML): Professora Elizabeth, Professor Marco, Gustavo, Flávia, Mariana Bizari, Fernanda, Maike, Vagner, Higor, Mariana Garcia, Geovani, Josi, Andreza, Frederico, Luis Henrique, Renata, Jorge, Janete, Nayara, Luis, Sheila, Alisson, Agnaldo que me ajudaram na construção de conhecimentos e execução dos trabalhos. Em especial, a professora Elizabeth e Miguel Jafellicci Junior que sempre me ajudaram nas discussões de seminários e grupos, ao Gustavo, companheiro de síntese e sistema que me auxiliou no início, meio e fim do projeto e a Flávia, por ajudar nas primeiras sínteses de compostos de coordenação, caracterizações e com alguns cálculos teóricos.

Aos professores Edison Pecoraro e Leandro Martins, por aceitarem e ajudarem na discussão do trabalho durante o Exame de Qualificação.

Aos professores que aceitaram compor a banca de avaliação da tese e enriqueceram as discussões apresentadas, Vera Regina Leopoldo Constantino, Sérgio Antônio Marques de Lima, Fernando Aparecido Sigoli e Edison Pecoraro.

Aos meus amigos e colegas de trabalho do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – Campus Catanduva: Ricardo Castro, Rafael, Ubirajara, Osmair, Luciana, Joanita, Nathalie, Ricardo Jimenez, Matheus, Leandro, Eduardo e Mariana que otimizaram meu horário para auxiliar na execução do projeto e apoio constante.

Aos meus amigos e colegas de trabalho da Escola Estadual de Tempo Integral Joaquim Pinto Machado Junior, que sempre me motivaram e apoiaram a prosseguir meus estudos no curso de Doutorado: Alex, Carla, Adilson, Bel, Fábio, Miriam, Luciana, Marta, Tatiana, Márcia, Adriana, Sara, Walney, Paulo Tinta, Regina, Rudinei, Shirley, Paulo, Débora e Leila.

Aos meus amigos e colegas de trabalho da Escola Estadual Bento de Abreu: Magali, Ana Maria, Ana Cecília, João Paulo, Neusinha, Sérgio, Antônio Carlos, Daniel, Juliana (que foi minha professora de ensino médio), Fátima, Silvania e Celinha, que sempre me apoiaram e me ajudaram no início da profissão docente.

A todos os meus amigos: de infância, presentes, distantes, de sangue, das escolas que frequentei, do Instituto de Química, entre outros, que fizeram essa caminhada menos árdua e mais alegre.

Aos meus professores da educação básica e da graduação em Química, onde tudo começou, pelos ensinamentos e motivações.

Aos meus queridos alunos de ensino médio dos anos de 2011, 2012, 2013, 2014 e 2015, que me homenagearam como paraninfo e sempre apoiavam meus estudos de pós-graduação.

Aos meus alunos de nível superior de 2013 do curso de Licenciatura em Química do IQ-UNESP, que me escolheram como professor homenageado. Fiquei muito feliz e isto me ajudou e muito a prosseguir em frente.

Aos meus alunos de nível técnico em Química e Licenciatura em Química de 2016, pela amizade e confiança. E em especial, a II Turma de Formandos de Licenciatura em Química que me homenagearam como patrono da turma.

Aos brasileiros e brasileiras que com o pagamento de impostos proporcionam o andamento das universidades públicas e dessa forma pude cursar gratuitamente a graduação e pós-graduação no IQ-UNESP. Espero retribuir esse investimento ao povo brasileiro sendo um profissional que faça a diferença no ensino-aprendizagem das crianças, adolescentes e universitários do nosso querido país.

Aos órgãos de fomento CNPq, FAPESP e CAPES pelos auxílios para com o projeto e especialmente ao CNPq pela bolsa concedida durante 11 meses.

A todos os funcionários do Instituto de Química, que colaboraram com um ambiente agradável, organizado e também na elaboração de documentos que foram fundamentais durante esse período.

Aos técnicos de laboratório, Neide, Sérgio e Rafael pela ajuda nas caracterizações de algumas medidas, respectivamente, DRX, PL e FTIR.

Aos professores, Ana Maria Pires, Massao Ionashiro e Fernando Sigoli que gentilmente disponibilizaram alguns equipamentos para a realização de algumas medidas.

E a todos que colaboraram com o estudo e realização do trabalho.

*“A minha história ainda será uma das mais bonitas, e não importa o deserto que atravesso agora. Um dia não terei sede”.*

Cáh Morandi

*“Quem se arrisca a andar por areis nunca antes respirados ou pensar fora da curva tem grandes chances de encontrar pedras no caminho. No entanto, ninguém é digno de contribuir para a ciência se não usar suas dores e insônias nesse processo. Não há céu sem tempestade. Risos e lágrimas, sucessos e fracassos, aplausos e vaias fazem parte do currículo de cada ser humano, em especial daqueles que são apaixonados por produzir novas ideias”.*

Augusto Cury

## RESUMO

O desafio da Química no século XXI é a obtenção de materiais promissores em aplicações e perspectivas inovadoras. Um ótimo candidato para estudos específicos é a síntese de materiais luminescentes bidimensionais. Entre as matrizes bidimensionais disponíveis, pode-se destacar os Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs) sintetizados no laboratório por rotas simples e de baixo custo, que têm como fórmula geral  $[M^{2+(1-x)}M'^{3+x}(\text{OH})_2](A^{n-})_{x/n} \cdot z\text{H}_2\text{O}$  ( $M, M' =$  íons metálicos que constituem as lamelas, e  $A^{n-} =$  ânion interlamelar). Preparou-se as amostras pelo método de coprecipitação e troca iônica. Na primeira etapa do trabalho otimizou-se os parâmetros de síntese. Após, obteve-se as amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]A \cdot z\text{H}_2\text{O}$ -HDL ( $A = \text{NO}_3^-$  ou  $\text{Cl}^-$  e  $x = 0,1$  ou  $1$  ou  $5$  ou  $10\%$  em mol) e a fase formada é de HDL, conforme dados de *XRD*. O perfil de luminescência indica sítios de baixa simetria, emissão com alta pureza de cor e, que alta concentração de grupos  $-\text{OH}$  intensifica os processos não-radiativos diminuindo a eficiência quântica. Na segunda etapa do trabalho, as amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]A \cdot z\text{H}_2\text{O}$ -HDL ( $A =$  bca (4-ácido-bifenilcarboxílico) ou acac (acetilacetona) ou tta (2-tenoiltrifluoroacetona) obtidas pelo método de coprecipitação não formam a estrutura lamelar. Assim, optou-se pelo método de troca iônica para as amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]A \cdot z\text{H}_2\text{O}$ -HDL ( $A =$  bca, bpdc (4,4-ácido-bifenildicarboxílico), tta e acac e  $x = 0,1\%$  em mol). A intercalação das espécies aniônicas na matriz HDL nas condições utilizadas é eficiente no caso do bca e é parcial para aos demais. O processo de luminescência é otimizado porque a intercalação dos ligantes orgânicos diminui os processos não-radiativos, e aumenta as possibilidades de transferência de energia. Também, a emissão com excitação por raios X é de maior intensidade. Finalmente, na última etapa, realizou-se a intercalação do complexo  $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bca})_4]$ , constituído pelo ligante bca que apresentou as melhores propriedades estruturais e luminescentes. Dessa forma, os três sistemas  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -HDL  $x = 0,1\%$  (I),  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca}$ -HDL  $x = 0,1\%$  (II) e  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]$ -HDL (III) são comparados. Com relação as propriedades luminescentes, os resultados são instigantes. No sistema (I) observa-se emissão com intensidade consideravelmente alta com a concentração em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  muito pequena,  $0,1\%$ . Os grupos  $-\text{OH}$  são supressores do processo de luminescência, porém essa interferência é superada, até certo limite, com a intercalação do ligante bca (sistema II). No sistema (III) a luminescência é menos intensa que o sistema (II) e mais intensa que o sistema (I) e a simetria diminui em comparação ao complexo livre. A luminescência excitada por raios X ocorre nos três sistemas com diferentes danos por radiação e os sistemas apresentam alta estabilidade quando excitados com radiação ionizante. Enfim, a matriz HDL atua como um ambiente protetor para as espécies aniônicas orgânicas e de coordenação tornando-se candidatos, em potencial, combinando as contrapartes inorgânica (HDL) e orgânica (ligante) para um sistema de emissão promissor.

Palavras-chaves: HDL, európio, luminescência, *XEOL*, bca.

## ABSTRACT

The challenge of chemistry in the 21st century has been the study of promising materials for applications and innovative perspectives. A great example is the synthesis of two-dimensional luminescent materials. Among the available structures, it can be highlighted Layered Double Hydroxides (LDH) synthesized in the laboratory by simple route and low cost. LDH have the general formula  $[M^{2+}_{(1-x)}M'^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$  ( $M, M' =$  layer metal ions, and  $A^{n-} =$  interlayer anion). The samples have been prepared by co-precipitation or ion exchange method. In the first stage, several experimental steps have been performed to acquire the better synthesis parameters. Then,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]A \cdot zH_2O$ -LDH ( $A = NO_3^-$  or  $Cl^-$  and  $x = 0.1$  or  $1$  or  $5$  or  $10$  at.%) samples were achieved according to XRD data. Luminescent properties indicate low-symmetry sites, emission with high color purity, and low quantum yield due to the high -OH groups concentration that enhances the non-radiative processes. In the second step, attempts to prepare  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]A \cdot zH_2O$ -LDH ( $A = bca$  (biphenyl-4-carboxylic acid) or  $acac$  (acetylacetonate) or  $tta$  (2-thenoyltrifluoroacetone)) by co-precipitation method did not lead to a LDH structure. Thus, it has been chosen the ion exchange method to prepare  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]A \cdot zH_2O$ -LDH ( $A = bca, bpdc$  (biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid),  $tta$  e  $acac$  e  $x = 0.1$  at.%) samples. Anionic species intercalation into LDH under the used conditions is efficient to the  $bca$  and is limited to the others. The luminescence processes were optimized because the organic ligands intercalation has decreased non-radiative processes, increasing the possibilities of energy transfer. Also, X-ray excited optical luminescence with higher than intensity are observed. Finally, in the last step, the  $NH_4[Eu(bca)_4]$  complex has been intercalated into LDH because  $bca$  has presented the better structural and luminescence properties. In this way, the three systems,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -LDH  $x = 0.1$  at.% (I),  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -LDH  $x = 0.1$  at.% (II) and  $[Zn_2Al(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -LDH (III) are compared. The luminescent properties are instigating. System (I) show high emission with very small (0.1 at. %)  $Eu^{3+}$  concentration is observed. The  $bca$  intercalation/coordination increases the luminescence intensity of the doped LDH because decreases the -OH groups, luminescence suppressors by multi-phonon process, and increases the  $\pi-\pi^*$  energy transfer processes (system II). The luminescence in the system (III) is less intense than the system (II) but more intense than system (I) and the symmetry is different from the free complex. X-ray excited optical luminescence occurs for all systems with different radiation damage. All the systems have high stability. Finally, the LDH structure acts as a protective environment for the anionic and coordination species. Thus, LDH systems become potential candidates combining the inorganic and organic properties for promising emission materials.

Keywords: LDH, europium, luminescence, XEOL,  $bca$ .

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Representação esquemática da estrutura HDL.....	28
<b>Figura 2</b> - Levantamento bibliográfico para compostos HDLs publicados no período entre 1960-2016 na plataforma <i>SciFinder</i> .....	31
<b>Figura 3</b> - Levantamento bibliográfico para compostos HDLs publicados no período entre 1960-2016 na base de dados <i>Web of Science</i> .....	31
<b>Figura 4</b> – Diagrama de níveis de energia para $\text{Eu}^{3+}$ .....	35
<b>Figura 5</b> - Comparação das estruturas HDLs obtidas, estudadas e caracterizadas.....	41
<b>Figura 6</b> - Síntese de HDLs pelo método de coprecipitação pH constante.....	45
<b>Figura 7</b> - Montagem do sistema.....	46
<b>Figura 8</b> - Síntese de HDLs pelo método direto com pH constante e tentativa de intercalação de ânions orgânicos.....	48
<b>Figura 9</b> - Fluxograma com as etapas experimentais do método indireto (troca iônica).....	49
<b>Figura 10</b> - Fluxograma com as etapas experimentais do método indireto (troca iônica) para a tentativa de intercalação dos complexos aniônicos.....	51
<b>Figura 11</b> - Difratogramas de raios X de HDLs contendo diferentes razões $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Al}^{3+}]$ .....	56
<b>Figura 12</b> - Difratogramas de raios X de HDLs dopados com $\text{Eu}^{3+}$ com diferentes valores de pH.....	57
<b>Figura 13</b> - Espectros de fotoluminescência (PL) das amostras $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -HDL $x = 0,1\%$ em diferentes valores de pH obtidos em temperatura ambiente.....	59
<b>Figura 14</b> - Espectros <i>FTIR</i> das amostras $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -HDL $x = 0,1\%$ em diferentes valores de pH.....	60
<b>Figura 15</b> - Difratogramas de raios X de HDLs com pós-tratamento térmico.....	61
<b>Figura 16</b> - Difratogramas de raios X de HDLs das amostras $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -HDL dopadas com diferentes concentrações de íons európio.....	63
<b>Figura 17</b> - Difratogramas de raios X de HDLs das amostras $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}$ -HDL dopadas com diferentes concentrações de íons európio.....	64
<b>Figura 18</b> - Largura a meia altura ( <i>FWHM = Full width at half maximum</i> ) do pico 003 para as amostras $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{A}$ -HDL (A = $\text{NO}_3^-$ ou $\text{Cl}^-$ ) dopadas com diferentes concentrações de íons európio.....	67
<b>Figura 19</b> - Volume de cela unitária para as amostras $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -HDL e $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}$ -HDL dopadas com diferentes concentrações de íons európio.....	68
<b>Figura 20</b> - Espectros <i>FTIR</i> das amostras $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -HDL dopadas com diferentes concentrações de íons európio.....	71
<b>Figura 21</b> - Espectros <i>FTIR</i> das amostras $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}$ -HDL dopadas com diferentes concentrações de íons európio.....	73



<b>Figura 22</b> - Espectros <i>DRS</i> das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL dopadas com diferentes concentrações de íons európio.....	74
<b>Figura 23</b> - Espectros <i>DRS</i> das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL dopadas com diferentes concentrações de íons európio.....	75
<b>Figura 24</b> - Espectros de excitação: (a) das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL obtidos em temperatura ambiente ( $\lambda_{em} = 615$ nm), (b) ampliação do espectro de excitação na região entre 340 – 500 nm.....	76
<b>Figura 25</b> - Espectros de emissão das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL obtidos em temperatura ambiente ( $\lambda_{exc} = 296$ nm).....	78
<b>Figura 26</b> - Espectros de emissão das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL obtidos em temperatura ambiente ( $\lambda_{exc} = 394$ nm).....	78
<b>Figura 27</b> - Espectros de excitação: (a) das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL obtidos à temperatura ambiente ( $\lambda_{em} = 615$ nm), (b) ampliação da região do espectro de excitação entre 340 – 500 nm.....	79
<b>Figura 28</b> - Espectros de emissão das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL obtidos à temperatura ambiente ( $\lambda_{exc} = 294$ nm).....	80
<b>Figura 29</b> - Espectros de emissão das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL obtidos à temperatura ambiente ( $\lambda_{exc} = 394$ nm).....	80
<b>Figura 30</b> - Espectro PL (baixa temperatura, ~77K) das amostras, (a) $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e (b) $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL $x = 5,0\%$ na região entre 576 – 582 nm.....	82
<b>Figura 31</b> - Espectro PL (baixa temperatura, ~77K) da amostra $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL $x = 0,1\%$ $\lambda_{exc} = 296$ nm.....	83
<b>Figura 32</b> – (a) Curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL com diferentes concentrações de íon $Eu^{3+}$ , (b) Tempo de vida de emissão calculados pela regressão linear das curvas.....	85
<b>Figura 33</b> - (a) Curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL com diferentes concentrações de íon $Eu^{3+}$ , (b) Tempo de vida de emissão calculados pela regressão linear das curvas.....	86
<b>Figura 34</b> - Esquema da supressão da luminescência por mecanismo multi-fônon.....	88
<b>Figura 35</b> - Diagrama de coordenadas de cor CIE para as amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL com diferentes concentrações de íon $Eu^{3+}$ .....	89
<b>Figura 36</b> - Diagrama de coordenadas de cor CIE para as amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL com diferentes concentrações de íon $Eu^{3+}$ .....	90
<b>Figura 37</b> - Espectros XEOL das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL obtidos à temperatura ambiente.....	91
<b>Figura 38</b> - Espectros XEOL das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL obtidos à temperatura ambiente.....	91
<b>Figura 39</b> - Esquema das estruturas HDLs para as amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL obtidas com diferentes concentrações de íon $Eu^{3+}$ pelo método de coprecipitação (pH constante): (a) 0,1% de dopante; (b) 1 ou 5 ou 10% de dopante com a proposta de $OH^-$ como ânion cointercalado e (c) 1 ou 5 ou 10% de dopante com a proposta de complexo aniônico ( $Eu^{3+}-NO_3^-$ ) intercalado no domínio interlamelar, ressaltando que essa proposta foi descartada.....	93

<b>Figura 40</b> - Esquema das estruturas HDLs para as amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl^-$ -HDL obtidas com diferentes concentrações de íon $Eu^{3+}$ pelo método de coprecipitação (pH constante).....	93
<b>Figura 41</b> - Ligantes escolhidos para a tentativa de intercalação nos compostos HDLs.....	94
<b>Figura 42</b> - Difratoformas das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL, $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta$ -HDL e $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL $x = 0,1\%$ obtidas pelo método direto e razão $[ligante/Al^{3+}] = 4$ .....	95
<b>Figura 43</b> - Difratoformas das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL, $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta$ -HDL e $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL $x = 0,1\%$ obtidas pelo método direto e razão $[ligante/Al^{3+}] = 7$ .....	96
<b>Figura 44</b> - Difratoformas das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL, $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta$ -HDL e $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL $x = 0,1\%$ obtidas pelo método direto e razão $[ligante/Al^{3+}] = 10$ .....	97
<b>Figura 45</b> . Difratoformas de raios X dos HDLs das amostras $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL obtidas pelo método indireto.....	99
<b>Figura 46</b> - Esquema para elucidação da intercalação do ânion bca nas amostras (a) $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL $x = 0,1\%$ e (b) $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL $x = 5\%$ obtidos pelo método indireto.....	101
<b>Figura 47</b> - Difratoforma de raios X do HDL da amostra $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL $x = 0,1\%$ e obtida pelo método indireto.....	102
<b>Figura 48</b> - Esquema para elucidação da intercalação do ânion bpdc na amostra $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL $x = 0,1\%$ obtida pelo método indireto. <b>Fonte:</b> próprio autor.....	104
<b>Figura 49</b> - Difratoformas de raios X dos HDLs das amostras $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta$ -HDL obtidas pelo método indireto (troca iônica).....	105
<b>Figura 50</b> - Esquema para elucidação da intercalação do ânion tta nas amostras (a) $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL $x = 0,1\%$ e (b) $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL $x = 5\%$ obtidos pelo método indireto.....	107
<b>Figura 51</b> - Difratoformas de raios X dos HDLs das amostras $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL obtidas pelo método indireto.....	108
<b>Figura 52</b> . Difratoformas de raios X dos HDLs das amostras $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL obtidas pelo método indireto (troca iônica) e tratamento térmico no reator.....	109
<b>Figura 53</b> - Difratoformas de raios X dos HDLs das amostras (a) $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta$ -HDL obtidas pelo método indireto (troca iônica) e tratamento térmico no reator, (b) ampliação da reação entre 2-25 2θ/graus para a amostra com tratamento no reator e o ligante tta.....	110
<b>Figura 54</b> - Modos de coordenação para o ânion carboxilato.....	113
<b>Figura 55</b> - Espectros <i>FTIR</i> das amostras (a) $Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -HDL, (b) $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL $x = 0,1\%$ , (c) $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL $x = 0,1\%$ , (d) $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL $x = 5,0\%$ e (e) $NH_4(bca)$ .....	113
<b>Figura 56</b> - Espectros <i>FTIR</i> das amostras (a) $Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -HDL, (b) $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL $x = 0,1\%$ , (c) $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bpdc$ -HDL $x = 0,1\%$ , (d) $NH_4(bpdc)$ .....	115
<b>Figura 57</b> - Espectros <i>FTIR</i> das amostras (a) $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL $x = 0,1\%$ , (b) $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta$ -HDL $x = 0,1\%$ , (c) $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta$ -HDL $x = 0,1\%$ com tratamento térmico no reator e (d) $NH_4(tta)$ .....	117

- Figura 58** - Espectros *FTIR* das amostras (a)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$ , (b)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL  $x = 0,1\%$  e (c)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL  $x = 0,1\%$  com tratamento térmico no reator..... 118
- Figura 59** - Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 615$  nm) obtidos à baixa temperatura ( $\sim 77$  K) das amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL  $x = 0,1\%$ ..... 119
- Figura 60** - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 296$  nm) e ( $\lambda_{exc} = 394$  nm) obtidos à baixa temperatura ( $\sim 77$  K) das amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL  $x = 0,1\%$ ..... 121
- Figura 61** - Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 615/621$  nm) obtidos à baixa temperatura ( $\sim 77$  K) das amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bpdc$ -HDL  $x = 0,1\%$ ..... 122
- Figura 62** - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 296$  nm) obtidos à baixa temperatura ( $\sim 77$  K) das amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bpdc$ -HDL  $x = 0,1\%$ ..... 123
- Figura 63.** Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 394$  nm) obtidos à baixa temperatura ( $\sim 77$  K) das amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bpdc$ -HDL  $x = 0,1\%$ ..... 123
- Figura 64** - Espectros de excitação obtidos à temperatura ambiente das amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta$ -HDL  $x = 0,1$ ..... 124
- Figura 65** - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 296$  nm) e ( $\lambda_{exc} = 394$  nm) obtidos à temperatura ambiente das amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta$ -HDL  $x = 0,1\%$ ..... 125
- Figura 66** - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 296$  nm) e ( $\lambda_{exc} = 394$  nm) obtidos à temperatura ambiente das amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta$ -HDL  $x = 0,1\%$  com tratamento térmico no reator..... 125
- Figura 67** - Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 615$  nm) obtidos a temperatura ambiente das amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL  $x = 0,1\%$ ..... 127
- Figura 68** - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 296$  nm) e ( $\lambda_{exc} = 394$  nm) obtidos à temperatura ambiente das amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL  $x = 0,1\%$ ..... 127
- Figura 69** - (a) Curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente das amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]A$ -HDL  $x = 0,1\%$  e A = bca, bpdc, tta e acac. (b) Tempo de vida de emissão calculados pela regressão linear das curvas..... 128
- Figura 70** - Diagrama (Jablonski) ilustrativo do efeito antena na amostra  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL  $x = 0,1\%$ ..... 132
- Figura 71** - Diagrama de coordenadas de cor CIE para as amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]A$ -HDL  $x = 0,1\%$  e A = bca, bpdc, tta e acac..... 133
- Figura 72** - Espectros *XEOL* das amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$ ,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL  $x = 0,1\%$ ,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bpdc$ -HDL  $x = 0,1\%$ ,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL  $x = 0,1\%$ ..... 134
- Figura 73** - Difratoogramas das amostras JCPDS-PDF n°48-1024,  $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -HDL,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$ ,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL  $x = 0,1\%$ ,  $[Zn_2Al(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL e Hbca..... 137
- Figura 74** - Esquema para elucidação da intercalação do complexo aniônico na matriz HDL. 138
- Figura 75.** Esquema proposto para os três sistemas obtidos envolvendo o ânion bca..... 138

**Figura 76** - Espectros *FTIR* das amostras (a)  $Zn_2Al(OH)_6NO_3$ -HDL, (b)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$ , (c)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL, (d)  $[Zn_2Al(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL, (e)  $NH_4[Eu(bca)_4]$  e (f)  $[NH_4(bca)]$ ..... 140

**Figura 77** - Fotomicrografias para as amostras (a)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$ , (b)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL  $x = 0,1\%$  e (c)  $[Zn_2Al(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL..... 141

**Figura 78** - Espectros de excitação com  $\lambda_{em} = 615$  nm obtidos à baixa temperatura  $\sim 77K$  das amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$ ,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $[Zn_2Al(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL..... 142

**Figura 79** - Espectros de emissão com  $\lambda_{exc} = 296$  nm obtidos à baixa temperatura  $\sim 77K$  das amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL e  $NH_4[Eu(bca)_4]$ ..... 143

**Figura 80** - Estrutura proposta do complexo  $NH_4[Eu(bca)_4]$  com o grupo pontual  $D_4$ ..... 144

**Figura 81** - Curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente das amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL e  $NH_4[Eu(bca)_4]$ , (b) Tempo de vida de emissão calculados pela regressão linear das curvas... 146

**Figura 82** - Diagrama de coordenadas de cor *CIE* para as amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL e  $NH_4[Eu(bca)_4]$ ..... 148

**Figura 83** - Espectros *XEOL* para as amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL e  $NH_4[Eu(bca)_4]$ ..... 149

**Figura 84** - Curva de dano por radiação (excitação por raios X de Cu, 298 K) das amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL e  $NH_4[Eu(bca)_4]$ ..... 150

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Combinações de cátions divalentes com cátions trivalentes que produziram HDLs....	32
<b>Tabela 2.</b> Reagentes utilizados na síntese dos compostos HDLs.....	43
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros cristalográficos <b>a</b> e <b>c</b> , espaçamento basal e espaçamento interlamelar das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL $x = 0,1\%$ obtidas em valores de pH diferentes.....	58
<b>Tabela 4</b> - Atribuições das principais bandas observadas nos espectros FTIR das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL $x = 0,1\%$ em diferentes valores de pH.....	60
<b>Tabela 5</b> - Condições experimentais estabelecidas para a obtenção das amostras $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -HDL, $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL, $[Zn_2Al(OH)_6]Cl$ -HDL e $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL.....	61
<b>Tabela 6</b> - Parâmetros cristalográficos <b>a</b> e <b>c</b> , espaçamento basal e espaçamento interlamelar das amostras $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -HDL, $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL, $[Zn_2Al(OH)_6]Cl$ -HDL e $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL.....	66
<b>Tabela 7</b> - Atribuições das principais bandas observadas nos espectros FTIR das amostras $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -HDL e $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL.....	71
<b>Tabela 8</b> - Atribuições das principais bandas observadas nos espectros FTIR das amostras $[Zn_2Al(OH)_6]Cl$ -HDL e $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL.....	74
<b>Tabela 9</b> - Valores dos parâmetros $\eta$ , $A_{rad}$ , $A_{nrad}$ e $A_{total}$ para as amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL $x = 0,1$ até 10% em mol.....	87
<b>Tabela 10</b> - Parâmetros cristalográficos <b>a</b> e <b>c</b> , espaçamento basal, espaçamento interlamelar e FWHM das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL, $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta$ -HDL e $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL $x = 0,1\%$ obtidas pelo método direto e razão [ligante/ $Al^{3+}$ ] = 4.....	96
<b>Tabela 11</b> - Parâmetros cristalográficos <b>a</b> e <b>c</b> , espaçamento basal e espaçamento interlamelar das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL obtidas pelo método indireto (troca iônica).....	100
<b>Tabela 12</b> - Parâmetros cristalográficos <b>a</b> e <b>c</b> , espaçamento basal e espaçamento interlamelar da amostra $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL $x = 0,1\%$ e $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bpdc$ -HDL $x = 0,1\%$ .....	103
<b>Tabela 13</b> - Parâmetros cristalográficos <b>a</b> e <b>c</b> , espaçamento basal e espaçamento interlamelar das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta/NO_3$ -HDL.....	106
<b>Tabela 14</b> - Parâmetros cristalográficos <b>a</b> e <b>c</b> , espaçamento basal e espaçamento interlamelar das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac/NO_3$ -HDL.....	108
<b>Tabela 15</b> - Valores dos potenciais Zeta das amostras $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]A$ -HDL onde A = acac, tta, bca ou bpdc $x = 0,1\%$ .....	111
<b>Tabela 16</b> - Atribuições das bandas observadas para os espectros FTIR das amostras (a) $Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -HDL, (b) $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL $x = 0,1\%$ , (c) $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL $x = 0,1\%$ , (d) $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL $x = 5\%$ e (e) $NH_4(bca)$ .....	114
<b>Tabela 17</b> - Atribuições das bandas observadas para os espectros FTIR das amostras (a) $Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -HDL, (b) $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL $x = 0,1\%$ , (c) $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bpdc$ -HDL $x = 0,1\%$ e (d) $NH_4(bpdc)$ .....	115

**Tabela 18.** Atribuições das bandas observadas para os espectros *FTIR* das amostras (a)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL, (b)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6tta$ -HDL, (c)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6tta$ -HDL com tratamento térmico no reator, (d)  $NH_4tta$ , (e)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6acac$ -HDL e (f)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6acac$ -HDL com tratamento térmico no reator com  $x = 0,1\%$ .....118

**Tabela 19** - Valores dos parâmetros  $\eta$ ,  $A_{rad}$ ,  $A_{nrad}$  e  $A_{total}$  para as amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6A$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $A = bca, bpdc, tta$  e  $acac$ .....130

**Tabela 20.** Parâmetros de rede para as amostras  $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -HDL,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$ ,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $[Zn_2Al(OH)_6]Eu(bca)_4$ -HDL.....137

**Tabela 21** - Atribuições das bandas observadas para os espectros *FTIR* das amostras (a)  $Zn_2Al(OH)_6NO_3$ -HDL, (b)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$ , (c)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL, (d)  $[Zn_2Al(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL, (e)  $NH_4[Eu(bca)_4]$  e (f)  $[NH_4(bca)]$ .....140

**Tabela 22** - Valores dos parâmetros  $\eta$ ,  $A_{rad}$ ,  $A_{nrad}$  e  $A_{total}$  para as  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL,  $Zn_2Al(OH)_6[Eu(bca)_4]$ -HDL e  $NH_4[Eu(bca)_4]$ .....147

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

acac – acetilacetona.

bca – 4-ácido-bifenilcarboxílico.

bpdc – 4,4-ácido-bifenildicarboxílico.

*DRS* – Espectroscopia de Reflectância Difusa.

*FTIR* – Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do infravermelho.

HDL – Hidróxido Duplo Lamelar.

HDLs – Hidróxidos Duplos Lamelares.

$\text{Ln}^{3+}$  - íons lantanídeos.

*PL* – Espectroscopia de Fotoluminescência com excitação UV.

*SEM* – Microscopia Eletrônica de Varredura.

tta – 2-tenoiltrifluoroacetona.

*XEOL* – Espectroscopia de Luminescência com excitação por raios X.

*XRD* – Difração de raios X.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	26
1.1	Compostos lamelares: breve histórico e definições	27
1.2	Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs)	29
1.3	Hidróxidos Duplos Lamelares Luminescentes	33
1.4	Breve histórico da luminescência em sistemas bidimensionais e a busca de materiais promissores no século XXI	37
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b>	39
2.1	Objetivos específicos	40
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTAL</b>	42
3.1	Escolha do método experimental	43
3.2	Obtenção pelo método direto	47
3.3	Método Indireto por Troca Iônica	48
3.4	Síntese do complexo aniônico [Eu(bca) <sub>4</sub> ]NH <sub>4</sub>	50
3.5	Intercalação do complexo aniônico	50
3.6	Caracterizações	51
3.6.1	Difração de raios X – <i>XRD</i>	51
3.6.2	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier – <i>FTIR</i>	52
3.6.3	Espectroscopia de reflectância difusa – <i>DRS</i>	52
3.6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura – <i>SEM</i>	52
3.6.5	Potencial Zeta	52
3.6.6	Espectroscopia e cinética de fotoluminescência – <i>PL</i>	52
3.6.7	Espectroscopia de Luminescência com excitação por Raios X – <i>XEOL</i>	53
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	54
4.1	Estudo e escolha da razão [M(II)/M(III)]	55
4.2	Estudo e escolha do pH final da síntese	57
4.3	Estudo de pós-tratamentos	61
4.4	Difração de raios X – <i>XRD</i>	62
4.5	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho – <i>FTIR</i>	70
4.6	Espectroscopia de reflectância difusa – <i>DRS</i>	74
4.7	Espectroscopia de fotoluminescência – <i>PL</i>	76
4.8	Tempos de vida de estado excitado, coordenadas de cor e eficiências quântica	83
4.9	Espectroscopia de Luminescência com excitação por Raios X – <i>XEOL</i>	90
4.10	Considerações parciais da parte 4A	92
4.11	Tentativa de obtenção pelo método direto	95
4.12	Troca iônica - Difração de raios X – <i>XRD</i>	98
4.13	Potencial Zeta	111
4.14	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho – <i>FTIR</i>	112
4.15	Espectroscopia de fotoluminescência – <i>PL</i>	119
4.16	Tempos de vida de estado excitado, coordenadas de cor e eficiências quântica	128



4.17	Espectroscopia de Luminescência com excitação por raios X – <i>XEOL</i> .....	133
4.18	Considerações parciais da parte 4B.....	134
4.19	Difração de raios X – <i>XRD</i> .....	136
4.20	Espectroscopia Vibracional de absorção na região do infravermelho – FTIR.....	139
4.21	Microscopia Eletrônica de Varredura – <i>SEM</i> .....	141
4.22	Potencial Zeta.....	142
4.23	Espectroscopia de fotoluminescência – <i>PL</i> .....	142
4.24	Tempos de vida de estado excitado, coordenadas de cor e eficiência quântica.....	145
4.25	Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X ( <i>XEOL</i> )...	148
4.26	Dano por radiação.....	149
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	151
6	<b>PERSPECTIVAS</b> .....	153
	<b>REFERENCIAS</b> .....	154
	<b>APÊNDICES</b> .....	162

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Compostos lamelares: breve histórico e definições.

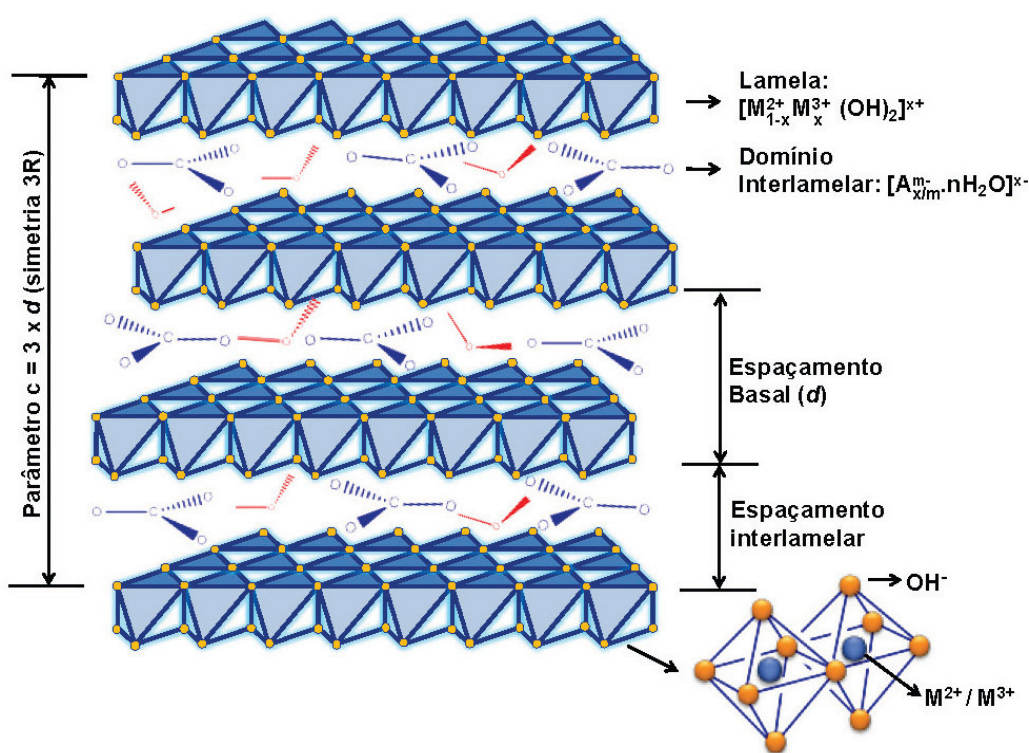
A química de intercalação é conhecida desde o século XIX. O primeiro relato de tentativa de intercalação foi em 1841, feita por Schaufaüt, que realizou a intercalação de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) na estrutura do grafite\*. Hoje, a Química de hospede-hospedeiro, denominação utilizada para designar esses sistemas estabelece que a intercalação pode alterar significativamente as propriedades físico-químicas, mecânicas, magnéticas, catalíticas, eletrônicas e ópticas dos retículos hospedeiros. Com relação à natureza e a dimensionalidade de poros de uma estrutura hospedeira podemos ter duas possibilidades. No primeiro caso, há uma estrutura hospedeira que contém poros rígidos e delimitados por uma estrutura tridimensional. Dessa forma, a espécie convidada deve-se adequar ao poro da matriz hospedeira, por exemplo, as zeólitas convencionais<sup>1-2</sup> que são consideradas peneiras moleculares. No outro caso, a matriz hospedeira contém poros moduláveis delimitados por uma estrutura bidimensional, assim a matriz hospedeira pode-se ajustar com relação à espécie convidada, por exemplo, os compostos lamelares que podem apresentar lamelas eletricamente neutras como a grafite. A região interlamelar está vazia e as lamelas estão mantidas por forças intermoleculares fracas. Já nos compostos lamelares que possuem carga fixa nas lamelas, que pode ser positiva (Hidróxidos Duplos Lamelares)<sup>3</sup> ou negativa (argilominerais catiônicos)<sup>4</sup>, a eletroneutralidade é mantida por contraíons e também o espaço interlamelar é mantido por ligações de hidrogênio devido a presença de água no espaço interlamelar.

Um composto lamelar é sólido, bidimensional, onde os átomos são mantidos por ligação covalente. Os átomos formam camadas, ou seja, lamelas que são mantidas por forças intermoleculares. Como as ligações entre os átomos são mais fortes comparadas às forças intermoleculares que mantêm as lamelas, tais estruturas permitem a inserção de íons, átomos ou moléculas, entre as lamelas. A inserção de espécies químicas entre as lamelas é denominada de intercalação. Um composto lamelar possui padrão de difração de raios X bem definido e característico de estrutura em camadas.

Um exemplo de composto lamelar é a brucita<sup>5</sup>. As lamelas são formadas

\* Referencia: Schafhautl, C. *Journal fur Praktische Chemie*, v. 21, 1929.

por cátions  $Mg^{2+}$  (magnésio) e ânions  $OH^-$  (hidroxila). No centro dos octaedros estão os cátions divalentes e nos vértices estão os ânions  $OH^-$ . Os octaedros compartilham as arestas formando as lamelas ou camadas da estrutura bidimensional. A fórmula mínima da brucita é  $Mg(OH)_2$  e as lamelas são mantidas por ligações de hidrogênio. Se substituirmos um cátion divalente por um cátion trivalente sem mudar a estrutura da brucita, uma carga residual positiva deverá ser compensada para a estrutura atingir a eletroneutralidade. Portanto, na região entre duas lamelas, denominada como domínio interlamelar será necessário à intercalação de ânions. Assim, nessa estrutura a estabilização das lamelas ocorrerá por ligações de hidrogênio e atrações eletrostáticas entre as lamelas positivas e os ânions contidos no domínio interlamelar. Essa estrutura é característica de compostos tipo hidrotalcita, ou seja, argilas aniônicas. Os compostos HDLs (Hidróxidos Duplos Lamelares) derivam da estrutura brucita<sup>6</sup> (Figura 1) e são considerados argilas aniônicas sintéticas, pois são obtidas em laboratórios.



**Figura 1** - Representação esquemática da estrutura HDL.  
**Fonte:** Cunha et al.<sup>7</sup>

## 1.2 Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs).

Hidróxidos duplos lamelares, como já apresentados, também conhecidos como compostos tipo hidrotalcita ou como argilas aniônicas, apresentam estruturas bidimensionais organizadas e poros moduláveis como os argilominerais. Esses materiais são capazes de incorporar espécies negativas na região interlamelar de modo a neutralizar as cargas positivas das lamelas<sup>8-9</sup> tornando-os adequados para a intercalação de uma grande variedade de moléculas e biomoléculas com específicas propriedades físico-químicas, tais como catalisador, materiais ópticos, materiais magnéticos, marcadores biológicos e outros campos<sup>10-11</sup>. Os HDLs possuem ocorrência natural e também podem ser sintetizados em laboratórios por rotas simples e de baixo custo, que permitem o isolamento de sólidos de altas purezas<sup>12</sup>. Os HDLs apresentam fórmula geral  $[M^{2+(1-x)}M'^{3+x}(OH)_2](A^{n-})_{x/n}.zH_2O$  (M, M' = íons metálicos e  $A^{n-}$  = ânion interlamelar). Alguns autores utilizam notações diferentes como M(II)/M(III)-X ou M(II)-M(III)-X (X é o ânion intercalado), mas essas notações não representam completamente a composição química.

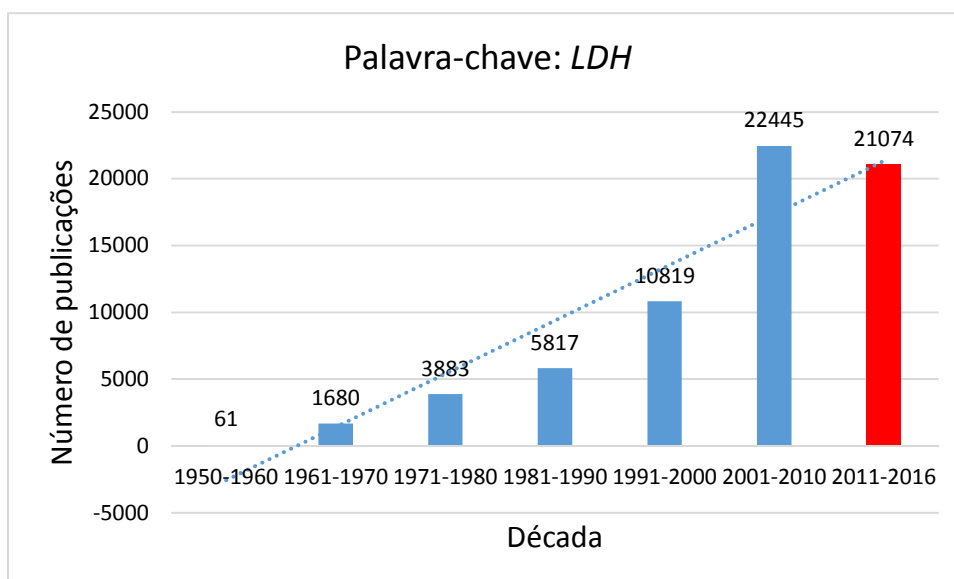
Uma pergunta que pode ser feita é por que estudar tais compostos? Na Figura 2 há um gráfico ilustrando o número de publicações com a palavra-chave “LDH, Layered Double Hydroxides” tradução para língua portuguesa como “Hidróxidos Duplos Lamelares”. O presente levantamento foi realizado na plataforma *Scifinder*, disponível em <https://scifinder.cas.org><sup>13</sup> no período de 1960 – 2016. Na Figura 3, o mesmo levantamento bibliográfico foi realizado, porém na base de dados *Web of Science*, disponível em <https://www.webofknowledge.com><sup>14</sup>.

Como se pode observar há um aumento significativo no número de publicações desses compostos a partir da década de 60 até os dias atuais. Esses materiais podem oferecer um sinergismo entre as contrapartes inorgânica e orgânica melhorando as propriedades para aplicações gerais e específicas, como por exemplo, catálise, aplicações biológicas, ou como retardante de chama, entre outros<sup>15-18</sup>. Nas décadas de 60 e 70 retomou-se o interesse na intercalação porque verificou-se que ocorria mudanças e variações nas propriedades da matriz precursora. Nos anos 90, artigos de revisão trazem todos os estudos elencados e realizados, até então, na área de compostos lamelares

tipo HDL. No Brasil, VALIM, J. e colaboradores (1998)<sup>19</sup>, publicaram um artigo de revisão na revista Química Nova colaborando com a ampliação dos estudos destes compostos nos diferentes programas de pós-graduação do país na área de Química.

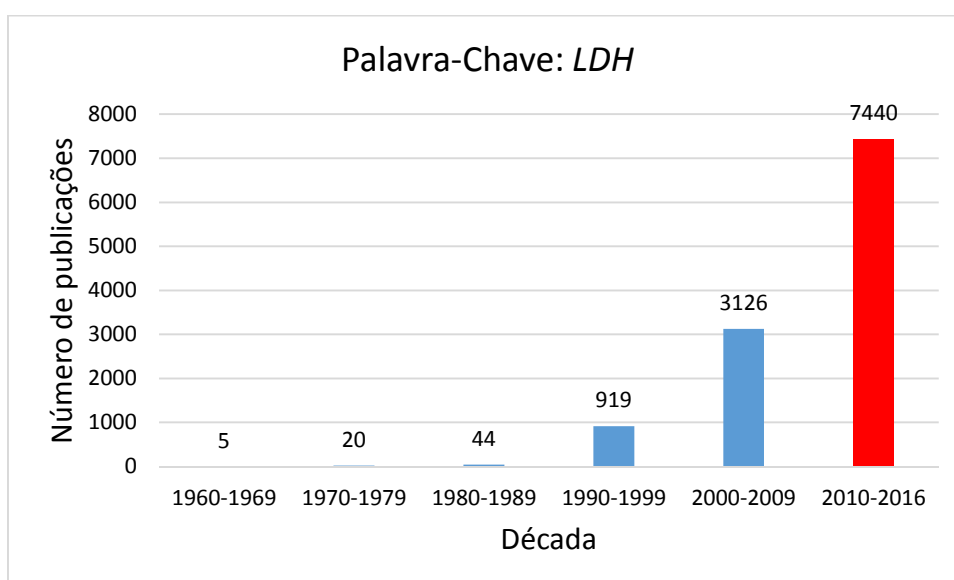
Na literatura científica mundial, os artigos de revisão mais atuais são dos autores Theiss, F. L. et al (2016)<sup>20</sup> que traz uma excelente revisão dos HDLs obtidos pelo método de coprecipitação utilizando diferentes íons metálicos tais como  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , entre outros, assim como a intercalação de alguns ânions nos domínios interlamelares na estrutura desses compostos e Tian, R. et al. (2015)<sup>21</sup> que reportam as propriedades e características de vários compostos HDLs e também HDLs luminescentes dopados com íons lantanídeos,  $Ln^{3+}$ . O artigo corrobora com os diferentes métodos de obtenção para a preparação das amostras, moléculas orgânicas com as quais já foram realizadas as tentativas de intercalação, dados espectroscópicos sobre *FTIR* e *PL* e também medidas de *XRD*. O ponto mais interessante é a discussão e viabilidade desses compostos em potenciais aplicações práticas.

O artigo de revisão de Palmer, J. et al (2009)<sup>22</sup> aprofunda sobre estudos específicos na troca iônica de ânions no domínio interlamelar dos compostos tipo HDL e também como eliminar a presença de impurezas como o íon  $CO_3^{2-}$ . Já, Binnemans, K. (2009)<sup>23</sup> publicou um artigo de revisão sobre materiais híbridos luminescentes e uma das matrizes discutidas são os HDLs dopados com pequena concentração de íons lantanídeos,  $Ln^{3+}$ .



**Figura 2** - Levantamento bibliográfico para compostos HDLs publicados no período entre 1960-2016 na plataforma *SciFinder*<sup>13</sup>.

**Fonte:** Próprio autor.



**Figura 3** - Levantamento bibliográfico para compostos HDLs publicados no período entre 1960-2016 na base de dados *Web of Science*<sup>14</sup>.

**Fonte:** Próprio autor.

Observação: A última coluna está em vermelho para indicar que a presente década ainda está em andamento.

Para formar um composto Hidróxido Duplo Lamelar é necessário estar atento há alguns tópicos entre eles a escolha dos cátions divalente e trivalente e também do ânion que irá estabilizar as lamelas.

Na literatura, há ampla variedade de compostos HDLs com diferentes pares de íons metálicos<sup>24-26</sup> (Tabela 1). Porém, compostos mais ordenados e promissores são utilizados como cátions divalentes,  $Mg^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$ , e  $Al^{3+}$  como cátion trivalente. Esses cátions metálicos não sofrem facilmente reações de oxidação-redução e, caso tenham aplicação biológica,  $Zn^{2+}$  pode ser reaproveitado pelo organismo em reações enzimáticas, entretanto,  $Al^{3+}$  é neurotóxico.

Cátions	La <sup>3+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Ni <sup>3+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	In <sup>3+</sup>	V <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup>
Mg <sup>2+</sup>													
Fe <sup>2+</sup>													
Co <sup>2+</sup>													
Ni <sup>2+</sup>													
Cu <sup>2+</sup>													
Zn <sup>2+</sup>													
Ca <sup>2+</sup>													
Sr <sup>2+</sup>													
Be <sup>2+</sup>													
Cd <sup>2+</sup>													
Pb <sup>2+</sup>													
Mn <sup>2+</sup>													

**Tabela 1** - Combinações de cátions divalentes com cátions trivalentes que produziram HDLs.

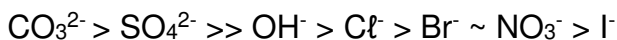
**Fonte:** Adaptação de QU, J. et al.<sup>27</sup> e CREPALDI, L. E. et al.<sup>19</sup>.

**Observação:** as partes pintadas indicam a existência do HDL.

Quanto aos ânions estes podem ser inorgânicos, orgânicos ou inorgânicos-orgânicos. Inicialmente será obtido um HDL precursor que terá na estrutura um ânion inorgânico que será posteriormente substituído por ânions de moléculas orgânicas. A função do ânion simplesmente é estabilizar a carga residual positiva da lamela, ou seja, estabelecer a eletroneutralidade do composto. Assim, a geometria, número de coordenação e carga são fatores



importantíssimos na eficiência da estabilização das lamelas. Considerando esses aspectos e os dados da literatura, os ânions inorgânicos escolhidos para a síntese dos compostos precursores foram os íons nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) que comparados com outros ânions inorgânicos estabilizam com menor eficiência. Ordem decrescente de estabilização dos ânions inorgânicos<sup>19</sup>:



Espera-se, então, que as tentativas de intercalação com os ânions de moléculas orgânicas sejam facilitadas, pois os ânions inorgânicos escolhidos não estabilizam tão bem quanto outros ânions inorgânicos, assim maior troca iônica pode ocorrer no domínio interlamelar.

### 1.3 Hidróxidos Duplos Lamelares Luminescentes.

Para um composto ser um HDL não é uma condição necessária que este seja constituído de apenas dois cátions metálicos. Hidróxidos duplos lamelares são excelentes compostos de intercalação e podem ser empregados na preparação de compostos luminescentes. São fáceis de preparar, estáveis ao ar e seus ânions permutáveis/substituíveis podem ser substituídos por ânions orgânicos ou complexos aniônicos. Além disso, é possível substituir cátions das lamelas por cátions ativadores, ou seja, íons terras raras nas camadas desses hidróxidos duplos lamelares. Dessa forma, a dopagem desses materiais com outros íons metálicos pode melhorar as propriedades físico-químicas do material. A dopagem de íons lantanídeos,  $\text{Ln}^{3+}$ , em materiais sólidos tem recebido grande atenção para aplicações futuras em dispositivos luminescentes práticos.

Vários compostos HDLs contendo íons lantanídeos ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ) tem sido relatado na literatura<sup>28-31</sup>. Citando os estudos mais atuais e também os trabalhos mais relevantes, ZHU, J. et al. 2016<sup>32</sup> relataram a obtenção de  $\text{Zn-Al-NO}_3$  dopados com íons  $\text{Ce}^{3+}$  que foram calcinados entre 450/600 °C para a formação de compósitos de óxidos contendo vários metais e evidenciaram melhoras significativas nas propriedades fotocatalíticas e até propuseram um mecanismo do processo de degradação. VARGAS, D. et al. (2013)<sup>33</sup> estudaram  $\text{Zn-Al-NO}_3$  dopado com pequena concentração de íons  $\text{Dy}^{3+}$  e intercalaram

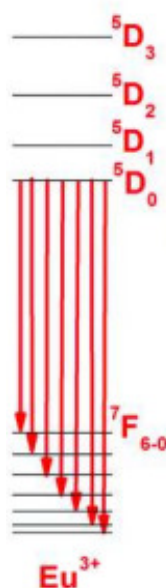
nessas estruturas ânions de moléculas orgânicas contendo grupos sulfato e fosfato. De acordo com os espectros de fotoluminescência obtidos, a emissão na região azul do espectro teve um aumento significativo atribuído a transferência de energia dos ligantes para o íon ativador,  $Dy^{3+}$ .

POSATI, T. et al. (2012)<sup>34</sup> obtiveram Zn-Al- $NO_3$ -HDL dopados com  $Nd^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  ou  $Tb^{3+}$  pelo método de microemulsão obtendo nanopartículas desses materiais que apresentaram boa cristalinidade e luminescência. Os compostos foram posteriormente calcinados para avaliar as mudanças das propriedades estruturais e ópticas que variaram de acordo com o íon lantanídeo presente.

Muito antes dos estudos mais recentes, XU, R. et al. (2009)<sup>35</sup>, utilizaram  $Tb^{3+}$  como dopante para melhorar as propriedades ópticas dos compostos HDLs e relataram que as amostras contendo íon  $Tb^{3+}$  como dopante exibiram forte emissão verde na ausência de qualquer sensibilizador orgânico. Já, KUANG, Y. et al. (2010)<sup>36</sup>, prepararam HDLs dopados com ( $Yb^{3+}$  e  $Gd^{3+}$ ) enquanto que, CHEN, Y. et al. (2010)<sup>37</sup>, estudaram compostos HDLs dopados com íons  $Eu^{3+}$  para a aplicação em diagnósticos médicos e como sondas luminescentes.

Com relação aos domínios interlamelares, a intercalação de espécies orgânicas tem recebido atenção expressiva devido às diversas aplicações possíveis para esses materiais híbridos (orgânico-inorgânico). Como apresentado anteriormente, a dopagem com íons  $Ln^{3+}$  em HDLs foi relatada há um bom tempo atrás, mas a utilização desses materiais HDL: $Ln^{3+}$  intercalados com ânions de moléculas orgânicas para aplicação futura como material luminescente ainda é um tema relativamente novo. Esse tipo de sistema híbrido (orgânico-inorgânico) pode oferecer perspectivas interessantes no desenvolvimento de materiais luminescentes eficientes, ou seja, as propriedades dos compostos HDLs podem ser combinadas com as propriedades da molécula ou íon que poderá ser intercalado, resultando em um híbrido no qual as estabilidades físicas e fotoquímicas, entre outras, podem ser sensivelmente aumentadas em relação ao composto nominalmente puro.

O  $Eu^{3+}$  é amplamente usado como íon ativador em materiais luminescentes<sup>38-39</sup>. O diagrama do  $Eu^{3+}$  está na Figura 4.



**Figura 4** – Diagrama de níveis de energia para  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Fonte:** SHUVAEV, S. et al. Lanthanide complexes with aromatic o-phosphorylated ligands: synthesis, structure elucidation and photophysical properties. *Dalton Transactions*, v. 43, n. 8, p. 3121-3136, 2014<sup>40</sup>.

Para  $\text{Eu}^{3+}$ , as transições do tipo dipolo elétrico entre os orbitais  $4f^n$  são proibidas pela Regra de Laporte porque o valor de  $\Delta l$  deverá ser  $\pm 1$ . Dessa forma, as transições com mesma paridade, nesse caso  $f \rightarrow f$ , não são permitidas. Contudo, o acoplamento spin-orbita e o campo cristalino permite que as transições  $f \rightarrow f$  ocorram por um mecanismo denominado dipolo elétrico forçado, devido a relaxação da regra de Laporte, e assim, ocorrem com baixa intensidade<sup>40</sup>.

A excitação e conseqüentemente emissão pode ser melhorada através da inserção de um sensibilizador (ânion orgânico, por exemplo) que capta e transfere energia para os íons  $\text{Eu}^{3+}$ . A transferência de energia é adequada se existir uma interação entre ambos<sup>38</sup>. Esse fenômeno ficou conhecido como efeito antena<sup>41</sup>. As moléculas orgânicas podem atuar como sensibilizadores, mas quando essas moléculas são expostas a radiação eletromagnética na região do ultravioleta (UV) podem se decompor e por isso são raramente utilizadas em compostos comerciais. A inserção de ânions orgânicos em compostos HDLs poderá permiti-lhes manter suas propriedades ópticas e melhorar sua composição química, estabilidade térmica e fotoquímica porque a estrutura HDL pode fornecer-lhes um ambiente protetor.

Recentemente, um grande número de complexos aniônicos, ânions orgânicos ou inorgânicos foram intercalados por síntese direta, indireta ou outras condições experimentais a fim de torná-los materiais luminescentes<sup>42-46</sup>. A aplicação de sais de complexos de terras raras em materiais ópticos é limitada devido à baixa estabilidade térmica e propriedades mecânicas, no entanto, a incorporação de complexos aniônicos de terras raras em compostos HDLs (inorgânicos) deve minimizar essas desvantagens até certo ponto. Além disso, a complexa estrutura dos compostos HDLs incluindo inúmeras ligações de hidrogênio e outras interações eletrostáticas dentro do espaço interlamelar corrobora com uma dispersão homogênea dos ânions complexos na matriz contribuindo com melhores propriedades luminescentes<sup>42-46</sup>.

Com relação à intercalação de complexos aniônicos de íons  $\text{Ln}^{3+}$  nos compostos HDLs, os primeiros relatos e início de intenso estudo e propagação nos diferentes grupos de pesquisas ao redor do planeta são recentes. No ano de 2005 em diante, observa-se um movimento significativo e crescente, relacionado à tentativa de intercalação de complexos luminescentes nos domínios interlamelares de compostos HDLs.

Li, C. et al. (2004)<sup>43</sup> relataram a intercalação do complexo aniônico,  $[\text{Eu}(\text{edta})]^-$ , porém observaram a cointercalação de ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  visto que o complexo não foi eficiente para compensar a carga residual positiva das lamelas dos compostos tipo hidrotalcita. Sarakha, C. et al. (2005)<sup>44</sup> relataram à tentativa de intercalação dos complexos,  $[\text{Ce}(\text{dipic})_3]^-$ ,  $[\text{Eu}(\text{dipic})_3]^-$  onde  $\text{dipic} = (\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)^{2-}$ , pelo método de troca iônica. Os autores confirmaram a intercalação dos complexos e concluíram que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  também pode ser utilizado como sonda espectroscópica nos compostos HDLs.

Evidenciado que era possível a intercalação dessas espécies, surgiu a necessidade de novos estudos para avaliar esses compostos em diferentes aplicações. Gao, X et al (2014)<sup>45</sup> e (2016)<sup>46</sup> realizaram a intercalação de alguns complexos nos compostos  $\text{Zn}_2\text{Al-NO}_3$  e  $\text{Zn}_2\text{Al-CO}_3$ , respectivamente,  $[\text{Eu}(\text{ta})]^-$  ta = tereftalato e  $[\text{Tb}(\text{edta})]^-$  onde edta = ácido etilenodiamino tetra-acético. Em ambos os casos se observou forte emissão, vermelha para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  e verde para o íon  $\text{Tb}^{3+}$ . De acordo com os pesquisadores, ambas as amostras são ótimas candidatas como emissores de luz.

Os estudos com a intercalação de complexos aniônicos trouxeram uma terceira possibilidade de obtenção para os compostos HDLs. A intercalação de moléculas aniônicas em HDLs dopados com íons  $\text{Ln}^{3+}$ . Portanto, sensibilizador e ativador não estão mais juntos no domínio interlamelar. Agora, ativador está presente nas lamelas enquanto que o sensibilizador está intercalado na estrutura. Atualmente é o caso de maior estudo dos compostos tipo HDL e já possuem um quadro significativo para propostas em possíveis aplicações como: sonda, filmes e marcadores<sup>50-53</sup>.

HDLs comuns, ou seja, sem a dopagem de íons  $\text{Ln}^{3+}$  foram mais estudados e possuem uma gama maior de estudos e propostas para futuras aplicações como corantes, liberação controladas de fármacos, tratamento de água, absorção de  $\text{CO}_2$ , catalisadores, entre outras aplicações<sup>50-53</sup>.

#### **1.4 Breve histórico da luminescência em materiais bidimensionais e a busca de materiais promissores no século XXI.**

Com relação às propriedades luminescentes dos compostos HDLs, um dos primeiros relatos são do ano de 1988. No artigo de revisão de CARRADO, K. e KOSTAPAPAS, A. eles citam inúmeras sínteses de HDLs contendo diferentes cátions metálicos, porém a síntese contendo terras raras não produziu uma estrutura lamelar<sup>54</sup>.

Após esse período estudos diversos tem sido relatado na literatura científica. A inserção de íons lantanídeos em compostos HDLs ganhou atenção especial no presente século. Nos anos atuais (século XXI), o grande interesse está na melhoria das propriedades luminescentes com a utilização de sensibilizadores (ânions de moléculas orgânicas) inseridas nos compostos tipo HDLs dopados com íons lantanídeos para estudar a melhoria e/ou mudanças nas propriedades estruturais e luminescentes.

Binemmans, K. (2009)<sup>23</sup> em seu artigo de revisão traz um amplo estudo para materiais híbridos luminescentes contendo íons  $\text{Ln}^{3+}$  e como compostos de intercalação cita os HDLs. O autor destaca que as propriedades luminescentes e baixa estabilidade térmica/fotoquímica de complexos de íons terras raras podem melhorar com a intercalação dessas espécies na estrutura do composto

HDL. Seus principais exemplos citados são os complexos do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , coordenados aos ligantes edta, nta (ácido nitrilotriacético), bipy (2,2'-bipiridina) a até ânions polioxometalatos como  $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^-$ .

Contudo, todos os artigos publicados sempre trazem estudos isolados, ou seja, apenas reportam HDLs dopados com íons  $\text{Ln}^{3+}$ , ou HDLs intercalados com complexos aniônicos contendo  $\text{Ln}^{3+}$  ou HDLs dopados com  $\text{Ln}^{3+}$  e intercalados com ânions de moléculas orgânicas, mas não trazem e discutem a comparação desses diferentes possíveis sistemas.

Com relação a excitação por raios X, não há estudos dos compostos HDLs contendo íons lantanídeos para nenhum tipo de sistema. Portanto, esse estudo é inédito, e será um dos tópicos investigados nesse trabalho.

Assim, a presente tese de doutorado em Química (ênfase em Química Inorgânica) tem como meta e motivação principal a obtenção, caracterização e estudo das propriedades estruturais e ópticas de compostos HDLs dopados com íon  $\text{Eu}^{3+}$  com a tentativa de intercalação de ânions de moléculas orgânicas e/ou complexos aniônicos de íon  $\text{Eu}^{3+}$  nos domínios interlamelares e comparar os três sistemas para avaliar as melhores propriedades estruturais e ópticas.

## **2 OBJETIVO**

Esta tese consiste no estudo de três sistemas HDLs:  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]A$ -HDL ( $A = NO_3^-$  ou  $Cl^-$ ),  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]A$ -HDL ( $A = acac$  (acetilacetato),  $tta$  (2-tenoiltrifluoroacetona),  $bca$  (4-ácido bifenilcarboxílico) ou  $bcpd$  (4,4-ácido bifenildicarboxílico)) e  $[Zn_2Al(OH)_6]C$ -LDH ( $C = [Eu(bca)_4]^-$ ), utilizando as técnicas: difração de raios X (*XRD*), espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (*FTIR*), espectroscopia de reflectância difusa (*DRS*), microscopia eletrônica de varredura (*SEM*), potencial Zeta, espectroscopia de fotoluminescência (*PL*) e espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (*XEOL*).

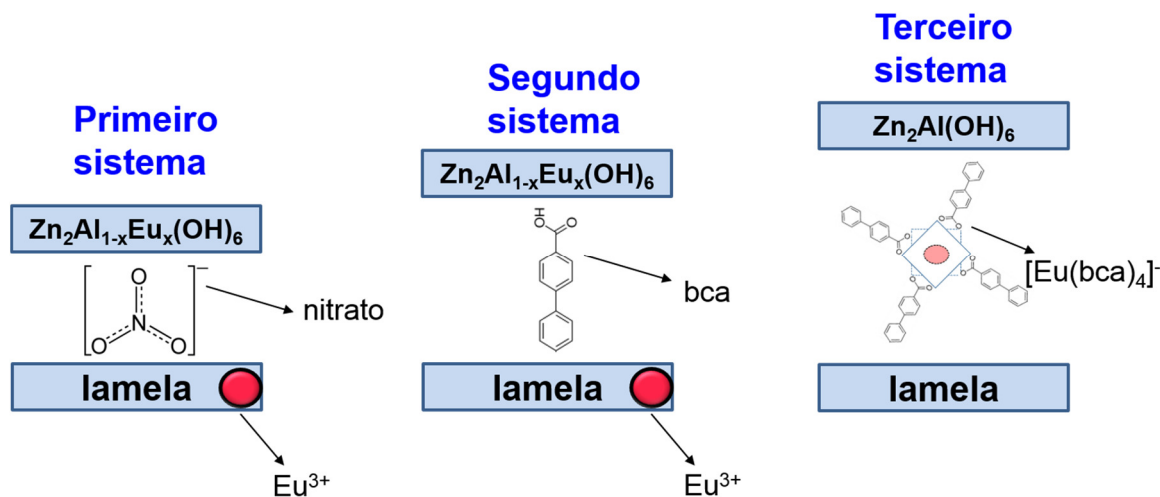
## 2.1 Objetivos específicos.

Com relação aos objetivos específicos, espera-se:

- ✓ Determinar as melhores condições experimentais (razão entre metais, pH, quantidade de ligante, método experimental) para obtenção dos Hidróxidos Duplos Lamelares desse trabalho;
- ✓ Obter, caracterizar e estudar as propriedades estruturais e ópticas dos compostos dopados com íon  $Eu^{3+}$   $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl^-$ -HDL hidratados ( $x = 0,1 / 1,0 / 5,0 / 10\%$ );
- ✓ Obter, caracterizar e estudar as propriedades estruturais e ópticas dos compostos HDLs dopados com íon  $Eu^{3+}$  e intercalados com ânions de moléculas orgânicas;
- ✓ Obter, caracterizar e estudar as propriedades estruturais e ópticas dos compostos HDLs intercalados com complexos aniônicos contendo íon  $Eu^{3+}$ ;

Na Figura 5, há um esquema dos três sistemas HDLs sintetizados para estudos das propriedades estruturais e ópticas.





**Figura 5** - Comparação das estruturas HDLs obtidas, estudadas e caracterizadas.  
**Fonte:** próprio autor.

No primeiro sistema, o íon  $Eu^{3+}$  (dopante) está presente nas lamelas e ânions inorgânicos (nitrato ou cloreto) estão intercalados no domínio interlamelar. No segundo sistema, o íon  $Eu^{3+}$  (dopante) também está presente nas lamelas, porém ânions orgânicos estão presentes no domínio interlamelar (acac ou tta ou bca ou bpdc). Finalmente, no último sistema, as lamelas não estão dopadas e o íon  $Eu^{3+}$  e ânion orgânico estão intercalados nos compostos HDLs como complexo aniônico. Dessa forma, será possível comparar a eficiência dos parâmetros de luminescência desses compostos, pois na situação I, os compostos apenas contêm íons ativadores ( $Eu^{3+}$ ); na situação II é inserido no espaço interlamelar um ânion orgânico que poderá atuar como sensibilizador, ou seja, absorver e transferir energia aos íons ativadores (nesse caso, o íon ativador está nas camadas de hidróxidos duplos lamelares e o ânion orgânico nos espaços interlamelares). E no sistema III, onde ambos (ativador e sensibilizador) estão inseridos no domínio interlamelar dos compostos HDLs.

# 3 EXPERIMENTAL

Para melhor apresentação, as partes experimental e de resultados desta tese estão divididas em três seções. Para facilitar o entendimento, recomenda-se a leitura da parte experimental A e depois a leitura dos resultados da parte A; em seguida, a leitura da parte experimental B e dos resultados da parte B e, finalmente a leitura da parte experimental e dos resultados da parte C. As páginas serão indicadas durante a leitura.

## PARTE EXPERIMENTAL – A.

### 3.1 Escolha do método experimental.

O método de obtenção desses compostos pode ser direto<sup>55-56</sup> ou indireto<sup>57-58</sup>. Como método direto o mais utilizado é o método de coprecipitação com pH constante. A coprecipitação também pode ocorrer em pH variável (pH crescente ou pH decrescente). Entre outros métodos diretos pode-se citar a síntese hidrotérmica<sup>59-60</sup> ou com uréia<sup>61</sup>. Nesse trabalho optou-se pelo método de coprecipitação com pH constante. Os materiais utilizados para todas as sínteses estão discriminados na Tabela 2.

Reagente	Fórmula	Massa molar (g·mol <sup>-1</sup> )	Origem	Pureza
Nitrato de zinco hidratado	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	297,49	Synth®	96%
Nitrato de alumínio hidratado	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	375,13	Synth®	98%
Cloreto de alumínio hidratado	AlCl <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	241,43	Synth®	99%
Cloreto de zinco hidratado	ZnCl <sub>2</sub>	136,30	Vetec®	97%
Óxido de európio	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	351,92	Aldrich®	99%
Hidróxido de sódio	NaOH	40,00	Synth®	99%
Ligante acac	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	100,12	Vetec®	99,5%
Ligante tta	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> F <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	222,18	Aldrich®	98%
Ligante bca	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	198,21	Aldrich®	95%
Ligante bpdc	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	242,23	Aldrich®	97%
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	Quemis®	99,3%

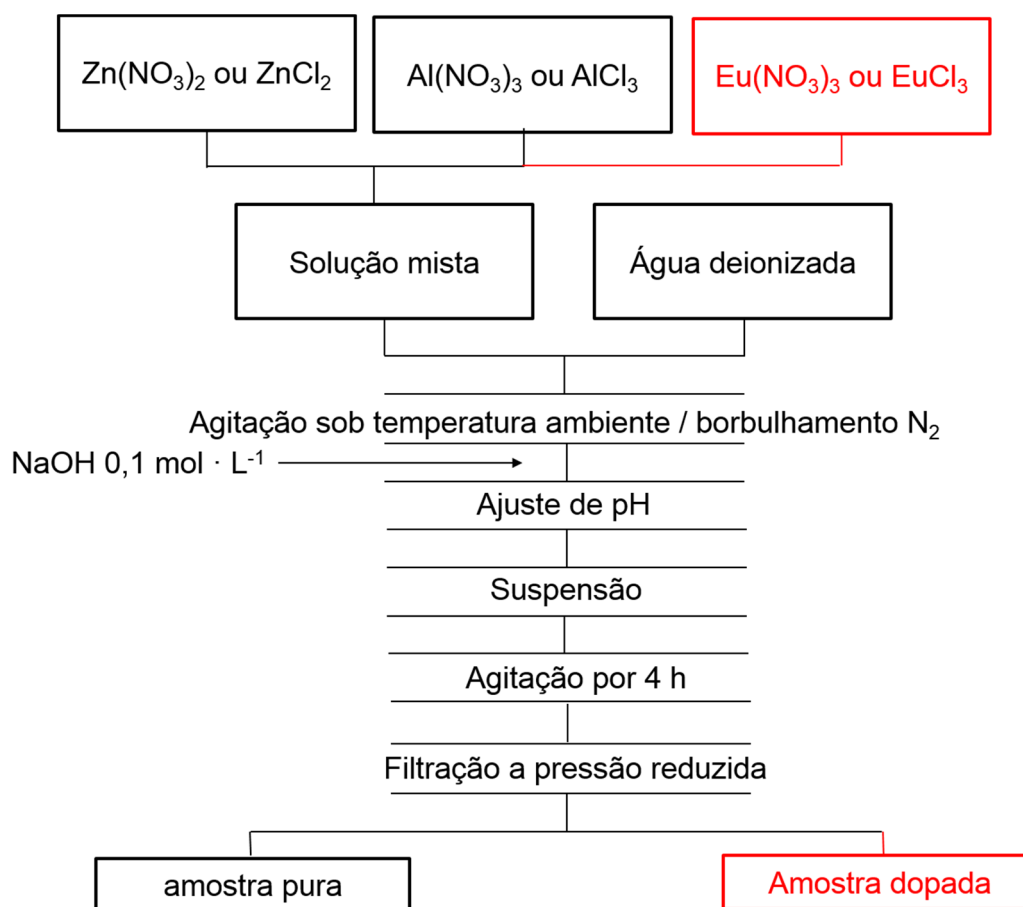
**Tabela 2** - Reagentes utilizados na síntese dos compostos HDLs.  
**Fonte:** próprio autor.

Feito esse estudo, o próximo passo foi atentar-se para a atmosfera sem a presença de CO<sub>2</sub>, velocidade de agitação e velocidade de adição dos cátions. A atmosfera para a síntese desses compostos é inerte e sem a presença de dióxido

de carbono. Assim, borbulhou-se  $N_2$  (g) durante a síntese. O  $CO_2$  pode ser adsorvido pelo composto nas lamelas e também ser intercalado nos domínios interlamelares e estabilizar de maneira eficiente as lamelas positivas. ISHIHARA, S. et al. (2015)<sup>62</sup> realizaram estudos e evidenciaram que íons  $CO_3^{2-}$  são intercalados nas vacâncias de água no domínio interlamelar e competem com os ânions precursores para estabilizar as lamelas, logo ocorre a cointercalação, espécies diferentes no domínio interlamelar, e o íon carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) formado, torna-se uma impureza, podendo influenciar nos estudos das propriedades estruturais e também nas possíveis aplicações. A atmosfera utilizada foi de gás nitrogênio e a linha de gás passou por um sistema de purificação, o qual é composto por um caminho: (a) borbulhador de segurança contendo mercúrio (regulador de pressão), (b) frasco de segurança, (c) frasco lavador contendo solução ácida de  $V^{2+}$  e amálgama de zinco para retirada de pequenas quantidades de  $O_2(g)$ , (d) frasco lavador contendo solução saturada de  $Ba(OH)_2$  para retirada de pequenas quantidades de  $CO_2(g)$ , (e) frasco de segurança, (f) torre de secagem contendo óxido de cálcio, (g) frasco indicador contendo sílica gel e finalmente o  $N_2(g)$  purificado chega ao sistema de síntese.

A agitação foi realizada em temperatura ambiente. Com relação à velocidade de adição de acordo com CREPALDI, E. e VALIM, J. (1997)<sup>19</sup>, materiais mais cristalinos são obtidos quando são adicionados 1 mL/h da solução mista dos sais dos cátions na solução contendo o ânion a ser intercalado, porém resultados satisfatórios também foram obtidos com a adição mais rápida (1 mL/min). Nesse trabalho, a adição da solução dos sais foi de 0,1 mL/min.

Na Figura 6 está o fluxograma da síntese por coprecipitação utilizada para a obtenção dos HDLs precursores.

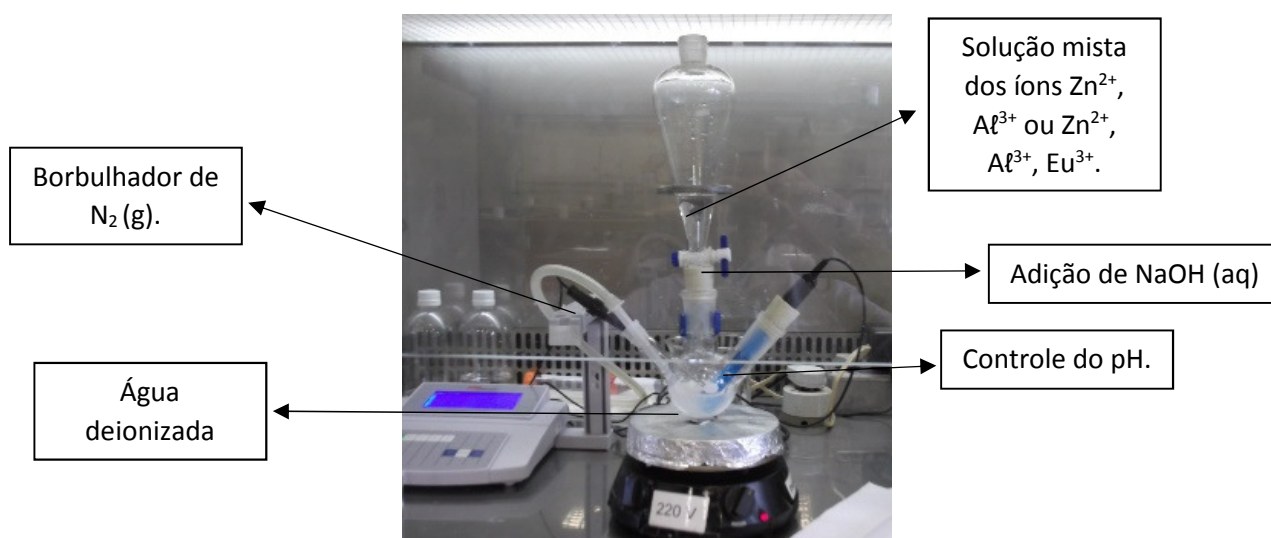


**Figura 6** - Síntese de HDLs pelo método de coprecipitação pH constante.  
**Fonte:** próprio autor.

Os reagentes utilizados nesse trabalho são de alta pureza (grau analítico) e foram utilizados sem prévia purificação. A água utilizada foi destilada e deionizada através do equipamento *Millipore MilliQ®* pH 6,6. No método de coprecipitação a pH constante, uma solução contendo os sais dos cátions metálicos é adicionada sobre uma solução contendo o ânion orgânico a ser intercalado (Sistema II ou III) ou apenas contendo água (Sistema I). Durante a síntese, uma solução alcalina de NaOH é adicionada para manter o pH constante num valor considerado como ótimo para a coprecipitação. Nesse método, quantidades estequiométricas previamente calculadas de cada solução dos íons  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  são adicionadas em um funil de separação. Em um balão de fundo redondo contendo 3 bocas esmerilhadas é adicionado 20 mL de água. Durante toda a síntese ocorreu o borbulhamento de  $N_2$  (g) para retirar a presença de  $CO_2$  dissolvido. Para as amostras não dopadas, soluções mistas dos íons

$Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  (em diferentes proporções: 1:1 ou 2:1 ou 3:1 ou 4:1) são adicionadas lentamente gota a gota, no balão de fundo redondo contendo a água destilada e deionizada. O sistema é mantido em vigorosa agitação. O pH dessa mistura é mantido constante (pH = 6,5) com adição de uma solução NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. O sistema montado por membros do grupo Materiais Luminescentes para a preparação de compostos lamelares está na Figura 7.

Após a última gota da solução mista de íons metálicos ser adicionada à suspensão, o sistema é mantido sob agitação por 4 horas. A suspensão é filtrada utilizando o método de filtração à pressão reduzida e o sólido é lavado três vezes com a água destilada e deionizada. Finalmente, o material é seco em dessecador à pressão reduzida por uma semana.



**Figura 7** - Montagem do sistema.  
**Fonte:** próprio autor.

O mesmo procedimento experimental foi adotado para as amostras dopadas com íons  $Eu^{3+}$ , conforme representado nas Figuras 6 e 7, porém a razão  $Zn^{2+}/Al^{3+}$  foi igual a 2. Neste caso uma parte da quantidade em mols dos íons  $Al^{3+}$  foi substituído por íons  $Eu^{3+}$ . As amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL foram dopadas com diferentes concentrações de  $Eu^{3+}$  (0,1 / 1 / 5 / 10%) em mol.

Como apresentado, a solução mista de íons metálicos foi adicionada, gota a gota, na solução contendo água deionizada, no entanto, investigou-se também a ordem de adição, na qual uma amostra foi preparada adicionando a água deionizada gota a gota, na solução de íons metálicos cujos resultados obtidos

estão no Apêndice 1 (página 163). Resultados e discussão da parte A com início na página 54.

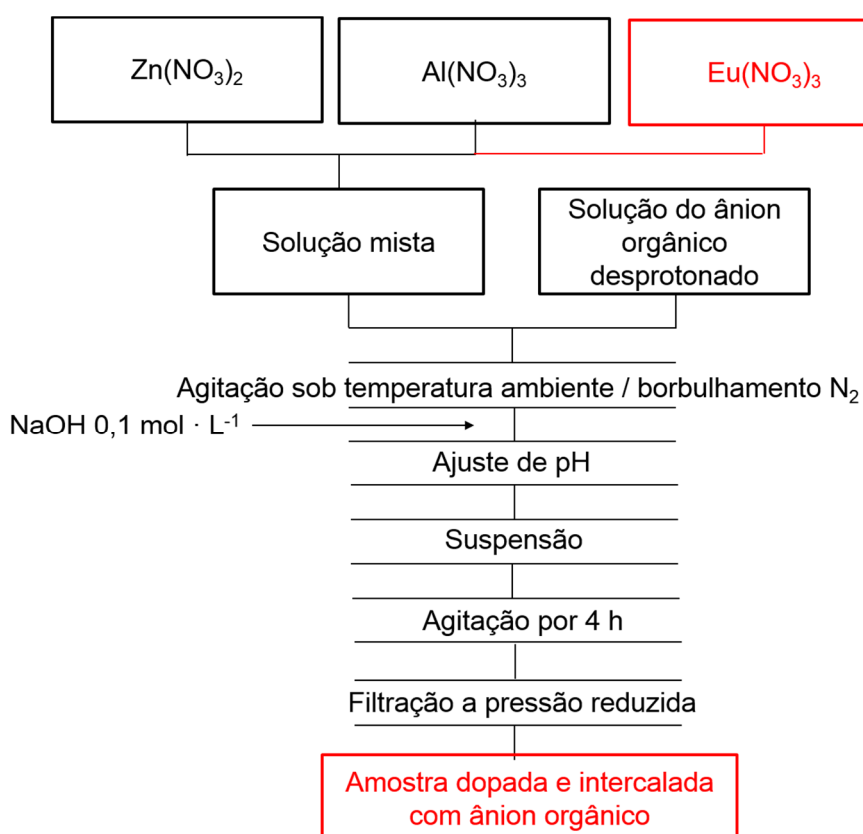
Algumas amostras foram obtidas com tratamento térmico a 70 ou 100° C. O mesmo procedimento foi realizado conforme figura 5, mas a agitação de 4 h foi realizada no rotaevaporador em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> (g) a 70 ou 100°C. Após, a suspensão foi filtrada a pressão reduzida utilizando um Kitassato, funil de Buchner e bomba de vácuo e seca no dessecador durante uma semana.

## PARTE EXPERIMENTAL – B.

Antes de iniciar as sínteses com a tentativa de intercalação dos ânions orgânicos é necessário estar muito atento ao valor de pKa, ou seja, do valor da desprotonação de um íon hidrônio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , para que a molécula orgânica se torne um ânion com potencial intercalação na matriz HDL. A curva de titulação e respectivos valores de pKa dos compostos orgânicos estão no Apêndice 2 (página 167).

### 3.2 Obtenção pelo método direto.

Inicialmente obteve-se os compostos  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{acac-HDL}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{tta-HDL}$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$  onde  $x = 0,1\%$  pelo método direto de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 8. O método direto é o mesmo procedimento que foi utilizado para as amostras anteriormente discutidas.



**Figura 8** - Síntese de HDLs pelo método direto com pH constante e tentativa de intercalação de ânions orgânicos.

**Fonte:** próprio autor.

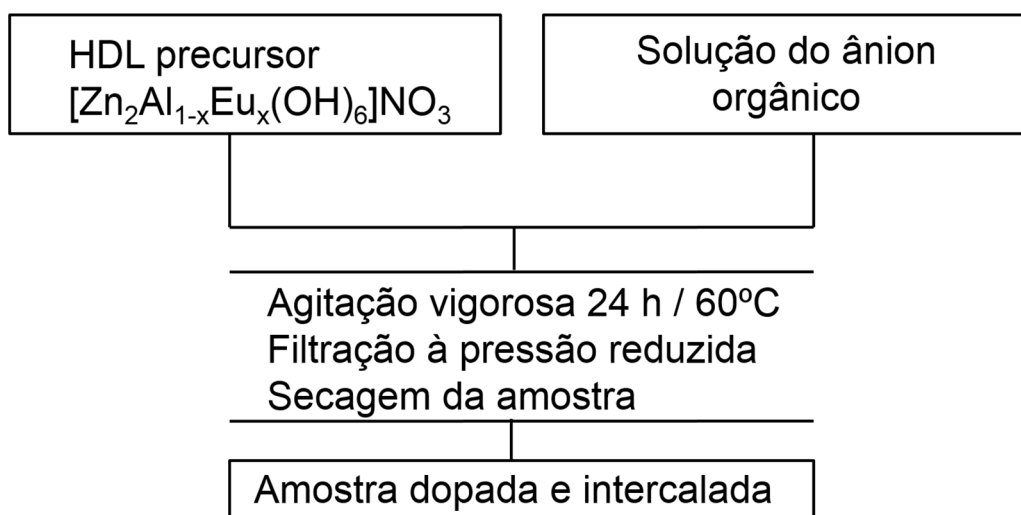
A razão  $[\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}]$  foi igual a 2. O cálculo para a adição de intercalante é baseado na quantidade em mols do íon  $\text{M}^{3+}$ , nesse caso, o  $\text{Al}^{3+}$ , porque a carga



residual positiva formada na lamela é justamente obtida pela substituição do íon  $Zn^{2+}$  pelo  $Al^{3+}$ . A razão pode ser 1:1, 2:1, ente outros valores, porém, quanto maior for o valor da razão, mantendo-se a estrutura do HDL, provavelmente mais eficiente será a intercalação da espécie de interesse, mas o excesso na quantidade de intercalante pode provocar a formação de um HDL com fases espúrias ou a não formação da estrutura lamelar.

### 3.3 Método Indireto por Troca Iônica.

O método experimental está representado na Figura 9. Nesse método, após a obtenção dos HDLs precursores,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL, pelo método de coprecipitação e secos em dessecador, à pressão reduzida, por uma semana, a amostra precursora foi suspensa em solução contendo água deionizada, etanol e o intercalante de interesse em excesso conforme a razão [ligante/ $Al^{3+}$ ] para garantir e forçar o deslocamento do equilíbrio químico da troca iônica do ânion inorgânico precursor pelo ânion orgânico de interesse. A razão água e etanol foi 2:1. A agitação foi vigorosa em atmosfera inerte, durante 24 h, com aquecimento, 60 °C, e após, a suspensão foi filtrada, lavada e seca em dessecador à pressão reduzida por uma semana.



**Figura 9** - Fluxograma com as etapas experimentais do método indireto (troca iônica).  
**Fonte:** próprio autor.

A partir, dessa nova bateria de testes experimentais, as amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta$ -HDL,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bpdc$ -HDL (onde  $x = 0,1$  ou 5%) foram obtidas pelo

método indireto por troca iônica e razão [ligante/ $Al^{3+}$ ] igual a 7, ou seja, com excesso de ligante orgânico com a finalidade de deslocar o equilíbrio químico para a intercalação dessas espécies nos compostos HDLs precursores.

Para os ânions acac e tta, duas novas amostras foram obtidas pelo método hidrotérmico, visto que o pH 6,5 não favorece a intercalação dessas espécies. Após a filtração da suspensão da amostra precursora  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3 \cdot zH_2O$ -HDL  $x = 0,1\%$ , o sólido obtido foi transferido para uma autoclave contendo o ânion orgânico dissolvido em etanol e água (1:2). A autoclave foi colocada numa estufa a  $90^\circ C$  durante 24h. A suspensão obtida foi filtrada a pressão reduzida, seca em dessecador contendo sílica durante uma semana e caracterizada.

Para facilitar o entendimento da tese recomenda-se a leitura dos resultados e discussões da parte 4B com início na página 95.

## **PARTE EXPERIMENTAL – C.**

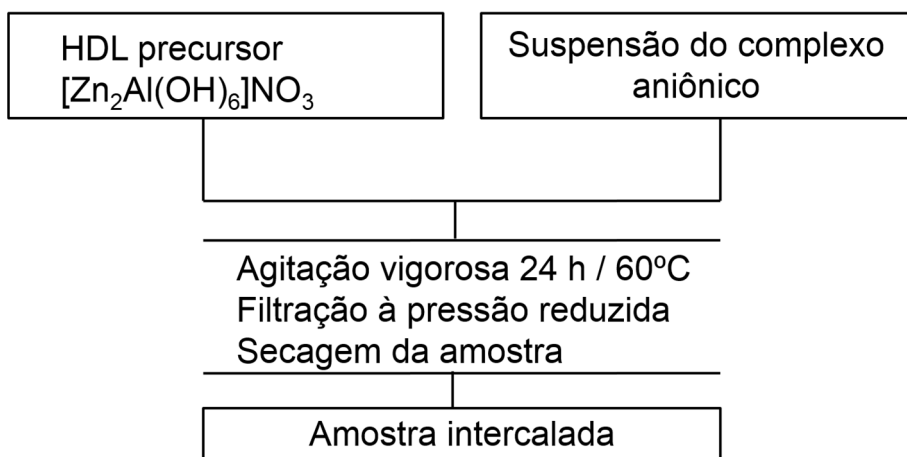
### **3.4 Síntese do complexo aniônico $[Eu(bca)_4]NH_4$ .**

O complexo  $[Eu(bca)_4]NH_4$  foi obtido em uma rota simples, na razão  $[Eu^{3+}:\text{ligante}]$  1:4,5. Inicialmente a massa do ligante foi mensurada em uma balança analítica, dissolvida em etanol destilado e o sistema foi mantido sob agitação a  $60^\circ C$  até a solução tornar-se límpida. Após, essa etapa ajustou-se o pH em 6,5 com a adição de solução de  $NH_4OH$   $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  e finalmente, a solução de  $Eu(NO_3)_3$   $0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  gota a gota. Imediatamente após a primeira gota adicionada, já foi observada a precipitação do complexo. A suspensão foi mantida em agitação por 1 hora e posteriormente filtrada, lavada e seca em dessecador à pressão reduzida por 1 semana. A proporção  $Eu^{3+}/bca$  foi obtida pela titulação complexométrica com edta. O complexo foi dissolvido em DMSO (dimetilsulfóxido) e os cálculos indicaram a razão 1:3,99, ou seja, 1:4.

### **3.5 Intercalação do complexo aniônico**

A amostra precursora  $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$  obtida previamente pelo método de coprecipitação e seca em dessecador à pressão reduzida por uma semana foi suspensa em solução contendo água deionizada, etanol e o complexo aniônico  $[Eu(bca)_4]^-$ . A razão água:etanol foi igual a 1:1. O sistema foi mantido

por agitação durante 24 h a 60°C. Esse método é descrito como troca aniônica (Figura 10). O pH (6,5) é mantido constante com adição de uma solução NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Após a agitação vigorosa, a suspensão é filtrada, lavada e seca em dessecador à pressão reduzida por uma semana.



**Figura 10** - Fluxograma com as etapas experimentais do método indireto (troca iônica) para a tentativa de intercalação dos complexos aniônicos.

**Fonte:** próprio autor.

Após, a leitura das caracterizações, prosseguir para a parte 4C dos resultados e discussões a partir da página 136.

### 3.6 Caracterizações.

As caracterizações utilizadas para as amostras obtidas foram:

#### 3.6.1 Difração de raios X – XRD.

As amostras puras, dopadas e intercaladas foram caracterizadas por difração de raios X em difratômetro *Rigaku RINT 2000* com anodo de cobre rotatório utilizando radiação K $\alpha$ 1 do cobre (1,5418Å, 40 kV, 70 mA). Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura de 0,02°/10s, no intervalo 2 $\theta$  de 5° a 70° ou 3° a 70.

#### 3.6.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR.

Todas as amostras foram caracterizadas através de espectroscopia vibracional na região do infravermelho utilizando um espectrômetro Thermo Nicolet IS5, com transformada de Fourier. As amostras foram diluídas em KBr e

submetidas a uma pressão de aproximadamente 10kbar em prensa uniaxial para a formação de pastilhas transparentes. A região analisada foi de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.6.3 Espectroscopia de reflectância difusa – DRS.**

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos no espectrofotômetro *Perkin Elmer*, modelo LAMBDA 1050 UV-VIS-IV, equipado com acessório que permite a obtenção de espectros de amostras sólidas. Como padrão de reflectância difusa foi utilizado óxido de magnésio MgO. A região analisada foi de 210-800 nm.

### **3.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM.**

As medidas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura *FEI* modelo Quanta 600F com tensão de aceleração de 2,0 kV. As amostras foram dispersas em isopropanol e depositadas em substrato de silício.

### **3.6.5 Potencial Zeta.**

As medidas foram feitas em triplicatas em um equipamento *Zetasizer Nano ZS-Malvern* utilizando célula padrão DTS 1070, índice de refração igual a 1,33, índice de absorção igual a 0,01 e constante dielétrica igual a 78,5. As amostras foram dispersas em água *Millipore MilliQ* pH 6,6.

### **3.6.6 Espectroscopia e cinética de fotoluminescência – PL.**

Os espectros de excitação e de emissão das amostras dopadas com íons  $\text{Eu}^{3+}$  foram obtidos a temperatura ambiente ou do nitrogênio líquido  $\sim 77\text{K}$  num espectrofotômetro *Fluorolog Horiba Jobin Yvon*, modelo FL3-222, com fonte de irradiação de lâmpada de xenônio contínua de 450 W e fotomultiplicadora *Hammamatsu R928*.

Os espectros de luminescência das amostras foram obtidos com passo de propagação de 0,2 nm, tempo de integração de 0,7 s e comprimentos de onda de excitação e emissão fixados conforme as amostras, e cujos detalhes estão na discussão e figuras correspondentes. Para emissão, foi utilizado filtro óptico de 399 nm. As coordenadas de cor de luminescência, *CIE*, foram obtidas a partir do espectro de emissão utilizando o programa *SpectraLux*, cedido pelo professor Petrus D'Amorim Santa Cruz, da Universidade Federal do Pernambuco, UFPE

(versão 1.0). Para as medidas de decaimento da luminescência e o cálculo do tempo de vida de estado excitado foram utilizados os parâmetros abaixo:

- *Delay after flash*: 0,04 ms = atraso após o flash
- *Delay increment*: 0,05 ms = incremento de atraso
- *Sample window*: 1 ms – intervalo de tempo de leitura
- *Time between flashes*: 0,06 s = tempo entre flashes
- *Number of flashes*: 30 = número de flashes.

### **3.6.7 Espectroscopia de Luminescência com excitação por Raios X – XEOL.**

As amostras foram excitadas por radiação X gerada em difratômetro de raios X (Rigaku, com anodo de cobre estático) utilizando uma faixa de energia que compreende todo o espectro de radiação X do cobre (incluindo o espectro contínuo e as linhas características do elemento,  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$ ). A emissão foi coletada por fibra óptica em modo *front face* ( $22,5^{\circ}$ ) e detectada em espectrofotômetro (Andor Shamrock 303i) acoplado a uma câmara CCD (DU 940 N – BV, Newton USB Camera, 2048x512 pixels)<sup>63</sup>. A potência nominal utilizada foi de 700 W (35 mA e 20 kV).

# 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A discussão está constituída por três partes:

- ✓ Parte 4A – Obtenção de parâmetros experimentais e obtenção de HDLs  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL hidratados ( $x = 0,1 / 1,0 / 5,0 / 10\%$ ) com diferentes concentrações de dopante obtidos por coprecipitação a pH constante.
- ✓ Parte 4B – Obtenção de HDLs – tentativa de intercalação com os ânions das moléculas orgânicas pelo método direto coprecipitação pH constante ou pelo método indireto.
- ✓ Parte 4C – Obtenção de HDLs – tentativa de intercalação de complexo aniônico contendo íon  $Eu^{3+}$  e os ligantes da parte 4B pelo método indireto (troca iônica).

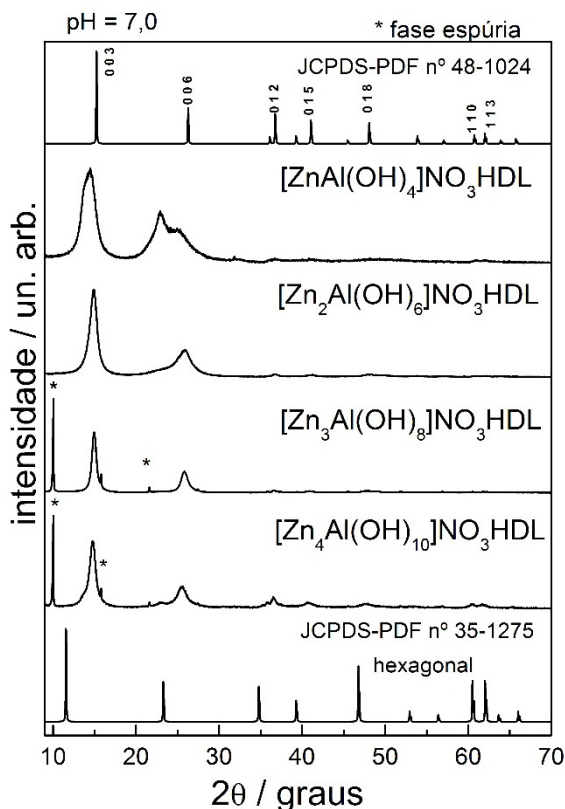
## Resultados e discussões – parte 4A.

**Propriedades estruturais e ópticas das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl-HDL}$  hidratados ( $x = 0,1 / 1,0 / 5,0 / 10\%$ ) com diferentes concentrações de dopante obtidos por coprecipitação pH constante.**

### 4.1 Estudo e escolha da razão $[\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}]$ .

A razão  $[\text{M(II)}]/[\text{M(III)}]$  é importante para um HDL sintético mais puro e cristalino. Desta maneira foram obtidos pelo método de coprecipitação com pH constante ( $\text{pH} = 7$ ), compostos contendo diferentes razões  $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  (1:1, 2:1, 3:1 ou 4:1), respectivamente,  $[\text{ZnAl}(\text{OH})_4]\text{NO}_3\text{-HDL}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$ ,  $[\text{Zn}_3\text{Al}(\text{OH})_8]\text{NO}_3\text{-HDL}$  e  $[\text{Zn}_4\text{Al}(\text{OH})_{10}]\text{NO}_3\text{-HDL}$ . Os difratogramas estão na Figura 11. Os compostos HDLs dificilmente são monocristais. Assim, para a caracterização por difração de raios X são disponíveis poucos análogos estruturais naturais onde é possível obter o perfil de difração e realizar os estudos estruturais.

Dentro dos limites de detecção da técnica e do padrão de *XRD* dos compostos com reflexões basais (00 $l$ ), relacionados com a sequência de empilhamento das camadas inorgânicas e de reflexões de planos não basais (não harmônicos) relacionados com a estrutura das lamelas, pode-se afirmar que os compostos HDLs (Figura 11) possuem estrutura semelhante ao análogo estrutural nº 48-1024 atribuída ao HDL de fórmula mínima  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_2]\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 11** - Difratoformas de raios X de HDLs contendo diferentes razões  $[Zn^{2+}]/[Al^{3+}]$ .  
**Fonte:** próprio autor.

A razão  $[M(II)]/[M(III)]$  interferiu significativamente na cristalinidade das amostras. Para razões  $[M(II)]/[M(III)]$  igual ou maior que 3 foram observadas fases espúrias, ZnO e  $Zn(OH)_2$ , porque o aumento do teor de zinco pode ter causado a distorção das lamelas do HDL devido a grande diferença nos raios iônicos do  $Zn^{2+}$  e  $Al^{3+}$ . AHMED, A. et al. (2012)<sup>64</sup> realizaram estudos nas razões de  $Zn^{2+}$  e  $Al^{3+}$  e observaram que o aumento da concentração de íons  $Al^{3+}$  contribuía com a cristalinidade das lamelas dos HDLs obtidos. Nesse caso, a observação é válida e, assim, valores para a razão  $[M(II)]/[M(III)]$  iguais a 3 e 4 para a obtenção dos HDLs hidratados foram, então, descartadas.

Através da intensidade e largura das reflexões dos planos característicos do material lamelar é possível afirmar que a melhor condição para a obtenção da amostra foi a razão  $[M(II)]/[M(III)]$  igual a 2. O composto é cristalino, bastante organizado e não há fase espúria. Já, a razão  $[M(II)]/[M(III)]$  igual a 1, apresenta boa cristalinidade, porém apresenta mistura de duas fases, visto que as lamelas dos HDLs podem ser empilhadas de acordo com duas simetrias diferentes, resultando em células unitárias romboédrica ou hexagonal (Figura 11), sendo assim descartado porque obteve-se mistura de ambos empilhamentos possíveis.

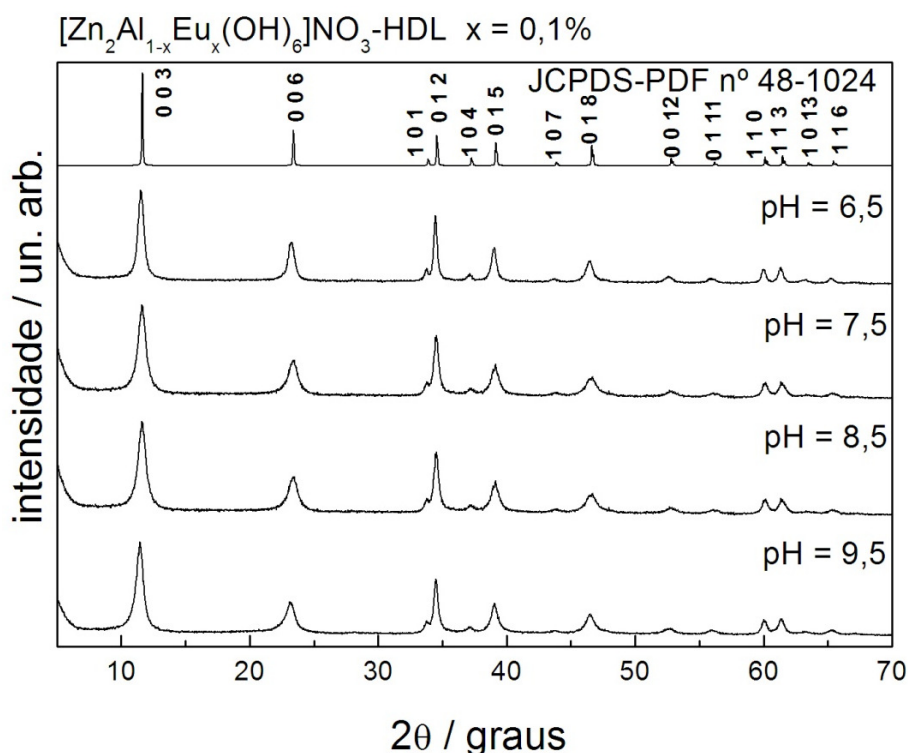


Portanto, os estudos e amostras iniciais contribuíram para o melhor resultado, quando a razão  $[M(II)]/[M(III)]$  é igual a 2, fase romboédrica, para as condições estudadas.

#### 4.2 Estudo e escolha do pH final da síntese.

Os HDLs geralmente são obtidos numa faixa de pH entre 6 – 10. Porém, alguns trabalhos relatam a obtenção de HDLs em pH menores que 6 ou maiores que 10<sup>1</sup>.

No presente estudo HDLs serão dopados com íon európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e estes podem precipitar, na forma de hidróxido, por exemplo, para valores de pH maiores que 7. Logo, HDLs dopados com íon  $\text{Eu}^{3+}$  (0,1% em mol) foram obtidos com diferentes valores de pH (Figura 12).



**Figura 12** - Difratogramas de raios X de HDLs dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  com diferentes valores de pH. **Fonte:** próprio autor.

Dentro dos limites da detecção da técnica e a partir do perfil de difração constata-se que os compostos  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$   $x = 0,1\%$  foram obtidos com sucesso sem a formação de outras fases com concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  igual a 0,1%. Os compostos são cristalinos e bem organizados quanto ao empilhamento das lamelas. Para a atribuição dos planos  $(hkl)$  utilizou-se o

composto  $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -HDL<sup>65</sup> e também a fase JCPDF-PDF nº 48-1024 que possui praticamente o mesmo perfil de difração comparado as amostras (Figura 12). Os compostos HDLs possuem célula unitária romboédrica e parâmetros cristalográficos **a** e **c**. O grupo espacial é R3m.

Através dos *XRD*, os parâmetros **a** e **c** foram calculados. O parâmetro **a**, que corresponde a distância entre os íons metálicos, foi calculado a partir da distância interplanar  $d_{(110)}$ , através da reflexão do plano (110). O valor do parâmetro **c**, que corresponde a três vezes a distância do espaçamento basal (distância entre três lamelas consecutivas), foi determinado através da média,  $c = (3 * d_{(003)} + 6 * d_{(006)} / 2)$ , onde  $d_{(003)}$  e  $d_{(006)}$  são, respectivamente, as distâncias interplanares dos planos (003) e (006)<sup>64</sup>.

As distâncias interplanares das reflexões dos planos (003), (006) e (110) foram determinadas por meio da equação de *Bragg* e dos valores  $2\theta$  característico para cada plano (hkl). A equação de *Bragg* é representada por:  $n * \lambda = 2 * d_{hkl} * \sin \theta^{66}$ , em que n é a ordem de difração (no caso dos compostos HDLs possuem valor 1),  $d_{(hkl)}$  é a distância interplanar para o plano (hkl) e  $\theta$  o ângulo de *Bragg* determinado pela reflexão do respectivo plano, informação obtida pelo difratograma de cada amostra.

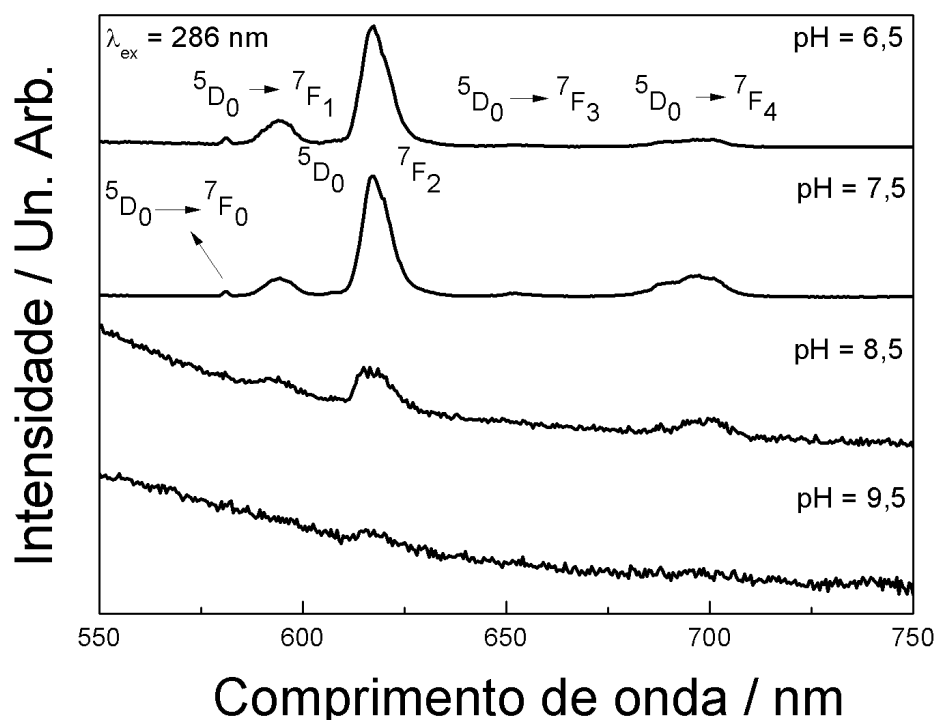
Amostra	a (Å)	c (Å)	Espaçamento basal / nm	Espaçamento interlamelar / nm
$[Zn_2AlEu]NO_3$ -HDL pH 6,5	3,06	23,30	0,776	0,296
$[Zn_2AlEu]NO_3$ -HDL pH 7,5	3,06	23,60	0,786	0,306
$[Zn_2AlEu]NO_3$ -HDL pH 8,5	3,06	23,70	0,790	0,310
$[Zn_2AlEu]NO_3$ -HDL pH 9,5	3,06	24,00	0,800	0,320

**Tabela 3** - Parâmetros cristalográficos **a** e **c**, espaçamento basal e espaçamento interlamelar das amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL x = 0,1% obtidas em valores de pH diferentes.

**Fonte:** próprio autor.

Os valores para os parâmetros cristalográficos (**a** e **c**), espaçamento basal e espaçamento interlamelar (Tabela 3) estão coerentes com os valores encontrados na literatura<sup>20,67,68</sup> para os HDLs contendo o ânion nitrato. Deste modo, o valor de pH não alterou as propriedades estruturais dos HDLs hidratados dopados com íon  $Eu^{3+}$ .

O segundo ponto de atenção é o estudo das propriedades ópticas em diferentes valores de pH. Os espectros de emissão (Figura 13) foram obtidos com  $\lambda_{\text{exc}} = 286 \text{ nm}$  (banda de transferência de carga  $M^{n+} \leftarrow O^{2-}$ ) e  $M^{n+} = \text{Eu}^{3+}$  e/ou  $\text{Zn}^{2+}$  em temperatura ambiente. O aumento do valor de pH não favorece a emissão vermelha dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  porque as transições características deste íon lantanídeo diminuiriam de intensidade. Esse fator pode indicar a precipitação do  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Eu}(\text{OH})_3$ ) em valores de pH maiores e/ou maior coordenação de ânions hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) como observado nos espectros de *FTIR* (Figura 14 e Tabela 4) pelo aumento de intensidade das bandas atribuídas ao estiramento e deformação angular da ligação O-H e também do aumento da *FWHM* nos difratogramas. O aumento do valor de pH favorece as transições não-radiativas em comparação as transições radiativas devido a desativação por multivibrações do grupo -OH. O pH, então, altera as propriedades ópticas e, assim, o valor escolhido para a obtenção de todas as amostras seguintes foi 6,5 conforme observado as melhores propriedades ópticas.



**Figura 13** - Espectros de fotoluminescência (PL) das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$  em diferentes valores de pH obtidos em temperatura ambiente.

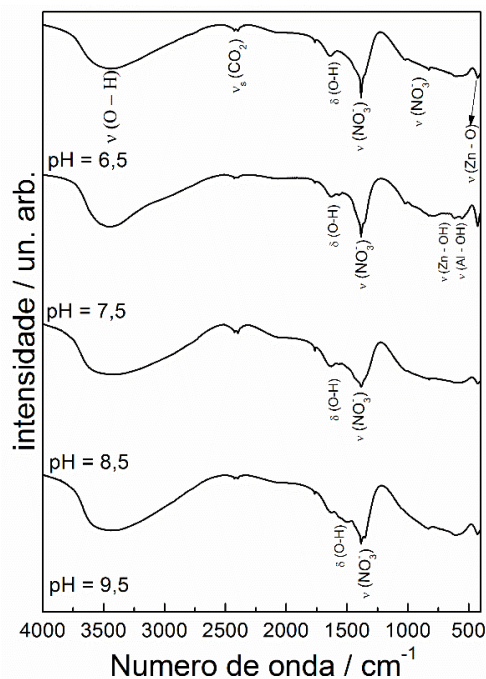
**Fonte:** próprio autor.

Atribuições	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ (referência)	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ (amostras)
U Zn-O e U Zn-OH	427 e 617	427 e 602
U Al – OH	557	550
U $\text{NO}_3^-$ , $\delta \text{NO}_3^-$	1385, 821	1380, 832
$\delta$ H-O-H da água	1620/30	1626
U $\text{NO}_3^-$	1784	1783
U <sub>s</sub> $\text{CO}_2$	2400	2422
U OH da lamela	3450	3467

**Tabela 4** - Atribuições das principais bandas observadas nos espectros FTIR das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$  em diferentes valores de pH.

**Fonte:** próprio autor.

**Observação:** Referencias para atribuições das bandas<sup>20,21,22,64,65</sup>.



**Figura 14** - Espectros FTIR das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$  em diferentes valores de pH.

**Fonte:** próprio autor.

Na Tabela 5, há um resumo de todas as condições experimentais estabelecidas a partir dos estudos e testes experimentais realizados que foram utilizados para a obtenção das amostras precursoras dessa tese de doutorado.

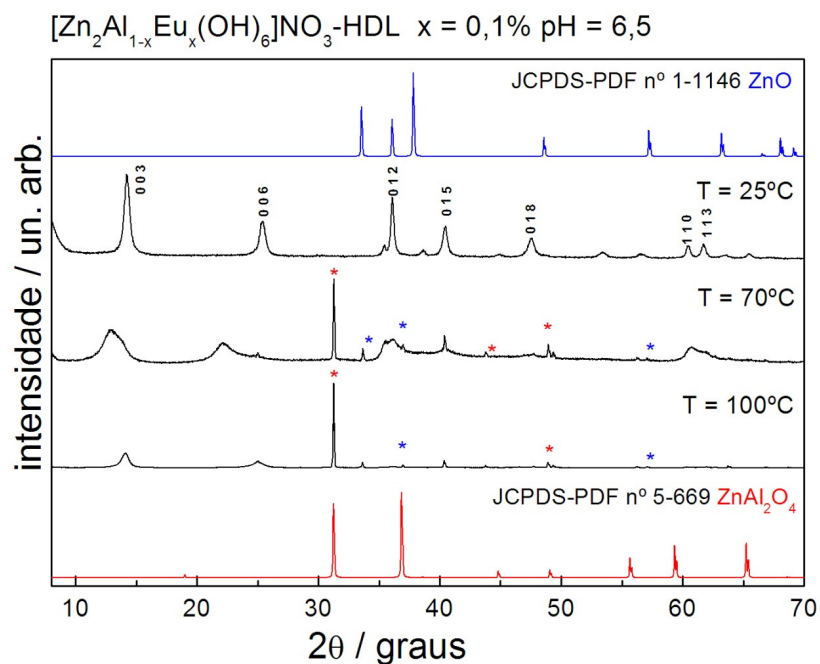
Razão [Zn <sup>2+</sup> ]/[Al <sup>3+</sup> ]	pH	% de dopante	Ânions inorgânicos	Tratamento térmico
2	6,5	0,1 ou 1 ou 5 ou 10	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ou Cl <sup>-</sup>	Não

**Tabela 5** - Condições experimentais estabelecidas para a obtenção das amostras [Zn<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]NO<sub>3</sub>-HDL, [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]NO<sub>3</sub>-HDL, [Zn<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]Cl-HDL e [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]Cl-HDL.

Fonte: próprio autor.

### 4.3 Estudo de pós-tratamentos.

Para investigar outras condições experimentais e seus efeitos nas propriedades estruturais dos compostos HDLs algumas amostras puras foram obtidas com os mesmos procedimentos elencados na Tabela 5, porém com pós-tratamento térmico adicional por 120 min. em diferentes temperaturas (70 ou 100°C) realizado em rotaevaporador. Temperaturas superiores a 100°C não foram estudadas porque favorecem fases espúrias e também podem decompor os ligantes orgânicos que possuem baixa estabilidade térmica e serão utilizados na tentativa de intercalação nos compostos HDLs. Na Figura 15 estão os difratogramas das amostras puras com pós-tratamento térmico em comparação com a amostra sem tratamento térmico adicional.



**Figura 15** - Difratogramas de raios X de HDLs com pós-tratamento térmico.

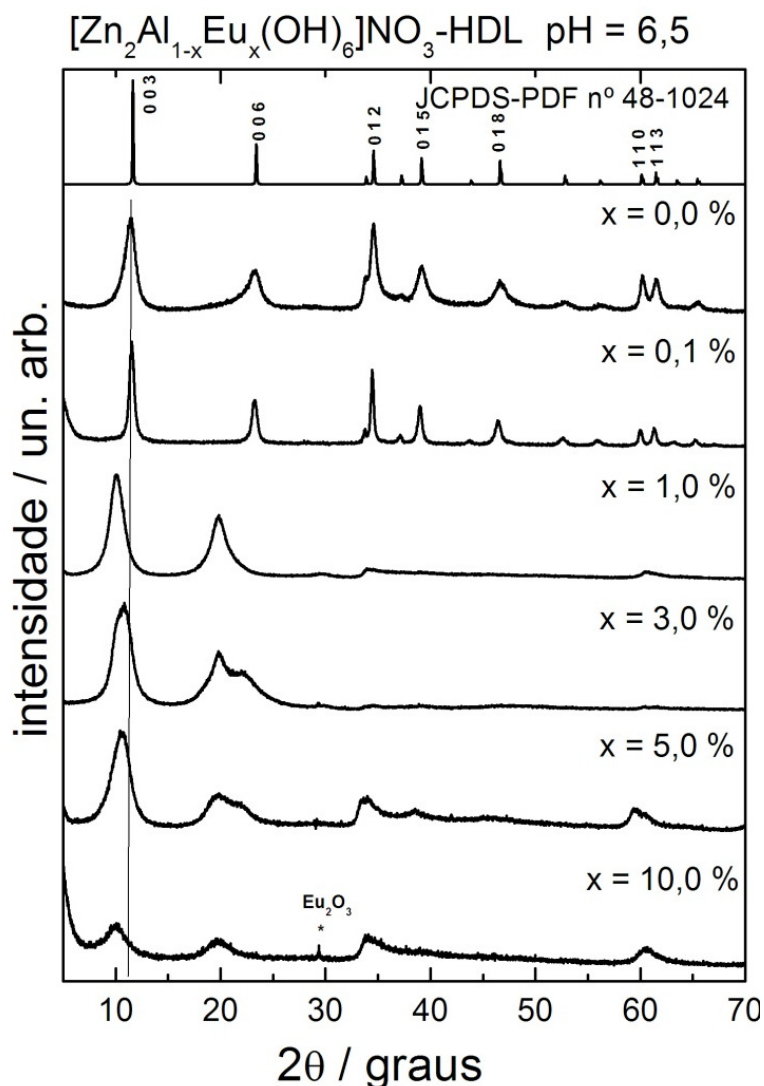
Fonte: próprio autor.

O pós-tratamento térmico e o aumento da temperatura favoreceram a formação de fases espúrias, ZnO e ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, na estrutura cristalina do composto

HDL. Dessa forma, o pós-tratamento térmico realizado não trouxe resultados satisfatórios. BENITO, P. et al. (2010)<sup>69</sup> também realizaram pós-tratamento térmico, porém irradiando as amostras com radiação micro-ondas. Fases espúrias foram detectadas quando o tempo de tratamento térmico e exposição à radiação micro-ondas foram superiores a 180 minutos. Em tempos menores, o pós-tratamento contribuiu com a cristalinidade das amostras obtidas. Assim, pós-tratamentos foram descartados no presente estudo. Portanto, as amostras precursoras dessa tese de doutorado foram obtidas sem pós-tratamento térmico e secas em atmosfera de pressão reduzida a temperatura ambiente, apresentando os melhores resultados.

#### **4.4 Difração de raios X – XRD.**

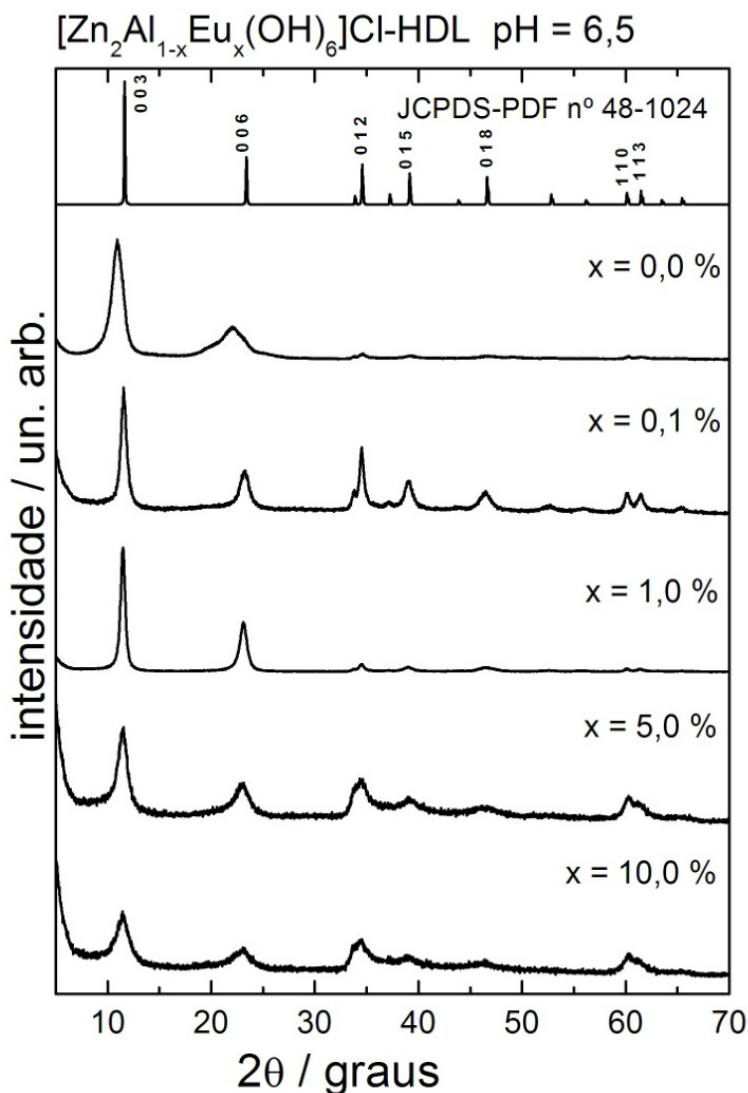
Nas Figuras 16 e 17 estão os difratogramas das amostras obtidas pelo método de coprecipitação a pH constante (pH = 6,5) em diferentes concentrações de íon  $\text{Eu}^{3+}$  contendo os ânions nitrato e cloreto, respectivamente.



**Figura 16** - Difractogramas de raios X de HDLs das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$  dopadas com diferentes concentrações de íons európio.

**Fonte:** próprio autor.

Com relação aos compostos com 0,1% de  $\text{Eu}^{3+}$  contendo como ânions  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{Cl}^-$  observa-se que em ambos os casos, considerando os limites de detecção da técnica e perfis de difração com reflexões basais (00 $l$ ) e não basais, que os compostos foram obtidos com boa cristalinidade e sem a formação de fases espúrias, ou seja, um HDL com 3 componentes metálicos ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ ). Para concentrações de  $\text{Eu}^{3+}$  em mol maiores ou iguais a 3,0% observa-se a presença de fases espúrias. Para a maior concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ , 10% em mol, a fase espúria  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  foi observada.



**Figura 17** - Difrátogramas de raios X de HDLs das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{HDL}$  dopadas com diferentes concentrações de íons európio.

**Fonte:** próprio autor.

Antes de argumentar detalhadamente os resultados dos *XRDs* é necessário esclarecer, para facilitar o entendimento, que os planos basais (00 $l$ ) trazem informações sobre o espaçamento interlamelar, enquanto que o plano (110) traz informação sobre a lamela que contém os cátions metálicos.

Observa-se que para as amostras dopadas com íon  $\text{Eu}^{3+}$  com concentração igual ou maior que 1,0% em mol contendo o  $\text{NO}_3^-$  (Figura 16), um deslocamento para menores valores de  $2\theta/\text{graus}$  dos planos basais (003) e (006), um pequeno aumento na largura à meia altura *FWHM* (*FWHM = Full width at half maximum*, Figura 18) destes mesmos planos e diminuição na intensidade para todos os planos basais.



O deslocamento e alargamento dos planos basais (003) e (006) indicam mudanças no espaçamento interlamelar. Segundo a literatura, a intercalação de espécies aniônicas no domínio interlamelar dos HDLs é evidenciada pelo aumento do espaçamento basal, ou seja, este aumento está diretamente relacionado com o deslocamento dos planos basais para menores ângulos quando comparado a matriz de referência  $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -HDL.

Considerando que as amostras são compostas pelos mesmos íons e a única diferença é a concentração de  $Eu^{3+}$ , pode-se elucidar duas hipóteses. Na primeira hipótese considera-se que o íon  $Eu^{3+}$  substitui o íon  $Al^{3+}$  (0,1 a 10% em mol) e estão, na totalidade, nas lamelas. Ocorreria, também, além do ânion correspondente (cloreto ou nitrato), a possibilidade de cointercalação de outro ânion, nesse caso,  $OH^-$ , além da água para completar a esfera de coordenação. Na segunda hipótese, uma parte dos íons  $Eu^{3+}$  não substituíram  $Al^{3+}$  nas lamelas migrando para o domínio interlamelar formando um complexo aniônico com os ânions correspondentes e água completando a esfera de coordenação. Então, o complexo aniônico formado deslocaria os planos basais para menores valores de  $2\theta$ /graus. Contudo, para a elucidação dessas hipóteses será necessário discutir mais detalhadamente os dados estruturais obtidos a partir dos *XRDs*, espectros de *FTIR* e principalmente os espectros de emissão (*PL*) e medidas de tempo de vida.

Com relação às amostras contendo o ânion  $Cl^-$  e dopadas com diferentes concentrações de  $Eu^{3+}$  (Figura 17), a inserção de dopante diminui a *FWHM* (Figura 18) em comparação com a amostra pura para valores de dopante iguais ou menores que 5%. Nesse caso,  $Cl^-$  não realiza ligação de hidrogênio, em comparação ao ânion  $NO_3^-$ , e dessa forma, menor moléculas de água estão intercaladas no domínio interlamelar. Os planos basais (003) e (006) deslocaram para maiores valores de  $2\theta$ /graus. Assim, para as amostras contendo íons cloreto há uma pequena diminuição do espaçamento interlamelar, ou seja, um comportamento diferente ao observado para as amostras contendo íons nitrato.

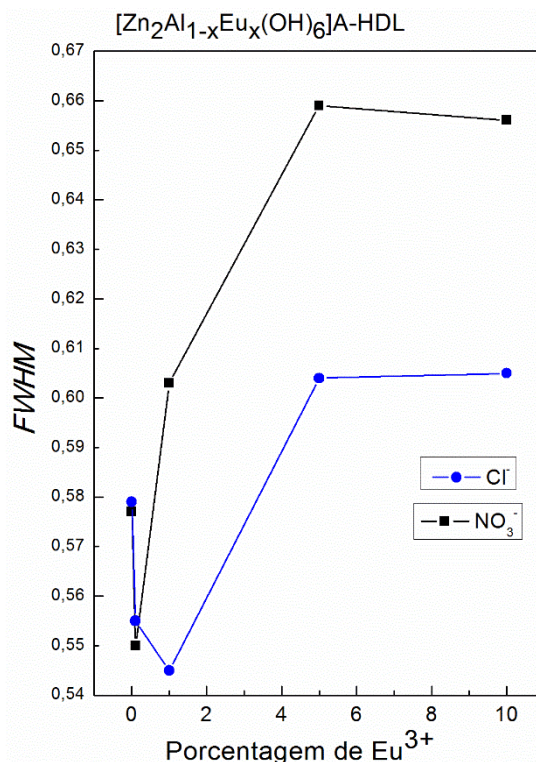
Todos os compostos obtidos independentemente do ânion inorgânico possuem célula unitária romboédrica com grupo espacial  $R3m$ . Assim, foram calculados os parâmetros cristalográficos (**a** e **c**), espaçamento basal e espaçamento interlamelar (Tabela 6). De acordo com a literatura, as lamelas dos compostos HDLs possuem valores médios de 0,48 nm<sup>20-22</sup> de altura

independentemente dos cátions (II) e (III) que as constituem, assim para o cálculo do espaçamento interlamelar faz-se a subtração do espaçamento basal menos o valor de 0,48 nm, obtendo-se assim, o seu respectivo valor (nm), ou seja, espaçamento interlamelar é igual a subtração dos valores do espaçamento basal e altura das lamelas.

Amostra	<b>a</b> (Å)	<b>c</b> (Å)	Espaçamento basal (d) / nm	Espaçamento Interlamelar / nm
[Zn <sub>2</sub> Al]NO <sub>3</sub> -HDL	3,05	23,30	0,777	0,297
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>0,999</sub> Eu <sub>0,001</sub> ]NO <sub>3</sub> -HDL	3,06	26,00	0,863	0,383
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>0,99</sub> Eu <sub>0,01</sub> ]NO <sub>3</sub> -HDL	3,07	26,30	0,876	0,396
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>0,95</sub> Eu <sub>0,05</sub> ]NO <sub>3</sub> -HDL	3,06	26,30	0,881	0,396
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>0,90</sub> Eu <sub>0,10</sub> ]NO <sub>3</sub> -HDL	3,08	26,45	0,883	0,401
[Zn <sub>2</sub> Al]Cl-HDL	3,07	24,20	0,806	0,326
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>0,999</sub> Eu <sub>0,001</sub> ]Cl-HDL	3,08	23,11	0,770	0,290
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>0,99</sub> Eu <sub>0,01</sub> ]Cl-HDL	3,08	23,12	0,769	0,289
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>0,95</sub> Eu <sub>0,05</sub> ]Cl-HDL	3,08	23,20	0,772	0,292
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>0,90</sub> Eu <sub>0,10</sub> ]Cl-HDL	3,09	23,30	0,774	0,294

**Tabela 6** - Parâmetros cristalográficos **a** e **c**, espaçamento basal e espaçamento interlamelar das amostras [Zn<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]NO<sub>3</sub>-HDL, [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]NO<sub>3</sub>-HDL, [Zn<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]Cl-HDL e [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]Cl-HDL.

**Fonte:** próprio autor.



**Figura 18** - Largura a meia altura ( $FWHM = \text{Full width at half maximum}$ ) do pico (003) para as amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{A-HDL}$  ( $\text{A} = \text{NO}_3^-$  ou  $\text{Cl}^-$ ) dopadas com diferentes concentrações de íons európio.

**Fonte:** próprio autor.

A partir dos resultados calculados e elencados na Tabela 6 observa-se que o parâmetro cristalográfico  $\underline{a}$  possui valor médio entre 3,05-3,09 Å coerentes com os valores encontrados na literatura para estrutura de compostos HDLs hidratados<sup>69-71</sup>. CHEN, Y. et al. (2011)<sup>70</sup> e outros trabalhos<sup>71-72</sup> obtiveram valores de  $\underline{a}$  entre 3,10-3,12 Å. O parâmetro  $\underline{a}$  como discutido anteriormente representa a distância média entre os íons metálicos, logo a dopagem distorceu ligeiramente tal distância. Não é possível generalizar um aumento do parâmetro  $\underline{a}$  com o aumento da concentração de dopante para as amostras contendo os ânions nitrato ou cloreto.

O indicativo da dopagem, ou seja, a substituição dos  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Eu}^{3+}$  pode ser constatada pelo alargamento do pico (110) que traz informações sobre a lamela. Em ambos os casos, HDLs dopados contendo os ânions nitrato ou cloreto, apresentaram um alargamento do pico (110) com o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ . Isso corrobora que mudanças significativas nas lamelas ocorreram, logo a dopagem ocorre, pelo menos parcialmente ou  $\text{Eu}^{3+}$  próximo a superfície da lamela. Um argumento que reforça a dopagem efetiva nas lamelas são os dados do volume da cela unitária dos compostos.

O cálculo do volume de cela unitária foi baseado nos estudos de FAHAMI, A. et al. (2016)<sup>59</sup> e calculados de acordo com a equação:

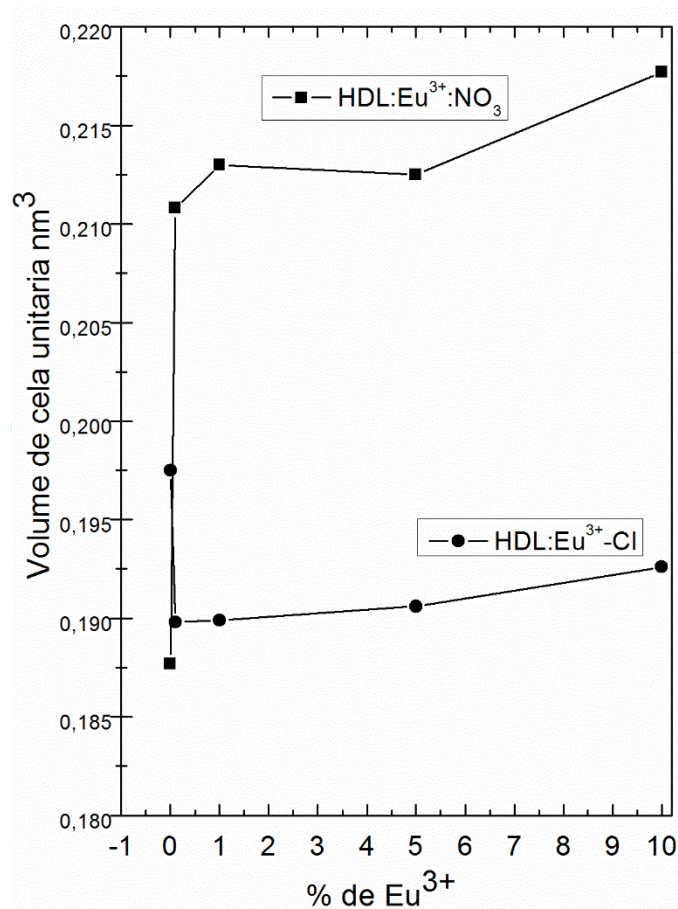
$$V = (\underline{a}^2 * \underline{c}) * \text{sen}60^\circ$$

Onde:

V = volume da cela unitária

a e c = parâmetros cristalográficos.

Os valores obtidos para os volumes de cela unitária estão na Figura 18.



**Figura 19** - Volume de cela unitária para as amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl-HDL}$  dopadas com diferentes concentrações de íons európio.  
**Fonte:** próprio autor.

Observa-se de maneira geral que o aumento da concentração de dopante corrobora com o aumento do volume da cela unitária e que influenciou na estrutura a longo alcance devido à diferença no valor de raios iônicos entre os íons  $\text{Al}^{3+}$  (0,51 Å) que foram substituídos por  $\text{Eu}^{3+}$  (0,95 Å). Assim, esses dados reforçam o alargamento e mudanças observadas no pico (110) indicando assim, a dopagem das lamelas com os  $\text{Eu}^{3+}$ . Portanto, amostras mais cristalinas são obtidas apenas quando o valor da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  é muito pequena, nesse

caso igual a 0,1% em mol. Para as amostras contendo o ânion cloreto, há a exceção, da amostra pura e dopada com 0,1% em mol de dopante que apresentou diminuição no volume de cela unitária.

Apresentados os argumentos da eficiência da dopagem nas lamelas dos compostos HDLs é necessário explicar o alargamento dos planos basais das amostras contendo o ânion nitrato e o efeito inverso nas amostras contendo o ânion cloreto. Para as amostras que contém  $\text{NO}_3^-$  o valor do parâmetro  $c$  aumentou consideravelmente, recordando que o parâmetro  $c$  corresponde a três vezes a distância do espaçamento basal (distância entre três lamelas consecutivas). Considerando que a dopagem com substituição de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Eu}^{3+}$  não altera a quantidade de cargas, e que o número de coordenação (NC) do  $\text{Eu}^{3+}$  é no mínimo 6, para manter a eletroneutralidade do composto, moléculas de água podem se coordenar ao  $\text{Eu}^{3+}$ , aumentando assim o NC. Em função do pH, pode ocorrer a hidrólise parcial dessa espécie ( $\text{H}_2\text{O}$ ), e assim,  $\text{OH}^-$  presente como espécie/cointercalada, modificando o domínio interlamelar e explicando o deslocamento para menores valores de  $2\theta/\text{graus}$  observados anteriormente na Figura 16 e o alargamento dos planos (Figura 18). CREPALDI, E. et al. (1997)<sup>19</sup> estudaram a influência dos ânions  $\text{OH}^-$  no domínio interlamelar e obteve resultado semelhante. O aumento da concentração de íons  $\text{OH}^-$  no domínio interlamelar corrobora com o alargamento dos planos basais e também o deslocamento dos planos ( $hkl$ ) para valores menores  $2\theta/\text{graus}$ . Todavia, não se pode descartar a segunda hipótese, a formação do complexo aniônico entre os íons  $\text{Eu}^{3+}-\text{NO}_3^-$  no domínio interlamelar. Dessa forma, as próximas técnicas, *FTIR* e *PL*, serão fundamentais na resolução desses argumentos. Mas, a cointercalação de ânion  $\text{OH}^-$  até o momento parece mais plausível.

Para as amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}$ -HDL o parâmetro  $c$  não variou comparada a amostra pura. Mas, como discutido anteriormente, ocorreu um pequeno deslocamento dos planos basais (003) e (006) para maiores valores de  $2\theta/\text{graus}$ , diminuição da *FWHM* e diminuição do valor do espaçamento lamelar. O menor valor do espaçamento interlamelar indica menor número de moléculas de água no domínio interlamelar. O ânion cloreto é maior, e talvez por não formar ligação hidrogênio, como o ânion nitrato permite, faz com que menor número de moléculas de água se estruturam no espaço interlamelar. Esse fator, pode explicar, até certo ponto, o deslocamento diferente ao observado para o ânion

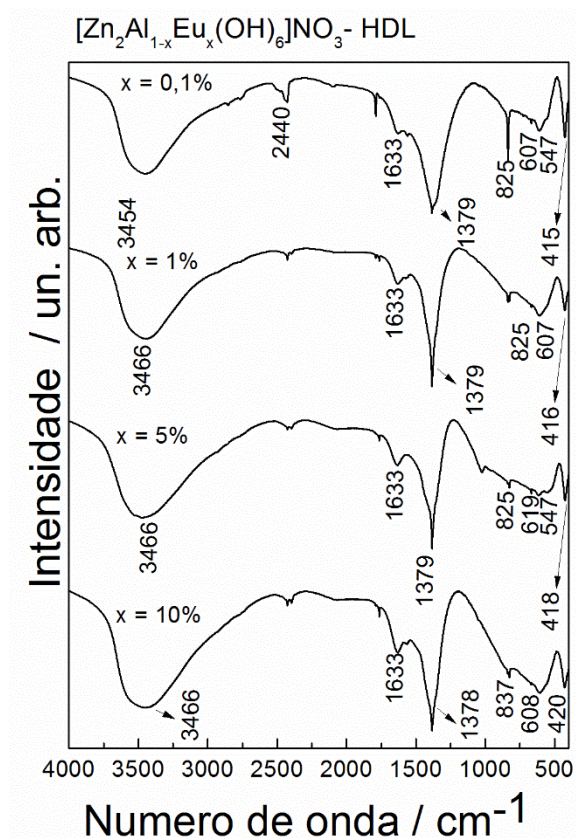
nitrato. Novamente, as próximas técnicas, *FTIR* e *PL*, serão fundamentais na elucidação do sistema.

#### **4.5 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho – *FTIR*.**

Nas Figura 20 e 21 estão os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl-HDL}$ , respectivamente.

Para as amostras contendo  $\text{NO}_3^-$  (Figura 20), a banda de intensidade média e larga em torno de  $3466\text{-}3454\text{ cm}^{-1}$  observada nas amostras é atribuída ao estiramento O–H de moléculas de água no domínio interlamelar adsorvidas e aos grupos hidroxilas das lamelas. A banda de intensidade fraca em  $1633\text{ cm}^{-1}$  corresponde à deformação angular (H-O-H) de moléculas de água no domínio interlamelar. A banda de intensidade forte em  $1379\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento  $\text{U}_3$  dos íons  $\text{NO}_3^-$  com grupo pontual  $\text{D}_{3h}$ . Em  $825\text{-}837\text{ cm}^{-1}$  há uma banda de intensidade fraca correspondentes aos modos de deformação de íons  $\text{NO}_3^-$  confirmando sua presença no domínio interlamelar dos compostos HDLs. A região de menor número de onda ( $400 - 700\text{ cm}^{-1}$ ) é característica de bandas atribuídas a estiramentos e deformações de ligações M-O, onde M representa um íon metálico. As bandas observadas em  $415\text{-}420$ ,  $547$  e  $607\text{-}618\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas, respectivamente, por deformação da ligação Zn-O, e estiramento da ligação M-O-H (M = Zn ou Al). Em aproximadamente  $2440\text{ cm}^{-1}$  há uma banda de intensidade fraca atribuída a  $\text{CO}_2$  adsorvido durante a análise das amostras. As amostras não estão contaminadas por íons carbonato, pois não há bandas de estiramento e deformação características de  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $1400$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ ).

As atribuições das principais bandas observadas e referências dos espectros *FTIR* das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$  estão apresentadas na Tabela 7.



**Figura 20** - Espectros *FTIR* das amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL dopadas com diferentes concentrações de íons európio.

**Fonte:** próprio autor.

Atribuições	$\bar{\nu}/cm^{-1}$ referencia	$\bar{\nu}/cm^{-1}$ amostra 0,1%
U Zn – O, Zn-OH	427, 617	415-418, 607-619
U Al – OH	557	547
$\delta NO_3^-$ , U $NO_3^-$	831, 1385	825-837, 1378-1379
$\delta$ H-O-H da água	1620-1630	1633
U $NO_3^-$	1784	1783
U <sub>s</sub> CO <sub>2</sub>	2400	2440
U OH da água	3450	3454-3466

**Tabela 7** - Atribuições das principais bandas observadas nos espectros *FTIR* das amostras  $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -HDL e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL.

**Fonte:** próprio autor.

**Observação:** Referências utilizadas nas atribuições 20, 22 e 71.

Com o aumento da concentração de dopante,  $Eu^{3+}$ , as bandas na região de  $3469\text{ cm}^{-1}$  e  $1628\text{ cm}^{-1}$  das amostras, atribuídas, respectivamente, ao estiramento e deformação da ligação O–H, de moléculas de água no domínio interlamelar) aumentam de largura. Essa observação é coerente com os *XRDs*

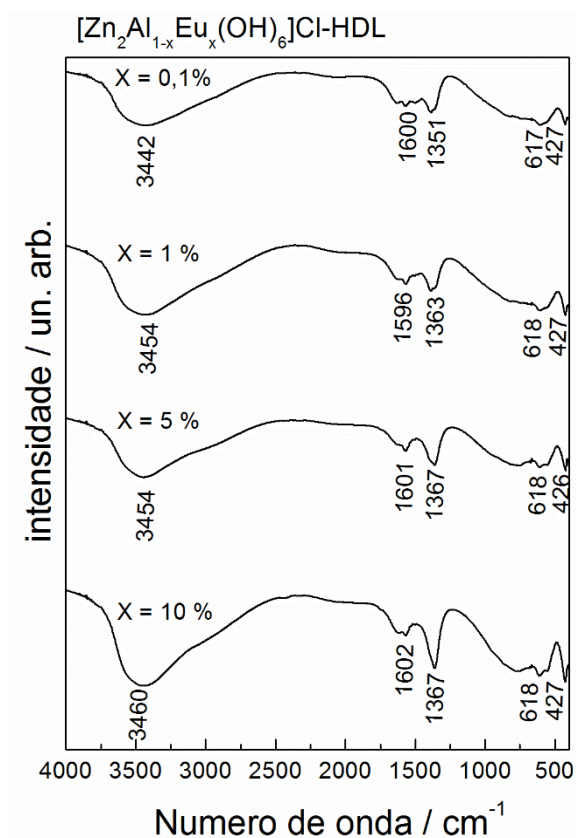
(Figura 19) onde foi discutido que o deslocamento para menores valores de  $2\theta$ /graus deve ocorrer devido a cointercalação de ânions  $\text{OH}^-$  e moléculas de água no domínio interlamelar. Na estrutura HDL, tanto o cátion  $\text{M(II)}$  quanto o cátion  $\text{M(III)}$  possuem número de coordenação (NC) igual a 6, porém esse valor é o NC mínimo do íon  $\text{Eu}^{3+}$  que pode estar coordenado há um maior número de moléculas de água ou ânions  $\text{OH}^-$  contribuindo para o aumento da intensidade da banda no espectro. Contudo, mesmo com essa observação a hipótese de formação de complexo aniônico entre os íons  $\text{Eu}^{3+}\text{-NO}_3^-$  não pode ser descartada devido ao estiramento referente ao íon  $\text{NO}_3^-$  apresentar mudanças na largura conforme o aumento da concentração de dopante. As bandas referentes aos estiramentos e deformações M-O na região de menor número de onda também estão mais largas com o aumento da concentração de dopante. As medidas de fotoluminescência e tempo de vida serão fundamentais na investigação de apenas um ou mais sítios de  $\text{Eu}^{3+}$  nos compostos HDLs e ajudarão na elucidação das hipóteses e também enriquecerão os dados obtidos por *XRD* e *FTIR*.

Para as amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}$ -HDL (Figura 21), a discussão do perfil espectral *FTIR* é semelhante. Na região em aproximadamente  $1351\text{-}1367\text{ cm}^{-1}$  há uma banda larga de intensidade fraca atribuída a estiramento de íons carbonato que pode ter sido absorvido durante a filtração na síntese da amostra e/ou análise por *FTIR* ou estar presente no sistema como espécie cointercalada e não detectada pela difração de raios X como fases espúrias. De acordo com ISHIHARA, S. et al (2015)<sup>61</sup> e NOBUO, I. et al. (2014)<sup>73</sup> moléculas de  $\text{CO}_2$  são intercaladas nas vacâncias de água no domínio interlamelar e competem com os ânions precursores para estabilizar as lamelas, logo ocorre a cointercalação, e o carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) formado torna-se uma impureza podendo influenciar nos estudos das propriedades estruturais.

De acordo com a escala de eficiência da estabilização da carga positiva das lamelas de compostos HDLs para os ânions inorgânicos (página 33), o ânion cloreto seria mais eficiente que os ânions nitrato, fato que ocorreu nos perfis de difração observados, visto que para as amostras contendo ânions cloreto não ocorreu cointercalação de ânions  $\text{OH}^-$  ou possível formação de complexo aniônico com  $\text{Eu}^{3+}$ . Mas, medidas de *FTIR*, ou seja, de curto alcance indicam a presença de íon carbonato para as amostras contendo o ânion cloreto. As



atribuições das principais bandas observadas e referências dos espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}$ -HDL estão apresentadas na Tabela 8. Cabe ressaltar, que para as amostras contendo ânions nitratos, que apesar de não ter sido observado bandas de íons carbonatos, estes podem estar presentes, em pequena quantidade, visto que as bandas do nitrato poderiam encobrir as de carbonato por serem largas e intensas.



**Figura 21** - Espectros *FTIR* das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}$ -HDL dopadas com diferentes concentrações de íons európio.

**Fonte:** próprio autor.

Atribuições	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ referencia	$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ amostra
U Zn – O, Zn-OH	427, 617	426/427, 617/618
U Al – OH	557	557
U $\text{CO}_3^{2-}$	1350	1351/1367
$\delta$ H-O-H da	1596	1596/1602
U OH da água	3450	3442/3460

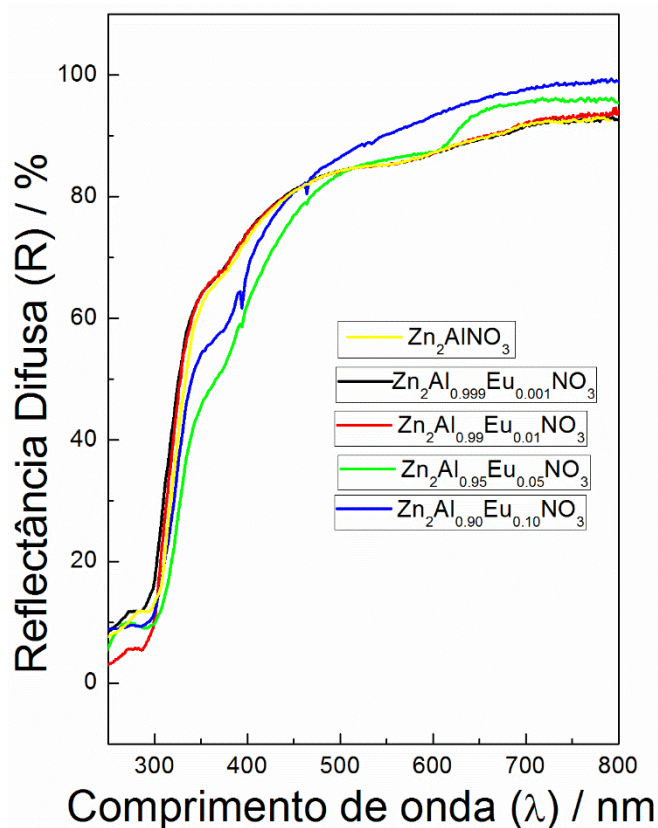
**Tabela 8** - Atribuições das principais bandas observadas nos espectros *FTIR* das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}$ -HDL e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}$ -HDL.

**Fonte:** próprio autor.

**Observação:** Referencias utilizadas nas atribuições 20, 59 e 74.

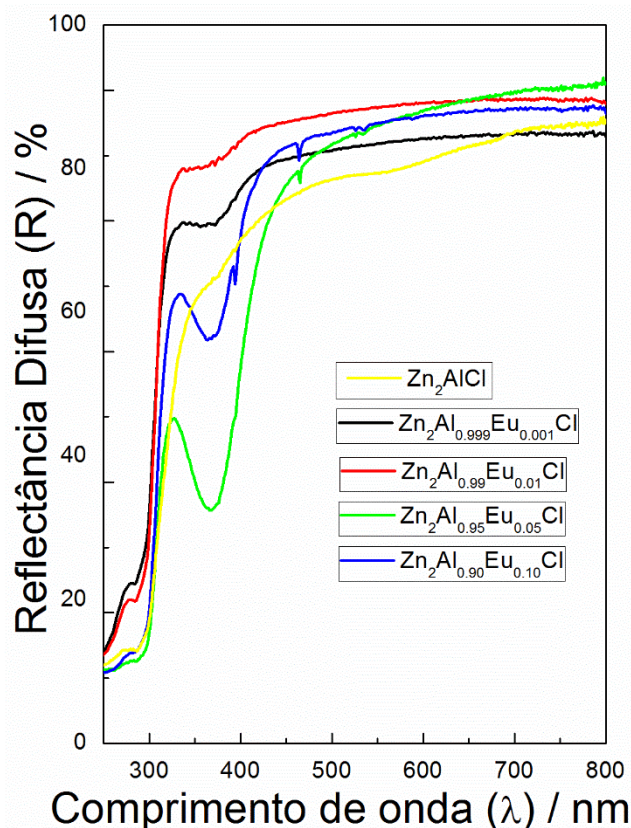
#### 4.6 Espectroscopia de reflectância difusa – *DRS*.

Nas Figura 22 e 23 estão os espectros *DRS* das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -HDL e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}$ -HDL, respectivamente.



**Figura 22** - Espectros *DRS* das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -HDL dopadas com diferentes concentrações de íons európio.

**Fonte:** próprio autor.



**Figura 23** - Espectros *DRS* das amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL dopadas com diferentes concentrações de íons európio.

**Fonte:** próprio autor.

As amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL variando a concentração de  $Eu^{3+}$  apresentam perfis semelhantes. Com o aumento da concentração de íons dopante na matriz HDL, há intensificação das bandas de absorção finas (394 e 464 nm) atribuídas as transições intraconfiguracionais do íon  $Eu^{3+}$ , respectivamente, atribuídas por  $^5L_J \leftarrow ^7F_0$  em 394 nm e  $^5D_2 \leftarrow ^5F_J$  em 464 nm<sup>75</sup>. Entre 295 – 300 nm há uma banda de intensidade fraca atribuída a transferência de carga  $Eu^{3+} \leftarrow O^{2-}$ .

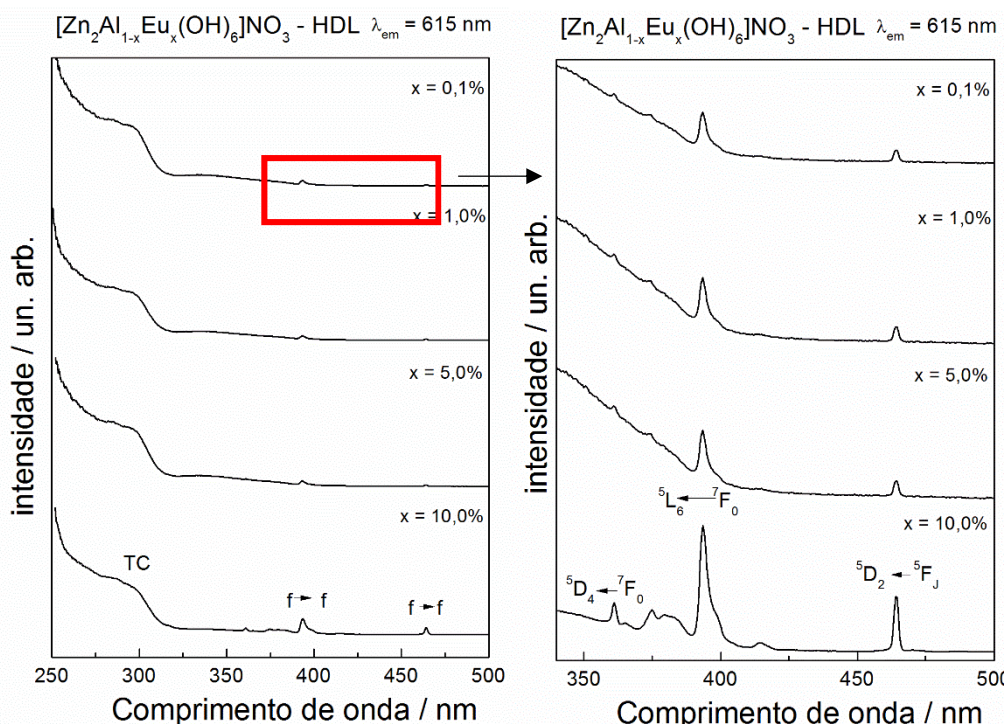
Para as amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL a discussão realizada para o grupo de amostras do ânion nitrato é semelhante, com a notável diferença do aparecimento de uma banda de absorção intensa entre 350 – 400 nm. Essa banda larga é atribuída à transferência de carga ligante metal ( $Cl^-$ - $Eu^{3+}$ ). Com o aumento da concentração de dopante, 0,1 até 5% em mol, ocorre o aumento na intensidade dessa banda, porém o aumento contínuo de dopante (10%) diminui a sua intensidade, fato justificado pela emissão que ocorre concomitantemente do íon  $Eu^{3+}$  visto que as transições intraconfiguracionais de emissão tornaram-se mais intensas e são registradas como intensidade de luz não absorvida. Este

fato indica que o európio é excitado pela transferência de carga  $\text{Cl}^-$ - $\text{Eu}^{3+}$ . A presença da banda de transferência de carga ligante metal ( $\text{Cl}^-$ - $\text{Eu}^{3+}$ ) é observada porque o ânion cloreto está ligado ao íon európio, o que pode indicar menor número de moléculas de água coordenadas ao  $\text{Eu}^{3+}$ .

#### 4.7 Espectroscopia de fotoluminescência – PL.

Na Figura 24 estão os espectros de excitação ( $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$ ) para as amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -HDL hidratadas contendo diferentes concentrações de dopante obtidos à temperatura ambiente.

Em todos os espectros, observa-se uma banda larga entre 285 e 305 nm atribuída à transferência de carga  $\text{Eu}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$  (TC). Na região entre 350 e 490 nm é possível ainda observar linhas finas referentes às transições intraconfiguracionais  $4f^6$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ( $^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_0$  em 360 nm,  $^5\text{D}_4 \leftarrow ^5\text{L}_7$  em 379 nm,  $^5\text{G}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$  em 383 nm,  $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$  em 394 nm e  $^5\text{D}_2 \leftarrow ^5\text{F}_J$  em 464 nm)<sup>75</sup>.



**Figura 24** - Espectros de excitação: (a) das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -HDL obtidos em temperatura ambiente ( $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$ ), (b) ampliação do espectro de excitação na região entre 340 – 500 nm.

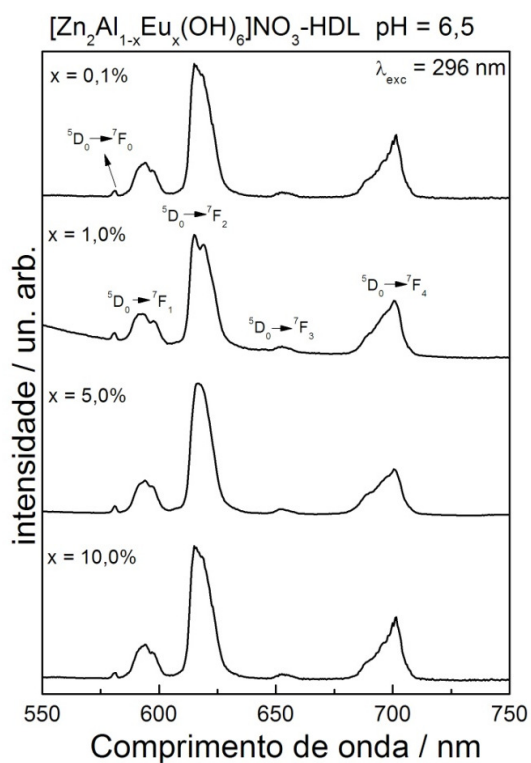
Fonte: próprio autor.

Os espectros de emissão foram obtidos à temperatura ambiente fixando-se o comprimento de onda de excitação,  $\lambda_{\text{ex}}$ , em 296 nm (corresponde a banda TC), 394 e 464 nm (correspondentes a transição intraconfiguracional  $4f^6$  do íon

Eu<sup>3+</sup>). A região analisada foi de 550 a 750 nm. Todos os espectros obtidos independentemente do  $\lambda_{ex}$  utilizado apresentam o mesmo perfil espectral. Na Figura 25 estão os espectros de emissão com ( $\lambda_{ex} = 296$  nm) e na Figura 26 com ( $\lambda_{ex} = 394$  nm). Demais espectros estão no Apêndice 3 (página 168).

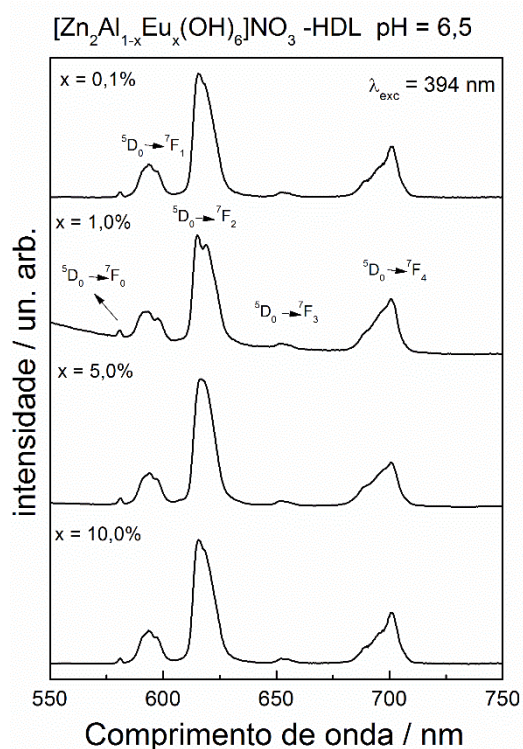
Nos espectros de emissão com excitação UV a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  é mais intensa quando comparada a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  indicando que os sítios não são centrossimétricos e não apresentam centro de inversão. Esse resultado já era esperado porque corrobora com os dados obtidos na técnica *XRD* que através dos parâmetros obtidos indicaram que provavelmente o Eu<sup>3+</sup> está nas lamelas e por ser maior distorce o ambiente ao seu redor. Portanto, é possível observar a luminescência das amostras com uma intensidade considerável mesmo com uma quantidade elevada de OH<sup>-</sup> que constituem as lamelas e que possam estar coordenados ao Eu<sup>3+</sup> pela hidrólise parcial de moléculas de água, e também moléculas de H<sub>2</sub>O adsorvidas nas lamelas e no espaço interlamelar. Dessa forma, os resultados de emissão asseguram que a substituição de íons Al<sup>3+</sup> por íons Eu<sup>3+</sup> distorce o sítio da matriz devido a diferença de valores nos raios iônicos e também pelo íon Eu<sup>3+</sup> apresentar número de coordenação igual ou maior que 6.

Comparando o sistema obtido  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL ou  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL com matrizes semelhantes na literatura científica, conclui-se que os perfis são semelhantes. CHEN, Y. et al. (2010)<sup>74</sup>, CHANG, Z. et al. (2006)<sup>76</sup>, GUNAWAN, P. e XU, R. et al. (2009)<sup>77</sup> prepararam HDLs sintéticos, e em todos os casos apresentaram baixa simetria, independentemente do ânion utilizado (cloreto ou nitrato). As bandas também são largas e características de materiais lamelares visto que há uma elevada quantidade de ânions OH<sup>-</sup> e moléculas de água que favorecem a desativação não radiativa por multivibrações da ligação O-H (algumas vezes denominada de multifonons).



**Figura 25** - Espectros de emissão das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$  obtidos em temperatura ambiente ( $\lambda_{\text{exc}} = 296$  nm).

**Fonte:** próprio autor.

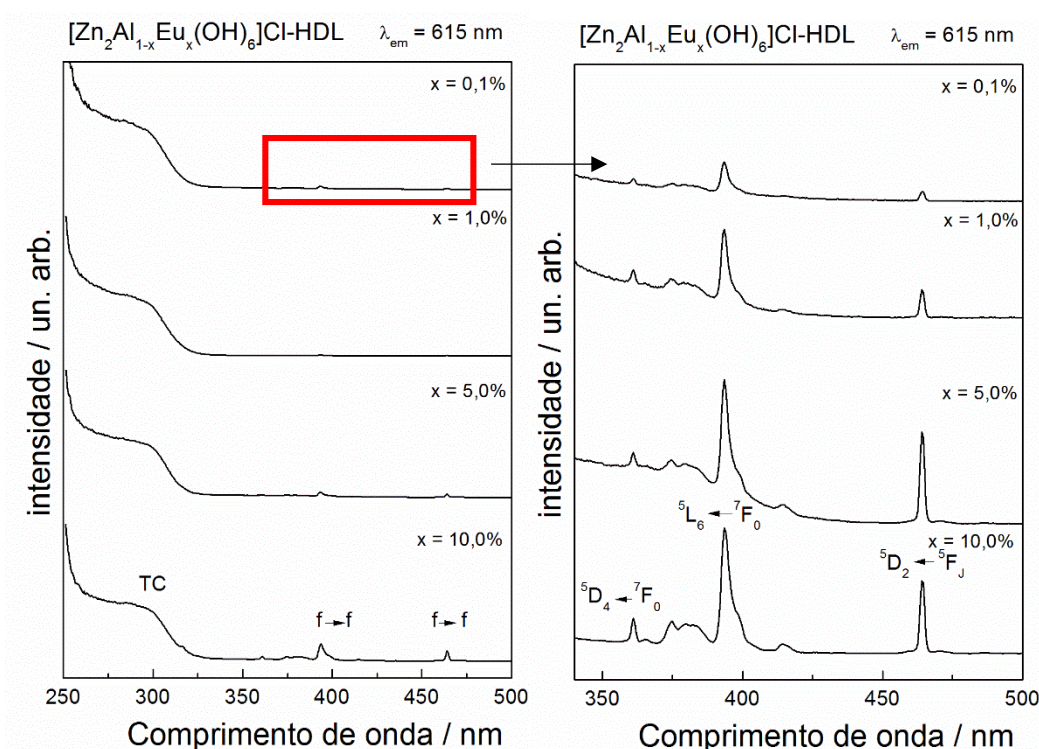


**Figura 26** - Espectros de emissão das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$  obtidos em temperatura ambiente ( $\lambda_{\text{exc}} = 394$  nm).

**Fonte:** próprio autor.

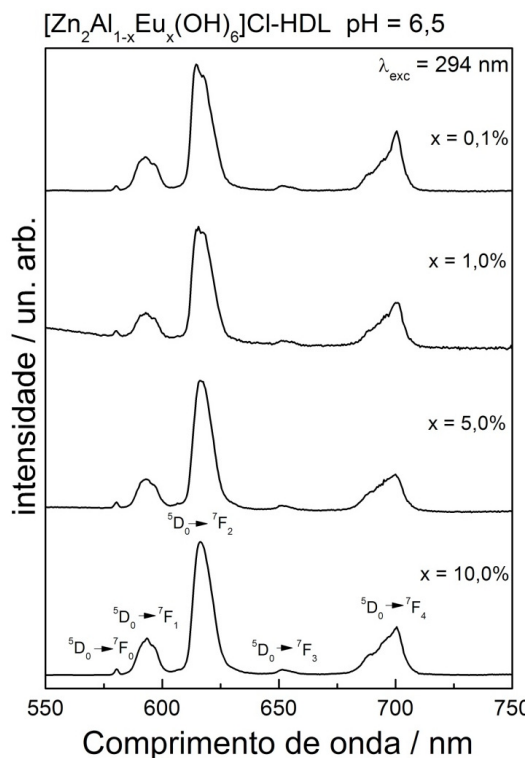
Em concentrações igual ou menor que 1% de  $\text{Eu}^{3+}$  há um desdobramento da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  comparada as amostras com concentração de dopante maior que 1% em mol. Essa observação pode indicar que nos casos de menor concentração, os sítios ocupados sejam mais homogêneos (parecidos) e com o aumento da concentração de dopante, ocorre o alargamento não-homogêneo indicando que há diferentes sítios sendo ocupados.

Os espectros de excitação (Figura 27) e emissão com  $\lambda_{\text{exc}} = 294 \text{ nm}$  (Figura 28) e com  $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$  (Figura 29) das amostras de  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{HDL}$  também foram obtidos a temperatura ambiente. Os perfis de excitação com  $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$  são semelhantes com as amostras contendo  $\text{NO}_3^-$ , assim a mesma discussão é válida. O aumento da concentração de dopante corrobora com o aumento da intensidade das bandas atribuídas as transições intraconfiguracionais do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Nos espectros *DRS* foram observadas a banda de transferência de carga  $\text{Eu}^{3+}\text{-Cl}^-$ , porém essa banda não foi observada nos espectros de excitação ( $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$ ) a temperatura ambiente.



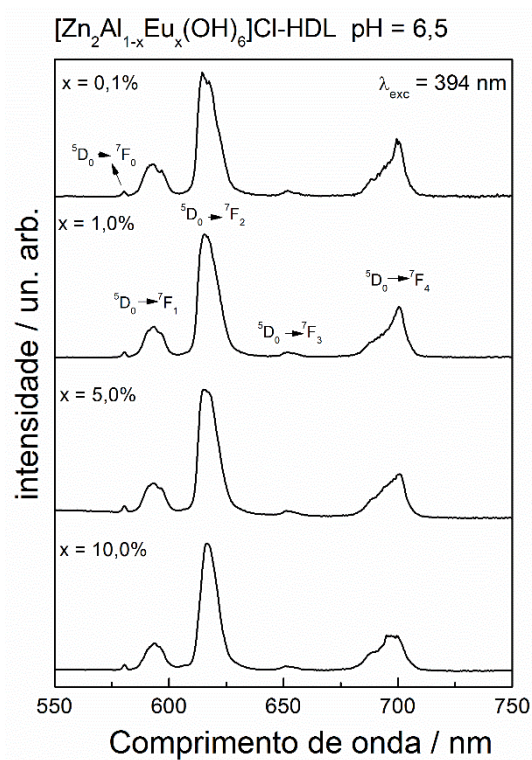
**Figura 27** - Espectros de excitação: (a) das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{HDL}$  obtidos à temperatura ambiente ( $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$ ), (b) ampliação da região do espectro de excitação entre 340 – 500 nm.

**Fonte:** próprio autor.



**Figura 28** - Espectros de emissão das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}\text{-HDL}$  obtidos à temperatura ambiente ( $\lambda_{\text{exc}} = 294 \text{ nm}$ ).

**Fonte:** próprio autor.



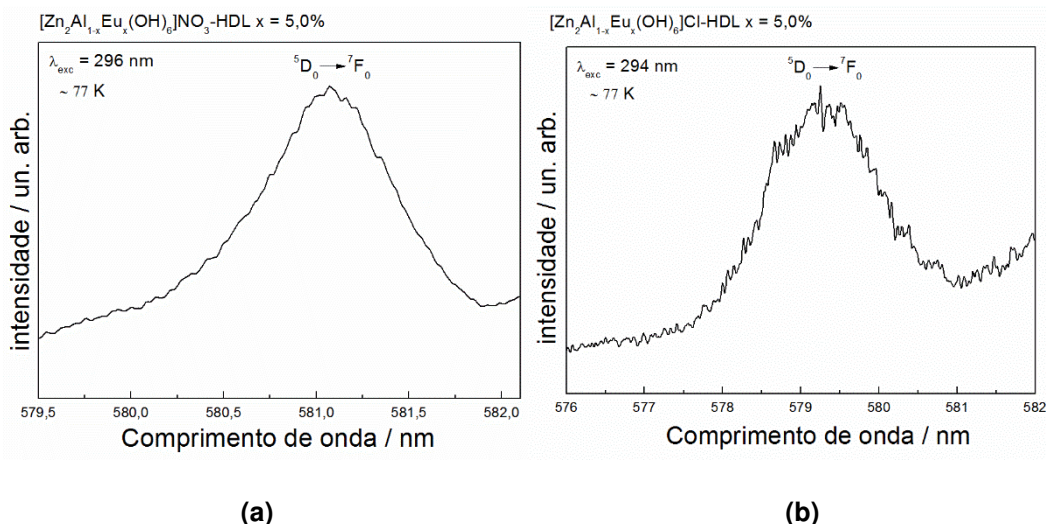
**Figura 29** - Espectros de emissão das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}\text{-HDL}$  obtidos à temperatura ambiente ( $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ ).

**Fonte:** próprio autor.



Nos espectros de emissão (Figuras 29 e 30), independentemente do  $\lambda_{\text{ex}}$  utilizado, as amostras apresentaram o mesmo perfil espectral. Demais espectros estão no Apêndice 3, página 168. Nas amostras contendo íons  $\text{Cl}^-$ , a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  também é mais intensa quando comparada a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  indicando que os sítios do material não são centrossimétricos e não apresentam centro de inversão. Para as amostras contendo o ânion cloreto, também observa-se o desdobramento da banda  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  para as amostras contendo menor concentração de dopante, mas para as amostras contendo nitrato o desdobramento é mais pronunciado. Essa observação pode indicar que nos casos de menor concentração, os sítios ocupados sejam mais homogêneos (parecidos) e com o aumento da concentração de dopante, ocorre o alargamento não-homogêneo indicando que há diferentes sítios sendo ocupados.

Foram obtidos os espectros a baixa temperatura ( $\sim 77$  K, nitrogênio líquido) para analisar a região entre 576-582 nm referente à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}^-\text{-HDL}$  (Figura 30) e em todos os casos apenas uma banda foi observada para a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ .

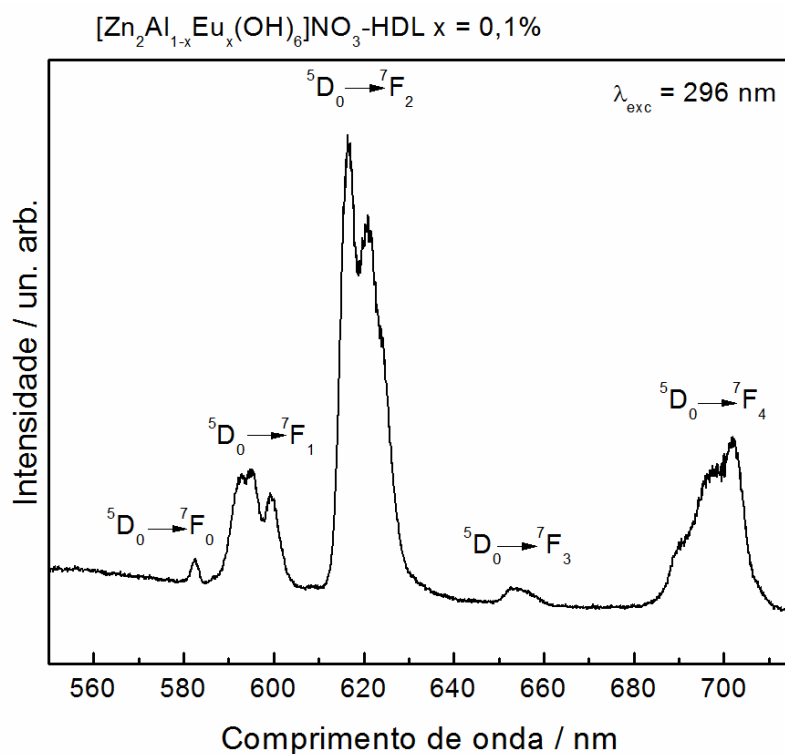


**Figura 30** - Espectro PL (baixa temperatura,  $\sim 77\text{K}$ ) das amostras, (a)  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$  e (b)  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl-HDL}$   $x = 5,0\%$  na região entre 576 – 582 nm.  
**Fonte:** próprio autor.

Independente do ambiente químico onde o  $\text{Eu}^{3+}$  esteja inserido, a transição (0-0), quando permitida, não sofre desdobramento, apresentando apenas um componente. Assim, se forem observadas mais de um componente na região onde a banda associada à transição 0-0 se encontra, é provável que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  ocupe mais sítios sem centro de inversão<sup>78</sup>.

A transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  ocorre geralmente na região entre 575 e 585 nm, é induzida por mecanismos de dipolo elétrico forçado e é proibida pelas regras de seleção, o que faz com esta ocorra sob baixa intensidade. Em ambos os casos, para as amostras HDLs contendo nitrato ou cloreto, foi calculado a *FWHM*. Para isso converteu-se a escala de nm para  $\text{cm}^{-1}$ . Os valores são 35 e 24  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente para  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl-HDL}$   $x = 5\%$ , ou seja, para o primeiro sistema o alargamento não-homogêneo é maior, logo nesse caso há maior perturbação na estrutura e essa observação é esperada, visto os dados de *XRD* e *FTIR*. O alargamento não-homogêneo pode ser indicativo para a presença de vários sítios de  $\text{Eu}^{3+}$  parecidos na estrutura HDL devido a distorção dos octaedros da matriz hospedeira HDL.

Os desdobramentos dos níveis *starks* ( $2J+1$ ), indicam a simetria do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , sonda espectroscópica bastante conhecida pelos espectroscopistas. Assim, foi obtido um espectro a baixa temperatura ( $\sim 77\text{K}$ , nitrogênio líquido) na região entre 550-750 nm para a amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$  representado na Figura 31.



**Figura 31** - Espectro PL (baixa temperatura,  $\sim 77\text{K}$ ) da amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL } x = 0,1\%$   $\lambda_{\text{exc}} = 296 \text{ nm}$ . O mesmo perfil foi obtido para  $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ .

**Fonte:** próprio autor.

Em princípio, é possível determinar a simetria do sítio  $\text{Eu}^{3+}$ , contando o número de componentes que podem ser observados para as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ). Como a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  é observada é esperado baixa simetria como  $C_s$ ,  $C_n$  e  $C_{nv}$ <sup>78</sup>. Mesmo a baixa temperatura, as bandas são largas.

#### 4.8 Tempos de vida de estado excitado, coordenadas de cor e eficiência quântica.

O tempo de vida do estado emissor é calculado a partir da medida de decaimento de luminescência. Considerando-se que  $N_{j0}$  é o número de espécies no estado excitado  $j$  no tempo  $t=0$ , e que por emissão espontânea de um fóton essas espécies decaem para o estado fundamental  $i$ , segundo um processo de primeira ordem, pode-se escrever:

$$d \frac{N_j}{dt} = k \cdot N_{j0} \quad \text{equação 1}$$

ou

$$N_j(t) = N_{j0} \cdot e^{-K_j \cdot t} \quad \text{equação 2}$$

Como a intensidade de luminescência é proporcional a  $N$ , a relação acima pode ser descrita como:

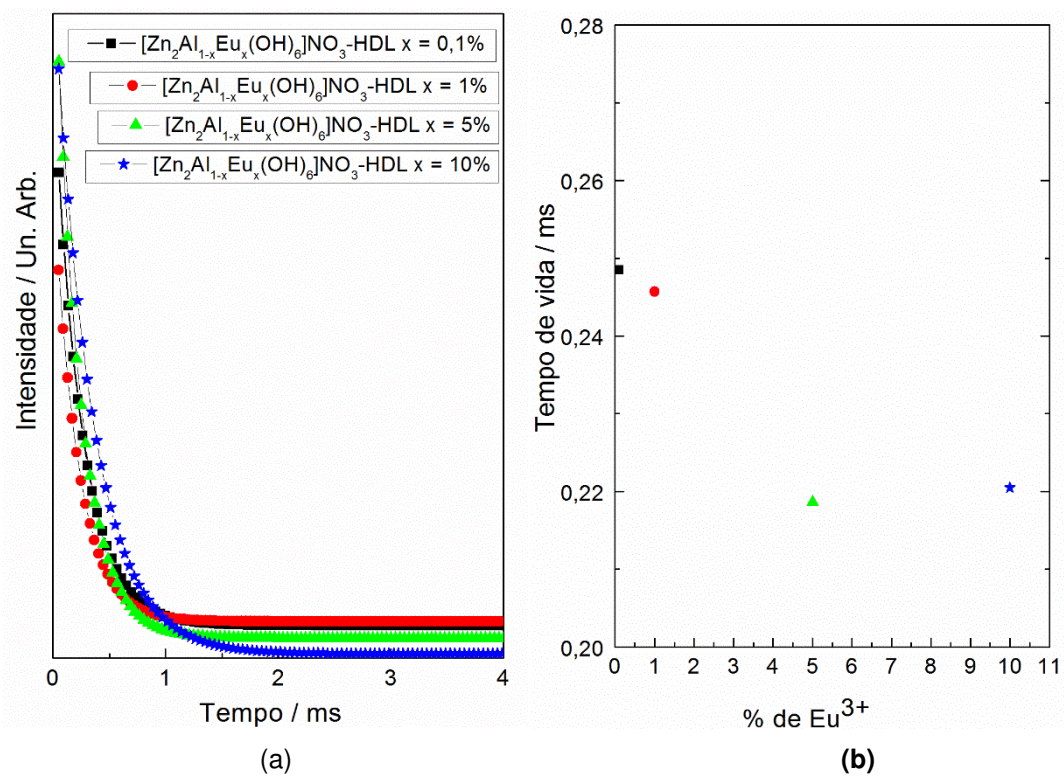
$$I_j(t) = I_{j0} \cdot e^{-K_j \cdot t} \quad \text{equação 3}$$

onde  $K_j = 1/\tau_0$  sendo  $K_j$  a constante de velocidade do decaimento  $j \rightarrow i$ ,  $\tau_0$  o tempo de vida da transição radiativa,  $I_j(t)$  é a intensidade de emissão no tempo  $t$  e  $I_{j0}(t)$  é a intensidade de emissão no tempo  $t=0$ . Experimentalmente quando há apenas um único tipo de decaimento, a intensidade de emissão decai exponencialmente,

$$I_j(t) = I_{j0} \cdot e^{-t/\tau} \quad \text{equação 4}$$

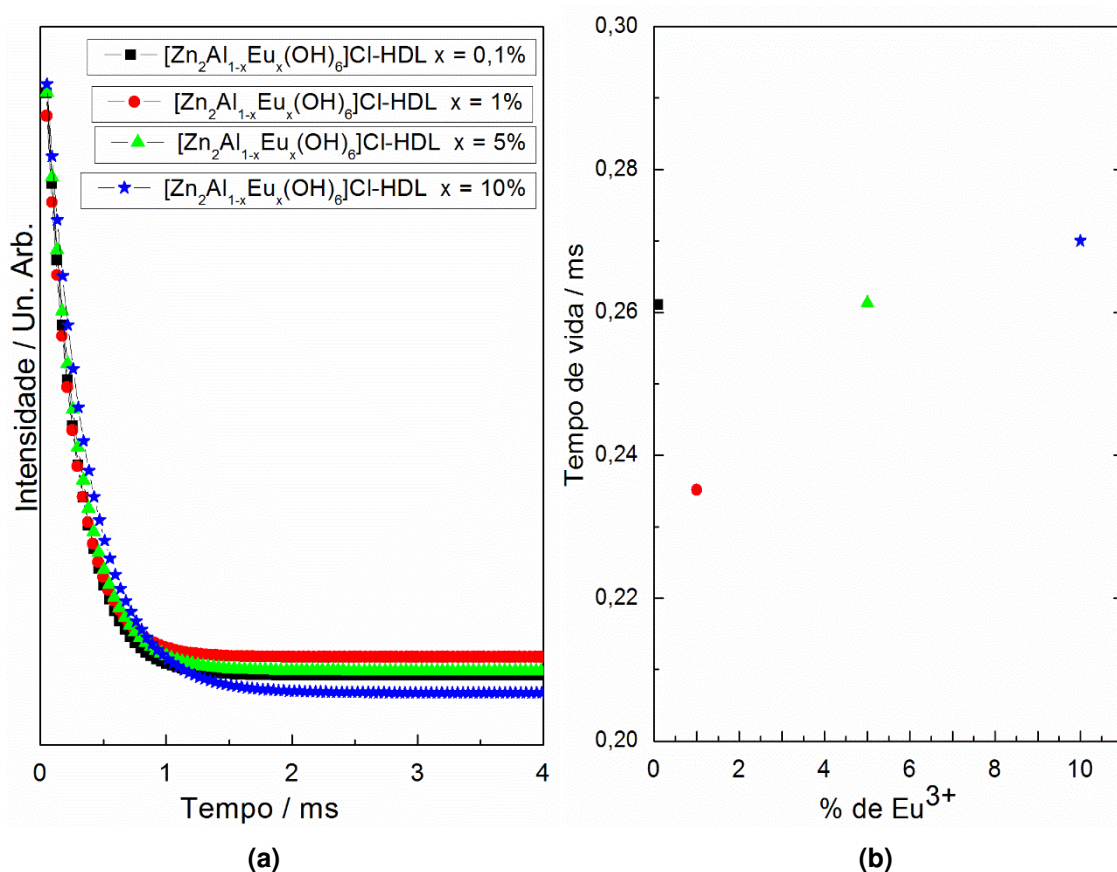
sendo que  $\tau$  é o tempo de vida medido ou tempo de vida médio e representa o tempo de vida para a população de um estado excitado decair  $1/e$  da população original. Este não deve ser confundido com  $\tau_0$ . Para  $\tau_0$  supõe-se que o único processo de decaimento é a luminescência. Depois de obtidas as curvas de decaimento de emissão para um dado material, estas curvas devem ser linearizadas pela aplicação do logaritmo neperiano e então se assume que o coeficiente angular da reta obtida é o inverso do tempo de vida de decaimento do estado excitado.

Medidas de decaimento de emissão cálculos de tempo de vida experimentais foram realizadas das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl-HDL}$  fixando-se o  $\lambda_{\text{ex}}$  e  $\lambda_{\text{em}}$  nos máximos de intensidade dos espectros de excitação e emissão, respectivamente, Figuras 32 e 33. A partir das curvas, foi possível ajustar uma função exponencial de 1ª ordem, indicando que apenas um sítio de simetria contribui com a emissão nos valores de  $\lambda_{\text{ex}}$  e  $\lambda_{\text{em}}$  estabelecidos, conforme observado nos espectros de emissão obtidos a baixa temperatura.



**Figura 32** – (a) Curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$  com diferentes concentrações de íon  $\text{Eu}^{3+}$ , (b) Tempo de vida de emissão calculados pela regressão linear das curvas.

**Fonte:** próprio autor.



**Figura 33** - (a) Curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl-HDL}$  com diferentes concentrações de íon  $\text{Eu}^{3+}$ , (b) Tempo de vida de emissão calculados pela regressão linear das curvas.

**Fonte:** próprio autor.

Os processos não radiativos que contribuem para a despopulação do nível emissor  $^5\text{D}_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  podem ser explicados e atribuídos à presença de água adsorvidas nas lamelas com certa proximidade, principalmente coordenadas diretamente aos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , e aos ânions  $\text{OH}^-$  presentes nas lamelas e domínio interlamelar que devido à vibração do grupo  $-\text{OH}$  faz com que ocorram os processos não radiativos por multivibrações.

Para as amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1$  até 10% em mol, o tempo de vida diminuiu com o aumento da concentração. Como observado e discutido anteriormente, o aumento da concentração de íon  $\text{Eu}^{3+}$  proporcionou aumento da quantidade de água que foram coordenadas ao európio. Já, as amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl-HDL}$   $x = 0,1$  até 10% em mol, também possuem valores de tempo de vida baixos comparado a sistemas com emissão de alta intensidade, visto que também há alta concentração de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{OH}^-$ , que são espécies essenciais na composição da matriz HDL, mas os valores são maiores em comparação com as amostras contendo o ânion nitrato, porque para as

amostras contendo o ânion cloreto há uma menor coordenação de ânions OH<sup>-</sup> com os íons Eu<sup>3+</sup> como já discutido nas técnicas realizadas.

Para as amostras [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]Cl-HDL x = 0,1 ou 1 ou 5 ou 10% em mol, ocorreu um aumento no valor de tempo de vida conforme o aumento da concentração de Eu<sup>3+</sup>. Assim, nesse sistema bidimensional onde Eu<sup>3+</sup> está coordenado ao Cl<sup>-</sup>, a supressão não ocorre, mesmo com a mais alta concentração de dopante, 10%.

A eficiência quântica  $\eta$  (Tabela 9) foi calculada para as amostras [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]NO<sub>3</sub>-HDL e [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]Cl-HDL a partir da razão entre a taxa de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e a soma das taxas de decaimento radiativo e não-radiativo ( $A_{rad} + A_{nrad}$ ).

O valor de  $\eta$  foi calculado através do *software LUMPAC*<sup>79</sup> onde  $\eta$  é determinado pela relação:  $\eta = A_{rad} / (A_{rad} + A_{nrad})$  onde,  $A_{rad}$  é igual à soma de todas as taxas radiativas e ( $A_{rad} + A_{nrad}$ ) é igual a taxa de decaimento total determinada através da sua relação entre o tempo de vida do nível emissor conforme a equação:  $A_{total} = 1 / \tau = A_{rad} + A_{nrad}$ <sup>80</sup>.

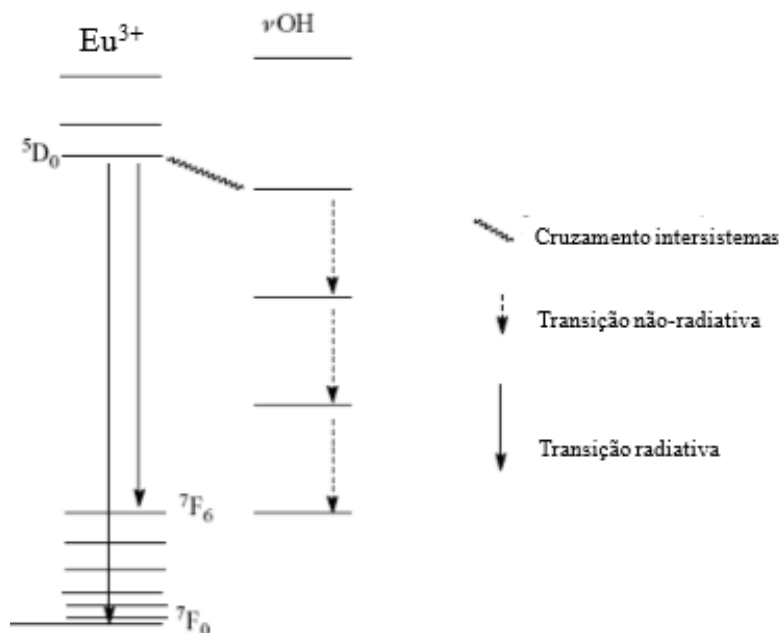
Amostra	$\tau$ (ms) / erro (%)	$A_{rad}$ (s <sup>-1</sup> )	$A_{nrad}$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (%)
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> (OH) <sub>6</sub> ]NO <sub>3</sub> -HDL X = 0,1%	0,249 / 5,0	365,02	3659,12	9,10%
Zn <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> (OH) <sub>6</sub> ]NO <sub>3</sub> -HDL X = 1%	0,246 / 4,6	358,16	3711,84	8,80%
Zn <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> (OH) <sub>6</sub> ]NO <sub>3</sub> -HDL X = 5%	0,217 / 4,5	330,97	4281,57	7,20%
Zn <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> (OH) <sub>6</sub> ]NO <sub>3</sub> -HDL X = 10%	0,221 / 6,0	340,53	4194,61	7,50%
Zn <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> (OH) <sub>6</sub> ]Cl-HDL X = 0,1%	0,261 / 5,3	350,49	3479,46	9,15%
Zn <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> (OH) <sub>6</sub> ]Cl-HDL X = 1%	0,235 / 2,6	378,06	3875,44	8,88%
Zn <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> (OH) <sub>6</sub> ]Cl-HDL X = 5%	0,261 / 4,4	352,99	3474,03	9,22%
Zn <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> (OH) <sub>6</sub> ]Cl-HDL X = 10%	0,270 / 4,8	364,32	3339,38	9,84%

**Tabela 9** - Valores dos parâmetros  $\eta$ ,  $A_{rad}$ ,  $A_{nrad}$  e  $A_{total}$  para as amostras [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]NO<sub>3</sub>-HDL e [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]NO<sub>3</sub>-HDL x = 0,1 até 10% em mol.

**Fonte:** próprio autor.

O processo de emissão nas amostras [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]NO<sub>3</sub>-HDL x = 0,1 ou 1 ou 5 ou 10% é perturbado pela supressão da luminescência. Nesse caso, o processo de supressão por vibração dos fônons de rede<sup>79</sup> (ou vibrações das moléculas) é devido à presença de água e ânions OH<sup>-</sup>. A supressão da luminescência de um composto dopado com lantanídeo (európio) devido à

presença de vibrações de alta energia é uma preocupação no que diz respeito ao planejamento e estudos de amostras altamente luminescentes, pois é o processo de desativação que mais influencia na intensidade de emissão. No entanto, a probabilidade de relaxação por processos de vibração de fônon está essencialmente relacionada com a diferença de energia entre os níveis de energia mais elevado e de menor energia dos íons  $\text{Ln}^{3+}$ . Quanto mais fônons forem necessários para preencher o *gap* de energia, ou seja, quanto maior a diferença de energia entre os níveis envolvidos no processo, menor a probabilidade de o processo de supressão ocorrer. Conforme já demonstrado, o aumento da concentração de dopante favorece maior coordenação com ânions  $\text{OH}^-$  corroborando com maior desativação da emissão pelas transições não radiativas (Figura 34). Dessa forma, a eficiência quântica diminuiu para as amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$ , conforme o aumento da concentração de dopante.



**Figura 34** - Esquema da supressão da luminescência por mecanismo multi-fônon.  
**Fonte:** adaptado de (Cotton, 2006)<sup>82</sup>.

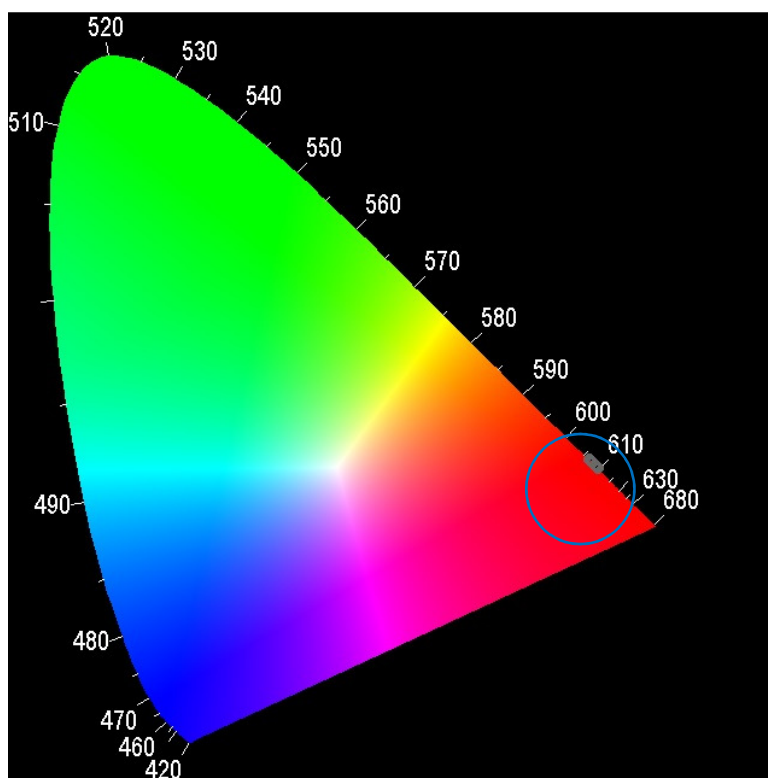
A eficiência quântica para as amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl-HDL}$   $x = 0,1$  ou 1 ou 5 ou 10% aumenta, ou seja, comportamento oposto as amostras contendo o ânion nitrato visto que as amostras HDL: $\text{Eu}^{3+}$ -Cl perderam água com a intercalação do ânion cloreto, favorecendo assim, até certo ponto, o processo de emissão e também, em princípio, o aumento da concentração do íon ativador,



faz com que o rendimento quântico de luminescência seja maior, desta forma, aumentado a intensidade de emissão do material.

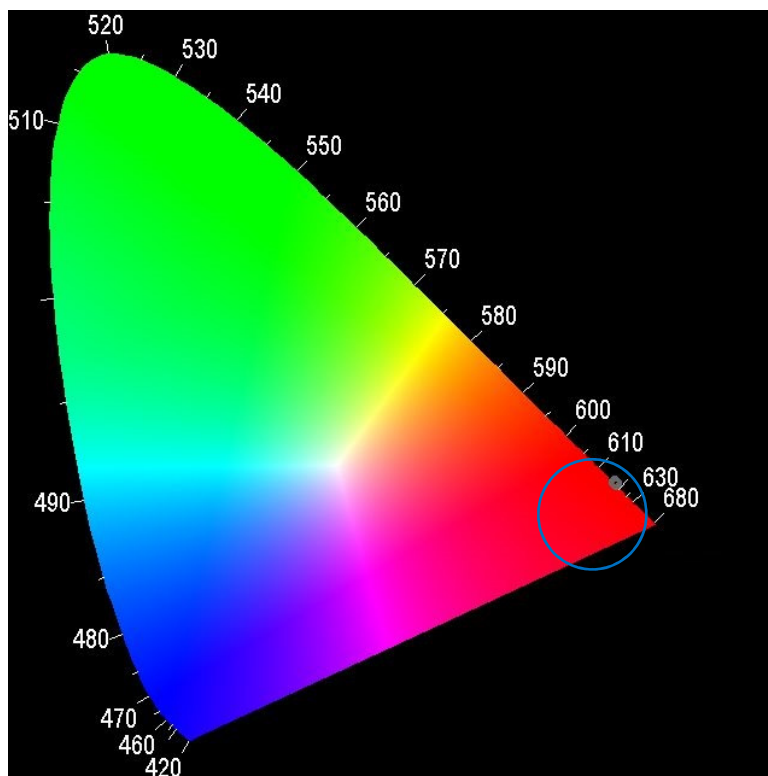
Mesmo assim, em ambos os casos,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl-HDL}$   $x = 0,1$  ou  $1$  ou  $5$  ou  $10\%$  os valores de eficiência quântica são baixos, porém justificados com a alta quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{OH}^-$ . Nesse sistema há apenas o íon ativador,  $\text{Eu}^{3+}$ , e o interessante será avaliar as mudanças nas propriedades luminescentes com a inserção das moléculas orgânicas que serão intercaladas no HDL e poderão atuar como sensibilizadores aperfeiçoando o mecanismo de luminescência.

O diagrama de coordenadas de cor - CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) - estão nas Figuras 35 ( $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$ ) e 36 ( $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl-HDL}$ ). Apesar da baixa eficiência quântica, em ambos os sistemas é observado considerável pureza de cor, pois as amostras estão no limiar das coordenadas de cor.



**Figura 35** - Diagrama de coordenadas de cor CIE para as amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$  com diferentes concentrações de íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Fonte:** próprio autor.

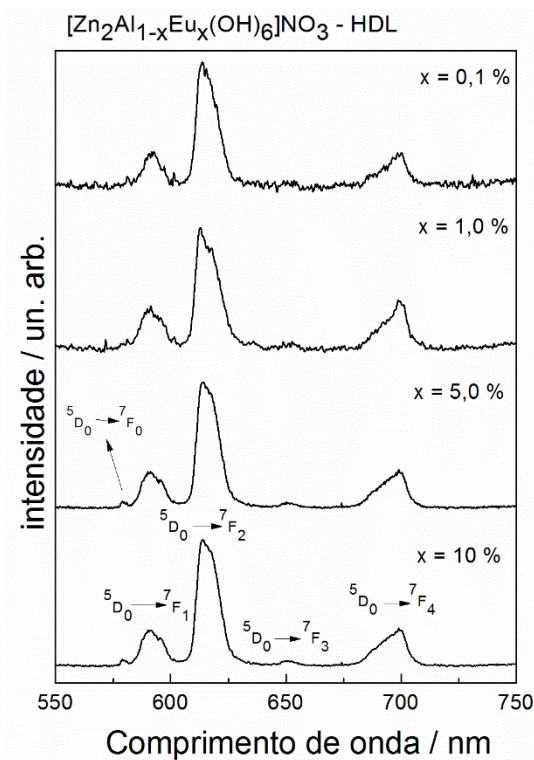


**Figura 36** - Diagrama de coordenadas de cor CIE para as amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL com diferentes concentrações de íon  $Eu^{3+}$ .  
**Fonte:** próprio autor.

#### 4.9 Espectroscopia de Luminescência com excitação por Raios X –*XEOL*.

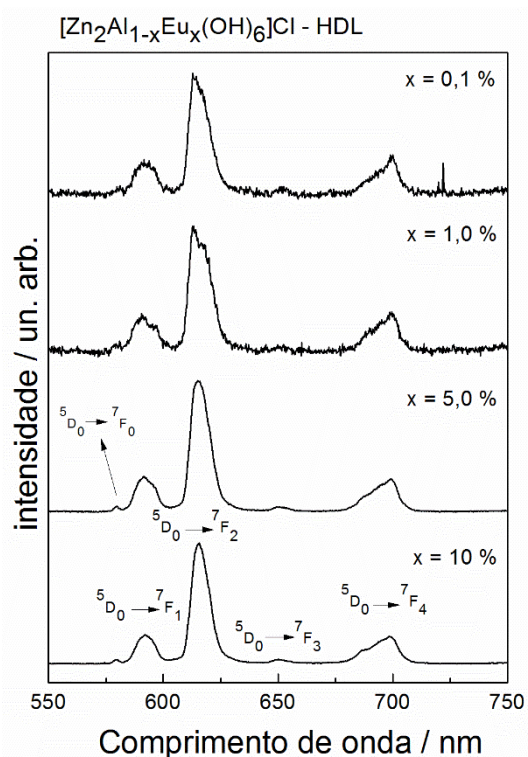
Os espectros *XEOL* das amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL estão nas Figuras 37 e 38, respectivamente. Em ambos os casos o perfil de emissão com excitação por raios X é o mesmo perfil com a excitação UV (TC ou transição intraconfiguracional do  $Eu^{3+}$ ). As transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 1, 2, 3$  e  $4$ ) são observadas, largas e de intensidade relativamente baixas. Provavelmente, a excitação com raios X retira moléculas de água do domínio lamelar dos HDLs aumentando significativamente a desorganização do sistema diminuindo a intensidade da luminescência. Cabe ressaltar que medidas de *XEOL* em compostos HDLs é um tema inédito e que ainda não há estudos na literatura científica.

Outro ponto de atenção é o baixo coeficiente de atenuação dos íons que constituem a matriz HDL corroborando com uma emissão menos intensa comparada a íons que possuem alto coeficiente de atenuação.



**Figura 37** - Espectros XEOL das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -HDL obtidos à temperatura ambiente.

**Fonte:** próprio autor.



**Figura 38** - Espectros XEOL das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}$ -HDL obtidos à temperatura ambiente.

**Fonte:** próprio autor.

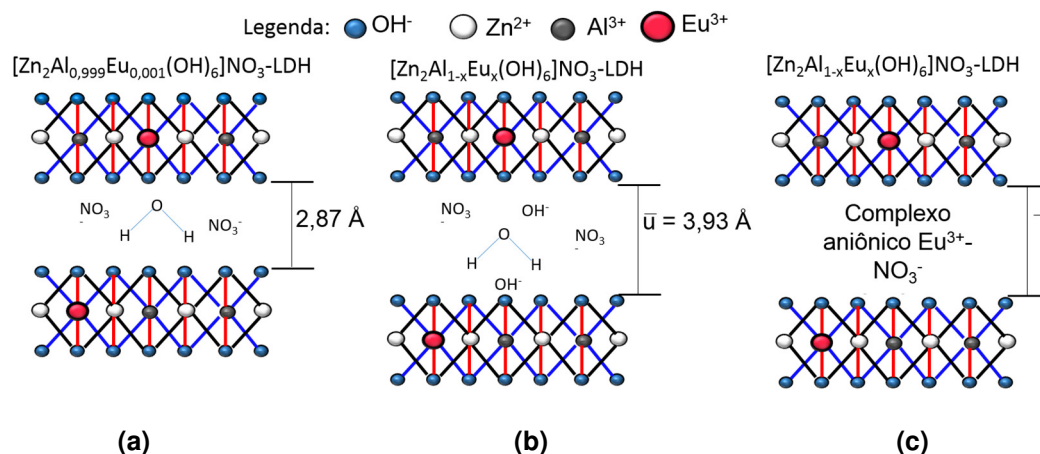
#### 4.10 Considerações parciais da parte 4A.

Os HDLs hidratados foram obtidos com sucesso pelo método da coprecipitação (pH = 6,5). Independente da concentração de dopante, os HDLs  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]A$  ( $A = NO_3^-$  ou  $Cl^-$ ) foram obtidos. A dopagem distorce o sítio do alumínio devido à diferença de raios e/ou ao provável aumento do número de coordenação dos íons  $Eu^{3+}$  envolvendo moléculas de água e ânions  $OH^-$ .

A emissão vermelha é observada na ausência de sensibilizador (espécie que absorve energia e transfere ao íon ativador) com excitação no UV. Porém, com excitação por raios X a emissão possui uma intensidade menor. A amostra  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$  apresentou as melhores propriedades estruturais e propriedades ópticas e, assim, foi escolhida como a melhor amostra precursora para a tentativa de intercalação dos ânions das moléculas orgânicas que funcionarão com sensibilizadores aos íons ativadores  $Eu^{3+}$ . Tal amostra não contém ânions interferentes e cointercalados como  $OH^-$  e  $CO_3^{2-}$  e também não há complexos aniônicos no domínio intercalar. Além disso, apresenta boa emissão mesmo com pequena concentração de  $Eu^{3+}$ . Com o objetivo de verificar as mudanças nas propriedades estruturais e ópticas de uma amostra menos cristalina, a amostra  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 5,0\%$  também foi escolhida para a parte 4B da pesquisa.

Com relação às amostras contendo  $Cl^-$ , estas foram descartadas da parte 4B, apesar de apresentarem as melhores propriedades luminescentes, porque nas medidas de *FTIR* foi constatado a presença do ânion  $CO_3^{2-}$  que deve estar adsorvido nas lamelas, mas que também uma pequena parte destes íons possa estar cointercalado no espaço interlamelar. O ânion carbonato é muito difícil de ser substituído por outro ânion no domínio interlamelar dos compostos HDLs, pois sua carga e geometria são excelentes fatores para a eletroneutralidade das lamelas dificultando, assim, a sua substituição por outro ânion de interesse. Mesmo assim, para efeito de comparação, uma amostra contendo o íon  $Cl^-$  foi preparada com a tentativa de intercalação do ânion bca, e está discutida no Apêndice 4 (página 169).

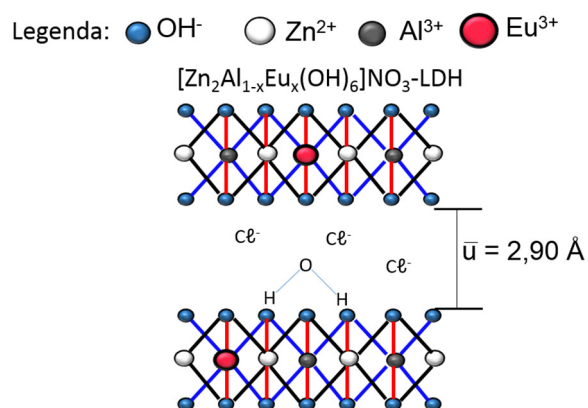
Nas Figuras 39 e 40 estão as representações para os compostos HDLs contendo  $NO_3^-$  e  $Cl^-$ , respectivamente, baseados nos resultados obtidos.



**Figura 39** - Esquema das estruturas HDLs para as amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL obtidas com diferentes concentrações de íon  $Eu^{3+}$  pelo método de coprecipitação (pH constante): (a) 0,1% de dopante; (b) 1 ou 5 ou 10% de dopante com a proposta de  $OH^-$  como ânion cointercalado e (c) 1 ou 5 ou 10% de dopante com a proposta de complexo aniônico ( $Eu^{3+}-NO_3^-$ ) intercalado no domínio interlamelar, ressaltando que essa proposta foi descartada.

**Fonte:** próprio autor.

**Observação:** nesses sistemas, o NC do  $Eu^{3+}$  é 6, porém os resultados obtidos indicam maior NC do  $Eu^{3+}$ , portanto as lamelas representadas aqui não consideram o efeito dessa distorção.

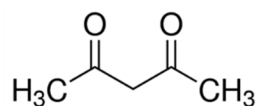


**Figura 40** - Esquema das estruturas HDLs para as amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL obtidas com diferentes concentrações de íon  $Eu^{3+}$  pelo método de coprecipitação (pH constante).

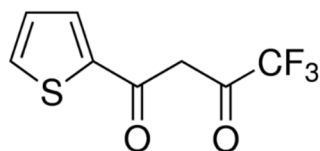
**Fonte:** próprio autor.

**Observação:** nesses sistemas, o NC do  $Eu^{3+}$  é 6, porém os resultados obtidos indicam maior NC do  $Eu^{3+}$ , portanto as lamelas representadas aqui não consideram o efeito dessa distorção.

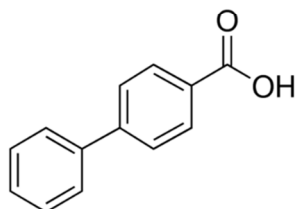
Foram escolhidas quatro moléculas orgânicas para a tentativa de intercalação nos HDLs precursores a partir dos estudos apresentados anteriormente na parte A, nesse caso  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 0,1$  ou 5% em mol. Os ligantes escolhidos estão representados na Figura 41.



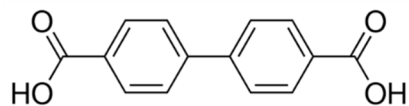
acetilacetona (Hacac)



2-tenoiltrifluoroacetona (Htta)



ácido 4-bifenilcarboxílico (Hbca)



ácido 4,4-bifenildicarboxílico (Hbpd)

**Figura 41** - Ligantes escolhidos para a tentativa de intercalação nos compostos HDLs.**Fonte:** próprio autor.

Para facilitar o entendimento da tese recomenda-se a leitura da parte experimental B (disponível a partir da página 48) que foi realizada previamente antes das caracterizações e argumentações apresentadas nos resultados e discussões da parte 4B.

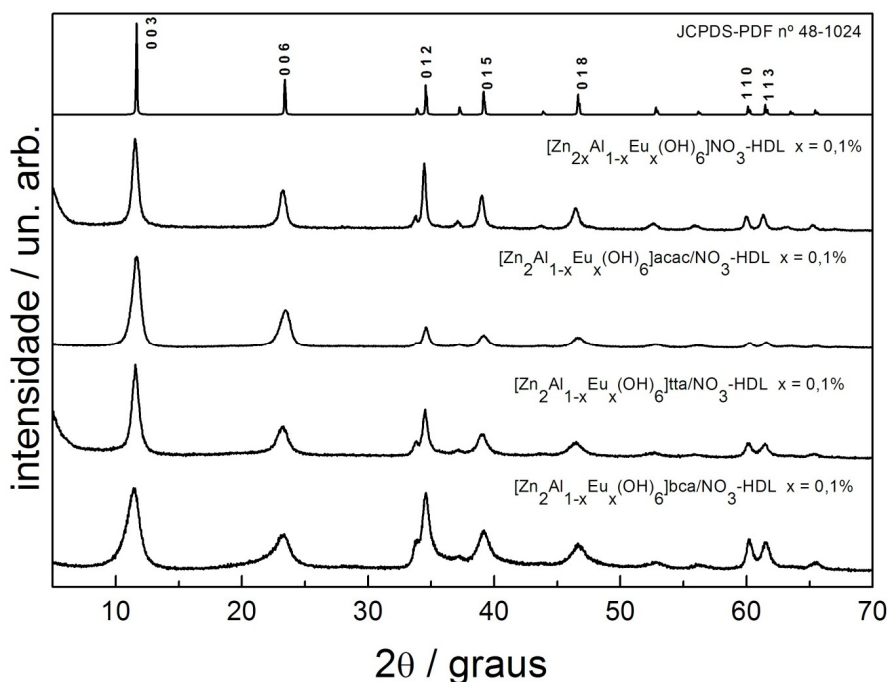
## Resultados e discussões – parte 4B.

Propriedades estruturais e ópticas das amostras:  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{acac-HDL}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{tta-HDL}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bpdc-HDL}$   $x = 0,1$  ou  $5\%$ .

### 4.11 Tentativa de obtenção pelo método direto.

Nesse trabalho, as razões  $[\text{ligante}/\text{Al}^{3+}]$  estudadas pelo método direto foram iguais a 4, 7 e 10.

As amostras com tentativa de intercalação dos ligantes acac, tta e bca com diferentes razões foram caracterizadas por *DRX* e estão, respectivamente, nas Figuras 42, 43 e 44.



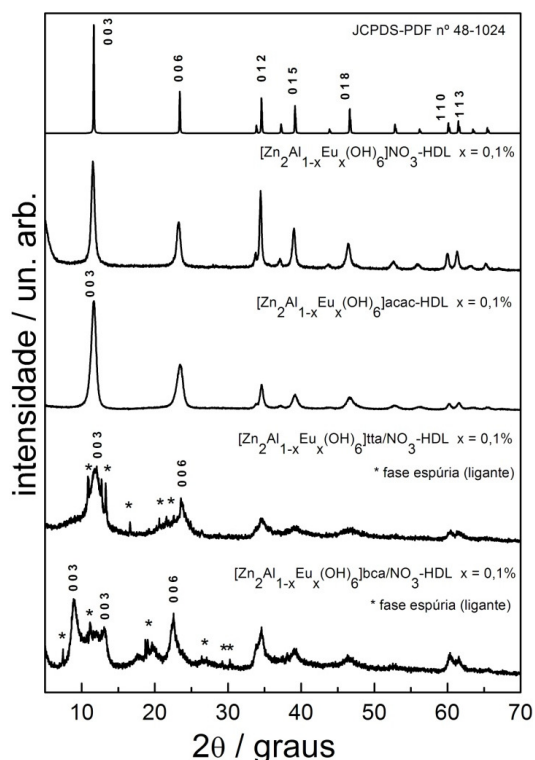
**Figura 42** - Difratogramas das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{acac-HDL}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{tta-HDL}$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$   $x = 0,1\%$  obtidas pelo método direto e razão  $[\text{ligante}/\text{Al}^{3+}] = 4$ .  
**Fonte:** próprio autor.

Os perfis de difração das amostras com tentativa de intercalação dos ânions orgânicos para a razão  $[\text{ligante}/\text{Al}^{3+}]$  igual a 4 apresentam reflexões mais largas quando comparados a amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3$   $x = 0,1\%$  e não há deslocamento dos planos basais (00 $l$ ) indicando que não ocorreu a intercalação dessas espécies no domínio interlamelar. O pequeno alargamento dos planos basais pode ser explicado pelas interações dos ânions orgânicos adsorvidos na

superfície ligeiramente positiva dos HDLs provocando pequenas modificações. Os valores de potencial Zeta para essas amostras (valores entre +10 e +14 mV) são muito menores quando comparado ao potencial Zeta da amostra precursora (+30,4 mV). A observação da interação apenas superficial das espécies aniônicas é confirmada com os valores obtidos para o espaçamento interlamelar (Tabela 10).

Amostra	a (Å)	c (Å)	Espaçamento basal / nm	Espaçamento interlamelar /	FWHM
[Zn <sub>2</sub> AlEu]NO <sub>3</sub>	3,06	23,30	0,776	0,296	0,55
[Zn <sub>2</sub> AlEu]acac	3,07	22,90	0,763	0,283	0,787
[Zn <sub>2</sub> AlEu]tta	3,07	22,90	0,763	0,283	0,654
[Zn <sub>2</sub> AlEu]bca	3,07	23,30	0,776	0,296	0,822

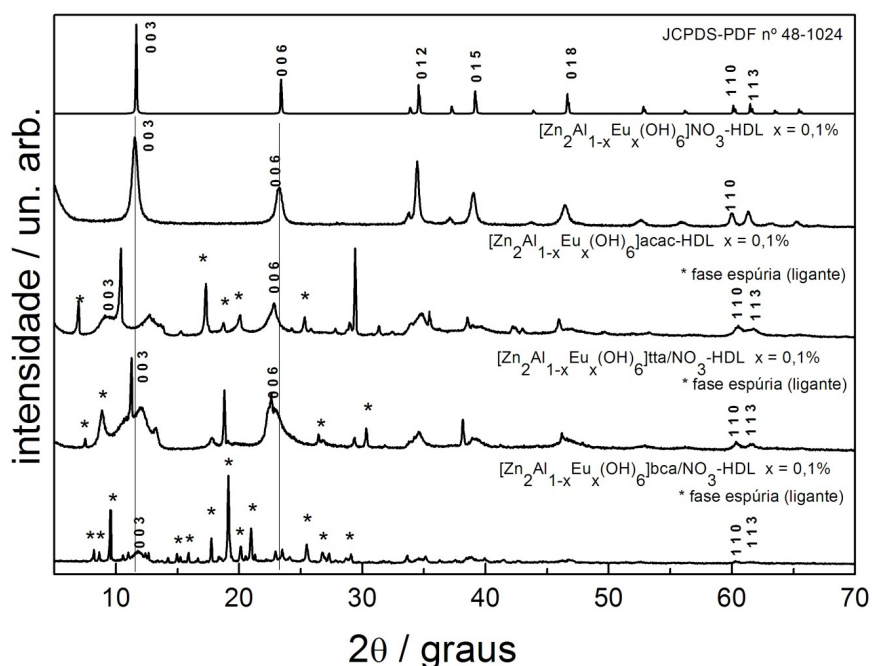
**Tabela 10** - Parâmetros cristalográficos **a** e **c**, espaçamento basal, espaçamento interlamelar e *FWHM* das amostras [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]acac-HDL, [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]tta-HDL e [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]bca-HDL x = 0,1% obtidas pelo método direto e razão [ligante/Al<sup>3+</sup>] = 4.  
**Fonte:** próprio autor.



**Figura 43** - Difratomogramas das amostras [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]acac-HDL, [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]tta-HDL e [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]bca-HDL x = 0,1% obtidas pelo método direto e razão [ligante/Al<sup>3+</sup>] = 7.  
**Fonte:** próprio autor.



Para a razão [ligante/ $\text{Al}^{3+}$ ] igual a 7 observa-se mudanças significativas nos perfis de difração dos ligantes tta e bca quando comparados à amostra precursora contendo apenas o ânion inorgânico. Há um deslocamento dos planos basais (00 $l$ ) para a amostra contendo o ânion bca, porém estão presentes também reflexões de planos referentes aos ligantes devido ao excesso de massa dessas espécies na síntese utilizado para forçar o deslocamento do equilíbrio químico para a intercalação nos HDLs. Na síntese pelo método direto não há um mínimo de organização estrutural para que os ligantes bca possam intercalar, pois a lamela, o espaço interlamelar e a intercalação serão estruturados simultaneamente, e assim, ocorre mistura de fases. Portanto, o método direto para a intercalação de espécies aniônicas não é adequado. No caso do ligante tta, os planos basais estão ainda mais largos para a razão [ligante/ $\text{Al}^{3+}$ ] igual a 7 comparados a razão [ligante/ $\text{Al}^{3+}$ ] igual a 4 porque maior quantidade de ânions tta devem estar adsorvidos na superfície lamelar. Para o ânion acac nenhuma alteração no perfil de difração é observada, provavelmente devido ao tamanho do ânion.



**Figura 44** - Difractogramas das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{acac-HDL}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{tta-HDL}$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$   $x = 0,1\%$  obtidas pelo método direto e razão [ligante/ $\text{Al}^{3+}$ ] = 10.  
**Fonte:** próprio autor.

Para a razão [ligante/ $\text{Al}^{3+}$ ] = 10, os perfis de difração de todos os HDLs com tentativa de intercalação dos ligantes acac, tta e bca apresentaram misturas da fase e reflexões de planos características dos ligantes. Assim, o maior valor

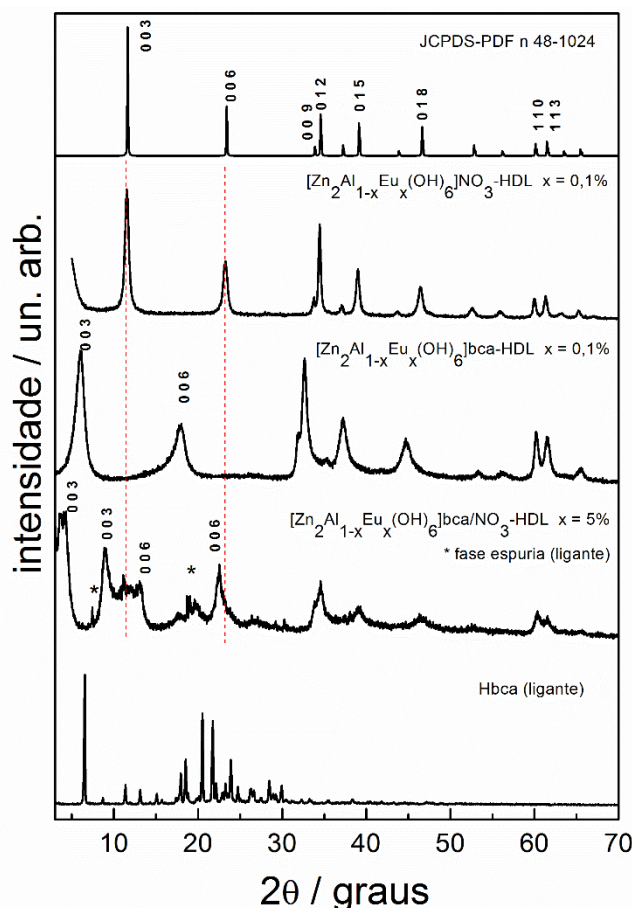
da razão [ligante/ $Al^{3+}$ ] também não foi adequado para a intercalação neste sistema. Dessa forma, o método direto não foi satisfatório em nenhuma das três proporções utilizadas para a intercalação dos ânions orgânicos. Assim, optou-se em utilizar o método indireto por troca iônica. Como ponto de atenção, destaca-se o pKa das moléculas orgânicas (Apêndice 2, página 167). Para a bca (pka = 4,2) a molécula deve estar desprotonada na totalidade, já a molécula tta (pka = 6,39) possui valor para desprotonação muito próximo ao pH de síntese e, assim, uma parte das moléculas pode não estar dissociada dificultando a intercalação e para acac (pKa = 9,0) o pH de síntese não favorece a desprotonação podendo prejudicar a intercalação desse ligante na matriz HDL.

#### **4.12 Troca iônica - Difração de raios X – XRD.**

Segundo a literatura, a intercalação de espécies aniônicas no domínio interlamelar dos HDLs é evidenciada pelo aumento do espaço basal, ou seja, este aumento está diretamente relacionado com o deslocamento dos planos basais para menores ângulos de difração quando comparado a matriz de referência.

Nas Figuras 45, 47, 49 e 51, estão respectivamente, os difratogramas das amostras obtidas pelo método de troca iônica a pH constante (pH = 6,5) com diferentes concentrações de íon  $Eu^{3+}$  e contendo a tentativa de intercalação dos ânions orgânicos bca, bcpd, tta e acac e razão [ $Al^{3+}$ /ligante = 1:7).

Observa-se na Figura 45 que as reflexões basais da amostra preparada com a tentativa de intercalação do ânion ácido 4-bifenilcarboxílico (bca) contendo menor concentração de dopante (0,1%) foram deslocadas para menor região de  $2\theta$ /graus em comparação com a amostra precursora. Dessa forma, a intercalação ocorreu satisfatoriamente.



**Figura 45.** Difratogramas de raios X dos HDLs das amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL obtidas pelo método indireto.

**Fonte:** próprio autor.

Os valores obtidos, através dos *XRDs*, para os parâmetros cristalográficos (**a** e **c**), espaçamento basal e espaçamento interlamelar estão na Tabela 11. Para a amostra  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL  $x = 0,1\%$  o parâmetro cristalográfico **c** (igual ao valor do espaçamento basal multiplicado por 3) aumentou consideravelmente. Esse resultado está relacionado a intercalação do ânion orgânico no domínio interlamelar.

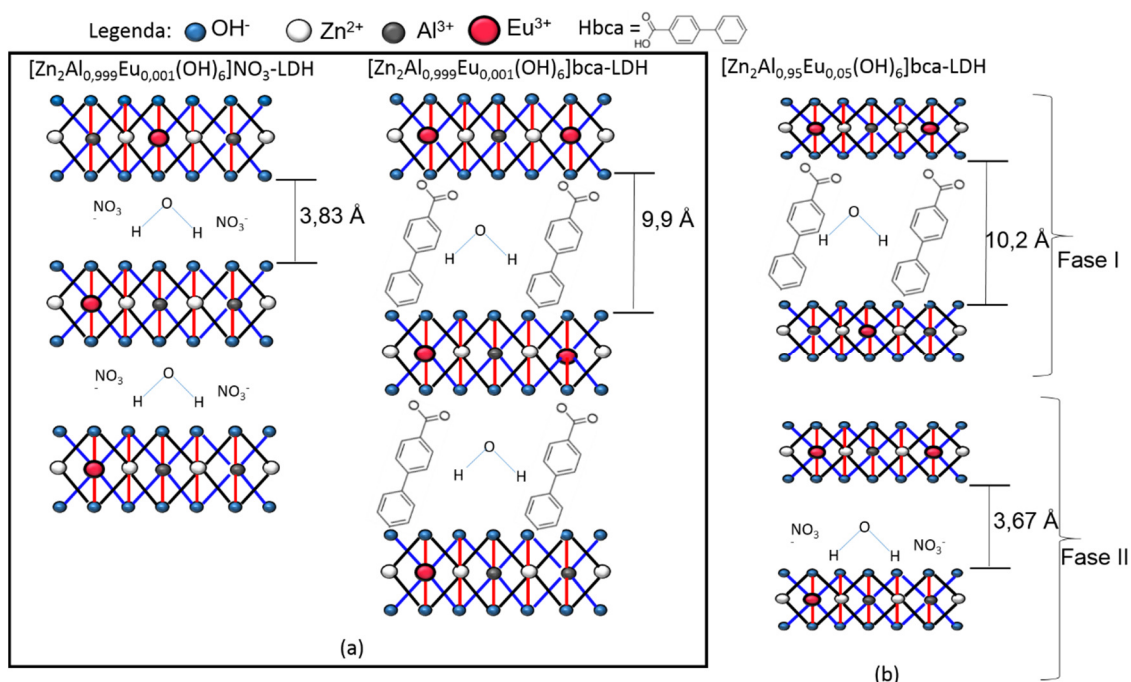
Baseado na espessura das lamelas dos compostos HDL de 0,48 nm e na altura da molécula de 1,1 nm para Hbca com dimensões aproximadas de  $\sim 0,45 \times 0,7 \times 1,1 \text{ nm}^{83}$  os resultados sugerem que a intercalação do ânion bca deve ocorrer paralelamente ao eixo **c** da estrutura HDL conforme representado na Figura 46a. Levando-se em conta que a concentração de dopante é muito pequena, 0,1%, e também o alto poder de coordenação de  $Eu^{3+}$  com o ânion bca, com altura de 1,1 nm, é possível sugerir que a compensação de carga da lamela ocorre em uma monocamada alternada de bca ligeiramente inclinada através do valor de espaçamento interlamelar (0,99 nm, Tabela 11). Esse valor

é obtido através da diferença do espaçamento basal (1,44 nm) e espessura da lamela HDL (0,48 nm). Contudo, é mais plausível que a intercalação do ânion bca ocorre em uma dupla camada inclinada, visto que a intercalação como monocamada possui um impedimento estérico muito alto.

<b>Amostra</b>	<b><math>\underline{a}</math> / (Å)</b>	<b><math>\underline{c}</math> / (Å)</b>	<b>Espaçamento basal (d) / nm</b>	<b>Espaçamento Interlamelar / nm</b>
[Zn <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ]NO <sub>3</sub>	3,05	23,30	0,777	0,297
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> ]NO <sub>3</sub> x = 0,1%	3,06	25,90	0,863	0,383
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> ]NO <sub>3</sub> x = 5,0%	3,06	26,30	0,881	0,396
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> ]bca x = 0,1%	3,07	44,10	1,47	0,99
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> ]bca x = 5,0%	3,08 / 3,08	25,47 / 45,00	0,849 / 1,50	0,369 / 1,02

**Tabela 11** - Parâmetros cristalográficos  $\underline{a}$  e  $\underline{c}$ , espaçamento basal e espaçamento interlamelar das amostras [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]NO<sub>3</sub>-HDL e [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]bca-HDL obtidas pelo método indireto (troca iônica).

**Fonte:** próprio autor.



**Figura 46** - Esquema para elucidação da intercalação do ânion bca nas amostras (a)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$  e (b)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 5\%$  obtidos pelo método indireto.

**Fonte:** próprio autor.

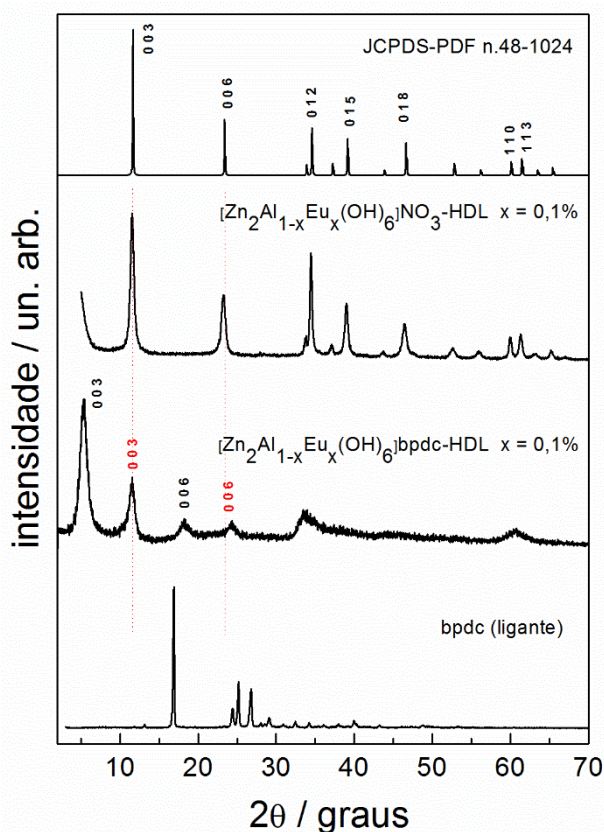
**Observação:** o sistema b representa a mistura das duas fases HDLs conforme dados de XRD.

Para a amostra  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL  $x = 5\%$ , ou seja, contendo maior quantidade de dopante, a intercalação do ânion bca também ocorre, porém, há mistura de duas fases. Provavelmente, não ocorreu a intercalação satisfatória em todas as camadas do composto HDL e assim, resultando na duplicidade das reflexões dos planos (hkl) no difratograma (Figura 45). Esse resultado é até esperado porque a amostra precursora  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 5\%$  caracterizada e discutida anteriormente na Parte 4A já apresentava menor cristalinidade indicando que a estrutura lamelar já não era tão organizada comparada as amostras contendo menores concentrações de dopante. Reflexões de planos com baixa intensidade e característicos ao ligante bca também estão presentes. Também foi feita uma proposta para essa matriz na Figura 46b.

Na literatura científica não há trabalhos com a intercalação do ânion bca na matriz HDL, logo é um sistema inédito. Há um trabalho com a intercalação do ânion bca em outra matriz<sup>83</sup> que será melhor discutida nos resultados de luminescência. O deslocamento das reflexões dos planos basais, mudanças no parâmetro  $c$  e espaçamento basal foram observadas também para os sistemas

encontrados na literatura científica contendo o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , porém outros ligantes orgânicos<sup>84-86</sup>. Realizada a discussão para o ânion bca segue-se agora para o ânion bpdc.

O difratograma para a amostra precursora com a tentativa de intercalação do ânion bpdc está na Figura 47. Para o ligante bpdc apenas foi feita a intercalação para a amostra contendo menor concentração de dopante uma vez que a massa de ligante disponível era pequena.



**Figura 47** - Difratograma de raios X do HDL da amostra  $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$  e obtida pelo método indireto.

**Fonte:** próprio autor.

Observa-se que o perfil de difração da amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bpdc-HDL}$   $x = 0,1\%$  é semelhante ao da amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$   $x = 0,1\%$ , ou seja, ocorreu a intercalação do ânion bpdc no domínio interlamelar visto que os planos basais (00 $l$ ) deslocaram-se para menores valores de  $2\theta/\text{graus}$ . Não há excesso de ligante, contudo a fase precursora  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3$  ainda está presente conforme planos basais em vermelho na Figura 47. Dessa forma, uma parte do domínio interlamelar

ainda contém o ânion nitrato. O cálculo dos parâmetros cristalográficos está na Tabela 12.

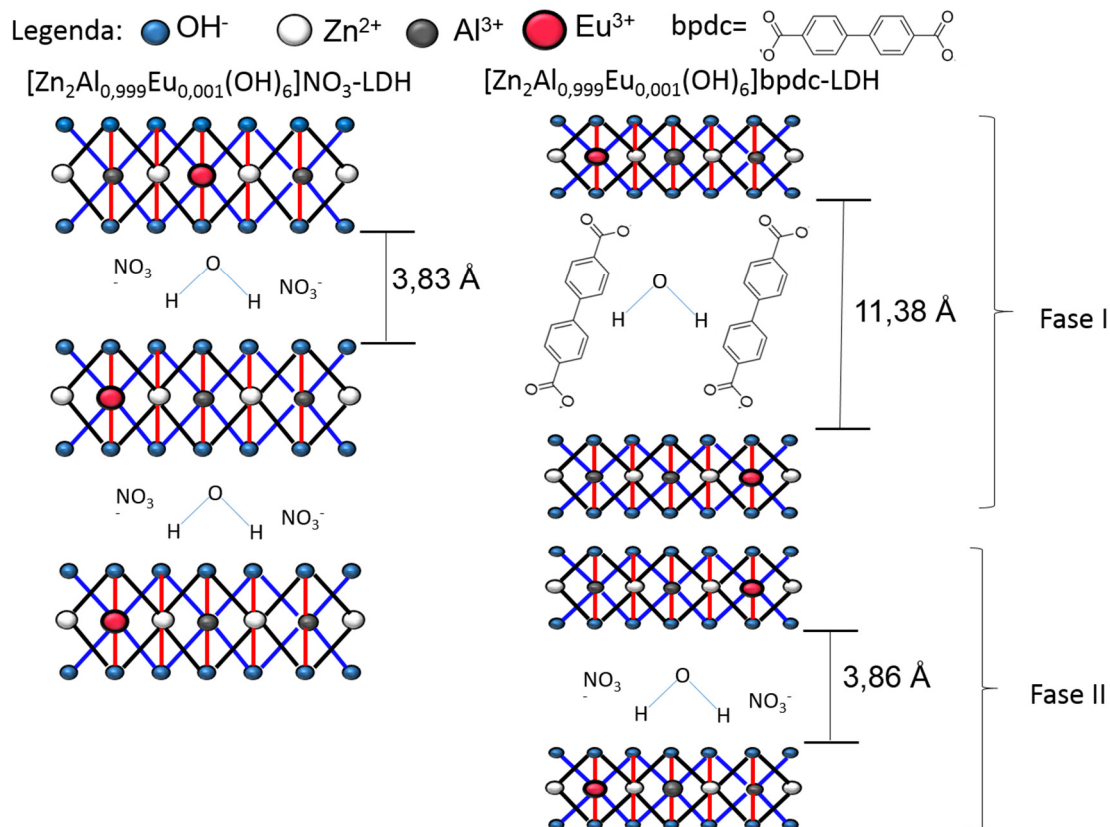
Amostra	$a$ / (Å)	$c$ / (Å)	Espaçamento basal (d) / nm	Espaçamento Interlamelar / nm
$[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$	3,05	23,30	0,777	0,297
$[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3$	3,06	25,90	0,863	0,383
$[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bpdc}$	3,08	48,56 / 26,00	1,618 / 0,866	1,138 / 0,386

**Tabela 12** - Parâmetros cristalográficos  $a$  e  $c$ , espaçamento basal e espaçamento interlamelar da amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bpdc-HDL}$   $x = 0,1\%$ .  
**Fonte:** próprio autor.

O valor do espaçamento basal para  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bpdc}$   $x = 0,1\%$  é de aproximadamente 1,618 nm. Baseado na espessura das lamelas dos compostos HDL de 0,48 nm e na altura da molécula de 1,16 nm para Hbpdc com dimensões aproximadas de  $\sim 1,16 \times 0,55$  nm (cálculo realizado no programa MOPAC®<sup>87</sup>) os resultados sugerem que a intercalação do ânion bpdc ocorre de maneira similar ao ânion bca, ou seja, paralelamente ao eixo c da estrutura HDL conforme representado na Figura 46a (para o ânion bca) e Figura 48 (para o ânion bpdc). Levando-se em conta que a concentração de dopante é muito pequena, 0,1%, e também o alto poder de coordenação de  $\text{Eu}^{3+}$  e ânion bpdc (contendo dois grupos carboxílicos), com altura de 1,16 nm, é possível sugerir que a compensação de carga da lamela ocorre em uma monocamada alternada de bpdc inclinada através do valor de espaçamento interlamelar (1,138 nm, Tabela 12). Esse valor é obtido através da diferença do espaçamento basal (1,618 nm) e espessura da lamela HDL (0,48 nm). Contudo, assim como no caso do anion bca, é mais plausível que a intercalação do ânion bpdc ocorre em uma dupla camada inclinada, visto que a intercalação como monocamada possui um impedimento estérico muito alto.

Comparando o valor do espaçamento basal para o ânion bca (0,990 nm) e ânion bpdc (1,138 nm), para o segundo ânion (bpdc) o valor é ligeiramente

maior e esperado, porque o ânion bpdc possui dois grupos carboxílicos comparado ao ânion bca que possui apenas um grupo carboxílico.



**Figura 48** - Esquema para elucidação da intercalação do ânion bpdc na amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$  obtida pelo método indireto.

**Fonte:** próprio autor.

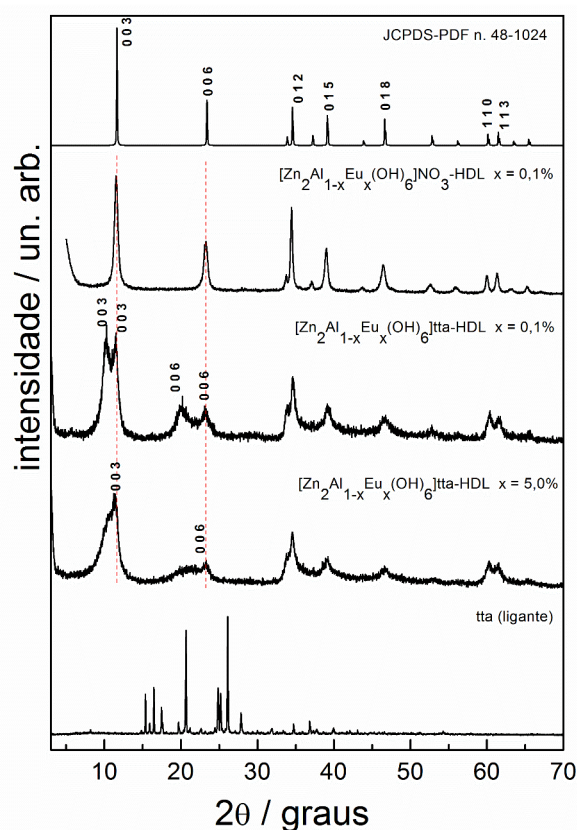
**Observação:** o esquema para a amostra com intercalação do ânion bpdc representa a mistura das duas fases HDLs conforme dados de XRD.

Para o ânion bpdc também não há artigos publicados com a matriz HDL ou sistemas semelhantes, assim, esse sistema também é novo. Portanto, a intercalação dos ânions contendo o grupo carboxilato (bca ou bpdc) foi realizada com êxito. A discussão é centrada, a partir de agora, na tentativa de intercalação de dois ligantes contendo o grupo  $\beta$ -dicetona (tta e acac).

Na Figura 49, estão os difratogramas para os HDLs dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  com tentativa de intercalação do ligante tta. Para a amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{tta-HDL}$   $x = 0,1\%$  observa-se que o perfil de difração possui uma duplicação dos planos  $(hk\ell)$  basais, ou seja, múltiplos de  $(00\ell)$ ,  $\ell = 3$  indicando mistura de fases de HDLs.



A intercalação com o ânion tta não foi satisfatória e possíveis fatos para essa observação são: (1) o método de troca iônica com temperatura de 60°C utilizando apenas o excesso de ligante como fator principal para deslocar o equilíbrio químico e forçar a intercalação do ânion orgânico não é suficiente para essa molécula, (2) a carga negativa do ânion tta está concentrada numa região que não é tão favorável para a compensação de cargas comparado aos ligantes bca e bpdc que contêm nas extremidades das moléculas o grupo ácido carboxílico que pode facilmente compensar e coordenar ao íon  $\text{Eu}^{3+}$ , (3) a maior parte dos ânions tta permaneceu na superfície das lamelas, pois as reflexões dos planos (kl $\bar{l}$ ) estão mais largas e com menor intensidade e (4) o tempo de síntese, talvez foi insuficiente para proporcionar a troca iônica. Os valores dos parâmetros **a**, **c**, espaçamento basal e espaçamento interlamelar da mistura de fases estão na Tabela 13.



**Figura 49** - Difratoformas de raios X dos HDLs das amostras  $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6\text{NO}_3\text{-HDL}$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{tta-HDL}$  obtidas pelo método indireto (troca iônica).

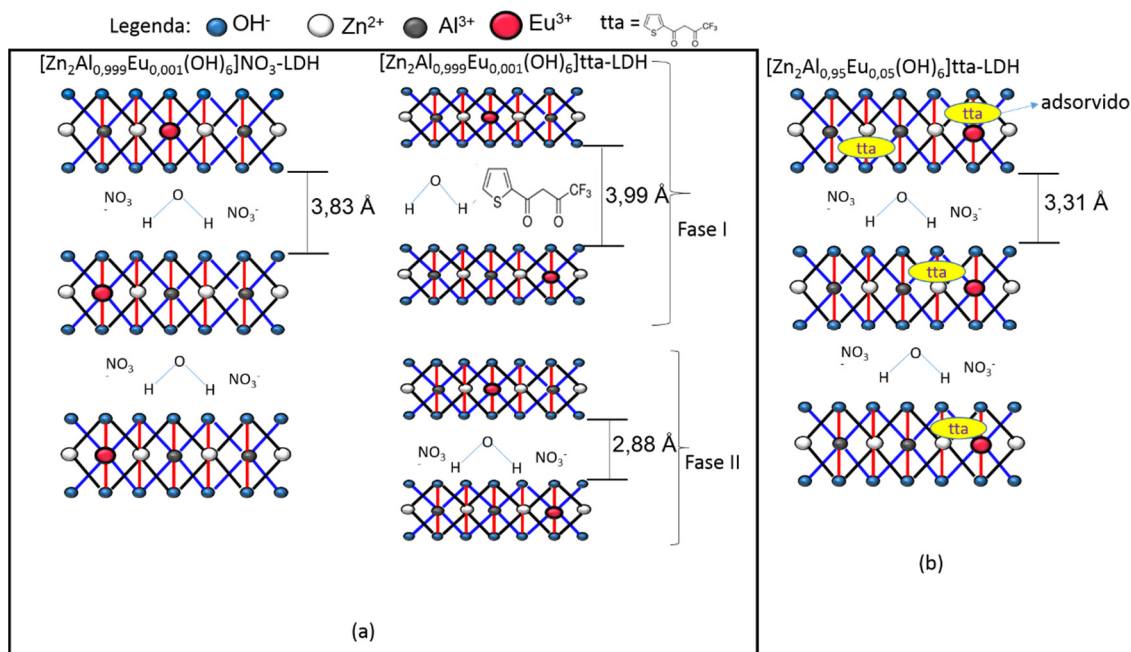
**Fonte:** próprio autor.

Amostra	$a$ / (Å)	$c$ / (Å)	Espaçamento basal (d) / nm	Espaçamento Interlamelar / nm
$[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$	3,05	23,30	0,777	0,297
$[Zn_2Al_{1-x}Eu_x]NO_3$ x = 0,1%	3,07	25,90	0,863	0,383
$[Zn_2Al_{1-x}Eu_x]NO_3$ x = 5,0 %	3,06	26,10	0,869	0,389
$[Zn_2Al_{1-x}Eu_x]tta$ x = 0,1%	3,07 /	26,37 /	0,879 /	0,399 /
	3,07	23,04	0,768	0,298
$[Zn_2Al_{1-x}Eu_x]tta$ x = 5,0 %	3,06	24,31	0,811	0,331

**Tabela 13** - Parâmetros cristalográficos  $a$  e  $c$ , espaçamento basal e espaçamento interlamelar das amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta/NO_3$ -HDL.

Fonte: próprio autor.

Para a amostra  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta$ -HDL x = 5% o perfil de difração não apresenta deslocamento dos planos basais e estes, estão mais largos e menos intensos indicando que o ânion tta provavelmente não está intercalado e apenas interage com a superfície do composto lamelar. Esquemas dos HDLs obtidos com a tentativa de intercalação do ânion tta considerando os resultados dos difratogramas estão representados na Figura 50.



**Figura 50** - Esquema para elucidação da intercalação do ânion tta nas amostras (a)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$  e (b)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 5\%$  obtidos pelo método indireto.

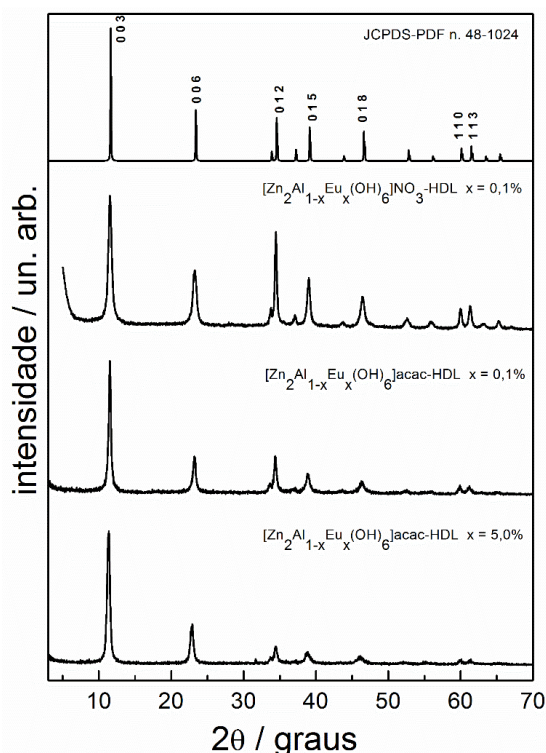
**Fonte:** próprio autor.

**Observação:** para a amostra contendo tta no esquema (a) está representado as duas fases HDLs observadas conforme dados de DRX.

Na Figura 51 estão os difratogramas para os HDLs dopados com a tentativa de intercalação do ligante acac e os valores dos parâmetros calculados estão na Tabela 14.

Os perfis de difração das amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL  $x = 0,1$  ou 5% são muito semelhantes aos difratogramas das amostras precursoras. Assim, o acac não intercalou. O valor de pKa para a molécula de acac é 9,0 (Apêndice 2, página 167), porém, por possuir um tamanho pequeno, esperava-se que ocorresse a intercalação, mas, provavelmente, está adsorvido nas lamelas da matriz HDL. Os resultados obtidos para os ânions  $\beta$ -dicetonas (tta e acac) não foram promissores quando comparados ao ligantes bca e bpdc, uma vez que os ligantes tta e acac são ácidos mais fracos quando comparados aos demais ânions estudados, e assim, possuem um valor de pka maior para a total desprotonação e o pH da síntese em 6,5 foi um meio dificultador, entretanto necessário, pois as amostras estão dopadas com íons  $Eu^{3+}$  e em valores de pH básicos,  $Eu^{3+}$  pode precipitar na forma de hidróxidos e originar fases espúrias, prejudicando assim as propriedades luminescentes. Sendo assim, o aumento da

concentração de ligante e temperatura são insuficientes para o deslocamento do equilíbrio de troca iônica para os ligantes  $\beta$ -dicetonas. .



**Figura 51** - Difractogramas de raios X dos HDLs das amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL obtidas pelo método indireto.

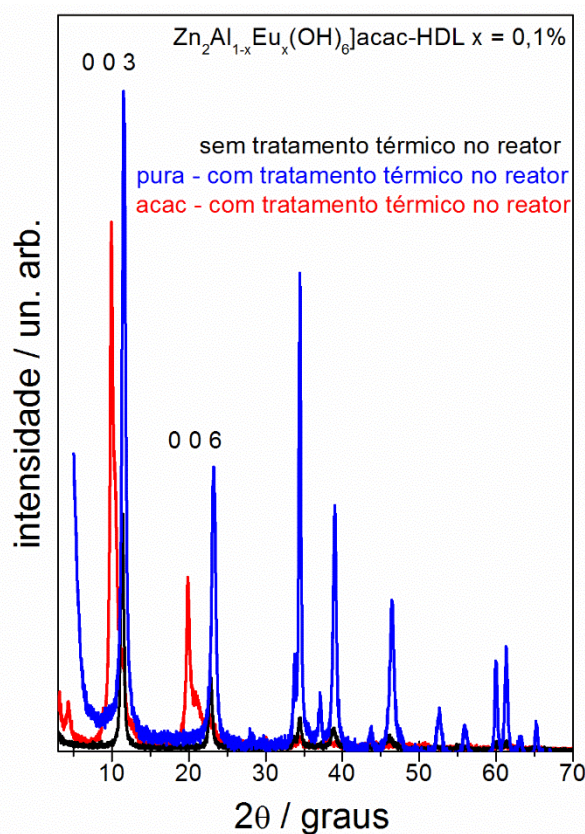
Fonte: próprio autor.

Amostra	$a$ / (Å)	$c$ / (Å)	Espaçamento basal (d) / nm	Espaçamento Interlamelar / nm
$[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$	3,05	23,30	0,777	0,297
$[Zn_2Al_{1-x}Eu_x]NO_3$ x = 0,1%	3,06	25,90	0,863	0,383
$[Zn_2Al_{1-x}Eu_x]NO_3$ x = 0,1%	3,06	26,10	0,869	0,389
$[Zn_2Al_{1-x}Eu_x]acac$ x = 0,1%	3,07	23,19	0,773	0,293
$[Zn_2Al_{1-x}Eu_x]acac$ x = 5,0%	3,07	23,03	0,767	0,287

**Tabela 14** - Parâmetros cristalográficos  $a$  e  $c$ , espaçamento basal e espaçamento interlamelar das amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac/NO_3$ -HDL.

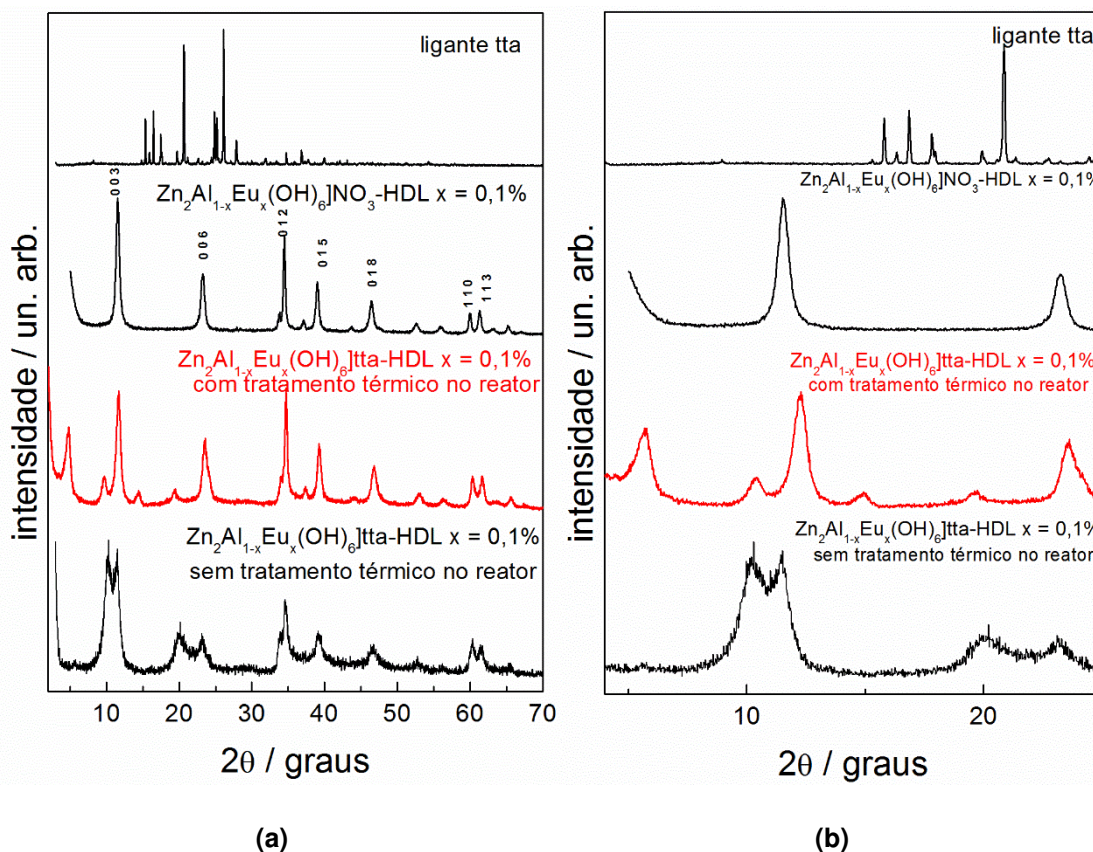
Fonte: próprio autor.

Partindo dessa premissa, duas novas amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac-HDL$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta-HDL$   $x = 0,1 \%$  foram realizadas com adaptações no procedimento experimental. Após a síntese da amostra precursora pelo método coprecipitação, a suspensão foi filtrada e o sólido obtido foi suspenso numa solução contendo o ânion acac ou tta em  $pH = 6,5$ . Essa solução foi colocada num reator durante 24h a  $90^\circ C$ . Portanto, buscou-se o efeito da pressão no deslocamento do equilíbrio da troca iônica além dos efeitos da concentração e temperatura. Após o tempo de síntese, a amostra foi novamente filtrada à pressão reduzida e seca em dessecador durante uma semana. Nas Figuras 52 e 53 estão os difratogramas, respectivamente, acac e tta.



**Figura 52.** Difratogramas de raios X dos HDLs das amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3-HDL$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac-HDL$  obtidas pelo método indireto (troca iônica) e tratamento térmico no reator.

**Fonte:** próprio autor.



**Figura 53** - Difratogramas de raios X dos HDLs das amostras (a)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3-HDL$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta-HDL$  obtidas pelo método indireto (troca iônica) e tratamento térmico no reator, (b) ampliação da reação entre 2-25  $2\theta$ /graus para a amostra com tratamento térmico no reator e o ligante tta.

**Fonte:** próprio autor.

Para o ânion acac novamente o mesmo perfil foi observado e apesar da realização do tratamento térmico há, apenas, um pequeno deslocamento dos planos basais. No caso específico desse ânion, o  $pK_a$  elevado (9,0) para sua desprotonação pode dificultar a intercalação da espécie acac ainda que seu tamanho seja o menor entre os quatro ligantes estudados na presente tese. Os dados de *FTIR* serão fundamentais para elucidar essa hipótese.

Para o ânion tta a mudança no procedimento experimental foi bem-sucedida até certo ponto. Nota-se que alguns planos basais (00 $l$ ) deslocaram-se para menores valores de  $2\theta$  / graus confirmando assim, a intercalação, porém observa-se mistura com a fase precursora contendo o ânion nitrato. Não há reflexões de planos atribuídos ao ligante tta (ver Figura 53b).

Na literatura científica foram encontrados um trabalho envolvendo a intercalação do ânion tta na matriz HDL: $Ln^{3+}$  e dois 2 trabalhos para o ânion acac. Começando com o ânion tta, CHEN, H. e ZHANG, W. (2010)<sup>86</sup> realizaram a tentativa de intercalação em  $pH = 7$  de um complexo aniônico de  $Eu^{3+}$  com tta

na matriz Mg-Al-Cl, mas o perfil de difração não apresentou deslocamento dos planos basais, e sim, apenas um alargamento considerável e diminuição da intensidade das reflexões dos planos (003) e (006). Já, para o anion acac, CHEN, H. e ZHANG, W. (2010)<sup>30</sup>, ou seja, os mesmos autores do trabalho anterior, fizeram a tentativa de intercalação de complexo aniônico de Tb<sup>3+</sup> com acac (pH = 7 e matriz = Mg-Al-Cl). Eles consideram que a intercalação ocorreu com o deslocamento para a região 2θ/graus do plano (003) = 5. A intensidade é muito baixa e o sinal/ ruído do difratograma é alto. Já, ZĂVOIANU, R. (2011)<sup>25</sup> sintetizou várias amostras com a tentativa de intercalação do ânion acac em pH = 10 e seus resultados são semelhantes ao obtido nesse trabalho, ou seja, parâmetros **a** e **c** não se alteraram.

#### 4.13 Potencial Zeta.

Os valores dos potenciais Zeta das amostras contendo diferentes ânions orgânicos estão na Tabela 15.

Amostra	Potencial Zeta / (mV)
[Zn <sub>2</sub> Al(OH) <sub>6</sub> ]NO <sub>3</sub> -HDL	+30,4
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> (OH) <sub>6</sub> ]NO <sub>3</sub> -HDL x = 0,1%	+32,6
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> (OH) <sub>6</sub> ]bca-HDL x = 0,1%	+26,3
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> (OH) <sub>6</sub> ]bpdc-HDL x = 0,1%	+29,1
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> (OH) <sub>6</sub> ]tta-HDL x = 0,1%	+11,2
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> (OH) <sub>6</sub> ]tta-HDL x = 0,1% com tratamento térmico no reator	+25,5
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> (OH) <sub>6</sub> ]acac-HDL x = 0,1%	+7,22
[Zn <sub>2</sub> Al <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> (OH) <sub>6</sub> ]acac-HDL x = 0,1% com tratamento térmico no reator	+14,1

**Tabela 15** - Valores dos potenciais Zeta das amostras [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]A-HDL onde A = acac, tta, bca ou bpdc x = 0,1%.

**Fonte:** próprio autor.

Os potenciais Zeta para as amostras [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]A-HDL onde A = acac, tta e bca x = 5% não foram medidos porque essas amostras não trouxeram resultados satisfatórios para a intercalação dos ânions orgânicos. O potencial Zeta da amostra não-dopada é +30,4 mV e da amostra precursora dopada, [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]NO<sub>3</sub> x = 0,1% é 32,6 mV facilitando assim a

intercalação de espécies aniônicas no domínio interlamelar visto que as lamelas estão carregadas positivamente como esperado.

Após a intercalação dos ânions bca e bpdc (+26,3 e +29,1 mV, respectivamente) há uma diminuição significativa nos valores de potencial Zeta devido à redução da carga residual positiva. Esses dados indicam interações eletrostáticas entre as espécies iônicas e as lamelas carregadas positivamente.

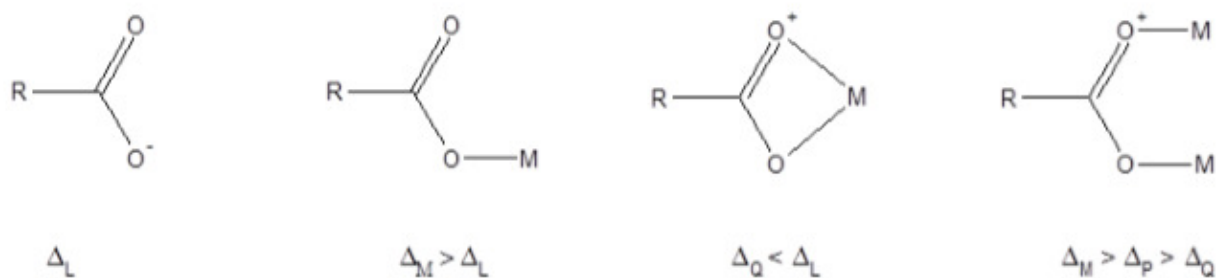
Para os ânions acac e tta os valores diminuem drasticamente, pois essas espécies devem estar predominantemente adsorvidas nas lamelas, influenciando nos valores do potencial Zeta, com exceção da amostra do ânion tta com tratamento térmico que apresentou resultados semelhantes aos ânions bca e bpdc intercalados no composto HDL.

#### 4.14 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho – FTIR.

Na Figura 55 estão os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca-HDL$  ( $x = 0,1$  ou  $5\%$ ). Para as amostras precursoras,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3-HDL$ , é válida a discussão já realizada anteriormente na parte 4A. Para o bca (sal iônico) as bandas de absorção em  $1620\text{ cm}^{-1}$  e  $1422\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos  $\nu_{as}$  (antissimétrico) e  $\nu_s$  (simétrico) do grupo carboxílico, respectivamente, e  $745\text{ cm}^{-1}$  a deformação angular da ligação C-H dos anéis aromáticos. Na amostra  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca-LDH$   $x = 0,1\%$  é observado o desaparecimento das bandas atribuídas ao ânions nitrato e o aparecimento de bandas intensas características dos estiramentos:  $1529\text{ cm}^{-1}$  para  $\nu_{as}$  ( $-COO^-$ ),  $1394\text{ cm}^{-1}$  para  $\nu_s$  ( $-COO^-$ ). Para a amostra  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca-HDL$   $x = 5,0\%$  é observado bandas características do ânion nitrato, assim para a maior concentração de dopante há uma mistura de fases corroborando com os resultados de XRD anteriores.

De acordo com Nakamoto (1986)<sup>88</sup> ânions carboxilatos podem coordenar em três diferentes maneiras (unidentado, bidentado ou em ponte, Figura 54). As atribuições estão apresentadas na Tabela 16. É necessário calcular a diferença entre os valores do número de onda do estiramento simétrico e antissimétrico da ligação (C=O) que irá fornecer informações acerca do modo de coordenação, tendo como referência o valor de  $\Delta\nu$  do ligante na forma iônica.

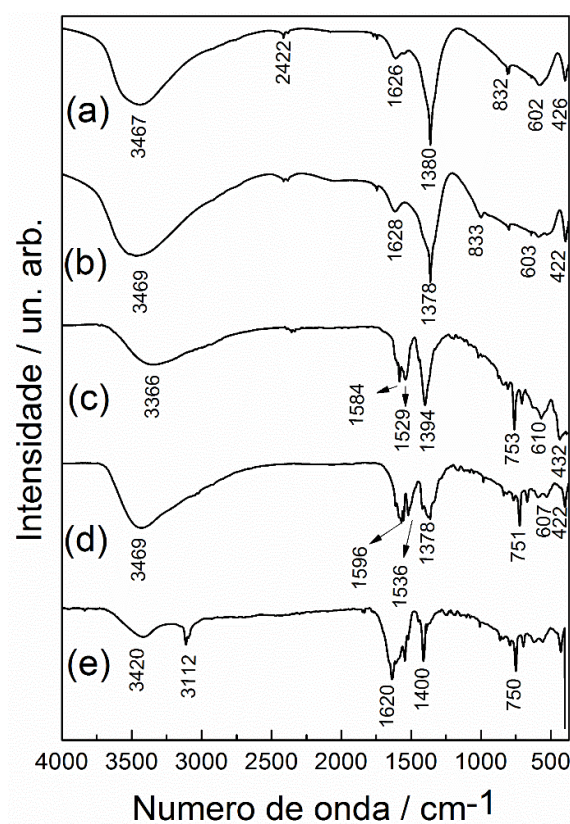




Legenda:  $\Delta\nu = \nu_{\text{as}(\text{COO}^-)} - \nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$ ; L = ligante, M = monodentado, P = Ponte, Q = quelato

**Figura 54** - Modos de coordenação para o ânion carboxilato.

Fonte: Cagnin, F. (2014)<sup>89</sup> e Nakamoto<sup>88</sup>.



**Figura 55** - Espectros *FTIR* das amostras (a)  $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{NO}_3\text{-HDL}$ , (b)  $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$ , (c)  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$   $x = 0,1\%$ , (d)  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$   $x = 5,0\%$  e (e)  $\text{NH}_4(\text{bca})$ .

Fonte: próprio autor.

NAKAMOTO, K. (2007)<sup>88</sup> e DEACON, G. B. P. R. (1980)<sup>90</sup> propuseram o cálculo de  $\Delta\nu$  para descobrir qual o modo de coordenação entre os três modos citados da seguinte forma:

- Para a coordenação no modo bidentado, os valores de  $\Delta\nu$  (onde  $\Delta\nu = [\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{as}} - \nu(\text{C}=\text{O})_{\text{s}}]$ ) deverão ser menores que os valores dos ligantes iônicos;

- Se o ligante se coordena ao metal através do modo bidentado em ponte, estes apresentam valores de  $\Delta\nu$  próximos ao valor do ligante iônico;
- Caso a coordenação ocorra pelo modo monodentado, os valores de  $\Delta\nu$  obtidos serão maiores que no caso do ligante iônico.

As bandas de absorção do bca (sal iônico) em 1620 e 1422  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas  $\nu_{\text{as}}$  e  $\nu_{\text{s}}$  do grupo carboxilato, respectivamente e 745  $\text{cm}^{-1}$  a deformação angular da ligação C-H dos anéis aromáticos. Analisando o espectro *FTIR* da amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$  pode-se sugerir que a coordenação entre  $\text{Eu}^{3+}$  e bca é pelo modo bidentado quelato devido ao valor de  $\Delta[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL} = 136$  ser menor que  $\Delta_{\text{sal iônico}} = 198$ .

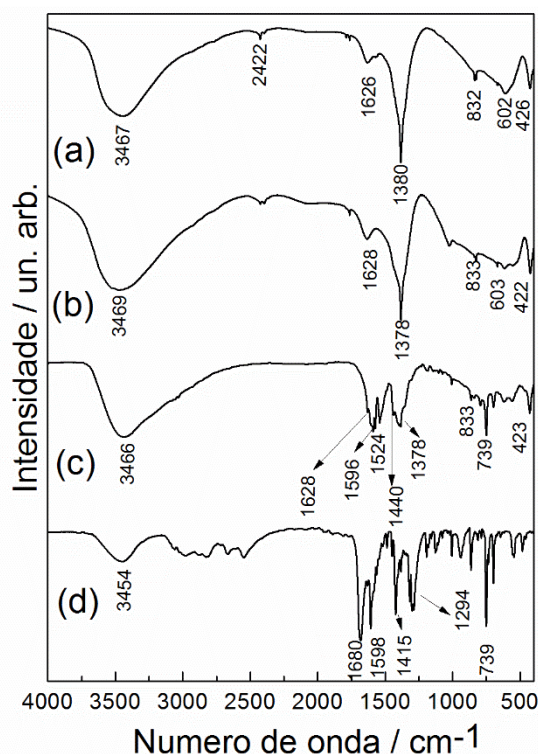
Amostra	$\nu(\text{O-H})$ / $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{NH}_4^+)$ / $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{CO}_2)$ / $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=O})$ / $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=O})$ / $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=O})$ / $\text{cm}^{-1}$	$\delta(\text{O-H})$ / $\text{cm}^{-1}$	$\nu$ e $\delta$ ( $\text{NO}_3^-$ ) / $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{M-O})$ / $\text{cm}^{-1}$
(a)	3467	-----	2422	-----	-----	-----	1626	1380/832	602/426
(b)	3469	-----	2420	-----	-----	-----	1628	1378/833	603/422
(c)	3366	-----	2357	1584	1529	1394	-----	-----	610/421
(d)	3469	-----	2353	1596	1536	-----	-----	1378/832	607/422
(e)	3420	3112	-----	1638	1620	1422	-----	-----	-----

**Tabela 16** - Atribuições das bandas observadas para os espectros *FTIR* das amostras (a)  $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{NO}_3\text{-HDL}$ , (b)  $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$ , (c)  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$   $x = 0,1\%$ , (d)  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$   $x = 5\%$  e (e)  $\text{NH}_4(\text{bca})$ .

**Fonte:** próprio autor.

**Observação:** As referências para atribuição das bandas foram 81 e 89.

Os espectros *FTIR* para o ânion bpdc estão na Figura 56 e as atribuições estão na Tabela 17.



**Figura 56** - Espectros *FTIR* das amostras (a)  $Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -HDL, (b)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$ , (c)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bpc$ -HDL  $x = 0,1\%$ , (d)  $NH_4(bpc)$ .  
**Fonte:** próprio autor.

Amostra	$\nu(O-H)$ / $cm^{-1}$	$\nu(NH_4^+)$ / $cm^{-1}$	$\nu(CO_2)$ / $cm^{-1}$	$\nu(C=O)$ / $cm^{-1}$	$\nu(C=O)$ / $cm^{-1}$	$\nu(C=O)$ / $cm^{-1}$	$\delta(O-H)$ / $cm^{-1}$	$\nu$ e $\delta$ ( $NO_3^-$ ) / $cm^{-1}$	$\nu(M-O)$ / $cm^{-1}$
(a)	3467	-----	2422	-----	-----	-----	1626	1380/832	602/426
(b)	3469	-----	2422	-----	-----	-----	1628	1378/833	603/422
(c)	3466	-----	-----	1596	1524	1440	1626	1378/833	606/423
(d)	3454	3100	2424	1680	1598	1415	-----	-----	-----

**Tabela 17** - Atribuições das bandas observadas para os espectros *FTIR* das amostras (a)  $Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -HDL, (b)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$ , (c)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bpc$ -HDL  $x = 0,1\%$  e (d)  $NH_4(bpc)$ .

**Fonte:** próprio autor.

Observação: As referências para atribuição das bandas foram 90 e 91.

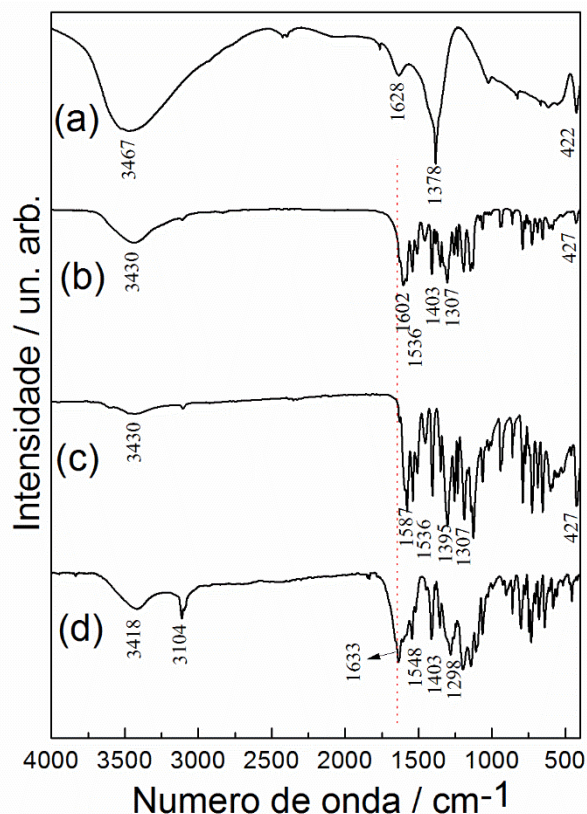
Na amostra  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bpc$ -HDL  $x = 0,1\%$  é observado, ainda, bandas atribuídas ao ânion nitrato em  $1378\text{ cm}^{-1}$  e  $833\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, estiramento e deformação angular do grupo  $NO_3^-$ , corroborando com os difratogramas de raios X. Há o aparecimento de novas bandas de intensidades médias e fortes características dos estiramentos:  $1524\text{ cm}^{-1}$  para  $\nu_{as}(-COO^-)$ ,

1440  $\text{cm}^{-1}$  para  $\nu_s$  ( $-\text{COO}^-$ ) e e 739  $\text{cm}^{-1}$  a deformação angular da ligação C-H dos anéis aromáticos.

As bandas de absorção do bpdc (sal iônico) em 1598 e 1415  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas  $\nu_{as}$  e  $\nu_s$  do grupo carboxilato, respectivamente e 739  $\text{cm}^{-1}$  a deformação angular da ligação C-H dos anéis aromáticos. Analisando o espectro *FTIR* da amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bpdc-HDL}$  pode-se sugerir que a coordenação entre  $\text{Eu}^{3+}$  e bpdc é pelo modo bidentado quelato devido ao valor de  $\Delta_{[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bpdc-HDL}} = 84$  ser menor que  $\Delta_{\text{sal iônico}} = 183$ .

Na Figura 57 estão os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{tta-HDL}$  ( $x = 0,1\%$ ) sem e com tratamento térmico no reator e também do sal iônico,  $\text{NH}_4\text{tta}$ . Novamente observa-se mudanças no perfil espectral, com a diminuição da intensidade das bandas dos estiramentos do ânion inorgânico nitrato e aparecimento das bandas de intensidade média/forte características dos estiramentos das ligações  $\nu(\text{C}=\text{O})$  em 1602 e 1536  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  em 1403  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O})$  em 1307  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_{as}$  e  $\nu_s$  (C-F) em 1130, 1180 e 1290  $\text{cm}^{-1}$  do grupo  $\text{CF}_3$ . Para o sal iônico ( $\text{NH}_4\text{tta}$ ) além das bandas características do ânion tta, observa-se a banda do estiramento N-H do grupo  $\text{NH}_4^+$  em 3104  $\text{cm}^{-1}$ .

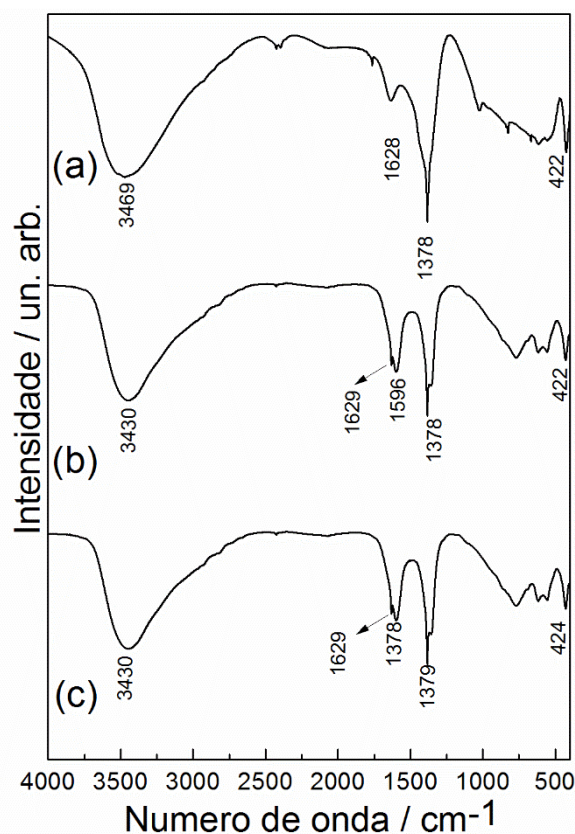
Para as amostras com tentativa de intercalação do ânion tta (sem e com tratamento térmico no reator) é observado um deslocamento das bandas  $\nu(\text{C}=\text{O})$  para números de ondas menores quando comparado ao sal iônico do tta indicando que ocorre uma coordenação do  $\text{Eu}^{3+}$  com o ligante tta.



**Figura 57** - Espectros *FTIR* das amostras (a)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6[NO_3]$ -HDL  $x = 0,1\%$ , (b)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta$ -HDL  $x = 0,1\%$ , (c)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta$ -HDL  $x = 0,1\%$  com tratamento térmico no reator e (d)  $NH_4(tta)$ .

**Fonte:** próprio autor.

Com relação às amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL  $x = 0,1$  ou  $5\%$  de dopante (Figura 58) e também da amostra  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL  $x = 0,1\%$  com tratamento térmico no reator, a mesma discussão realizada para o ânion *tta* é válida nesses casos, porque observa-se a banda de intensidade forte característica do estiramento da ligação C=O ( $1596\text{ cm}^{-1}$ ), mas há bandas de estiramento do ânion nitrato com menor intensidade quando comparada a amostra precursora. Na Tabela 18 estão as atribuições para as amostras contendo *acac* e *tta*.



**Figura 58** - Espectros *FTIR* das amostras (a)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6[NO_3]$ -HDL  $x = 0,1\%$ , (b)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL  $x = 0,1\%$  e (c)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL  $x = 0,1\%$  com tratamento térmico no reator.

**Fonte:** próprio autor.

Amostra	$\nu(O-H)$ / $cm^{-1}$	$\nu(C=O)$ / $cm^{-1}$	$\nu(G=O)$ / $cm^{-1}$	$\nu(C=C)$ / $cm^{-1}$	$\nu(C-O)$ / $cm^{-1}$	$\delta(O-H)$ / $cm^{-1}$	$\nu / \delta(NO_3^-)$ / $cm^{-1}$	$\nu$ as e $\nu$ s(C-F) / $cm^{-1}$	$\nu(M-O)$ / $cm^{-1}$
(a)	3469	-----	-----	-----	-----	1628	1378/833	-----	603/422
(b)	3430	1602	1536	1403	1307	-----	-----/832	1280/1130	-----/427
(c)	3440	1587	1536	1395	1307	-----	-----/832	1278/1140	-----/427
(d)	3418	1633	1548	1403	1298	-----	-----	1270/1125	-----
(d)	3430	1596	-----	-----	-----	1629	1379/-----	-----	604/422
(e)	3430	1697	-----	-----	-----	1629	1378/-----	-----	603/424

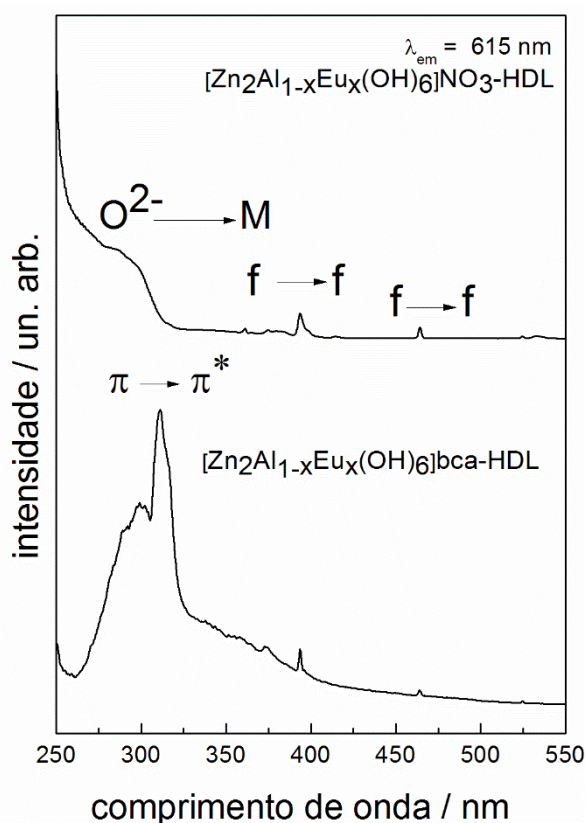
**Tabela 18.** Atribuições das bandas observadas para os espectros *FTIR* das amostras (a)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6[NO_3]$ -HDL, (b)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6[tta]$ -HDL, (c)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6[tta]$ -HDL com tratamento térmico no reator, (d)  $NH_4tta$ , (e)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6[acac]$ -HDL e (f)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6[acac]$ -HDL com tratamento térmico no reator com  $x = 0,1\%$ .

**Fonte:** próprio autor.

**Observação:** Referencias utilizadas para o ânion  $tta$ <sup>31,84</sup> e  $acac$ <sup>25,30</sup>.

#### 4.15 Espectroscopia de fotoluminescência – PL.

Na Figura 59 estão os espectros de excitação com comprimento de emissão fixado em 615 nm para as amostras intercaladas com o ânion bca obtidos à baixa temperatura ( $\sim 77$  K). Há uma banda larga entre 285-305 nm atribuída a transferência de carga (TC) do  $O^{2-} \rightarrow M$  ( $M = Eu^{3+}$  ou  $Zn^{2+}$ ). Na região entre 350-490 nm as bandas finas são atribuídas as transições intraconfiguracionais do  $Eu^{3+}$  ( $f \rightarrow f$ ),  ${}^5D_4 \leftarrow {}^7F_0$  em 379 nm,  ${}^5D_4 \leftarrow {}^7F_1$  em 383 nm,  ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$  em 394 nm e  ${}^5D_2 \rightarrow {}^5F_0$  em 464 nm<sup>78</sup>. A banda em 313 nm é atribuída a transição  $\pi-\pi^*$  do ânion bca<sup>83</sup>. Além disso, o espectro de excitação também indica a transferência de energia do bca ao  $Eu^{3+}$  que é uma prova da coordenação como já observado nos espectros *FTIR*.



**Figura 59** - Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 615$  nm) obtidos à baixa temperatura ( $\sim 77$  K) das amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL  $x = 0,1\%$ .

**Fonte:** próprio autor.

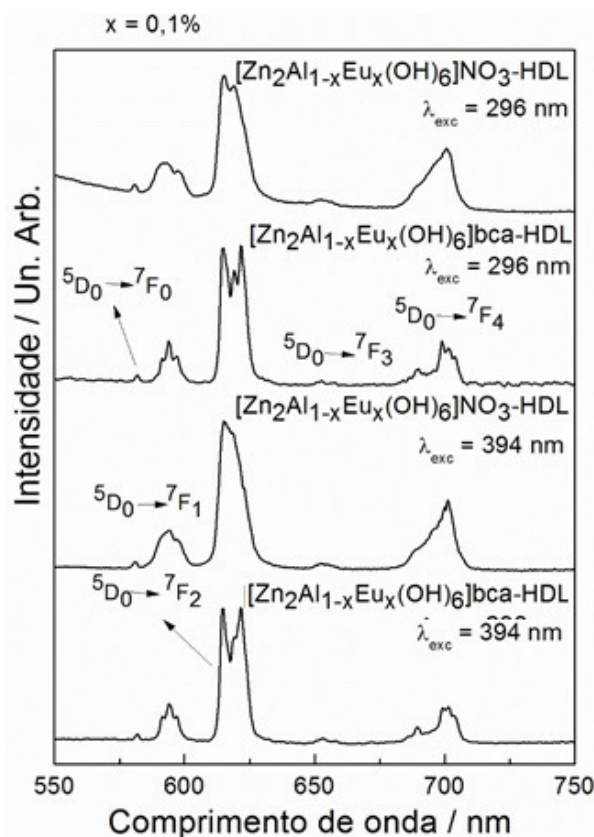
Os espectros de emissão (Figuras 60) foram obtidos com comprimento de excitação ( $\lambda_{ex}$ ) em 296 nm (banda TC) e 394 nm ( ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$ ). Também foram obtidos os espectros com excitação, incluindo  $\lambda_{ex}$  igual a 313 nm e 464 nm que

apresentam o mesmo perfil de emissão. No espectro de emissão com excitação UV observa-se que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (0-2) é mais intensa que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (0-1) indicando que os sítios de  $\text{Eu}^{3+}$  não são centrossimétricos. Os demais espectros  $\lambda_{\text{ex}}$  igual a 311 nm ou 464 nm estão no Apêndice 5 (página 174).

Com relação à amostra intercalada com ânions bca, há algumas mudanças no perfil espectral indicando pequenas alterações na simetria dos sítios de  $\text{Eu}^{3+}$ . A amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-LDH}$   $x = 0,1\%$  apresenta um espectro de emissão com maior intensidade de emissão, maior definição e menor alargamento das bandas indicando que os ânions bca absorvem e transferem energia para os íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Chu, N. et al. (2012)<sup>83</sup> estudaram a intercalação de bca ou tereftalato (ta) nos compostos hidróxidos lamelares de terras raras (HLRs), de fórmula  $(\text{Eu}(\text{OH})_{2.41}(\text{NO}_3)_{0.49}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 0.85\text{H}_2\text{O})$  e sugeriram que a transferência de energia do sensibilizador para  $\text{Eu}^{3+}$  é eficiente, porque o ânion bca possui dois anéis benzênicos, quando comparado ao ânion tereftalato. O efeito da conjugação pode diminuir a diferença entre os níveis de energia dos estados excitado e fundamental do bca, assim, aumentando a capacidade de absorção de energia. Dessa forma, melhor combinação do estado excitado do bca com os níveis intraconfiguracionais  $4f^6$  dos  $\text{Eu}^{3+}$  deve ocorrer. O valor do tripleto para bca é  $22083 \text{ cm}^{-1}$  (452.84 nm)<sup>81</sup>.

Em princípio, é possível determinar a simetria do sítio do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , contando o número de componentes que podem ser observados para as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ). Para a atribuição foi utilizada a tabela de Binnemans, K. (2015)<sup>76</sup>. Quando a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  é observada é esperado baixa simetria como  $C_s$ ,  $C_n$  ou  $C_{nv}$ . Observa-se 3 componentes para a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e 4 componentes  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  assim, a única simetria que se encaixa com essas informações é  $C_{2v}$  para a amostra intercalada com o ânion bca, já esperada se o bca se coordena de forma bidentada ao európio da lamela que contem outros íons hidróxido.

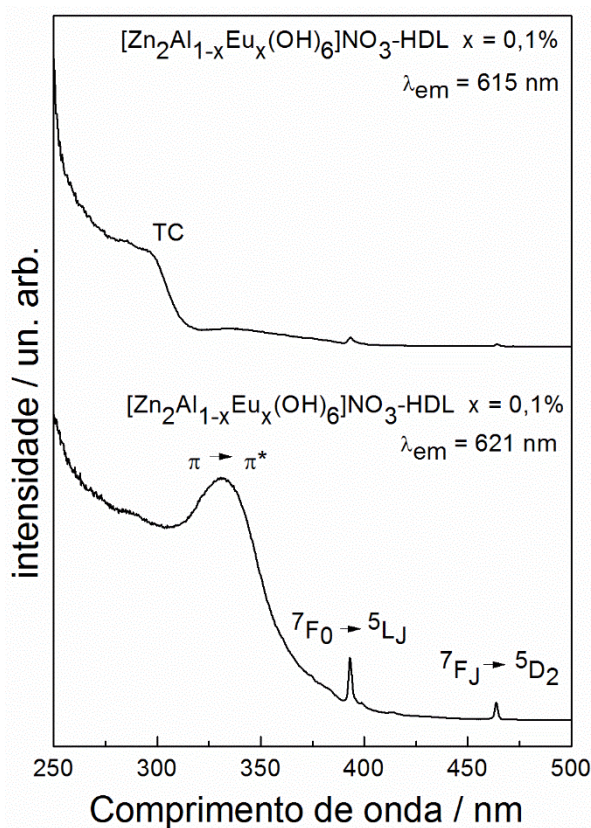




**Figura 60** - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 296$  nm) e ( $\lambda_{exc} = 394$  nm) obtidos à baixa temperatura ( $\sim 77$  K) das amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL  $x = 0,1\%$ .

**Fonte:** próprio autor.

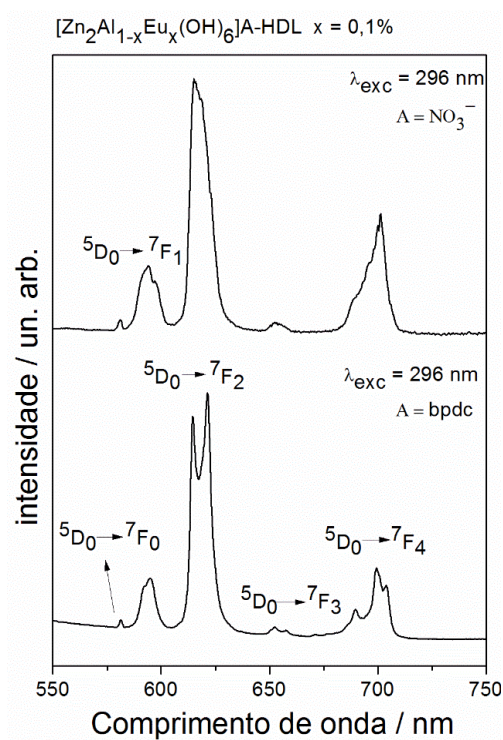
Na Figura 61 estão os espectros de excitação com comprimento de emissão fixado em 615 nm para a amostra intercalada com o ânion bpdc obtidos à baixa temperatura ( $\sim 77$  K). A mesma discussão realizada para a amostra intercalada com o ânion bca é válida para esse caso, com a diferença da banda  $\pi$ - $\pi^*$  do ânion bpdc que é mais simétrica e deslocada para comprimento de onda maior. Além disso, o espectro de excitação também indica a transferência de energia do ânion bpdc ao  $Eu^{3+}$ , que é uma prova da coordenação como já observado nos espectros *FTIR*.



**Figura 61** - Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 615/621$  nm) obtidos à baixa temperatura ( $\sim 77$  K) das amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bpdc$ -HDL  $x = 0,1\%$ .  
**Fonte:** próprio autor.

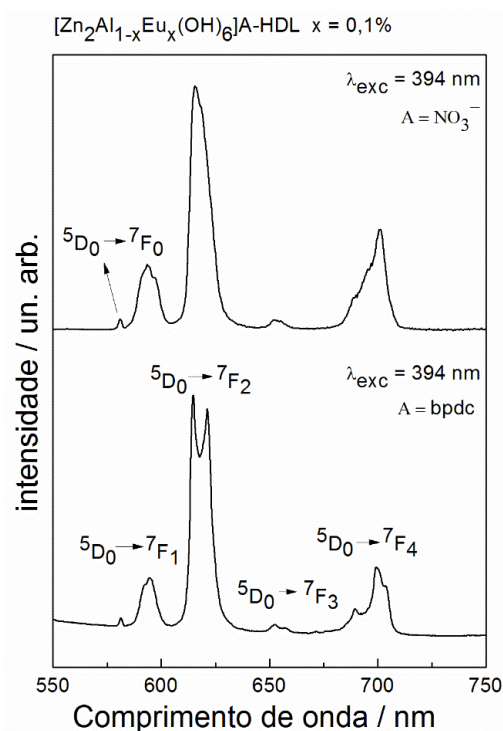
Os espectros de emissão (Figuras 62 e 63) foram obtidos com comprimento de excitação ( $\lambda_{ex}$ ) em 296 nm (banda TC) e 394 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ), respectivamente. Também foram obtidos os espectros com excitação, incluindo  $\lambda_{ex}$  em 332 nm e 464 nm, que apresentaram o mesmo perfil de emissão que os demais comprimentos de onda e estão no Apêndice 5.

Com relação à amostra intercalada com ânions bpdc, há algumas mudanças no perfil espectral comparado a amostra intercalada com o ânion bca indicando pequenas alterações na simetria dos sítios de  $Eu^{3+}$ . Todavia, no caso da intercalação do ânion bpdc não é possível atribuir o grupo pontual do sítio do  $Eu^{3+}$ , uma vez que o espectro de emissão com excitação na banda TC ou diretamente nas transições intraconfiguracionais do  $Eu^{3+}$  podem ser da matriz não intercalada (que contém ânion nitrato) somado ao da matriz intercalada (que contém o ânion bpdc).



**Figura 62** - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 296$  nm) obtidos à baixa temperatura ( $\sim 77$  K) das amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bpdc$ -HDL  $x = 0,1\%$ .

**Fonte:** próprio autor.

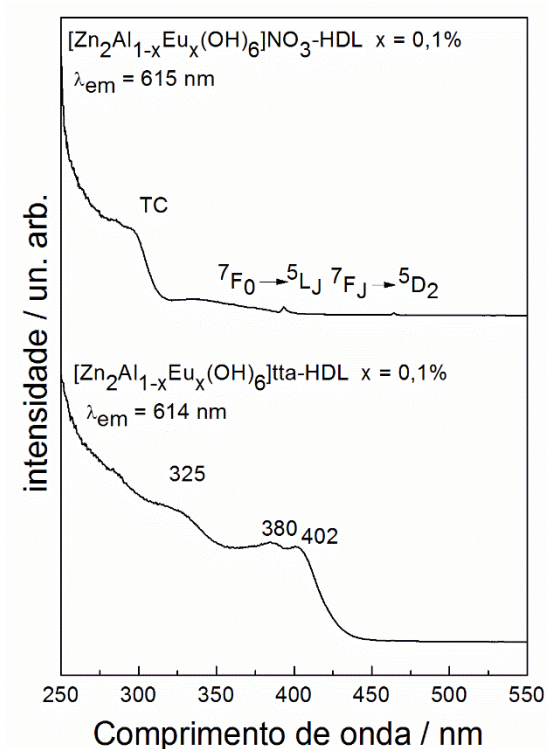


**Figura 63.** Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 394$  nm) obtidos à baixa temperatura ( $\sim 77$  K) das amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bpdc$ -HDL  $x = 0,1\%$ .

**Fonte:** próprio autor.

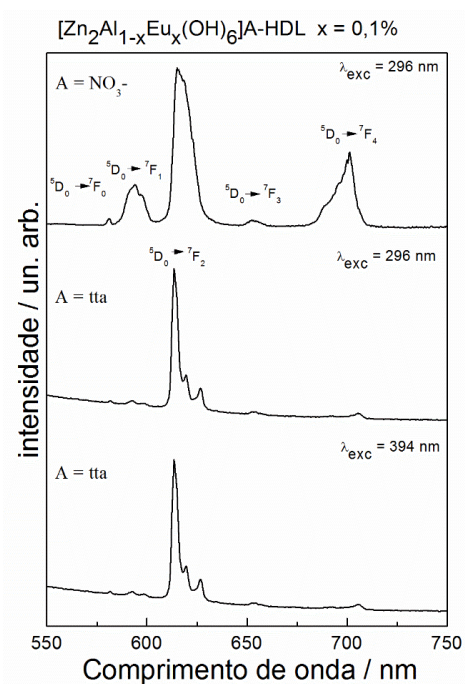
Na Figura 64 estão os espectros de excitação com comprimento de emissão fixado em 614 nm para as amostras intercaladas com o ânion tta obtidos

à temperatura ambiente. As bandas em 325 nm, 380 nm e 402 nm são atribuídas ao tta<sup>86</sup>.



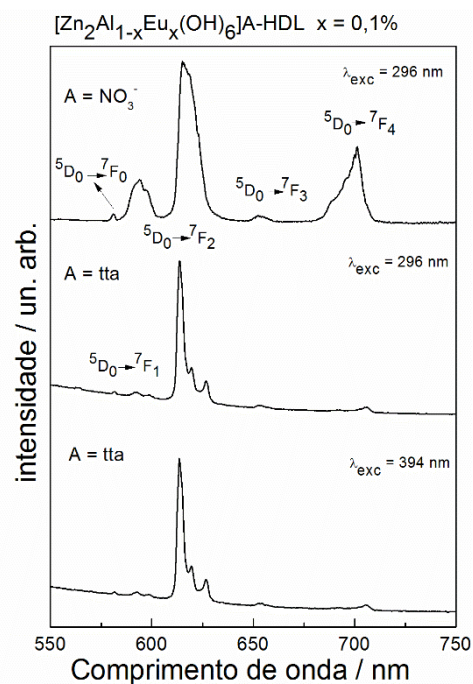
**Figura 64** - Espectros de excitação obtidos à temperatura ambiente das amostras  $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{tta-HDL}$   $x = 0,1$ .  
**Fonte:** próprio autor.

Os espectros de emissão (Figuras 65 e 66) foram obtidos com comprimento de excitação ( $\lambda_{ex}$ ) em 296 nm (banda TC) e 394 nm ( $7F_0 \rightarrow 5L_6$ ). A Figura 66 contém os espectros com pós-tratamento térmico.



**Figura 65** - Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 296 \text{ nm}$ ) e ( $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ ) obtidos à temperatura ambiente das amostras  $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{tta-HDL}$   $x = 0,1\%$ .

**Fonte:** próprio autor.



**Figura 66** - Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 296 \text{ nm}$ ) e ( $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ ) obtidos à temperatura ambiente das amostras  $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{tta-HDL}$   $x = 0,1\%$  com tratamento térmico no reator.

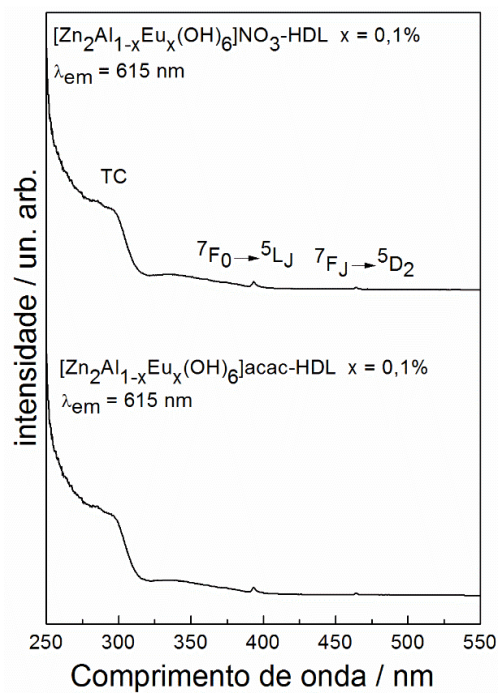
**Fonte:** próprio autor.

Com a intercalação do ânion tta, sem ou com tratamento térmico na matriz  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$  em mol, há uma evidente mudança no

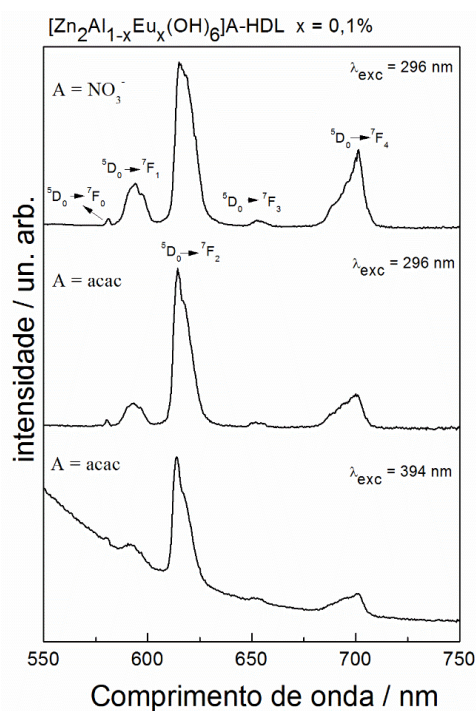
perfil espectral, indicando que o ânion tta absorve energia e transfere para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ . O perfil é semelhante ao trabalho dos autores CHEN, H. e ZHANG, W. (2009)<sup>86</sup> que realizaram a tentativa de intercalação do complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$  no HDL precursor,  $[\text{Mg}_2\text{Al}]\text{Cl-HDL}$  pelo método de coprecipitação.

Na Figura 67 estão os espectros de excitação com comprimento de emissão fixado em 615 nm para as amostras intercaladas com o ânion acac obtidos à temperatura ambiente. O espectro da amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{acac-HDL}$   $x = 0,1\%$  possui o mesmo perfil espectral da amostra precursora  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$ . Há uma banda larga entre 285-305 nm atribuída a transferência de carga (TC) do  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{M}$  ( $\text{M} = \text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ ) e na região entre 350-490 nm as bandas finas são atribuídas as transições intraconfiguracionais do  $\text{Eu}^{3+}$  ( $f \rightarrow f$ ). Esses resultados indicam que não há, provavelmente, nenhuma interação dos ânions acac com os íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Os espectros de emissão (Figura 68) foram obtidos com comprimento de excitação ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) em 296 nm (banda TC) e 394 nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ). Para os espectros de emissão também se observa o mesmo perfil espectral característico da amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$ . Assim, o método de troca iônica no pH 6,5 não foi satisfatório para o sistema  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{acac-HDL}$   $x = 0,1\%$ .

Os espectros de excitação de CHEN, H. e ZHANG, W. (2010)<sup>30</sup> apresentaram uma banda atribuída entre 330-340 nm do ânion acac e o perfil de emissão apresentou diferenças quando comparado a amostra precursora. Diante desses fatos, o ânion acac provavelmente não coordenou ao  $\text{Eu}^{3+}$  nas amostras dessa tese de doutorado.



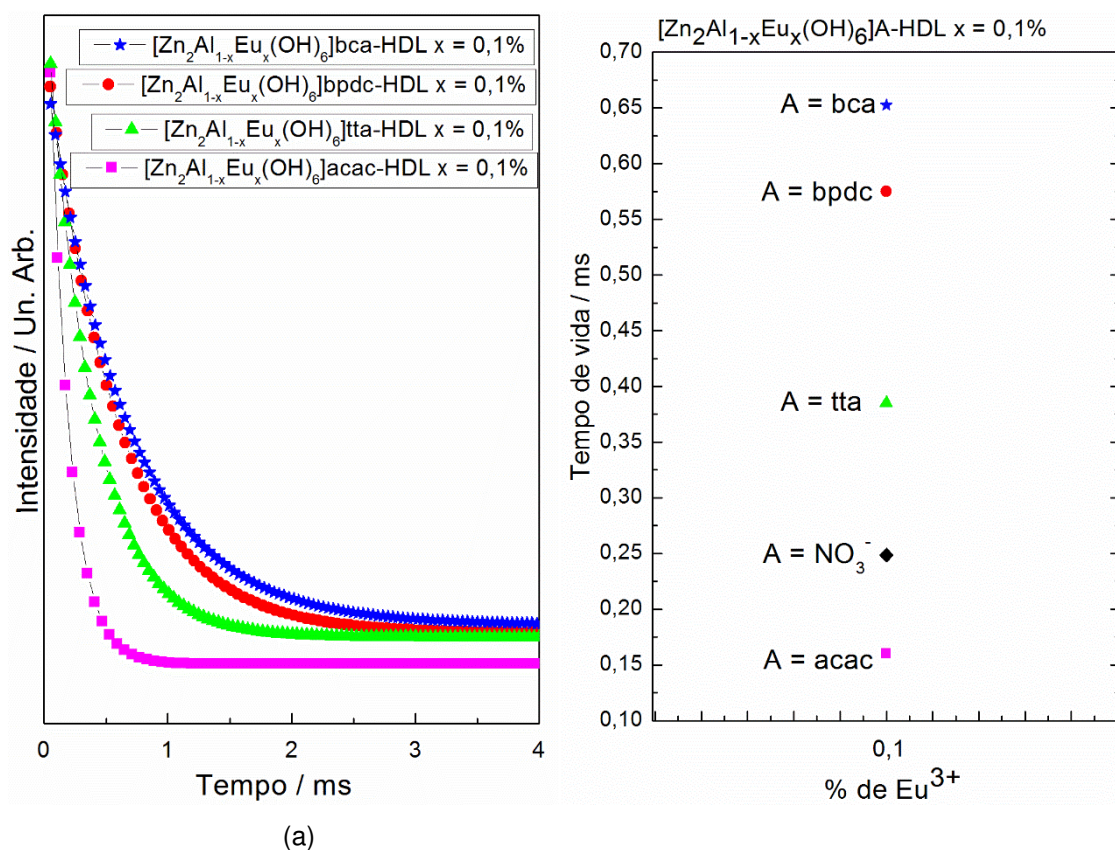
**Figura 67** - Espectros de excitação ( $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$ ) obtidos a temperatura ambiente das amostras  $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{acac-HDL}$   $x = 0,1\%$ .  
**Fonte:** próprio autor.



**Figura 68** - Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 296 \text{ nm}$ ) e ( $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ ) obtidos à temperatura ambiente das amostras  $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{acac-HDL}$   $x = 0,1\%$ .  
**Fonte:** próprio autor.

#### 4.16 Tempos de vida de estado excitado, coordenadas de cor e eficiências quântica.

Medidas de decaimento de emissão e de tempo de vida foram realizadas das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{A-HDL}$   $x = 0,1\%$  onde A = bca, bpdc, tta e acac fixando-se o  $\lambda_{\text{ex}}$  e  $\lambda_{\text{em}}$  nos máximos de intensidade dos espectros de excitação e emissão, Figura 69. A partir das curvas, foi possível ajustar uma função exponencial de 1ª ordem, indicando que apenas um sítio de simetria contribui com a emissão nos valores de  $\lambda_{\text{ex}}$  e  $\lambda_{\text{em}}$  estabelecidos.



**Figura 69** - (a) Curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{A-HDL}$   $x = 0,1\%$  e A = bca, bpdc, tta e acac. (b) Tempo de vida de emissão calculados pela regressão linear das curvas.

**Fonte:** próprio autor.

Os processos não radiativos que contribuem para a despopulação do nível emissor  $^5\text{D}_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  podem ser explicados e atribuídos à presença de água adsorvidas nas lamelas coordenadas ou próximas a esfera de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , e aos ânions  $\text{OH}^-$  presentes nas lamelas e uma parte no domínio interlamelar que devido à vibração do grupo  $-\text{OH}$  faz com que o nível emissor seja despopulado rapidamente.



Contudo, para as amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$   $x = 0,1\%$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bpdc-HDL}$   $x = 0,1\%$  onde os ânions orgânicos foram intercalados no domínio interlamelar e estão coordenados aos íon  $\text{Eu}^{3+}$  ocorreu um aumento significativo no valor de tempo de vida, porque boa parte dos ânions  $\text{OH}^-$  e moléculas de água que estavam coordenados com  $\text{Eu}^{3+}$  foram substituídos pelos ânions orgânicos que atuam como sensibilizadores, ou seja, absorvem energia e transferem para o íon ativador, que nesse caso é o íon európio. Provavelmente, o  $\text{Eu}^{3+}$  está na superfície do HDL coordenado aos ligantes orgânicos bca e bpdc.

Para a amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{tta-HDL}$   $x = 0,1\%$ , o tempo de vida aumentou comparado a amostra precursora  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$ , porém valor abaixo aos ânions carboxilatos, bca e bpdc, pois no caso do tta a interação com os íons  $\text{Eu}^{3+}$  ocorrem predominantemente na superfície lamelar, (dados de *XRD* e *FTIR*). Essa informação é interessante revelando que a intercalação de moléculas orgânicas é de grande importância para o favorecimento de uma emissão com maior eficiência em comparação com uma molécula orgânica apenas adsorvida na matriz HDL.

A amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{acac-HDL}$   $x = 0,1\%$  apresentou o menor valor de tempo de vida. Fato até esperado, visto que não há indícios da interação  $\text{Eu}^{3+}$ -acac ou em caso de interação, a supressão maior pode ser devido as vibrações do grupo  $\text{CH}_3$  da molécula do acac. Dessa forma, a eficiência quântica  $\eta$  (Tabela 19) foi calculada para as amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{A-HDL}$  A = bca, bpdc, tta e acac a partir da razão entre a taxa de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e a soma das taxas de decaimento radiativo e não-radiativo ( $A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$ ) utilizando o *software LUMPAC®*<sup>79</sup>.

Amostra	$\tau$ / (ms) / erro (%)	$A_{rad}$ / ( $s^{-1}$ )	$A_{nrad}$ / ( $s^{-1}$ )	$\eta$ (%)
$[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL X = 0,1%	0,249 / 5,0	365,02	3659,12	9,10
$[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL X = 0,1%	0,653 / 5,1	392,13	1139,27	25,6
$[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bpdc$ -HDL X = 0,1%	0,575 / 4,8	377,33	1361,80	21,7
$[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta$ -HDL X = 0,1%	0,385 / 3,2	309,70	2287,70	11,9
$[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]tta$ -HDL X = 0,1%	0,504 / 2,3	330,15	1653,97	16,6
Com tratamento térmico no reator				
$[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL X = 0,1%	0,160 / 6,4	198,54	6051,46	3,18
$[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL X = 0,1%	0,198 / 5,1	214,20	4836,30	4,24
Com tratamento térmico no reator				

**Tabela 19** - Valores dos parâmetros  $\eta$ ,  $A_{rad}$ ,  $A_{nrad}$  e  $A_{total}$  para as amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6$ A-HDL x = 0,1% e A = bca, bpdc, tta e acac.

**Fonte:** próprio autor.

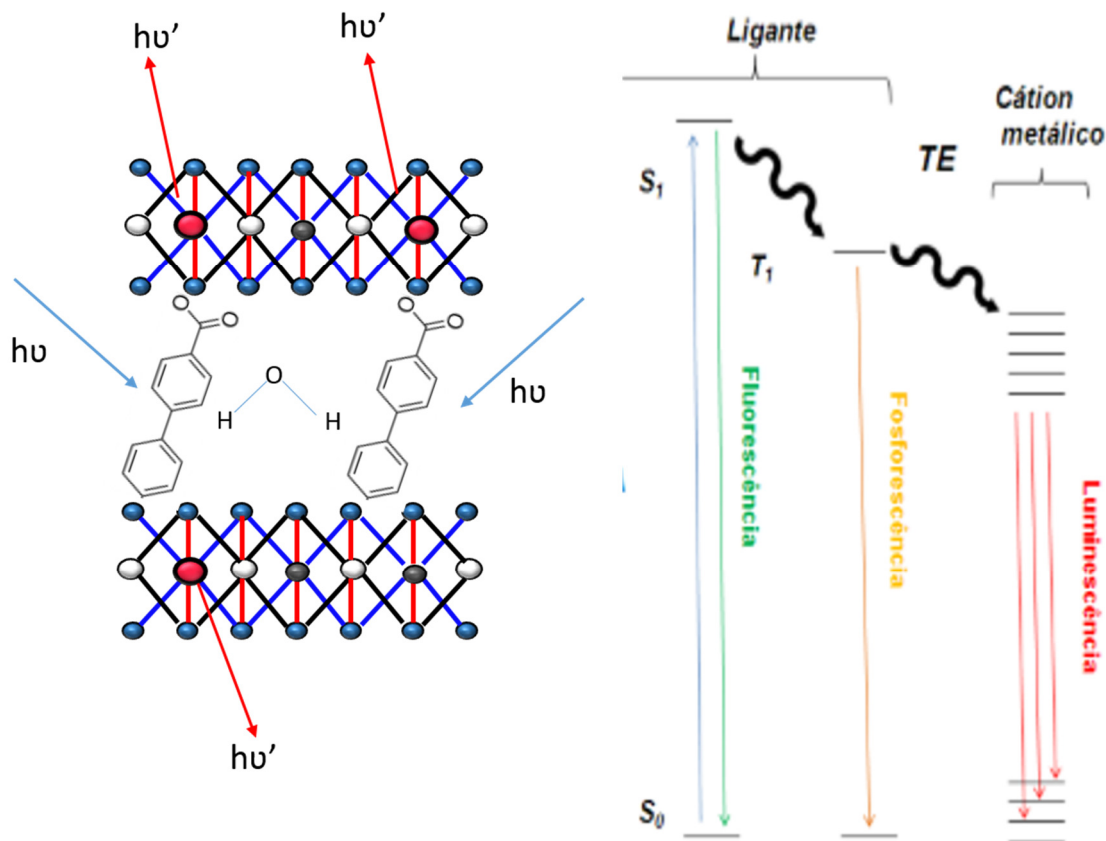
O processo de emissão na amostra precursora  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL x = 0,1% é perturbado pela supressão por vibração dos fônons de rede devido à presença de água e ânions  $OH^-$  como já discutido anteriormente justificando a eficiência quântica baixa, 9,10%. Com a intercalação dos ânions carboxilatos, bca e bpdc, as amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL x = 0,1% e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bpdc$ -HDL x = 0,1% apresentaram um aumento significativo na eficiência quântica, respectivamente, 25,6 e 21,7%. Apesar do valor parcialmente satisfatório, a intercalação dos ânions orgânicos melhorou as propriedades luminescentes, mesmo sendo a quantidade de íon ativador é extremamente pequena, ou seja, 0,1%. A intercalação proporcionou uma coordenação entre o ânion orgânico e o  $Eu^{3+}$  presente na lamela diminuindo a probabilidade de relaxação por processos de vibração de fônon e permitindo a transferência de energia intramolecular do ligante para o  $Eu^{3+}$ .

O efeito antena (Figura 70)<sup>93</sup> pode ser sucintamente explicado como o processo de conversão de luz ( $h\nu$ ) que abrange a absorção de radiação UV através dos ligantes, nesse caso as antenas, transferindo parte dessa energia do estado excitado do ligante (bca ou bpdc) para os níveis 4f do íon európio que assim, emite na região alaranjada/vermelha do espectro visível. Dessa forma, a baixa absorvidade molar do íon  $Eu^{3+}$  devido a proibição de suas transições intraconfiguracionais ( $f \rightarrow f$ ) serem proibidas pelas regras de seleção são superadas e a eficiência quântica aumenta para as amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]A$ -HDL x = 0,1 onde A = bca ou bpdc. Os ânions carboxilatos (bca e bpdc) destacaram-se nesse processo, pois o grupo ácido carboxílico

desprotonado pode-se coordenar facilmente com  $\text{Eu}^{3+}$ , como verificado nos espectros *FTIR* e *PL*. Destaca-se nesses casos,  $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x\text{-bca}$  e  $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x\text{-bpdc}$ , que ocorreram maior diminuição das transições não radiativas  $A_{\text{nrad}}$  do que aumento das transições radiativas  $A_{\text{rad}}$ . No caso da amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bpdc-HDL}$   $x = 0,1\%$ , mesmo apresentando uma mistura de duas fases HDLs, prevalece a intensidade de emissão da fase contendo a intercalação do ânion bpdc, visto que o espectro de emissão com  $\lambda_{\text{exc}}$  no ligante é o mais intenso.

Com relação aos ligantes  $\beta$ -dicetonas apenas o ligante tta apresentou ligeiro aumento da eficiência quântica nas matrizes HDLs. A interação  $\text{Eu}^{3+}/\text{tta}$  mesmo que ocorra predominantemente na superfície permitiu uma transferência de energia modesta até certo ponto. Comparado o ligante tta com os ligantes bca e bpdc é até justificável a  $\beta$ -dicetona apresentar menor rendimento visto que os demais ligantes apresentam dois anéis aromáticos que são candidatos excelentes para a absorção da radiação UV. Todavia, a amostra intercalada através do tratamento térmico no reator,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{tta-HDL}$   $x = 0,1\%$  apresenta melhores propriedades luminescentes, quando comparado a amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{tta-HDL}$   $x = 0,1\%$  sem tratamento térmico no reator. A eficiência quântica aumentou de 11,9% para 16,6% assim como o valor atribuído as transições não radiativas diminuíram consideravelmente.

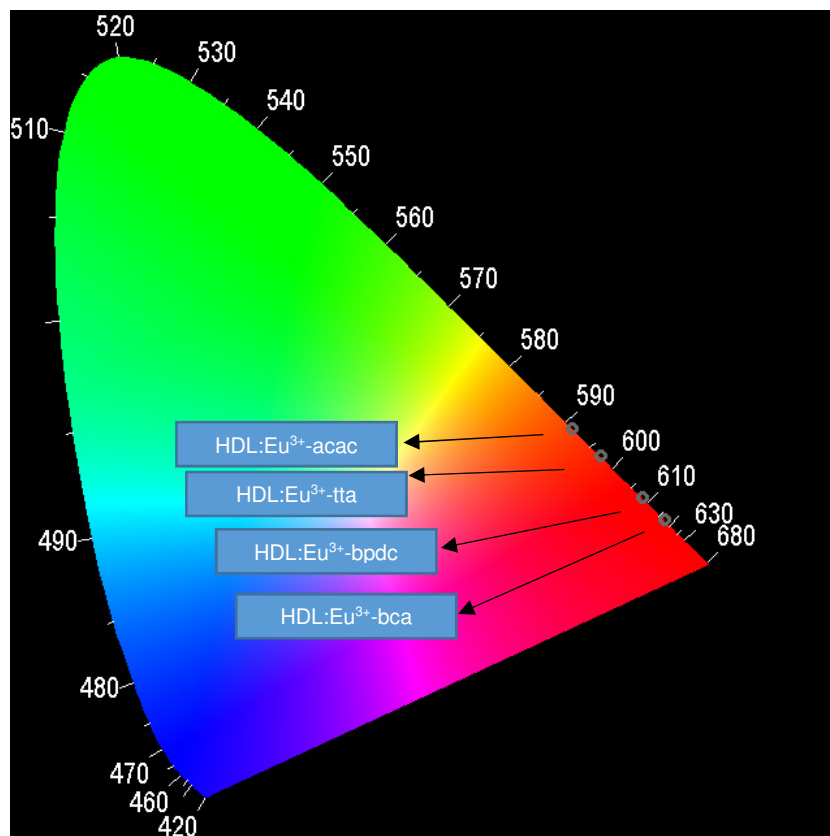
Para o complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , BRITO, H. e MALTA, O. (2011)<sup>94</sup> calcularam um valor de eficiência quântica igual a 29%, e nesse trabalho a matriz HDL intercalada com o ânion tta contendo apenas 0,1% de  $\text{Eu}^{3+}$  foi igual a 16,6%.



**Figura 70** - Diagrama (Jablonski) ilustrativo do efeito antena na amostra  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca-HDL$   $x = 0,1\%$ .

**Fonte:** próprio autor.

O diagrama de coordenadas de cor - *CIE* - (*Commission Internationale de l'Eclairage*) estão nas Figuras 71 para as amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]A-HDL$  com  $A = bca, bpdc, tta$  e  $acac$ ). Apesar da eficiência quântica modesta contendo os ligantes carboxilatos intercalados, e no caso com tentativa de intercalação dos ligantes  $\beta$ -dicetonas, valores de eficiência baixos, em ambos os sistemas é observado considerável pureza de cor, pois as amostras estão no limiar das coordenadas de cor. As amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca-HDL$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bpdc-HDL$  com  $x = 0,1\%$  apresentam emissão na região do vermelho e as demais amostras na região alaranjada do espectro visível.



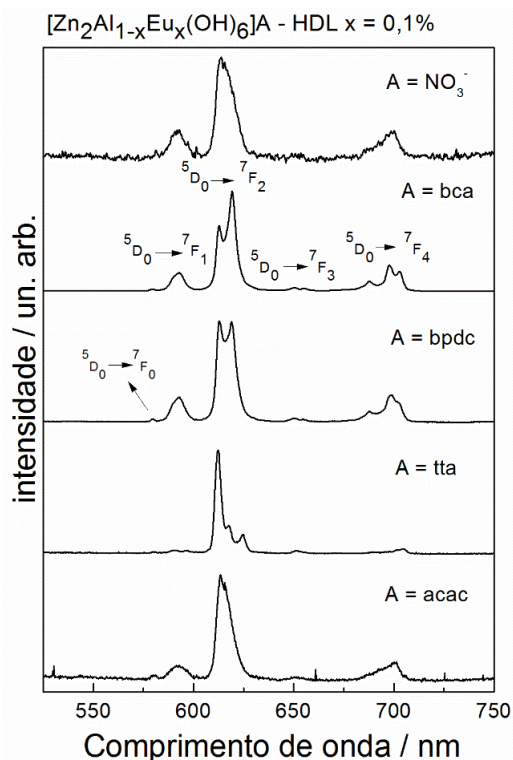
**Figura 71** - Diagrama de coordenadas de cor CIE para as amostras  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]A$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $A = bca, bpdC, tta$  e  $acac$ .

**Fonte:** próprio autor.

#### 4.17 Espectroscopia de Luminescência com excitação por raios X – XEOL.

Nas Figura 72 estão os espectros *XEOL* das amostras com tentativa de intercalação dos ânions orgânicos. Observa-se que o perfil é semelhante ao perfil obtido com excitação UV, porém o sinal/ruído é menor com excitação por raios X para os HDLs dopados com íon európio e intercalados com os ânions orgânicos *bca* e *bpdC*. A amostra  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]acac$ -HDL apresenta o mesmo perfil da amostra precursora  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$ .

A melhora da intensidade de emissão das amostras torna-as candidatas como matrizes alternativas de custo potencialmente baixo para materiais detectores de radiação ionizantes, mas são necessários estudos complementares. Um dos estudos, dano por radiação (*radiation damage*), é apresentado na parte 4C dessa tese.



**Figura 72** - Espectros XEOL das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$   $x = 0,1\%$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bpdc-HDL}$   $x = 0,1\%$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{tta-HDL}$   $x = 0,1\%$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{acac-HDL}$   $x = 0,1\%$ .  
**Fonte:** próprio autor.

#### 4.18 Considerações parciais da parte 4B.

Os melhores resultados do ponto de vista estrutural foram obtidos para as amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bpdc-HDL}$   $x = 0,1\%$ , porque a intercalação foi satisfatória. No caso da amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bpdc-HDL}$   $x = 0,1\%$ , o perfil de difração ainda apresenta reflexões basais da matriz precursora  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$ . Dessa forma, esses fatores alteraram as propriedades ópticas em comparação com as amostras precursoras contendo apenas os íons ativadores  $\text{Eu}^{3+}$ .

Mesmo com a mistura de fase para as amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bpdc-HDL}$   $x = 0,1\%$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$   $x = 5,0\%$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{tta-HDL}$   $x = 0,1\%$ , é possível observar uma intensidade consideravelmente alta, pois a intensidade da fase intercalada com os ânions orgânicos é muito maior que a fase contendo o ânion inorgânico, assim é como tivesse o produto intercalado diluído em uma matriz com emissão muito baixa sendo possível medir e comparar esses parâmetros para o de emissão de maior intensidade, para ambas excitações, PL e XEOL.

Portanto, o ânion bca foi escolhido para a síntese de complexo aniônico e tentativa de intercalação, onde serão comparados os diferentes sistemas nas três partes do trabalho (Partes 4A, 4B e 4C). As amostras com tentativa de intercalação dos ânions tta e acac foram descartadas para a etapa final, uma vez que não apresentaram resultados estruturais e ópticos satisfatórios, quando comparadas as demais amostras. Para o ânion tta, propriedades interessantes foram observadas com o tratamento térmico no reator, porém para os demais sistemas (bca e bpdc) e a amostra precursora, esse pós-tratamento não foi realizado. Assim, não seria possível comparar os três sistemas com o ânion tta que possuiria mudanças experimentais. Para o prosseguimento da tese recomenda-se a leitura da parte experimental C a partir da página 50. E para o ânion bpdc a tentativa de intercalação do complexo aniônico está no Apêndice 6 (página 176).

## Resultados e discussões – Parte C.

### Propriedades estruturais e ópticas da amostra: $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Eu}(\text{bca})_4\text{-HDL}$ e comparação dos três sistemas obtidos.

#### 4.19 Difração de raios X – XRD.

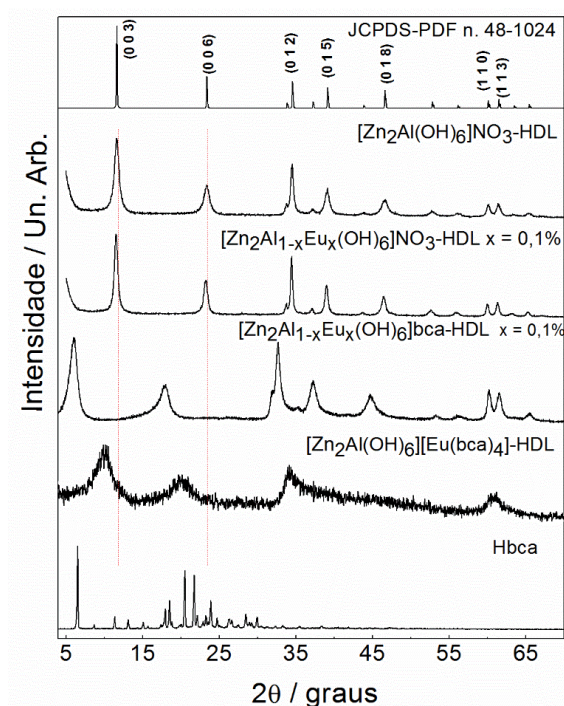
Na Figura 73 estão os difratogramas dos três sistemas obtidos  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$ . A intercalação do complexo aniônico,  $[\text{Eu}(\text{bca})_4]^-$ , é evidenciada na Figura 73, embora tenha ocorrido com menor deslocamento das reflexões dos planos basais comparado à amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$   $x = 0,1\%$ .

Neste caso,  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$ , também é observado alargamento e menor intensidade dos planos basais. Estes efeitos na estrutura do HDL podem ser atribuídos a vários fatores: à diminuição da cristalinidade e/ou ao processo de esfoliação e/ou delaminação da matriz HDL<sup>95-96</sup>. A diminuição de intensidade das reflexões pode também ocorrer pelo efeito do íon  $\text{Eu}^{3+}$  na absorção de raios X devido a sua maior quantidade (a amostra dopada contém  $1,67 \times 10^{-6}$  mols enquanto que o complexo contém  $2,2 \times 10^{-4}$  mols). A diminuição da cristalinidade também foi observada por Gao, X. et al. (2016)<sup>95,97</sup> e Li, C. et al. (2009)<sup>95</sup> na intercalação de complexos aniônicos baseados em terras raras na matriz HDL. Boutinaud, P. et al. (2005)<sup>44</sup> relataram que complexos de íon  $\text{Eu}^{3+}$  exibem menor cristalinidade do que os materiais de referência, devido a uma diminuição do tamanho dos domínios cristalográficos e um forte efeito turbostrático.

Quanto à diminuição do deslocamento dos planos basais, nesse sistema,  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$ , é preciso enfatizar que o complexo aniônico,  $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bca})_4]$  em função do modo de coordenação pode apresentar o volume distribuído em sua maior parte em 2 dimensões ocupando menor espaço que o ligante coordenado à lamela.

Através dos difratogramas, os parâmetros **a** e **c** foram calculados, assim como o espaçamento basal e interlamelar contidos na Tabela 20. O parâmetro **a** praticamente não altera visto que as lamelas não contêm  $\text{Eu}^{3+}$ . O parâmetro **c** é maior quando comparado a amostra contendo apenas o ânion nitrato, mas é menor comparado a amostra com a intercalação do ânion bca.





**Figura 73** - Difratomogramas das amostras JCPDS-PDF n<sup>o</sup>48-1024,  $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -HDL,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$ ,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL  $x = 0,1\%$ ,  $[Zn_2Al(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL e Hbca.

**Fonte:** próprio autor.

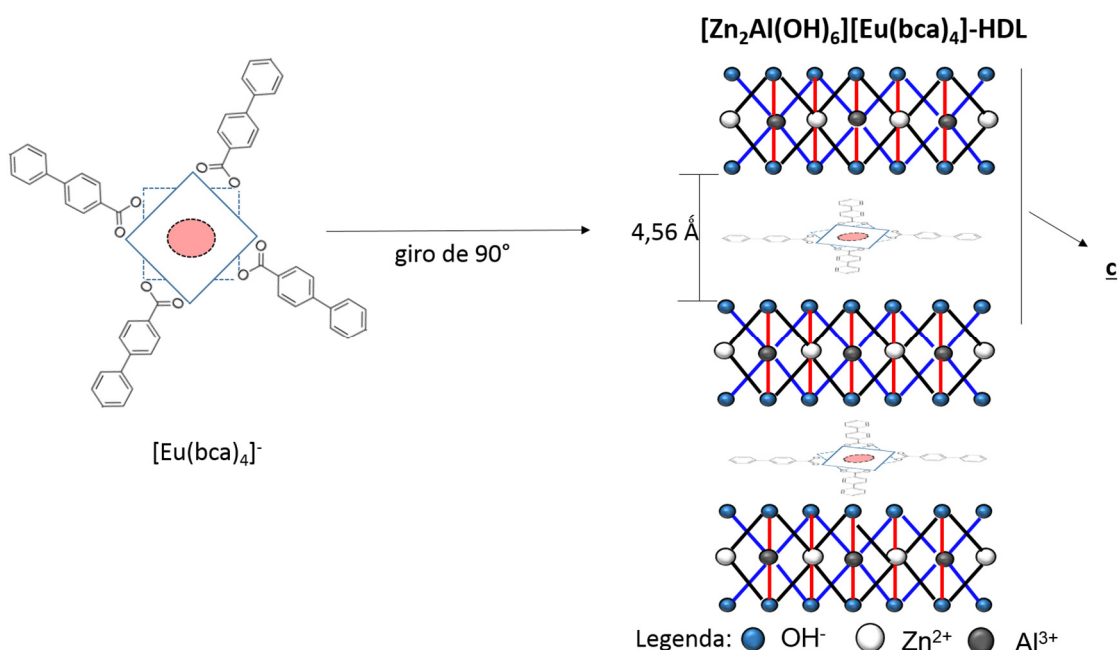
Amostra	$a$ / (Å)	$c$ / (Å)	Espaçamento basal / (nm)	Espaçamento interlamelar / (nm)
$[Zn_2Al]NO_3$ -LDH	3,05	23,30	0,777	0,297
$[Zn_2Al_{1-x}Eu_x]NO_3$ -HDL $x = 0,1\%$	3,06	26,00	0,863	0,383
$[Zn_2Al_{1-x}Eu_x]bca$ -HDL $x = 0,1\%$	3,07	44,10	1,470	0,990
$[Zn_2Al][Eu(bca)_4]$ -HDL	3,05	28,10	0,936	0,456

**Tabela 20.** Parâmetros de rede para as amostras  $[Zn_2Al(OH)_6]NO_3$ -HDL,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$ ,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL  $x = 0,1\%$  e  $[Zn_2Al(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL.

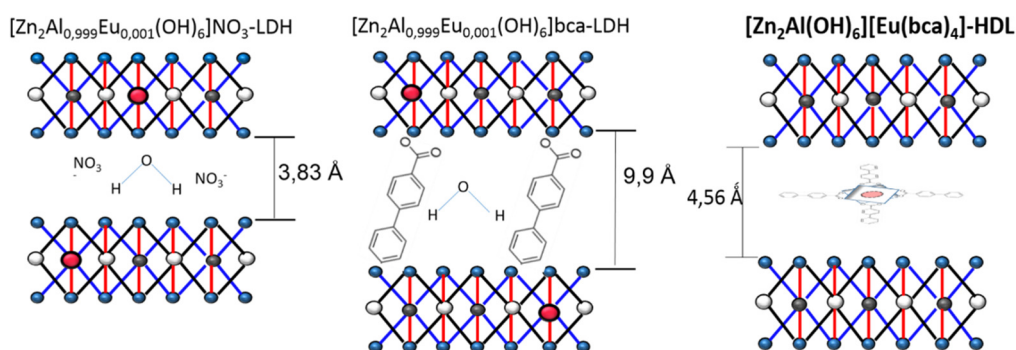
**Fonte:** próprio autor.

Como discutido anteriormente na parte 4B, para a amostra  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL, baseado na espessura da lamela do HDL de 0,48 nm e a altura da molécula de bca igual a 1,1 nm é possível propor que a compensação de carga ocorre numa monocamada ligeiramente inclinada de ânions bca paralelos ao eixo  $c$  do composto HDL (Figura 46a, página 100). No caso da intercalação do complexo aniônico, esperava-se um valor do espaçamento basal maior do que a amostra intercalada com o ânion bca visto que o complexo é maior que a molécula isolada. Contudo, a amostra

$[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$  apresentou um espaçamento basal e interlamelar menor. Dessa forma,  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$  pode envolver um complexo com os ânions perpendiculares a direção  $c$  dos HDLs promovendo um espaçamento interlamelar menor do que no caso da intercalação que envolveu apenas o ânion  $\text{bca}$  (Figura 74). O esquema proposto para os três sistemas obtidos envolvendo o ânion  $\text{bca}$  está na Figura 75.



**Figura 74** - Esquema para elucidação da intercalação do complexo aniônico na matriz HDL.  
**Fonte:** próprio autor. Figura alterada.

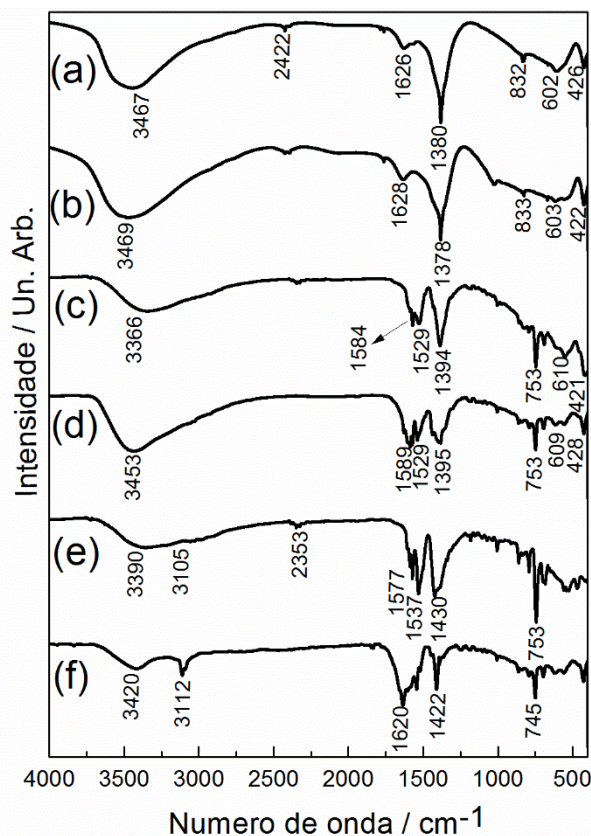


**Figura 75.** Esquema proposto para os três sistemas obtidos envolvendo o ânion  $\text{bca}$ .  
**Fonte:** próprio autor.

A discussão dessa parte, 4C, será feita sobre o sistema que trouxe, até então, os resultados mais promissores, no caso, o ligante  $\text{bca}$  e seu respectivo complexo aniônico com  $\text{Eu}^{3+}$ .

## 4.20 Espectroscopia Vibracional de absorção na região do infravermelho - FTIR

Na Figura 76 estão os espectros *FTIR* para a amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$ . O complexo aniônico apresenta bandas em  $3105\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao  $(-\text{NH}_4^+)$ ,  $1537\text{ cm}^{-1}$  ao  $\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-)$ ,  $1430\text{ cm}^{-1}$  ao  $\nu_{\text{s}}(-\text{COO}^-)$  e  $753\text{ cm}^{-1}$  a deformação angular da ligação C-H dos anéis aromáticos. Para a amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$  não é observado bandas de absorção atribuídas aos grupos  $(-\text{NH}_4^+)$  e  $(\text{NO}_3^-)$ . As bandas presentes em  $1529\text{ cm}^{-1}$  e  $1395\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos  $\nu_{\text{as}}$  e  $\nu_{\text{s}}$   $(-\text{COO}^-)$ . Pequenas mudanças na conformação e conseqüentemente modificações na ligação M-O do complexo intercalado pode ter ocorrido. Analisando o espectro *FTIR* das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$  e  $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bca})_4]$ , pode-se sugerir que a coordenação entre  $\text{Eu}^{3+}$  e bca é pelo modo bidentado quelato, em ambos os casos, devido ao valor de  $\Delta_{[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}} = 135$  e  $\Delta_{\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bca})_4]} = 107$  serem menores que o  $\Delta_{\text{sal iônico}} = 198$ . Todas as atribuições estão na Tabela 21.



**Figura 76** - Espectros *FTIR* das amostras (a)  $Zn_2Al(OH)_6NO_3$ -HDL, (b)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$ , (c)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL, (d)  $[Zn_2Al(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL, (e)  $NH_4[Eu(bca)_4]$  e (f)  $[NH_4(bca)]$ .

**Fonte:** próprio autor.

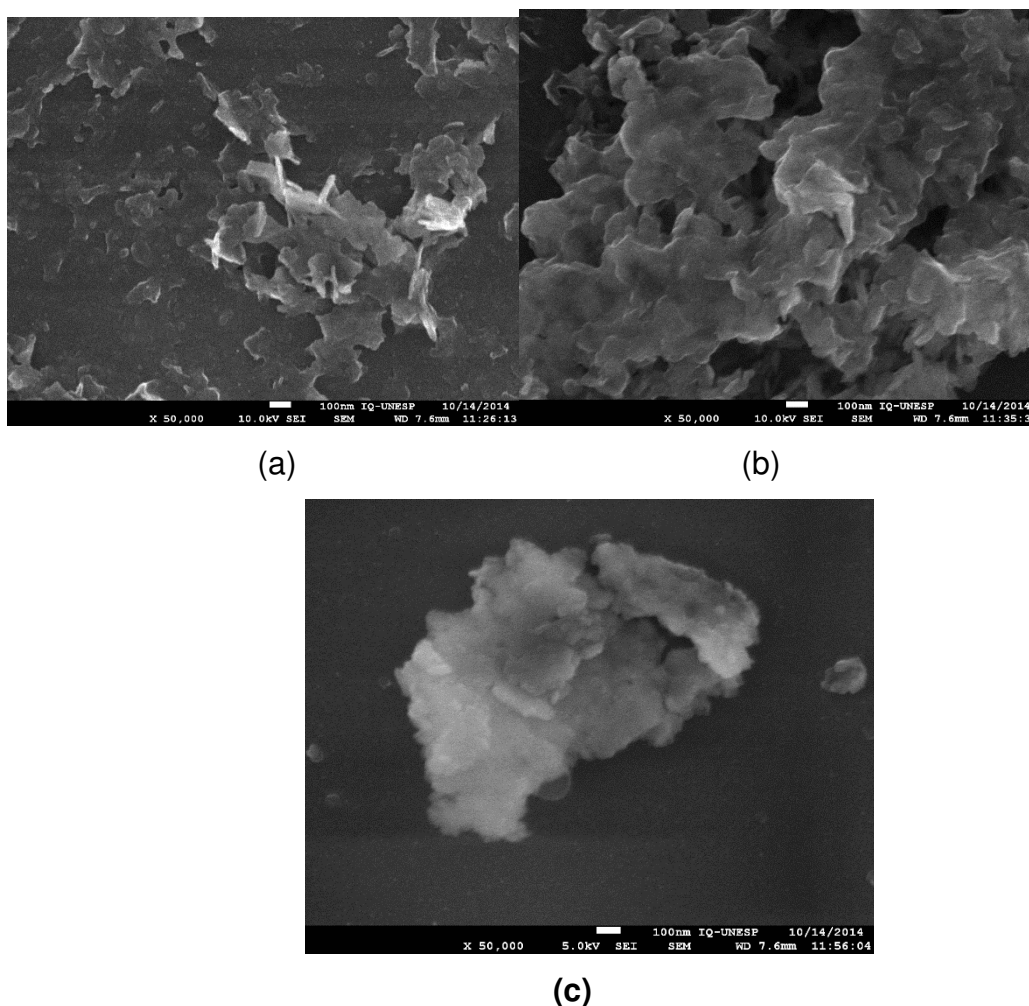
Amostra	$\nu(O-H)$ $cm^{-1}$	$\nu(NH_4^+)$ $cm^{-1}$	$\nu(CO_2)$ $cm^{-1}$	$\nu(C=O)$ $cm^{-1}$	$\nu(C=O)$ $cm^{-1}$	$\nu(C=O)$ $cm^{-1}$	$\delta(O-H)$ $cm^{-1}$	$\nu / \delta$ ( $NO_3^-$ ) $cm^{-1}$	$\nu(M-O)$ $cm^{-1}$
(a)	3467	----	2422	----	----	----	1626	1380/832	602/426
(b)	3469	----	2420	----	----	----	1628	1378/833	603/422
(c)	3366	----	2357	1584	1529	1394	----	----	610/421
(d)	3453	----	2359	1589	1529	1395	----	----	609/428
(e)	3390	3105	----	1577	1537	1430	----	----	440
(f)	3420	3112	----	1638	1620	1422	----	----	----

**Tabela 21** - Atribuições das bandas observadas para os espectros *FTIR* das amostras (a)  $Zn_2Al(OH)_6NO_3$ -HDL, (b)  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$ , (c)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL, (d)  $[Zn_2Al(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL, (e)  $NH_4[Eu(bca)_4]$  e (f)  $[NH_4(bca)]$ .

**Fonte:** próprio autor.

#### 4.21 Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM.

Para as amostras,  $Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL, as fotomicrografias dos compostos HDLs indicam a formação de aglomerados com formatos tabulares e cristais de faces definidas característicos de materiais lamelares. Entretanto, o HDL intercalado com o complexo aniônico,  $[Zn_2Al(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL, apresenta na fotomicrografia aglomerados de partículas diferentes das outras amostras sugerindo modificações no domínio interlamelar conforme Figura 77. Estas micrografias são semelhantes as obtidas por Sun, x. et al. (2010)<sup>100</sup>. Sun et al. estudaram as matrizes  $Zn_2Al$ -HDL,  $Zn_3Al$ -HDL,  $Mg_2Al$ -HDL e  $MgAl$ -HDL pelo método de coprecipitação.



**Figura 77** - Fotomicrografias para as amostras (a)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL  $x = 0,1\%$ , (b)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL  $x = 0,1\%$  e (c)  $[Zn_2Al(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL.

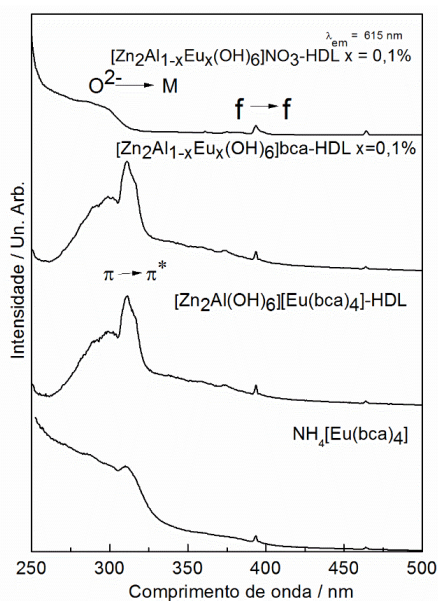
Fonte: próprio autor.

#### 4.22 Potencial Zeta.

O valor do potencial Zeta para a amostra (HDL puro) é +30.4 mV e para a amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$  +32.6 mV, facilitando assim a intercalação de espécies aniônicas no domínio interlamelar. Após a intercalação do ânion bca, e também do complexo aniônico,  $[\text{Eu}(\text{bca})_4]^-$ , há uma redução significativa para os valores de potencial Zeta, 26.3 mV e 17.41 mV, para  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$ , respectivamente, devido a redução da carga residual positiva das lamelas que foram melhores estabilizadas com a intercalação desses espécies. Este efeito é atribuído as interações eletrostáticas entre as espécies aniônicas com as lamelas positivas do HDL.

#### 4.23 Espectroscopia de fotoluminescência – PL.

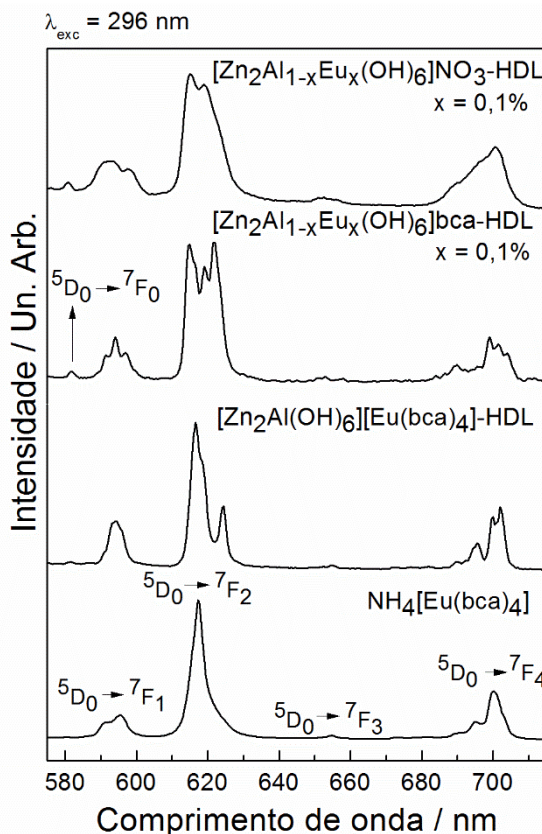
Na Figura 78 estão os espectros de excitação das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$   $x = 0,1\%$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$  e  $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bca})_4]$  com  $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$  obtidos à baixa temperatura ( $\sim 77 \text{ K}$ ). Os espectros das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$   $x = 0,1\%$  foram aqui repetidos para comparação.



**Figura 78** - Espectros de excitação com  $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$  obtidos à baixa temperatura  $\sim 77 \text{ K}$  das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$   $x = 0,1\%$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$ .

**Fonte:** próprio autor.

A discussão do espectro de excitação da amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$  é similar a realizada para a amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$  na parte 4B. Em ambos os casos é observada a banda do ligante bca ( $\pi\text{-}\pi^*$ ).

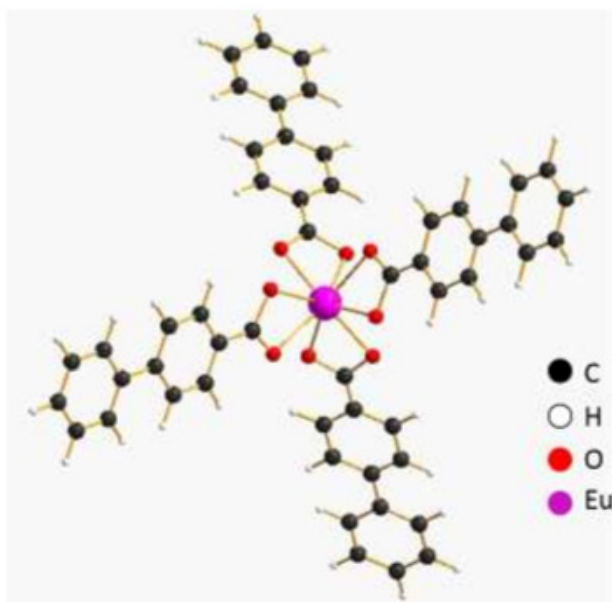


**Figura 79** - Espectros de emissão com  $\lambda_{\text{exc}} = 296 \text{ nm}$  obtidos à baixa temperatura  $\sim 77\text{K}$  das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$  e  $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bca})_4]$ .

**Fonte:** próprio autor.

Na Figura 79 estão os espectros de emissão 77K das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$   $x = 0,1\%$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$  e  $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bca})_4]$  com  $\lambda_{\text{exc}} = 296 \text{ nm}$ . Os demais espectros sob diferentes excitações estão no Apêndice 7, página 178.

Para o complexo aniônico,  $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bca})_4]$ , não é observado a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{J}_0$  (0-0) e o número de componentes do campo cristalino para as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 1-4$ ) nos espectros de luminescência para  $\text{Eu}^{3+}$  são 2, 1, 3 e 3, respectivamente. Assim, é possível indicar o grupo pontual  $\text{D}_4$  para o sítio de  $\text{Eu}^{3+}$  do complexo aniônico<sup>76</sup>. Este grupo pontual pode ser representado por um antiprisma quadrado com os 4 grupos carboxilatos coordenados no modo bidentado. Na Figura 80 está a proposta para o complexo com a simetria proposta.



**Figura 80** - Estrutura proposta do complexo  $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bca})_4]$  com o grupo pontual  $D_4$ .

**Fonte:** próprio autor.

Observação: estrutura obtida no programa MOPAC®.

A amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]$ -HDL apresenta o espectro com a maior intensidade de emissão e menor número dos níveis starks indicando um sítio de  $\text{Eu}^{3+}$  de maior simetria comparado aos demais casos  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -HDL e  $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6[\text{bca}]$ -HDL  $x = 0,1\%$ . A diferença entre os espectros de  $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6[\text{bca}]$ -HDL e  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]$ -HDL é esperado. No primeiro caso, o ânion bca está intercalado na estrutura HDL e a compensação de carga ocorre através de interações eletrostáticas com os íons  $\text{Eu}^{3+}$  presentes nas lamelas e devido ao bloqueio dos grupos OH e moléculas de água adsorvidas na superfície dos HDLs, a coordenação dos ânions orgânicos com  $\text{Eu}^{3+}$  é dificultada como proposto por Chu et al. (2012)<sup>83</sup>. Entretanto, os resultados dos espectros *FTIR* sugerem a coordenação entre os ânions bca com os íons  $\text{Eu}^{3+}$ , que é plausível, considerando a formação de quelante com este ligante. Além disso, o espectro de excitação também indica a transferência de energia do bca ao  $\text{Eu}^{3+}$  que é uma prova da coordenação. No segundo caso, o complexo aniônico contém íons  $\text{Eu}^{3+}$  coordenados diretamente com os ânions bca antes da intercalação e, portanto, com características diferentes.

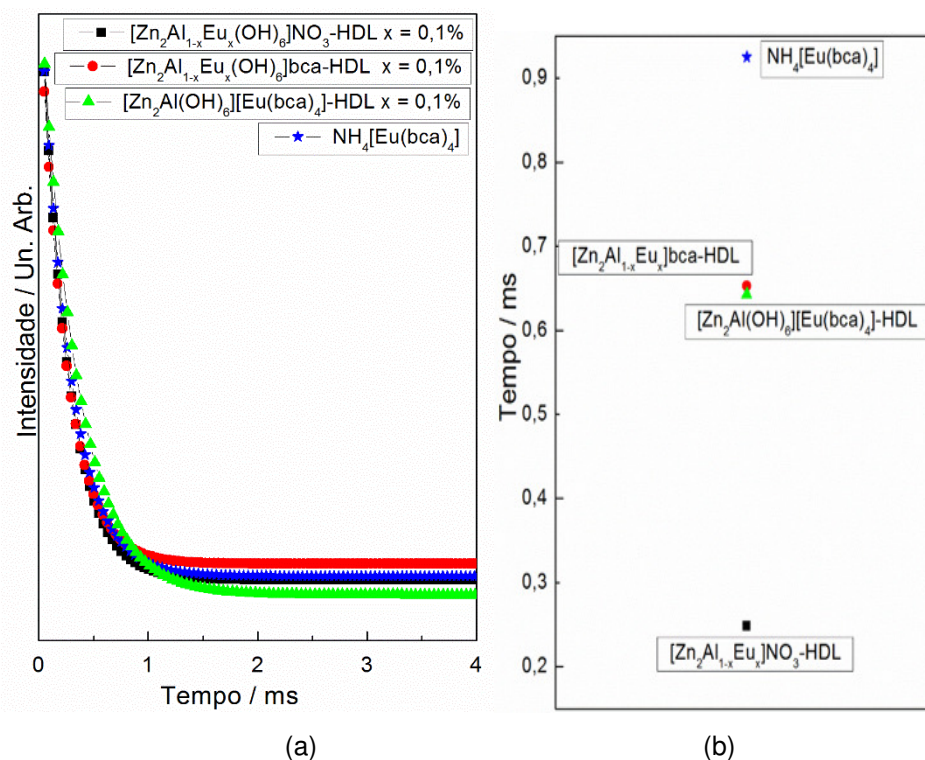
Na amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]$ -HDL, o número de componentes do campo cristalino para as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0-4$ ) nos espectros de



luminescência para  $\text{Eu}^{3+}$  são 0, 2, 2, 3 e 5, respectivamente. Neste caso,  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-LDH}$ , apresenta sítio de  $\text{Eu}^{3+}$  com menor simetria e provável grupo pontual  $\text{C}_4$ , porque a intercalação do complexo aniônico no HDL contribui para a diminuição da simetria devido a limitação do espaçamento interlamelar e o grande número de ligações de hidrogênio contidas no domínio interlamelar.

#### **4.24 Tempos de vida de estado excitado, coordenadas de cor e eficiências quântica.**

Medidas de tempo de vida e de decaimento de emissão foram realizadas para amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$  e  $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bca})_4]$  fixando-se o  $\lambda_{\text{ex}}$  e  $\lambda_{\text{em}}$  nos máximos de intensidade dos espectros de excitação e emissão, Figura 81. A partir das curvas, foi possível ajustar uma função exponencial de 1ª ordem, indicando que apenas um sítio de simetria contribui com a emissão nos valores de  $\lambda_{\text{ex}}$  e  $\lambda_{\text{em}}$  estabelecidos conforme observado nos espectros de emissão obtidos a baixa temperatura.



**Figura 81** - Curvas de decaimento de emissão à temperatura ambiente das amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL e  $NH_4[Eu(bca)_4]$ . (b) Tempo de vida de emissão calculados pela regressão linear das curvas. **Fonte:** próprio autor.

O complexo livre,  $NH_4[Eu(bca)_4]$  apresentou maior tempo de vida [comparado com a amostra que contém o complexo intercalado, pois na amostra  $[Zn_2Al(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL, o processo de transferência de energia é dificultado devido a presença de água e número elevado de ligações de hidrogênio no espaço interlamelar da matriz HDL. Comparando os sistemas – ligante e complexo aniônico – ambos os sistemas apresentaram tempo de vida próximos.

Dessa forma, a eficiência quântica  $\eta$  (Tabela 22) foi calculada para as amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL,  $[Zn_2Al(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL e  $NH_4[Eu(bca)_4]$  a partir da razão entre a taxa de decaimento radiativo ( $A_{rad}$ ) e a soma das taxas de decaimento radiativo e não-radiativo ( $A_{rad} + A_{nr}$ ) utilizando o *software LUMPAC*<sup>79</sup>.

Amostra	$\tau$ / (ms) / erro (%)	$A_{\text{rad}}$ / ( $s^{-1}$ )	$A_{\text{nrad}}$ / ( $s^{-1}$ )	$\eta$ (%)
$[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL X = 0,1%	0,249 / 5,0	365,02	3659,12	9,10
$[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL X = 0,1%	0,653 / 5,1	392,13	1139,27	25,6
$[Zn_2Al(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL	0,643 / 5,9	367,15	1188,06	23,6
$NH_4[Eu(bca)_4]$	0,925 / 4,5	377,80	703,28	35,0

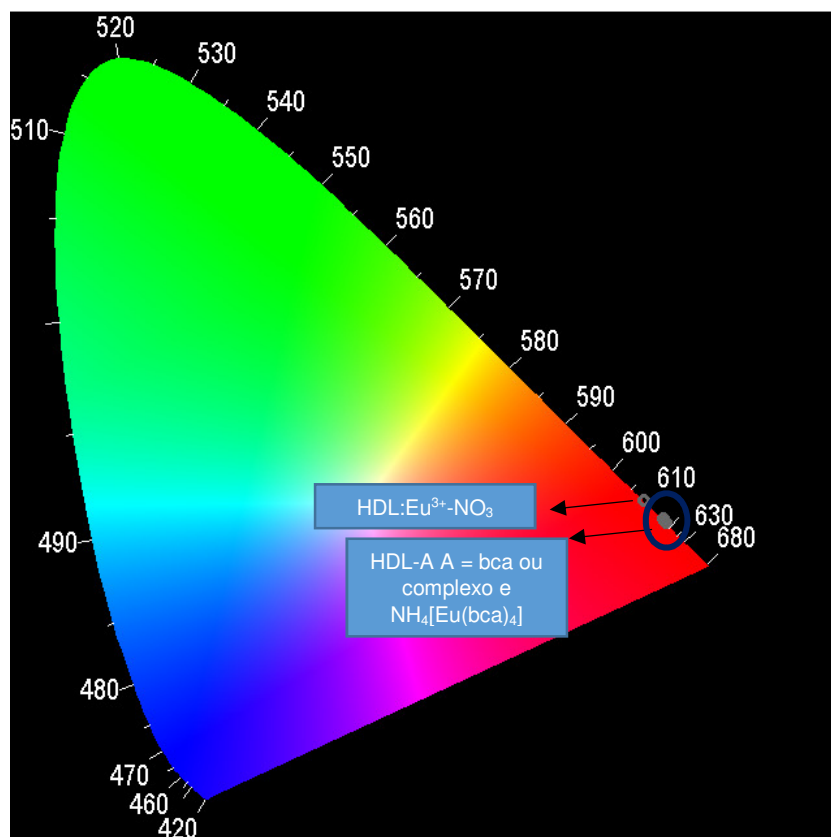
**Tabela 22** - Valores dos parâmetros  $\eta$ ,  $A_{\text{rad}}$ ,  $A_{\text{nrad}}$  e  $A_{\text{total}}$  para as  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL,  $Zn_2Al(OH)_6[Eu(bca)_4]$ -HDL e  $NH_4[Eu(bca)_4]$ .

**Fonte:** próprio autor.

O processo de emissão da amostra precursora  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -HDL x = 0,1% é perturbado pela supressão por vibração dos fônons de rede devido à presença de água e ânions  $OH^-$  como já discutido anteriormente justificando a eficiência quântica baixa, 9,10%. Já, com a intercalação dos ânions bca ou complexo aniônico, as amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL x = 0,1% e  $[Zn_2Al(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL obtiveram um aumento significativo na eficiência quântica, respectivamente, 25,6 e 23,6%. A intercalação proporcionou uma coordenação entre o ânion orgânico e o  $Eu^{3+}$  presente na lamela diminuindo a probabilidade de relaxação por processos de vibração de fônon. Esse efeito é conhecido como efeito antena.

Contudo, os processos não radiativos aumentaram em  $[Zn_2Al(OH)_6][Eu(bca)_4]$ -HDL, quando comparado ao complexo livre  $NH_4[Eu(bca)_4]$ , alterando a eficiência quântica que diminuiu de 35 para 23,6%, devido a presença de água e ligações de hidrogênio no espaçamento interlamelar na matriz HDL. Assim, é possível comparar os 3 sistemas e suas propriedades luminescentes e as conclusões iniciais são: (1) comparada a amostra que continha apenas o íon ativador, a intercalação do sensibilizador (ânion orgânico ou complexo aniônico) foram fundamentais para aumentar a intensidade da emissão; (2) as moléculas de água e ligações de hidrogênio no espaço interlamelar da matriz HDL interfere negativamente pelos processos de multivibração, visto que a eficiência quântica diminuiu comparado ao complexo livre; (3) os processos não radiativos foram favorecidos quando ambos ( $Eu^{3+}$  e bca) estavam coordenados e intercalados como um complexo aniônico na matriz HDL em comparação com a amostra quando ambos estavam em partes diferentes na matriz,  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca$ -HDL,  $Eu^{3+}$  na lamela e bca intercalado entre as lamelas.

Buscou-se comparar os dados de eficiência quântica calculados nesse trabalho com os dados reportados na literatura científica e os resultados foram satisfatórios. Para a matriz dopada com  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{X-HDL}$   $x = \text{ânion inorgânico}$ , os valores encontrados estão entre 8,4 e 9% de rendimento quântico, ou seja, valor próximo aos valores obtidos<sup>30,44</sup>. Para as amostras intercaladas com ânions orgânicos ou complexos aniônicos, os valores encontrados foram 12,4% com fluoresceína sódica<sup>99</sup>, 11,7% para complexos com európio<sup>44</sup>, 15,6% e 33% para complexos com térbio<sup>76</sup>. Dessa forma, os resultados calculados para essa tese, 25,6% para  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$  e 23,6% para  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$  estão próximos ou superiores aos valores reportados para alguns complexos conhecidos. O diagrama de coordenadas de cor – *CIE* - (*Commission Internationale de l'Eclairage*) estão na Figuras 82.

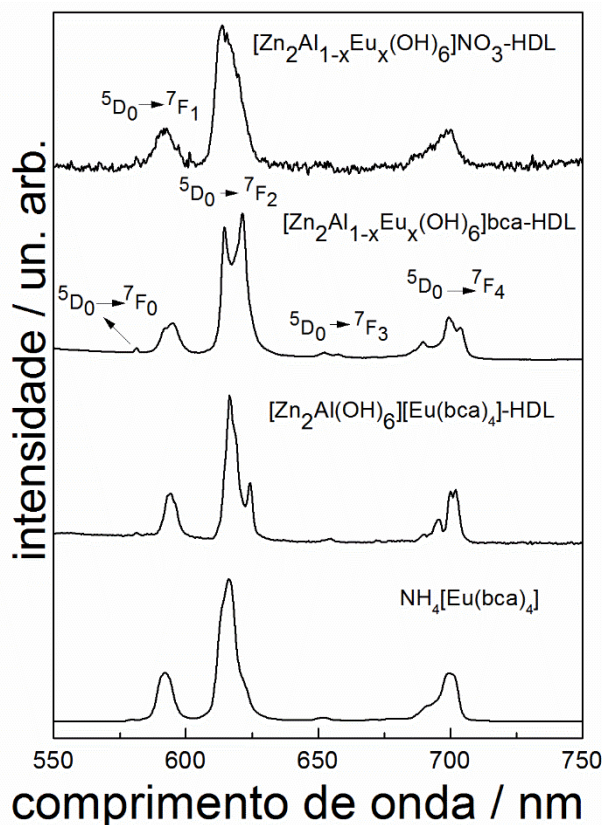


**Figura 82** - Diagrama de coordenadas de cor *CIE* para as amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$  e  $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bca})_4]$ .  
**Fonte:** próprio autor.

#### 4.25 Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (*XEOL*).

Os espectros *XEOL* das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$  e  $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bca})_4]$

estão na Figura 83. O perfil é muito semelhante os resultados obtidos com a excitação UV. O dado interessante é a estabilidade do complexo  $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bca})_4]$  com excitação por raios X.



**Figura 83** - Espectros XEOL para as amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$  e  $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bca})_4]$ .

Fonte: próprio autor.

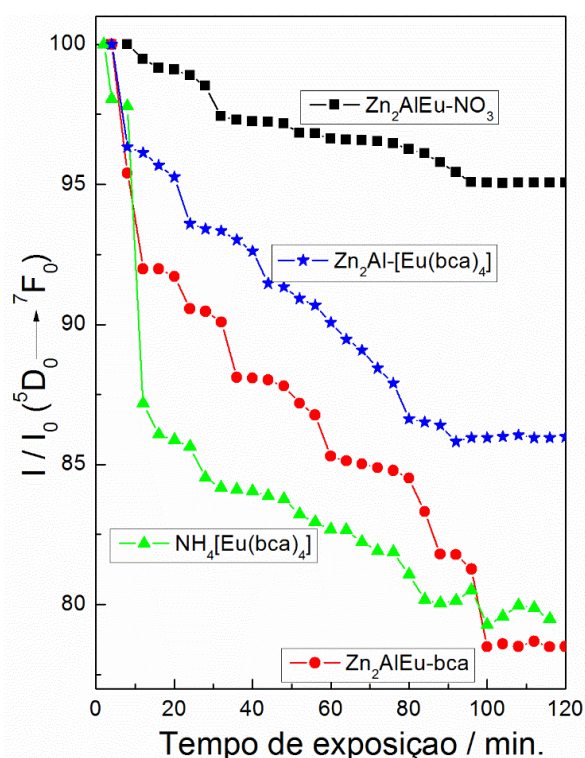
#### 4.26 Dano por radiação.

A curva de dano por radiação obtida monitorando a intensidade integrada da banda atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (0-2) das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$  e  $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bca})_4]$  estão na Figura 84. A potência nominal utilizada foi de 700 W (produto 35 mA x 20 kV) durante 100 minutos ininterruptos. Durante a primeira hora de exposição (60 min.), a intensidade de emissão diminuiu e após esse período, a perda de intensidade é modesta. A perda inicial de intensidade na primeira hora de exposição pode estar associada a criação de defeitos no material decorrente da incidência de radiação X, os quais atuam como supressores da luminescência<sup>101</sup>, promovendo a dissipação não-radiativa da energia. Cabe ressaltar que o estudo de dano por radiação para a matriz HDL e

complexos é um tema inédito/recente e não há estudos na literatura e propostas de mecanismos de cintilação para esses casos. Com relação as moléculas de água podem ter ocorrido o processo de radiólise.

É surpreendente a estabilidade da matriz dopada sem ânion orgânico que apresentou apenas 4,95% de perda da intensidade integrada da transição 0-2 durante o tempo de exposição da radiação ionizante. O complexo aniônico,  $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bca})_4]$ , apresentou uma perda total de 20,73% durante o tempo de exposição e esse valor confirma o perfil de emissão obtido com excitação por raios X que indicava a boa estabilidade fotoquímica do complexo. A intercalação do complexo no HDL,  $\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6$  $[\text{Eu}(\text{bca})_4]$ -HDL, melhorou a estabilidade do complexo aniônico, e assim, ocorreu um sinergismo das contrapartes inorgânica (HDL) e orgânica (complexo). A perda total nesse caso foi de 14,05%.

Esse resultado configura a matriz HDL como um sistema de proteção para os complexos que possuem baixa estabilidade físico-química quando excitados com radiação UV e também raios X. A amostra com o ânion orgânico intercalado,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca}$ -HDL, obteve uma perda total de 18,21%.



**Figura 84** - Curva de dano por radiação (excitação por raios X de Cu, 298 K) das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ -HDL,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca}$ -HDL,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]$ -HDL e  $\text{NH}_4[\text{Eu}(\text{bca})_4]$ .

**Fonte:** próprio autor.

## 5 CONCLUSÃO.

Os HDLs hidratados  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]A$  ( $A = NO_3^-$  ou  $Cl^-$ ) foram obtidos. A dopagem distorce o sítio do alumínio devido à diferença de raios e/ou ao provável aumento do número de coordenação dos íons  $Eu^{3+}$  envolvendo moléculas de água e ânions  $OH^-$ . A emissão vermelha é observada na ausência de sensibilizador com excitação no UV. Todavia, o sistema é muito complexo, visto que se observa a luminescência em sítios de  $Eu^{3+}$  de baixa simetria e não em sítios octaédricos que são característicos da matriz HDL. Com relação às amostras contendo  $Cl^-$ , apesar de apresentarem as melhores propriedades luminescentes foi constatado a presença do ânion  $CO_3^{2-}$  e assim, essas amostras não contemplaram os estudos e resultados posteriores da parte 4B e 4C.

Na segunda etapa, 4B, as amostras intercaladas com ânions carboxilatos (bca e bpd) apresentaram as melhores propriedades luminescentes comparadas as amostras intercaladas com os ligantes tta e acac, porém o tratamento térmico para a amostra de tta foi importante para a otimização das propriedades estruturais e ópticas. A amostra  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca-HDL$   $x = 0,1\%$  foi a única amostra obtida sem mistura de fases dentro do limite de detecção da *XRD*. O método de troca iônica para os sistemas intercalados com bpd e tta proporcionou a obtenção de duas fases HDLs, mas a fase intercalada com o ânion orgânico possui elevada emissão com excitação UV ou raios X e assim, foi possível estudar os parâmetros de luminescência.

Dessa forma, foi possível comparar os três sistemas propostos  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3-HDL$   $x = 0,1\%$  (I),  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]bca-HDL$   $x = 0,1\%$  (II) e  $[Zn_2Al(OH)_6][Eu(bca)_4]-HDL$  (III) e também comparar a eficiência dos parâmetros de luminescência e propriedades estruturais desses compostos. A luminescência bidimensional desses sistemas foi interessante e trouxe resultados importantes na elucidação dos processos não-radiativos e de transferência de energia.

Apesar da alta quantidade de grupos  $-OH$  que são supressores da luminescência, a emissão vermelha é observada na ausência de sensibilizador com excitação UV ou raios X. A intercalação de ânion orgânico do (bca) ou complexo aniônico do  $NH_4[Eu(bca)_4]$ , intensificou a luminescência visto que o bca atua como sensibilizador para o íon  $Eu^{3+}$ . A emissão dos três sistemas tem

elevada pureza de cor, como obtido pelas coordenadas *CIE* e assim, estas matrizes podem ser candidatas como emissores de luz, mesmo que a eficiência quântica tenha apresentado dados modestos/razoáveis, todavia deve-se considerar que a dopagem foi de apenas 0,1% em mol.

Esperava-se que a intercalação do complexo aniônico apresentasse o maior espaçamento basal devido ao seu elevado tamanho molecular, quando comparado ao ligante bca, porém observou-se o contrário, fato justificado com a possível intercalação do complexo com a molécula perpendicular à direção *c* da matriz HDL. Outro dado intrigante foi a competição entre os processos radiativos e não-radiativos na matriz HDL. Quando ambos, sensibilizador e ativador, estavam em locais diferentes, sendo sensibilizador no espaço interlamelar e ativador na lamela observou-se uma diminuição dos processos não-radiativos comparados aos processos radiativos, melhorando a eficiência quântica. Os resultados de XEOL trazem uma perspectiva de aplicação, uma vez que o dano por radiação das amostras com intercalação de espécies aniônicas, ligantes ou complexos, são baixos. Dessa forma, a matriz HDL se posiciona como candidata com grande potencial para a intercalação de complexos de terras raras corroborando com a melhoria da estabilidade fotoquímica, que é até então, uma grande desvantagem de moléculas orgânicas isoladas. Enfim, a matriz HDL atua como um ambiente protetor para as espécies aniônicas orgânicas e de coordenação tornando-se candidatas, em potencial, combinando as contrapartes inorgânica (HDL) e orgânica (ligante) para um sistema de emissão promissor.



## 6 PERSPECTIVAS.

Como caracterizações complementares para o sistema (I),  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]A$ -HDL ( $A = NO_3^-$  ou  $Cl^-$  e  $x = 0,1$  ou  $1$  ou  $5$  ou  $10\%$ ) realizar medidas de análise térmica e, ainda, poderão ser importantes medidas de luminescência em função de temperatura acima do ambiente no criostato-forno para acompanhar as mudanças nos sistemas. Com relação as medidas já realizadas, obter alguns espectros *PL* à baixa temperatura. No sistema (II),  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]A$ -HDL  $x = 0,1\%$  ( $A = bca, bpdc, tta$  e  $acac$ ) são necessárias medidas de análise térmica e explorar as medidas de luminescência para a investigação da transferência de energia entre sensibilizador e ligante.

Como perspectivas sugere-se:

- Estudo mais aprofundado dos mecanismos de transferência de energia nestes sistemas bidimensionais para entendimento da intensidade de luminescência alta a despeito da quantidade de OH ligado ao íon európio.
- Estudo do pós-tratamento e condições de síntese, pH principalmente, para otimização da obtenção de HDL intercalado com os ânions bpdc e tta.

## REFERENCIAS

- 1 VICENTE, J. G. P.; LIMA, P. M.; CARDOSO, D. Propriedades e avaliação catalítica da zeólita X nanométrica contendo cátions metilamônio. **Química Nova**, v. 39, n. 6, p. 655-660, 2016.
- 2 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- 3 CAVANI, F. et al. Hydrotalcite - type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173-301, 1991.
- 4 COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1284-1294, 2007.
- 5 BALIARSINGH, N.; PARIDA, K. M.; PRADHAN, G. C. Influence of the nature and concentration of precursor metal ions in the brucite layer of LDHs for phosphate adsorption – a review. **RSC Advances**, v. 3, p. 23865-23878, 2013.
- 6 DUTTA, D.; TUMMANAPPELLI, A. K. Spectroscopy and computational investigations on the origin of charge transfer between included neutral guest molecules and a functionalized anionic layered host. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 22379-22389, 2016.
- 7 CUNHA, V. R. R. et al. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.
- 8 ARDAU, C.; FRAU, F.; LATTANZI, P. Antimony removed from aqueous solutions by the use of Zn-Al sulphate layered double hydroxide. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, p. 1-15, 2016.
- 9 GANDARA, F. et al. Controlling the structure of arenesulfonates toward catalytically active materials. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 655-661, 2009.
- 10 MIKAMI, G. et al. Harnessing self-supported Al nanoparticles on layered double hydroxides comprising Zn and Al for enhanced phenol decomposition under solar light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 199, p. 260-271, 2016.
- 11 GHANAMI, S.; GOLZANI, M.; LASHGARI, A. New inorganic- based nanohybrids of layered zinc hydroxide/Parkinson's disease drug and its chitosan biopolymer nanocarriers with controlled release rate. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 86, p. 67-78, 2016.
- 12 PUSHPARAJ, S. S. C. et al. How the method of synthesis governs the local and global structure of zinc aluminum layered double hydroxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.119, p. 27695-27707, 2015.

- 13 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. **SciFinder**. Columbus, c2013. Disponível em: <<https://scifinder.cas.org>>. Acesso em: 20 nov. 2016.
- 14 THOMSON REUTERS. **Web of Science**. New York, 2016. Disponível em: <<https://www.webofknowledge.com>>. Acesso em: 20 nov. 2016.
- 15 YU, S. et al. Layered double hydroxide intercalated with aromatic acid anions for the efficient capture of aniline from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 111-120, 2016.
- 16 DJEBBI, M. A. et al. Layered double hydroxide materials coated carbon electrode: new challenge to future electrochemical power devices. **Applied Surface Science**, v. 386, p. 352-363, 2016.
- 17 ZHOU, W. Efficient catalysis of the aerobic Baeyer-Villiger oxidation over a bifunctional catalyst based on cobalt tetraphenylporphyrin intercalated into Zn<sub>2</sub>Al hydrotalcite. **Asian Journal of Organic Chemistry**, v. 4, p. 33-37, 2015.
- 18 KURA, A. U. Layered double hydroxides nanocomposites for drug delivery systems bio-distribution, toxicity and drug activity enhancement. **Chemistry Central Journal**, 2014. doi:10.1186/s13065-014-0047-2.
- 19 CREPALDI, L. E. et al. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 21, p. 300-311, 1998.
- 20 THEISS, F. L. et al. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> layer cations by co-precipitation method – a review. **Applied Surface Science**, v. 383, p. 200-243, 2016.
- 21 TIAN, R.; YAN, D.; WEI, M. Layered double hydroxide materials: assembly and photofunctionality. **Structure and Bonding**, v. 166, p. 1-68, 2015.
- 22 PALMER, J. S.; FROST, R. L.; NGUYEN, T. Review hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors. Anion binding in layered double hydroxides. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, p. 250-267, 2009.
- 23 BINNEMANS, K. Lanthanide based luminescent hybrid materials. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 4283-4374, 2009.
- 24 WANG, J. et al. Synthesis and photoluminescence properties of europium doped Mg-Al layered double hydroxides intercalated with MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> anions. **Solid State Sciences**, v. 14, p. 562-566, 2012.
- 25 ZĂVOIANU, R. Comparison between Me<sup>II</sup> Mg/ Al hydrotalcites and hydrotalcite- supported Me (II) acetylacetonates (Me (II) = Co, Cu or Ni) catalysts for the epoxidation of cyclohexene with molecular oxygen. **Applied Clay Science**, v. 52, 2011. doi:10.1016/j.clay.2011.01.014.
- 26 ZHITOVA, E. S. Correlation between the d-value and M<sup>2+</sup>: M<sup>3+</sup> cation ratio in Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 130, p. 2-11, 2016.

- 27 QU, J. et al. Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: a review. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 185-192, 2016.
- 28 YAN, H. Preparation and inhibition properties of molybdate intercalated ZnAlCe layered double hydroxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 678, p. 171-178, 2016.
- 29 GAGO, S. et al. Immobilization of lanthanide ions in a pillared layered double hydroxide. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 5803-5808, 2005.
- 30 CHEN, H.; ZHANG, W. A strong-fluorescent Tb-containing hydrotalcite – like compounds. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, p. 2305-2310, 2010.
- 31 ZHANG, L. et al. Enhanced fluorescence of europium – doped yttrium hydroxide nanosheets modified by 2-thenoiltrifluoroacetone. **RSC Advances**, v. 4, p. 17856-17859, 2014.
- 32 ZHU, J. et al. Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped Zn-Al multi-metal oxide composites derived from layered double hydroxide precursors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 481, p. 144-157, 2016.
- 33 MARTINEZ VARGAS, D. R. et al. Phosphor dysprosium-doped layered double hydroxides exchanged with different organic functional groups. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, 2013. doi:10.1155/2013/730153.
- 34 POSATI, T. et al. New insights on the incorporation of lanthanide ions into nanosized layered double hydroxides. **Inorganic Chemistry**, v. 51, p. 13229-13236, 2012.
- 35 XU, R. et al. Lanthanide- doped layered double hydroxides intercalated with sensitizing anions: efficient energy transfer between host and guest layers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 17206-17214, 2009.
- 36 KUANG, Y. et al. Morphologies, preparations and applications of layered double hydroxide micro/nanostructures – review. **Materials**, v. 3, p. 5220-5235, 2010.
- 37 CHEN, Y. et al. Structure and photoluminescence of Mg-Al-Eu ternary hydrotalcite - like layered double hydroxides. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, p. 2222-2226, 2010.
- 38 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer, 1994. 233 p.
- 39 RONDA, C. **Luminescence**: from theory to applications. New York: Wiley, 2008. 260 p.
- 40 SHUVAEV, S. et al. Lanthanide complexes with aromatic o-phosphorylated ligands: synthesis, structure elucidation and photophysical properties. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 8, p. 3121-3136, 2014.

- 41 HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. **Lanthanide luminescence**. Heidelberg: Springer, 2011. v. 7, 398 p.
- 42 GAO, X. et al. Synthesis and photoluminescence of red emitting phosphors of europium complex intercalated layered double hydroxide. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 89, p. 2478-2481, 2015.
- 43 LI, C. et al. Incorporation of rare-earth ions in Mg-Al layered double hydroxides: intercalation with an [Eu(edta)]<sup>-</sup> chelate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 4564-4575, 2004.
- 44 SARAKHA, L.; FORANO, C.; BOUTINAUD, P. Intercalation of luminescent europium (III) complexes in layered double hydroxides. **Optical Materials**, v. 31, p. 562-566, 2005.
- 45 GAO, X. et al. Synthesis, characterization and optical properties of a red organic-inorganic phosphor based on terephthalate intercalated Zn/Al/Eu layered double hydroxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 585, p. 703-707, 2014.
- 46 GAO, X. et al. Study of the structure and luminescent properties of terbium complex intercalated layered double hydroxide. **Photochemistry and Magnetochemistry**, v. 90, p. 246-249, 2016.
- 47 SUN, J. et al. Fluorescent vancomycin and terephthalate comodified europium-doped layered double hydroxides nanoparticles: synthesis and application for bacteria labeling. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, 2014. doi:10.1007/s11051-014-2597-6.
- 48 CHEN, Y. Eu-doped Mg-Al layered double hydroxide as a responsive fluorescent material and its interaction with glutamic acid. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 96, p. 1005-1011, 2012.
- 49 ZHANG, W.; LI, Y.; FAN, H. Layer-by-layer assembly of luminescent ultrathin films by Mg-Al-Eu LDHs nanosheets and organic ligand with high transparency. **Optical Materials**, v. 51, p. 78-83, 2016.
- 50 GONG, J.; GUAN, Z.; SONG, D. Biosensor based on acetylcholinesterase immobilized onto layered double hydroxides for flow injection/ amperometric detection of organophosphate pesticides. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 39, p. 320-323, 2013.
- 51 KIM, T. et al. Anticancer drug-incorporated layered double hydroxide nanohybrids and their enhanced anticancer therapeutic efficacy in combination cancer treatment. **Biomed Research International**, v. 2014, 2014. doi:10.1155/2014/193401.
- 52 GOMES, A. C. et al. Intercalation of a molybdenum  $\eta^3$ -allyl dicarbonyl complex in a layered double hydroxide and catalytic performance in olefin epoxidation. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 8231-8240, 2013.

53 CUNHA, V. R. R. et al. Structural, spectroscopic (NMR, IR and Raman), and DFT investigation of the self-assembled nanostructure of pravastatin – LDH (Layered Double Hydroxides) systems. **Chemistry of Materials**, v. 24, p. 1415-1425, 2012.

54 CARRADO, K. A.; KOSTAPAPAS, A. Layered double hydroxides. **Solid State Ionics**, v. 26, p. 77-86, 1988.

55 YANG, C. et al. Synthesis and characterization of Mn intercalated Mg-Al hydrotalcite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 479, p. 115-120, 2016.

56 ZHAO, Y. et al. Structure and luminescence behavior of as synthesized, calcined, and restored Mg Al Eu - LDH with high crystallinity. **Dalton Transactions**, v. 41, p. 12175-12184, 2012.

57 GENG, F. et al. New layered rare-earth hydroxides with anion-exchange properties. **Chemistry A European Journal**, v. 14, p. 9255-9260, 2008.

58 XU, Z. P.; BRATERMAN, P. S. Synthesis, structure and morphology of organic layered double hydroxide (LDH) hybrids: comparison between aliphatic anions and their oxygenated analogs. **Chemical Engineering Journal**, v. 269, p. 221-228, 2015.

59 FAHAMI, A. et al. Structural characterization of chlorine intercalated Mg-Al layered double hydroxides: a comparative study between mechanochemistry and hydrothermal methods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 683, p. 100-197, 2016.

60 WEIYANG, L. et al. The formation mechanism of layered double hydroxide nanoscrolls by facile trinal-phase hydrothermal treatment and their adsorption properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 23395-23402, 2015.

61 JAISWAL, A. et al. Synthesis of novel nano-layered double hydroxides by urea hydrolysis method and their application in removal of chromium (IV) from aqueous solution: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 202, p. 52-61, 2015.

62 ISHIHARA, S. et al. Dynamic breathing of CO<sub>2</sub> by hydrotalcite. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, p. 18040-18043, 2015.

63 CEBIM, M. A. et al. System for X-ray excited optical luminescence (XEOL) measurements. **Química Nova**, v. 34, p. 1057-1062, 2011.

64 AHMED, A. A. A. et al. Zn-AL layered double hydroxide prepared at different molar ratios: preparation, characterization, optical and dielectric properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 191, p. 271-278, 2012.

65 AHMED, A. A. A. et al. Thermal, optical and dielectric properties of Zn-Al layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 56, p. 68-76, 2015.

- 66 CULLITY, B. D. **Elements of X ray diffraction**. 3rd ed. New York: AVV Publish, 1956. 531 p.
- 67 LIU, P. et al. ANTS - anchored Zn-Al-CO<sub>3</sub>-LDH particles as fluorescent probe for sensing of folic acid. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 241, p. 164-172, 2016.
- 68 BENDINELLI, E. V. Effects of lamellar reconstruction routes in the release of molybdate encapsulated in Mg-Al layered double hydroxides. **Materials Chemistry and Physics**, v. 173, p. 26-32, 2016.
- 69 BENITO, P. et al. Effect of post-synthesis microwave hydrothermal treatment on the properties of layered double hydroxides and related materials. **Applied Clay Science**, v. 48, p. 218-227, 2010.
- 70 CHEN, Y. et al. Fluorescence of Mg-Al-Eu ternary layered double hydroxides sensitivity to phenylalanine. **Journal of Fluorescence**, v. 21, p. 1677-1682, 2011.
- 71 GAO, X. et al. Enhanced luminescence of europium-doped layered double hydroxides intercalated by sensitizer anions. **Chemical Communications**, v. 47, p. 2104-2106, 2011.
- 72 CHEN, Y. et al. Photoluminescence of Eu-doped ZnAl-LDH depending on phase transition caused by annealing temperatures. **Journal of Luminescence**, v. 131, p. 701-704, 2011.
- 73 NOBUO, I. et al. Rapid exchange between atmospheric CO<sub>2</sub> and carbonate anion intercalated within magnesium rich layered double hydroxides. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, p. 18352-18359, 2014.
- 74 CHEN, Y. et al. Synthesis and photoluminescence of Eu-doped Zn/Al layered double hydroxides. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 6417-6423, 2010.
- 75 SÁ, G. F. de et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165-195, 2000.
- 76 CHANG, Z. et al. Preparation and characterization of rare earth-containing layered double hydroxides. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, p. 1054-1057, 2006.
- 77 GUNAWAN, P.; XU, R. Lanthanide-doped layered double hydroxides intercalated with sensitizing anions: efficient energy transfer between host and guest layers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 17206-17214, 2009.
- 78 BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, 2015.

- 79 FEDERAL UNIVERSITY OF SERGIPE. Department of Chemistry. Pople Computational Chemistry Laboratory. **Lanthanide luminescence software package (LUMPAC)**. São Cristovão, 2016. Disponível em: <<http://www.lumpac.pro.br/>>. Acesso em: 20 dez. 2016.
- 80 WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic properties of rare earths**. New York: Wiley, 1965. 237 p.
- 81 HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. (Ed.). **Lanthanide luminescence**. Heidelberg: Springer, 2011. v. 7, 398 p.
- 82 COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 263 p.
- 83 CHU, N. et al. Intercalation of organic sensitizers into layered europium hydroxide and enhanced luminescence property. **Dalton Transactions**, v. 41, p. 7409-7414, 2012.
- 84 ZHANG, Z.; CHEN, G.; LIU, J. Tunable photoluminescence of europium-doped layered double hydroxides intercalated by coumarin-3-carboxylate. **RSC Advances**, v. 4, p. 7991-7997, 2014.
- 85 SOUSA, F. et al. Luminescent polyoxotungstateeuropate anion-pillared layered double hydroxides. **European Journal Inorganic Chemistry**, p. 726-734, 2006.
- 86 CHEN, H.; ZHANG, W. Synthesis and characterization of a strong-fluorescent Eu-containing hydrotalcites - like compound. **Science China Chemistry**, v. 53, p. 1273-1280, 2010.
- 87 STEWART COMPUTATIONAL CHEMISTRY. **MOPAC2016**. Colorado, 2016. Disponível em: <<http://OpenMOPAC.net> (2016)>. Acesso em: 22 dez. 2016.
- 88 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5th ed. New York: Wiley-Interscience, 2007.
- 89 CAGNIN, F. **Complexos heterobilantanídicos luminescentes sob excitação UV e raios X**. 2014. 177 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.
- 90 DEACON, G. B. P. R. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, p. 227-250, 1980.
- 91 MOUSAVINIA, S. E. et al. Novel nanorose-like Ce (III) - doped and undoped Cu(II)-biphenyl-4,4-dicarboxylic acid (Cu (II) - BPDCA) MOSs as visible light photocatalysts: synthesis, characterization, photodegradation of toxic dyes and optimization. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 11278-11287, 2016.



- 92 GOMES, A. C. et al. Intercalation of a molybdenum(0)-tetracarbonyl-bipyridine complex in a layered double hydroxide. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 744, p. 53-59, 2013.
- 93 ALVES JUNIOR, S.; LIMA, P. P.; MALTA, O. L. Estudo espectroscópico de complexos de  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Química Nova**, v. 28, p. 805-808, 2005.
- 94 BRITO, H. et al. Intermolecular energy transfer and photostability of luminescence-tunable multicolour PMMA films doped with lanthanide  $\beta$ -diketonate complexes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 3796-3802, 2011.
- 95 SHABANIAN, M. et al. Novel nanocomposites consisting of a semi-crystalline polyamide and Mg-Al LDH: morphology, thermal properties and flame retardancy. **Applied Clay Science**, v. 90, p. 101-108, 2014.
- 96 NAGENDRA, B. et al. Structure and crystallization behaviour of syndiotactic polystyrene/ layered double hydroxide nanocomposites. **Polymer International**, v. 65, p. 299-307, 2016.
- 97 GAO, X. et al. Study of the structure and luminescent properties of terbium complex intercalated Zn/Al layered double hydroxide. **Russian Journal of physical Chemistry A**, v. 90, p. 246-249, 2016.
- 98 LI, C. et al. Thermal evolution and luminescence properties of Zn-Al layered double hydroxides containing europium (III) complexes of ethylenediaminetetraacetate and nitrilotriacetate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 2162-2171, 2009.
- 99 GAGO, S. et al. Synthesis and characterization of layered double hydroxides intercalated by oxomolybdenum complex. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, p. 1011-1015, 2006.
- 100 SUN, Z. et al. Preparation of an anion dye intercalated into layered double hydroxides and its controllable luminescence properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, p. 293-300, 2010.
- 101 LECOQ, P. et al. **Inorganic scintillators for detectors systems**. New York: Springer, 2006.

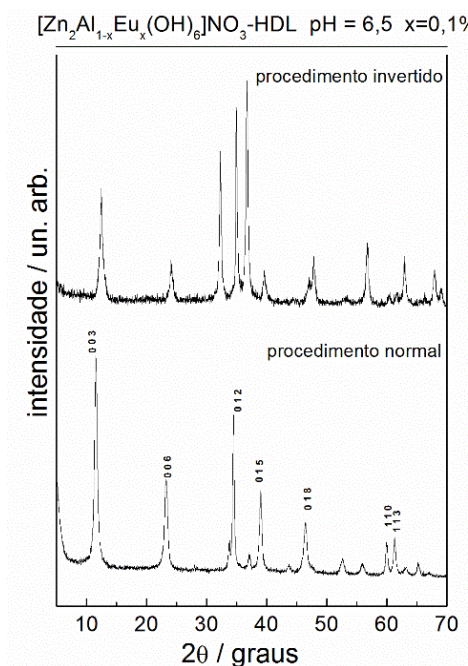
# Apêndices

**Apêndice 1. Amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$  obtida pelo método de coprecipitação com algumas alterações de síntese.**

Na Figura A1 estão os difratogramas de raios X das amostras obtidas pelo método de coprecipitação, ou seja, a amostra do procedimento normal e a amostra com alterações na síntese. Para a amostra com o processo invertido (com alterações) em que ao invés de gotejar a solução de íons metálicas sobre a água; foi gotejado, gota a gota, água na solução mista de íons metálicos, observa-se que dentro dos limites de detecção do equipamento, que o perfil do difratograma é de um HDL, porém ocorreu mudanças significativas na intensidade dos planos (hkl) basais.

Em todos os casos observados na literatura sempre os planos basais (003) e (006) são os mais intensos e os principais para os estudos da estrutura bidimensional. Entretanto, para essa amostra com modificações no processo experimental, os planos basais (0 0 12) e (0 0 15) são os mais intensos. Assim, a modificação na síntese favorece a formação de HDL direcionado para outros planos visto que a mesma fase HDL foi formada.

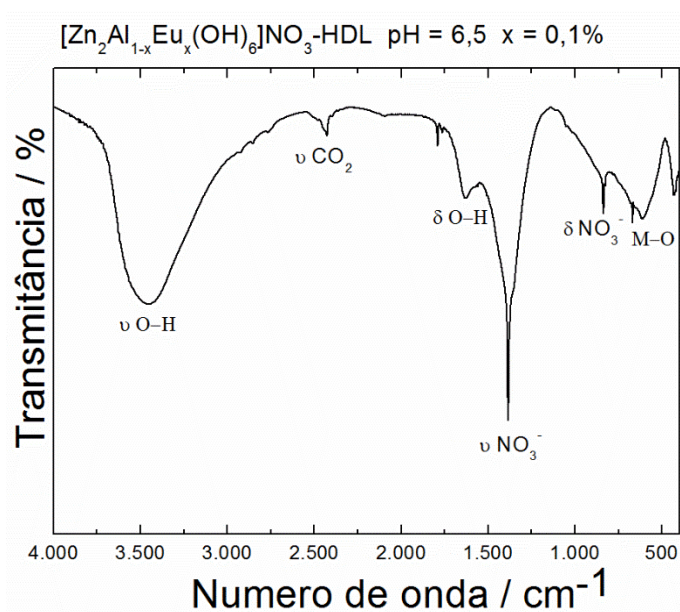
Os parâmetros **a** e **c** para essa amostra são 0,307 e 2,580 nm, respectivamente. O valor de espaçamento interlamelar obtido é semelhante as demais amostras 0,382 nm.



**Figura A1** - Difratogramas de raios X dos HDLs obtidos pelo método de coprecipitação com alterações no método experimental.

**Fonte:** próprio autor.

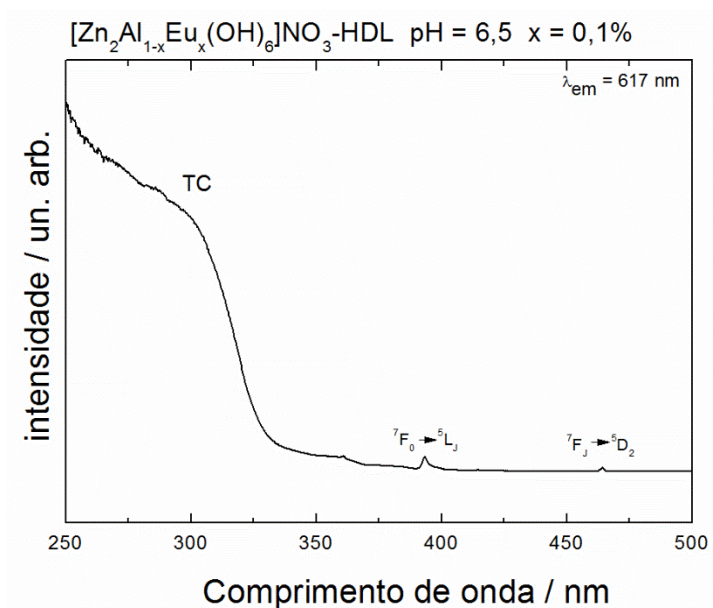
Na Figura A2 está o espectro *FTIR* para a amostra com modificações experimentais. O perfil é muito semelhante com os espectros das amostras obtidas na tese. Há pequenas mudanças na largura e intensidade das bandas de estiramento e deformação angular da ligação (O-H) que nesse caso, são mais intensas e largas indicando maior hidratação dessas amostras comparada com as amostras obtidas pelo método convencional. As atribuições das bandas observadas estão no espectro da Figura A2.



**Figura A2** - Espectro *FTIR* do HDL obtido pelo método de coprecipitação com alterações no método experimental.

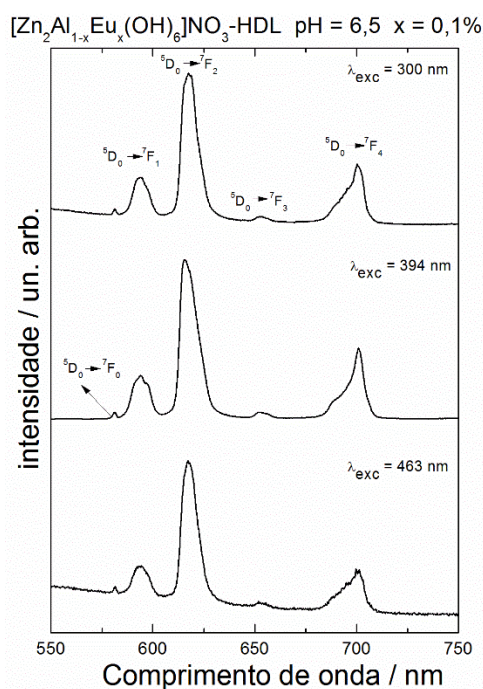
**Fonte:** próprio autor.

Na Figura A3 está o espectro de excitação obtido à temperatura ambiente com  $\lambda_{em} = 617$  nm. O perfil observado também é muito semelhante para as amostras obtidas pelo método convencional. Há uma banda de transferência de carga (TC) atribuída para  $O^{2-} \rightarrow M$  e as linhas finas observadas são as transições intraconfiguracionais do íon  $Eu^{3+}$ .



**Figura A3** - Espectro de excitação ( $\lambda_{em} = 617$  nm) à temperatura ambiente do HDL obtido pelo método de coprecipitação com alterações no método experimental.

**Fonte:** próprio autor.

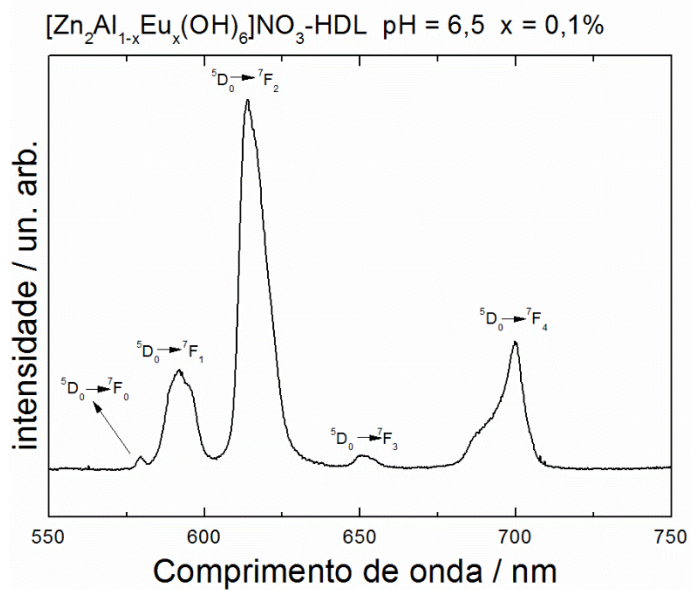


**Figura A4** - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 300$  ou  $304$  ou  $463$  nm) à temperatura ambiente do HDL obtido pelo método de coprecipitação com alterações no método experimental.

**Fonte:** próprio autor.

Os espectros de emissão estão na Figura A4. Também foram obtidos à temperatura ambiente com diferentes comprimentos de excitação. Os perfis são semelhantes, assim a mesma discussão realizada para as amostras obtidas pelo

metodo convencional são válidas para essa amostra com modificações no método experimental. O espectro XEOL está na Figura A5.

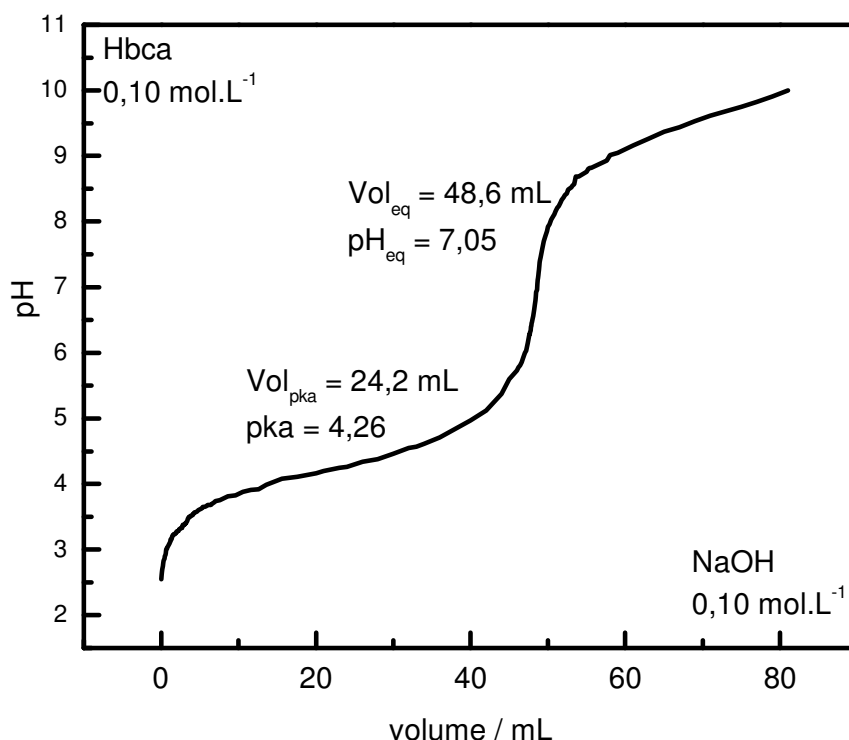


**Figura A5** - Espectro XEOL à temperatura ambiente do HDL obtido pelo método de coprecipitação com alterações no método experimental.

**Fonte:** próprio autor.

## Apêndice 2. pKa dos ânions orgânicos.

### Ligante bca.



A06 – Curva de titulação para o ligante Hbca.

Fonte: próprio autor.

### Ligante bpdc.

Os valores de pKa para os hidrogênios ionizáveis são 4,55 e 5,41<sup>99</sup>.

102 TABAR, C. T. **Metal-organic frameworks for drug delivery applications**. 2014. 273 f. Tesis (Doctor en Farmacia) - Facultad de Farmacia, Universidad Navarra, Pamplona, 2014.

### Ligante tta.

O valor de pka para a molécula de tta é 6,39<sup>100</sup>.

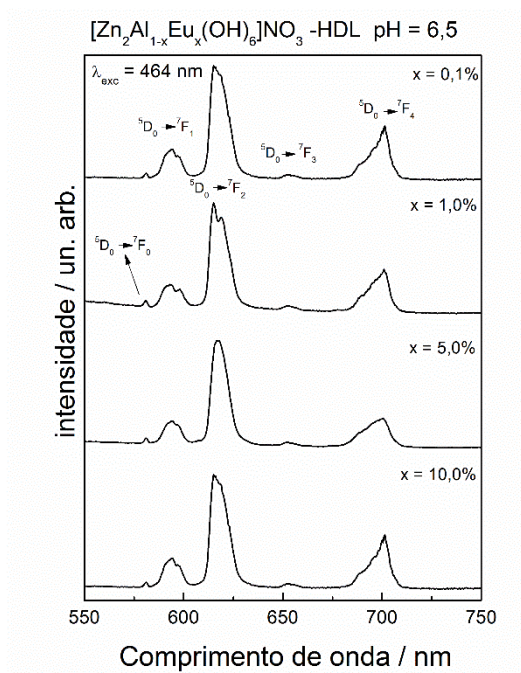
103 ALTMAIER, M. et al. (Ed.). **4th Annual workshop proceedings of the collaborative project: redox phenomena controlling systems (7th EC FP CT RECOZY)**. Barcelona: Scientific Publishing, 2012.

### Ligante acac.

O valor de pka para a molécula de acac é 9,0<sup>101</sup>.

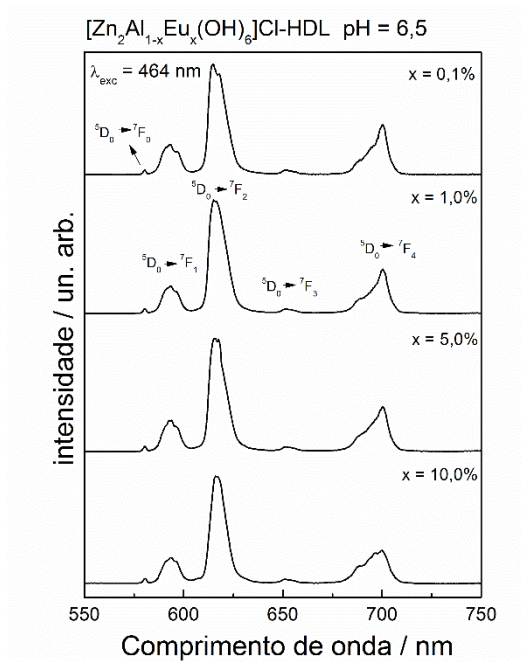
104 STARY, J.; LILJENZIN. J. Critical evaluation of equilibrium constants involving acetylacetone and its metal chelates. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, n. 12, v. 54, p. 2557-2592, 1982.

### Apêndice 3. Espectros PL das amostras precursoras.



**A07** - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 464 \text{ nm}$ ) obtidos à temperatura ambiente das amostras [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]NO<sub>3</sub>-HDL.

**Fonte:** próprio autor.



**A08** - Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 464 \text{ nm}$ ) obtidos à temperatura ambiente das amostras [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]Cl-HDL.

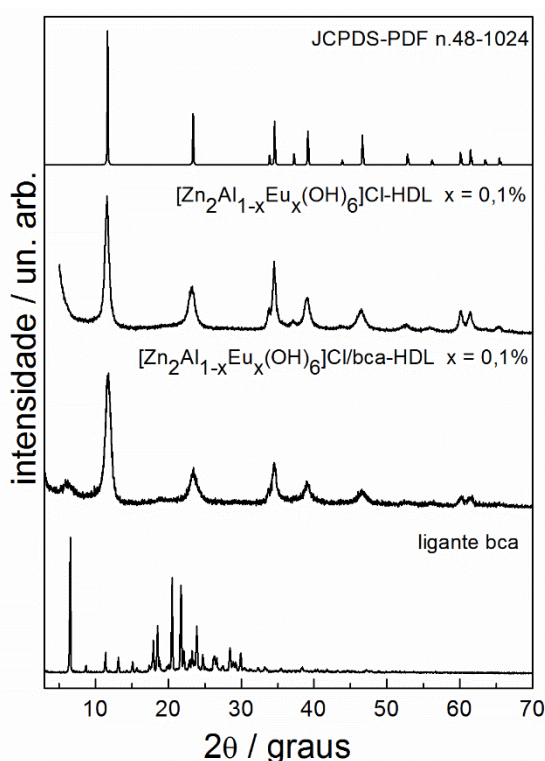
**Fonte:** próprio autor.



#### Apêndice 4. Estudo das propriedades estruturais e ópticas das amostras $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}$ -HDL e $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}/\text{bca}$ -hdl $x = 0,1\%$ .

Uma amostra precursora contendo o ânion cloreto foi suspensa numa solução contendo o ânion bca com as mesmas condições experimentais realizadas para as amostras contendo o ânion nitrato, conforme descrito na Figura 8, página 48. A amostra foi caracterizada e os resultados seguem abaixo.

Na Figura A10 estão os difratogramas das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}$ -HDL e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}/\text{bca}$ -HDL  $x = 0,1\%$ .

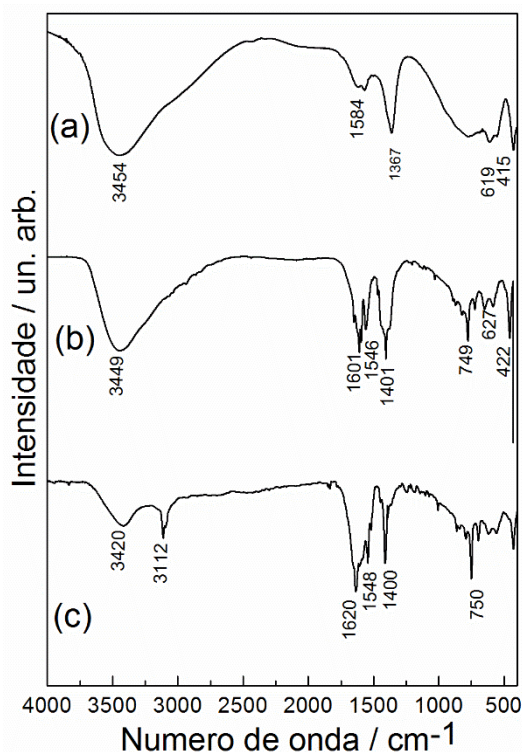


**A09** – Difratogramas de raios X das amostras amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}$ -HDL e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}/\text{bca}$ -HDL  $x = 0,1\%$ .

**Fonte:** próprio autor.

Observa-se que não há um deslocamento das reflexões basais para a amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{Cl}/\text{bca}$ -HDL  $x = 0,1\%$  (Figura A09) e ainda há um pequeno pico atribuído ao ligante bca na região de menor  $2\theta/\text{graus}$ . Nesse caso, o difratograma possui menor intensidade visto que é possível observar uma relação sinal/ruído maior comparado a amostra precursora. Dessa forma, não ocorreu a intercalação do ânion bca e este, deve estar apenas interagindo com a superfície lamelar e como fase espúria.

Os espectros FTIR estão na Figura A11.

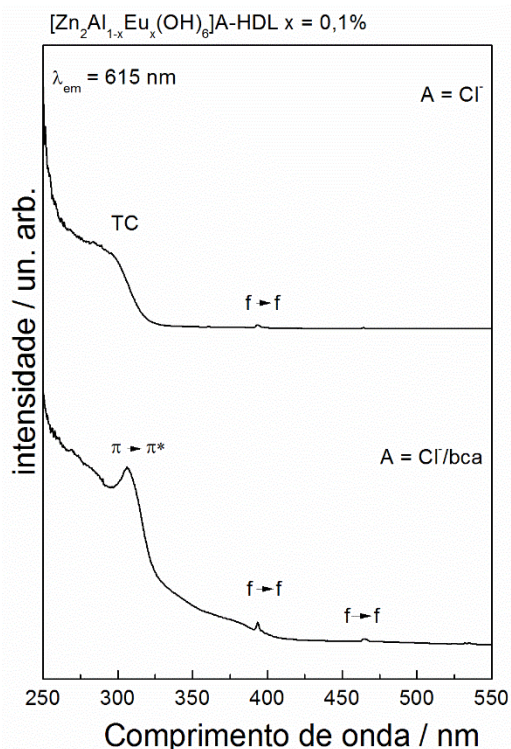


**A10** – Espectros *FTIR* das amostras: (a)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL, (b)  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl/bca$ -HDL  $x = 0,1\%$  e (c)  $NH_4(bca)$ .

**Fonte:** próprio autor.

A partir dos espectros da Figura A11, observa-se mudanças na perfil espectral quando comparamos a amostra precursora com a amostra com tentativa de intercalação do ânion bca. No segundo caso, há o aparecimento de bandas atribuídas ao ligante bca. O deslocamento das bandas de bca para a amostra  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl/bca$ -HDL  $x = 0,1\%$  é muito próximo do ligante bca desprotonado indicando que não há coordenação do ânion orgânico com os íons  $Eu^{3+}$ .

Na Figura A12 estão os espectros de excitação realizados a temperatura ambiente com comprimento de emissão fixado em 615 nm.

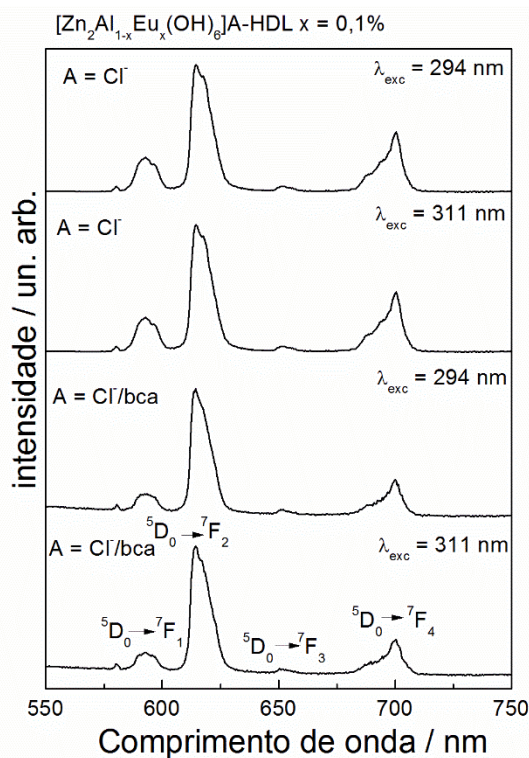


**A11** – Espectros de excitação,  $\lambda_{em} = 615$  nm, das amostras amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl$ -HDL e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl/bca$ -HDL  $x = 0,1\%$  obtidos a temperatura ambiente.

**Fonte:** próprio autor.

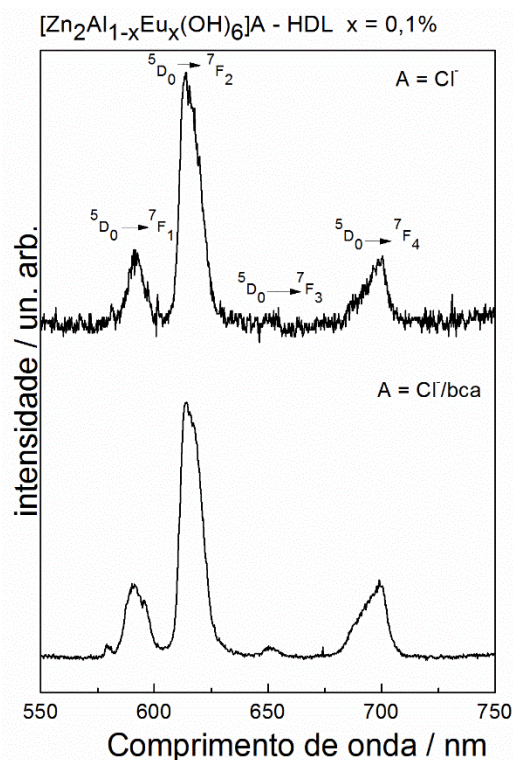
Para a amostra precursora, há uma banda larga entre 285-305 nm atribuída a transferência de carga (TC) do  $O^{2-} \rightarrow M$  ( $M = Eu^{3+}$  ou  $Zn^{2+}$ ). Na região entre 350-490 nm as bandas finas são atribuídas as transições intraconfiguracionais do  $Eu^{3+}$  ( $f \rightarrow f$ ),  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$  em 379 nm,  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_4$  em 383 nm,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  em 394 nm e  ${}^5F_0 \rightarrow {}^5D_2$  em 464 nm<sup>75</sup>. Já, para a amostra  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]Cl/bca$ -HDL  $x = 0,1\%$ , a banda em 311 nm é atribuída a transição  $\pi-\pi^*$  do ânion bca.

Os espectros de emissão com comprimento de excitação iguais a 294 nm ou 311 nm estão na Figura A13 e os espectros XEOL na Figura A14.



**A12** – Espectros de emissão,  $\lambda_{exc} = 294$  e  $311$  nm, das amostras amostras [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]Cl-HDL e [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]Cl/bca-HDL x = 0,1% obtidas a temperatura ambiente.

**Fonte:** próprio autor.



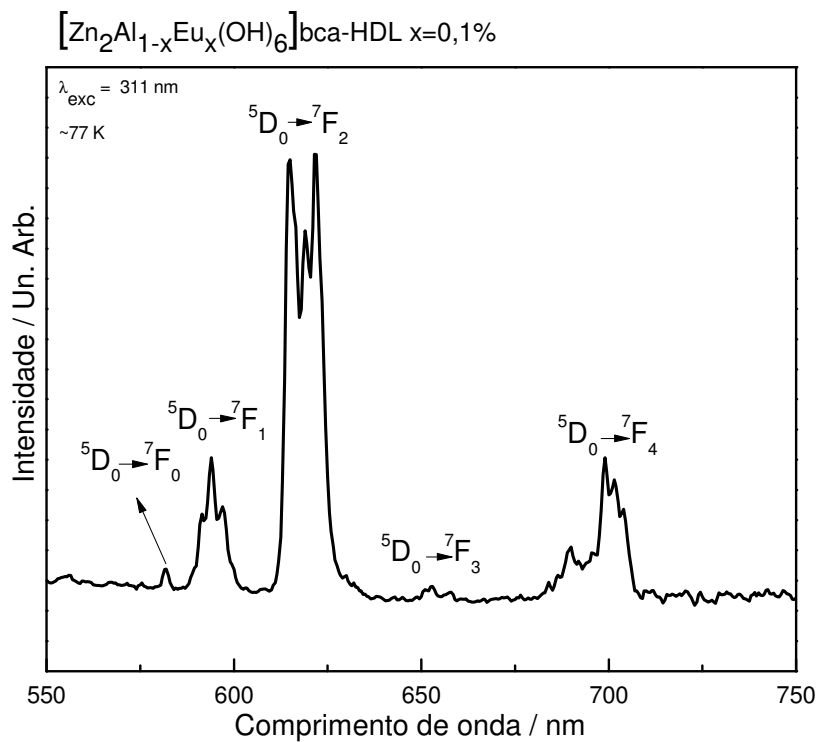
**A13** – Espectros XEOL das amostras amostras [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]Cl-HDL e [Zn<sub>2</sub>Al<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>]Cl/bca-HDL x = 0,1%.

**Fonte:** próprio autor.

Independentemente da fonte de excitação (UV ou raios X) é observado o mesmo perfil espectral. O espectro da amostra precursora é bastante semelhante ao espectro da amostra com tentativa de intercalação do ânion bca. Esses resultados indicam que não há transferência de energia entre o ligante e o  $\text{Eu}^{3+}$ . Esse resultado é totalmente diferente para as amostras precursoras de nitrato como visto na Figura 45, página 98.

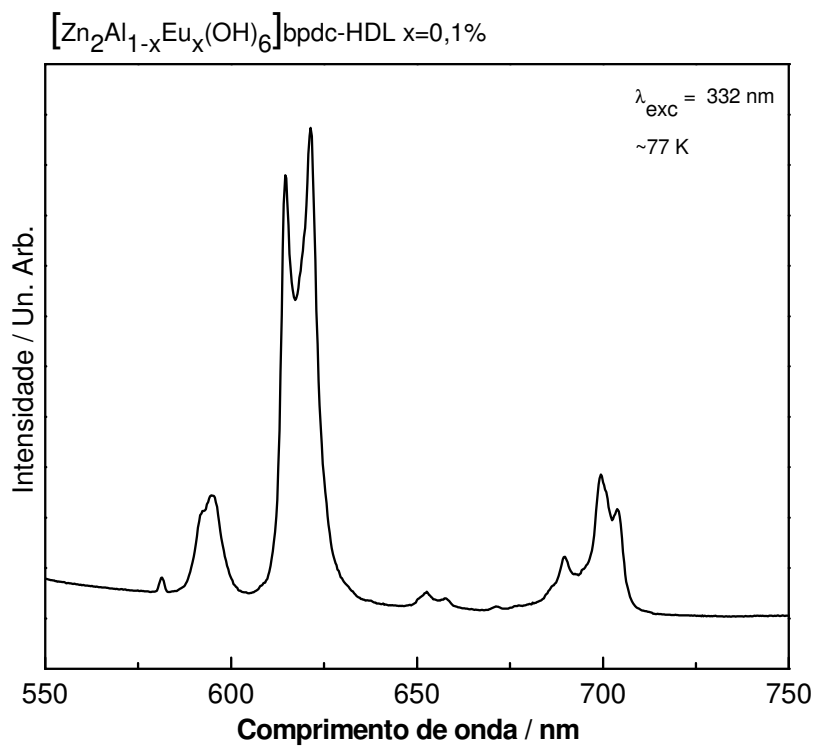
Sob excitação por raios X o perfil é pouco intenso e a relação sinal/ruído é considerável. Mais uma vez, a transição (0-2) é mais intensa que a transição (0-1) e assim, sítios não centrossimétricos estão contidos nessas amostras.

**Apêndice 5. Espectros PL das amostras intercaladas com ânions orgânicos (bca e bpdc).**



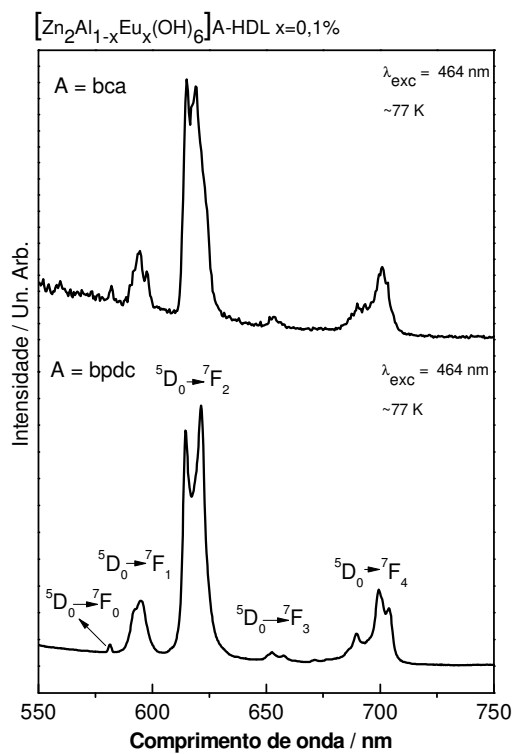
**A14** - Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 311 \text{ nm}$ ) obtidos à 77K da amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL } x = 0,1\%$ .

**Fonte:** próprio autor.



**A15** - Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 332 \text{ nm}$ ) obtidos à 77K da amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bpdC-HDL } x = 0,1\%$ .

**Fonte:** próprio autor.



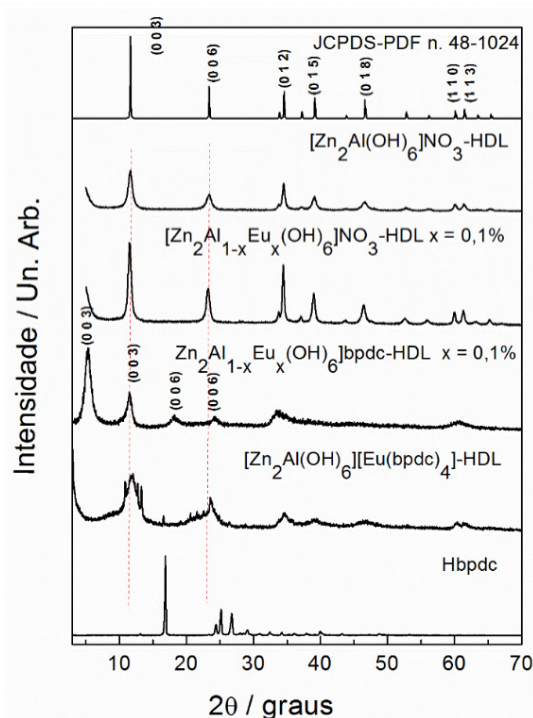
**A16** - Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 464 \text{ nm}$ ) obtidos à 77 K das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bca-HDL}$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bpdc-HDL } x = 0,1\%$ .

**Fonte:** próprio autor.



## Apêndice 6. Estudo das propriedades estruturais da amostra $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}_x(\text{bpdc})_y]\text{-HDL}$ .

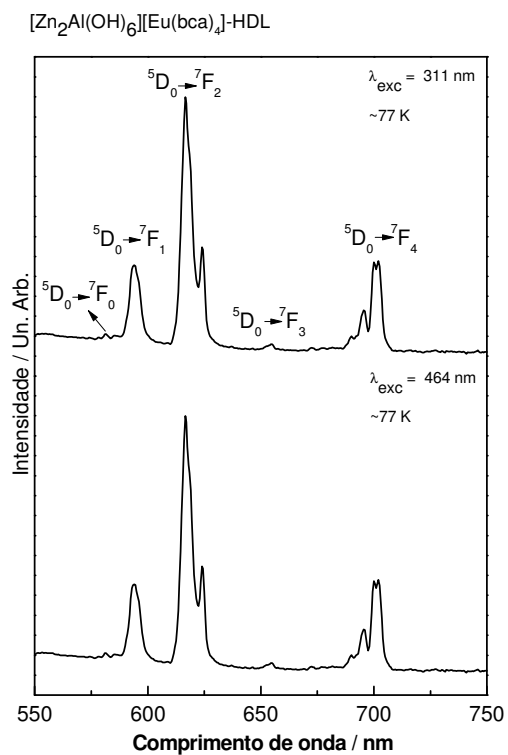
O complexo  $[\text{Eu}_x(\text{bpdc})_y]\text{NH}_4$  foi obtido em uma rota simples, na razão  $[\text{Eu}^{3+}:\text{ligante}]$  1:2,5. Inicialmente a massa do ligante foi mensurada em uma balança analítica, dissolvida em etanol destilado e o sistema foi mantido sob agitação a  $60^\circ\text{C}$  até a solução tornar-se límpida. Após, essa etapa ajustou-se o pH em 7,5 com a adição de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e finalmente, a solução de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$   $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  gota a gota. A suspensão foi mantida em agitação por 4 horas e posteriormente filtrada, lavada e seca em dessecador à pressão reduzida por 1 semana. A proporção  $\text{Eu}^{3+}/\text{bpdc}$  foi obtida pela titulação complexométrica com edta. O complexo foi dissolvido em DMSO (dimetilsulfóxido) e os cálculos indicaram a razão 1:1,75. Provavelmente não ocorreu a formação de um complexo aniônico, mas, mesmo assim, foi realizado a tentativa de intercalação da amostra obtida, representado na Figura A17.



**A17** – Difractograma de raios X das amostras  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3\text{-HDL}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{Al}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{OH})_6]\text{bpdc-HDL}$   $x = 0,1\%$  e  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}_x(\text{bpdc})_y]\text{-HDL}$   $x = 0,1\%$ .

**Fonte:** próprio autor.

O complexo não intercalou visto que não há deslocamento das reflexões de planos basais, e ainda, há a presença de reflexões características do ligante bpdc.

**Apêndice 7. Espectros PL da amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$ .**

**A18** - Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 311$  e  $464 \text{ nm}$ ) obtidos à  $77 \text{ K}$  da amostra  $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{-HDL}$ .

**Fonte:** próprio autor.