

## RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo deste trabalho será disponibilizado somente a partir de 10/03/2019.



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

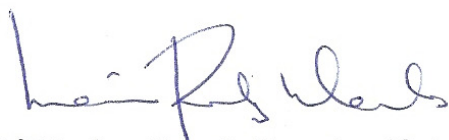
1. Hidróxidos duplos lamelares. 2. Luminescência.  
3. Európio. 4. Espectroscopia de raio x. 5. Troca iônica. I. Título.

## JOÃO HENRIQUE SASKA ROMERO

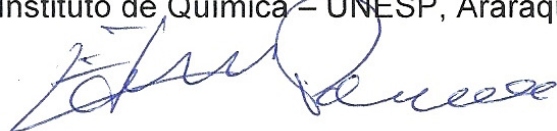
Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte dos  
requisitos para obtenção do título de Doutor em  
Química.

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  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ . 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  $Eu^{3+}$ . 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  $Ba_{1-x}Eu_xWO_4$  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  $BaWO_4:Eu^{3+},M^+$  ( $M^+ = Li^+, Na^+$  ou  $K^+$ ) 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  $[Zn_2Al_{1-x}Eu]NO_3$  e  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x]Cl$  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  $Ba_{1-2x}Eu_xK_xWO_4$ . 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  $Ba_{1-2x}Eu_xNa_xWO_4$  e  $Ba_{1-2x}Eu_xK_xWO_4$  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  $BaWO_4:Ca^{2+}$  e  $BaWO_4:Ca^{2+},Eu^{3+}$ . 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  $BaWO_4:Eu^{3+},M^+$  ( $M^+ = Li^+, Na^+$  ou  $K^+$ ) 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  $BaWO_4:Eu^{3+},Li^+$ . 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.  $Mg_d(WO_4)_2$  e  $Mg_d(WO_4)_2:Eu^{3+}$  ( $M = Li^+, Na^+, K^+$ ) 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  $BaWO_4:Eu^{3+}$  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  $GdAlO_3:Tb^{3+}$  e  $GdAlO_3:Tb^{3+}, Yb^{3+}$ , 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.

Dedicado 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, Maíke, 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  $[M^{2+(1-x)}M'^{3+x}(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$  (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  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]A \cdot zH_2O$ -HDL (A =  $NO_3^-$  ou  $Cl^-$  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 -OH intensifica os processos não-radiativos diminuindo a eficiência quântica. Na segunda etapa do trabalho, as amostras  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]A \cdot zH_2O$ -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  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]A \cdot zH_2O$ -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 os 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  $NH_4[Eu(bca)_4]$ , constituído pelo ligante bca que apresentou as melhores propriedades estruturais e luminescentes. Dessa forma, os três sistemas  $[Zn_2Al_{1-x}Eu_x(OH)_6]NO_3$ -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) 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  $Eu^{3+}$  muito pequena, 0,1%. Os grupos -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 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 2 $\theta$ /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** - Difractogramas 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 $[\text{Eu}(\text{bca})_4]\text{NH}_4$	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 $[\text{M}(\text{II})/\text{M}(\text{III})]$	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.

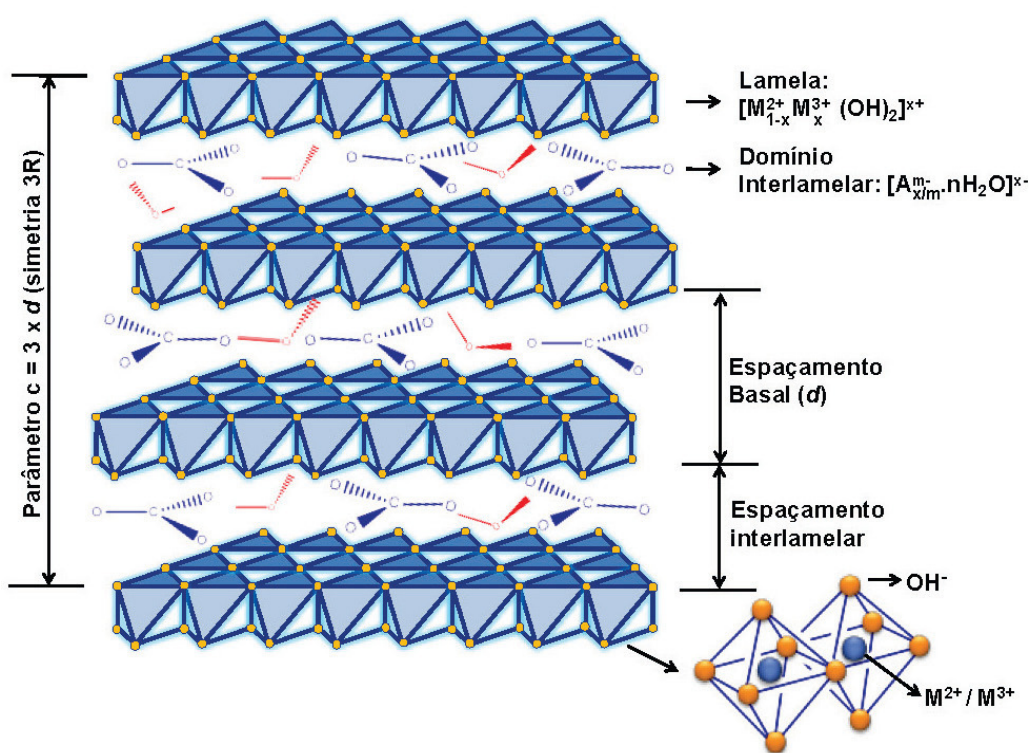
A química de intercalação é conhecida desde o século XIX. O primeiro relato de tentativa de intercalação foi em 1841, feita por Schaffhäut, que realizou a intercalação de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) na estrutura do grafite\*. Hoje, a Química de hospede-hospedeiro, denominação utilizada 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: Schaffhäutl, 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>

## 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.