



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

André Lucas Costa

Desenvolvimento de híbridos orgânico-inorgânicos do tipo
core@shell luminescentes visando aplicação em marcação
biológica

São José do Rio Preto
2017

André Lucas Costa

Desenvolvimento de híbridos orgânico-inorgânicos do tipo
core@shell luminescentes visando aplicação em marcação
biológica

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pires

São José do Rio Preto
2017

Costa, André Lucas.

Desenvolvimento de híbridos orgânico-inorgânicos do tipo core@shell luminescentes visando aplicação em marcação biológica / André Lucas Costa. -- São José do Rio Preto, 2017
197 f. : il., tabs.

Orientador: Ana Maria Pires

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química inorgânica. 2. Luminescência. 3. Terras raras.
4. Schiff, Bases de. 5. Cetonas. 6. Marcadores bioquímicos.

I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 546

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

André Lucas Costa

Desenvolvimento de híbridos orgânico-inorgânicos do tipo
core@shell luminescentes visando aplicação em marcação
biológica

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pires
UNESP – Presidente Prudente
Orientador

Prof. Dr. Italo Odone Mazali
UNICAMP – Campinas

Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino
UNESP – Presidente Prudente

São José do Rio Preto
24 de março de 2017

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, pela presença constante em minha vida, por abençoar os momentos felizes e me amparar nos ruins, por cada pessoa que ele coloca ao meu redor, por ser meu guia, protetor e por fazer de mim uma pessoa feliz.

À minha orientadora Ana Maria Pires, por toda sua paciência, compreensão, por me abrir as portas do LLuMeS e aceitar como seu aluno de iniciação científica e mestrado, me ensinando a cada dia mais, por sua contribuição imensa na minha formação profissional e pessoal; admiro muito sua maneira de agir e pensar, fazendo com que cada aluno fique à vontade e tenha vontade de fazer parte do seu grupo; serei sempre imensamente grato.

Aos meus pais Antônio Justino Costa e Aparecida Magalhães de Oliveira Costa, por me incentivarem a cada momento, por me protegerem, por me amarem e por fazerem eu me sentir especial, acreditando sempre em mim como um bom profissional; sempre os levarei em meu pensamento, por toda a minha vida; amo vocês.

À minha amada Rebeca Zuliani Galvão, que esteve comigo durante todo esse tempo, me ajudando a cada etapa, por sua compreensão, seu carinho, seu amor, embora muitas vezes eu não tenha sido um namorado perfeito, você sempre acreditou em mim, incentivado a tomar decisões que foram importantes para meu crescimento pessoal. Agradeço por estar sempre ao meu lado. Amo você.

Aos meus irmãos Fabiano Magalhães Costa e Danielle Aparecida Costa Santos, que me deram total apoio durante essa jornada e que estiveram sempre ao meu lado, fazendo eu acreditar cada vez mais em mim.

Aos meus cunhados Luciana Machado Camara Costa e Diego Henriques dos Santos, que sempre me apoiaram nesta etapa importante da minha vida, e meus sobrinhos Anny Costa Henriques Santos e Lorenzo Camara Costa que fazem meus dias mais felizes.

À minha família Costa, Justino, Magalhães e Grandi que me dão total estrutura para enfrentar os desafios que a vida me proporciona, pessoas essas que estarão comigo por toda vida, minha eterna gratidão, em especial Salvador Costa (*in memoriam*), José

Magalhães de Oliveira (*in memorian*), Luiza Maria Magalhães (*in memorian*) e Anna Justino Costa.

À tia Maria Justino Longo e ao primo Lucio Antonio Justino que sempre torceram e me fizeram presentes em suas orações, para que eu pudesse completar tal objetivo.

Ao Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima pelo aprendizado profissional, assim como pelas orientações que foram de extrema importância para a realização deste trabalho.

Aos amigos do LLuMeS Airton, Alessandro, Alessandra, Barbara, Camila, Diego, Edy, Fabiano, Felipe, Gustavo, Gabriel, Izabelly, João, Luis, Nagyla, Pietro, Shirley e Vânia pelos momentos da minha vida que passei com cada um, sempre aprendendo cada vez mais; obrigado pela compreensão, paciência e carinho que cada um demonstrou por mim. “Obrigado Coleguinhas!”.

Aos amigos que estiveram comigo durante minha graduação e mestrado Monica, Fernanda, Jéssica, Patrícia e também ao Filipe, Edy e Gisele que sempre me ajudaram e fizeram parte dessa maravilhosa etapa de minha vida. Em especial ao Airton que foi de suma importância para que eu chegasse até aqui, agradeço pelas brincadeiras e também pelas horas de preocupações com provas e seminários, por ser um grande amigo.

À todos os professores que participaram da minha formação pessoal e profissional, enriquecendo meus conhecimentos, modos de pensar e de agir, me transformando em um ser humano melhor.

Aos professores Italo Odone Mazali e Silvania Lanfredi Nobre pela participação e contribuição como banca examinadora no exame de qualificação.

Aos professores Italo Odone Mazali e Carlos José Leopoldo Constantino pela participação e contribuição como banca examinadora no exame de defesa.

Ao Laboratório em Química dos Materiais Sol-Gel e ao Prof. Dr. Eduardo Nassar, da Universidade de Franca - UNIFRAN, por disponibilizar o equipamento para a realização das medidas de espectroscopia de fotoluminescência e tempo de vida.

Ao Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF) e à Prof^a. Dra. Silvania Lanfredi Nobre e o Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre, por disponibilizarem o equipamento para a realização das medidas de difração de raios X.

Ao Laboratório de Filmes Nanoestruturados e Espectroscopia (NOIX) e ao Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino por disponibilizar o equipamento para a realização das medidas de espalhamento Raman.

Ao Núcleo de Inovação Tecnológica em Borracha Natural e ao Prof. Dr. Aldo Eloízo Job por disponibilizar o espaço e equipamentos para a realização de etapas de síntese.

Ao Laboratório de Microscopia da Faculdade de Ciências e Tecnologia e ao Prof. Dr. Neri Alves por disponibilizar o equipamento de MEV e em especial a mestre Glenda Gonçalves de Souza pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) e ao comitê gestor, da Universidade Federal de Goiás – UFG, por disponibilizarem o equipamento para a realização das medidas de microscopia eletrônica de transmissão.

Aos técnicos da central de laboratórios, Gabriel Mamoru Marques Shinohara, Murillo Paiano e Sidney Leirião, por ajudarem sempre que preciso.

À Capes por todo apoio financeiro.

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo estrutural e espectroscópico de híbridos inorgânico-orgânicos constituídos por partículas luminescentes aminofuncionalizadas do tipo *core@shell* (componente inorgânico) e ligantes coordenados a íons terra raras distintos daqueles presentes nas partículas luminescentes (componente orgânico) acorados no sistema inorgânico, com potencial aplicação em sistemas de imageamento celular. Óxido de ítrio de estrutura cúbica foi selecionado para atuar como “*core*” devido à sua reconhecida compatibilidade em hospedar íons ativadores, no caso Eu^{3+} e Tb^{3+} . Sílica gel foi escolhida para recobrir o “*core*” por se tratar de um polímero inorgânico cuja superfície pode ser facilmente funcionalizada. Desta forma, estruturas *core@shell* esferoidais aminofuncionalizadas, com $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ou $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ como “*core*”, foram obtidas para a confecção de híbridos inorgânico-orgânicos. Através da ancoragem de ligantes do tipo base de Schiff na superfície dos luminóforos recobertos e da complexação desses com um segundo íon terra rara, foi obtido um sistema com dois centros emissores distintos. Estes por sua vez, foram complexados com ligantes β -dicetonas, a fim de promover emissões através do efeito antena. Os compostos produzidos tiveram suas propriedades estruturais, ópticas e morfológicas monitoradas pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopias no IV, Raman, Luminescência e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, entre outras. As propriedades luminescentes foram avaliadas pelo estudo de parâmetros de intensidade além da interpretação de diagramas de cromaticidade, verificando-se que a cor de emissão dominante para os luminóforos híbridos sintetizados pode variar de acordo com a excitação, com alta pureza de cor. A partir da análise e interpretação dos resultados obtidos pôde-se concluir que a síntese das partículas luminescentes dos híbridos inorgânico-orgânicos propostos e inéditos na literatura foi realizada com sucesso, sendo que a morfologia, homogeneidade e distribuição de tamanho são favoráveis para posteriores aplicações em testes biológicos, principalmente imageamento celular.

Palavras-chave: Partículas luminescentes; terras raras; precipitação homogênea; *core@shell*; bases de Schiff; β -dicetonas; híbridos inorgânico-orgânicos.

ABSTRACT

This work presents the structural and spectroscopic study of inorganic-organic hybrids involving luminescent particles of aminofunctionalized core-shell type (inorganic component) and ligands coordinated to rare earth ions, different from those present in luminescent particles (organic component) anchored in the inorganic system, with potential application in cellular imaging systems. Cubic yttrium oxide was selected to act as "core" due to its recognized compatibility in host activator ions, in this case Eu^{3+} and Tb^{3+} . Silica gel was chosen to cover the core because it is an inorganic polymer whose surface can be easily functionalized. Thus, aminofunctionalized spheroidal core shell structures with $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ or $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ as core were obtained for the preparation of inorganic-organic hybrids by the anchoring of Schiff base-type ligands to be complexed to a second rare earth ion, thus promoting two different emitting centers. These in turn were complexed with β -diketone ligands in order to promote emissions through the antenna effect. The compounds produced had their structural, optical and morphological properties monitored by X-ray diffraction, IR, Raman, and Luminescence spectroscopy, and scanning and transmission electron microscopy, among others. The luminescent properties were evaluated by the study of intensity parameters in addition to the interpretation of chromaticity diagrams. It was verified that the dominant emission color for the hybrid synthesized phosphors can vary according to the excitation, with high color purity. From the analysis and interpretation of the obtained results, it was possible to conclude that the synthesis of the luminescent particles of the proposed and unpublished organic and inorganic hybrids was successfully carried out, and the morphology, homogeneity and size distribution are favorable for later applications in biological tests, mainly cellular imaging.

Keywords: Luminescent particles; Rare earths; homogeneous precipitation; Core@shell; Schiff bases; β -diketones; Inorganic-organic hybrids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de luminescência e conversão de energia em sólidos.....	25
Figura 2. Diagrama de coordenadas configuracionais de um centro luminescente, representando o estado fundamental, excitado e níveis vibracionais associados, bem como os eventos envolvidos no processo de luminescência.	27
Figura 3. Posição dos elementos terras raras na Tabela Periódica destacada em vermelho.	29
Figura 4. Representação gráfica da distribuição radial de probabilidade das funções de ondas dos orbitais 4f, 5s, 5p, 5d, 6s, e 6p para o átomo de cério no estado fundamental.	32
Figura 5. Espectros de emissão normalizados de complexos lantanídeos luminescentes em solução.	33
Figura 6. Diagramas parciais do íon Eu(III) (4f ⁶), onde tem-se as interações e influências do acoplamento dos orbitais f e d; acoplamento de Russel-Saunders, RS; acoplamento spin-orbital, SO; e efeito do campo ligante, CL.	34
Figura 7. Espectro de emissão do complexo de tris(hidrotris(1-pirazolil)borato)europio(III) exemplificando a quebra de degenerescência (2J + 1) em função dos campos gerados pelos ligantes.	36
Figura 8. Diagrama parcial dos níveis de energia para os íons TR(III) em complexos.	37
Figura 9. Diagrama parcial dos níveis de energia para os íons TR(III) como dopantes em cristal de baixa simetria (LaF ₃).....	37
Figura 10. Diagrama de níveis de energia do íon Tb ³⁺	45
Figura 11. Sítios de diferentes simetrias do íon de terra rara trivalente (M ³⁺) em uma estrutura cúbica de corpo centrado, tipo-C, de fórmula M ₂ O ₃	47
Figura 12. Representação da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado da fase Y ₂ O ₃ sem (a) e com os poliedros (b).	47
Figura 13. Equações químicas que representam as reações referentes à síntese de precipitação em meio homogêneo envolvendo a formação de hidroxicarbonatos como precursor intermediário a partir da hidrólise da ureia.....	49
Figura 14. Diagrama de Jablonski, indicando níveis de energia e a respectiva transferência entre ligante-metal.	50
Figura 15. Equação química para uma reação de iminofuncionalização.	51
Figura 16. Proposta de mecanismo de formação de iminas, grupo característicos dos ligantes denominados Base de Schiff.	52
Figura 17. Fórmula estrutural das β-dicetonas, genérica(a) e as mais conhecidas(b). ...	53
Figura 18. Representação do equilíbrio ceto-enólico das β-dicetonas.	53
Figura 19. Representação da unidade tetraédrica formadora da sílica gel.	55
Figura 20. Representação dos grupos silanóis (a) isolados (b) vicinais e (c) geminados.	55
Figura 21. Reação de hidrólise de um grupo alcóxido com formação de grupos reativos do tipo silanol.	57
Figura 22. Reação de condensação do grupo silanol que leva inicialmente à formação de sol e, posteriormente à formação do gel.	57
Figura 23. Proposta de mecanismo para a reação de hidrólise em um processo sol-gel catalisado por uma espécie ácida.....	58
Figura 24. Proposta de mecanismo para a reação de condensação aquosa em um processo sol-gel catalisado por uma espécie ácida.....	59
Figura 25. Proposta de mecanismo para a reação de hidrólise em um processo sol-gel catalisado por uma espécie básica.	59

Figura 26. Proposta de mecanismo para a reação de condensação aquosa em um processo sol-gel catalisado por uma espécie básica.	60
Figura 27. Representação de uma reação de um reagente organossilano (no caso específico o reagente APTS) com uma partícula recoberta com sílica na forma de ancoragem monodentada.	61
Figura 28. Representação dos produtos de uma reação de um reagente organossilano (no caso específico o reagente APTS) com uma partícula recoberta com sílica na forma de ancoragem (a) bi e (b) tridentada.	62
Figura 29. Exemplificação dos tipos de mecanismos propostos para as reações que podem ocorrer na superfície da sílica gel. Substituição eletrofílica (S_E1), substituição nucleofílica (S_N1), adição eletrofílica (A_E) e adição nucleofílica (A_N).	62
Figura 30. Representação de partículas do tipo core@shell de estrutura esférica (a); hexagonal (b); múltiplas cores revestidos por um único shell (c); múltiplas camadas concêntricas (d); e core móvel em um shell parcialmente vazio (e).	64
Figura 31. Representação das principais modificações químicas promovidas por cada etapa realizada no presente trabalho para a confecção dos híbridos inorgânico-orgânico.	67
Figura 32. Representação dos híbridos inorgânico-orgânicos constituídos por dois centros emissores distintos.	67
Figura 33. Equação química balanceada para a reação de preparo dos nitratos dos terras raras de interesse.	71
Figura 34. Esquema de preparação das partículas luminescentes via precipitação homogênea.	74
Figura 35. Esquema representativo do procedimento de recobrimento das partículas luminescentes com sílica aminofuncionalizada.	75
Figura 36. Fórmula estrutural da molécula ninidrina.	77
Figura 37. Representação da reação na superfície da partícula luminescente de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ recoberta com sílica aminofuncionalizada com reagente ninidrina.	78
Figura 38. Soluções de APTS em diferentes concentrações.	79
Figura 39. Esquema representativo do procedimento de iminofuncionalização das partículas luminescentes recobertas com sílica aminofuncionalizada.	81
Figura 40. Esquema representativo da obtenção do segundo centro emissor do híbrido inorgânico-orgânico de interesse.	82
Figura 41. Esquema representativo da substituição de moléculas de água na esfera de coordenação do TR(III) por ligantes β -dicetonatos, na obtenção dos híbridos inorgânico-orgânicos finais.	84
Figura 42. Difrátogramas de raios X para o óxido de ítrio dopado com Eu(III) em porcentagem de 2% calcinado a 750 °C/4 h e 800 °C/2 h antes e após o recobrimento com sílica aminofuncionalizada comparados ao padrão referente à ficha JCPDS 41-1105 do óxido de ítrio obtida através do programa Chrystallographica Search-Match [®] , versão 2,1,1,1.	89
Figura 43. Representação gráfica dos tamanhos de cristalitos calculados para as amostras de óxido de ítrio dopado com európio(III) preparadas, antes e após o recobrimento, considerando os quatro planos de difração de maior intensidade, a partir dos difratogramas de raios X da Figura 42.	93
Figura 44. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas de $YOH(CO_3):Eu^{3+}$ obtidas via precipitação homogênea nas ampliações de 25,00 KX (a) e 35 KX (b) e histograma da estimativa de diâmetro médio medido, utilizando o software ImageJ a partir da imagem com 35 KX (c).	94

Figura 45. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas luminescentes de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtidas via calcinação do precursor hidroxicarbonato preparado pelo método da precipitação homogênea nas ampliações de 1,00 KX (a), 10,00 KX (b), 25,00 KX (c) e 35,00 KX (d) e histograma da estimativa de diâmetro médio obtido utilizando o software ImageJ a partir da imagem com 35,00 KX (e).....	95
Figura 46. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra de óxido de ítrio dopado com európio(III) recoberta com sílica aminofuncionalizada via método Stöber nas ampliações de 1,00 KX (a), 25,00 KX (b), 25,00 KX (c) e 35 KX (d) e histograma da estimativa de diâmetro médio medido, utilizando o software ImageJ a partir da imagem com 35 KX (e).	96
Figura 47. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de partículas luminescentes de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, obtidas via precipitação homogênea, nas escalas de 0,5 μm (a), 200 nm (b), 50 nm (c) e 5 nm (d).	98
Figura 48. Imagem de MET das partículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtidas via precipitação homogênea (a) na escala de 5 nm, alta resolução (b) mesma imagem tratada utilizando o Software ImageJ para a estimativa da distância interplanar das partículas.	99
Figura 49. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra óxido de ítrio dopado com európio(III) preparada pelo método da precipitação homogênea e recoberta com sílica via método Stöber, denominada $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$ nas escalas de 0,5 μm (a), 200 nm (b), 50 nm (c) e 5 nm (d).	102
Figura 50. Imagem de MET da amostra de $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$ obtidas via método Stöber na escala de 5 nm, alta resolução (a), mesma imagem tratada utilizando o software ImageJ para a estimativa da distância interplanar das partículas (b) e da camada de sílica na superfície da partícula (c).	103
Figura 51. Espectros de EDS de partículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtidas antes (a) e após (b) o processo de recobrimento, cuja imagem de MET inserida na figura evidencia a região de coleta do espectro.	105
Figura 52. Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').	107
Figura 53. Desenho da difração evidenciando o ângulo de Bragg.	107
Figura 54. Difração de elétrons da área selecionada no campo visualizado na imagem de MET (canto direito superior) de partículas luminescentes de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ via precipitação homogênea.....	109
Figura 55. Difração de elétrons da área selecionada no campo visualizado na imagem de MET (canto direito superior) de partículas de luminescentes de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ recobertas com sílica, formando um sistema core@shell $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$	110
Figura 56. Representação da estrutura cristalina da fase formada para o Y_2O_3	111
Figura 57. Ampliação do intervalo de 100 a 800 cm^{-1} dos espectros de espalhamento Raman medidos utilizando laser He/Ne ($\lambda_{ex.} = 633$ nm) para as amostras de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ preparadas pelo método da precipitação homogênea.	112
Figura 58. Espectro de absorção molecular na região do UV-Vis do composto de Ruhemann obtido a partir da reação de uma solução de APTS 1×10^{-2} mol.L $^{-1}$ com uma solução de ninidrina (5% m/v em etanol).	114
Figura 59. Curva analítica da absorbância dos produtos obtidos nas reações das soluções de APTS nas concentrações de $1,0 \times 10^{-2}$ à $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$ com ninidrina.	115
Figura 60. Solução de ninidrina (5 % m/v em etanol) e solução contendo o composto de Ruhemann obtido pela reação de $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$ aminofuncionalizada com ninidrina.	115
Figura 61. Curva obtida pela titulação potenciométrica das partículas do tipo core@shell aminofuncionalizada $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$ e 1ª derivada do pH obtida pela curva utilizando o programa Origin®.	117

Figura 62. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$, obtidas via precipitação homogênea.....	120
Figura 63. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ recobertas com sílica aminofuncionalizada obtidos via método Stöber.....	122
Figura 64. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{Sal})]$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$	123
Figura 65. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras obtidas a cada etapa realizada para obtenção do híbrido $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{Sal})]$	124
Figura 66. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras obtidas a cada etapa realizada para obtenção do híbrido $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$	125
Figura 67. Ampliação dos espectros na região correspondente $1700-1200\text{ cm}^{-1}$ para as amostras referentes ao híbrido $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{Sal})]$ (a) e para as amostras referente ao híbrido $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$ (b).....	126
Figura 68. Espectros de excitação com emissão fixa em 610 nm, filtro de 450 nm, fenda de excitação de e emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,2 s, obtidas à temperatura ambiente, para as amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ obtidos via precipitação homogênea e método Stöber, respectivamente.	127
Figura 69. Ampliação dos espectros de excitação das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ obtidos via precipitação homogênea e método Stöber, respectivamente, na região entre 300 a 480 nm.	128
Figura 70. Espectros de excitação com emissão fixa em 541 nm, fenda de excitação de e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,3 s, obtidos à temperatura ambiente, para as amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2$ obtidas via precipitação homogênea e método Stöber, respectivamente.	129
Figura 71. Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ obtidas via precipitação homogênea e método Stöber, respectivamente, fixando-se a excitação em 253 nm, fenda de excitação e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,2 s.....	130
Figura 72. Ampliação da região em torno da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (580 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (582 nm).....	131
Figura 73. Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2$ obtidas via precipitação homogênea e método Stöber, respectivamente, fixando-se a excitação em 271 nm, fenda de excitação e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,3 s.....	133
Figura 74. Espectros de excitação a temperatura ambiente das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$, fenda de excitação e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,3 s e comprimento de onda de emissão em (a) 610 nm, (b) 610 nm (ampliação na região de 300-500 nm), (c) 488 nm e (d) representação estrutural das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$	134
Figura 75. Espectros de emissão a temperatura ambiente das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$, fenda de excitação e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,3 s e comprimento de onda de excitação em (a) 253 nm, (b) 274 nm e (c) 385 nm (d) 394 nm, (e) 464 nm e (f) representação estrutural das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$	135
Figura 76. Espectros de excitação a temperatura ambiente das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$, fenda de excitação e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,3 s e comprimento de onda de emissão em (a) 541 nm, (b) 541	

nm (ampliação na região de 370-450 nm), (c) 488 nm e (d) representação estrutural das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$.	136
Figura 77. Espectros de emissão a temperatura ambiente das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$, fenda de excitação e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,3 s e comprimento de onda de excitação em (a) 271 nm, (b) 303 nm, (c) 385 nm e (d) representação estrutural das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$.	137
Figura 78. Diagrama simplificado do nível de energia dos TR(III) em questão junto com do ligante base de Schiff.	138
Figura 79. Espectros de excitação a temperatura ambiente das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-[Tb(acac)}_3\text{(Sal)]}$, fenda de excitação e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,3 s e comprimento de onda de emissão em (a) 488 nm, (b) 546 nm, (c) 610 nm e (d) representação estrutural das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-[Tb(acac)}_3\text{(Sal)]}$.	139
Figura 80. Espectros de emissão a temperatura ambiente das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-[Tb(acac)}_3\text{(Sal)]}$, fenda de excitação e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,3 s e comprimento de onda de excitação em (a) 253 nm, (b) 283 nm, (c) 385 nm, (d) 394 nm e (e) representação estrutural das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-[Tb(acac)}_3\text{(Sal)]}$.	140
Figura 81. Espectros de excitação a temperatura ambiente das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-[Eu(dbm)}_3\text{(Sal)]}$, fenda de excitação e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,3 s e comprimento de onda de emissão em (a) 488 nm, (b) 541 nm, (c) 612 nm e (d) representação estrutural das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-[Eu(dbm)}_3\text{(Sal)]}$.	142
Figura 82. Espectros de emissão a temperatura ambiente das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-[Eu(dbm)}_3\text{(Sal)]}$, fenda de excitação e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,3 s e comprimento de onda de excitação em (a) 271 nm, (b) 303 nm, (c) 385 nm, (d) 394 nm, (e) 400 nm e (f) representação estrutural das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-[Eu(dbm)}_3\text{(Sal)]}$.	143
Figura 83. Espectros de emissão para as amostras $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-[Eu(dbm)}_3\text{(Sal)]}$, com λ de excitação fixado na transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ característica do Eu^{3+} .	146
Figura 84. Curva de decaimento exponencial referente ao tempo de vida do estado emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} , com $\lambda_{\text{exc}} = 253 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$ e $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} , $\lambda_{\text{exc}} = 271 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 541 \text{ nm}$.	148
Figura 85. Curva de decaimento exponencial referente ao tempo de vida do estado emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} , com $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$ e $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} , $\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 541 \text{ nm}$, como comparativo dos dois centros emissores.	150
Figura 86. Curvas das cores padrão referentes ao diagrama de cromaticidade com as componentes em $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.	152
Figura 87. Diagrama de cromaticidade dos luminóforos.	154
Figura 88. Diagramas de cor para os híbridos inorgânico-orgânicos $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-[Tb(acac)}_3\text{(Sal)]}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-[Eu(dbm)}_3\text{(Sal)]}$ utilizando diferentes λ de excitação.	156
Figura 89. Esquema de preparação das partículas luminescentes via método Pechini.	179
Figura 90. Esquema de preparação das partículas luminescentes via método hidrotérmico.	180
Figura 91. Difrátogramas de raios X para o óxido de ítrio dopado com Eu(III) em porcentagem de 2% calcinado a $750 \text{ }^\circ\text{C}/4 \text{ h}$ e $800 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ comparados ao padrão referente	

à ficha JCPDS 41-1105 do óxido de ítrio obtidas através do programa Chrystallographica Search-Match [®] , versão 2,1,1,1.....	181
Figura 92. Representação gráfica dos tamanhos de cristalitos calculados para as amostras de óxido de ítrio dopado com európio(III) preparadas pelos diferentes métodos considerando os cinco planos de difração de maior intensidade, a partir dos difratogramas de raios X da Figura 92.	183
Figura 93. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das partículas luminescentes de Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ obtidas via método Pechini nas escalas de 200 nm (a), 200 nm (b), 10 nm (c) e 10 nm (d) e histograma da estimativa de diâmetro médio medido utilizando o software ImageJ a partir da imagem com escala de 100 nm (e).....	184
Figura 94. Imagem de MET das partículas de Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ obtidas via método Pechini (a) na escala de 10 nm, alta resolução (b) mesma imagem tratada utilizando o Software ImageJ para a estimativa da distância interplanar das partículas.	185
Figura 95. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de partículas luminescentes de Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ , obtidas via método hidrotérmico, nas escalas de 0,5 µm (a), 200 nm (b), 50 nm (c) e 5 nm (d).	186
Figura 96. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de partículas luminescentes de Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ obtidas via método hidrotérmico na escala de 5 nm.	186
Figura 97. Espectros de excitação com emissão fixa em 610 nm, filtro de 450 nm, fenda de excitação de e emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,2 s, obtidos à temperatura ambiente, para as amostras da fase Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ sintetizadas pelos métodos Pechini e hidrotermal.....	188
Figura 98. Espectros de excitação com correção em relação ao espectro da lâmpada utilizada, com emissão fixa em 610 nm, filtro de 450 nm, fenda de excitação de e emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,2 s, obtidos à temperatura ambiente, para as amostras da fase Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ sintetizadas pelos métodos Pechini e hidrotermal.	189
Figura 99. Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras de Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ obtidas via os métodos citados, fixando-se a excitação em 253 nm, filtro de 450 nm, fenda de excitação e emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,2 s.	190
Figura 100. Esquema representativo do procedimento de recobrimento das partículas luminescentes de Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ , obtidas via método Pechini, com sílica densa.	192
Figura 101. Difratogramas de raios X para o óxido de ítrio dopado com Eu(III) em porcentagem de 2% calcinado a 750 °C/4 h e 800 °C/2 h antes e após o recobrimento com sílica, utilizando o polímero PVA como agente estabilizante, comparados ao padrão referente à ficha JCPDS 41-1105 do óxido de ítrio obtida através do programa Chrystallographica Search-Match [®] , versão 2,1,1,1.	193
Figura 102. Imagens de MEV de partículas luminescentes de Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ obtidas via método Pechini (a) e (b) antes do recobrimento, e (c) e (d) depois do recobrimento. .	194
Figura 103. Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras de Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ e Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ @SiO ₂ obtidas via método Pechini e método Stöber com agente PVA, respectivamente, fixando-se a excitação em 261 nm, filtro de 450 nm.....	196
Figura 104. Esquema representativo do procedimento de recobrimento das partículas luminescentes de Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ , obtidas via método Pechini, com sílica mesoporosa.	198
Figura 105. Difratogramas de raios X para o óxido de ítrio dopado com Eu(III) em porcentagem de 2% calcinado a 750 °C/4 h e 800 °C/2 h antes e após o recobrimento com sílica mesoporosa comparados ao padrão referente à ficha JCPDS 41-1105 do óxido de ítrio obtida através do programa Chrystallographica Search-Match [®] , versão 2,1,1,1..	199

Figura 106. Imagens de MEV de partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas via método Pechini (a) e (b) antes do recobrimento, e (c) e (d) depois do recobrimento. .	200
Figura 107. Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ obtidas via método Pechini e método sol-gel, respectivamente, fixando-se a excitação em 261 nm, filtro de 450 nm.	201

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Elementos do grupo terras raras e suas respectivas configurações eletrônicas.	31
Tabela 2. Algumas considerações sobre o elemento európio.	39
Tabela 3. Número de subníveis de um termo $^{2S+1}L_J$ para as diferentes classes de simetria.	41
Tabela 4. Descrições das transições observadas nos espectros de emissão de compostos de európio(III).	42
Tabela 5. Algumas considerações sobre o elemento térbio.	43
Tabela 6. Descrições das transições observadas nos espectros de luminescência de compostos de térbio(III).	44
Tabela 7. Reagentes utilizados em todas as etapas de síntese desenvolvidas neste trabalho.	69
Tabela 8. Equipamentos e acessórios utilizados para a realização de todas as etapas propostas no presente trabalho.	70
Tabela 9. Valores de concentrações estimados e reais para as soluções de nitratos dos metais utilizadas nas sínteses de preparo de partículas luminescentes de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e $Y_2O_3:Tb^{3+}$	72
Tabela 10. Condições de termólise para obtenção das amostras de hidroxicarbonato precursor utilizado na obtenção de óxido de ítrio dopado com európio(III) num volume total de 1 L.	73
Tabela 11. Condições de termólise para obtenção das amostras de hidroxicarbonato precursor utilizado na obtenção de óxido de ítrio dopado com térbio(III) num volume total de 1 L.	73
Tabela 12. Condições para a substituição das moléculas de água nas amostras $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2-[Tb(H_2O)_n(Sal)]$ e $Y_2O_3:Tb^{3+}@SiO_2-[Eu(H_2O)_n(Sal)]$	84
Tabela 13. Valores de d_{hkl} , largura à meia altura (FWHM) e tamanho de cristalito (D) estimados para a amostra de óxido de ítrio dopado com íon európio(III) na concentração de 2% antes e após o processo de recobrimento.	92
Tabela 14. Planos (h k l) referente à fase do Y_2O_3 , extraídos do software Crystallographica Search-Match e referentes a ficha JCPDS 41-1105.	100
Tabela 15. Energias de fótons relativas para as camadas K, L e M observadas nos espectros de EDS de partículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtidas via os três métodos de síntese utilizados neste trabalho ^[143]	106
Tabela 16. Atribuição ^[146,147,148] das principais bandas observadas nos espectros Raman da fase $Y_2O_3:Eu^{3+}$ formada (Figura 57).	113
Tabela 17. Dados experimentais referentes ao processo de quantificação dos grupos amino na superfície das partículas do tipo core@shell luminescentes $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$ aminofuncionalizadas utilizando o reagente ninidrina.	116
Tabela 18. Valores de volume de NaOH obtidos pela curva de titulação para a neutralização das partículas luminescentes aminofuncionalizada $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$	118
Tabela 19. Concentração dos grupamentos amino presentes nas partículas luminescentes aminofuncionalizadas, $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$	118
Tabela 20. Valores experimentais calculados para os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_2 e Ω_4 relativos aos espectros das Figuras 71, 75(a) e 80(a).	145
Tabela 21. Valores experimentais calculados para os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_2 e Ω_4 relativos aos espectros das Figuras 83.	146

Tabela 22. Valores calculados para os tempos de vida do estado emissor $^5D_0$ do íon Eu^{3+} e $^5D_4$ do íon Tb^{3+} , considerando o decaimento mono-exponencial.	149
Tabela 23. Valores calculados para os tempos de vida do estado emissor $^5D_0$ do íon Eu^{3+} e $^5D_4$ do íon Tb^{3+} , considerando o decaimento mono-exponencial, como comparativo dos dois centros emissores.	150
Tabela 24. Valores das taxas radiativas e não radiativas e eficiência quântica para as amostras luminescentes considerando os dados relativos ao nível $^5D_0$ do íon Eu^{3+}	151
Tabela 25. Coordenadas de cores para todas as amostras sintetizadas no presente trabalho.	153
Tabela 26. Condições experimentais referentes aos reagentes utilizados no preparo de partículas luminescentes de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ via método Pechini.	178
Tabela 27. Condições experimentais para obtenção das amostras de hidróxido precursor utilizado na obtenção de óxido de ítrio dopado com európio(III).	180
Tabela 28. Valores de d_{hkl} , largura à meia altura (FWHM) e tamanho de cristalito (D) estimados para a amostra de óxido de ítrio dopado com íon európio(III) na concentração de 2%.	182

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC – Ácido cítrico
A_e – Adição eletrofílica
A_N – Adição nucleofílica
APTS – 3-aminopropiltrietoxissilano
CC – Campo cristalino
CL – Campo ligante
DE – Dipolo elétrico
DM – Dipolo magnético
DRX – Difração de raios X
EER – Espectroscopia de Espalhamento Raman
EF – Espectroscopia de Fotoluminescência
Hacac – Acetilacetona
Hdbm – Dibenzoilmetano
IV - Infravermelho
MET – Microscopia eletrônica de transmissão
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
PDPs – Painéis de plasma
RS – Acoplamento de Russel-Saunders
SB – Sorbitol
S_e1 – Substituição eletrofílica unimolecular
S_N1 – Substituição nucleofílica unimolecular
SO – Acoplamento spin-orbital
TC – Transferência de carga
TEOS - Tetraetilortossilicato
TMOS - Tetrametilortossilicato
TR – Terras raras
TRCs – Tubos de raios catódicos
UV-Vis –Ultravioleta-visível

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	25
1. 1. Luminescência.....	25
1. 2. Terras raras.....	28
1. 3. Tempo de vida e eficiência quântica.....	38
1. 4. Európio, Eu.....	39
1. 5. Térbio, Tb.....	43
1. 6. Óxido de ítrio dopado com európio(III) ou térbio(III), $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e $Y_2O_3:Tb^{3+}$	46
1. 7. Precipitação homogênea.....	48
1. 8. Compostos de coordenação de terras raras.....	50
1. 9. Ligantes do tipo base de Schiff.....	51
1. 10. Ligantes do tipo β -dicetonas.....	53
1. 11. Sílica.....	54
1. 12. Processo sol-gel.....	56
1. 13. Organofuncionalização.....	60
1. 14. Core@shell.....	63
1. 15. Híbridos.....	64
2. OBJETIVOS.....	66
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	68
3. 1. Relação de reagentes e solventes.....	68
3. 2. Relação dos equipamentos utilizados.....	70
3. 3. Preparo das amostras.....	71
3. 3. 1. Nitratos de terra raras, $Y(NO_3)_3$, $Eu(NO_3)_3$ e $Tb(NO_3)_3$	71
3. 3. 2. Titulação das soluções de nitrato de terras raras.....	71
3. 3. 3. Partículas luminescentes de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e $Y_2O_3:Tb^{3+}$ obtidas via precipitação homogênea.....	72
3. 3. 4. Síntese do material luminescente do tipo core@shell, onde o core é formado por partículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ou $Y_2O_3:Tb^{3+}$ e o shell por sílica aminofuncionalizada.....	75
3. 3. 5. Quantificação dos grupamentos amino na superfície de partículas do tipo core@shell luminescentes $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$	76
• Identificação e quantificação dos grupamentos amino utilizando o reagente ninidrina.....	77
• Quantificação dos grupamentos amino pela técnica de titulação potenciométrica utilizando como titulante NaOH padronizado.....	80
3. 3. 6. Iminofuncionalização, $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$ -Sal e $Y_2O_3:Tb^{3+}@SiO_2$ -Sal.....	80
3. 3. 7. Adição do TR(III) ao híbrido inorgânico-orgânico pré-sintetizado, $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$ -Sal e $Y_2O_3:Tb^{3+}@SiO_2$ -Sal.....	81

3. 3. 8.	Síntese dos híbridos inorgânico-orgânicos luminescente do tipo core@shell@shell, onde o core é formado por partículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ou $Y_2O_3:Tb^{3+}$ e o shell por sílica aminofuncionalizada e complexos $[Tb(acac)_3(Sal)]$ ou $[Eu(dbm)_3(Sal)]$	82
3. 4.	Técnicas de caracterização	85
3. 4. 1.	Difração de raios X (DRX)	85
3. 4. 2.	Espectroscopia Raman (ER)	85
3. 4. 3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	86
3. 4. 4.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	86
3. 4. 5.	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR)	87
3. 4. 6.	Espectroscopia de fotoluminescência (EF)	87
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
4. 1.	Difração de raios X (DRX)	89
4. 2.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	94
4. 3.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	97
4. 4.	Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	104
4. 5.	Difração de elétrons	106
4. 6.	Espectroscopia de espalhamento Raman	111
4. 7.	Teste de identificação e quantificação dos grupos amino com o reagente ninidrina	114
4. 8.	Titulação potenciométrica	116
4. 9.	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR)	120
4. 10.	Espectroscopia de fotoluminescência	126
4. 11.	Determinação dos Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt	144
4. 12.	Tempo de vida e eficiência quântica	147
4. 13.	Diagrama de cromaticidade	151
5.	CONCLUSÕES	157
6.	PERSPECTIVA	160
	REFERÊNCIAS	161
	APÊNDICE	177
	APÊNDICE 1 – Procedimentos experimentais utilizados no preparo das partículas luminescentes de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (2%) via método Pechini e hidrotermal	178
	APÊNDICE 2 – Algumas caracterizações das partículas luminescentes de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (2%), obtidas via método Pechini e hidrotermal	181
	APÊNDICE 3 – Método de recobrimento de partículas luminescentes de $Y_2O_3:Eu^{3+}$, obtidas via método Pechini com sílica densa utilizando como agente estabilizante PVA	191

APÊNDICE 4 – Método de recobrimento de partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, obtidas via método Pechini com sílica mesoporosa utilizando CTAB como surfactante.....	197
---	-----

PRÓLOGO

Antes de iniciar propriamente dita a apresentação dos tópicos a serem discutidos no presente texto, é necessário aqui que se façam algumas considerações e um pequeno levantamento cronológico do desenrolar deste trabalho.

Materiais luminescentes são utilizados em vários ramos da ciência nas mais diversas formas de aplicação, desde simples dispositivos até sistemas que requerem tecnologia mais sofisticada. Atualmente a produção de novos materiais, assim como o aperfeiçoamento daqueles já disponíveis é objetivo de muitos laboratórios de pesquisa e indústrias. Normalmente, a composição, estrutura e morfologia relacionada a cada sistema são condicionadas às suas respectivas aplicações óticas. Portanto, as combinações entre compostos muitas vezes de diferentes naturezas geram novas e interessantes propriedades. Sistemas *core@shell* podem ser preparados através da combinação de luminóforos com outros materiais, como por exemplo, sílica gel, um polímero inorgânico térmica, mecânica e quimicamente estável. Estruturas *core@shell* formadas por uma camada de sílica densa (*shell*) recobrindo partículas luminescentes (*core*), podem ser utilizadas na obtenção de híbridos inorgânico-orgânicos e estes na confecção de diversos dispositivos emissores de luz, em especiais os aplicáveis em ensaios biológicos.

Desta forma, neste trabalho, o objetivo geral é o estudo das propriedades estruturais e espectroscópicas de híbridos conjugados envolvendo nanopartículas luminescentes aminofuncionalizadas ancoradas com ligantes coordenados a íons terras raras distintos daqueles presentes nas nanopartículas luminescentes. Para compor o “*core*” do sistema em questão, escolheu-se óxido de ítrio dopado com európio(III) ou térbio(III), $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}(2\%)$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}(2\%)$, respectivamente, luminóforos estes já bastante citados e estudados na literatura e em nosso grupo de pesquisa, para as mais variadas aplicações. No entanto, com o intuito de preparar estas partículas com as características mais adequadas à produção dos respectivos híbridos, com alto desempenho em aplicações biológicas específicas, tais como morfologia esférica, estreita distribuição de tamanho, área superficial relativamente grande, alta eficiência quântica, tempo de decaimento curto, foram selecionados três métodos de síntese distintos (método Pechini, precipitação homogênea e síntese hidrotérmica). Deve-se enfatizar que o método Pechini foi incluído como método a ser testado por também ser objeto de estudo do nosso grupo de pesquisa, o qual desenvolveu modificações de forma a diminuir tempo e custo da síntese, e também por produzir luminóforos com alta intensidade relativa de emissão.

Apesar de ser de conhecimento que esta rota gera partículas esferoidais aglomeradas, optou-se por mantê-la para que na etapa de recobrimento fossem estudados protocolos que pudessem resultar em sistemas desaglomerados e recobertos com sílica aminofuncionalizada. Após a aplicação destes métodos de síntese citados, foram escolhidas as partículas obtidas via precipitação homogênea para realização das etapas sequenciais, principalmente por suas características morfológicas e estruturais serem mais próximas daquelas almejadas.

Assim, alguns dados referentes aos outros dois métodos de síntese testados, Pechini e hidrotermal, são apresentados ao final deste texto como Apêndice, a fim de evitar que o conteúdo principal ficasse demasiadamente extenso. Vale ressaltar que mesmo escolhendo-se o método da precipitação homogênea para gerar as partículas utilizadas nas etapas de produção dos sistemas *core@shell*, todas as amostras de luminóforos, independentemente do método de preparação, foram submetidas ao mesmo processo de recobrimento com sílica para que uma segunda análise mais criteriosa da viabilidade de cada método em relação à aplicação de interesse (*vide* em Apêndice) fosse realizada.

Por fim, o conteúdo principal apresenta os resultados obtidos para os híbridos preparados a partir dos diferentes *core@shell*, citados anteriormente, onde os mesmos possuem uma nova camada superficial, constituída por um complexo de TR(III) e ligantes como base de Schiff e β -dicetonas, originando o que podemos chamar de *core@shell@shell* (composto com multi camadas).

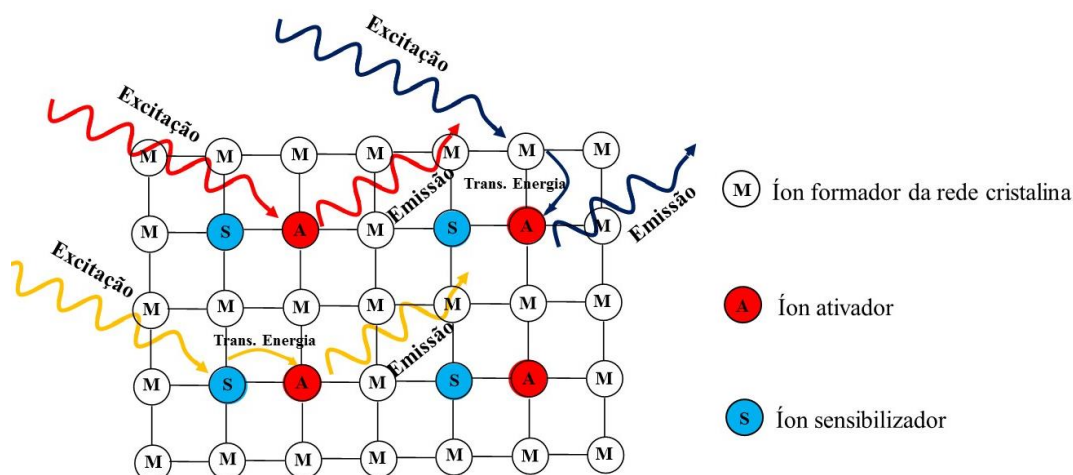
1. INTRODUÇÃO

1.1. Luminescência

Luminescência é um fenômeno óptico característico de certos materiais que ao absorverem energia, quando expostos a algum tipo de excitação, de origem não térmica, podem convertê-la em radiação emitida principalmente na região do espectro visível ^[1]. Ou seja, é a emissão de luz por materiais que tenham absorvido energia de alguma forma. Dentre os diversos compostos luminescentes, substâncias no estado sólido, líquido ou gasoso, sendo elas orgânicas ou inorgânicas são conhecidas ^[2].

Materiais luminescentes inorgânicos, ou os chamados luminóforos são geralmente constituídos por uma rede cristalina (normalmente matrizes de óxidos, silicatos, oxissulfetos e sulfetos) e um centro luminescente, na maioria dos casos íons terras raras ou elementos de transição, denominados dopantes ^[3,4]. Nestes materiais, a energia pode ser absorvida tanto pelos átomos que constituem a matriz hospedeira e posterior transferência aos centros emissores, como pelas próprias espécies ativadoras. No entanto, é comum a adição de sensibilizadores para intensificar o processo de absorção da radiação incidente e transferência ao centro emissor, melhorando a eficiência luminosa do material. Estes processos relativos à conversão de energia em um sólido inorgânico estão ilustrados na Figura 1. Como exemplos de materiais luminescentes podem ser citados $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, onde as matrizes hospedeiras são Al_2O_3 e Y_2O_3 e os íons ativadores são Cr^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente ^[5].

Figura 1. Mecanismo de luminescência e conversão de energia em sólidos.



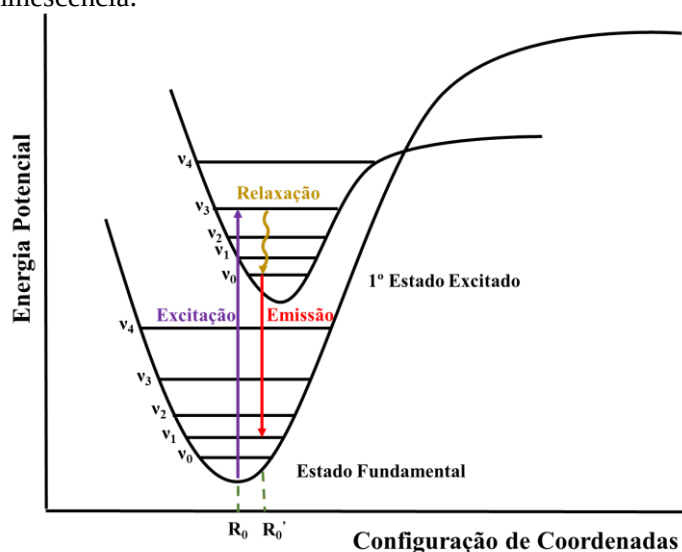
FONTE: Adaptado de ^[6].

De acordo com a Figura 1, observa-se que o processo de luminescência envolve várias etapas, sendo a primeira a excitação do material, onde ocorrem transições eletrônicas entre estado fundamental e excitado, as quais podem ser promovidas por diversos tipos de energia de excitação. Uma das formas de classificar o fenômeno da luminescência em materiais é justamente pelo tipo de fonte de excitação, como por exemplo, catodoluminescência, fotoluminescência, bioluminescência, quimiluminescência, eletroluminescência, triboluminescência, entre outros, onde os materiais são excitados via feixe de elétrons, radiação UV-Vis, reações de oxi-redução, diferença de potencial e fricção, respectivamente [1,5,6].

A etapa posterior à excitação do material consiste na transição eletrônica do estado de maior energia populado inicialmente para o estado fundamental, a qual pode acontecer via processos de perdas de energia não radiativa assim como radiativa, esta última resultando na emissão de radiação [5,6]. Os espectros de emissão, portanto, são resultados das perdas de energia por taxas radiativas, e podem apresentar bandas alargadas, assim como linhas finas características de certas transições eletrônicas, de acordo com o material analisado [5].

Para facilitar o entendimento do processo de luminescência em um luminóforo inorgânico, é utilizado diagramas de coordenadas configuracionais, Figura 2. Cada diagrama mostra a curva de energia potencial do centro de absorção em função de uma coordenada configuracional. Cada uma das coordenadas descreve os modos vibracionais do centro envolvido [5].

Figura 2. Diagrama de coordenadas configuracionais de um centro luminescente, representando o estado fundamental, excitado e níveis vibracionais associados, bem como os eventos envolvidos no processo de luminescência.



FONTE: Adaptado de [6].

Através do diagrama de coordenadas configuracionais é possível entender que os elétrons do íon ativador são excitados para um estado de mais alta energia por uma fonte qualquer, onde o processo de excitação é representado pelas setas em roxo, que mostram a transição eletrônica do estado fundamental para o primeiro estado excitado. Em seguida, parte dessa energia é perdida para a matriz não radiativamente, por processos que dissipam a energia com um tempo da ordem de 10^{-12} s, e o íon emissor relaxa para um estado de mais baixa energia [1,7]. Após a absorção e relaxação vibracional o sistema retorna para o estado fundamental, emitindo radiação na região do ultravioleta ao infravermelho, e principalmente na região do visível (processo representado pela seta vermelha). Em todas estas etapas há uma diminuição da energia emitida em relação à energia absorvida, o que caracteriza o então chamado deslocamento Stokes [1,5,8].

A luminescência pode ser classificada de várias formas, considerando diferentes fatores, dentre eles, o tipo de fonte de excitação, como já mencionado anteriormente, ou a natureza do estado excitado. Baseado neste fator, a luminescência é dividida em duas categorias: fluorescência e fosforescência, fenômenos estes que envolvem o mesmo tipo de excitação, neste caso absorção de fótons, fotoluminescência. No entanto, fluorescência e fosforescência diferem entre si com relação às transições eletrônicas, ou seja, na primeira são transições que não envolvem mudança no *spin* do elétron, portanto, permitida pela regra de multiplicidade de *spins*, com maior probabilidade de ocorrência. A velocidade em que o fenômeno de fluorescência ocorre (taxa de emissão de

fluorescência) é tipicamente da ordem de 10^8 s^{-1} , sendo, portanto, um tempo de vida típico da ordem de 10 ns, caracterizando um estado emissor de curta duração ^[2,9,10]. Já o processo de fosforescência é caracterizado por um decaimento radiativo entre estados de diferentes multiplicidades; desta forma o elétron adquire, no estado excitado, orientação diferente de *spin* do que no estado fundamental eletrônico. É um processo proibido por *spin*, e, portanto, é relativamente lento, sendo as taxas de decaimento de emissão da ordem de 10^3 a 10^0 s^{-1} , e consequentemente os tempos de vida da ordem de milisegundos a segundos ^[2,9,10]. Porém, os tempos de vida de estado excitado também são dependentes da natureza dos sistemas observados, assim a classificação de fluorescência e fosforescência é mais aplicada para compostos orgânicos, já que são melhores descritos por essa definição.

Compostos luminescentes fluorescentes ou fosforescentes podem ser utilizados na fabricação de diodos emissores de luz branca (LEDs) ^[11], os quais já vêm substituindo as fontes de luz tradicionais fluorescentes ^[12,13]; no desenvolvimento de muitos dispositivos de visualização, como tubos de raios catódicos (TRCs), painéis de plasma (PDP), dispositivos eletroluminescentes (DELs); e em marcação biológica e imageamento celular ^[14].

1. 2. Terras raras

Terras raras (TR) é um grupo de elementos que compreende a série dos lantanídeos, que vai do lantânio (La, Z = 57) ao lutécio (Lu, Z = 71) na Tabela Periódica, Figura 3, incluindo também os elementos ítrio (Y, Z = 39) e escândio (Sc, Z = 21) ^[15,16]. Os elementos que constituem o grupo das TR apresentam comportamento químico e propriedades ópticas e magnéticas similares.

avermelhado e incomumente denso e denominado de “pedra pesada”, foi encontrado um elemento que diferia da ítria, chamado de “céria”. Posteriormente, desse mineral, terras céricas, extraíram-se os elementos lantânio, cério, didímio, samário, európio e gadolínio (onde o didímio mais tarde foi separado em praseodímio e neodímio). Como os elementos terras raras apresentam propriedades físicas e químicas semelhantes, sua separação para resultar em espécies relativamente puras, é muito trabalhosa, e, portanto, este grupo de elementos foi inicialmente pouco explorado e somente em 1907 praticamente todos foram conhecidos. A partir de então, a verificação de que os íons terras raras apresentam propriedades espectroscópicas e magnéticas bastante incomuns e interessantes tem suscitado inúmeras e importantes aplicações ^[16].

É importante salientar, que o nome “terras raras” dado a esse grupo de elementos, não é propriamente adequado para a sua descrição, em termos de suas características e propriedades, e sim aos seus registros históricos da química de seus constituintes. Pois o grupo é composto pelos elementos na sua forma metálica, e não seus respectivos óxidos, que originaram tal designação, além disso, a abundância destes elementos na crosta terrestre é relativamente alta, com exceção do promécio, pelo fato de não possuir isótopos estáveis. Elementos como o zinco e a prata são menos abundantes que certos terras raras ^[16,18]. Desta forma, o grupo com tais elementos fora assim denominado porque havia uma grande dificuldade para a separação dos seus elementos individuais devido à alta semelhança nas propriedades químicas, e os mesmos eram isolados a partir de processos de extração dos seus minerais na forma de óxidos, por isso “terras raras”.

Na Tabela 1 estão listadas as principais características eletrônicas dos elementos terras raras, assim como suas respectivas configurações eletrônicas para cada elemento no estado neutro.

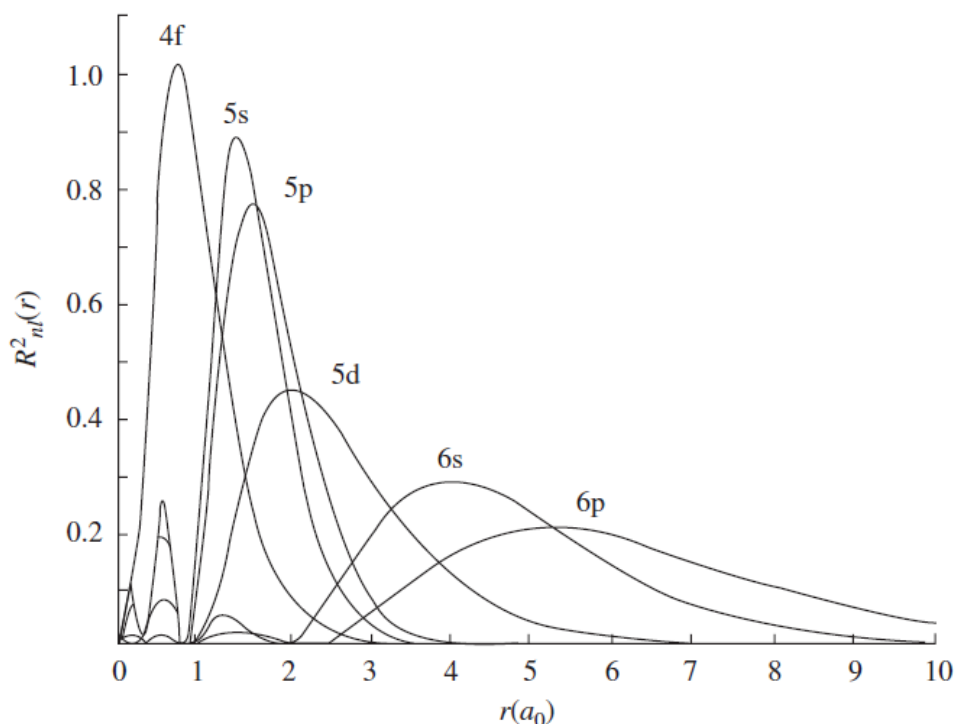
Tabela 1. Elementos do grupo terras raras e suas respectivas configurações eletrônicas.

<i>Elemento</i>	<i>Z</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Configuração eletrônica do estado fundamental</i>	<i>Estados de Oxidação mais comuns</i>	<i>Raio atômico / pm</i>
Lantânio	57	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	II, III	187,91
Cério	58	Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	II,III, IV	182,47
Praseodímio	59	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	II,III, IV	182,80
Neodímio	60	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	II, III	182,14
Promécio	61	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	III	181,0
Samário	62	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	II, III	180,41
Európio	63	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	II, III	204,20
Gadolínio	64	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	II, III	180,13
Térbio	65	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	II,III, IV	178,33
Disprósio	66	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	II, III	177,40
Hólmio	67	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	II, III	176,61
Érbio	68	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	II, III	175,66
Túlio	69	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	II, III	174,62
Ítérbio	70	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	II, III	193,92
Lutécio	71	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	III	173,49
Escândio	21	Sc	[Ar] 4s ² 3d ¹	III	164,06
Ítrio	39	Y	[Kr] 5s ² 4d ¹	III	180,12

FONTE: Adaptado de ^[19].

Os lantanídeos, série de elementos que constituem o grupo das terras raras, com exceção dos elementos ítrio e escândio, são caracterizados pelo preenchimento gradativo da subcamada 4f, a qual é protegida do ambiente químico pelas subcamadas mais externas 5s, 5p, 5d e 6s. Assim, orbitais 4f são considerados orbitais internos, como pode ser observado na Figura 4, onde a distribuição radial para as funções de onda que representam os orbitais mais energéticos preenchidos no átomo de cério está representada ^[19,20,21]. O preenchimento gradativo dos orbitais f da camada N é irregular e, por isso, são obtidas as configurações eletrônicas: [Xe] 4fⁿ⁻¹ 5d¹ 6s² e [Xe] 4fⁿ 6s² para os átomos no estado neutro dos lantanídeos, conforme a Tabela 1 e 4fⁿ 5d⁰ 6s⁰ ou 5fⁿ 6d⁰ 7s⁰ para os íons trivalentes, espécies mais comuns formadas ^[19]. Porém, há exceções ao estado trivalente, que correspondem aos íons que podem dar origem a configurações de subcamadas semi-preenchidas (4f⁷) ou fechadas (4f⁰ ou 4f¹⁴), levando a formação de outros íons estáveis, tais como, Ce⁴⁺ (4f⁰), Eu²⁺ (4f⁷), Yb²⁺ e Tb⁴⁺ (4f¹⁴) ^[22].

Figura 4. Representação gráfica da distribuição radial de probabilidade das funções de ondas dos orbitais $4f$, $5s$, $5p$, $5d$, $6s$, e $6p$ para o átomo de cério no estado fundamental.



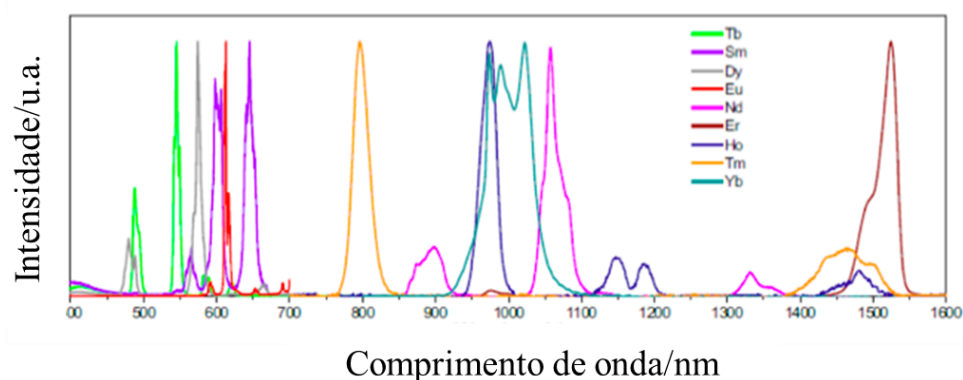
FONTE: Reproduzido de ^[19].

De acordo com as funções radiais, como exemplificado na Figura 4, o preenchimento dos orbitais $4f$ causa uma diminuição do raio atômico e iônico, provocada por um aumento na carga nuclear efetiva, e pelo efeito de blindagem que diminui de acordo com as subcamadas: $s > p > d > f$. No caso dos elementos lantanídeos, com o aumento do número atômico aumenta-se consequentemente elétrons na camada interna $4f$, que não blindam com tanta eficiência, como observado através das funções de onda para os respectivos orbitais ilustrado na figura acima. Logo, há uma maior atração entre elétrons-núcleo, o que resulta em uma diminuição no raio atômico ou iônico. Este é o chamado fenômeno de “contração dos lantanídeos” ^[19,22]. Esse fenômeno é responsável pela semelhança nas propriedades químicas entre os lantanídeos, dados os seus raios atômicos ou iônicos próximos devido à contração lantanídica.

Outro efeito bastante característico e importante dos átomos e íons dos lantanídeos é o de proteção dos orbitais mais externos, $5s$, $5p$, $5d$, $6s$ e $6p$, para com os orbitais $4f$ em relação ao ambiente químico, de acordo com a Figura 4, minimizando a perturbação externa provocada pelo efeito do campo cristalino em relação aos orbitais d de elementos de transição. Esta característica implica no fato das bandas eletrônicas tanto de absorção quanto de emissão observadas para os respectivos elementos serem extremamente finas

e bem definidas na região do UV-Vis ao infravermelho próximo, o que caracteriza uma grande vantagem da utilização de terras raras em luminóforos. Os espectros de excitação (ou absorção) e de emissão exibem linhas atribuídas às transições intraconfiguracionais $4f^n$ (transições $f-f$) [19,23] tornando-se bastante característicos para cada metal e sistema no qual ele está inserido, de acordo com a Figura 5.

Figura 5. Espectros de emissão normalizados de complexos lantanídeos luminescentes em solução.



FONTE: Reproduzido de [24].

Através da Figura 5 pode-se observar o espectro de emissão normalizado de complexos luminescentes, que exibem as linhas características de alguns íons terras raras, como por exemplo, a emissão no azul de Tm^{3+} , verde do Tb^{3+} , amarela de Dy^{3+} , alaranjada de Sm^{3+} , vermelha do Eu^{3+} e emissões no infravermelho próximo de Ho^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+} .

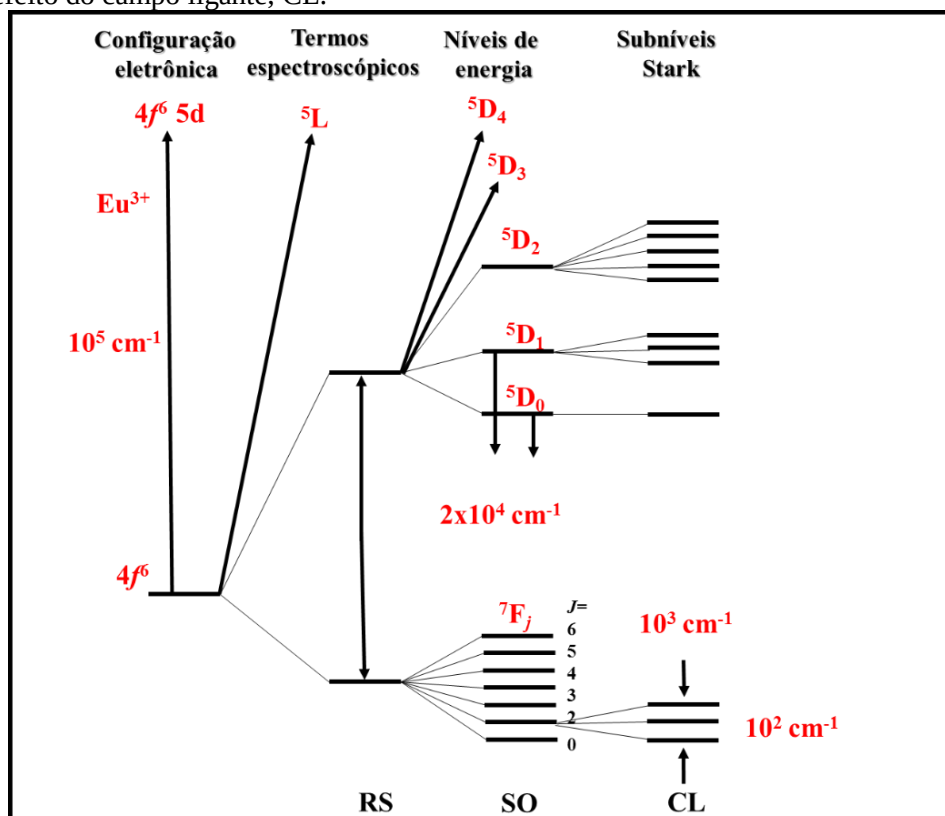
É importante lembrar que existem números quânticos que descrevem um elétron em cada nível energético de cada átomo, sendo eles: n , número quântico principal, cujos valores possíveis são 1, 2, 3, 4, ...; l , número quântico de momento angular, cujo os valores possíveis são 0, 1, 2, 3, ..., $n-1$; m_l , número quântico magnético, onde os valores podem ser 0, ± 1 , ± 2 , ± 3 , ..., $\pm l$; e s , número quântico de *spin*, cujo valor é $\frac{1}{2}$; assim como m_s , o número quântico magnético de *spin* com os valores $\pm \frac{1}{2}$ [19,21,22]. Para átomos hidrogenóides a energia eletrônica depende somente de n ; entretanto, para átomos polieletrônicos, como o caso dos terras raras, a energia torna-se dependente de várias interações. Portanto, embora os orbitais f não sofram uma grande influência por efeitos de campo ligante, outras interações causam desdobramentos nos orbitais f degenerados,

como por exemplo, a repulsão intereletrônica entre os elétrons, o que pode ser chamado de acoplamento Russel-Saunders [25].

Desta forma, para a descrição mais fiel dos elétrons nos elementos lantanídeos, os níveis de energia são caracterizados pelo número quântico momento angular total, L , e momento angular total de *spin*, S , que dão origem aos termos espectroscópicos, ^{2S+1}L [19,22,25]. Por fim, a interação entre L e S , resulta em um terceiro novo número quântico, o momento angular total, J , que é causado pelo acoplamento *spin-orbital*, gerando os níveis de energia citados acima e representados por $^{2S+1}L_J$ [20].

Portanto, para íons TR(III), não só a presença de um campo cristalino, mas outras interações podem destruir a simetria esférica do íon livre, promovendo a quebra da degenerescência dos orbitais f , o que permite então observar e estudar algumas interações que causam desdobramentos de maior magnitude. Na Figura 6 têm-se os desdobramentos dos orbitais f em determinados níveis de energia [5,20].

Figura 6. Diagramas parciais do íon Eu(III) ($4f^6$), onde tem-se as interações e influências do acoplamento dos orbitais f e d ; acoplamento de Russel-Saunders, RS; acoplamento *spin-orbital*, SO; e efeito do campo ligante, CL.



FONTE: Adaptado de [25].

Como mencionado acima, o comportamento espectroscópico dos íons TR(III) é regido pelos elétrons da configuração $4f^n$ (onde $n = 1$ a 13), que possuem níveis de energia discretos caracterizados pelos números quânticos: momento angular orbital total (L), onde $L = \sum l_i$ (l_i é o momento angular de cada elétron e $0, 1, 2, 3$ correspondem às letras S, P, D, F); momento angular de *spin* total (S), sendo $S = \sum s_i$ (s_i é o momento de *spin* de cada elétron, podendo ser $\pm \frac{1}{2}$), onde a multiplicidade de *spin* dos estados eletrônicos assume valores $2S + 1$; e momento angular total (J), que é o acoplamento dos números quânticos L e S ($|L-S| \leq J \leq |L+S|$), descritos pelo símbolo $^{2S+1}L_J$. O número J compõe um multipletto de degenerescência $2J+1$ [25].

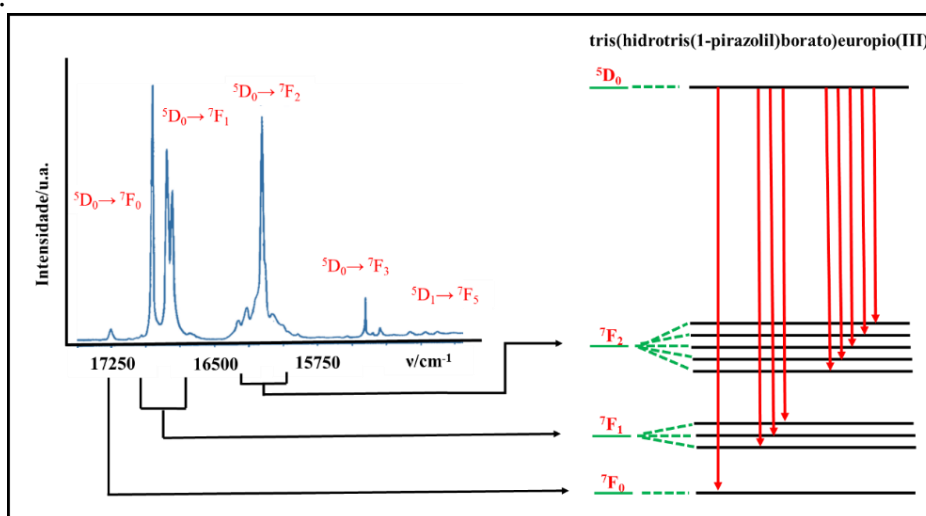
A intensidade das transições eletrônicas intraconfiguracionais $4f^n-4f^n$, características dos íons TR(III) entre os estados excitados e fundamental, são dependentes de um mecanismo que pode ser principalmente de dois tipos: transições de dipolo magnético, de acordo com seguintes regras de seleção: $\Delta S = 0$, $\Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ (exceto para $0 \leftrightarrow 0$) e dipolo elétrico, de acordo com as seguintes regras de seleção: $\Delta S = 0$, $|\Delta L| \leq 6$, $|\Delta J| \leq 6$, $|\Delta J| = 2, 4, 6$ se J ou $J' = 0$ (exceto para $0 \leftrightarrow 0$) [26]. Em alguns casos também pode ser observado transições eletrônicas por mecanismo multipolo [19]. As transições eletrônicas intraconfiguracionais $4f^n-4f^n$ são dependentes das regras de seleção, sendo permitidas quando envolvem estados de mesma multiplicidade de *spin*, porém todas são proibidas pela regra de Laporte ($\Delta l = \pm 1$) pelo mecanismo de dipolo elétrico, onde os estados inicial e final apresentam mesma paridade com relação a um centro de inversão, não havendo mudanças na paridade da função de onda dos elétrons [20,27]. Contudo, essa regra é relaxada quando o TR(III) está inserido em um sítio sem centro de inversão, já que a distorção da simetria esférica do íon livre leva a uma mistura de estados com paridade opostas, ou por vibrações moleculares assimétricas que momentaneamente distorcem um sítio com centro de inversão que o íon possa estar inserido, o que é chamado de acoplamento vibrônico. Assim as transições entre os diferentes níveis de energia nos íon TR(III) não obedecem rigorosamente às regras de seleção estabelecidas para transições de dipolo elétrico, ocorrendo transições por mecanismo chamados dipolo elétrico forçado [5,16,19,20].

Já as transições que ocorrem pelo mecanismo do tipo dipolo magnético são permitidas pelas regras de Laporte e pela teoria de grupos, satisfazendo as regras de seleção $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta S = 0$ e $\Delta L = 0$, sendo transições não-perturbadas pelo campo cristalino. Porém, mesmo essas transições intraconfiguracionais ocorrendo segundo tais

mecanismos, as restrições impostas pelas regras de seleção fazem com que esses metais apresentem coeficientes de absorvidade molar relativamente baixos [27].

Através da Figura 7 verifica-se que se um íon TR(III) encontra-se num determinado ambiente químico, os níveis de energia gerados pelos acoplamentos de L e S desdobram-se de acordo com o sistema local. Portanto, pode-se dizer que o campo ligante nos íons TR(III) atua quebrando a degenerescência contida no número quântico J , chamado de efeito *Stark*, que depende da simetria ao redor do íon [28].

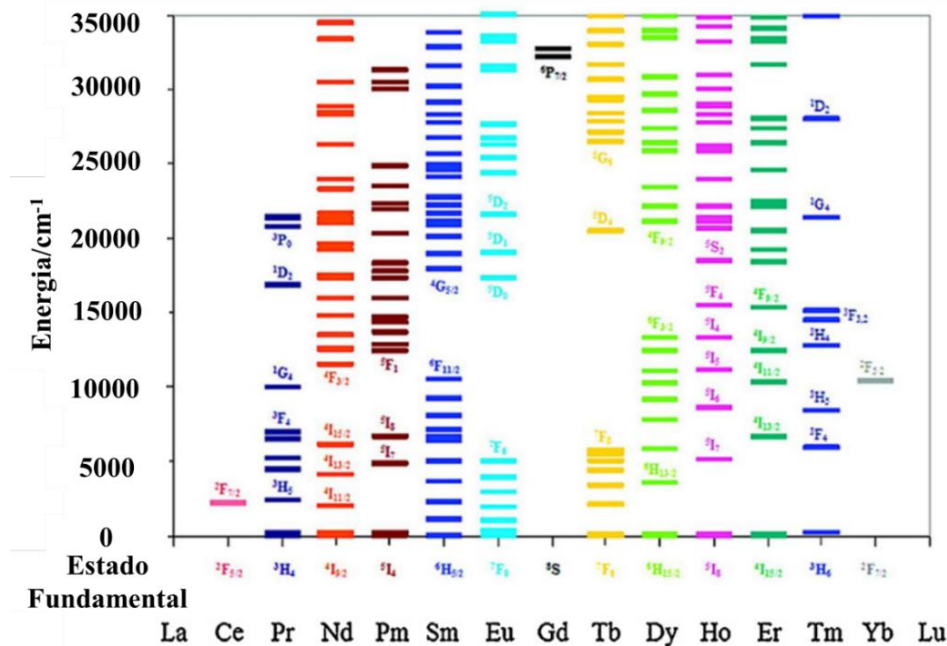
Figura 7. Espectro de emissão do complexo de tris(hidrotris(1-pirazolil)borato)europio(III) exemplificando a quebra de degenerescência ($2J + 1$) em função dos campos gerados pelos ligantes.



FONTE: Adaptado de [28].

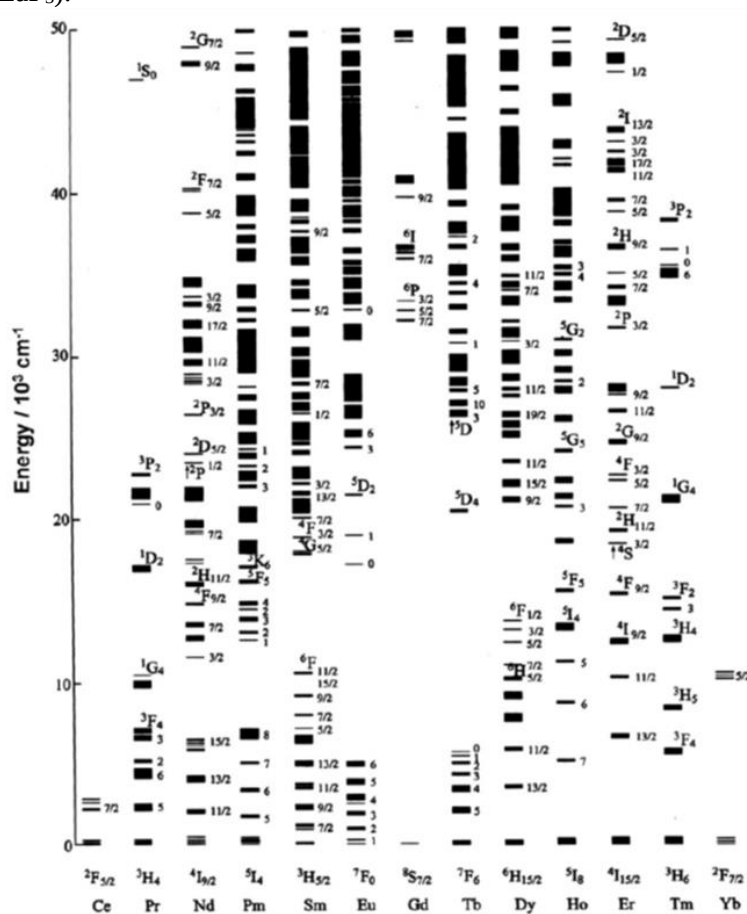
A Figura 8 ilustra os níveis de energia experimentais característicos dos elétrons $4f$ pertencentes aos íons TR(III), que já foram discutidos acima. Esses níveis foram determinados experimentalmente considerando o espectro óptico de cada um dos íons TR(III) em complexos luminescentes. Já na Figura 9 tem-se outro diagrama bastante semelhante, sendo este, no entanto, mais completo com relação aos níveis excitados acima de 30.000 cm^{-1} , e construído a partir de transições dos íons terras raras dopando um cristal de baixa simetria (LaF_3). Este segundo diagrama é mais adequado para atribuição de matrizes inorgânicas dopadas com lantanídeos, no caso deste trabalho, corresponde ao *core* do sistema objeto de estudo (matriz de óxido de ítrio dopada com Eu^{3+} e Tb^{3+}).

Figura 8. Diagrama parcial dos níveis de energia para os íons TR(III) em complexos.



FONTE: Reproduzido de [29].

Figura 9. Diagrama parcial dos níveis de energia para os íons TR(III) como dopantes em cristal de baixa simetria (LaF₃).



FONTE: Reproduzido de [30].

1. 3. Tempo de vida e eficiência quântica

O tempo de vida (τ) é o tempo necessário para que os estados excitados reduzam para 1/e de sua população inicial ^[19]. O tempo de vida é talvez uma das características mais importantes de um luminóforo, sendo que o mesmo determina o tempo disponível para que as espécies ativadas (excitadas) voltem ao estado fundamental ^[19,31]. Desta forma, tem-se que uma espécie excitada pode voltar ao seu estado fundamental através de decaimentos radiativo ou não radiativo, sendo que o primeiro obedece, em princípio, uma expressão de velocidade de primeira ordem ou *pseudo*-primeira ordem, sendo que a intensidade de decaimento, depende exclusivamente da população inicial do estado ^[31]. Desta forma, pode-se expressar a taxa de decaimento da seguinte forma:

$$\frac{\partial I}{\partial t} = k_T I \quad (1)$$

Rearranjando a equação acima, tem-se:

$$\frac{\partial I}{I} = k_T \partial t \quad (2)$$

onde k_T é a constante de velocidade e I é a intensidade num tempo t .

Fazendo a integral da equação acima, tem-se:

$$I = I_0 e^{-k_T t} \quad (3)$$

onde I_0 é a intensidade num tempo igual a zero. É possível observar que a intensidade diminui exponencialmente com o tempo.

Portando o tempo de vida médio é definido como o recíproco do somatório das constantes de velocidade, dado por:

$$\tau = \frac{1}{k_T} \quad (4)$$

onde, k_T , normalmente, é definido como sendo igual à $(A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}})$, uma somatória das contribuições radiativas e não radiativas ^[31].

Já eficiência quântica de emissão, η , é definida como sendo a razão entre o número de quantas emitido e o número de quantas absorvido, ou seja, como a probabilidade de emissão do íon ativador a partir do seu estado emissor, após a transferência de energia ou excitação direta no íon ^[5]. Assim como o tempo de vida, a eficiência quântica está diretamente relacionada com às taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}), de acordo com a seguinte equação ^[32]:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} = \frac{A_{rad}}{A_{total}} \quad (5)$$

A eficiência quântica expressa o quanto os processos de decaimento radiativos competem com os não-radiativos.

1. 4. Európio, Eu

Na Tabela 2 são apresentadas algumas considerações sobre o elemento químico európio.

Tabela 2. Algumas considerações sobre o elemento európio.

<i>Elemento</i>	
Nome	Európio
Símbolo	Eu
Número atômico, Z	63
Massa atômica	151,964
Estados de oxidação mais comuns	+2,+3
Configuração eletrônica (M^{3+})	[Xe] 4f ⁶
E° / V	-1,99
r (M^{3+}) / Å	1,07
Termo espectroscópico para o estado fundamental	⁷ F ₀
Principais bandas de absorção / Å	3755, 3941

FONTE: Adaptado de ^[10,33].

Muitos nomes de elementos da Tabela Periódica foram atribuídos em homenagem a lugares, como por exemplo, germânio, polônio e frâncio. Geralmente esses nomes indicam os locais onde eles foram separados pelo químico que o descobriu. Desta forma,

o európio, elemento da série dos lantanídeos, é outro exemplo, pois foi isolado pela primeira vez em 1901 por um inglês, Eugène-Anatole Demarçay, a partir de uma sequência de cristalizações de nitrato de samário e magnésio [34]. Com número atômico 63, localizado no sexto período entre os elementos bário e háfnio e no Grupo 3 com os elementos escândio e ítrio, como já mencionado, são chamados de elementos terras raras [10,34].

O íon európio(III), assim como outros íons terras raras, é conhecido por possuir luminescência característica (alta pureza de cor) baseada na transição eletrônica nos orbitais $4f$. Normalmente, Eu^{3+} é utilizado como sonda espectroscópica, principalmente pelo fato do estado fundamental (${}^7\text{F}_0$) e o estado excitado (${}^5\text{D}_0$) não serem degenerados e, portanto, não serem desdobrados por efeito de campo cristalino. Sendo assim, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ deve resultar em uma única linha fina característica em um espectro de emissão para cada sítio de simetria que o íon estiver inserido, facilitando muito a interpretação de seus espectros de luminescência [28]. É importante lembrar que essa transição só é observada quando o íon európio(III) estiver em um sítio sem centro de inversão, já que é tanto proibida por mecanismo por dipolo elétrico ou magnético. Outro fator bastante importante é que as transições observáveis no UV-Vis mais importantes nos espectros de luminescência para compostos contendo Eu^{3+} são transições do estado excitado ${}^5\text{D}_0$ para os níveis do estado fundamental ${}^7\text{F}_J$ com um valor baixo para J ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) e isto também facilita a interpretação dos espectros, porque o número de transições possíveis é limitado [28]. As funções de onda dos níveis ${}^7\text{F}_J$ e dos estados excitados ${}^5\text{D}_0$, ${}^5\text{D}_1$ e ${}^5\text{D}_2$ são bem descritas pelos mecanismos de acoplamento. A mistura de J é limitada, de modo que haja apenas um pequeno relaxamento das regras de seleção e, portanto, uma descrição teórica precisa da estrutura de nível de energia da configuração $4f^6$ do Eu^{3+} é possível [28].

As diferentes linhas características das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ são separadas, de modo que não há praticamente nenhuma sobreposição entre os diferentes níveis ${}^7\text{F}_J$ [28]. Normalmente, os compostos com íon európio(III) apresentam uma luminescência intensa, devido à grande diferença de energia entre o estado excitado ${}^5\text{D}_0$ e o nível maior energia dos estados ${}^7\text{F}_J$ (o nível ${}^7\text{F}_6$), sendo que as principais transições já discutidas são caracterizadas por emissões na região do espectro visível (para o íon európio(III) a principal emissão é na região do vermelho) [28].

Como discutido anteriormente, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é bastante conclusiva com relação ao sítio de ocupação do íon európio(III) no sistema estudado, pois quando observada, restringe a atribuição da simetria local a determinados grupos pontuais, sendo

eles: C_n , C_{nh} ou C_{nv} , conforme a Tabela 4. Sua intensidade é relativamente dependente da mistura dos estados $^7F_2$ dentro do estado $^7F_0$; já a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é usada como padrão de referência interna, pois sua intensidade varia pouco com o ambiente químico ^[28].

A Tabela 3 e a Figura 6 mostra a relação entre o número de linhas características de cada transição eletrônica, do primeiro nível do estado excitado para o fundamental com o grupo pontual no qual o íon európio(III) está inserido.

Tabela 3. Número de subníveis de um termo $^{2S+1}L_J$ para as diferentes classes de simetria.

<i>Classe de Simetria</i>	<i>Grupo Pontual</i>	<i>J=0</i>	<i>J=1</i>	<i>J=2</i>	<i>J=3</i>	<i>J=4</i>	<i>J=5</i>	<i>J=6</i>
Icosaedro	I_h, I	1	1	1	2	2	3	4
Cúbico	O_h, O, T_d, T_h, T	1	1	2	3	4	4	6
Octagonal	D_8, C_{8v}, S_8, D_{4d}	1	2	3	4	6	7	8
Hexagonal	$D_{6h}, D_6, C_{6v}, C_{6h}, C_6, S_6, D_{3h}, C_{3h}$	1	2	3	5	6	7	9
Pentagonal	$D_{5h}, D_5, C_{5v}, C_{5h}, C_5$	1	2	3	4	5	7	8
Tetragonal	$D_{4h}, D_4, C_{4v}, C_{4h}, C_4, S_4, D_{2d}$	1	2	4	5	7	8	10
Trigonal	$D_{3d}, D_3, C_{3v}, C_{3i} (= S_4), C_3$	1	2	3	5	6	7	9
Ortorrômico	D_{2h}, D_2, C_{2v}	1	3	5	7	9	11	13
Monoclínico	C_{2h}, C_2, C_s	1	3	5	7	9	11	13
Triclínico	C_1, C_i	1	3	5	7	9	11	13

FONTE: Adaptado de ^[28].

As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ são sensíveis ao ambiente químico ao redor do íon central, porém, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ possui maior sensibilidade, dita hipersensitiva, sendo ambas proibidas em compostos centrossimétricos (regra de Laporte). As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{3,5}$, quando observadas, apresentam baixas intensidades ^[28].

Tabela 4. Descrições das transições observadas nos espectros de emissão de compostos de európio(III).

<i>Transição</i>	<i>Dipolo característico</i>	<i>Comprimento de onda</i>	<i>Intensidade relativa</i>	<i>Observações</i>
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	DE	570-585	Muito fraco a forte	Somente observada em sítios de simetria C_n , C_{nv} e C_s .
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	DM	585-600	Forte	Intensidade relativa não dependente do ambiente químico.
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	DE	610-630	Forte a muito forte	Transição hipersensível; com intensidade muito forte e dependente do meio em que a espécie está inserida.
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	DE	640-660	Muito fraco a forte	Transição proibida.
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	DE	680-710	Médio a forte	Intensidade dependente do ambiente químico, mas sem hipersensibilidade.
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	DE	740-770	Muito fraco	Transição proibida.
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	DE	810-840	Muito fraco a médio	Raramente medida e observada.

FONTE: Adaptado de ^[28].

1. 5. Térbio, Tb

Na Tabela 5 são apresentadas algumas considerações sobre o elemento químico térbio.

Tabela 5. Algumas considerações sobre o elemento térbio.

<i>Elemento</i>	
Nome	Térbio
Símbolo	Tb
Número atômico, Z	65
Massa atômica	158,925
Estados de oxidação mais comuns	+3, +4
Configuração eletrônica (M^{3+})	[Xe] 4f ⁸
E° / V	-2,31
r (M^{3+}) / pm	178,3
Termo espectroscópico para o estado fundamental	⁷ F ₆
Principais bandas de absorção / �	2844, 3503, 3677, 4872

FONTE: Adaptado de [10,35].

O elemento térbio passou a ser conhecido no ano de 1843, quando o químico Carl Gustaf Mosander, consegue isolar o óxido de térbio, Tb₂O₃, através do mineral “Ytria”. Tal elemento foi isolado na forma de óxido com o desenvolvimento de uma técnica chamada troca iônica. O nome térbio é derivado de  rbio, nome de outro elemento do grupo das terras raras, ambos em consequência da cidade de Ytterby, na Suécia de onde surgiu as primeiras investigações experimentais de minerais que continham as terras raras [36].

Assim como o íon európio(III), o íon térbio trivalente apresenta interessante potencial em diversas aplicações óticas, como na fabricação de lasers, emissores principalmente na região do verde, diodos emissores de luz (LEDs), dispositivos eletroluminescentes, e em sistemas biológicos, podendo ser utilizado como sonda espectroscópica no estudo de biomoléculas e suas funções [36,37].

Os espectros de emissão do íon Tb³⁺, normalmente, apresentam bandas referentes às transições intraconfiguracioais ⁵D₄→⁷F_J (J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0), sendo ⁵D₄→⁷F₅, a transição mais intensa como já mencionado, em torno de 540 nm, responsável pela

principal característica na maior parte dos materiais contendo térbio(III) como íon ativador. A transição mais intensa para a maioria dos sistemas contendo o Tb^{3+} , é hipersensível ao ambiente químico, ou seja, a mesma é dependente da simetria do sítio em que o íon $Tb(III)$ está inserido, de acordo com a Tabela 6 ^[10,36,37].

É importante lembrar que, diferentemente do íon Eu^{3+} , o íon Tb^{3+} possui um total de 8 elétrons na camada 4f, ou seja, maior do que aquela semipreenchida, desta forma a energia dos seus níveis aumenta quanto menor for o J . Assim a ordem dos níveis ${}^7F_J$ do íon $Tb(III)$, é da menor energia para a maior:

$${}^7F_6 < {}^7F_5 < {}^7F_4 < {}^7F_3 < {}^7F_2 < {}^7F_1 < {}^7F_0.$$

Ao compararmos os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , percebe-se que o térbio(III) possui uma diferença maior de energia entre o nível emissor de mais baixa energia e os níveis fundamentais, diminuindo, conseqüentemente, a probabilidade de transições não radiativas por acoplamento com modos vibracionais intermediários ^[36,37].

A Tabela 6 e a Figura 10 mostram a relação entre o número de linhas características de cada transição eletrônica, do primeiro nível do estado excitado para o fundamental com o grupo pontual no qual o íon térbio(III) está inserido.

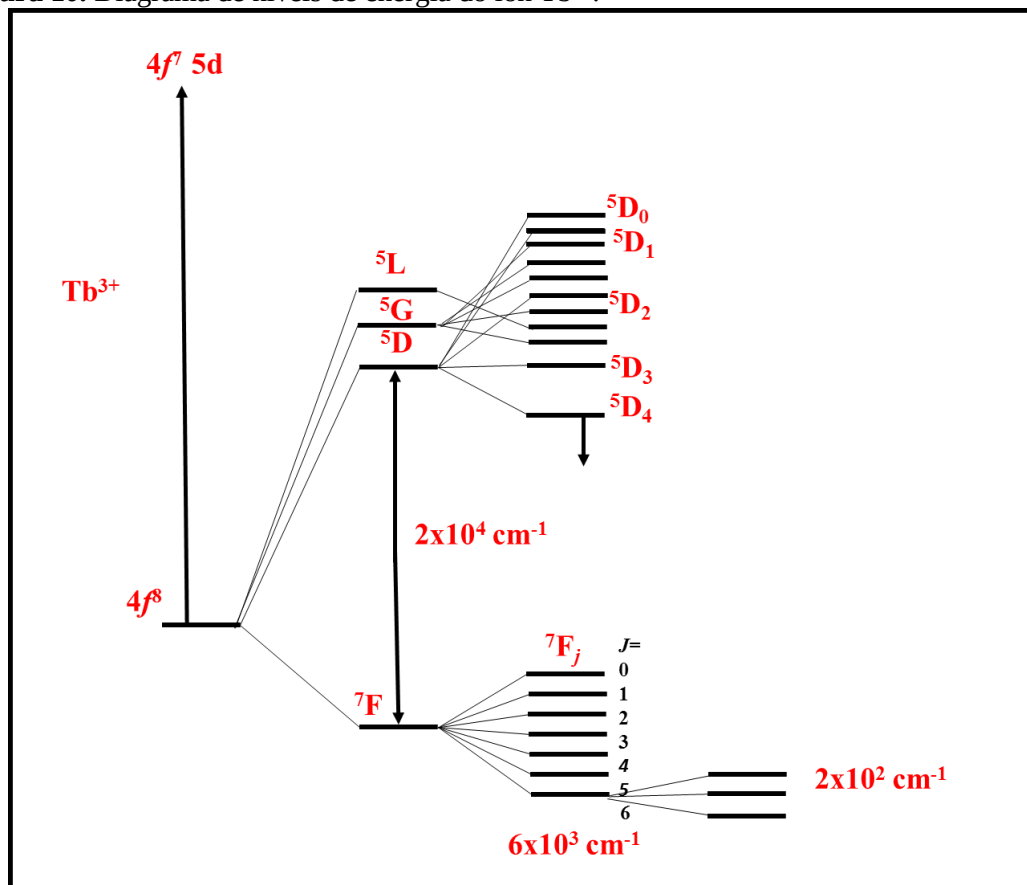
Tabela 6. Descrições das transições observadas nos espectros de luminescência de compostos de térbio(III).

<i>Transição</i>	<i>Dipolo característico</i>	<i>Comprimento de onda</i>	<i>Intensidade relativa</i>	<i>Observações</i>
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$	DE	480-505	Médio a forte	Transição sensível ao ambiente químico.
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$	DM	535-555	Forte a muito forte	Transição hipersensível; com intensidade muito forte e dependente do meio em que a espécie está inserida.
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$	DE	580-600	Médio a forte	Transição sensível ao ambiente químico.
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$	DE	615-625	Médio a forte	Esta transição apresenta atividade óptica média a forte
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$	DE	640-655	Fraco	Transição sensível ao ambiente químico.
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$	DE	660-670	Muito fraco	Transição sempre fraca.
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$	DE	675-680	Muito fraco	Transição sempre fraca.

FONTE: Adaptado de ^[20].

Muitas vezes a alta degenerescência de seus estados emissores dificulta a interpretação de seus espectros de absorção e de emissão, de acordo com o diagrama abaixo ^[36, 37].

Figura 10. Diagrama de níveis de energia do íon Tb^{3+} .



FONTE: Adaptado de ^[36].

1. 6. Óxido de ítrio dopado com európio(III) ou térbio(III), $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$.

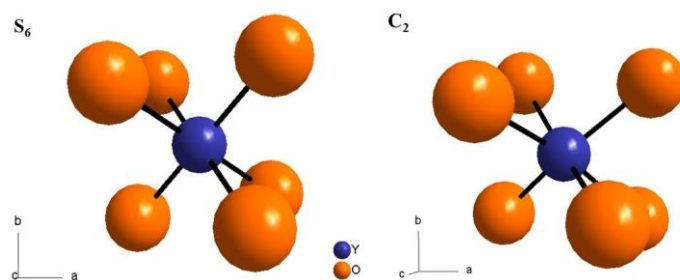
Luminóforos têm sido foco de pesquisas em ciência de materiais devido à possibilidade de modulação de seus espectros de emissão a partir da combinação de composições distintas frente à disponibilidade de uma gama de matrizes inorgânicas bem conhecidas e estudadas, tais como Y_2O_3 , YVO_4 , LaF_3 e YBO_3 [38,39,40,41,42].

O luminóforo óxido de ítrio dopado com Eu^{3+} , por sua vez, é um dos principais materiais emissores de luz na região vermelha do espectro eletromagnético e bastante usado para fabricação de telas, lâmpadas e dispositivos laser de estado sólido [43]. Já o óxido de ítrio dopado com Tb^{3+} é amplamente utilizado como material emissor no verde em diversos dispositivos [44]. A emissão dos íons térbio(III) é principalmente observada devido às transições a partir do nível excitado de $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$), com maior intensidade na região do verde, geralmente com máximo em 543 nm, referente a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ [44].

A escolha da matriz hospedeira para o preparo de luminóforos é de suma importância, pois a mesma exerce grande influência no produto final, pois materiais luminescentes devem apresentar alta eficiência de luminescência, alta resistência à saturação de corrente, boa cromaticidade e estabilidade química e térmica. Para determinadas aplicações é necessário que materiais luminescentes tenham tamanho de partícula controlado de pequenas dimensões e alta pureza química, o que contribui para uma melhor cromaticidade e luminosidade [45]. Portanto, dentre as matrizes citadas, o Y_2O_3 é considerado uma excelente matriz para íons ativadores trivalentes que apresentam propriedades luminescentes.

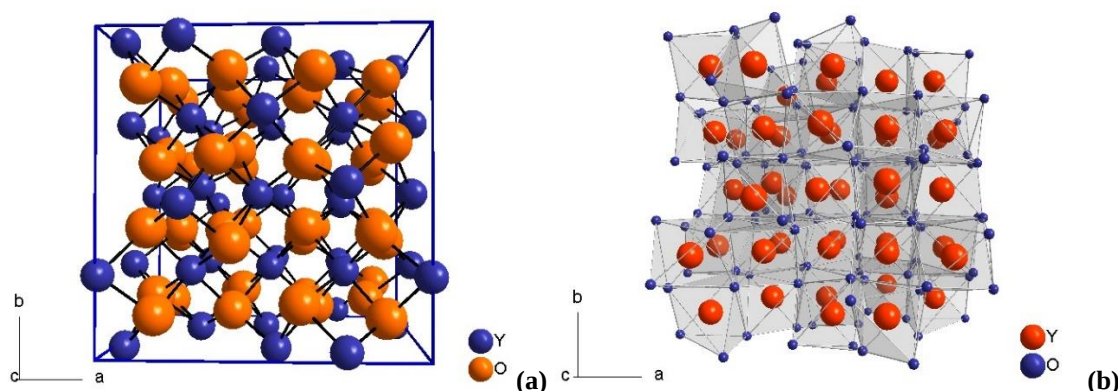
Para os sesquióxidos de terras raras, TR_2O_3 , à temperatura e pressão ambiente, são conhecidas três estruturas. Estas três fases são designadas por A, B e C, correspondendo à fase hexagonal (na maioria dos casos com grupo espacial $P3m1$), monoclínica (na maioria dos casos com grupo espacial $C2/m$) e da fase cúbica (na maioria dos casos com grupo espacial $Ia3$), respectivamente [46]. Y_2O_3 apresenta estrutura cristalina do tipo-C, denominada *bixbyite*, onde cada Y^{3+} está rodeado por seis íons óxi localizados nos vértices de um cubo, estando dois deles vazios, em um mesmo plano ou em planos opostos, formando em ambos os casos uma diagonal, resultando em dois sítios de simetria, um com centro de inversão, S_6 , e outro sem centro de inversão, C_2 , de acordo com as Figuras 11 e 12 [47].

Figura 11. Sítios de diferentes simetrias do íon de terra rara trivalente (M^{3+}) em uma estrutura cúbica de corpo centrado, tipo-C, de fórmula M_2O_3 .



FONTE: Elaborado pelo autor.

Figura 12. Representação da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado da fase Y_2O_3 sem (a) e com os poliedros (b).



FONTE: Elaborado pelo autor.

Quando um íon TR^{3+} é adicionado como dopante na estrutura do óxido de ítrio, ele tende a substituir o íon ítrio ocupando os ambos os sítios. Sendo assim, quando se utiliza uma matriz de óxido de ítrio para produzir luminóforos com emissão no vermelho, os sítios C_2 e S_6 podem ser ocupados pelo íon Eu^{3+} [47,48]. Já para emissão no verde, íons Tb^{3+} também podem ocupar tais sítios [49].

Portanto, a matriz hospedeira, Y_2O_3 , é adequada por apresentar uma boa estabilidade química, térmica e mecânica e baixa energia fônon de rede (na ordem de 400 cm^{-1}), evitando perdas não radiativas [50]. Outra característica importante da matriz em questão são os níveis de energia compatíveis com o nível emissor do íon ativador o que permite uma transferência de energia eficiente [50].

O luminóforo $Y_2O_3:TR(III)$ pode ser obtido por diversos métodos de síntese, sempre buscando a otimização de suas propriedades óticas e estruturais de acordo com a aplicação de interesse. Dentre as diferentes técnicas citadas na literatura, para a preparação de $Y_2O_3:TR(III)$ com alta pureza e normalmente na forma de partículas

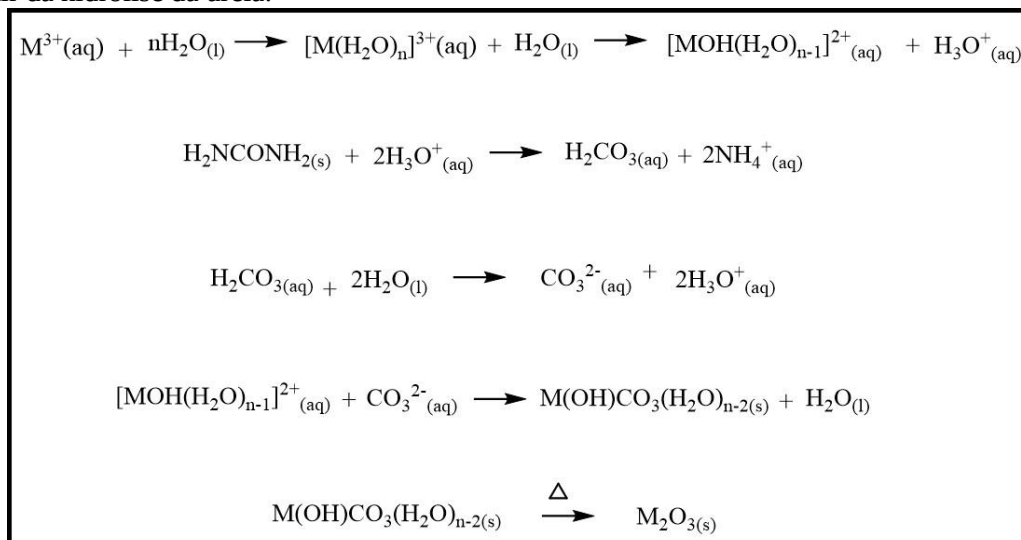
esféricas com alta eficiência de luminescência, destacam-se as reações no estado sólido ^[51], spray pirólise ^[52], co-precipitação ^[53], síntese hidrotérmica ^[54], síntese via precursor citrato (Pechini) ^[55], rota sol-gel ^[56], síntese solvotérmica ^[57], reação química de vapor ^[58], precipitação homogênea ^[59] e método de combustão ^[51]. O presente trabalho envolverá o método de síntese via precipitação homogênea, sendo que outros métodos foram testados e estão citados no Apêndice 1.

1. 7. Precipitação homogênea

Um dos métodos escolhidos neste trabalho, para a obtenção de partículas esféricas monodispersas, foi o método via precipitação homogênea, onde as partículas esféricas são obtidas através de hidrólise forçada ou da liberação lenta de íons a partir da decomposição da ureia. Na precipitação homogênea de compostos inorgânicos, os precursores para a formação de uma fase sólida são, como regra, um ou mais complexos do soluto ^[60].

Considerando os vários métodos de obtenção de partículas, em muitos deles produzir materiais com elevada cristalinidade e homogeneidade em baixas temperaturas é relativamente difícil, pois podem resultar em aglomerados de partículas com larga distribuição de tamanho ^[60,61]. No método de precipitação em meio homogêneo, a supersaturação crítica das espécies que constituem a fase sólida é atingida, logo, a formação de núcleos é um processo extremamente rápido. Assim, após o processo de nucleação estes se desenvolvem, resultando em dispersões com estreita distribuição de tamanho e com homogeneidade de forma ^[62]. A técnica de precipitação em solução homogênea é empregada para preparação de materiais inorgânicos como óxidos hidratados ^[63]. Características tais como, a composição, o tamanho e forma de nanopartículas estão relacionados a um grande número de fatores experimentais, dentre eles, concentração de reagentes, pH, temperatura, e natureza dos ânions presentes no sistema reacional ^[64]. A seguir têm-se as reações referentes à síntese de precipitação em meio homogêneo envolvendo a formação de hidroxicarbonatos como precursor intermediário a partir da hidrólise da ureia, Figura 13.

Figura 13. Equações químicas que representam as reações referentes à síntese de precipitação em meio homogêneo envolvendo a formação de hidroxicarbonatos como precursor intermediário a partir da hidrólise da ureia.



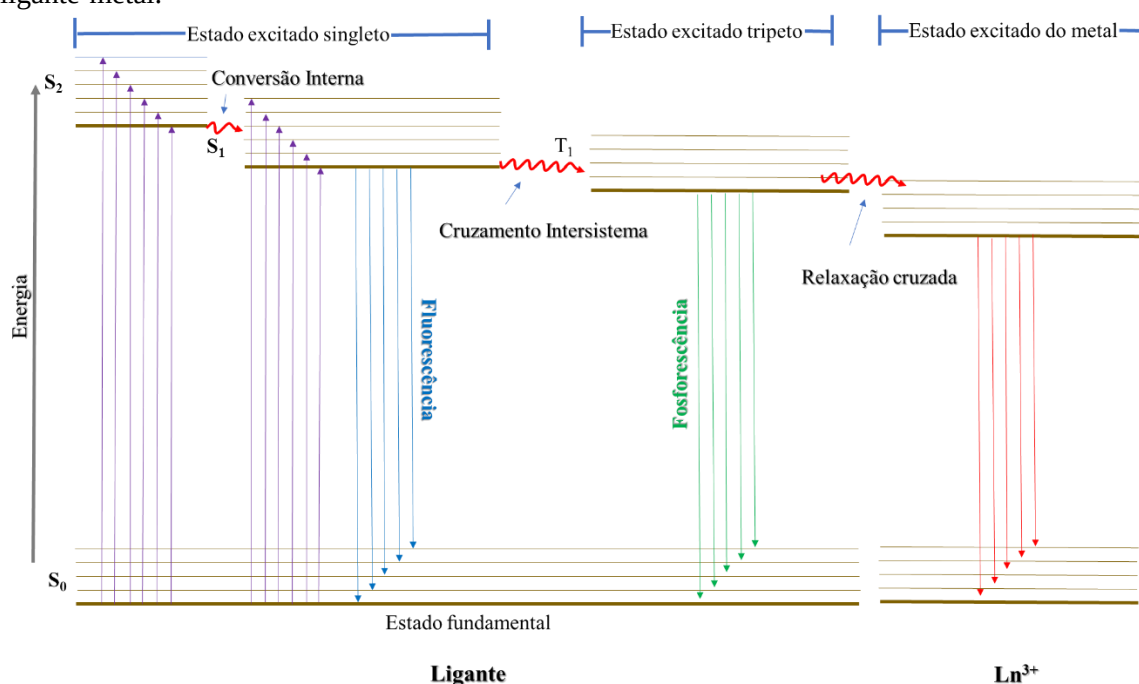
FONTE: Elaborado pelo autor.

Portanto, a síntese via precipitação homogênea por hidrólise da ureia tem sido citada como um dos métodos mais viáveis para produção de materiais em escala nanométrica, principalmente partículas de óxido de terras raras. É um método relativamente simples, reprodutível e economicamente viável. No entanto, as condições de preparo de nanopartículas por hidrólise com ureia não são completamente compreendidas, e o estabelecimento de parâmetros ditos ótimos para a obtenção de nanopartículas com morfologia desejada e estreita distribuição de tamanho não é trivial.

1. 8. Compostos de coordenação de terras raras

Como já discutido na seção 1.2 Terras raras, devido as transições intraconfiguracionais $f-f$ serem proibidas pela regra de Laporte, e muitas vezes, também pela regra de multiplicidade de *spin*, a absortividade molar dos TR(III) é relativamente baixa, em relação aos íons livres, portanto, para contornar tal problema muitas vezes é possível utilizar-se ligantes orgânicos com altos coeficientes de absorção ^[65]. Tais espécies ao se complexarem com o íon terra rara de interesse, promovem uma transferência eficiente de energia, num processo chamado de relaxação cruzada, ou mais comumente, efeito antena ^[66,67]. Tal processo de transferência pode ser melhor entendido, utilizando o diagrama da Figura 14.

Figura 14. Diagrama de Jablonski, indicando níveis de energia e a respectiva transferência entre ligante-metal.



FONTE: Adaptado de ^[68].

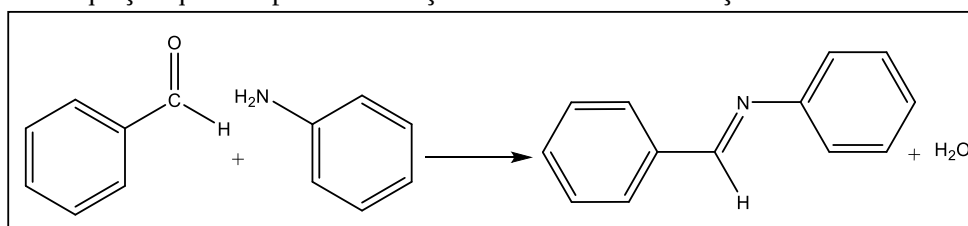
É possível observar através do diagrama de Jablonski, que quando íons TR(III) estão inseridos em determinados complexos, é possível a transferência de energia entre o estado excitado triplete destas moléculas com o estado excitado do metal, ocorrendo assim a emissão através do centro luminescente ^[67]. Desta forma, vários grupos buscam sintetizar diferentes complexos contendo os íons lantanídeos, utilizando diferentes tipos de ligantes, das mais variadas classes de compostos orgânicos, tais como as bases de

Schiff ^[69] e as β -dicetonas ^[70,71,72], que foram utilizadas no presente trabalho, assim como outros ligantes, tais como, as bipyridinas ^[73] e os benzenotricarboxilatos ^[74]. É possível verificar que esses ligantes têm um ponto em comum, todos possuem átomos considerados bases duras, disponíveis para a coordenação dos íons terras raras, já que pela teoria de Pearson, os lantanídeos são classificados como ácidos duros, ou seja, átomos poucos polarizáveis, e por isso coordenam-se, preferencialmente, com essas bases, especialmente contendo átomos de oxigênio ou nitrogênio como doadores, que é o caso dos ligantes citados acima ^[10,20].

1. 9. Ligantes do tipo base de Schiff

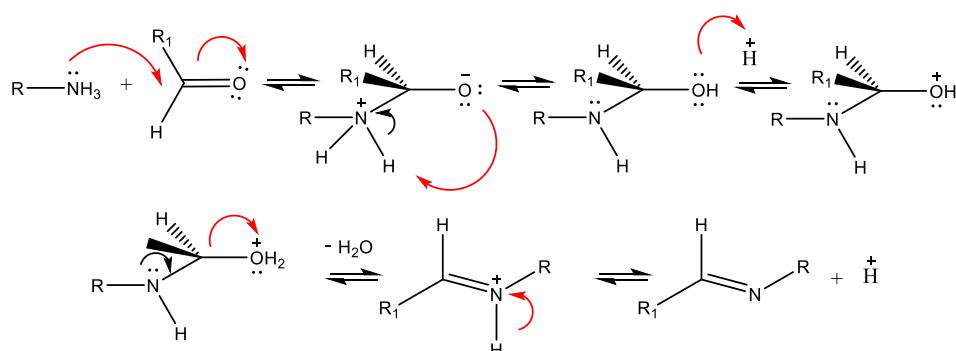
As bases de Schiff são uma alternativa interessante e bastante utilizada na obtenção de complexos de terras raras, pois, átomos de nitrogênio, provenientes de um grupo imina, assim como oxigênio, dos aldeídos precursores, permitem a estabilização de uma diversidade de íons metálicos, com diferentes estados de oxidação, principalmente, ácidos duros ^[75]. Tais ligantes são chamados de Bases de Schiff, por terem sido estudados e descritos por Hugo Schiff em 1864, o que hoje consiste em uma classe de ligantes que apresentam pelo menos um grupo imina ou azometano ($-RC=N-$), formados por uma reação de condensação entre um aldeído e uma amina (Figura 15), cujo mecanismo reacional é do tipo adição nucleofílica, de acordo com a Figura 16 ^[75].

Figura 15. Equação química para uma reação de iminofuncionalização.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Figura 16. Proposta de mecanismo de formação de iminas, grupo característicos dos ligantes denominados Base de Schiff.



FONTE: Adaptado de [77].

Através da Figura 16 é possível observar uma proposta de mecanismo para a reação de iminofuncionalização, onde se tem um ataque nucleofílico do átomo de nitrogênio proveniente de uma amina, no carbono do grupo carbonila, do aldeído. A reação de iminofuncionalização é rápida no intervalo de pH entre 4 e 6, sendo que para valores menores que 4, a reação não é favorecida, já que o nitrogênio se encontra protonado [77,78].

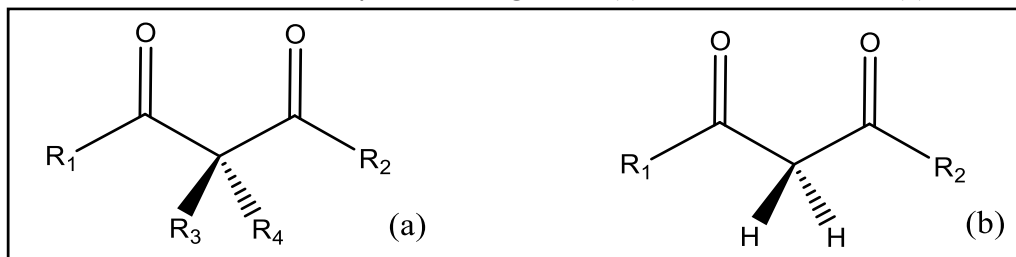
As bases de Schiff, apresentam outras características importantes, tais como, rotas sintéticas relativamente simples, propriedades estéricas e eletrônicas que podem ser adequadas ao sistema de interesse, além de ligantes com grande diversidade estrutural e de fácil modificação [79]. O ligante Salen é uma classe especial dos compostos em questão, obtidos através de reações de iminofuncionalização, onde o salicilaldeído (ou seus derivados) é utilizado como reagente precursor. Tais ligantes apresentam excelentes vantagens, como baixo custo, quando comparados a outros ligantes utilizados com o mesmo intuito, e absorvidade molar interessante, no quesito, preparo de materiais luminescentes [80].

Devido às propriedades já discutidas, como suas altas absorvidades molares e estabilidade térmica, os ligantes em questão se destacam na preparação de complexos híbridos, o que é de suma importância para o presente trabalho [80]. Assim justificam-se a grande gama de aplicações tecnológicas, médicas e biológicas para tais sistemas, como por exemplo, sensores químicos, biomateriais, catalisadores, aplicações cromatográficas, lasers, guias de onda, materiais compósitos, OLEDs e marcadores biológicos [79].

1. 10. Ligantes do tipo β -dicetonas

Outra classe de compostos de suma importância na obtenção de complexos luminescentes, são as β -dicetonas (1,3-dicetonas), compostos orgânicos que apresentam em sua estrutura, dois grupos carbonilas separados por um átomo de carbono- α , conforme a estrutura abaixo ^[81].

Figura 17. Fórmula estrutural das β -dicetonas, genérica(a) e as mais conhecidas(b).

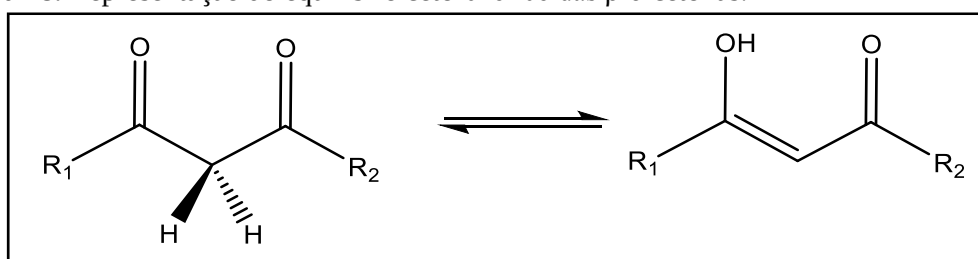


FONTE: Elaborado pelo autor.

Quando os grupos substituintes R_1 e R_2 , Figura 17(b), forem grupos metila (CH_3), tem-se a β -dicetona mais simples conhecida, denominada acetilcetona (Hacac), sendo que todas as outras β -dicetonas podem ser consideradas como derivadas da mesma. Desta forma, podem-se citar algumas mais conhecidas e utilizadas nos trabalhos de obtenção de materiais com propriedades óticas, tais como, hexafluoroacetilacetona (Hhfac), dibenzoilmetano (Hdbm), benzoilacetona (Hbzac) e dipivaloilmetano (Hdpm) ^[81,82].

As β -dicetonas tem uma característica peculiar que pode ser observada, principalmente nos espectros de FTIR, chamado de equilíbrio ceto-enólico, Figura 18, o que leva a uma certa estabilização do sistema ^[83].

Figura 18. Representação do equilíbrio ceto-enólico das β -dicetonas.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Os ligantes β -dicetonas apresentam alta eficiência na transferência de energia ligante-íon TR(III), além da considerável facilidade e estabilidade na formação de

complexos, com metais considerados ácidos duros, devido a classificação da teoria de Person. Tais ligantes também reduzem os processos não radiativos que possam provocar a supressão de luminescência ^[81,82].

A classe dos compostos em questão apresenta importantes características, voltadas à obtenção de dispositivos óticos, como por exemplo, a alta absortividade molar e nível de energia do estado excitado tripleto adequado para transferência de energia efetiva, com os níveis excitados de grande parte dos íons TR(III) utilizados como centro emissores. Diversos trabalhos foram desenvolvidos utilizando alguns desses compostos, tais como, Hacac e Hdbm, que se mostraram ligantes eficientes na transferência de energia para os íons ativadores ^[82].

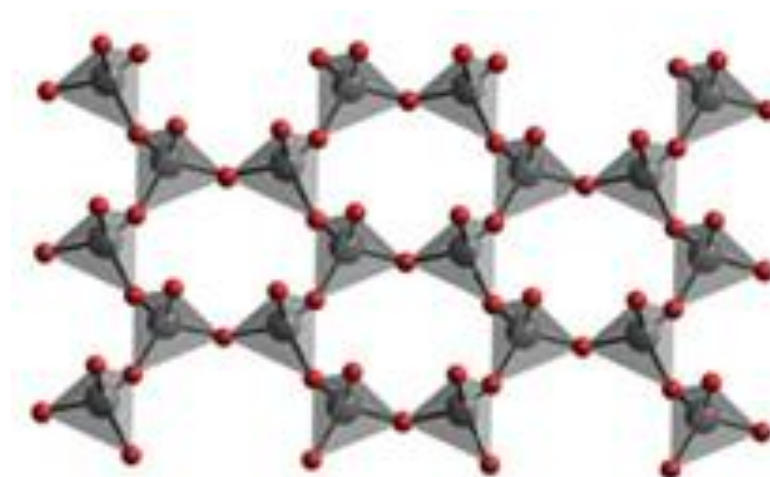
1. 11. Sílica

Aproximadamente 27% da massa do planeta é constituída por átomos de silício, consequentemente o mesmo é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre. Normalmente o silício é encontrado na natureza na forma de rochas de silicato, tais como argilas, ágatas, ametistas, opalas ou na forma de sílica (SiO_2), que constitui a areia, sendo que em todas os casos os átomos de silício estão ligados a átomos de oxigênio e nunca como elemento livre ^[84,85].

A sílica gel é um polímero inorgânico que dificilmente sofre reação e que possui diversas aplicações tecnológicas e industriais, por ser termicamente, mecanicamente e quimicamente estável ^[86]. Esse polímero apresenta-se em unidades de SiO_4 com geometria tetraédrica unida por grupos siloxanos (formados por ligações químicas covalentes entre o átomo de silício e os átomos de oxigênio, Si-O-Si), contendo ainda grupos silanóis terminais (grupos caracterizados por ligações químicas covalentes entre o átomo de silício de superfície e o átomo oxigênio da hidroxila, Si-OH ou HO-Si-OH) ^[87]. Esse polímero apresenta características importantes como, por exemplo, é inerte, resistente, não cristalino e não-tóxico.

Na Figura 19 é possível observar representações da distribuição dos tetraedros de SiO_4 em uma rede polimérica e os principais grupos formados pela ligação covalente silício-oxigênio.

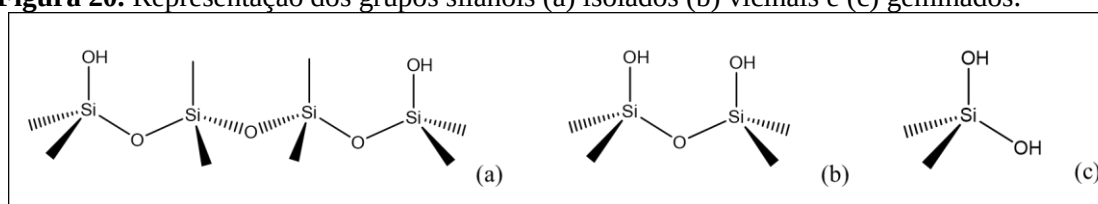
Figura 19. Representação da unidade tetraédrica formadora da sílica gel.



FONTE: Reproduzido de [88].

Os grupos silanóis, presentes na superfície do polímero inorgânico, apresentam caráter de ácido de Brønsted. Desta forma, a reatividade química da superfície da sílica é determinada principalmente por esses grupos hidroxilas, que podem ser denominados como vicinais, isolados ou geminais, de acordo com sua conformação (Figura 20). Devido à presença desses grupos na superfície é que a sílica apresenta caráter polar e de alta adsorção [89,90]. Normalmente, os grupos silanóis presentes na sílica gel podem ser facilmente removidos por troca iônica ou hidrossililação, promovendo consequentemente uma interação entre o silício e moléculas ou íons de interesse [89,90].

Figura 20. Representação dos grupos silanóis (a) isolados (b) vicinais e (c) geminados.



FONTE: Adaptado de [90].

Nos últimos anos a sílica gel, quimicamente modificada, vem sendo bastante utilizada devido à possibilidade de ancoramento de moléculas orgânicas na sua superfície, através de acoplamento covalente. A sílica com superfície modificada tem sido amplamente sintetizada e estudada, estendendo assim as suas funcionalidades e aplicações, como exemplo, em marcadores biológicos, onde as mesmas agem como

âncoras para ensaios marcados, permitindo que reagentes específicos se liguem a macromoléculas de interesse ^[91,92].

Uma das formas de modificação química da superfície de um polímero inorgânico (SiO_2) é por meio de reações de sililação, ou seja, com o uso de agentes de acoplamento silano. A sílica gel pode sofrer uma reação de sililação, que consiste no deslocamento de um hidrogênio ativo, usualmente em um grupo hidroxila, por um grupo organosilil ^[79,93]. Essa reação é muito utilizada num processo chamado de organofuncionalização, onde um alcoxissilano é quimicamente ligado à superfície da partícula de sílica, consequentemente esses grupamentos podem servir como sítios ativos na superfície da sílica gel, e essas moléculas podem conferir novas propriedades e capacidades de interação entre a superfície organofuncionalizada ^[79,93].

A representação química de um agente sililante é dada por $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-X}$, onde R representa um radical alquila e X um grupo funcional de interesse, que pode ser do tipo Cl, SH, NCO, $\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, e para o trabalho em questão é utilizado o grupo NH_2 ^[79].

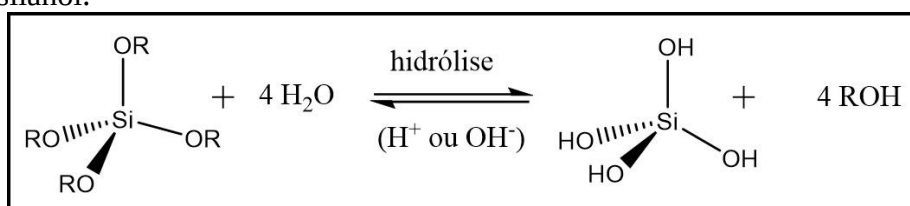
1. 12. Processo sol-gel

Sol-gel é o nome do processo que envolve a hidrólise e condensação de alcóxidos metálicos e sais inorgânicos e é considerado uma importante rota de síntese de materiais, como por exemplo, de híbridos ^[77,84]. Além disso, viabiliza a obtenção de materiais com elevada pureza e homogeneidade, grande área superficial e porosidade controlada ^[94,95].

O processo sol-gel é caracterizado por uma transição de um sistema sol, que é entendido como uma suspensão coloidal de partículas sólidas de dimensão de 1 a 100 nm, dispersa em um líquido, para um sistema gel, onde gel é definido como sendo um sistema formado por partículas coloidais com estruturas poliméricas, que apresentam uma fase líquida imobilizada nos seus interstícios. É importante lembrar que o sol é formado na etapa de hidrólise e o gel na etapa de policondensação ^[77,84,93].

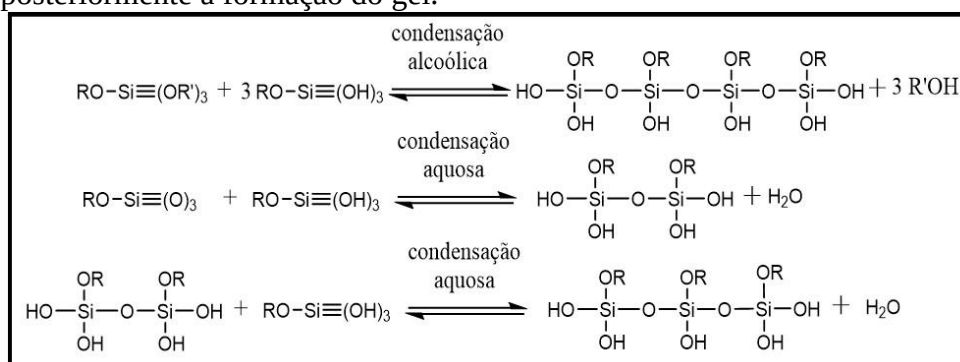
Nas Figuras 21 e 22 têm-se equações químicas que representam reações químicas características das duas etapas do processo sol-gel.

Figura 21. Reação de hidrólise de um grupo alcóxido com formação de grupos reativos do tipo silanol.



FONTE: Reproduzido de [84].

Figura 22. Reação de condensação do grupo silanol que leva inicialmente à formação de sol e, posteriormente à formação do gel.

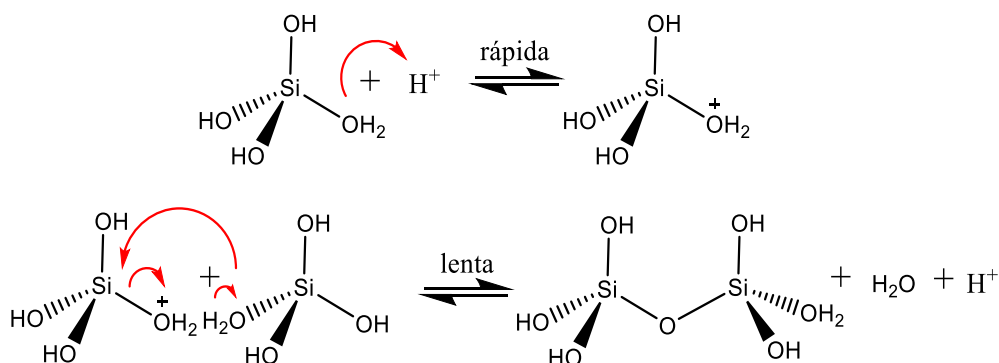


FONTE: Reproduzido de [84].

A equação química, que poder ser verificada na Figura 21, exemplifica uma reação de hidrólise que ocorre na primeira etapa de um processo sol-gel. A síntese via método sol-gel é caracterizada pela utilização de silicatos, principalmente silicatos de sódio e alcóxidos metálicos, sendo que a hidrólise de alcóxidos é mais versátil pelo fato de ocorrer apenas com a adição de água. Porém, muitas vezes é necessário utilizar certa quantidade de álcool na síntese de sílica via processo sol-gel, além de água, para que haja uma solubilidade do reagente alcóxido na solução, sendo que o álcool também pode participar de reações de esterificação e alcoolizes, que também ocorrem simultaneamente [93]. Dentre os precursores organoalcóxissilanos que possuem fórmula genérica $\text{Si}(\text{OR})_4$, onde R é um radical orgânico (normalmente grupos metilas ou etilas) os mais utilizados são o tetrametoxissilano (TMOS) e o tetraetilossilicato (TEOS) [77,84].

A reação de hidrólise também pode ser influenciada pelo uso de catalisadores, tanto de caráter ácido ou básico, que participam do mecanismo de reação acelerando a esta etapa. O uso de catalisador básico foi proposto e estudado por Stöber *et al* em 1968 [91], cujos resultados apresentaram partículas de sílica altamente esféricas, monodispersas e com superfícies lisas [91]. É importante salientar que em ambos os casos de sínteses

Figura 24. Proposta de mecanismo para a reação de condensação aquosa em um processo sol-gel catalisado por uma espécie ácida.

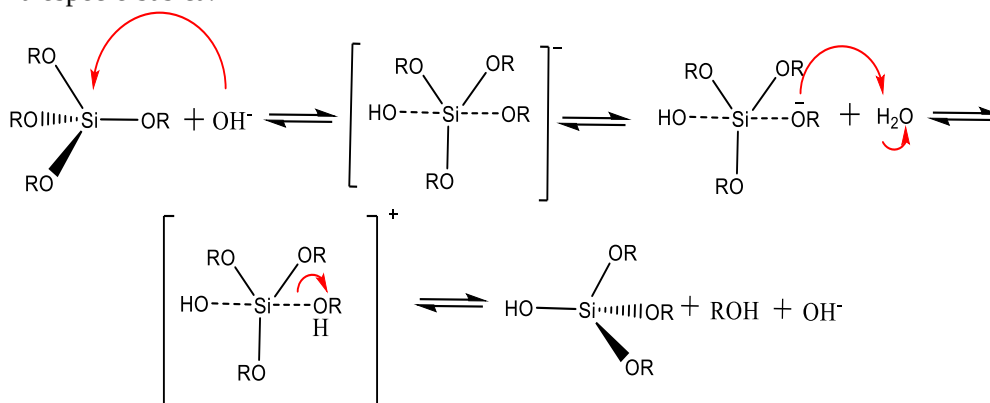


FONTE: Reproduzido de [84].

Na segunda etapa tem-se a protonação de uma hidroxila de um grupo silanol, formando conseqüentemente um intermediário catiônico. Após a protonação do grupo OH, o átomo de silício fica mais suscetível a um ataque nucleofílico, que ocorre por intermédio de um átomo de oxigênio presente em um grupo silanol de outro monômero de sílica, formando assim o grupo siloxano.

Já as Figuras 25 e 26 mostram uma proposta de mecanismo para as reações envolvidas em um processo sol-gel utilizando-se um catalisador básico.

Figura 25. Proposta de mecanismo para a reação de hidrólise em um processo sol-gel catalisado por uma espécie básica.

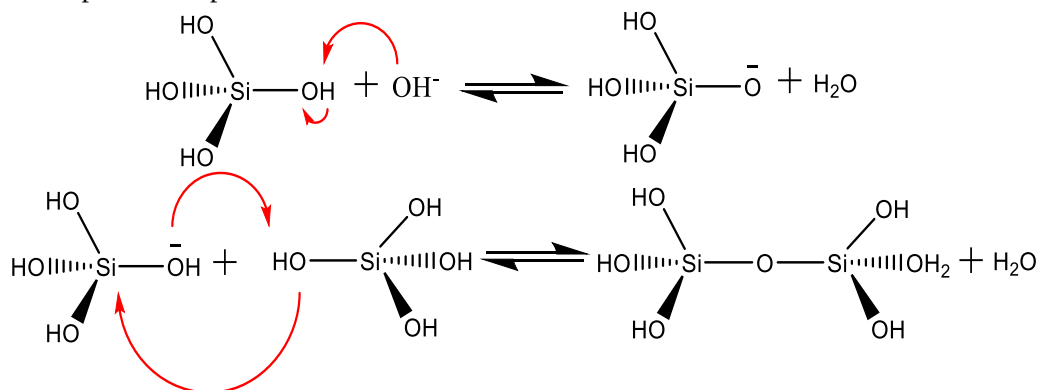


FONTE: Reproduzido de [84].

A primeira etapa da reação de hidrólise, catalisada por uma espécie básica, é caracterizada pelo ataque nucleofílico de um íon hidroxila ao átomo central de silício. Após a formação de um intermediário aniônico, o átomo de oxigênio, com densidade de

carga negativa de um grupo OR, ataca nucleofilicamente uma molécula de água formando o produto de interesse.

Figura 26. Proposta de mecanismo para a reação de condensação aquosa em um processo sol-gel catalisado por uma espécie básica.



FONTE: Reproduzido de ^[84].

A segunda etapa também é caracterizada por reações de policondensação. Nessa etapa tem-se um ataque nucleofílico de um íon hidroxila a um átomo de hidrogênio ácido de um grupo silanol formando, conseqüentemente, um intermediário aniônico. Após a etapa rápida do mecanismo, o átomo de silício fica mais suscetível a um ataque nucleofílico, que ocorre por intermédio de um átomo do oxigênio presente em um grupo silanol de outro monômero de sílica, formando assim o grupo siloxano.

O processo sol-gel é influenciado por diversas variáveis, como: pH, tempo e temperatura de reação, razão molar H_2O/Si , concentração de reagentes, natureza e concentração do catalisador e tempo e temperatura de envelhecimento e secagem, sendo o pH da solução um dos fatores mais importante no aumento ou diminuição das taxas de hidrólise e condensação ^[77,84,93].

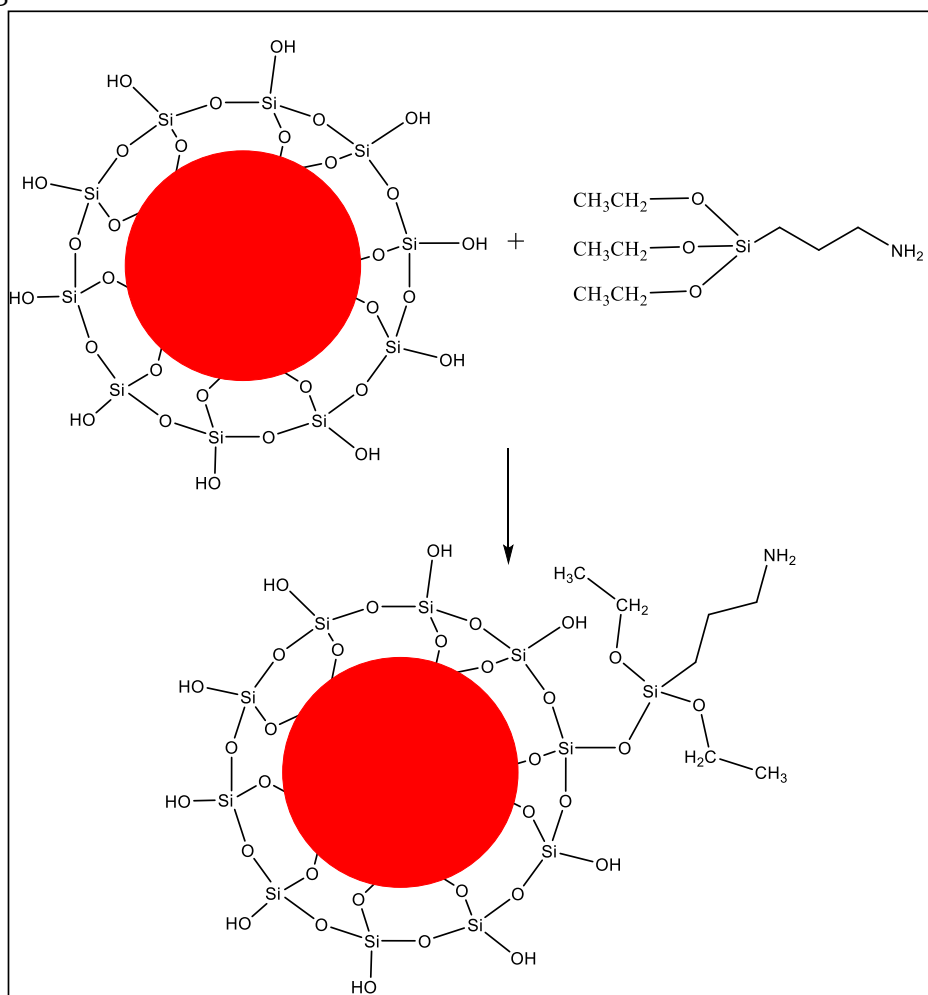
1. 13. Organofuncionalização

A obtenção de híbridos desempenha um papel de suma importância na elaboração de muitos materiais para uma diversidade de aplicações. Como já mencionado, as principais moléculas orgânicas, utilizadas na modificação de superfície da sílica gel para a obtenção de híbridos, são agentes de acoplamento de silano, chamados organossilanos que promovem reações de sililação, reagindo com os grupos silanóis presentes na

superfície das partículas de sílica [97]. Existem vários tipos de organossilanos com estruturas semelhantes, mas que possuem grupos reativos funcionais específicos.

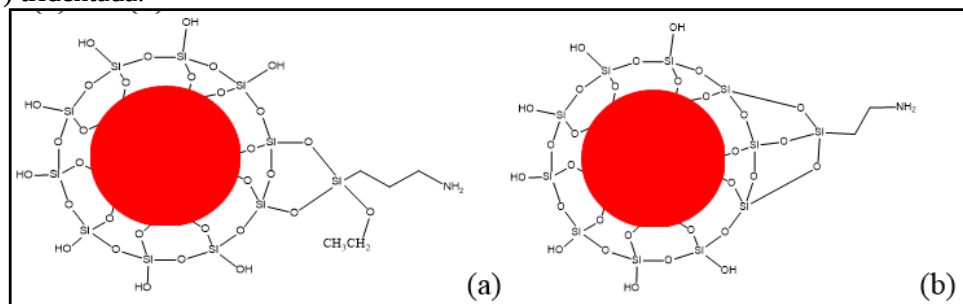
A reação de acoplamento silano é caracterizada pela formação de ligações covalentes efetivas entre grupos químicos de interesse. Esta ancoragem pode ocorrer de três formas: monodentada, bidentada ou tridentada. Porém, as formas mono e bidentada são as mais comuns de acontecer. As Figuras 27 e 28 representam um esquema de ancoragem de um reagente de acoplamento silano através das formas mono, bi e tridentada [98,99,100].

Figura 27. Representação de uma reação de um reagente organossilano (no caso específico o reagente APTS) com uma partícula recoberta com sílica na forma de ancoragem monodentada.



FONTE: Adaptado de [90].

Figura 28. Representação dos produtos de uma reação de um reagente organossilano (no caso específico o reagente APTS) com uma partícula recoberta com sílica na forma de ancoragem (a) bi e (b) tridentada.



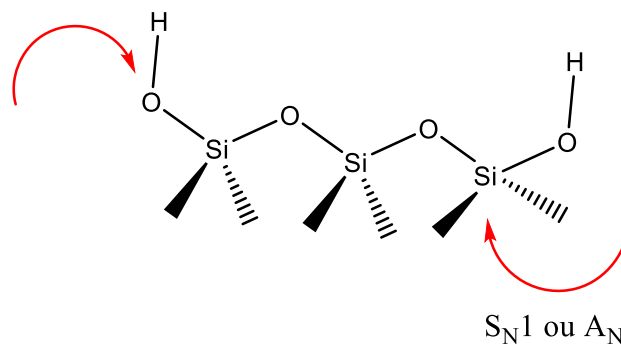
FONTE: Adaptado de ^[90].

As reações acima são extremamente dependentes da reatividade da superfície da sílica gel, e consequentemente essa reatividade é fortemente relacionada com a natureza, a distribuição, a concentração e acessibilidade dos grupos silanóis presentes na superfície da sílica polimérica ^[101]. Desta forma, é possível entender que a natureza ácida dos grupos silanóis é responsável pela gama de funcionalidade da superfície da sílica gel, já que esses grupos oferecem sítios ácido-base de Brønsted como centros de adsorção de moléculas capazes de interagir por ligações de hidrogênio ou por interações doador-aceptor ^[100,102,103].

As reações químicas na superfície da sílica são caracterizadas por mecanismos de substituição e adição eletrofílicas ou nucleofílicas, conforme exemplifica na Figura 29 ^[104,105].

Figura 29. Exemplificação dos tipos de mecanismos propostos para as reações que podem ocorrer na superfície da sílica gel. Substituição eletrofílica (S_E1), substituição nucleofílica (S_N1), adição eletrofílica (A_E) e adição nucleofílica (A_N).

S_E1 ou A_E



FONTE: Adaptado de ^[105].

Reações que ocorrem na superfície da sílica, por mecanismo de substituição nucleofílica (S_N1) ou adição nucleofílica (A_N), ocorrem com um ataque nucleofílico em um átomo de silício de um grupo silanol e substituição de grupos hidroxilas; já o mecanismo de substituição eletrofílica (S_E1) ou adição eletrofílica (A_E) é caracterizado por um ataque eletrofílico no oxigênio do grupo silanol, com deslocamento de prótons [93,96,105].

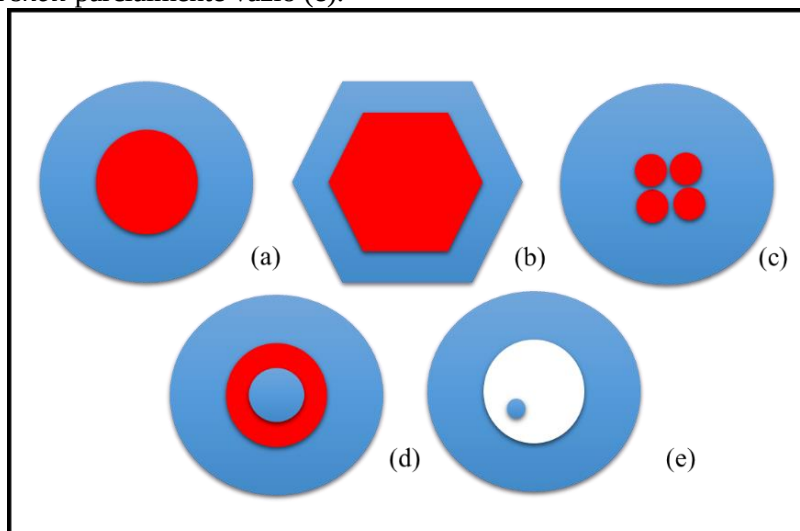
O reagente 3-aminopropiltrietoxissilano (APTS) é um dos agentes sililantes mais usados em reações de acoplamento silano, apresentando em sua estrutura um grupo amina ($-NH_2$) como grupo funcional específico [106]. É importante lembrar que as condições para a modificação da superfície da sílica, utilizando agentes de acoplamento de silano, podem ser através de um sistema aquoso ou não aquoso. A principal razão para o uso de sistema não aquoso é evitar a hidrólise. Por exemplo, a inclusão de moléculas de silanos, tais como APTS, na superfície de sílica, deve ser realizada em meio não aquoso, pois, caso contrário, os grupamentos amina (base) podem sofrer incontroláveis reações de hidrólise e policondensação [97].

1. 14. *Core@shell*

O sistema é dito como do tipo *core@shell* quando uma partícula é composta por dois ou mais componentes em uma estrutura do tipo caroço-casca. Geralmente nestes sistemas a estrutura interna, o *core* (núcleo) é envolvida por uma camada de um componente distinto, chamada de *shell* (casca) [107]. Estes materiais apresentam características tão específicas, que atraem cada vez mais o interesse de pesquisadores devido suas potenciais aplicações, principalmente eletrônicas, magnéticas e óticas nas áreas como química de materiais [108,109,110], farmacêutica [111] e biomédica [112].

Os materiais do tipo *core@shell* apresentam diversas combinações entre compostos diferentes que podem ser da mesma classe, como *core@shell* do tipo inorgânico@inorgânico ou orgânico@orgânico; ou de classes diferentes, como, inorgânico@orgânico, orgânico@inorgânico, metal@polímero [107]. Um material do tipo *core@shell* também pode apresentar não só diferentes composições, assim como diferentes arranjos estruturais, de acordo com a Figura 30.

Figura 30. Representação de partículas do tipo *core@shell* de estrutura esférica (a); hexagonal (b); múltiplos *cores* revestidos por um único *shell* (c); múltiplas camadas concêntricas (d); e *core* móvel em um *shell* parcialmente vazio (e).



FONTE: Adaptado de ^[107].

A composição, a estrutura dos compósitos e a interação das cargas na interface entre o *core* e o *shell*, ou entre os *shells*, influenciam tanto na formação do sistema, quanto nas propriedades finais dos materiais. Desta forma, existem várias rotas de síntese de partículas do tipo *core@shell*, tais como, o método dos precursores poliméricos ^[113], coprecipitação ^[114], solvotermal ^[115] e métodos sol-gel ^[116], onde a última rota será utilizada para preparar o *core@shell* no trabalho em questão.

1. 15. Híbridos

Uma das mais recentes buscas na pesquisa de tecnologias inovadoras, é a utilização de materiais que combinam propriedades distintas daquelas encontradas em materiais convencionais. Através deste interesse, materiais denominados híbridos são sintetizados utilizando uma combinação de pelo menos um componente orgânico e um inorgânico, obtendo-se assim uma interessante alternativa de confecção de materiais multifuncionais ^[117,118].

Muitas vezes é necessário a combinação de compostos orgânicos e inorgânicos para a obtenção de novos materiais com as características almejadas, levando a uma grande demanda na produção de materiais híbridos, principalmente devido duas propriedades mecânicas, óticas e térmicas, características principalmente de sistemas

inorgânicos, assim como processabilidade e flexibilidade característicos de compostos orgânicos ^[119].

A preparação de híbridos pode envolver etapas onde há formação de ligações químicas ou apenas interações físicas, dependente dos sistemas escolhidos. Uma terceira forma é a combinação de processos físicos e transformações químicas para a obtenções de tais materiais. Sendo que um dos principais métodos de síntese aplicados é o processo sol-gel, processo esse descrito no item 1.11. Sol-gel ^[117].

Como já mencionado, híbridos podem ser formados por componentes inorgânicos e orgânicos ligados de forma covalente ou iônico-covalente, um exemplo é o uso de sílica que pode promover ligações químicas com os componentes orgânicos de interesse, caso esse utilizado no presente trabalho ^[119].

Materiais híbridos podem ser facilmente obtidos e modificados, por simples rotas sintéticas, resultando em diversas aplicações tais como no desenvolvimento de sensores químicos ^[120], aplicações óticas, propriedade essa de interesse para o desenvolvimento do trabalho em questão ^[121], além de outros importantes meios, como biomateriais ^[122], catalisadores ^[123], recobrimento de outros materiais ^[124], em cromatografia ^[125], etc.

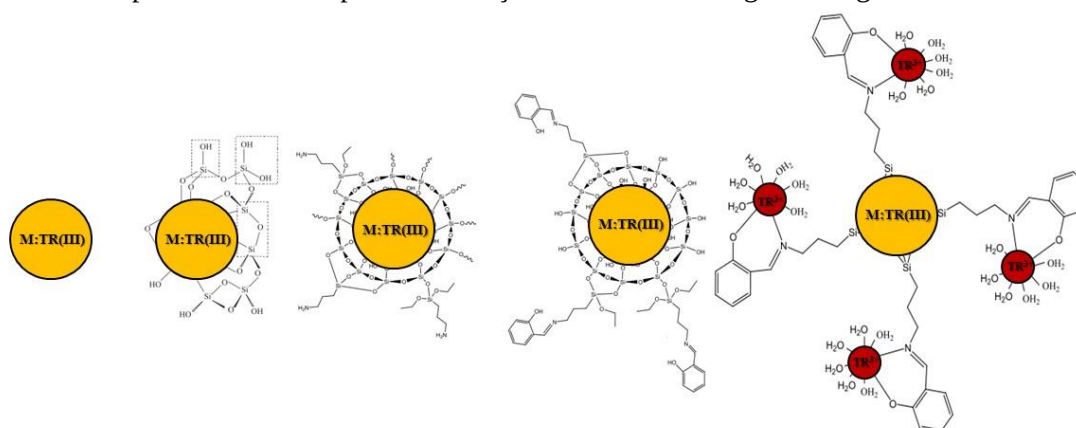
2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi o estudo estrutural e ótico de híbridos constituídos de partículas luminescentes aminofuncionalizadas, com ligantes ancorados a superfície da mesma e coordenados a íons terras raras distintos daqueles presentes em tais partículas, com potencial aplicação em sistemas de imageamento celular. Já os objetivos específicos são:

- Preparação do precursor hidroxicarbonato de ítrio dopado com Eu^{3+} ou Tb^{3+} pelo método de precipitação homogênea e sua posterior calcinação para a produção de partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$;
- Preparação de materiais luminescentes do tipo *core@shell*, onde o *core* é constituído de partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$, obtidas pelo método da precipitação homogênea e o *shell* é formado por sílica gel;
- Aminofuncionalização da superfície deste material do tipo *core@shell*, através de uma reação de acoplamento silano entre a superfície da sílica e APTS;
- Estudo estrutural, morfológico e espectroscópico do *core@shell* preparado, verificando se o método de síntese escolhido para o preparo das partículas luminescentes é viável e se o processo de recobrimento e de aminofuncionalização é efetivo e reprodutivo;
- Preparação e caracterização do material do tipo *core@shell* luminescente $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2$ com um ligante do tipo base de Schiff ancorado à superfície aminofuncionalizada;
- Preparação e caracterização de um híbrido inorgânico-orgânico luminescente com dois centros emissores, com uma estrutura do tipo *core@shell@shell*, onde o *core* é formado por partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e os *shells* por sílica densa e complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{Sal})]$, respectivamente;
- Preparação e caracterização de um segundo híbrido inorgânico-orgânico luminescente com dois centros emissores, com uma estrutura do tipo *core@shell@shell*, onde o *core* é formado por partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ e os *shells* por sílica densa e complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$, respectivamente;

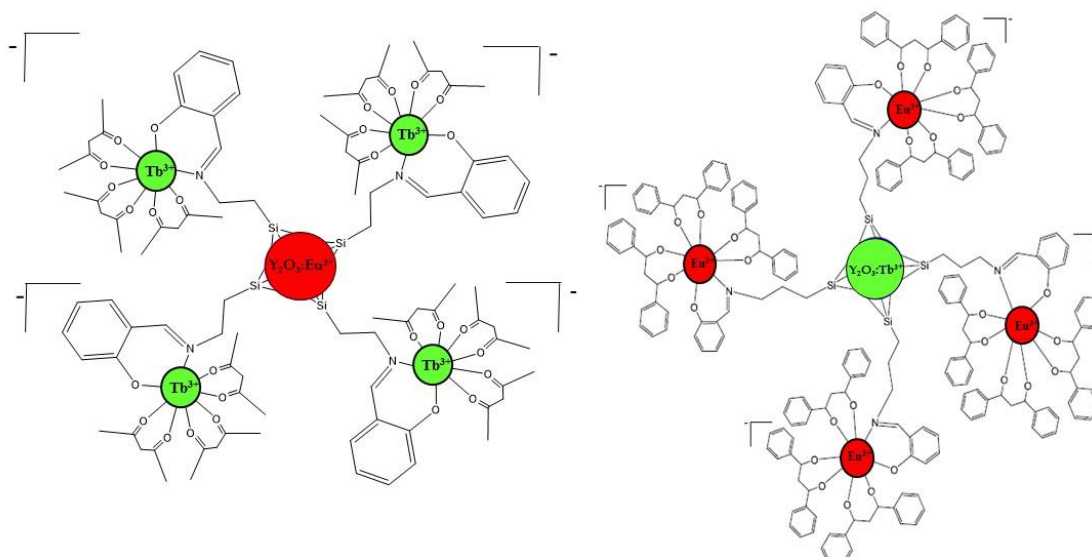
Nas Figuras 31 e 32 têm-se uma simples representação das principais modificações químicas envolvidas a cada etapa descrita nos objetivos acima.

Figura 31. Representação das principais modificações químicas promovidas por cada etapa realizada no presente trabalho para a confecção dos híbridos inorgânico-orgânico.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Figura 32. Representação dos híbridos inorgânico-orgânicos constituídos por dois centros emissores distintos.



FONTE: Elaborado pelo autor.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3. 1. Relação de reagentes e solventes

As amostras de óxido de ítrio dopado com európio (III) ou térbio(III), $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e $Y_2O_3:Tb^{3+}$, respectivamente, foram preparadas pelo método da precipitação homogênea, utilizando os reagentes e solventes listados na Tabela 7, sendo então utilizadas para a preparação das amostras luminescentes do tipo *core@shell* pelo método Stöber, denominadas daqui por diante de $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$ e $Y_2O_3:Tb^{3+}@SiO_2$. Por fim, preparou-se híbridos inorgânico-orgânicos, denominados $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2-[Tb(acac)_3(Sal)]$ e $Y_2O_3:Tb^{3+}@SiO_2-[Eu(dbm)_3(Sal)]$, utilizando-se reagentes também descritos na tabela abaixo.

Tabela 7. Reagentes utilizados em todas as etapas de síntese desenvolvidas neste trabalho.

<i>Reagente</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Fonte</i>	<i>Teor / %</i>	<i>Massa Molecular / g.mol⁻¹</i>
3-aminopropiltrietoxissilano (APTS)	C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si	Sigma-Aldrich	99,0	221,37
Acetilacetona (Hacac)	C ₄ H ₈ O ₂	Sigma-Aldrich	99	100,12
Ácido clorídrico	HCl	Sigma-Aldrich	37,0	36,46
Ácido etilenodiamino tetra-acético	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	Synth	-	292,2
Ácido nítrico	HNO ₃	Sigma-Aldrich	65	63,01
Alaranjado de xilenol	C ₃₁ H ₂₈ N ₂ O ₁₃ SN ₄			760,59
Álcool etílico absoluto	C ₂ H ₅ OH	Synth	99,5	46,07
Carvão ativado	C	Synth	-	12,01
Dibenzoilmetano (Hdbm)	C ₁₅ H ₁₂ O ₂	Sigma-Aldrich	98	224,26
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	Vetec	24-26	35,05
Metóxido de potássio	CH ₃ OK	Sigma-Aldrich	95	225,81
Óxido de európio(III)	Eu ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99,99	351,92
Óxido de ítrio(III)	Y ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99,9	225,81
Óxido de térbio(III)	Tb ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99,9	365,85
Salicilaldeído	C ₇ H ₆ O ₂	Sigma-Aldrich	98	122,12
Tetraetilortosilicato (TEOS)	SiC ₈ H ₂₀ O ₄	Sigma-Aldrich	99,0	208,33
Ureia	CH ₄ N ₂ O	Vetec	-	60,06

FONTE: Elaborado pelo autor.

3. 2. Relação dos equipamentos utilizados

Para a preparação dos luminóforos, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$, das amostras luminescentes do tipo *core@shell*, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2$, e por fim dos híbridos inorgânico-orgânicos, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{Sal})]$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$ utilizou-se os equipamentos e acessórios de acordo com a Tabela 8.

Tabela 8. Equipamentos e acessórios utilizados para a realização de todas as etapas propostas no presente trabalho.

<i>Equipamentos</i>	<i>Utilização</i>	<i>Marca / modelo</i>
Agitador de tubos	Processo de separação e lavagem das partículas sintetizadas.	Phoenix / AP50
Agitador magnético com aquecimento	Preparo das soluções, titulação potenciométrica, síntese sol-gel.	TECNAL / TE-0851
Cuba de ultrassom	Suspensão das partículas.	CRISTÓFOLI / USC071726
Balança analítica	Pesagem dos materiais.	Adventurer™ / AR2140BR
Banho termostatzado	Utilizado no sistema de refluxo.	TECNAL / TE-2005
Centrífuga refrigerada	Processo de separação e lavagem das partículas sintetizadas.	CIENTEC / CT6000R
Dessecador	Secagem das partículas após as sínteses.	GILSON / PIPETMAN Classic
Forno mufla	Calcinação dos precursores para obtenção dos respectivos óxidos	SPlabor / SP1200
Micropipeta	Síntese sol-gel.	GILSON / PIPETMAN Classic
pHmetro	Titulação potenciométrica	HANNA / HI2221
Rotaevaporador	Síntese via precipitação homogênea	Fisatom / 558

FONTE: Elaborado pelo autor.

3. 3. Preparo das amostras

3. 3. 1. Nitratos de terra raras, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$

Como já mencionado, as amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ foram preparadas utilizando o método da precipitação homogênea, partindo-se de soluções aquosas dos nitratos de terras raras de interesse, que foram preparados utilizando-se uma massa previamente pesada, do respectivos óxidos. Tal massa foi dissolvida sob agitação constante em solução de ácido nítrico, HNO_3 1 mol.L⁻¹, em quantidade estequiométrica para a conversão do óxido em nitrato de terra rara, conforme a equação química, representada na Figura 33:

Figura 33. Equação química balanceada para a reação de preparo dos nitratos dos terras raras de interesse.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Após a dissolução, o volume da solução foi evaporado por diversas vezes e seu volume mantido constante com adição de água até que o pH atingisse um valor entre 4,5 e 5,0. As soluções foram então transferidas para balões volumétricos, seus volumes completados com água deionizada e estocadas.

3. 3. 2. Titulação das soluções de nitrato de terras raras

A concentração das soluções dos nitratos dos terras raras foram determinadas através de um procedimento utilizando titulação complexiométrica com o reagente EDTA e o indicador alaranjado de xilenol ^[126]. Preparou-se uma solução de EDTA de 0,0200 mol.L⁻¹ e completou-se uma bureta de 25 mL até o menisco. Em seguida adicionou-se 1,0 mL da solução aproximadamente 0,5 mol.L⁻¹ de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, previamente preparada para um balão volumétrico de 50 mL, completando seu volume. Foram retiradas três alíquotas de 10,0 mL desta solução, as quais foram transferidas para erlenmeyers de 50 mL juntamente com 10 mL de tampão acetato, com pH de aproximadamente 6,0. Foi adicionada uma pequena porção de indicador alaranjado de xilenol e titulou-se com a solução de EDTA 0,0200 mol.L⁻¹.

As soluções de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ foram tituladas utilizando o mesmo procedimento porém a concentração da solução de EDTA foi de $0,0020 \text{ mol.L}^{-1}$.

Segue abaixo a Tabela 9 com os valores obtidos experimentalmente através da titulação complexiométrica.

Tabela 9. Valores de concentrações estimados e reais para as soluções de nitratos dos metais utilizadas nas sínteses de preparo de partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}^{3+}$.

<i>Solução</i>	<i>Concentração estimada / mol.L⁻¹</i>	<i>Concentração real / mol.L⁻¹</i>
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	0,5	0,47
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	0,02	0,016
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$	0,02	0,0196

FONTE: Elaborado pelo autor.

3. 3. 3. Partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Tb}^{3+}$ obtidas via precipitação homogênea

Um volume previamente calculado estequiometricamente das soluções de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ $0,47 \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ $0,016 \text{ mol.L}^{-1}$ ou $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ $0,0196 \text{ mol.L}^{-1}$ preparadas a partir dos respectivos óxidos, foi adicionado a uma solução 1 mol.L^{-1} de ureia, completando-se o volume do balão volumétrico de 1 L. A solução resultante foi transferida para balão de fundo redondo com capacidade de 1 L, onde a concentração final de ureia foi de $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$ e o pH ajustado para aproximadamente 5,0, adicionando-se uma solução 10% de hidróxido de amônio (NH_4OH). O balão de fundo redondo, contendo a solução reacional, foi colocado em evaporador rotatório com banho termostatizado para ser efetuada a termólise, sendo que as condições, mostradas na Tabela 10, tais como tempo, temperatura e rotação do balão foram reproduzidas de trabalho prévio, cujos parâmetros foram determinados para a produção de óxido de gadolínio dopado com Eu^{3+} [127,128]. Após 3 horas, tempo estabelecido para a reação de termólise, o balão foi retirado do evaporador rotatório e deixado em repouso durante no mínimo 12 horas. Após este período, as partículas foram isoladas por repetidas centrifugações intermediadas pela lavagem com água deionizada. Em seguida, o precipitado foi transferido para dessecador contendo sílica gel como secante; após uma secagem prévia, este foi colocado em béquer, monitorando-se a secagem através de pesagens periódicas até massa constante. Em seguida, colocou-se o pó em um cadinho de porcelana e este foi submetido a uma calcinação em dois patamares de temperatura, 750°C durante 4 horas e

800 °C por 2 horas. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C/min e atmosfera de ar estático [127,128]. É importante salientar que para a obtenção das partículas de $Y_2O_3:Tb^{3+}$ a calcinação foi realizada na presença de carvão ativado para evitar a oxidação dos íons Tb^{3+} , e consequentemente, formação de Tb^{4+} .

Nas Tabelas 10 e 11 têm-se as condições utilizadas para a preparação do hidroxicarbonato de terra rara para a posterior obtenção das amostras dopadas.

Tabela 10. Condições de termólise para obtenção das amostras de hidroxicarbonato precursor utilizado na obtenção de óxido de ítrio dopado com európio(III) num volume total de 1 L.

<i>Amostra</i>	<i>[Y(NO₃)₃] / 10⁻³ mol.L⁻¹</i>	<i>[Eu(NO₃)₃] / 10⁻⁵ mol.L⁻¹</i>	<i>Uréia / [Y(NO₃)₃]</i>	<i>pH</i>	<i>Tempo / h</i>	<i>Temp. / °C</i>	<i>Rot. / rpm</i>
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	4,29	8,76	82,5	5,00	3	80	6

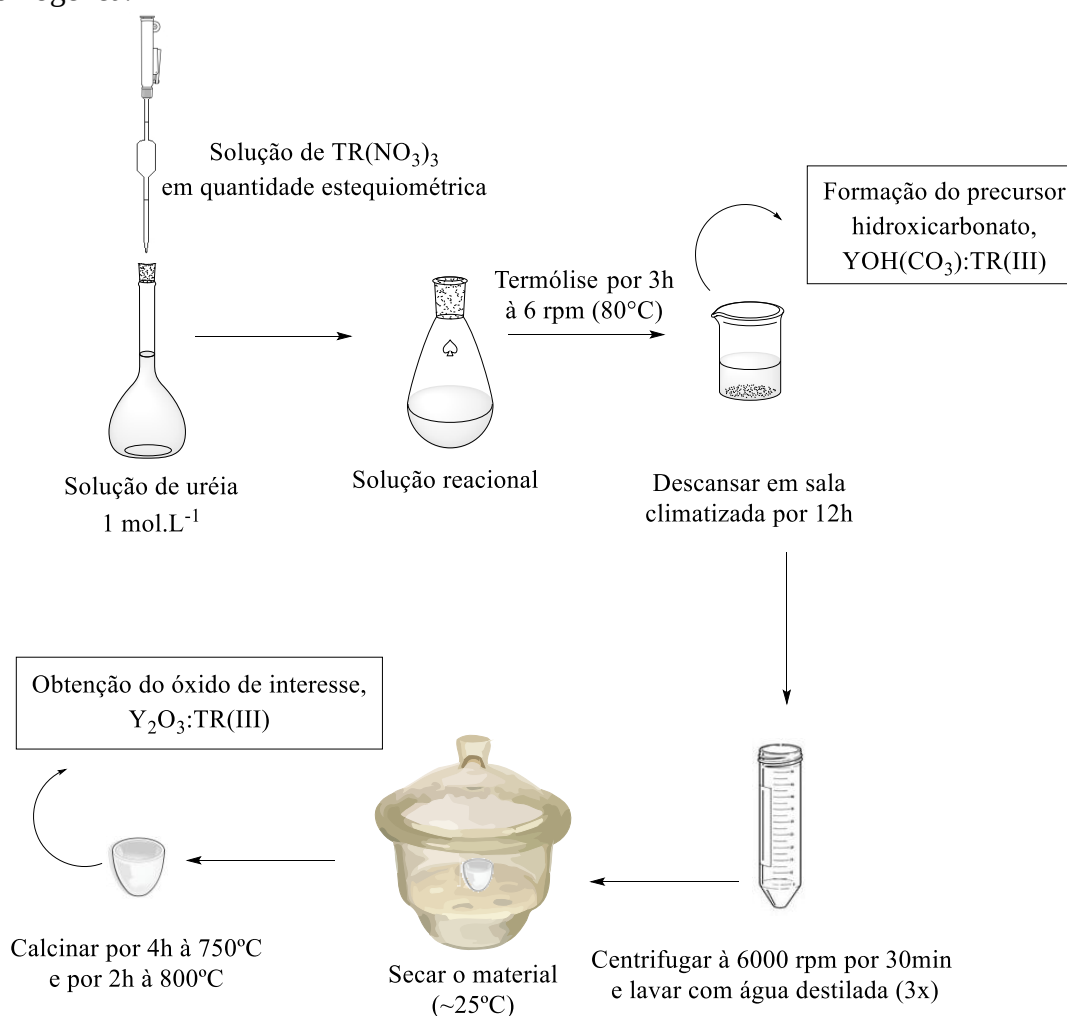
FONTE: Elaborado pelo autor.

Tabela 11. Condições de termólise para obtenção das amostras de hidroxicarbonato precursor utilizado na obtenção de óxido de ítrio dopado com térbio(III) num volume total de 1 L.

<i>Amostra</i>	<i>[Y(NO₃)₃] / 10⁻³ mol.L⁻¹</i>	<i>[Tb(NO₃)₃] / 10⁻⁵ mol.L⁻¹</i>	<i>Uréia / [Y(NO₃)₃]</i>	<i>pH</i>	<i>Tempo / h</i>	<i>Temp. / °C</i>	<i>Rot. / rpm</i>
Y ₂ O ₃ :Tb ³⁺	4,29	8,75	82,5	5,00	3	80	6

FONTE: Elaborado pelo autor.

Figura 34. Esquema de preparação das partículas luminescentes via precipitação homogênea.



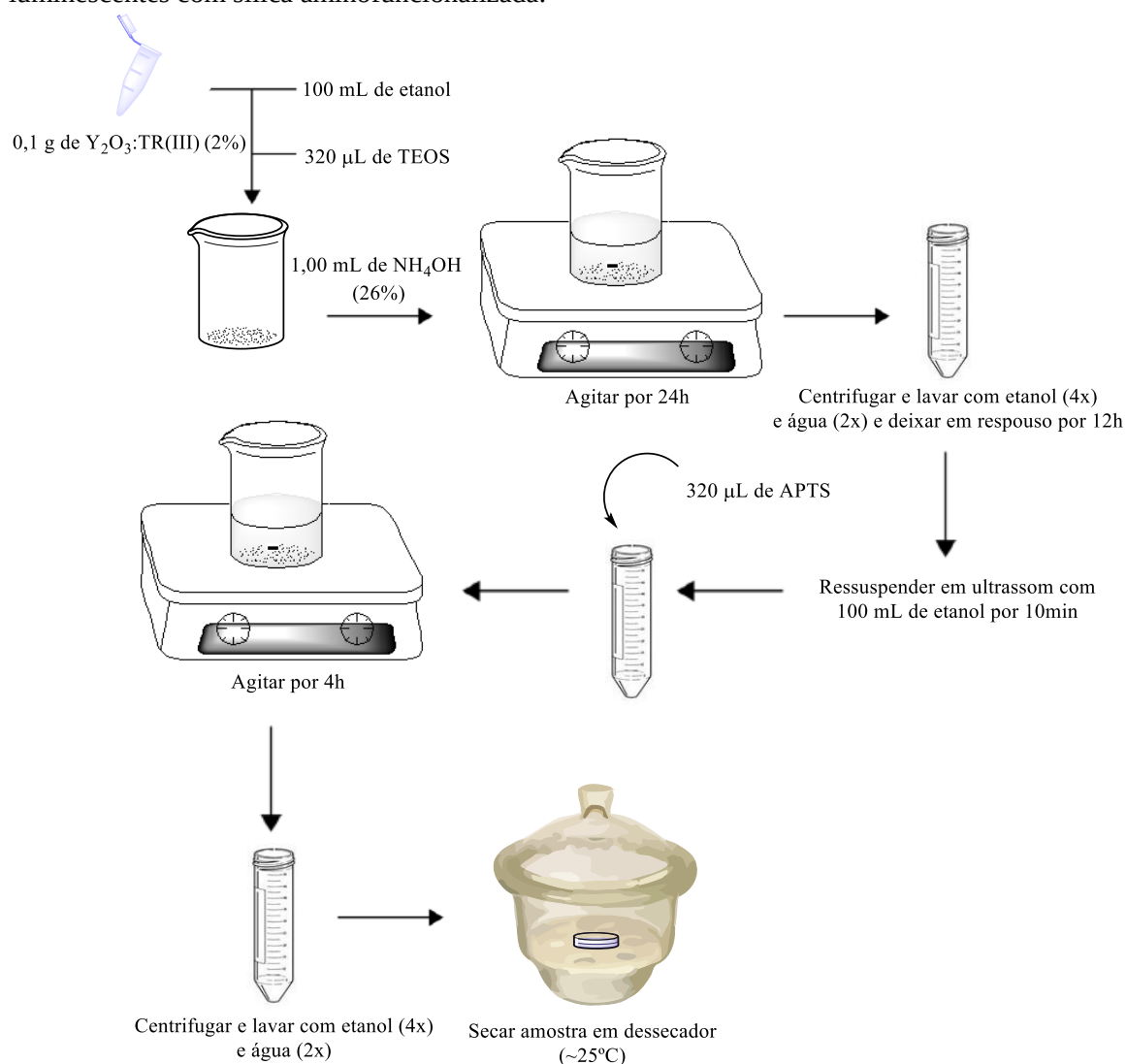
FONTE: Elaborado pelo autor.

A amostra $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, assim como pelas técnicas complementares de EDS e SAED, além das técnicas de difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, Raman e Fotoluminescência. Já a amostra de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ foi caracterizada até o momento por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectroscopia de fotoluminescência, devido ao curto espaço de tempo e a alta demanda pelo uso dos equipamentos, porém a complementação das técnicas será realizada futuramente. Deve-se ressaltar que devido ao fato da matriz escolhida formar solução sólida com os íons dopantes independente da sua natureza, os resultados relativos à amostra $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ serão utilizados como referenciais para o sistema dopado com Tb^{3+} , o que garante aplicação dos mesmos protocolos estabelecidos para o primeiro na formação dos sistemas *core@shell* e híbridos.

3. 3. 4. Síntese do material luminescente do tipo *core@shell*, onde o *core* é formado por partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ou $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ e o *shell* por sílica aminofuncionalizada

A síntese de partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$, recobertas com sílica densa, foi realizada por um procedimento adaptado da literatura ^[129,130], de acordo com a Figura 35. No processo em questão, o recobrimento com sílica polimérica foi realizado à temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$).

Figura 35. Esquema representativo do procedimento de recobrimento das partículas luminescentes com sílica aminofuncionalizada.



FONTE: Elaborado pelo autor.

É importante salientar que as partículas luminescentes aminofuncionalizadas foram preparadas utilizando o método Stöber modificado. Desta forma, em um béquer de 250 mL, 0,1 g de óxido de ítrio dopado com európio(III) (ou óxido de ítrio dopado com térbio(III)), preparado previamente pelo método da precipitação homogênea, foi suspenso em 100 mL de etanol. Foram sequencialmente adicionados 320 μ L de TEOS e 1,00 mL de uma solução de hidróxido de amônio concentrado (26%), sob agitação vigorosa por 24 horas. Após agitação, a suspensão foi deixada em repouso durante 12 horas, e então centrifugada por 30 minutos a 6000 rpm e intermediada por lavagens com etanol. Após toda a etapa de lavagem, o material foi ressuspenso em 100 mL etanol e foram adicionados 320 μ L de APTS com o objetivo de aminofuncionalizar a superfície da sílica; a suspensão também foi agitada por 4 horas e repetiu-se o mesmo processo de lavagem. O produto foi colocado em um dessecador para secar em temperatura de aproximadamente 25°C. A amostra $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ foi caracterizada por técnicas de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, assim como EDS e SAED, e por técnicas como difração de raios X, FTIR, Raman e fotoluminescência. Já a amostra de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2$ foi caracterizada por espectroscopia de FTIR e de fotoluminescência, devido ao tempo e a alta demanda pelo uso dos equipamentos, porém, a mesma será caracterizada pelas técnicas em questão futuramente.

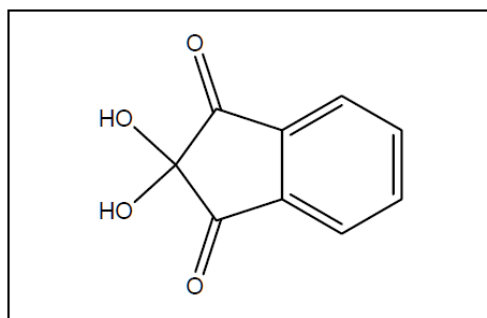
3.3.5. Quantificação dos grupamentos amino na superfície de partículas do tipo *core@shell* luminescentes $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$.

É importante salientar que a quantificação dos grupamentos amino foi realizada para a amostra de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$, e os valores obtidos foram considerados para ambas as amostras, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2$, já que através de outras análises notou-se que os procedimentos de sínteses são bastante reprodutíveis e que não há consideráveis diferenças no tamanho do raio iônico entre Eu^{3+} e Tb^{3+} . Essa consideração foi tomada devido a necessidade de otimizar o tempo para o término do texto final, posteriormente as quantificações serão realizadas para todas as amostras e os valores serão ajustados, caso haja necessidade.

- **Identificação e quantificação dos grupamentos amino utilizando o reagente ninidrina**

Ninidrina (2,2-dihidroxi-1,3-indanodiona, Figura 36) é um composto heterocíclico utilizado em determinações quali e quantitativa de amins primárias, geralmente, em laboratórios de análises bioquímicas, na identificação de grupos amino livres, principalmente em aminoácidos ^[131]. O teste com ninidrina é caracterizado por uma mudança de cor da solução, já que há formação do composto de Ruhemann de coloração violeta. A estrutura deste composto foi estabelecida em 1911, sendo um exemplo bem documentado, mas pouco conhecido, de descoberta "casual", feita por um homem cujo nome é quase desconhecido para os químicos hoje em dia. No curso de uma carreira turbulenta, Ruhemann foi o primeiro a observar a reação de cor característica da ninidrina com aminoácidos e peptídeos, o que o torna um dos mais valiosos reagentes bioquímicos ^[132]. Atualmente este teste é utilizado para detectar a presença de grupos amino em diversas substâncias, por meio de uma solução alcoólica de ninidrina. Ao misturar-se a solução de ninidrina com a amostra a ser analisada, é possível observar uma mudança de cor da solução para um azul-violeta, se a substância possuir agrupamentos amino livres.

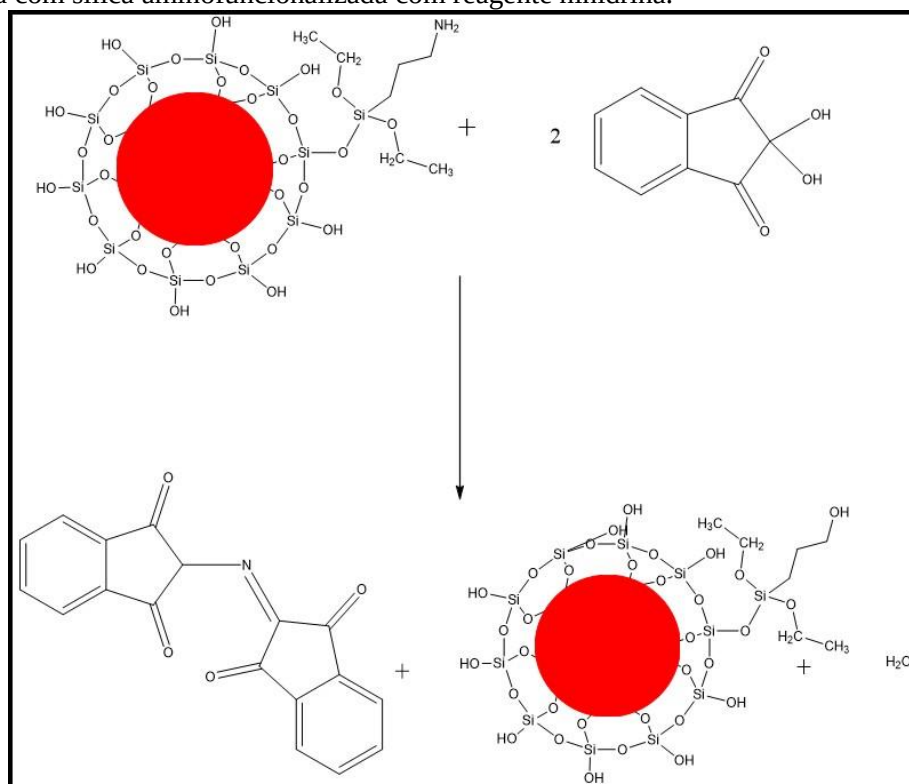
Figura 36. Fórmula estrutural da molécula ninidrina.



FONTE: Elaborado pelo autor.

A fim de analisar quantitativamente a concentração de grupos amino na superfície das partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, recobertas com sílica aminofuncionalizada, foi feito um teste com o reagente ninidrina. Na Figura 37 tem-se uma representação da provável reação destas partículas denominadas $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ com ninidrina.

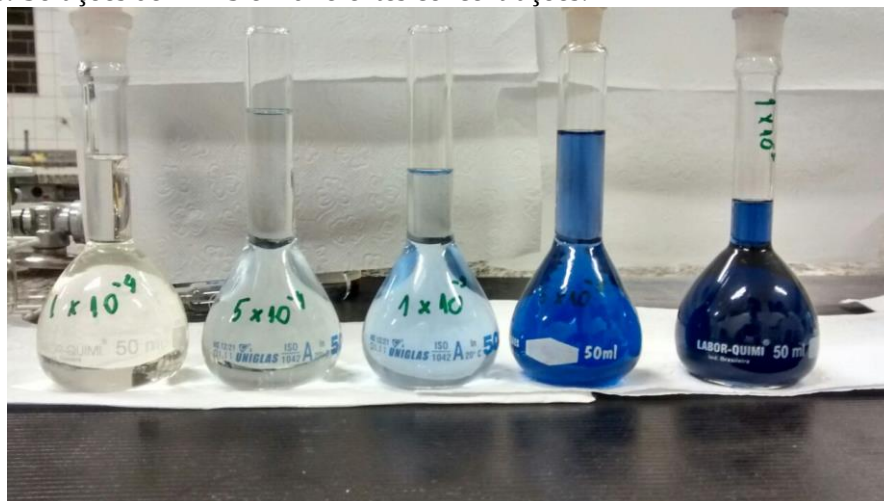
Figura 37. Representação da reação na superfície da partícula luminescente de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ recoberta com sílica aminofuncionalizada com reagente ninidrina.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Primeiramente foi determinado o comprimento de onda de máxima absorção do produto formado pelos grupos amino com ninidrina, utilizando uma solução padrão de APTS com concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, onde o procedimento utilizado foi adaptado da literatura ^[133]. Posteriormente, adicionou-se em um tubo de ensaio 2,0 mL da solução APTS $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e 1,0 mL da solução de ninidrina (5% m/v em etanol), o qual foi aquecido por 1 hora à temperatura de 70 °C em um banho termostatzado. Após o processo de aquecimento, o tubo contendo a solução reacional foi resfriado até uma temperatura de aproximadamente 25°C e a solução foi diluída para um volume final de 50,0 mL. O mesmo procedimento foi realizado para soluções de APTS nas concentrações de $5,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-3}$, $5,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de acordo com a Figura 38 ^[133].

Figura 38. Soluções de APTS em diferentes concentrações.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Para análise da amostra, 4,9 mg das partículas do tipo *core@shell* luminescentes $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ foi adicionada em um tubo de ensaio com 1,0 mL da solução etanólica de ninidrina (5% m/v em etanol). O tubo foi aquecido a 70°C por 1 hora, em seguida, resfriou-se o mesmo até temperatura de aproximadamente 25°C . A suspensão obtida foi centrifugada e o sobrenadante separado e transferido para um balão volumétrico de 50,0 mL. O procedimento de centrifugação intermediado por lavagens com etanol foi repetido até que a cor do sobrenadante não fosse mais azul-violeta. Por fim, completou-se o volume do balão volumétrico até o menisco e realizou-se a medida de absorbância com $\lambda_{\text{máx}}$ em 585 nm.

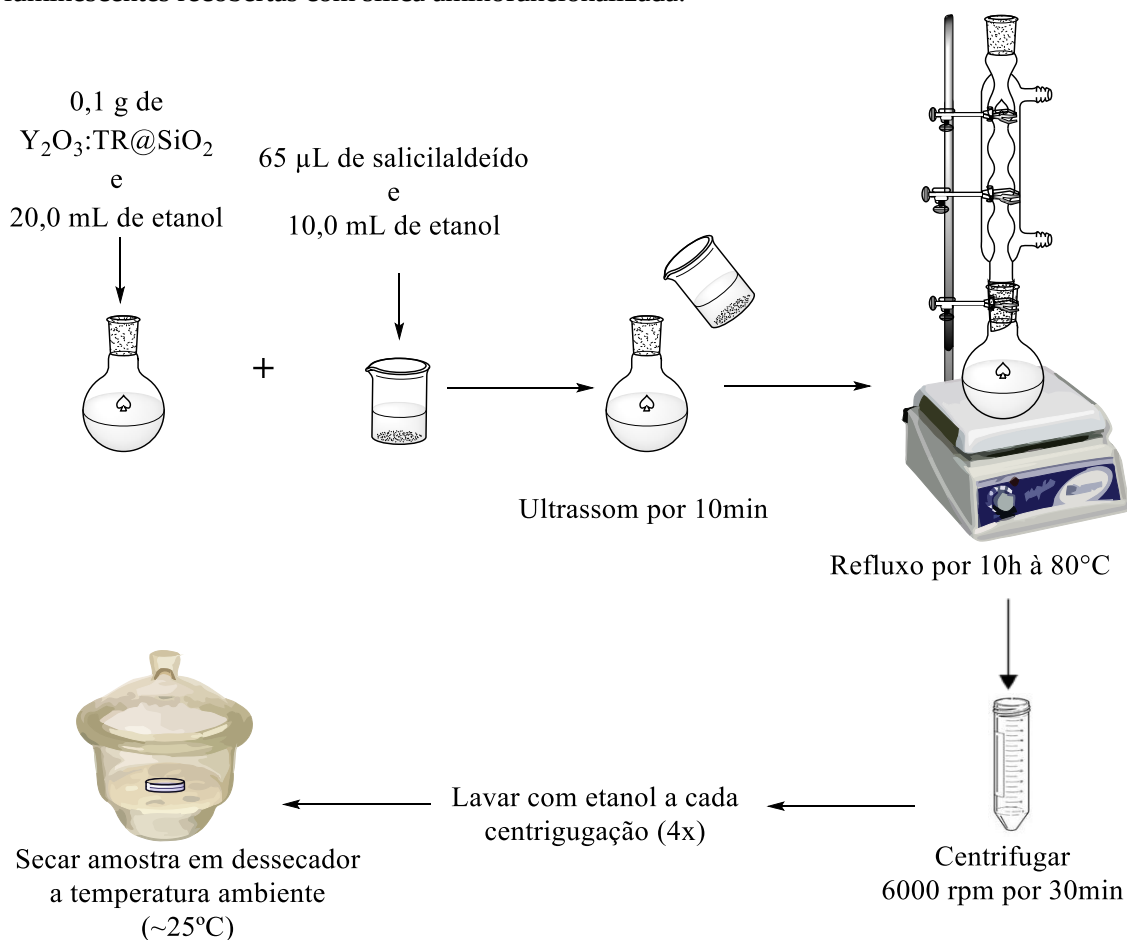
- **Quantificação dos grupamentos amino pela técnica de titulação potenciométrica utilizando como titulante NaOH padronizado**

A técnica de titulação potenciométrica também foi outro método utilizado para a quantificação dos grupos amino ^[134]. Desta forma, a amostra de partículas do tipo *core@shell* luminescentes aminofuncionalizadas $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ foi titulada com hidróxido de sódio padronizado. Primeiramente, pesou-se 6,4 mg de amostra e transferiu-se para um béquer de 100 mL, adicionando-se em sequência 50,0 mL de água deionizada. O béquer contendo a amostra de interesse foi colocado em agitação por ultrassom por 15 minutos, e em seguida, a suspensão foi submetida a uma agitação constante utilizando-se um agitador magnético. Após a adição de 1,00 mL de ácido clorídrico $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, o que garantiu que todos os grupos amino presentes estivessem protonados, começou-se a titulação potenciométrica. A titulação potenciométrica das partículas com NaOH diluído foi realizada com o auxílio de uma bureta até o pH da suspensão atingir um valor maior que 10,00, garantindo que os dois pontos de equivalência tenham sido atingidos.

3. 3. 6. Iminofuncionalização, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ -Sal e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2$ -Sal

Após a obtenção das partículas luminescentes do tipo *core@shell* $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2$, foi realizada a segunda etapa de funcionalização da superfície das partículas, através do processo de iminofuncionalização ^[135]. Primeiramente, pesou-se 0,1 g da amostra $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ (ou $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2$) e suspendeu-se as partículas em 20,0 mL de etanol, em um balão de fundo redondo com agitação magnética. Simultaneamente, foi preparada uma solução de 65,0 μL de salicilaldeído em 10,0 mL de etanol, deixada em ultrassom por 10 minutos. Após o tempo em ultrassom, a solução de salicilaldeído foi adicionada ao balão de fundo redondo contendo a suspensão de partículas luminescentes. A mistura reacional foi colocada em refluxo com agitação magnética por 10 horas a 80°C. Após tal procedimento, a mistura foi deixada em repouso por 12 horas, para posteriores centrifugações e lavagens com etanol. O produto obtido foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectroscopia de fotoluminescência.

Figura 39. Esquema representativo do procedimento de iminofuncionalização das partículas luminescentes recobertas com sílica aminofuncionalizada.



FONTE: Elaborado pelo autor.

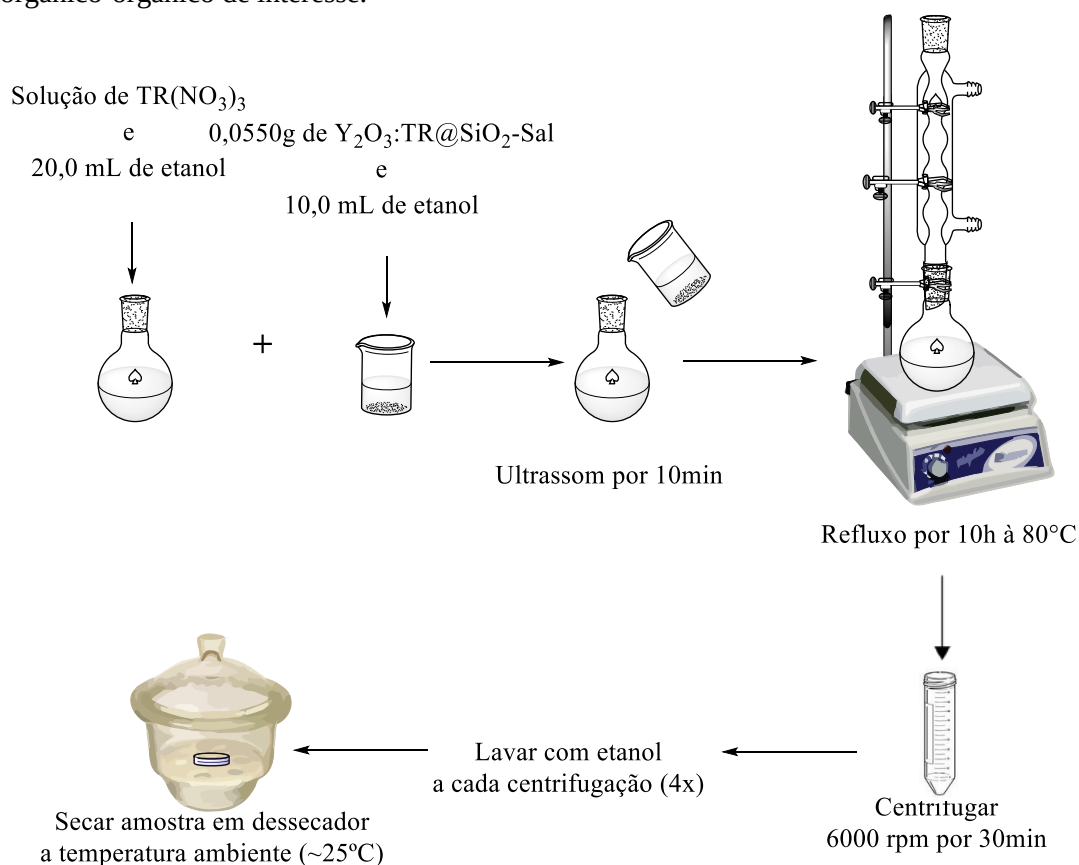
3. 3. 7. Adição do TR(III) ao híbrido inorgânico-orgânico pré-sintetizado, $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$ -Sal e $Y_2O_3:Tb^{3+}@SiO_2$ -Sal

Essa etapa foi realizada com intuito de complexar o íon TR(III) ao ligante base de Schiff formado na superfície das partículas luminescentes, $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$ -Sal (ou $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$ -Sal) ^[135]. É importante salientar, que para a amostra que continha o $Y_2O_3:Eu^{3+}$, foi utilizado o íon térbio(III), a afim de obter um material com dois centros emissores diferentes. A inversão de TR(III) também foi utilizada na segunda amostra.

Primeiramente, foi adicionado um volume pré-determinado de uma solução de $Tb(NO_3)_3$ (ou $Eu(NO_3)_3$) a um balão de fundo redondo de 50,0 mL, junto com 20,0 mL de etanol, onde os cálculos estequiométricos realizados, partiram da consideração da quantidade de grupos amino presentes, e conseqüentemente, de ligantes do tipo base de Schiff. Simultaneamente, em um béquer de 50,0 mL, foram adicionados 10,0 mL de

etanol e 0,0550 g da amostra $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$ (ou $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$). Após 10 minutos em ultrassom, a suspensão foi vertida, gota a gota para o balão de fundo redondo contendo a solução de $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$, lavando-se o béquer com mais 5,00 mL de etanol, para evitar perdas por transferência. A reação foi deixada por 10 horas sob refluxo com a temperatura ajustada em 80°C . Após o tempo estimado, o material foi deixado em repouso durante 12 horas, para posteriores centrifugações e lavagens sucessivas com etanol.

Figura 40. Esquema representativo da obtenção do segundo centro emissor do híbrido inorgânico-orgânico de interesse.



FONTE: Elaborado pelo autor.

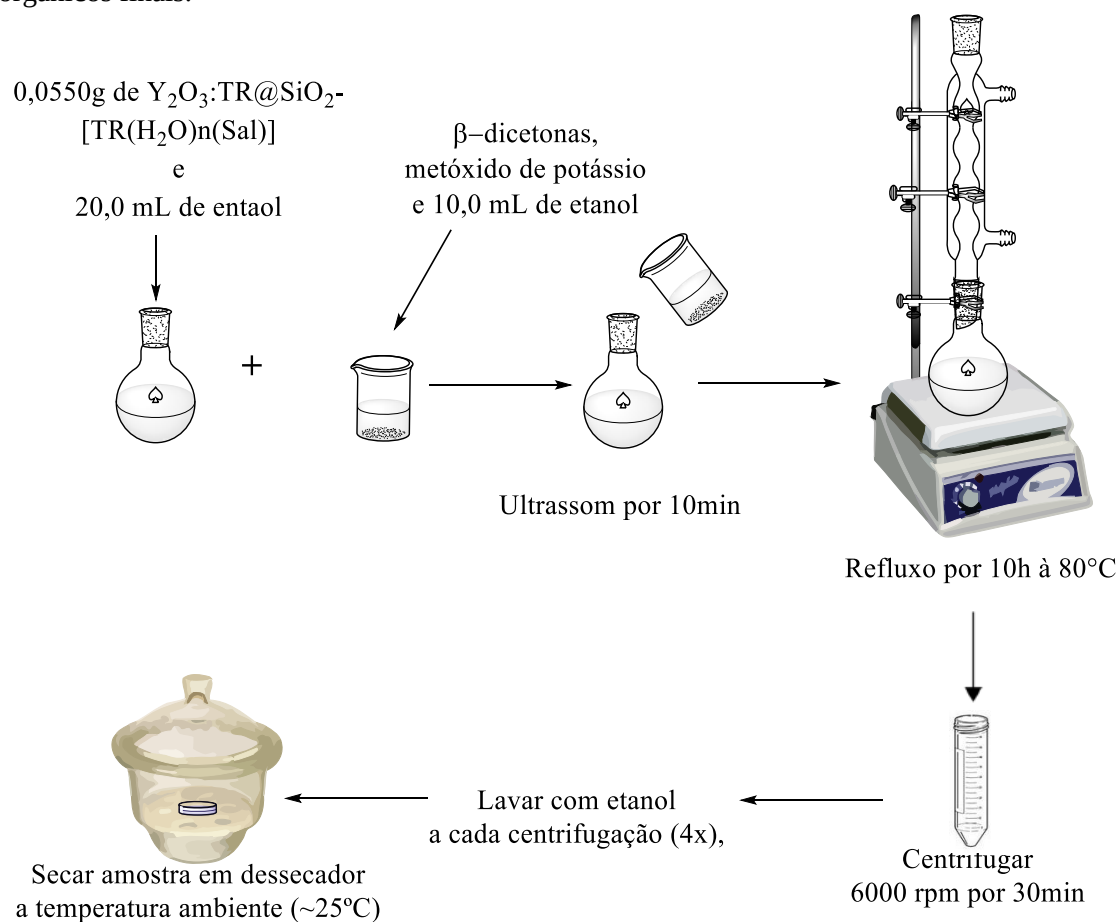
3. 3. 8. Síntese dos híbridos inorgânico-orgânicos luminescente do tipo *core@shell@shell*, onde o *core* é formado por partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ou $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ e o *shell* por sílica aminofuncionalizada e complexos $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{Sal})]$ ou $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$

Para a preparação dos híbridos finais, optou-se por dois ligantes diferentes, Hdbm e Hacac, dependendo do $\text{TR}(\text{III})$ complexado a base de Schiff, porém ambos são da

mesma classe de compostos, chamados de β -dicetonas, como já discutido anteriormente, para a substituição das moléculas de água da esfera de coordenação dos íons TR(III).

Primeiramente, pesou-se uma massa de aproximadamente 0,0500 g do material luminescente do tipo *core@shell* ($Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2-[Tb(H_2O)_n(Sal)]$ e $Y_2O_3:Tb^{3+}@SiO_2-[Eu(H_2O)_n(Sal)]$) e transferiu-se a um balão de fundo redondo com mais 20,0 mL de etanol. Simultaneamente, foi adicionada em um béquer de 50,0 mL, uma massa pré-determinada de Hacac (ou de Hdbm) em 10,00 mL de etanol e com uma massa, também pré-definida de metóxido de potássio, conforme a Tabela 12. Esta solução foi deixada em ultrassom por 10 minutos e em seguida juntou-se, gota a gota, com a suspensão contendo o material precursor, lavando-se o béquer com mais 5,00 mL de etanol, a fim de realizar uma transferência quantitativa. A reação foi deixada por 10 horas sob refluxo, com a temperatura ajustada para 80°C. Após o tempo percorrido, o material foi deixado em repouso por 12 horas, para posteriores centrifugações e lavagens com etanol ^[135]. O material foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do IV e fotoluminescência.

Figura 41. Esquema representativo da substituição de moléculas de água na esfera de coordenação do TR(III) por ligantes β -dicetonatos, na obtenção dos híbridos inorgânico-orgânicos finais.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Tabela 12. Condições para a substituição das moléculas de água nas amostras $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Sal})]$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Sal})]$.

Amostra	Massa da amostra / g	Ligante utilizado	Massa do ligante / g	Massa do metóxido de potássio / g
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Sal})]$	0,0550	Hacac	0,0481	0,0351
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Sal})]$	0,0497	Hdbm	0,1391	0,0449

FONTE: Elaborado pelo autor.

3. 4. Técnicas de caracterização

3. 4. 1. Difração de raios X (DRX)

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X utilizando um difratômetro SHIMADZU modelo XRD-6000, com fonte de radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), operando-se a 40 kV e 30 mA, no intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com tempo de varredura de $1,00^\circ/\text{min}$, passos de $0,02^\circ$ e tempo por passo igual a 1,20 s. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram de $1,00^\circ$ e a fenda de recebimento de 0,30 mm. As análises foram realizadas no Laboratório de Cristalografia e Caracterização Estrutural coordenado pela Profa. Dra. Silvania Lanfredi, do Departamento de Química e Bioquímica da FCT-UNESP. Os objetivos destas medidas foram verificar as características estruturais do óxido de ítrio dopado com íon európio(III), a partir dos processos de síntese via método Pechini, precipitação homogênea e método hidrotérmico.

Para as amostras $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2$ as medidas de DRX serão providenciadas e fazem parte das perspectivas deste trabalho. No entanto, como óxido de ítrio tanto dopado com Eu^{3+} quanto Tb^{3+} forma solução sólida, pode-se considerar que as amostras dopadas com térbio(III) sejam bastantes similares aquelas contendo európio(III), o que valida sua posterior utilização nas etapas sequenciais deste trabalho.

3. 4. 2. Espectroscopia Raman (ER)

Para as medidas de espectroscopia Raman foi utilizado um espectrógrafo micro-Raman RENISHAW, modelo in-Via equipado com um microscópio óptico LEICA, série DMLM, o qual permite focar as amostras com resolução espacial de até $1 \mu\text{m}^2$, detector CCD PELTIER e plataforma móvel (XYZ), cujo passo mínimo é de $0,1 \mu\text{m}$, onde são colocadas as amostras. Foi utilizado o laser no comprimento de onda de 633 nm, cuja potência máxima incidida nas amostras era da ordem de μW , sendo que foi utilizada 100% da máxima potência do laser e uma acumulação suficiente para se chegar ao espectro com a relação sinal/ruído mais aquedada. Como parâmetro para aquisição, selecionou-se o intervalo entre $100 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ utilizando 1 acumulação, tempo de exposição de 10 s utilizando uma rede de difração com 1800 linhas/mm. A aquisição dos dados foi feita pelo programa WIRE, versão 9.0. Este equipamento está disponível no Laboratório de Filmes Finos e Espectroscopia Raman, sob a responsabilidade do Prof. Dr. Carlos José

Leopoldo Constantino, docente do Departamento de Física da FCT-UNESP. Os objetivos destas medidas foram verificar os possíveis modos vibracionais no óxido final, a partir das variações promovidas no processo de síntese e presença ou não de espécies moleculares indesejadas.

Paras as amostras $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2$ as medidas de Raman serão providenciadas e fazem parte das perspectivas deste trabalho. No entanto, novamente como óxido de ítrio dopado com Eu^{3+} quanto Tb^{3+} apresenta características muito similares, os resultados avaliados para as amostras dopadas com európio(III) serão utilizados como referência para as mesmas dopadas com térbio(III).

3. 4. 3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para obtenção das imagens de MEV foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Carls Zeiss, modelo EVO LS15 disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica da FCT-UNESP, Campus de Presidente Prudente. No caso específico das amostras, utilizou-se o detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante.

As partículas a serem visualizadas foram depositadas em uma lamínula de vidro previamente fixada com fita condutora dupla face de carbono no *stub* (porta amostra). Na sequência, metalizou-se a amostra com uma fina camada de ouro utilizando o *Sputtering* da marca Quorum modelo Q 150R ES. Os objetivos destas medidas foram verificar a morfologia do óxido final a partir dos processos de sínteses diferentes.

Para as amostras $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2$ as imagens de microscopia eletrônica de varredura ainda não foram realizadas devido a dificuldade de agendamento do equipamento, porém a mesmas serão providenciadas e fazem parte das perspectivas deste trabalho.

3. 4. 4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram obtidas através do microscópio JEOL, modelo JEM-2100, do Laboratório de Multiusuário de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás. Uma pequena quantidade da amostra foi dispersa em solvente específico (etanol) sob um banho em um ultrassom sonificado, em seguida, uma gota da solução foi dispersa em uma tela-suporte de cobre

de 400 mesh, revestida com carbono. As análises de MET foram realizadas à temperatura ambiente, após a secagem das amostras. Para as amostras $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2$ as imagens de microscopia eletrônica de transmissão ainda não foram realizadas devido a dificuldade de agendamento para o uso do equipamento, porém a mesmas serão providenciadas e fazem parte das perspectivas deste trabalho.

3. 4. 5. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando um espectrofotômetro da marca SHIMADZU, modelo IRAffinity-1, equipado com suporte para pastilhas de KBr, no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . Foi realizada a técnica de pastilhamento, onde as amostras foram submetidas a diluição em brometo de potássio (KBr). Para todas as medidas, foram feitas 120 varreduras (*scans*) com resolução de 4,0. Este equipamento encontra-se na Central de Laboratórios Didáticos do Departamento de Química e Bioquímica da FCT-UNESP. Através dos espectros obtidos pôde-se avaliar qualitativamente as espécies moleculares presentes no sistema e as principais modificações, em termos de conectividades dos átomos a cada etapa.

3. 4. 6. Espectroscopia de fotoluminescência (EF)

Os espectros foram obtidos utilizando-se um Espectrofluorímetro de bancada PerkinElmer Modelo LS55, sob a responsabilidade da Prof^a Dr^a. Ana Maria Pires, o qual é equipado com lâmpada de Xenônio pulsante para análise de Fluorescência e de Fosforescência de 9,9 Watt de potência, com indicador de tempo de deterioração /decaimento. Excitação no intervalo de 200 a 800 nm e emissão no intervalo de 200 a 900 nm com comando de ordem zero selecionável. Fotomultiplicadora R928 PMT disponível para toda a escala e sincronicidade de varredura com comprimento de onda constante ou da diferença de frequência incluída. Os espectros de excitação são corrigidos automaticamente. Excitação variável de 2,5 nm até 15 nm e fenda da emissão de 2,5 nm até 20 nm em 0,1 de incremento de fenda. As velocidades da varredura podem ser selecionadas em incrementos de 1 nm e velocidades de varredura de 10 à 1500 nm/minuto. Está também equipado com uma roda de filtros controlada por *software* no monocromador de emissão, com filtros de interrupção em 290 nm, 350 nm, 390 nm, 430

nm e 515 nm, um atenuador de 1% T e um modo de feixe desobstruído. No caso das medidas efetuadas neste equipamento, utilizou-se acessório para amostra sólida com detecção do tipo *frontface* e suporte de sílica fundida para acondicionar as amostras.

Para aquisição de espectros com maior resolução espectral foi utilizado um espectrofluorímetro da marca Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3sob, sob responsabilidade do Prof. Dr. Eduardo José Nassar (UNIFRAN), com uma lâmpada de Xe contínua (450 W) para excitação, monocromador duplo, tanto na excitação como emissão e um fotomultiplicador R 928 Hamatsu. A emissão foi coletada em 90 ° a partir do feixe de excitação. As fendas foram fixadas em 2,0 e 0,5 nm para a excitação e emissão, respectivamente, a banda de passagem foi de 0,5 nm, o tempo de integração utilizado foi de 0,5 ms. Foram empregados filtros de emissão G1229 (transmitância 100% para $\lambda > 500$ nm). As curvas de decaimento foram medidas utilizando-se um fosforímetro equipado com uma lâmpada de Xe (5 J / Pulse). Os objetivos destas medidas foram verificar as propriedades óticas dos sistemas preparados desde os óxidos dopados, após seu recobrimento com sílica e posterior formação dos híbridos, a partir dos três processos de síntese propostos.

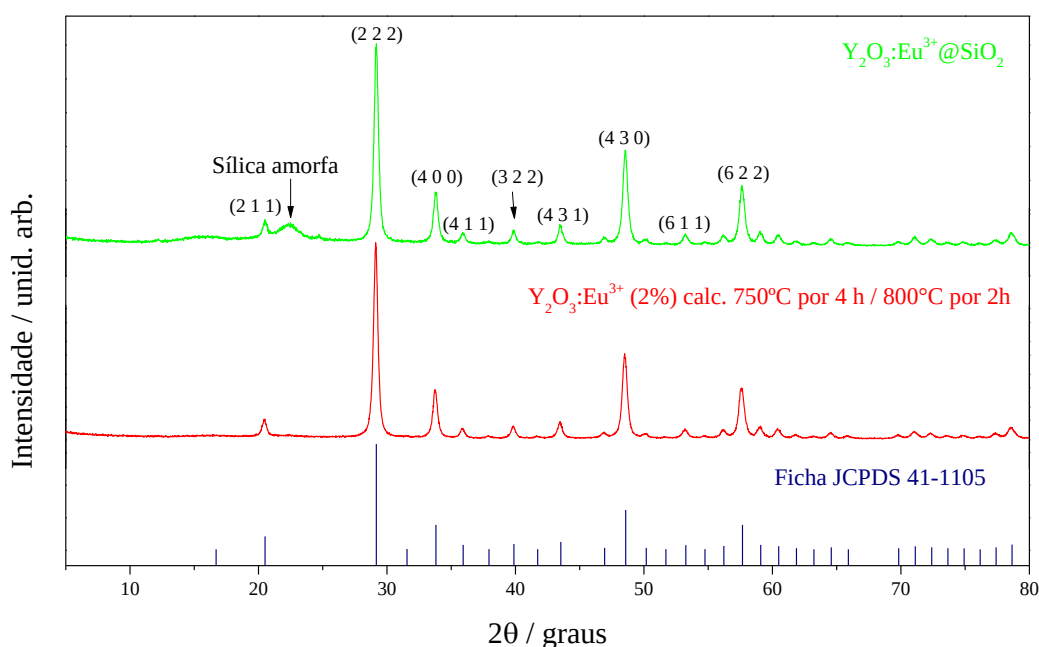
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X permite analisar materiais que apresentam uma estrutura mono ou policristalina e espécimes constituídos por um arranjo ordenado de átomos a longa distância. Medidas de difração de raios X foram realizadas para as amostras de Y_2O_3 dopado com Eu^{3+} em uma porcentagem de 2% obtidas pelo método de síntese via precipitação homogênea, com precursor de hidroxicarbonato, antes e após o recobrimento com sílica aminofuncionalizada, via método Stöber modificado, onde todas as amostras foram analisadas na forma de pó.

Os difratogramas referentes às partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas antes e após o processo de recobrimento são apresentados na Figura 42, com destaque dos principais planos cristalográficos e atribuição dos respectivos índices de Miller, referentes aos picos de difração observados para a fase Y_2O_3 .

Figura 42. Difratogramas de raios X para o óxido de ítrio dopado com Eu(III) em porcentagem de 2% calcinado a 750 °C/4 h e 800 °C/2 h antes e após o recobrimento com sílica aminofuncionalizada comparados ao padrão referente à ficha JCPDS 41-1105 do óxido de ítrio obtida através do programa Chrystallographica Search-Match[®], versão 2,1,1,1.



FONTE: Elaborado pelo autor.

A partir de análise dos perfis de difração das amostras, Figura 42, pode-se observar picos bem definidos atribuídos principalmente aos planos (2 1 1), (2 2 2), (4 0

0), (3 3 2), (4 3 0) e (6 2 2) referentes à formação da fase Y_2O_3 , após a calcinação do precursor de hidroxicarbonato, caracterizada por um sistema cristalino cúbico de acordo com a ficha JCPDS nº 41-1105. É possível inferir também que o íon ativador európio(III), utilizado como dopante na porcentagem de 2%, substitui o Y^{3+} na rede cristalina, pelo fato de não serem observados picos referentes ao óxido de európio, considerando o nível de detecção da técnica. É sabido que sesquióxidos de terras raras formam soluções sólidas, já que os raios iônicos são muito semelhantes para os íons Y^{3+} (0,90 Å) e Eu^{3+} (1,07 Å), favorecendo assim a substituição de ítrio(III) por európio(III) na estrutura cristalina [136]. Assim modificações nos parâmetros de cela unitária não devem ser significativas, o que justifica a reprodutividade dos planos de difração em relação à ficha padrão JCPDS nº 41-1105. É importante ressaltar que, tendo sido comprovada a obtenção da fase óxido de ítrio cúbica de corpo centrado, tem que ser considerado que nesta estrutura há dois sítios referentes à posição do Y^{3+} na rede, como já mencionado anteriormente (item 1. 6. Óxido de ítrio dopado com európio(III) ou térbio(III), $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e $Y_2O_3:Tb^{3+}$ 1. 6), sendo eles um sítio de grupo pontual C_2 e outro S_6 . Estes dados serão mais bem discutidos nos itens relativos aos resultados de espectroscopia, já que o Eu^{3+} deve ocupar preferencialmente o sítio C_2 , sem centro de inversão, podendo, no entanto, estar em menor porcentagem no sítio S_6 , com centro de inversão [137,138,139].

Ao comparar-se os perfis de difração, Figura 42, para a amostra antes e após o recobrimento, verifica-se um pico alargado na região de $2\theta = 22,5^\circ$, apenas na amostra recoberta, atribuído ao halo de difração da sílica amorfa, e que também, o processo de recobrimento não provoca deslocamento dos picos, sugerindo que a estrutura cristalina do óxido de ítrio após o processo sol-gel é preservada.

Utilizando os difratogramas da Figura 42, calculou-se o tamanho médio de cristalito (onde cristalito é um conjunto de células unitárias que forma um domínio de difração) do óxido formado, aplicando-se a fórmula de Debye-Scherrer (equação 7) e utilizando-se o programa X Powder[®], versão 1.2. Para obter tais resultados foi considerado os 4 picos mais intensos (os valores de 2θ foram de aproximadamente 20/29/48/58/ graus para a fase de óxido de ítrio dopado com európio(III)). A estimativa do tamanho de cristalito está relacionada com as condições expressas pela lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (6)$$

onde, n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação que atinge a amostra, d é a distância interplanar do cristal, e θ é o ângulo no qual o feixe atinge a superfície do cristal [140,141].

A estrutura cristalina do óxido de ítrio dopado com európio(III) apresenta um conjunto de picos de difração, observados nos difratogramas, associados aos planos cristalográficos, porém efeitos instrumentais, defeitos estruturais (microdeformação) e tamanho do cristalito são fatores que influenciam na largura dos respectivos picos de difração. A largura à meia altura, FWHM (*full width at half maximum*) é o alargamento associado ao tamanho médio dos cristalitos e está relacionada com o ângulo de Bragg, já que partículas com dimensões inferiores a 1 μm apresentam intensidades difratadas em valores aproximadamente de 2θ [140,141].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

onde D é o tamanho médio de cristalito; λ é o comprimento de onda da radiação, $\text{Cu K}\alpha$ (1.5418 Å); θ é o ângulo de difração; β é o alargamento da linha de difração medida à meia altura do pico de difração mais intenso (largura à meia altura) e K é uma constante de proporcionalidade adimensional (constante de Scherrer), que varia com a configuração geométrica do cristalito e o plano de difração ($h k l$); o valor de 0,9 foi utilizado nestes cálculos [142].

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (8)$$

O parâmetro β é composto de dois fatores, sendo o primeiro (B) com maior intensidade (100%) que se refere à largura à meia altura do pico de difração de uma amostra e (b) ao alargamento instrumental. Para o equipamento de DRX utilizado, a calibração foi feita com o padrão de difração de SiO_2 . Esta correção pode ser determinada pela equação [142]:

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (9)$$

De acordo com as equações acima, escolheu-se os picos mais intensos, para determinação do tamanho médio de cristalito para a fase obtida de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, já que o

mesmo possui a maior intensidade relativa, como observado nos difratogramas da Figura 42. O tamanho médio de cristalito estimado para a fase formada encontra-se na Tabela 13, assim, como os valores obtidos para a amostra após o recobrimento, como um comparativo, indicando que não houve mudança no tamanho de cristalito, como esperado, já que o processo de recobrimento não modifica as características estruturais do óxido em questão. Na Figura 43 tem-se o gráfico representativo para facilitar a análise de distribuição destes valores.

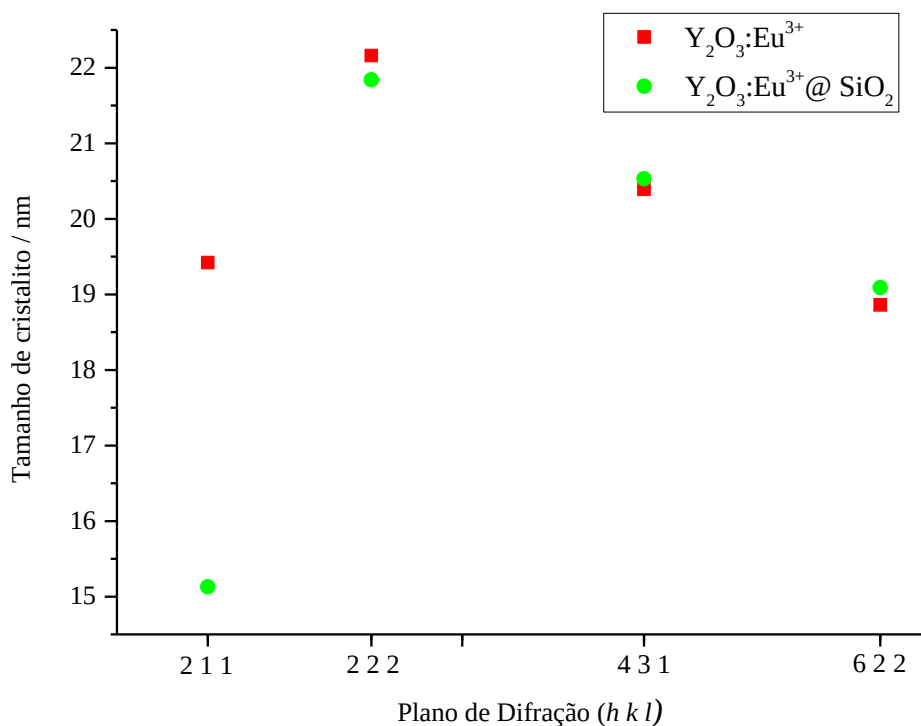
Tabela 13. Valores de d_{hkl} , largura à meia altura (FWHM) e tamanho de cristalito (D) estimados para a amostra de óxido de ítrio dopado com íon európio(III) na concentração de 2% antes e após o processo de recobrimento.

$2\theta / ^\circ$	Plano	$Y_2O_3:Eu^{3+}$		$Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$	
		FWHM / $^\circ$	D / nm	FWHM / $^\circ$	D / nm
20	(211)	0,439	19	0,552	15
29	(222)	0,397	22	0,402	21
48	(431)	0,450	20	0,233	20
58	(622)	0,501	18	0,448	19
T.M.*	-	-	20	-	19

T.M.* - Tamanho Médio

FONTE: Elaborado pelo autor.

Figura 43. Representação gráfica dos tamanhos de cristalitos calculados para as amostras de óxido de ítrio dopado com európio(III) preparadas, antes e após o recobrimento, considerando os quatro planos de difração de maior intensidade, a partir dos difratogramas de raios X da Figura 42.



FONTE: Elaborado pelo autor.

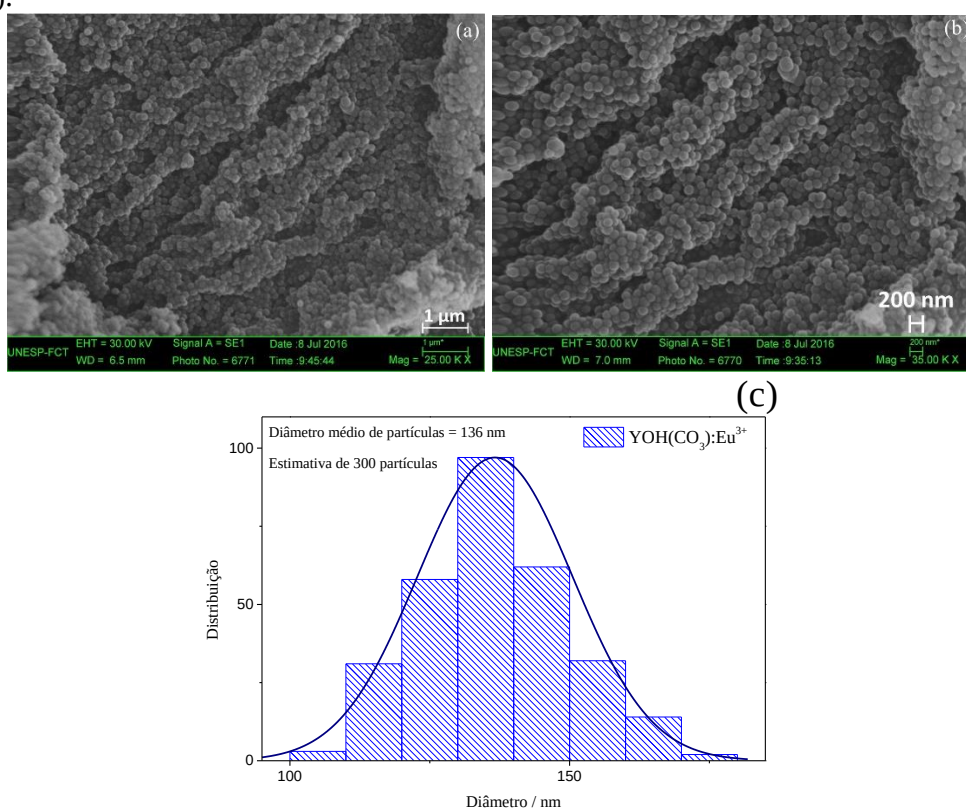
A partir da análise da Tabela 13 e da Figura 43 é possível constatar, que os valores de tamanho de cristalito calculados pela equação de Scherrer para a fase de óxido de ítrio dopado com európio(III), antes e após o recobrimento com sílica aminofuncionalizada, são bastante similares. Estes valores inclusive são muito regulares, o que indica que não há um crescimento preferencial, fato este que será posteriormente comprovado pelas técnicas de microscopia eletrônica, já que é esperado partículas esferoidais. É importante salientar que o método de Scherrer não considera a microdeformação, no entanto, como já discutido anteriormente, além dos raios iônicos serem próximos em valores para os íons Eu³⁺ e Y³⁺, há somente 2% de Eu³⁺ ocupando o sítios referentes ao íon Y³⁺, fator principal para que não haja nenhuma distorção considerável ao ser feita a dopagem na matriz de Y₂O₃.

Com base nos resultados acima, as amostras preparadas apresentam cristalinidade e pureza de fase elevadas, sendo estas características fundamentais para as propriedades óticas dos luminóforos, onde a cristalinidade elevada resulta em melhores propriedades de luminescência devido à redução de defeitos na rede cristalina.

4. 2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas Figuras 44, 45 e 46 pode-se observar as imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas de $\text{YOH}(\text{CO}_3):\text{Eu}^{3+}$ precursoras e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas antes e após o processo de recobrimento com sílica aminofuncionalizada que permitem analisar a forma e distribuição de tamanho das mesmas.

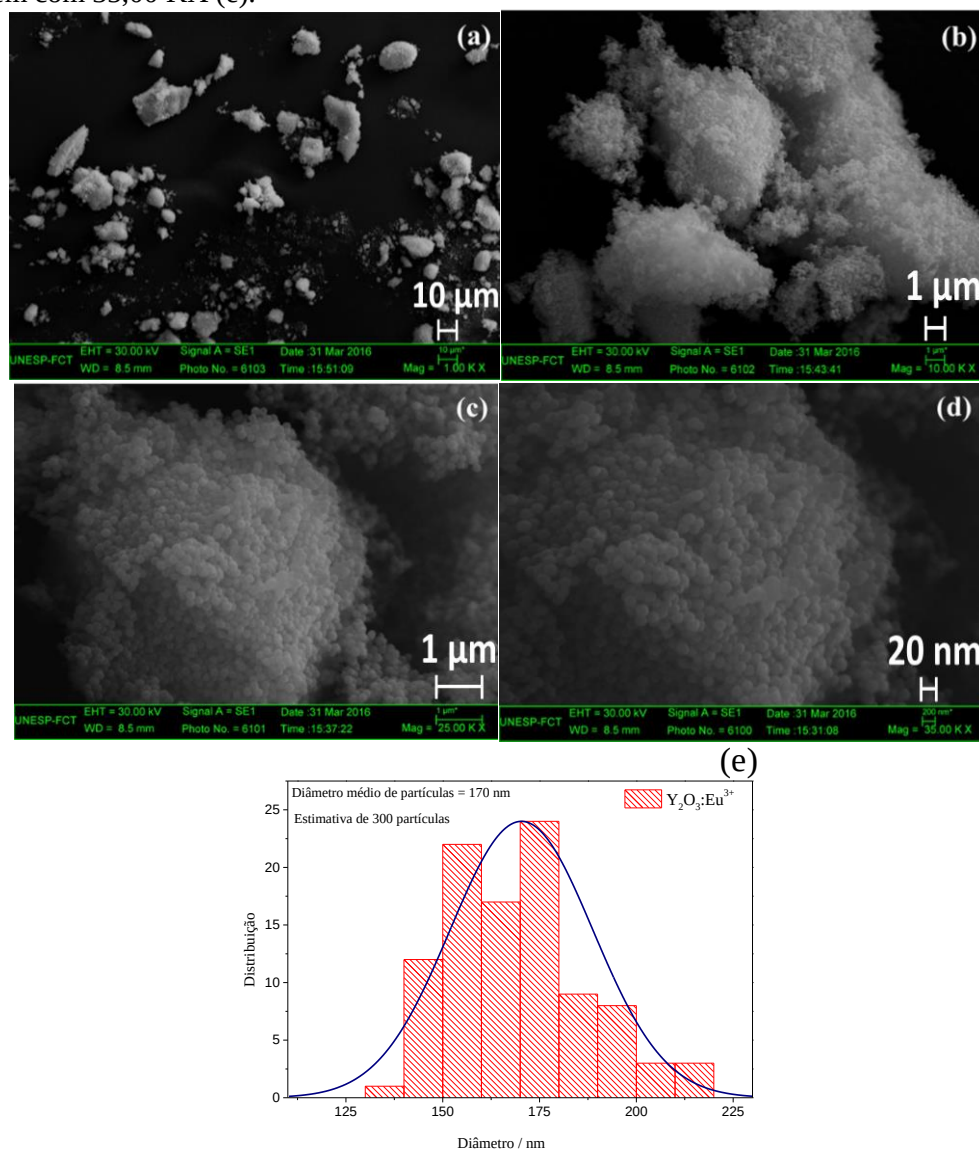
Figura 44. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas de $\text{YOH}(\text{CO}_3):\text{Eu}^{3+}$ obtidas via precipitação homogênea nas ampliações de 25,00 KX (a) e 35 KX (b) e histograma da estimativa de diâmetro médio medido, utilizando o *software ImageJ* a partir da imagem com 35 KX (c).



FONTE: Elaborado pelo autor.

Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura pode-se observar que as condições utilizadas para a preparação de partículas luminescentes resultam em um precursor hidroxicarbonato com diâmetro de partícula relativamente homogêneo e de forma esferoidal, de acordo com a Figura 44. Utilizando o *software ImageJ* e a imagem (b) da Figura 44, foi feito uma estimativa do tamanho médio de 300 partículas obtendo-se um histograma, Figura 44(c). O valor obtido foi de aproximadamente 136 nm, além de ser possível visualizar uma distribuição homogênea de tamanho para a amostra de hidroxicarbonato de ítrio dopado com európio(III).

Figura 45. Imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas via calcinação do precursor hidroxicarbonato preparado pelo método da precipitação homogênea nas ampliações de 1,00 KX (a), 10,00 KX (b), 25,00 KX (c) e 35,00 KX (d) e histograma da estimativa de diâmetro médio obtido utilizando o *software ImageJ* a partir da imagem com 35,00 KX (e).



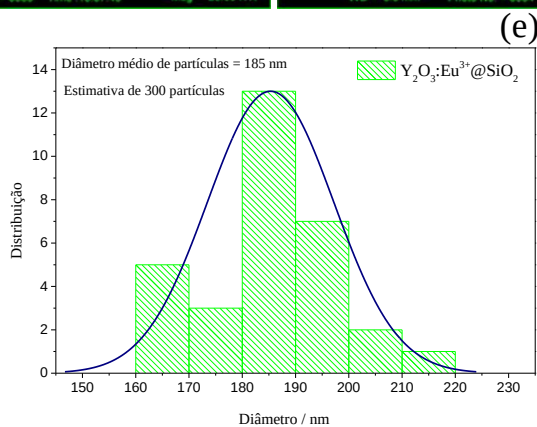
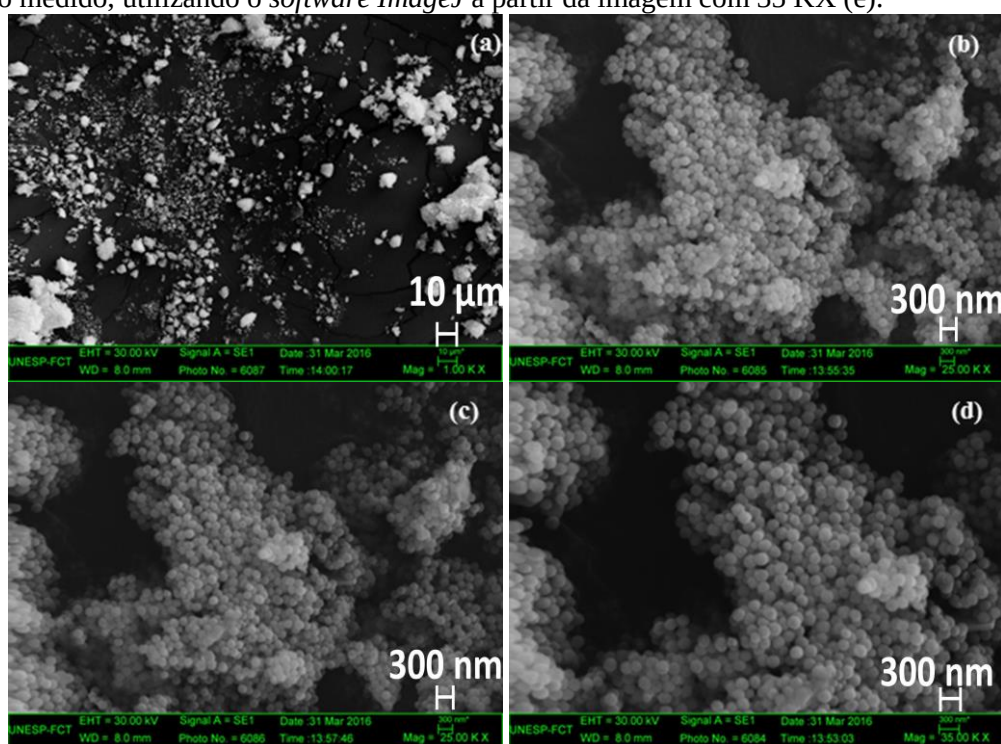
FONTE: Elaborado pelo autor.

A partir das imagens de MEV, Figura 45, é possível observar que as partículas preparadas, utilizando o precursor hidroxicarbonato via precipitação homogênea, são bastante homogêneas em tamanho, estando bastante agregadas. Utilizando o *software ImageJ* estimou-se o tamanho das partículas que possuem forma esferoidal, conforme as imagens da Figura 45, em um valor aproximado de 170 nm de diâmetro, com um desvio padrão de 15 nm, lembrando que foi realizada uma estimativa de 300 partículas. Estas imagens e estimativas corroboram com os resultados discutidos anteriormente de

tamanho de cristalito, avaliados a partir da difração de raios X desta amostra, ou seja, já era previsto partículas uniformes, de natureza esferoidal.

Na Figura 46 pode-se observar as imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas de óxido de ítrio dopado com európio(III), recobertas com sílica aminofuncionalizada preparadas via método Stöber, denominada $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$. Através destas imagens de MEV pode-se comparar a morfologia e a distribuição das partículas antes e após o processo de recobrimento via síntese sol-gel.

Figura 46. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra de óxido de ítrio dopado com európio(III) recoberta com sílica aminofuncionalizada via método Stöber nas ampliações de 1,00 KX (a), 25,00 KX (b), 25,00 KX (c) e 35 KX (d) e histograma da estimativa de diâmetro médio medido, utilizando o *software ImageJ* a partir da imagem com 35 KX (e).



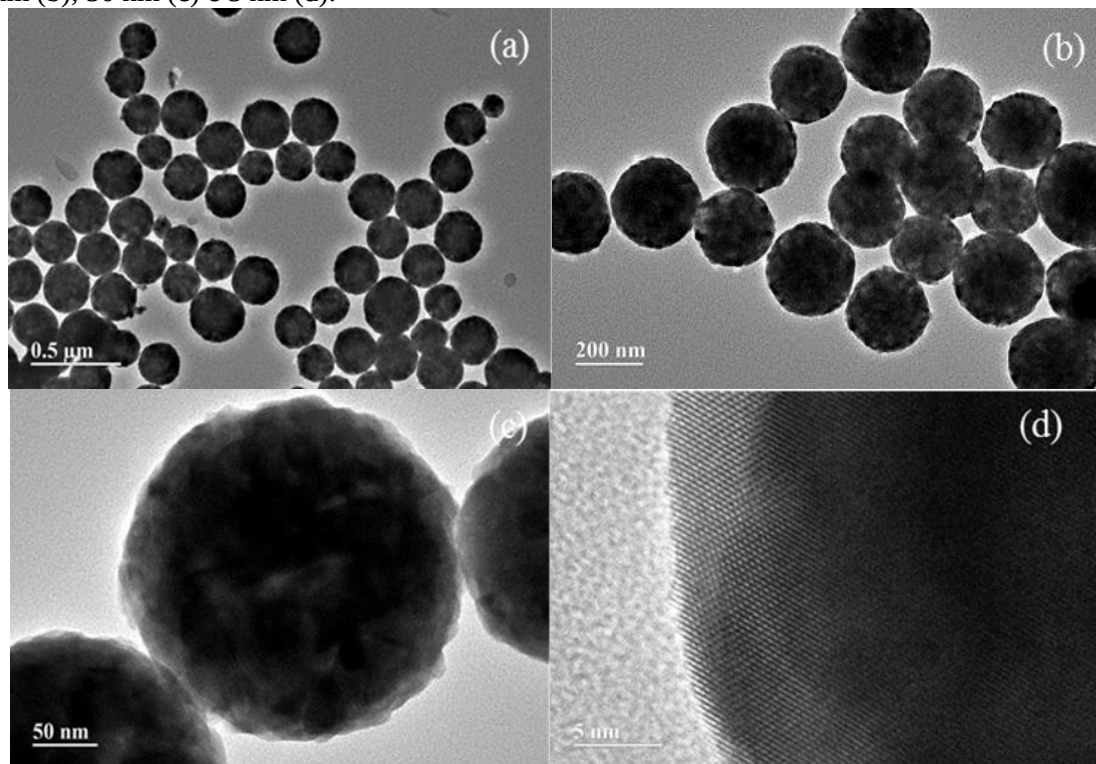
FONTE: Elaborado pelo autor.

A partir das imagens de MEV, Figura 46, é possível observar que não há mudança na morfologia das partículas após o processo de recobrimento via síntese sol-gel, podendo-se inferir que tal processo promove a dispersão das partículas e assim mantendo-as bastante homogêneas em tamanho e com forma esférica, porém com a formação de agregados novamente após o processo Stöber ser aplicado. A partir da utilização do *software ImageJ* estimou-se o tamanho de 300 partículas esferoidais obtendo-se um histograma, de acordo com as imagens da Figura 46, encontrando-se um valor de aproximadamente 185 nm de diâmetro com um desvio padrão de 12 nm. É importante salientar que estas imagens e estimativas também estão de acordo com os resultados discutidos anteriormente, considerando a técnica de difração de raios X, onde foi avaliado o tamanho médio de cristalito. Desta forma, pelas duas técnicas verifica-se que mesmo após o processo de recobrimento, as partículas são uniformes e esferoidais.

4. 3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi empregada para avaliação mais efetiva do tamanho e forma das partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Nas Figuras a seguir têm-se as imagens das amostras luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ obtidas antes e após o processo de recobrimento.

Figura 47. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, obtidas via precipitação homogênea, nas escalas de 0,5 μm (a), 200 nm (b), 50 nm (c) e 5 nm (d).

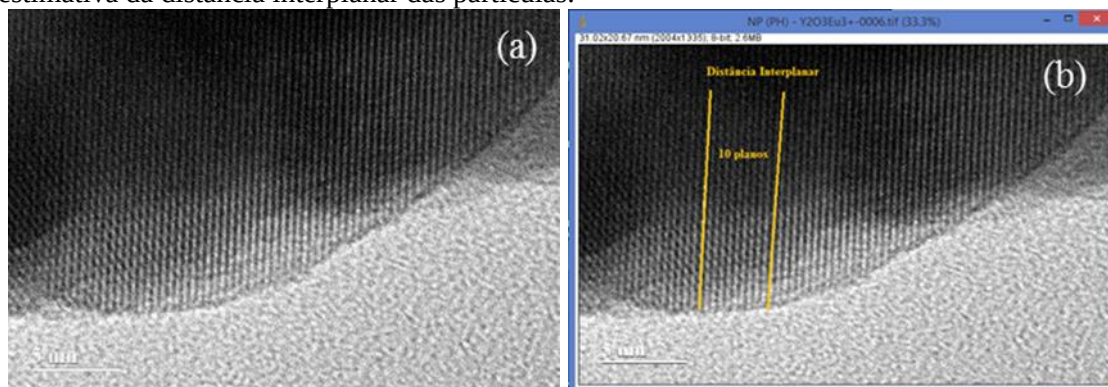


FONTE: Elaborado pelo autor.

Ao contrário das imagens de MEV, as de microscopia eletrônica de transmissão, das amostras preparadas via precipitação homogênea e Stöber modificado chegam a maiores magnificações e permitem a observação mais detalhada da forma como as partículas estão arranjadas. Desta forma, na Figura 47, estão as imagens de MET da amostra de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparada pela calcinação do precursor hidroxicarbonato, obtido via precipitação homogênea, onde é possível observar que as partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ são esféricas e polidispersas.

Já na Figura 48(a), onde se tem a imagem de MET com escala de 5 nm, a alta resolução permite visualizar com detalhe os planos atômicos da partícula de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e, portanto, a identificação da fase de óxido de ítrio cúbica é possível a partir da atribuição destes planos. Para tal atribuição, novamente foi utilizado o *software ImageJ*, para uma estimativa das distâncias interplanares, utilizando a mesma imagem, Figura 48(b), e os valores contidos na Tabela 14, extraídos do *software Crystallographica Search-Match*, de todas as distâncias interplanares da fase Y_2O_3 . Já que a dopagem é do tipo substitucional, a comparação foi feita considerando a mesma ficha para as partículas dopadas.

Figura 48. Imagem de MET das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas via precipitação homogênea (a) na escala de 5 nm, alta resolução (b) mesma imagem tratada utilizando o *Software ImageJ* para a estimativa da distância interplanar das partículas.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Tabela 14. Planos ($h\ k\ l$) referente à fase do Y_2O_3 , extraídos do *software Crystallographica Search-Match* e referentes a ficha JCPDS 41-1105.

hkl	$d_{hkl} / \text{\AA}$	Intensidade	hkl	$d_{hkl} / \text{\AA}$	Intensidade
200	5,3070	1	831	1,2327	3
211	4,3300	13	662	1,2163	6
222	3,0610	100	752	1,2007	1
321	2,8350	1	840	1,1856	4
400	2,6510	24	833	1,1711	1
411	2,4490	5	842	1,1570	1
420	2,3715	1	921	1,1435	2
332	2,2605	6	664	1,1305	1
422	2,1645	1	851	1,1178	2
431	2,0788	8	932	1,0938	2
521	1,9357	2	844	1,0823	4
440	1,8740	39	941	1,0712	2
433	1,8183	2	1000	1,0604	1
600	1,7677	1	1011	1,0500	1
611	1,7200	5	1020	1,0399	3
620	1,6767	1	943	1,0300	1
541	1,6361	4	1022	1,0204	3
622	1,5984	25	1031	1,0111	2
631	1,5633	5	871	0,9932	2
444	1,5304	4	1040	0,9845	2
543	1,4995	2	1033	0,9762	1
640	1,4705	1	954	0,9601	2
721	1,4430	3	1121	0,9448	1
642	1,4170	1	880	0,9374	2
651	1,3467	2	1044	0,9231	1
800	1,3255	4	1132	0,9160	1
811	1,3052	3	1060	0,9093	1
820	1,2859	2	1141	0,9027	1
653	1,2674	2	1062	0,8963	2
660	1,2496	1	965	0,8897	1

FONTE: Elaborado pelo autor.

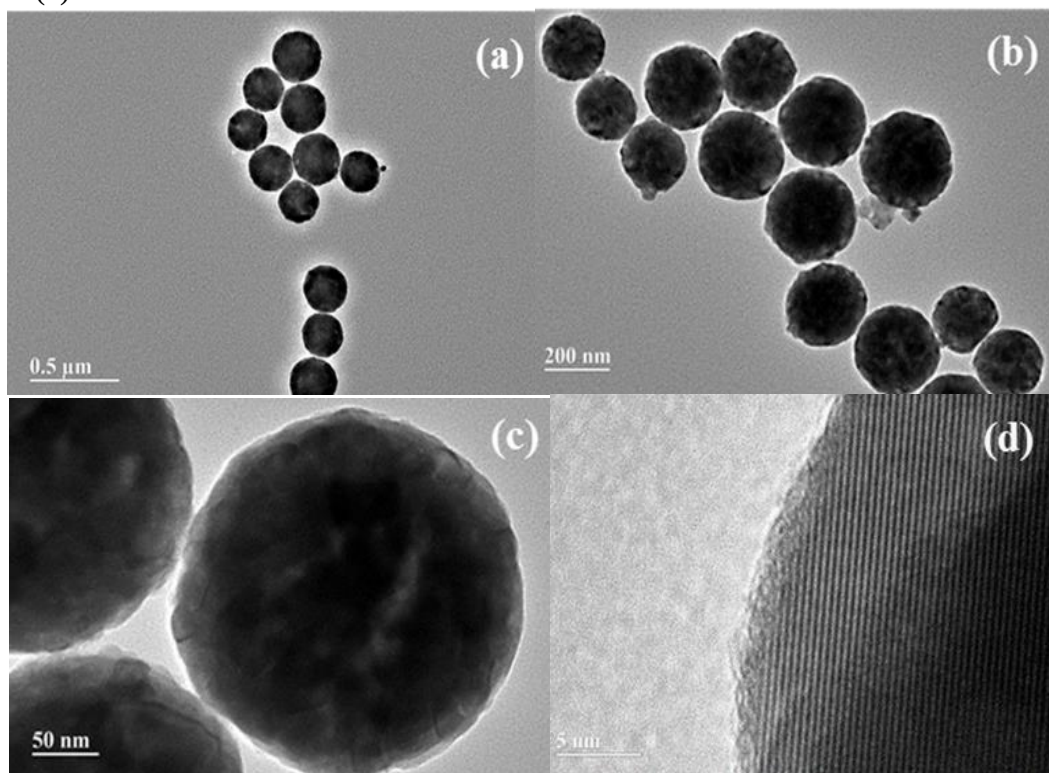
Utilizando a Figura 48(a) e os dados da Tabela 14 foi possível atribuir o plano observado na imagem. Como ilustrado na Figura 48(b) aplicando-se o *software ImageJ*, selecionou-se um intervalo contendo 10 planos cristalográficos e realizou-se o cálculo utilizando a equação 10, a fim de obtermos o valor médio da distância entre os planos e consequentemente o respectivo índice de Miller.

$$Distância\ média = \frac{Distância\ de\ 10\ planos\ (nm)}{10} \quad (10)$$

O valor encontrado do intervalo que contém 10 planos medidos foi de 4,149 nm, logo o valor estimado para a distância interplanar d_{hkl} é de 4,149 Å, desta forma, pode-se atribuir que o plano medido é o (2 1 1), de acordo com a ficha JCPDS 41-1105 e característico da fase Y_2O_3 , que apresenta estrutura cristalina cúbica e grupo espacial $Ia3$.

O processo de recobrimento também foi monitorado pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão, onde se realizou uma análise mais efetiva, avaliando forma e contraste das partículas luminescentes de $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$. Desta forma, as imagens de MET são bastante úteis para a comprovação da formação do *core@shell*, já que as mesmas chegam a maiores magnificações (alta resolução), além de permitir a visualização do contraste entre materiais de diferentes composições. Na Figura 49 estão as imagens destas partículas recobertas com sílica, onde se pode observar tamanho e distribuição homogêneos, corroborando com as imagens obtidas por MEV. No entanto, a imagem de MET de alta resolução de uma das partículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$, Figura 49(d), permite ainda visualizar os planos atômicos característicos de um material cristalino, no caso $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (*core*), e também revela a presença de um material de caráter amorfo (sílica) depositado na superfície da partícula, formando uma camada (*shell*).

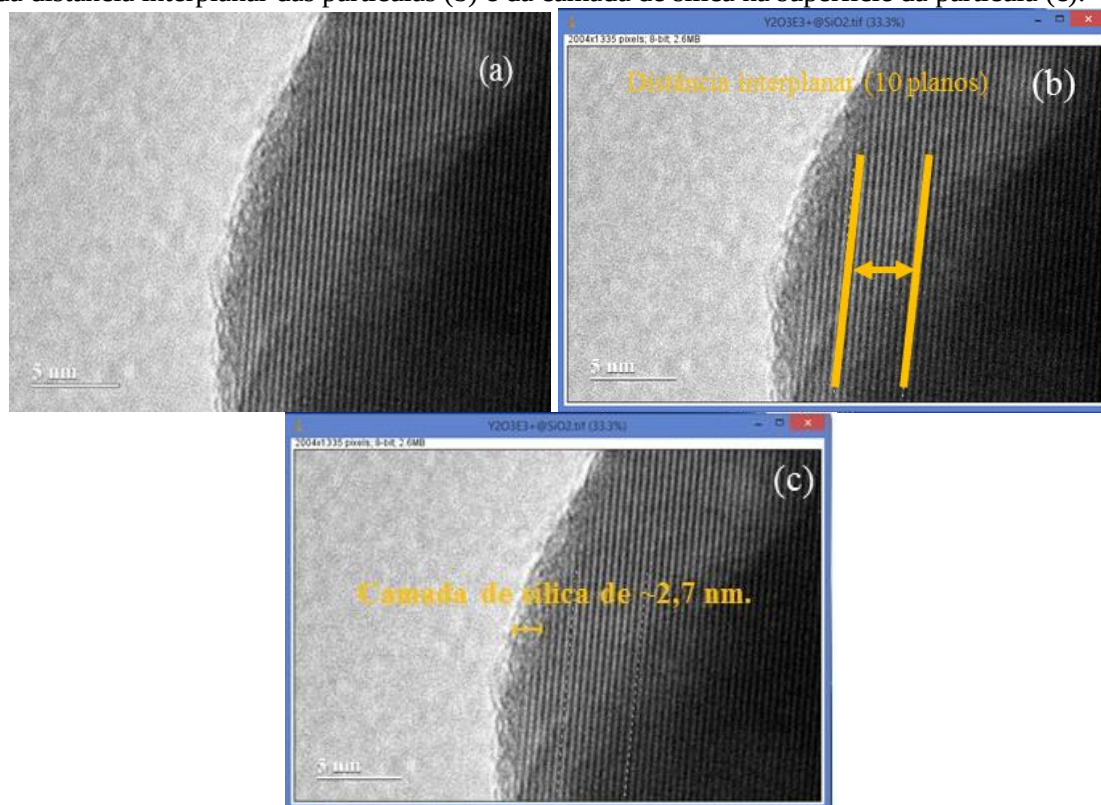
Figura 49. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra óxido de ítrio dopado com európio(III) preparada pelo método da precipitação homogênea e recoberta com sílica via método Stöber, denominada $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ nas escalas de 0,5 μm (a), 200 nm (b), 50 nm (c) e 5 nm (d).



FONTE: Elaborado pelo autor.

Para avaliar de forma mais completa a imagem de alta resolução, Figura 49, a mesma foi analisada utilizando o *software ImageJ* para a medida dos planos atômicos e atribuição dos índices de Miller correspondentes, Figura 50.

Figura 50. Imagem de MET da amostra de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ obtidas via método Stöber na escala de 5 nm, alta resolução (a), mesma imagem tratada utilizando o *software ImageJ* para a estimativa da distância interplanar das partículas (b) e da camada de sílica na superfície da partícula (c).



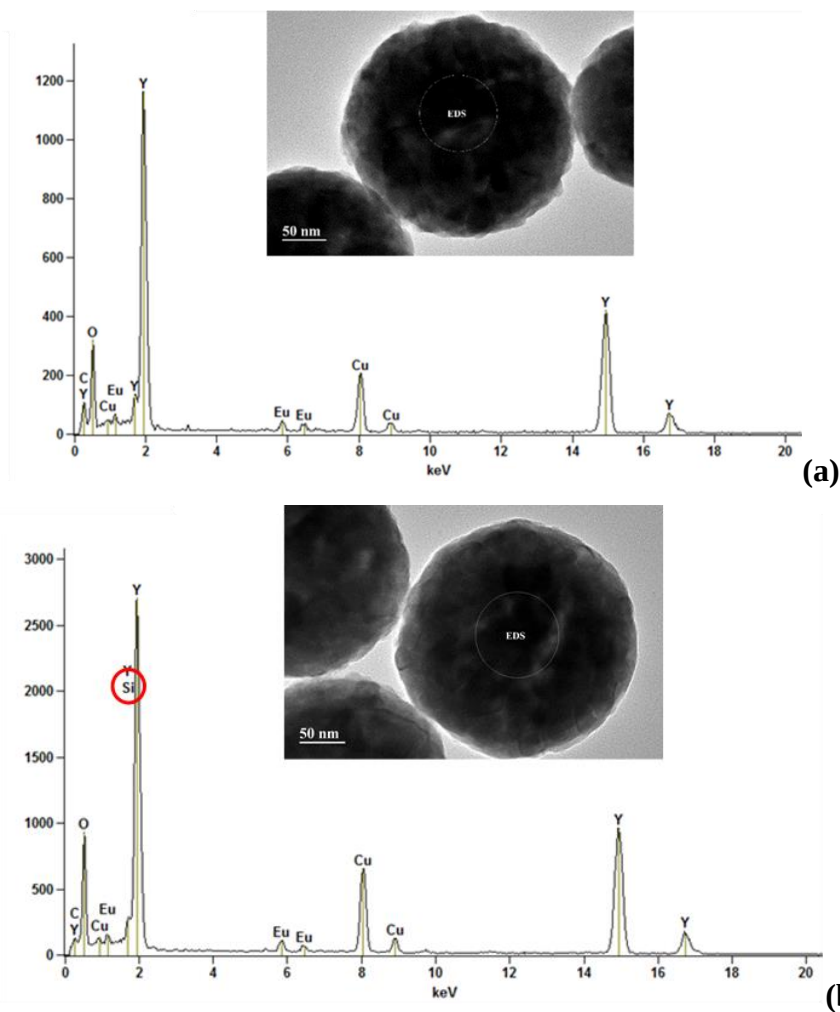
FONTE: Elaborado pelo autor.

Desta forma, Figura 50(b) tem-se a imagem tratada onde foi realizada uma estimativa da distância interplanar encontrando para o intervalo que contém 10 planos um valor de aproximadamente 4,251 nm. Logo o valor estimado para a distância interplanar d_{hkl} é de 4,251 Å e o plano medido é o (2 1 1), o mesmo observado e atribuído para a imagem de alta resolução das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ não recobertas. Já na Figura 50(c) está representada a estimativa da fina camada de sílica que recobre a partícula luminescente de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, onde a espessura apresenta um valor médio de aproximadamente 2,7 nm.

4. 4. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Com a finalidade de analisar a composição química das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ foram realizadas medidas de EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*), acessório este acoplado ao microscópio eletrônico de transmissão, cujas imagens foram discutidas no item acima. Essa técnica consiste na análise dos raios X emitidos por um material bombardeado com um feixe de elétrons. A colisão do feixe de elétrons com o material provoca a ejeção de elétrons de camadas mais internas dos átomos, cuja energia de ligação é da ordem dos keV e este processo permite a obtenção de espectros com picos característicos de cada elemento. Espectros de EDS também foram utilizados para analisar a composição da amostra de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$.

Figura 51. Espectros de EDS de partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas antes (a) e após (b) o processo de recobrimento, cuja imagem de MET inserida na figura evidencia a região de coleta do espectro.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Os espectros na Figura 51, relativos a partículas da amostra de óxido de ítrio antes e após o recobrimento com sílica apresentam picos relacionados aos átomos de cobre referentes à grade utilizada como suporte para a amostra, assim como átomos de carbono, devido à resina polimérica que recobre a grade. A presença de átomos de ítrio, európio e oxigênio, e silício para a amostra recoberta, também é observada no espectro de EDS com picos mais intensos, onde as atribuições podem ser conferidas na Tabela 15.

Tabela 15. Energias de fótons relativas para as camadas K, L e M observadas nos espectros de EDS de partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas via os três métodos de síntese utilizados neste trabalho [143].

<i>Energia / eV</i>	<i>Elemento</i>	<i>Linha</i>
524	Oxigênio, O	$K\alpha_{1,2}$
1920,5	Ítrio, Y	$L\alpha_1$
1922,6	Ítrio, Y	$L\alpha_2$
14958,4	Ítrio, Y	$K\alpha_1$
16737,8	Ítrio, Y	$K\beta_1$
1131	Európio, Eu	$M\alpha_1$
5845,7	Európio, Eu	$L\alpha_1$
6456,4	Európio, Eu	$L\beta_1$
1835	Silício, Si	$K\beta_1$

FONTE: Elaborado pelo autor.

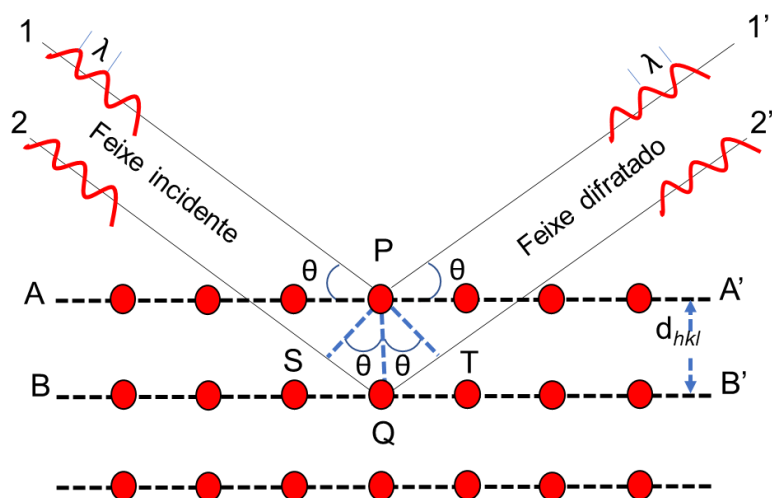
Como esperado, a intensidade relativa dos picos referentes aos átomos de ítrio é muito maior que aquela de átomos de európio, já que o luminóforo é dopado com apenas 2% de európio.

4. 5. Difração de elétrons

Considerando os dois planos atômicos paralelos evidenciados na Figura 52, os quais possuem os mesmos índices de Miller h , k e l . Supondo que um feixe de raios X paralelo, monocromático e em fase incida sobre os dois planos A-A' e B-B'. Se os raios nesse feixe forem difratados pelos átomos P e Q e a diferença entre os comprimentos das trajetórias for igual um número inteiro, n , tem-se:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (11)$$

Figura 52. Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').



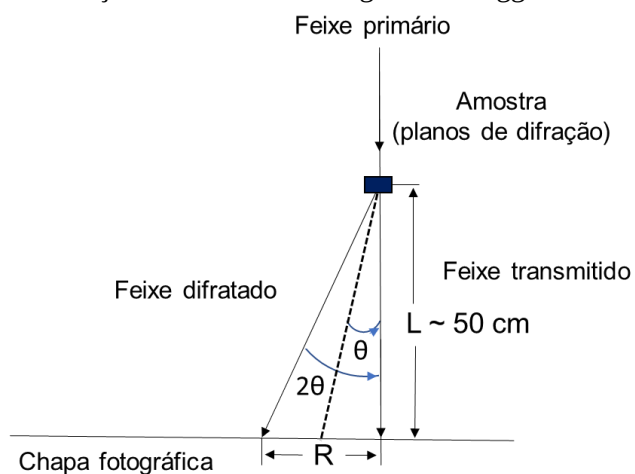
FONTE: Adaptado de ^[144].

$$\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta \quad (12)$$

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (13)$$

Porém, a difração de elétrons ocorre em ângulos muito pequenos, consequência do pequeno comprimento de onda do elétron ($\lambda = 0,0043 \text{ nm}$ para 80 keV). Assim, como o ângulo de difração é pequeno, a função $\sin \theta$ na lei de Bragg, pode ser substituída por θ em radianos.

Figura 53. Desenho da difração evidenciando o ângulo de Bragg.



FONTE: Adaptado de ^[145].

Através da Figura 53, é possível observar uma seção longitudinal contendo o feixe difratado pela amostra incidindo na tela da imagem, formando-se um ângulo difratante 2θ . Sendo L a distância entre a amostra e a placa fotográfica (comprimento de câmara) e R a distância entre os pontos de incidência do feixe direto transmitido e feixe difratado, tem-se que:

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{R}{2L} \quad (14)$$

Como temos um valor muito pequeno para θ , segue-se que

$$\theta = \frac{R}{2L} \quad (15)$$

Desta forma, obtém-se,

$$\lambda = 2 d_{hkl} \operatorname{sen}\theta = 2d\theta = 2d \frac{R}{2L} \quad (16)$$

Logo,

$$\lambda L = Rd \quad (17)$$

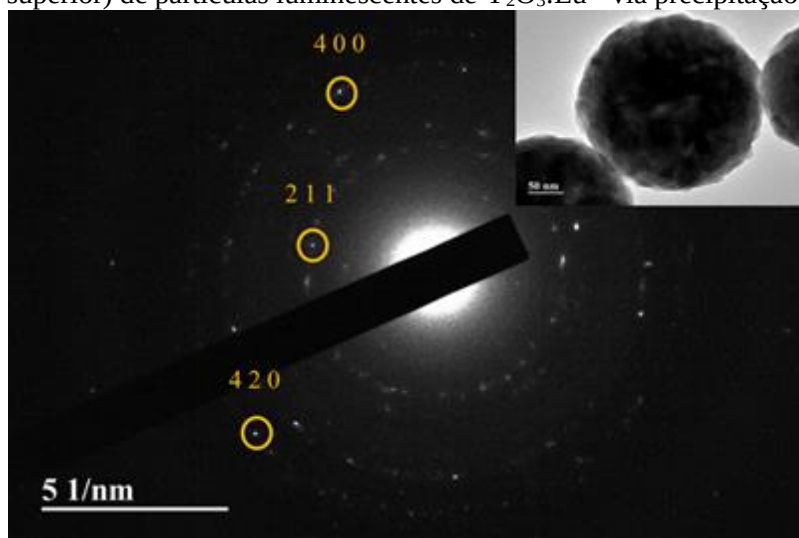
Através da relação acima e das imagens das Figuras 54 e 55 obtidas por difração de elétrons é possível atribuir os planos atômicos, de acordo com o diâmetro medido e um padrão de difração já conhecido.

$$\lambda L = Rd_{hkl} \quad (18)$$

$$d_{hkl} = \frac{\lambda L}{R} \quad (19)$$

Na Figura 54 tem-se a difração de elétrons da área selecionada (*SAED*, na língua inglesa – *Selected-Area Electron Diffraction*) para a região da amostra em questão, juntamente com a imagem da região selecionada.

Figura 54. Difração de elétrons da área selecionada no campo visualizado na imagem de MET (canto direito superior) de partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ via precipitação homogênea.

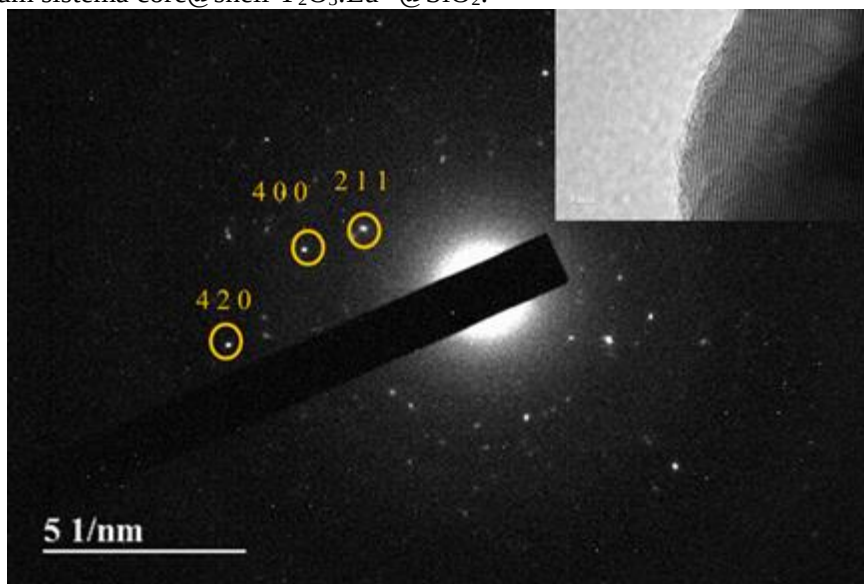


FONTE: Elaborado pelo autor.

É possível verificar, a partir da difração de elétrons na Figura 54, um padrão de difração característico de materiais cristalinos, ou seja, que exibe periodicidade, formando pontos definidos pela convergência de feixes difratados específicos chamados de “spots”, característicos de estruturas policristalinas. A Figura 54, referente à difração de elétrons, apresenta um padrão de anéis formado pela sobreposição de vários padrões de monocristais. Utilizando a equação 12 calculou-se a distância interplanar e comparou-se com as distâncias do padrão de Y_2O_3 , já que se considera a dopagem com íon európio(III) substitucional, conforme discutido no item relativo à difração de raios X. Para o primeiro anel encontrou-se a distância interplanar referente ao plano (2 1 1), o segundo ao plano (4 0 0) e o terceiro plano (4 2 0), considerando os respectivos valores para L e λ de 50 cm e 0,0043 nm.

Através da Figura 55, pode-se observar a difração de elétrons obtida da área selecionada, de acordo com a imagem encontrada no canto superior direito.

Figura 55. Difração de elétrons da área selecionada no campo visualizado na imagem de MET (canto direito superior) de partículas de luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ recobertas com sílica, formando um sistema core@shell $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$.



FONTE: Elaborado pelo autor.

As distâncias interplanares para os planos observados pela difração de elétrons das partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$, obtidas via método Stöber, foram estimadas utilizando-se o *software ImageJ* e comparadas com as distâncias do padrão de Y_2O_3 assim como realizado para amostra não recoberta. Desta forma, os valores para o primeiro, segundo e terceiro indicaram que os mesmos são padrões dos planos (2 2 2), (4 0 0) e (4 2 0). Através da técnica de difração de elétrons também é possível observar uma perda no padrão característico de materiais cristalinos, devido a presença de sílica com sua estrutura amorfa na superfície das partículas de óxido de ítrio dopado.

4. 6. Espectroscopia de espalhamento Raman (EER)

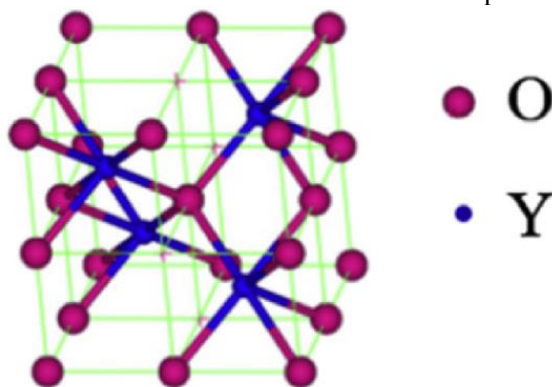
As partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ foram caracterizadas por espectroscopia Raman, afim de detectar as bandas referentes aos modos vibracionais da rede cristalina, ligações oxigênio-metal, assim como o perfil espectral em relação ao processo de recobrimento, sendo que o espectro foi registrado na região de 100 a 2000 cm^{-1} , a temperatura ambiente, sem prévio tratamento das amostras.

De acordo com o já foi discutido nos itens anteriores, o óxido de ítrio apresenta estrutura cúbica de corpo centrado, do tipo fluorita, Figura 56, onde cada íon ítrio(III) está localizado no centro do cubo, que possui dois dos oito sítios não ocupados por átomos de oxigênios. A célula unitária contém duas células primitivas, cada com oito unidades de fórmula, sendo elas usadas para a determinação teórica da quantidade de modos vibracionais. As representações irreduzíveis para os modos ópticos e acústicos são:

$$\Gamma_{op} = 4A_g + 4E_g + 14F_g + 5A_{2u} + 5E_u + 16F_u \quad \Gamma_{ac} = F_u \quad (20)$$

Dos modos vibracionais acima, os modos A_g , E_g e F_g são ativos no Raman, F_u é ativo no infravermelho (IV) e A_{2u} e E_u são inativos em ambos os casos de espectroscopia [146].

Figura 56. Representação da estrutura cristalina da fase formada para o Y_2O_3 .



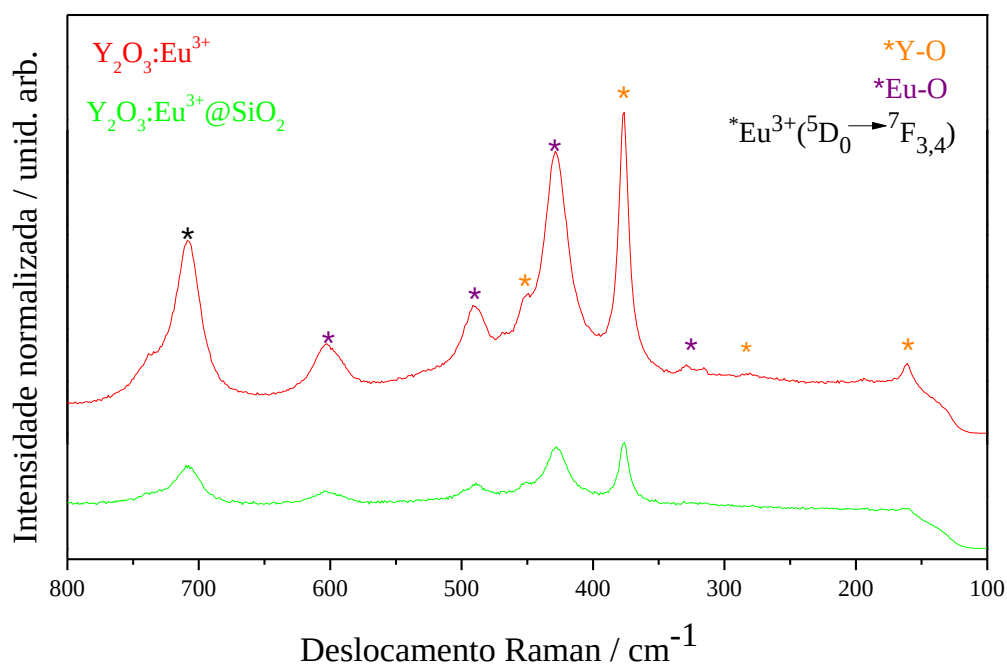
FONTE: Reproduzido de [147].

Apesar de existirem 22 modos vibracionais ativos no Raman, $4A_g$, $4E_g$ e $14F_g$, o número de bandas observados experimentalmente nos espectros é menor. Desta forma, Barshilia e colaboradores [148] determinaram as frequências das várias bandas observadas

no espectro de Raman utilizando deconvolução das curvas por ajuste de Gauss, com medidas à 300 K.

Na Figura 57 tem-se uma ampliação no espectro de 100 a 800 cm^{-1} , região que apresenta as bandas características dos modos vibracionais Y-O e Eu-O, podendo encontrar na Tabela 16 os valores em número de onda dos modos vibracionais observados nos respectivos espectros e suas atribuições indicadas por *.

Figura 57. Ampliação do intervalo de 100 a 800 cm^{-1} dos espectros de espalhamento Raman medidos utilizando laser He/Ne ($\lambda_{\text{ex.}} = 633 \text{ nm}$) para as amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparadas pelo método da precipitação homogênea.



FONTE: Elaborado pelo autor.

As bandas relativas às transições eletrônicas do íon Eu^{3+} , localizam-se nas regiões de aproximadamente 704, 1260, 1388, 1660, 1702 e 1766 cm^{-1} , resultado das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{3,4}$ do íon európio(III) ^[149].

Tabela 16. Atribuição ^[146,147,148] das principais bandas observadas nos espectros Raman da fase Y₂O₃:Eu³⁺ formada (Figura 57).

<i>$\nu_{literatura}$ (cm⁻¹)</i>	<i>$\nu_{obs. exp.}$ (cm⁻¹)</i>	<i>Modo vibracional</i>	<i>Ligação</i>
163	160	F _g + A _g	Y-O
317	318	E _g	Eu-O
331	328	E _g	Y-O
377	376	F _g + A _g	Y-O
429	429	F _g + A _g	Eu-O
468	467	F _g + A _g	Y-O
470	488	F _g + A _g	Eu-O
604	603	F _g + A _g	Eu-O

FONTE: Adaptado de ^[146,149].

A partir da análise dos dados da Tabela 16 verifica-se que os valores de número de onda, relativos aos modos observados nos espectros das diferentes amostras de óxido de ítrio, são muito próximos daqueles encontrados na literatura. Portanto, todas as bandas detectadas puderam ser atribuídas. No entanto, os espectros não apresentam o número esperado de bandas para todos os modos vibracionais ativos na espectroscopia Raman para a fase de óxido de ítrio. Como todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente, o alargamento de algumas bandas pode estar sobrepondo modos vibracionais próximos em energia.

É interessante destacar, observando os dados da Tabela 16, que os modos vibracionais E_g e a combinação de F_g + A_g têm números de onda atribuídos à ligação Eu-O, além da ligação Y-O referente à matriz. Os valores estão deslocados em função da variação de massa do metal, sendo que a intensidade relativa das bandas Eu-O é menor do que da respectiva vibração da ligação Y-O, o que comprova a presença do Eu ocupando sítios de Y na matriz hospedeira. Vale à pena destacar, que o sinal observado em 709 cm⁻¹ não deve ser de natureza vibracional, mas sim resultado da excitação eletrônica do íon Eu³⁺ pelo laser utilizado (633 nm), o qual leva à produção de luminescência de todas as transições do Eu³⁺ com energia menor do que a do laser. Nesta região, esta emissão deve ser oriunda do grupo de transições ⁵D₀→⁷F_{3,4}.

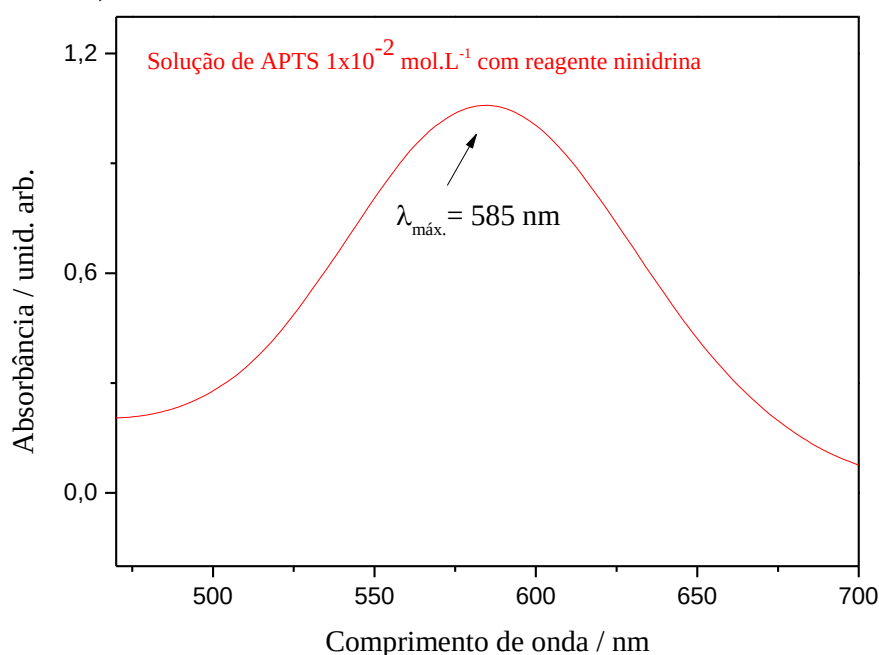
Os espectros de espalhamento Raman obtidos para Y₂O₃:Eu³⁺ antes e depois do recobrimento são comparados, não existindo diferença no perfil espectral ou deslocamento de banda, podendo prever que o processo sol-gel não altera as propriedades estruturais do luminóforo, assim como nos resultados de DRX. É importante

lembrar que a concentração de sílica é muito inferior em relação ao óxido de ítrio dopado na amostra analisada, dificultando assim a observação de bandas relacionadas aos elementos silício ou nitrogênio.

4. 7. Teste de identificação e quantificação dos grupos amino com o reagente ninidrina

A partir da Figura 58 pode-se observar o espectro de absorção na região do UV-Vis do composto de Ruhemann obtido a partir da reação da solução de APTS 1×10^{-2} mol.L⁻¹ com uma solução de ninidrina (5% m/v em etanol). Desta forma foi selecionado o comprimento de onda de máxima absorção para a obtenção da curva de calibração.

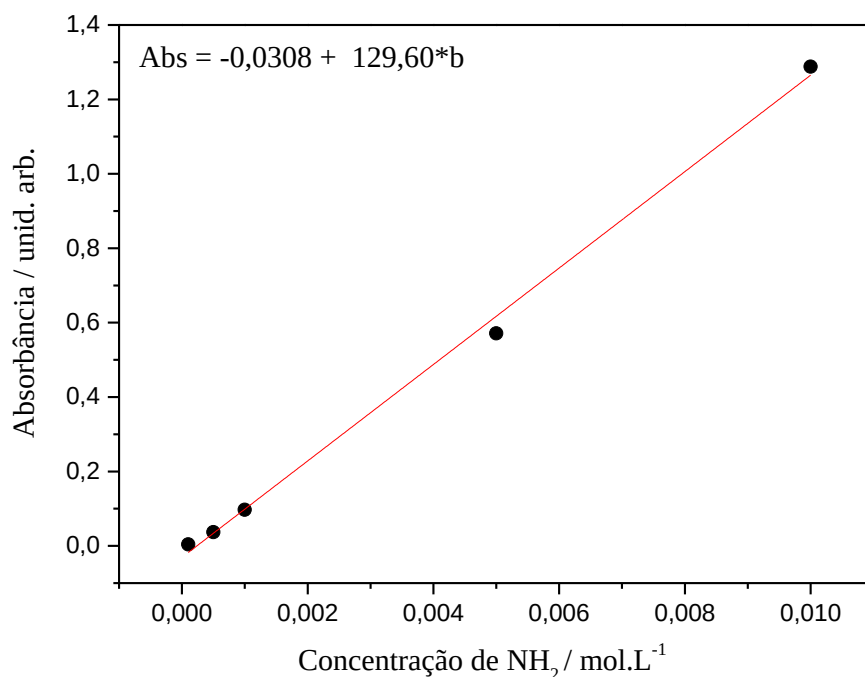
Figura 58. Espectro de absorção molecular na região do UV-Vis do composto de Ruhemann obtido a partir da reação de uma solução de APTS 1×10^{-2} mol.L⁻¹ com uma solução de ninidrina (5% m/v em etanol).



FONTE: Elaborado pelo autor.

A curva analítica obtida da absorbância do produto final em função da concentração de APTS pode ser observada na Figura 59, sendo $\lambda_{\text{máx}}$ de 585 nm. É importante salientar que a solução de ninidrina foi utilizada como branco ^[112]. Através da curva construída obteve-se a equação da reta da absorbância medida em função da concentração dos grupos amino presentes, Figura 59.

Figura 59. Curva analítica da absorbância dos produtos obtidos nas reações das soluções de APTS nas concentrações de $1,0 \times 10^{-2}$ à $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ com ninidrina.



FONTE: Elaborado pelo autor.

A Figura 60 mostra a diferença de cor da solução etanólica de ninidrina e a solução contendo o complexo de Ruhemann formado pela reação dos grupos amino presentes na superfície das partículas luminescentes de $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$ com o reagente ninidrina, podendo-se afirmar em uma análise qualitativa que a aminofuncionalização foi efetiva.

Figura 60. Solução de ninidrina (5 % m/v em etanol) e solução contendo o composto de Ruhemann obtido pela reação de $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$ aminofuncionalizada com ninidrina.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Através do valor da Tabela 17 e a equação da reta obtida pela curva de calibração na Figura 59 foi possível obter a concentração de grupos amino presentes na superfície das partículas recobertas.

Tabela 17. Dados experimentais referentes ao processo de quantificação dos grupos amino na superfície das partículas do tipo *core@shell* luminescentes $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$ aminofuncionalizadas utilizando o reagente ninidrina.

<i>Amostras</i>	<i>Massa / mg</i>	<i>Absorbância</i>	$[NH_2]/g \text{ de amostra} / mol_{NH_2}/g_{amostra}$
$Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$	4,9	0,008	$3,05 \times 10^{-3}$

FONTE: Elaborado pelo autor.

Segue abaixo o cálculo realizado para determinar a concentração de grupos amino pelo método da quantificação utilizando o reagente ninidrina.

$$Abs = -0,0308 + 129,60 * [NH_2] \quad (21)$$

$$0,008 = -0,0308 + 129,60 * [NH_2] \quad (22)$$

$$[NH_2] = 2,99 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

É importante lembrar que o volume final da solução analisada era de 50 mL, portanto temos:

$$2,99 \times 10^{-4} \text{ (mols de } NH_2) - 1 \text{ L}$$

$$x \text{ (mols de } NH_2) - 0,05 \text{ L}$$

$$x = 1,49 \times 10^{-5} \text{ (mols de } NH_2/L)$$

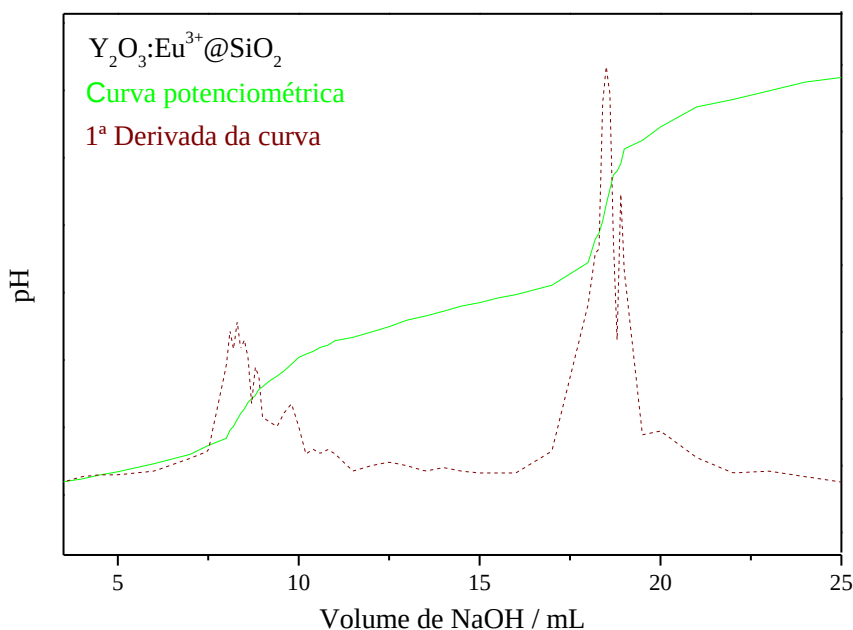
Desta forma é possível determinar que a concentração de grupos amino é de $3,05 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ de amostra. O valor obtido pelo método de quantificação de grupos amino pode ser comparado com o valor encontrado pela técnica de titulação potenciométrica.

4. 8. Titulação potenciométrica

Para estimar a quantidade de grupos NH_2 presentes na superfície das partículas luminescentes recoberta com sílica aminofuncionalizada $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$ foi aplicado também o método de titulação potenciométrica. Neste caso foi obtido o gráfico de pH em função do volume do agente titulante, NaOH, apresentados na Figura 61, sendo que a base utilizada foi devidamente padronizada com um padrão primário de hidrogeno ftalato

de potássio, $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$. A Figura também mostra a primeira derivada para curva de titulação obtida a partir do programa Origin®, podendo-se observar os valores dos máximos que indicam os pontos de inflexão da curva, e assim determinar a concentração de grupos NH_2 para a amostra em questão.

Figura 61. Curva obtida pela titulação potenciométrica das partículas do tipo *core@shell* aminofuncionalizada $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ e 1ª derivada do pH obtida pela curva utilizando o programa Origin®.



FONTE: Elaborado pelo autor.

É possível observar na Figura 61, a partir da 1ª primeira derivada da curva de titulação, dois pontos de inflexões referentes aos pontos de equivalência da titulação, onde o primeiro é observado quando o volume de NaOH gasto é igual a 8,64 mL, correspondendo ao pH 4,97, já o segundo com o valor de 18,52 mL de titulante gasto, cujo o pH é de 7,98.

É importante lembrar que a adição de HCl na suspensão a ser titulada foi necessária para garantir que não se tenha a presença de grupos NH_2 desprotonados, que viriam a gerar erros nos cálculos de quantificação desses grupos em questão. Portanto, devido essa adição, o primeiro ponto de equivalência observado na curva de titulação é atribuído ao excesso de H^+ presente no meio, já que não é realizada uma adição equimolar. Deste modo, somente o segundo ponto de equivalência é atribuído a titulação dos hidrogênios dos grupos amino. É importante salientar que os outros pontos observados na curva podem ser atribuídos a titulação de outras espécies presentes na superfície das

partículas, como por exemplo, os grupos silanóis que não reagiram com o agente de acoplamento silano e também são protonados com a adição de ácido clorídrico, além da presença de CO_2 que pode formar espécies, HCO_3^- , também tituladas com a base utilizada.

Os valores dos picos encontrados a partir da 1ª derivada são referentes aos volumes gastos da base padronizada em cada ponto de equivalência da titulação. Desta forma, foi calculada a diferença entre os volumes referentes aos dois pontos de inflexões, encontrando-se o valor do volume que realmente foi necessário para titular os hidrogênios dos grupos amino. Assim a partir deste valor de volume e da concentração previamente determinada de NaOH pode-se quantificar a concentração dos grupos amino presentes na superfície das partículas analisadas. Estes dados estão listados nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 18. Valores de volume de NaOH obtidos pela curva de titulação para a neutralização das partículas luminescentes aminofuncionalizada $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$.

<i>Amostra</i>	<i>1º Pico / mL</i>	<i>2º Pico / mL</i>	<i>2º Pico – 1º Pico / mL</i>
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$	8,64	18,52	9,88

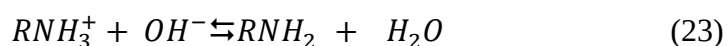
FONTE: Elaborado pelo autor.

Tabela 19. Concentração dos grupamentos amino presentes nas partículas luminescentes aminofuncionalizadas, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$.

<i>Amostra</i>	<i>[NaOH] / mol/L</i>	<i>Massa de amostra utilizada / g</i>	<i>Concentração dos grupos NH_2 / mol/g de amostra</i>
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$	$7,76 \times 10^{-4}$	$6,3 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-3}$

FONTE: Elaborado pelo autor.

Encontra-se abaixo a representação de uma das equações químicas relacionadas com a titulação realizada nesta etapa do trabalho.



Abaixo se tem um cálculo demonstrativo de como é estimada a concentração de grupos aminos na amostra utilizada:

$$[\text{NaOH}] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{solução}}} \rightarrow 7,76 \times 10^{-4} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{9,88 \times 10^{-3}} \rightarrow n_{\text{NaOH}} = 7,67 \times 10^{-4} \text{ mols} \quad (24)$$

Nesse cálculo o número de mols de NaOH corresponde diretamente ao número de mols de NH_2 , logo: $n_{\text{NH}_2} = 1,34 \times 10^{-6} \text{ mols}$. Assim pode-se calcular o número de mols de grupos NH_2 por grama de amostra:

$$\begin{aligned} & 7,67 \times 10^{-6} \text{ (mols de } \text{NH}_2) - 6,3 \times 10^{-3} \text{ (g de } \text{NH}_2) \\ & \quad x \text{ (mols de } \text{NH}_2) - 1 \text{ (g de } \text{NH}_2) \\ & x = 1,22 \times 10^{-3} \text{ (mols de } \text{NH}_2/\text{g}_{\text{amostra}}) \end{aligned}$$

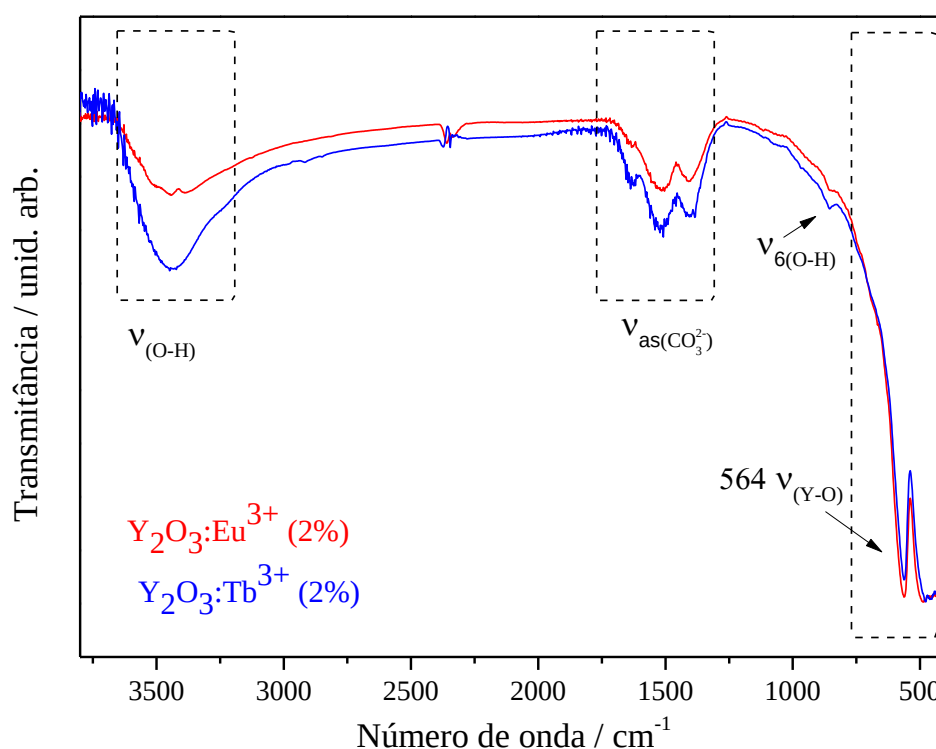
É possível observar que a ordem de grandeza obtida no valor de concentração de grupos amino para as partículas luminescentes aminofuncionalizada é coincidente com o valor estimado através do teste com ninidrina, com pequenas diferenças atribuídas por erros, como por exemplo, erros experimentais.

4.9. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Para obter informações sobre a presença de determinados grupamentos químicos nas estruturas das amostras sintetizadas, foram obtidos espectros FTIR na região de 400 a 3800 cm^{-1} , através do método de pastilhamento, utilizando-se a janela de KBr. Primeiramente, os espectros das mesmas etapas realizadas foram comparados, porém para as partículas contendo os diferentes TR(III) utilizados, de acordo com as Figuras 62, 63 e 64.

Através dos espectros vibracionais de absorção no IV, Figura 62, pode-se observar o mesmo perfil espectral para ambas as amostras, ou seja, partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$.

Figura 62. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$, obtidas via precipitação homogênea.



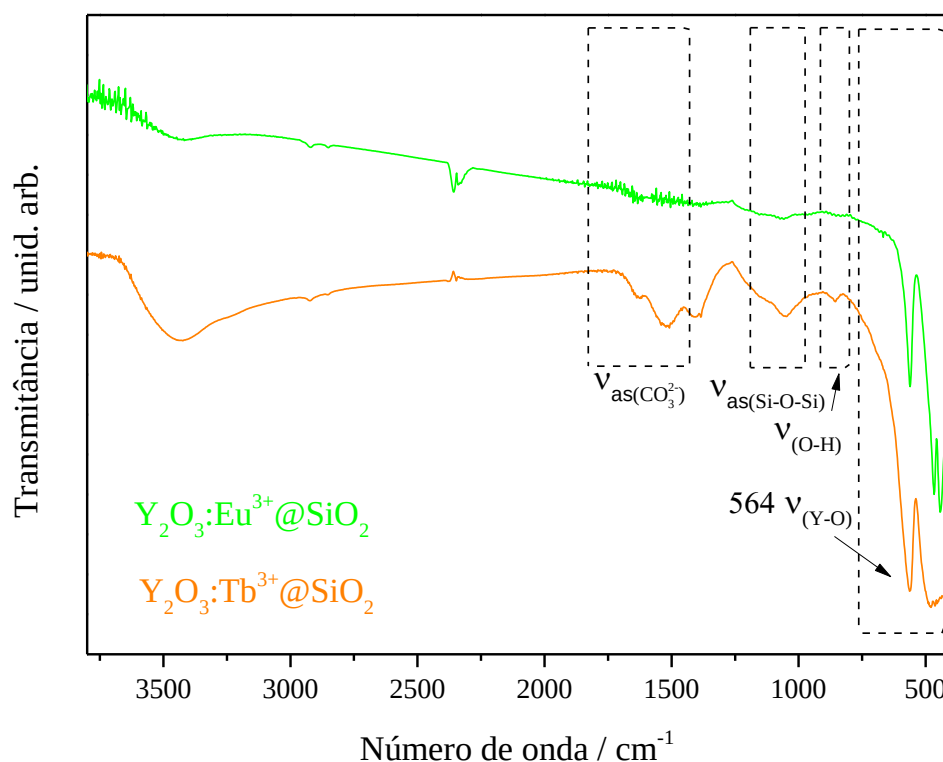
FONTE: Elaborado pelo autor.

É possível verificar no espectro da Figura 62 uma banda estreita e intensa na região entre 560 e 570 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação metal-oxigênio (564 cm^{-1} $\nu(\text{Y-O})$). Já em 1625, 1511 e 1390 cm^{-1} tem-se uma banda desdobrada em três

componentes, característica dos estiramentos assimétricos do grupo carbonato ($\nu_{as}\text{CO}_3^{2-}$), proveniente de reações da superfície das partículas com o CO_2 atmosférico. A banda larga na região de 3000 e 3700 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação O-H ($\nu(\text{O-H})$), assim como a 864 cm^{-1} , devido a adsorção de moléculas de água na superfície das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ [150,151].

Já na Figura 63 têm-se os espectros das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ recobertas com sílica aminofuncionalizada, onde pode-se observar as bandas já discutidas para os respectivos óxidos antes do processo de recobrimento, assim como o aparecimento de uma banda alargada em 1050 cm^{-1} , característica do estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si dos grupos siloxanos, formados a partir das reações de condensação do processo sol-gel. Normalmente essas bandas são intensas, porém a pequena concentração de sílica densa na superfície das partículas cristalinas, como já observado nas imagens de microscopia, justifica a baixa intensidade, devido a razão entre os átomos de silício e terras raras. Outros modos vibracionais fundamentais para materiais contendo sílica poderiam ser atribuídos nas regiões de 466 cm^{-1} ($\delta(\text{Si-O-Si})$) e 802 cm^{-1} ($\delta(\text{Si-O-Si})$), porém são bandas que apresentam baixa intensidade, dificultando sua detecção, já que a quantidade de sílica é pequena. A banda na região de 3200 a 3700 cm^{-1} , é atribuída a presença de moléculas de água adsorvidas na superfície dos óxidos em questão, porém tal banda também pode ser influenciada pelos modos vibracionais referentes à ligação O-H, devido à presença dos grupos silanóis na superfície das mesmas [152]. Por fim, as bandas referentes ao grupo NH_2 provenientes do processo de aminofuncionalização não são observadas por motivo de sobreposições aos modos vibracionais das espécies CO_3^{2-} e OH já discutidos.

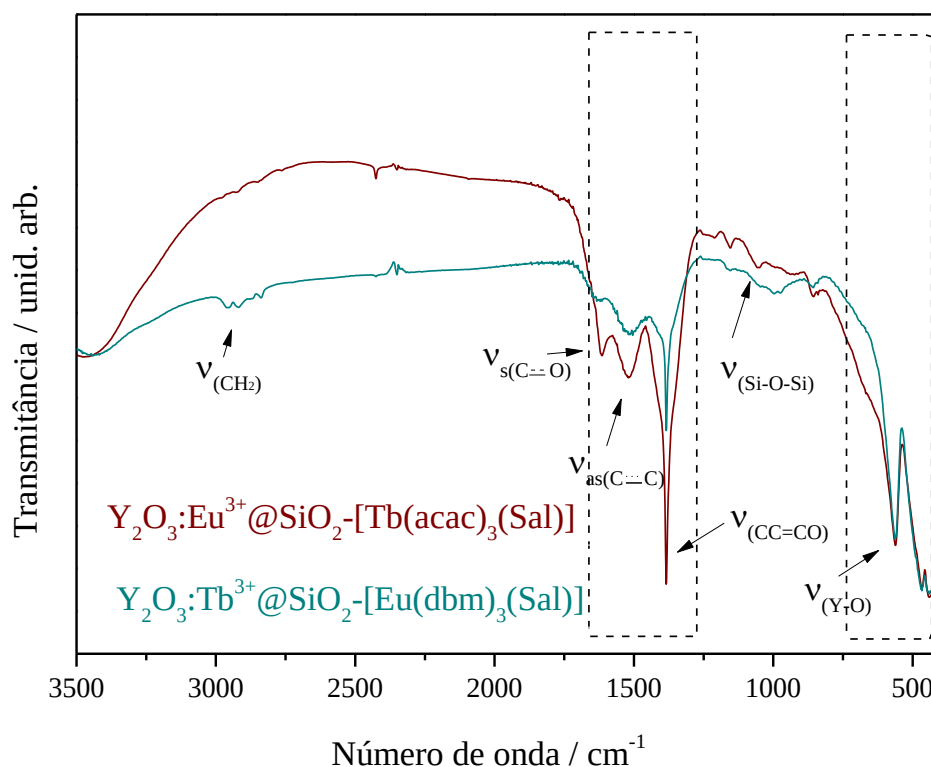
Figura 63. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ recobertas com sílica aminofuncionalizada obtidos via método Stöber.



FONTE: Elaborado pelo autor.

De um modo geral, observa-se nos dois espectros referentes aos híbridos inorgânico-orgânicos obtidos, Figura 64, a presença na região entre 1620 e 1400 cm^{-1} dos modos vibracionais característicos dos ligantes dicetonatos utilizados na reação de substituição de moléculas de água ^[153,154]. Tais bandas são referentes ao estiramento simétrico da ligação carbono-oxigênio (1609 cm^{-1} $\nu_s(\text{C}=\text{O})$), proveniente do equilíbrio ceto-enólico, estiramento assimétrico carbono-carbono (1517 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$), sendo essa ligação feita pelo carbono α e β dos ligantes utilizados e do estiramento simétrico e assimétrico da ligação carbono-carbono (1383 cm^{-1} $\delta_{as}(\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O})$). As bandas localizadas em 2949 e 2851 cm^{-1} podem ser observadas apenas para o híbrido $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$, provenientes dos estiramentos simétricos e assimétricos C-H, de um carbono C sp^2 , devido a presença de dois anéis aromáticos ^[153]. É importante salientar, que nos espectros obtidos para os híbridos, ainda foi possível observar bandas relativas aos modos vibracionais característicos a ligação Si-O-Si e Y-O, o que permite inferir que partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+}$ estão presentes nos compostos finais.

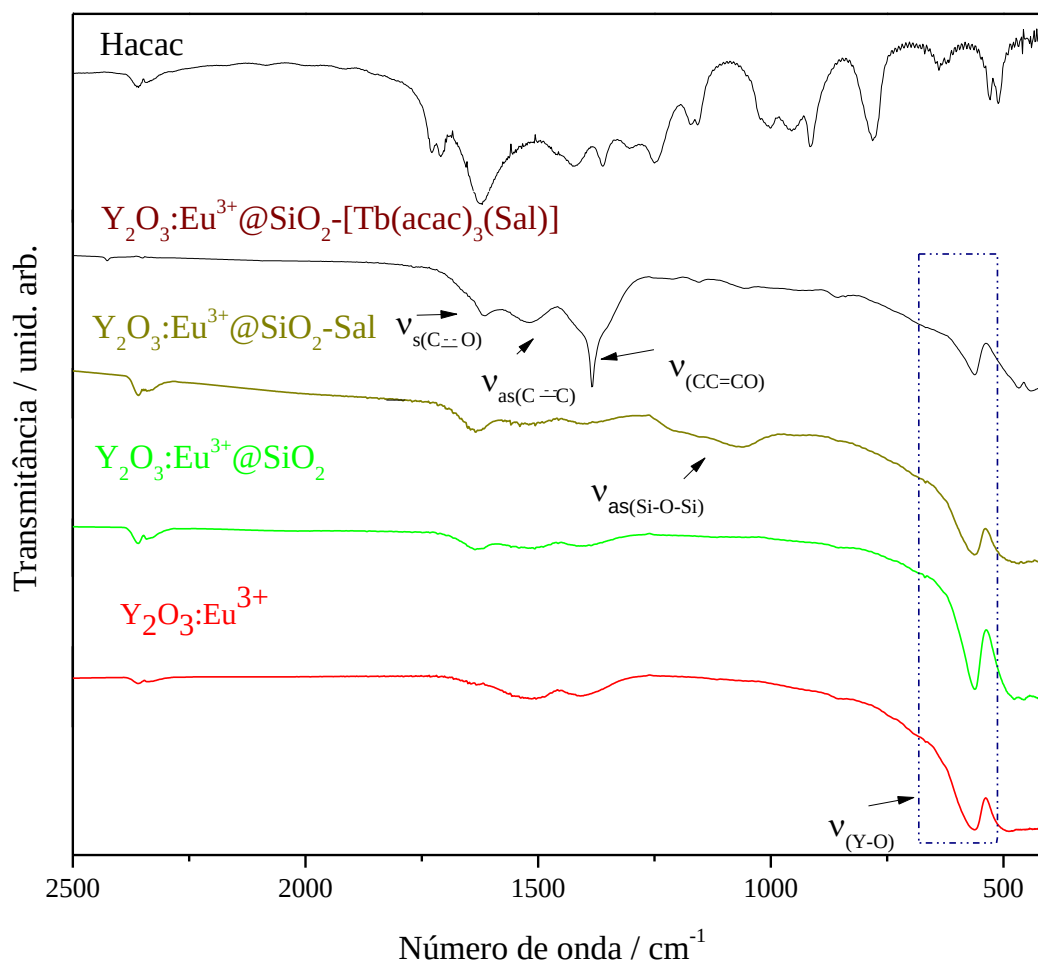
Figura 64. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{Sal})]$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$.



FONTE: Elaborado pelo autor.

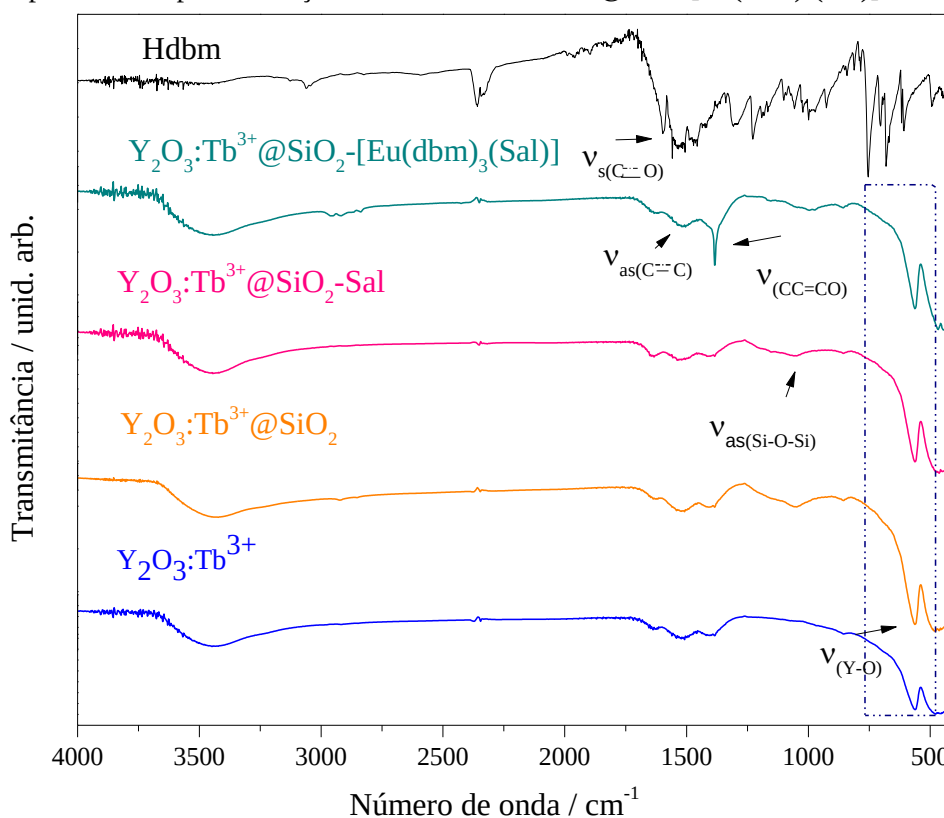
Na Figura 65 tem-se os espectros de FTIR referentes às amostras obtidas a cada etapa de preparo do primeiro híbrido inorgânico-orgânico cujo *core* é constituído por partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Já na Figura 66 os espectros são referentes às amostras obtidas a cada etapa realizada para a obtenção do híbrido inorgânico-orgânico $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$.

Figura 65. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras obtidas a cada etapa realizada para obtenção do híbrido $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{Sal})]$.



FONTE: Elaborado pelo autor.

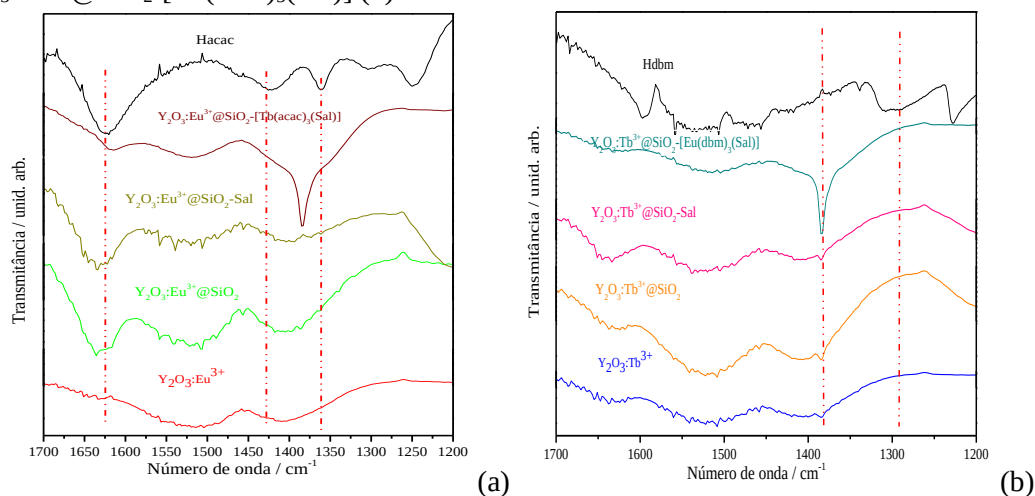
Figura 66. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras obtidas a cada etapa realizada para obtenção do híbrido $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Como já discutido anteriormente é possível observar nos espectros dos ligantes β -dicetonatos e dos híbridos inorgânicos-orgânicos, Figuras 65 e 66, a presença dos modos vibracionais $\nu_s(\text{C}=\text{O})$), provenientes do equilíbrio ceto-enólico, $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$), ligação feita pelo carbono α e β do ligante e $\delta_{as}(\text{C-C}=\text{C-O})$). Porém é possível observar através da Figura 67, que houve um pequeno deslocamento dos respectivos modos vibracionais devido à coordenação com os íons terras raras utilizados.

Figura 67. Ampliação dos espectros na região correspondente 1700-1200 cm^{-1} para as amostras referentes ao híbrido $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{Sal})]$ (a) e para as amostras referente ao híbrido $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$ (b).



FONTE: Elaborado pelo autor.

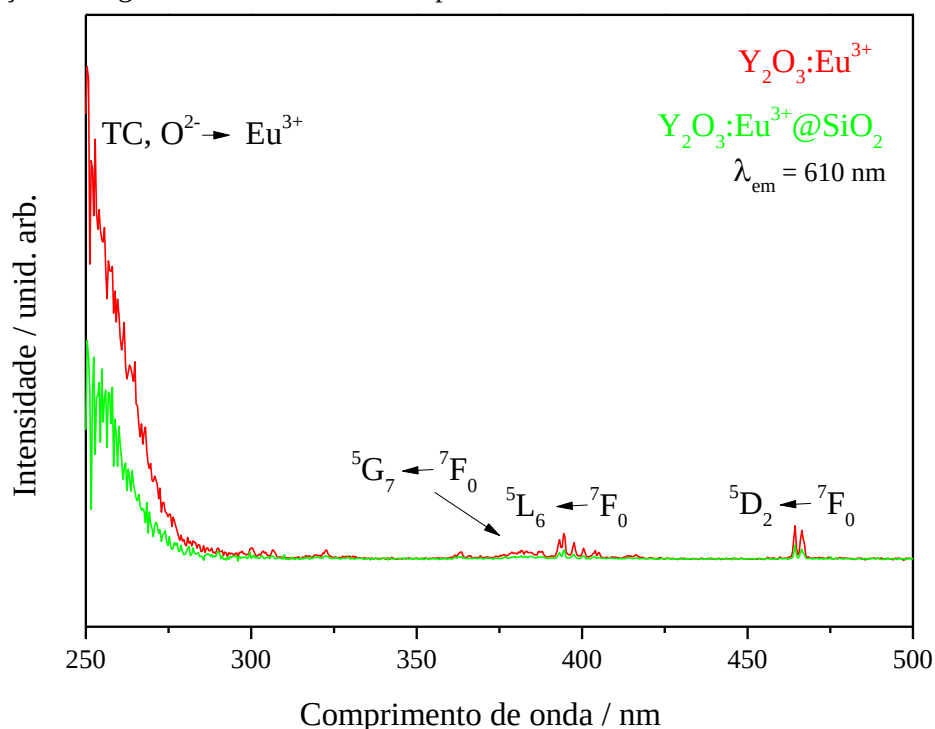
4. 10. Espectroscopia de fotoluminescência (EF)

Através dos espectros de excitação e de emissão obtidos para todas as amostras, foi possível realizar estudos comparativos de fotoluminescência dos materiais sintetizados. Os espectros de excitação das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ antes e após o recobrimento com sílica aminofuncionalizada, foram registrados à temperatura ambiente no intervalo de 250 a 500 nm, com emissão fixada nas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, respectivamente, a fim de avaliar as propriedades óticas do “core” antes e depois da formação do sistema *core@shell*. Na Figura 68 tem-se os espectros de excitação para as amostras contendo como íon ativador o Eu^{3+} , onde é possível observar uma banda larga centrada em ~ 260 nm atribuída à transição de transferência de carga ligante-metal ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$) e linhas finas provenientes das transições intraconfiguracionais *f-f* do Eu^{3+} na região de 350 a 500 nm [28,155]. De acordo com as regras de seleção de Laporte, as transições *f-f* são proibidas, por serem de mesma paridade e só ocorrem por relaxação das regras de seleção, como já discutido anteriormente, fato este que implica na baixa intensidade das linhas de transição em relação à banda de transferência de carga, transição essa permitida pelas regras de seleção, o que corrobora com o perfil espectral observado para as partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [28].

É possível observar também, através dos espectros de excitação da Figura 68 para as amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$, que não há deslocamento da banda de transferência de carga, assim como das principais linhas do Eu^{3+} . No entanto, há uma

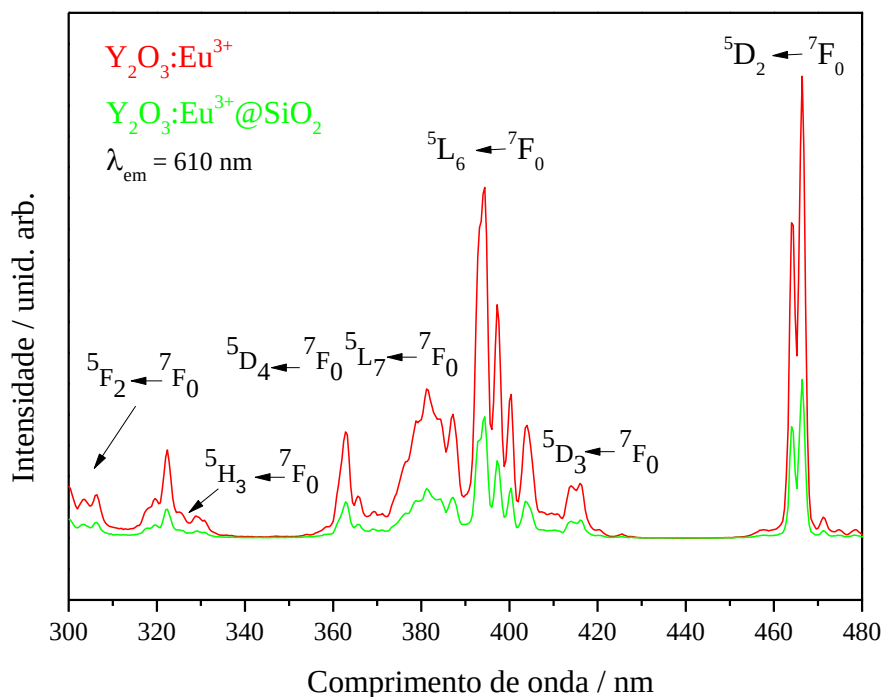
diminuição da intensidade relativa, devido a presença de sílica amorfa na superfície do luminóforo favorecendo processos não radiativos ou mesmo causando uma leve atenuação da radiação emitida pelo *core*. Já na Figura 69 tem-se a ampliação dos espectros das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ na região de 300 a 480 nm para visualização das transições internas referentes ao íon európio(III).

Figura 68. Espectros de excitação com emissão fixa em 610 nm, filtro de 450 nm, fenda de excitação de e emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,2 s, obtidas à temperatura ambiente, para as amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ obtidos via precipitação homogênea e método Stöber, respectivamente.



FONTE: Elaborado pelo autor.

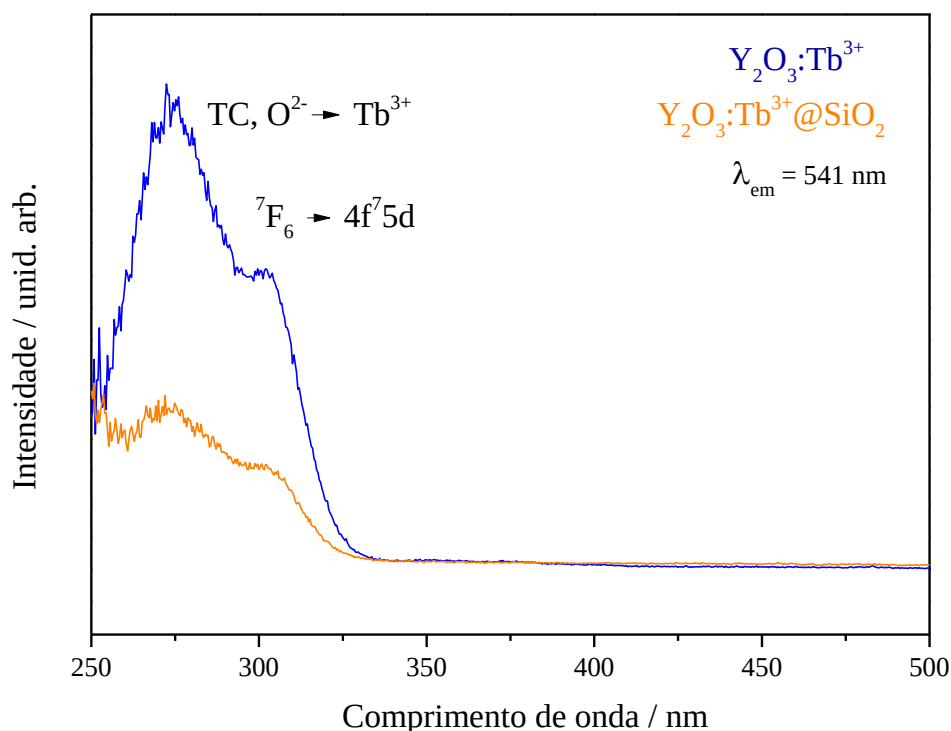
Figura 69. Ampliação dos espectros de excitação das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ obtidos via precipitação homogênea e método Stöber, respectivamente, na região entre 300 a 480 nm.



FONTE: Elaborado pelo autor.

A Figura 70 apresenta os espectros de excitação para as partículas sintetizadas utilizando o íon Tb^{3+} como centro emissor, onde se tem uma comparação das características óticas antes e após o processo de recobrimento com sílica aminofuncionalizada. Os espectros de excitação foram obtidos fixando a emissão em 541 nm, comprimento de onda referente à transição hipersensível $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do Tb^{3+} , responsável pela emissão de luz na região do verde.

Figura 70. Espectros de excitação com emissão fixa em 541 nm, fenda de excitação de e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,3 s, obtidos à temperatura ambiente, para as amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2$ obtidas via precipitação homogênea e método Stöber, respectivamente.

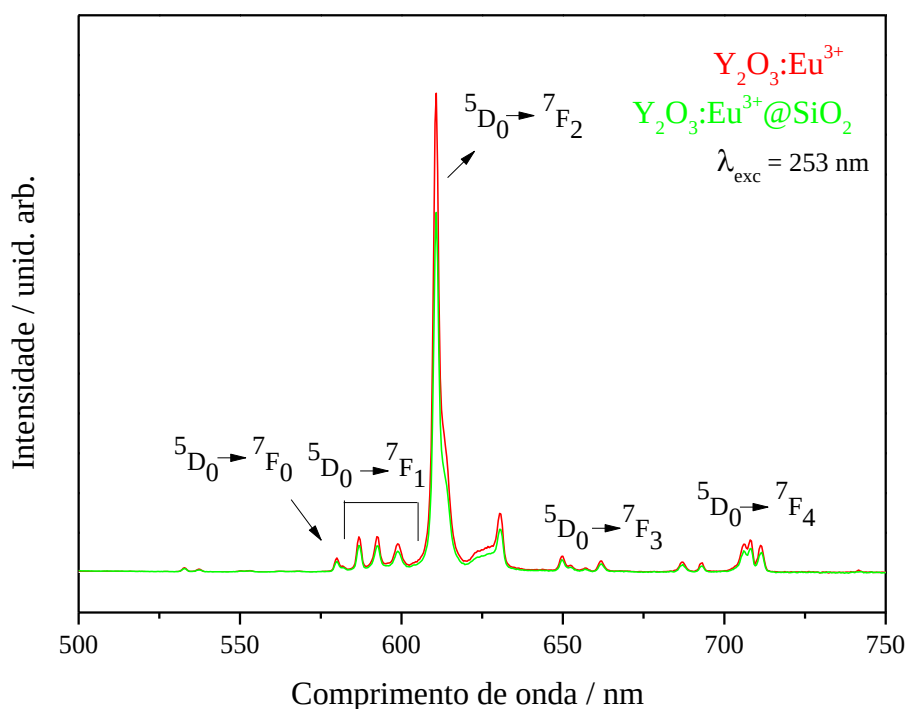


FONTE: Elaborado pelo autor.

Através dos espectros de excitação, Figura 70, pode-se identificar duas bandas sobrepostas com máximos em 273 e 301 nm para $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$, sendo a primeira mais intensa e atribuída à transição interconfiguracional permitida, referente a transferência de carga ligante-metal ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$), e a segunda resultante da transição intraconfiguracional ${}^7\text{F}_6 \rightarrow 4\text{f}^7 5\text{d}$ do Tb^{3+} . É possível observar o mesmo perfil espectral após o processo de recobrimento, porém com uma diminuição da intensidade relativa de absorção devido aos mesmos fatores citados a cima, referentes à presença de sílica amorfa na superfície das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ [156].

Nas Figuras 71 e 72 têm-se os espectros de emissão obtidos a temperatura ambiente no intervalo de 450 a 750 nm e excitação fixada em 253 e 271 nm, para as amostras que contém Eu^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente.

Figura 71. Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ obtidas via precipitação homogênea e método Stöber, respectivamente, fixando-se a excitação em 253 nm, fenda de excitação e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,2 s.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Na região entre 550 e 750 nm, Figura 71, é possível observar as transições eletrônicas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) do íon Eu^{3+} . A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, que ocorre por um mecanismo de dipolo elétrico forçado, a chamada “transição hipersensível”, apresenta a maior intensidade de emissão, com máximo em 610 nm, indicando que o íon európio(III) está inserido em pelo menos um sítio sem centro de inversão. Esta transição é a principal responsável pela emissão na região do vermelho típica em luminóforos que contém o íon európio(III). Também são verificadas linhas finas relativas à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ a qual é independente do sítio de simetria, já que ocorre por mecanismo de dipolo magnético, onde se observa o desdobramento em três componentes nas regiões de 586, 592 e 598 nm. Pode-se salientar que o valor da relação entre as intensidades das transições $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)/I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ é relativamente grande, confirmando que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é a transição dominante no espectro. Esta observação está de acordo com dados obtidos da literatura que afirmam que na matriz Y_2O_3 há 32 sítios ocupados pelo íon Y^{3+} na célula unitária, onde 24 sítios são referentes a uma simetria de grupo pontual C_2 sem centro de inversão e 8 sítios são referentes ao grupo C_{3i} (S_6) com centro de inversão, onde ambos são substituídos pelo íon dopante ^[157]. Por fim, as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ nas regiões

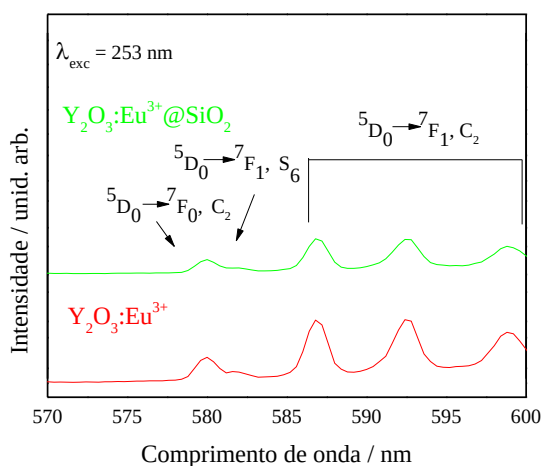
de 650 e 688 nm, respectivamente, são observadas. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ está relacionada aos parâmetros de intensidade de quarta ordem. Suas intensidades são menos afetadas por regra de seleção de simetria do que as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

É possível observar na região de 570 a 590 nm dos espectros de emissão discutidos até aqui, uma linha na região de aproximadamente 580 nm correspondente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, que representa um indicativo da presença do íon európio(III) em um sítio sem centro de inversão C_2 como já mencionado acima.

Por fim, estes resultados comprovam que mesmo após o processo de recobrimento, o material apresenta o mesmo perfil espectral, sem deslocamento das linhas referentes às transições características do íon európio(III), porém com uma diminuição da intensidade relativa de emissão em relação a amostra não recoberta, sendo um indicativo da presença de sílica. Não é possível observar bandas de emissão características da presença de sílica devido à baixa concentração em relação às partículas luminescentes como já discutido de acordo com os resultados obtidos por EDS e microscopia.

Na Figura 72, é possível observar através da ampliação da região de 570 a 600 nm dos espectros de emissão uma linha na região de aproximadamente 580 nm correspondente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, que representa um indicativo da presença do íon európio(III) em um sítio sem centro de inversão C_2 como já mencionado acima e uma linha em aproximadamente 582 nm característico da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ para o Eu^{3+} ocupando sítios S_6 [155]. A presença destas duas linhas e a ausência de qualquer outra fase formada, conforme observado pela análise DRX, indicam que o Eu^{3+} substitui o Y^{3+} em ambos os sítios da estrutura cúbica de Y_2O_3 .

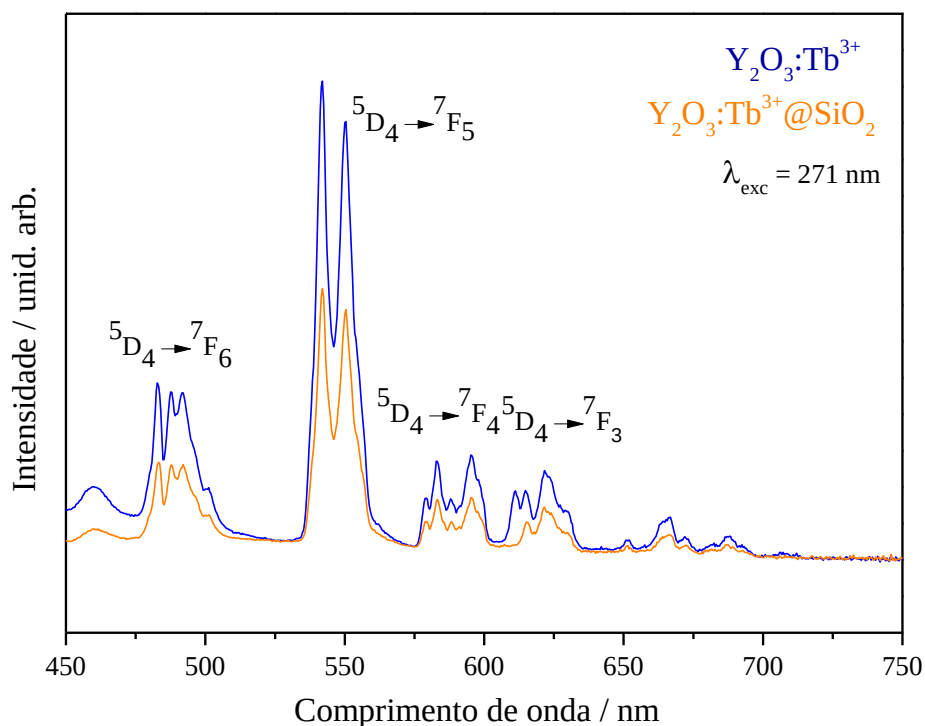
Figura 72. Ampliação da região em torno da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (580 nm) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (582 nm)



FONTE: Elaborado pelo autor.

Já na Figura 73 têm-se os espectros de emissão para as partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$, antes e após o recobrimento, onde são verificadas as bandas finas correspondentes às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 3, 4, 5$ e 6) do íon Tb^{3+} [156]. Pode-se notar que a linha centrada em ~ 545 nm, desdobrada em duas componentes, é característica da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, transição hipersensível, principal componente do verde, cor característica do luminóforo. Já as linhas entre 478 e 502 nm são correspondentes à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, e o conjunto na região de 578 a 600 nm são referentes à $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ e entre 608 e 633 nm à $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$. A partir então da comparação entre os dois espectros é possível afirmar que o processo de recobrimento não altera perfil espectral do luminóforo, não havendo deslocamento das linhas referentes às transições internas do íon térbio(III). No entanto, a diminuição da intensidade relativa de emissão em relação a amostra não recoberta indica a presença de sílica, de acordo com o que já foi discutido para as partículas contendo Eu^{3+} . Nenhuma banda de emissão que possa ser atribuída à emissão da matriz é observada, o que sugere que os defeitos presentes na matriz geram emissões de intensidade muito baixa em relação à emissão do dopante nas condições de excitação utilizada.

Figura 73. Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2$ obtidas via precipitação homogênea e método Stöber, respectivamente, fixando-se a excitação em 271 nm, fenda de excitação e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,3 s.

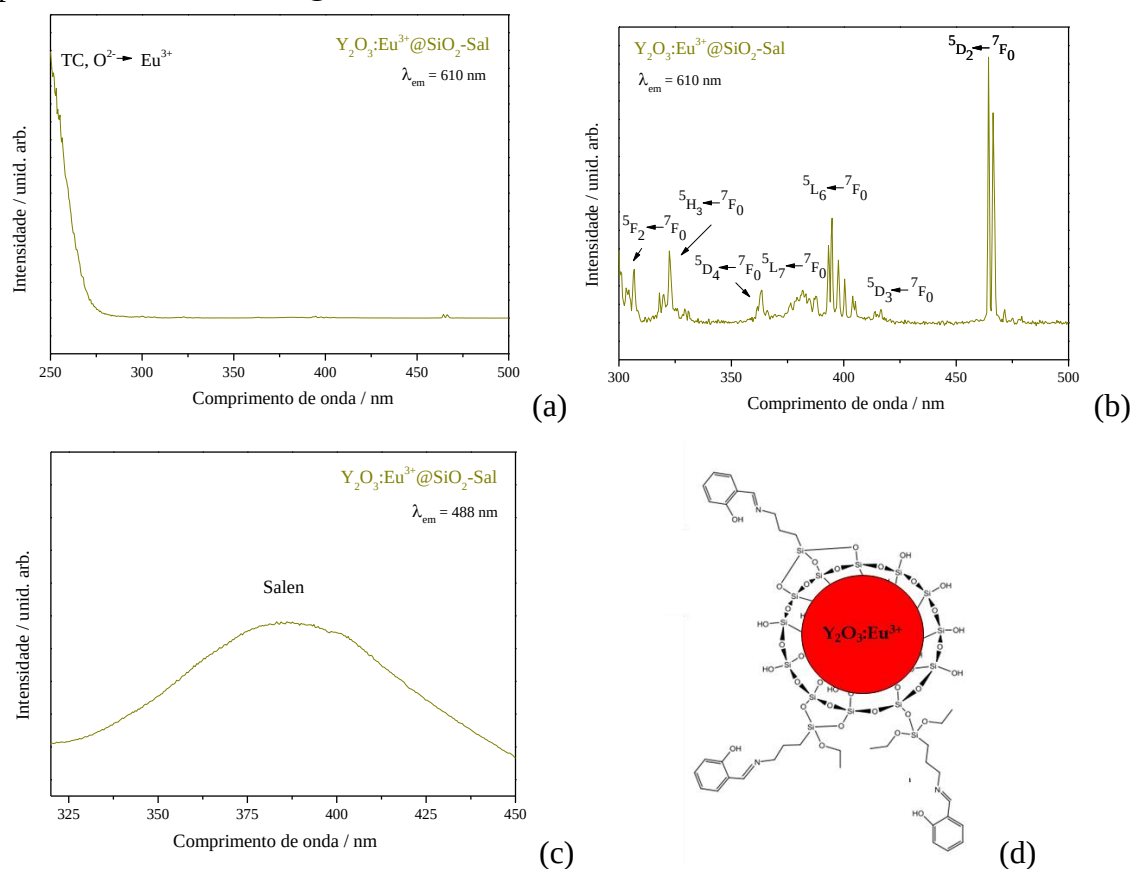


FONTE: Elaborado pelo autor.

Nas Figuras 74 e 75 têm-se os espectros de excitação e de emissão para a amostra $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$, respectivamente.

Observa-se na Figura 74, que o espectro de excitação para as partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ recobertas com sílica e iminofuncionalizadas, exibe bandas finas referentes às transições intraconfiguracionais $f-f$ do íon európio(III), além de uma banda alargada em aproximadamente 386 nm atribuídas às absorções do ligante Salen formado a partir da iminofuncionalização, assim como a banda de transferência de carga discutida no texto acima. É importante visualizar que as transições internas do íon ativador são observadas quando a emissão é fixada na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon európio(III), Figura 74(a) e (b), porém são encobertas quando a excitação é monitorada com λ_{em} de 488 nm, já que em tal região existe a emissão do ligante do tipo base de Schiff.

Figura 74. Espectros de excitação a temperatura ambiente das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$, fenda de excitação e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,3 s e comprimento de onda de emissão em (a) 610 nm, (b) 610 nm (ampliação na região de 300-500 nm), (c) 488 nm e (d) representação estrutural das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$.

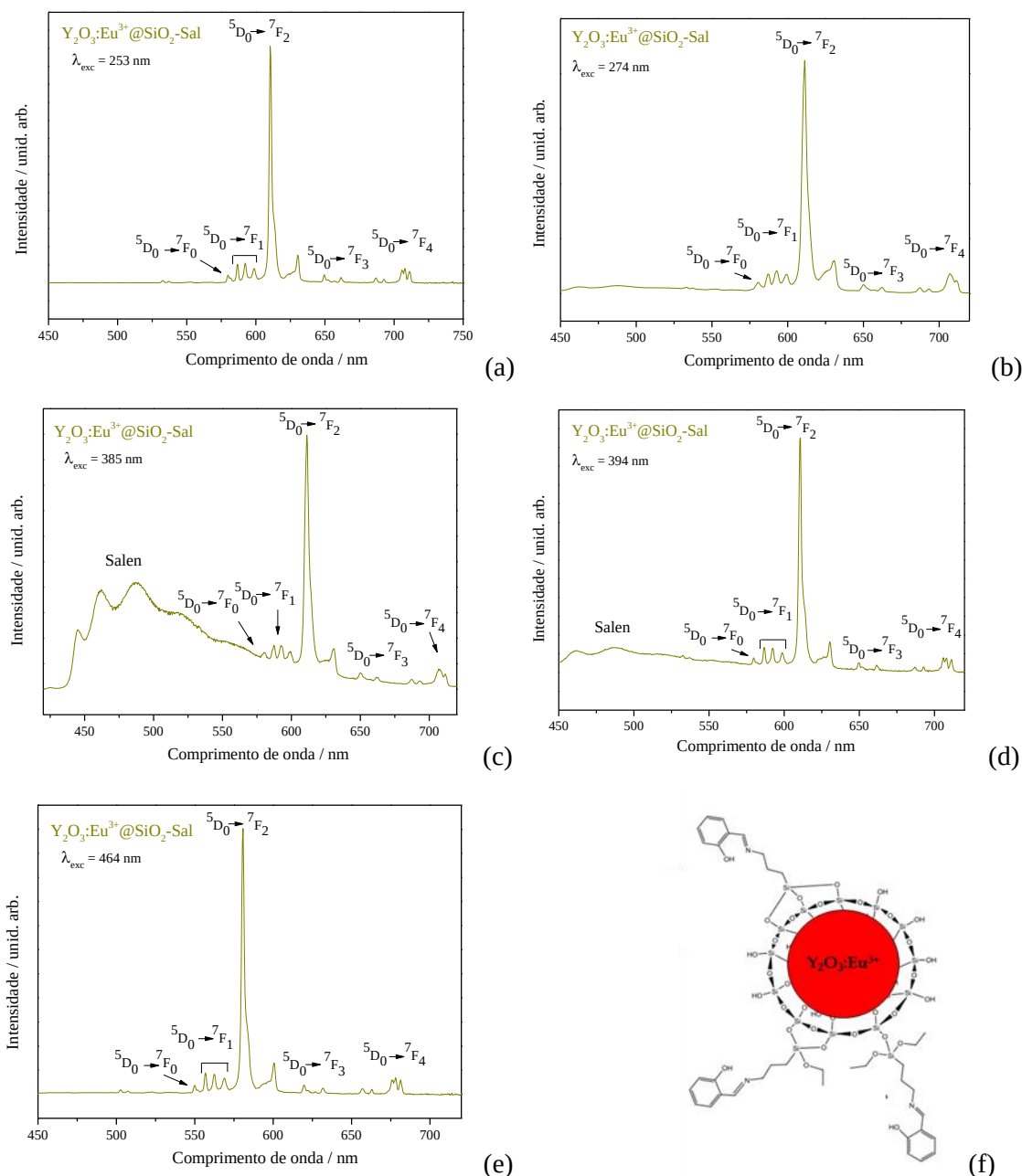


FONTE: Elaborado pelo autor.

Os espectros de emissão, Figura 75, mostram que independentemente da presença de outras espécies na superfície das partículas cristalinas, foi possível observar as principais linhas características das transições internas do íon emissor, porém quando selecionadas algumas regiões, é possível notar a emissão característica do ligante ancorado na superfície das partículas. Para esta amostra contendo $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ não é possível observar somente a emissão do ligante, através dos espectros obtidos, já que o comprimento de onda de excitação da banda de absorção da base de Schiff utilizada é coincidente com linhas finas referentes as transições intraconfiguracionais do Eu^{3+} , promovendo a excitação das duas espécies simultaneamente, de acordo com os espectros da Figura 75(b), (c) e (d). Fato esse que não ocorre para o espectro de emissão da amostra contendo térbio(III), já que a absorção do ligante, não é coincidente com as transições do Tb^{3+} , como será discutido mais à frente. Porém, é possível observar somente as transições

características do íon európio(III), ao fixar a excitação na banda de transferência de carga ou na transição $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$, Figura 75(a) e (e).

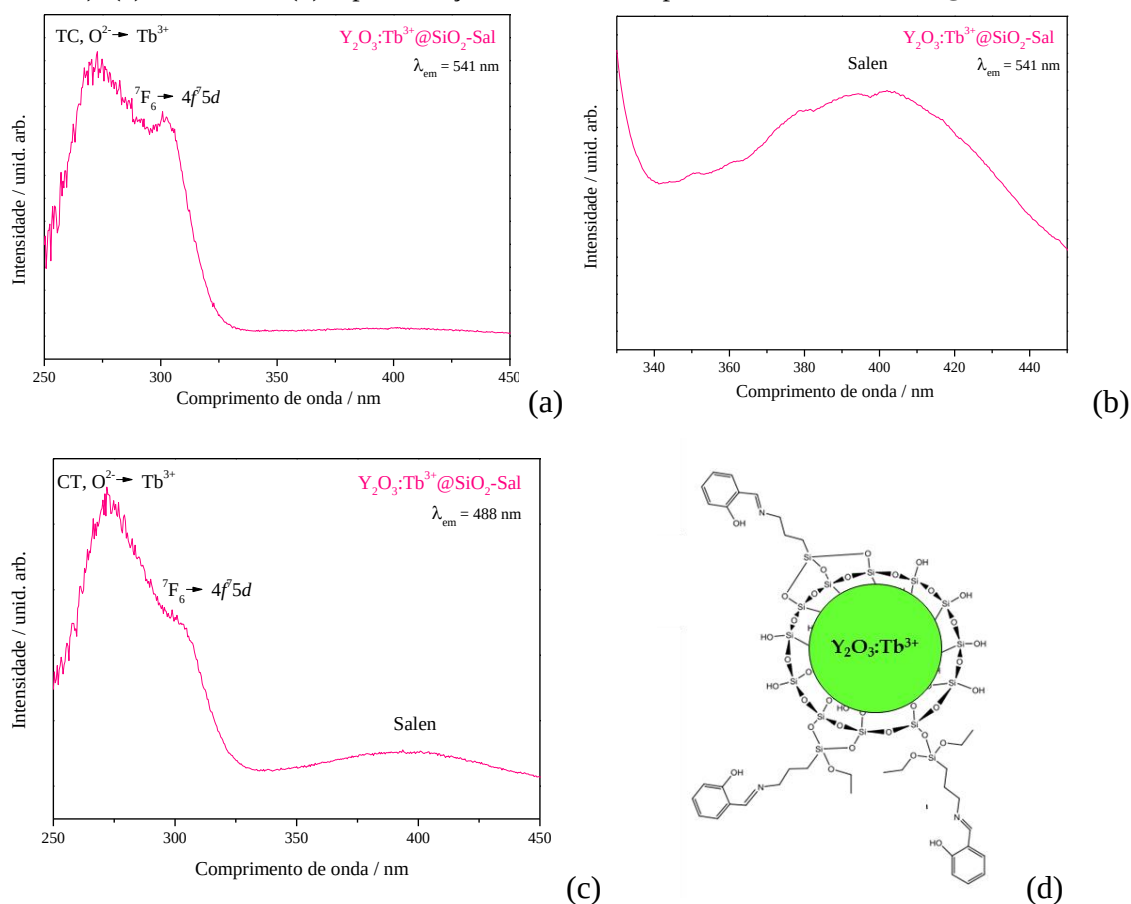
Figura 75. Espectros de emissão a temperatura ambiente das partículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$ -Sal, fenda de excitação e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,3 s e comprimento de onda de excitação em (a) 253 nm, (b) 274 nm e (c) 385 nm (d) 394 nm, (e) 464 nm e (f) representação estrutural das partículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$ -Sal.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Na Figura 76 têm-se os espectros de excitação para as partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$, onde pode-se observar duas bandas intensas e largas em ~ 271 e 303 , características da transferência de carga ligante-metal e das transições internas do íon térbio(III), assim como uma banda também larga mas pouco intensa na região entre 350 e 450 nm, que pode ser visualizada a partir da Figura 76(b) e (c). Na Figura 76(a) a emissão foi fixada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon térbio(III), porém região coincidente com uma banda de emissão do ligante ancorado na superfície das partículas, o que permite visualizar a excitação das duas espécies simultaneamente.

Figura 76. Espectros de excitação a temperatura ambiente das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$, fenda de excitação e de emissão de $1,0$ nm, incremento de $0,40$ nm e tempo de integração de $0,3$ s e comprimento de onda de emissão em (a) 541 nm, (b) 541 nm (ampliação na região de 370 - 450 nm), (c) 488 nm e e (d) representação estrutural das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$.

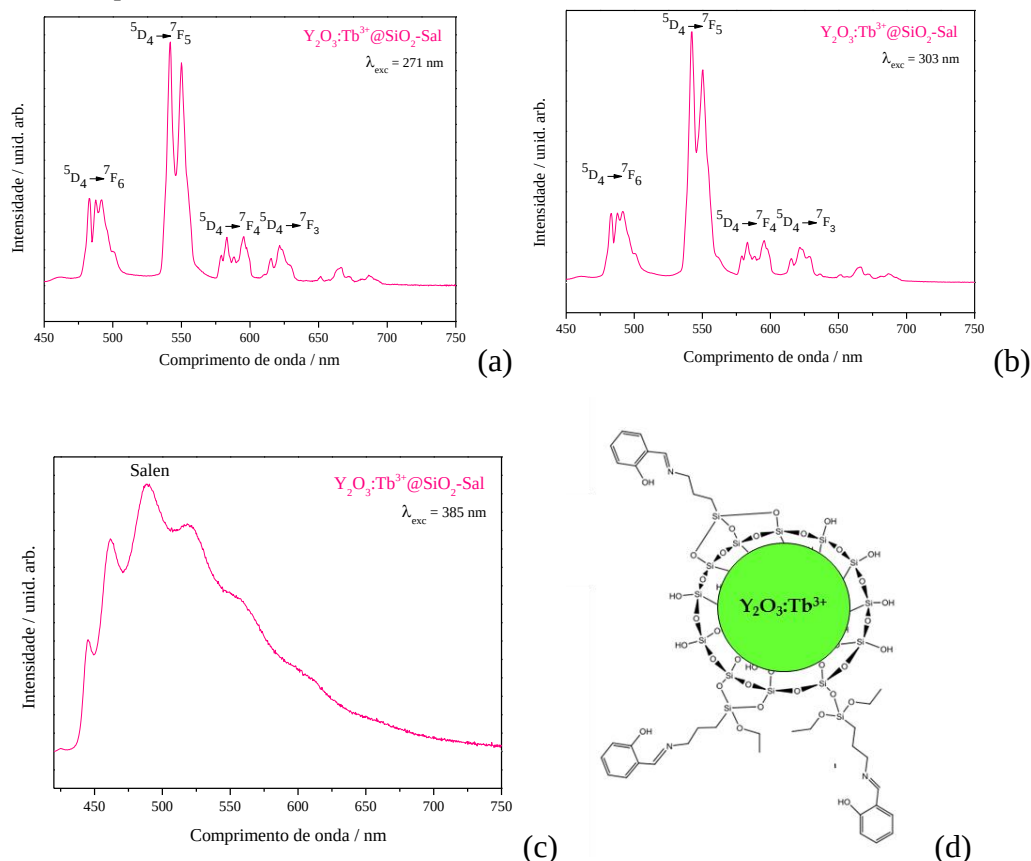


FONTE: Elaborado pelo autor.

Como já mencionado anteriormente, diferentemente da matriz contendo íon európio(III), para a amostra com Tb^{3+} é possível observar somente a banda de emissão do ligante quando a excitação é fixada em 388 nm (banda de excitação do ligante), de acordo Figura 77(c), podendo-se analisar o perfil da mesma. Já para os espectros obtidos com

excitação fixada em 271 nm (banda de transferência de carga) e 303 nm (banda referente às transições internas do íon térbio(III)), Figura 77(a) e (b), é possível verificar também as principais transições do íon emissor, com a componente mais intensa em ~ 545 nm, atribuída à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$.

Figura 77. Espectros de emissão a temperatura ambiente das partículas de $Y_2O_3:Tb^{3+}@SiO_2$ -Sal, fenda de excitação e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,3 s e comprimento de onda de excitação em (a) 271 nm, (b) 303 nm, (c) 385 nm e (d) representação estrutural das partículas de $Y_2O_3:Tb^{3+}@SiO_2$ -Sal.

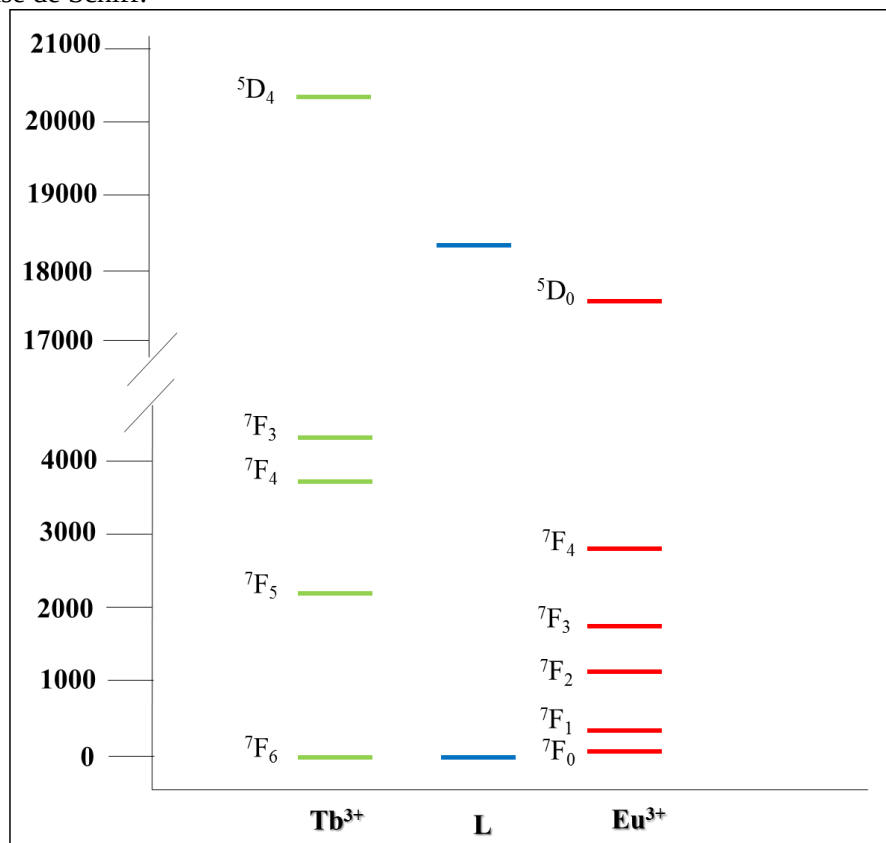


FONTE: Elaborado pelo autor.

Embora, as amostras contendo as bases de Schiff apresentem bandas intensas e alargadas de absorção, podendo atuar como antenas, é necessário o uso de outros ligantes para completar a esfera de coordenação do íon emissor, para que ocorra a remoção de moléculas de água através de reações de substituição de ligantes, já que tal espécie é um forte supressor da luminescência via perdas por taxas não radiativas. Outro fator importante a ser considerado são o posicionamento dos níveis do estado tripleto de tais ligantes, os quais podem estar muito próximos podendo ocorrer retro-transferência ou até

mesmo não serem suficientes para que ocorra uma transferência de energia para o nível emissor de determinados íons, como por exemplo, Tb^{3+} , de acordo com a Figura 78.

Figura 78. Diagrama simplificado do nível de energia dos TR(III) em questão junto com do ligante base de Schiff.



*L = ligante do tipo base de Schiff.

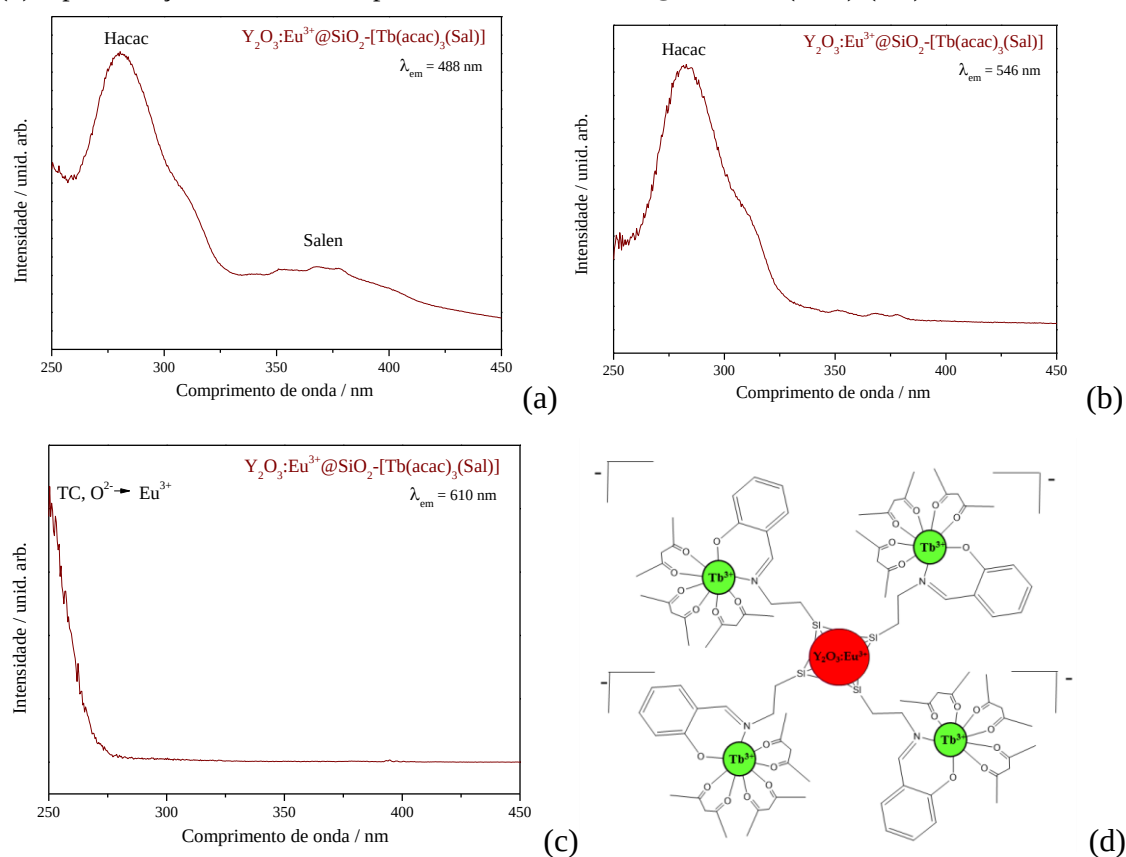
FONTE: Adaptado de [30,79].

É possível observar através do diagrama simplificado, Figura 78, que o primeiro nível excitado do íon térbio(III) está acima do nível do estado tripleto do ligante obtido, o que implica numa transferência não efetiva de energia, fato esse que não ocorre com o íon európio(III), o que leva a necessidade do uso de outros ligantes para aumentar a eficiência quântica do material, tal como as β -dicetonas.

Os espectros de excitação para o híbrido inorgânico-orgânico $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{Sal})]$, foram obtidos fixando três comprimentos de onda de emissão distintos, como mostrado na Figura 79. A Figura 79(a) apresenta o espectro de excitação com emissão fixada na banda de emissão do ligante do tipo base de Schiff, que coincide com a $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ do Tb^{3+} , podendo-se observar duas bandas de absorção, uma intensa característica do ligante Hacac (260 a 320 nm) e outra pouco intensa referente ao ligante

Salen (350 a 400 nm). Já quando a excitação é feita com emissão fixada em 546 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$; Tb^{3+}), Figura 79(b), é possível verificar uma banda larga na região de 260 a 320 nm, relacionada com a absorção do ligante Hacac, utilizado para substituir moléculas de água na esfera de coordenação do Tb^{3+} , garantindo também uma transferência efetiva de energia para o segundo centro emissor. Por fim, a Figura 79(c) a emissão é fixada na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ característica do Eu^{3+} , podendo-se observar uma banda intensa atribuída a transferência de carga ligante-metal ($O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$), devido a presença das partículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ como *core*.

Figura 79. Espectros de excitação a temperatura ambiente das partículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2-[Tb(acac)_3(Sal)]$, fenda de excitação e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,3 s e comprimento de onda de emissão em (a) 488 nm, (b) 546 nm, (c) 610 nm e (d) representação estrutural das partículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2-[Tb(acac)_3(Sal)]$.

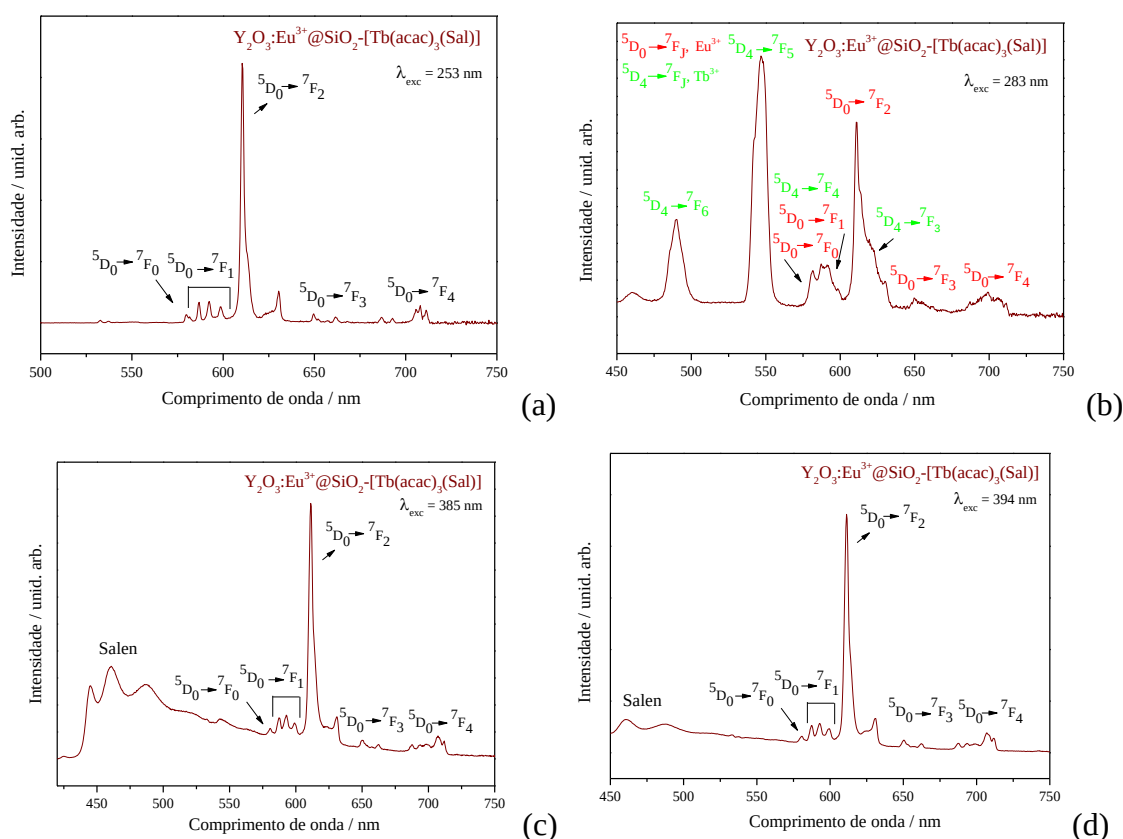


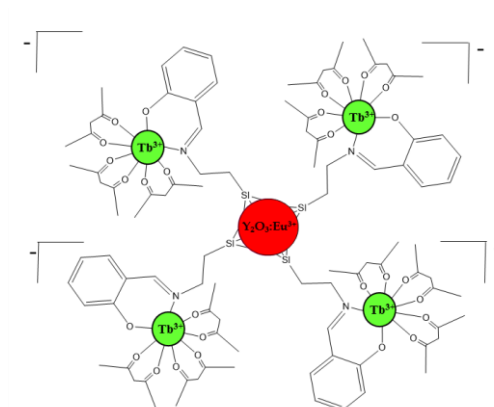
FONTE: Elaborado pelo autor.

Após a adição do ligante Hacac, com intuito de promover a substituição de moléculas de água parcial ou totalmente, através da coordenação do mesmo com Tb^{3+} , foram obtidos os espectros de emissão para o híbrido inorgânico-orgânico final, que contém dois centro emissores, sendo um o íon európio(III) utilizado como dopante nas

partículas de Y_2O_3 (*core*), e o segundo o íon térbio(III) utilizado no complexo ancorado a estrutura *core@shell*. Através dos espectros de emissão, Figura 80, é possível observar que o híbrido apresenta as emissões características do íon európio(III), sendo a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a mais intensa. Verifica-se também uma banda de emissão característica da base de Schiff, o que implica no fato do nível tripleto excitado não transferir energia efetivamente para o nível emissor do íon térbio(III), e por fim emissões características do íon térbio(III), relacionadas ao fato do ligante Hacac apresentar um nível tripleto excitado de mais alta energia (23809 cm^{-1})^[158] do que o estado tripleto do ligante do tipo base de Schiff (18924 cm^{-1})^[79] favorecendo a transferência de energia para o estado emissor do íon Tb^{3+} .

Figura 80. Espectros de emissão a temperatura ambiente das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{Sal})]$, fenda de excitação e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,3 s e comprimento de onda de excitação em (a) 253 nm, (b) 283 nm, (c) 385 nm, (d) 394 nm e e (e) representação estrutural das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{Sal})]$.





(e)

FONTE: Elaborado pelo autor.

A Figura 80(a) e (d) refere-se aos espectros de emissão obtidos a partir da excitação da banda de transferência de carga ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) e da excitação direta do íon emissor. Nesses comprimentos de onda, é possível verificar que a emissão proveniente do Eu^{3+} prevalece, enquanto as outras espécies devem emitir com intensidades muito baixas em relação à emissão da matriz que compõe o *core*.

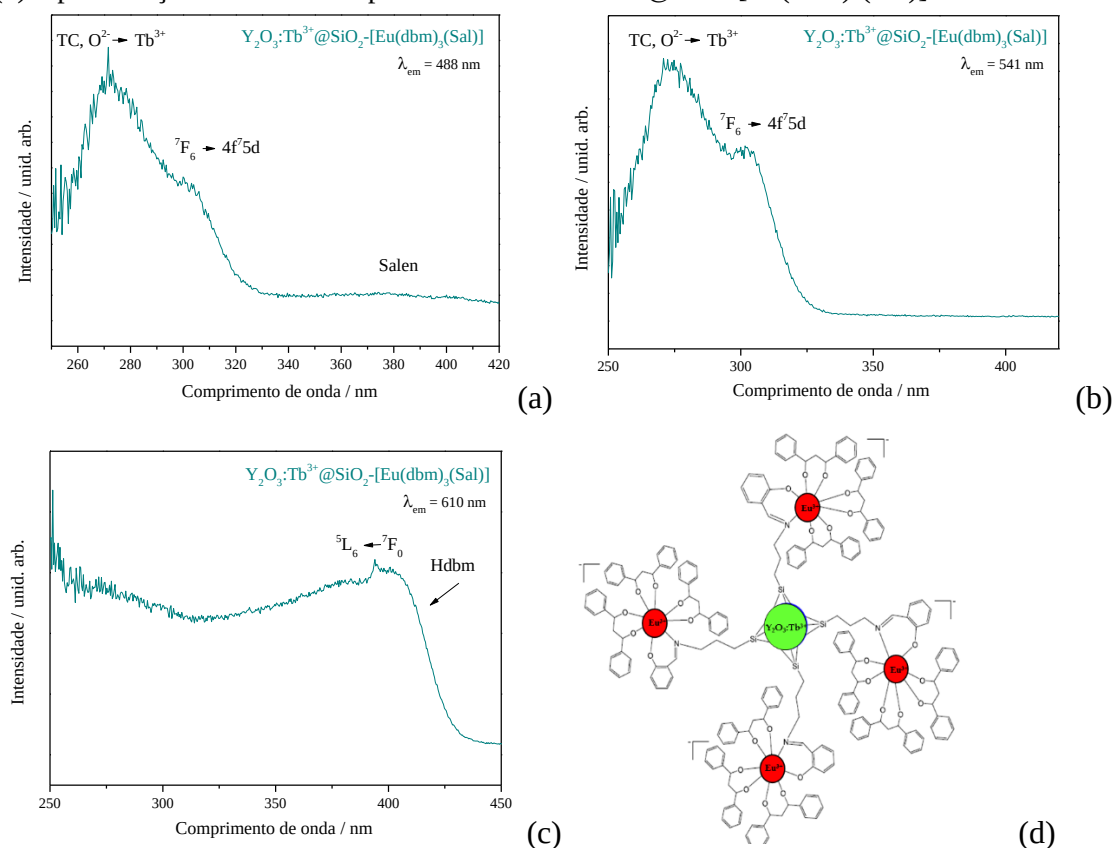
Quando a excitação é fixada em 385 nm, banda de absorção referente ao ligante do tipo base de Schiff, não é possível observar a emissão do segundo centro luminescente, fato esse que corrobora com os dados apresentados acima, e que comprova, que tais ligantes não possuem níveis energéticos que promovam transferência de energia efetiva para o íon Tb^{3+} , podendo-se visualizar somente as transições características do íon európio(III) e a emissão do próprio ligante.

Desta forma, obteve-se também, o espectro de emissão com excitação fixada na banda de absorção característica do ligante Hacac (~ 283 nm), Figura 80(b) sendo que neste caso é possível observar a emissão do Tb^{3+} com uma intensidade relativa maior que da emissão do Eu^{3+} .

Por fim, obteve-se os espectros de excitação para o segundo híbrido inorgânico-orgânico sintetizado, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$, realizando o mesmo procedimento que para o primeiro, ou seja, fixando-se três comprimentos de onda de emissão distintos. No primeiro espectro, na Figura 81(a) a excitação é feita com emissão fixada em 488 nm, referente à emissão do ligante do tipo base de Schiff, porém, também Figura 79 é possível verificar a mesmas bandas que no espectro (b), já que nesta região tem-se a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$. Na Figura 81(b), a emissão foi fixada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ característica do Tb^{3+} , podendo-se observar bandas intensas atribuídas a transferência de carga ligante-metal ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$) e as transições $^7\text{F}_6 \rightarrow 4f^7d$, com os centros em ~ 271 nm e

303 nm, respectivamente, devido a presença das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ como *core*. O último espectro obtido, Figura 81(c) apresenta o espectro de excitação com emissão fixada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} , podendo-se observar duas bandas de absorção, intensa e característica do ligante Hdbm (350 a 430 nm).

Figura 81. Espectros de excitação a temperatura ambiente das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$, fenda de excitação e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,3 s e comprimento de onda de emissão em (a) 488 nm, (b) 541 nm, (c) 612 nm e (d) representação estrutural das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$.

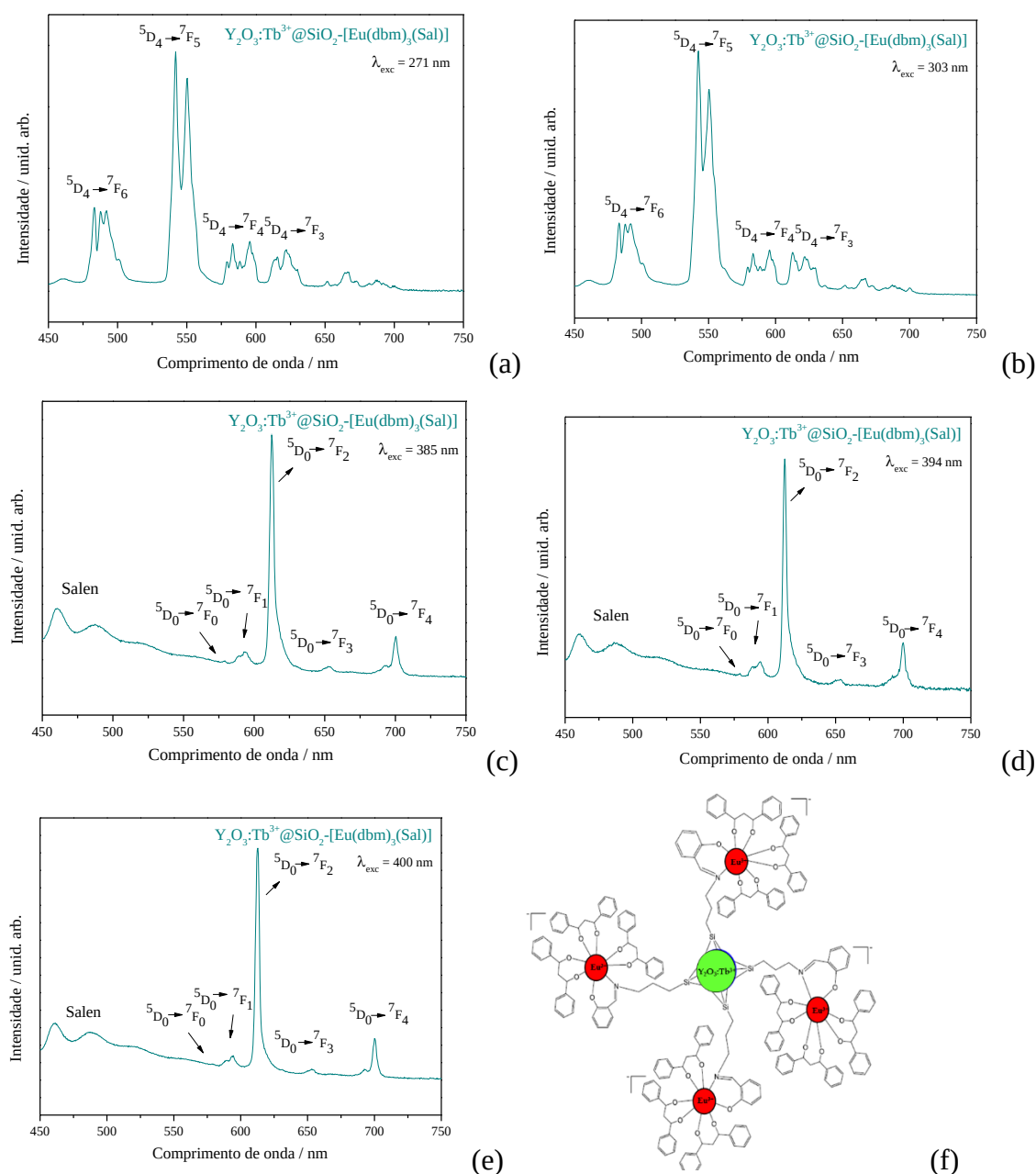


FONTE: Elaborado pelo autor.

Com o mesmo intuito do uso do ligante Hacac, foi utilizado o Hdbm para o híbrido em questão, mudança esta proposta em função os níveis de energia serem mais compatíveis entre tal espécie e o Eu^{3+} . Desta forma, foram obtidos os espectros de emissão para o segundo híbrido inorgânico-orgânico sintetizado. Através dos espectros de emissão, Figura 82, é possível observar que o híbrido apresenta as emissões características do íon térbio(III), sendo a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ a mais intensa, além de uma banda de emissão característica da base de Schiff, o que implica no fato de estar ocorrendo retro-transferência, do nível emissor do íon európio(III) para o nível tripleto excitado não

ligante. Por fim, verifica-se também emissões características do íon európio(III), relacionadas ao fato de o ligante Hdbm apresentar um nível tripleto excitado de mais alta energia (20408 cm^{-1})^[158] do que o estado tripleto do ligante do tipo base de Schiff (18924 cm^{-1}) favorecendo a transferência de energia para o estado emissor do íon Eu^{3+} .

Figura 82. Espectros de emissão a temperatura ambiente das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$, fenda de excitação e de emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,3 s e comprimento de onda de excitação em (a) 271 nm, (b) 303 nm, (c) 385 nm, (d) 394 nm, (e) 400 nm e (f) representação estrutural das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Na Figura 82(a) e (b) têm-se os espectros de emissão obtidos a partir da excitação da banda de transferência de carga ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$) e da excitação direta do íon ativador. Nesses espectros, é possível verificar que a emissão proveniente do Tb^{3+} é intensa.

Quando a excitação é fixada em 394 nm, transição interna do íon európio(III) é possível observar a emissão do segundo centro luminescente, assim como do ligante Salen. Já no espectro (c), embora haja o aparecimento da banda do ligante do tipo base de Schiff, diferentemente do primeiro caso, há também a emissão do Eu^{3+} , significando uma transferência do ligante para o íon emissor.

Desta forma, obteve-se também, o espectro de emissão com excitação fixada na banda de absorção característica do ligante Hdbm (~ 400 nm), sendo que neste caso é a emissão do Eu^{3+} a mais intensa e que prevalece no espectro.

4. 11. Determinação dos Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt

Os parâmetros de intensidade experimentais Ω_λ foram estimados considerando as intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ (sendo $j = 2$ e 4) características do Eu^{3+} , a partir dos espectros obtidos para as amostras contendo $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ou complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$. É importante salientar que os cálculos utilizados para determinar os parâmetros de intensidade, segundo a teoria de Judd-Ofelt ^[159,160], têm seu princípio na consideração de uma estimativa a partir das transições que contém contribuições de dipolo elétrico forçado e mecanismos de acoplamento dinâmico ^[161,162]. Sendo que o parâmetro Ω_2 , é indicativo do grau de assimetria local ao qual o íon ativador está inserido; por outro lado, o parâmetro Ω_4 está relacionado com o grau de covalência ao redor do centro luminescente ^[159,160,161,162]. Deve-se lembrar que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ também é descrita por dipolo elétrico, porém, não foi calculado o valor de Ω_6 , uma vez que a banda fina característica da $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ não é observada nos espectros de emissão obtidos por estar fora do intervalo de medida utilizada.

A intensidade de luminescência é relacionada com a área integrada das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ e também com os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, através do coeficiente de emissão espontânea de Einstein. Portanto, é possível determinar experimentalmente os parâmetros Ω_λ utilizando os espectros de emissão, sendo que no caso, a excitação monitorada foi em 253 nm, relativa a banda de transferência de carga oxigênio-európio, Figuras 71, 75(a) e 80(a). Na análise de cada espectro de emissão a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ foi utilizada como referência, já que a mesma é descrita por

mecanismo de dipolo magnético e não influenciada pelo campo ligante onde o íon ativador está inserido ^[163]. As equações consideradas para a realização dos cálculos estão a seguir:

$$\sum_{\lambda=2,4} \Omega_{\lambda} \langle {}^5D_0 || U^{(\lambda)} || {}^7F_j \rangle^2 = A_{01} \frac{S_{0-j} h \nu_{0-1} 3 h c^3 4 \epsilon_0}{S_{0-1} h \nu_{0-j} 64 \pi^3 e^2 \nu_{0-j}^3 x} \quad (25)$$

$$x = \frac{n_0(n_0^2+2)^2}{9} \quad (26)$$

sendo a equação 27 o fator de correção de campo local de Lorentz e n_0 o índice de refração do meio (onde se utiliza normalmente $n_0 = 1,5$). Os outros parâmetros da equação 28 são: $S_{0 \rightarrow J}$ corresponde à área sob a curva relacionada à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$; o operador tensorial irreduzível $\langle {}^5D_0 || U^{(\lambda)} || {}^7F_j \rangle^2$ é tabelado na literatura ^[164], cujos valores são 0,0032 e 0,0023 para $J = 2$ e 4; A_{01} é o coeficiente de emissão espontânea, dado pela expressão $A_{01} = 0,31 \times 10^{-11} (n_0)^3 (\nu_{01})^3$, cujo valor é estimado em 50 s^{-1} (quando $n_0 = 1,5$); e a carga do elétron ($1,60210 \times 10^{-19} \text{ C}$), h a constante de Planck ($6,62607 \times 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$), ϵ_0 é a constante de permissividade no vácuo ($8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$), c a velocidade da luz ($2,997925 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$). Desta forma, estimou-se os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 utilizando o *software LUMPAC* ^[165] e os valores estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Valores experimentais calculados para os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_2 e Ω_4 relativos aos espectros das Figuras 71, 75(a) e 80(a).

Amostra	Ω_2 / pm^2	Ω_4 / pm^2
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	11,05	3,21
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$	11,02	3,19
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$	10,94	2,87
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{Sal})]$	10,00	2,80

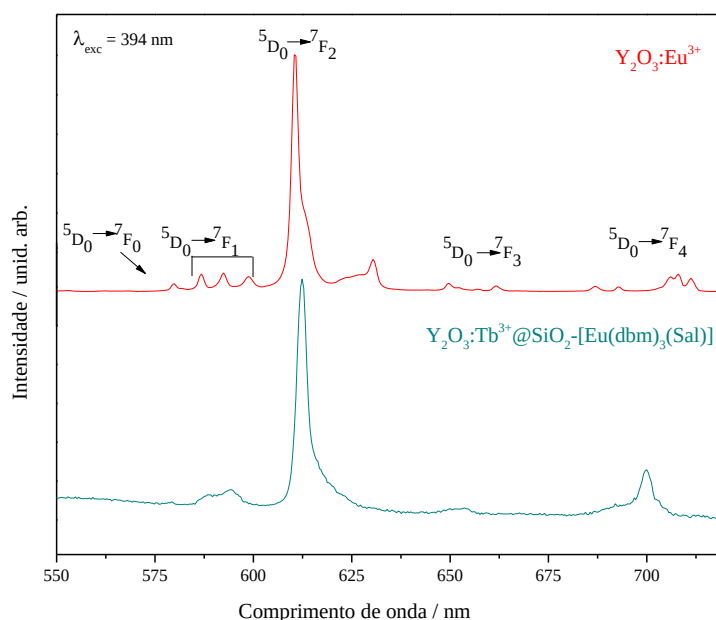
FONTE: Elaborado pelo autor.

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt estão relacionados com a intensidade de emissão, porém para as amostras $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-Sal}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-}[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{Sal})]$ pode existir uma maior influência de bandas características de tais ligantes na área calculada para cada transição nos espectros em questão, podendo-se esperar valores diferentes para tais parâmetros. Porém, os valores estimados para as

diferentes amostras, Tabela 20, mostra de acordo com os valores Ω_2 e Ω_4 , os processos de obtenção do híbrido inorgânico-orgânico não influencia na estrutura cristalina do *core*. Tais valores obtidos para Ω_2 indicam um maior grau de assimetria local, fato esse que corrobora com outros dados que indicam que o íon Eu^{3+} está inserido em maior concentração no sítio C_2 da estrutura cúbica do Y_2O_3 .

Já na Tabela 21 tem-se os valores calculados para os mesmos parâmetros, porém utilizando o espectro de emissão, Figura 83, obtido através do comprimento de onda de excitação fixado na transição interna do Eu^{3+} , $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$, onde é possível comparar o comportamento do íon europio(III) inserido na matriz de Y_2O_3 e no complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$.

Figura 83. Espectros de emissão para as amostras $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$, com λ de excitação fixado na transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ característica do Eu^{3+} .



FONTE: Elaborado pelo autor.

Tabela 21. Valores experimentais calculados para os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_2 e Ω_4 relativos aos espectros das Figuras 83.

Amostra	Ω_2 / pm^2	Ω_4 / pm^2
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	11,54	3,83
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$	6,66	4,62

FONTE: Elaborado pelo autor.

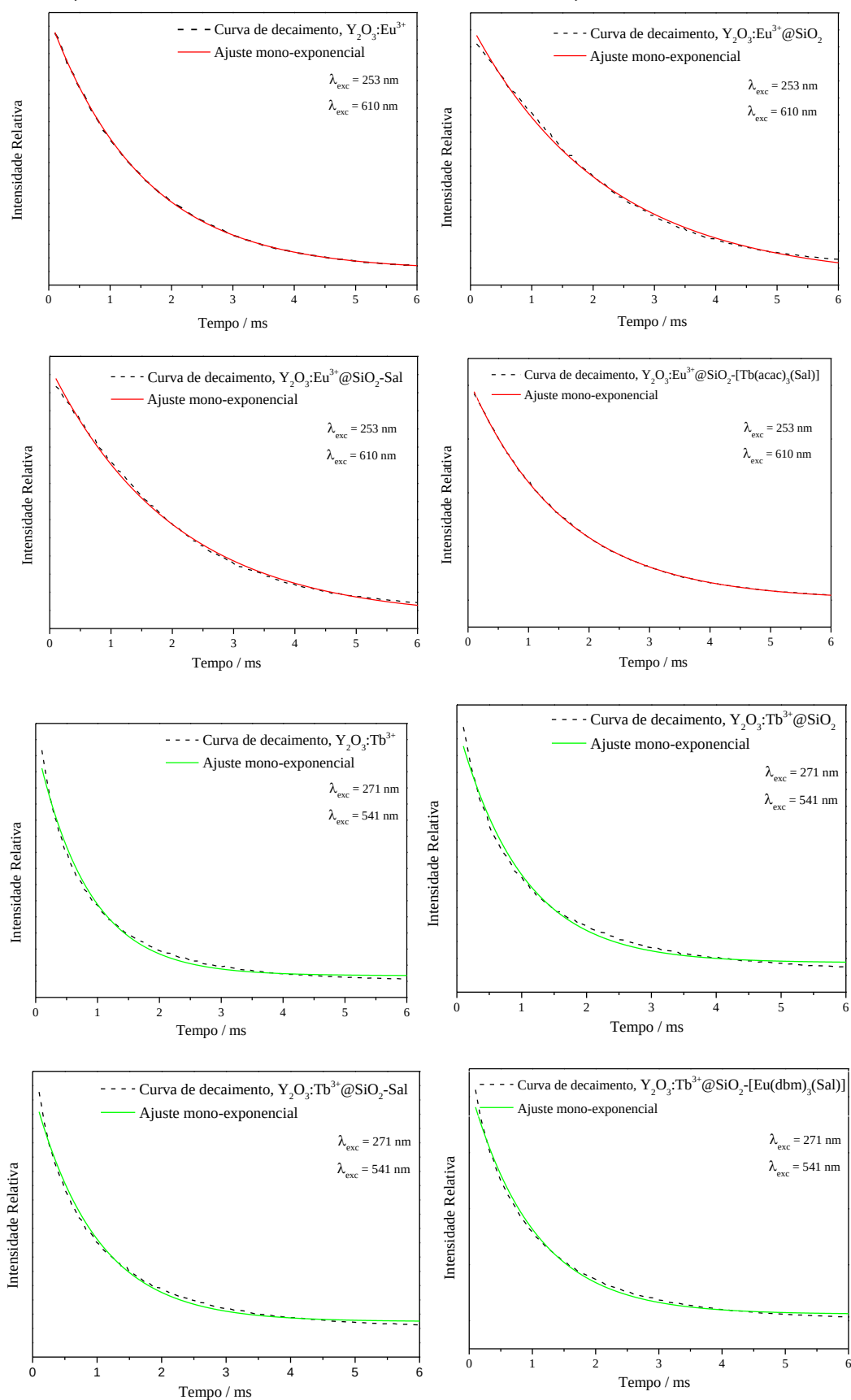
Considerando a amostra onde o Eu^{3+} está externo à partícula coordenado à β -dicetona e ao ligante Salen, ou seja, a amostra $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$, o valor

de Ω_4 é o maior em comparação ao parâmetro obtido para Eu^{3+} inserido no *core*. Neste caso pode-se inferir que o íon európio(III) apresenta maior grau de covalência quando coordenado aos ligantes orgânicos em relação a matriz de óxido, levando em consideração a influencia de outras bandas na determinação da área das transições do íon emissor.

4. 12. Tempo de vida e eficiência quântica

A Tabela 22 apresenta os tempos de vida calculados a partir das curvas de decaimento, Figura 84, dos níveis emissores $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} e $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} , sendo que as curvas foram ajustadas para um comportamento mono-exponencial.

Figura 84. Curva de decaimento exponencial referente ao tempo de vida do estado emissor $^5D_0$ do íon Eu^{3+} , com $\lambda_{\text{exc}} = 253 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$ e $^5D_4$ do íon Tb^{3+} , $\lambda_{\text{exc}} = 271 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 541 \text{ nm}$.



FONTE: Elaborado pelo autor.

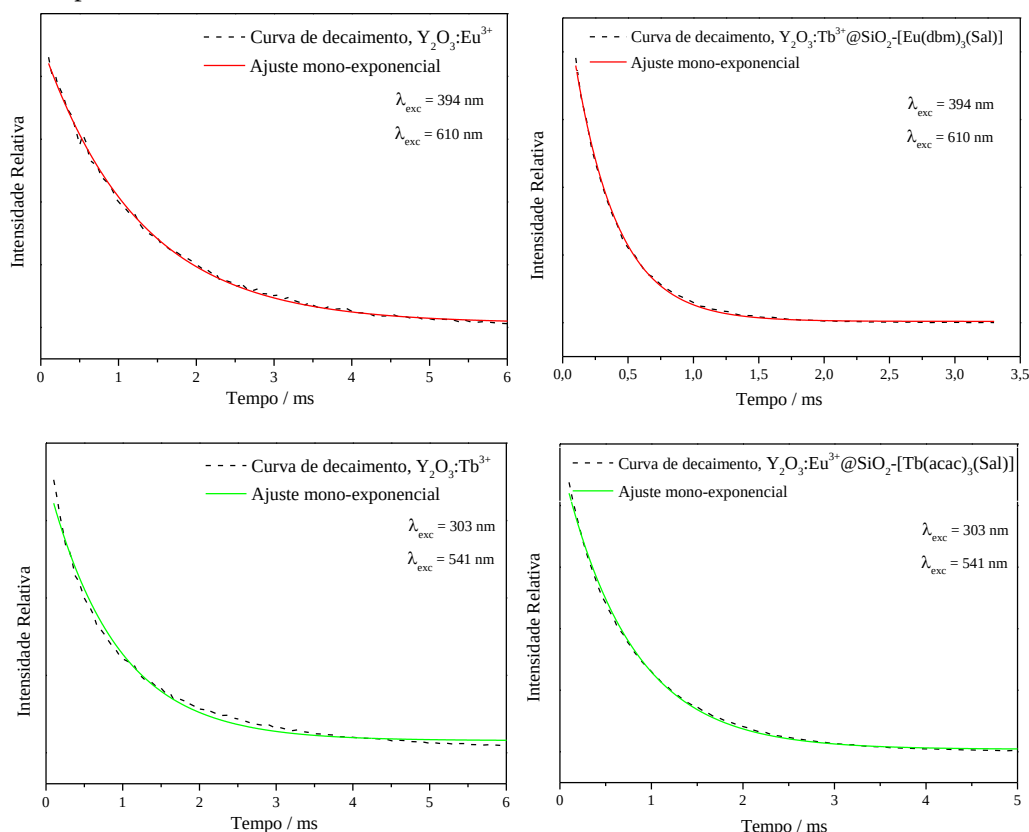
Tabela 22. Valores calculados para os tempos de vida do estado emissor $^5D_0$ do íon Eu^{3+} e $^5D_4$ do íon Tb^{3+} , considerando o decaimento mono-exponencial.

<i>Amostra</i>	λ_{exc}/nm	λ_{em}/nm	τ/ms	<i>Nível monitorado</i>
$Y_2O_3:Eu^{3+}$	253	610	1,88	$^5D_0$
$Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$	253	610	1,74	$^5D_0$
$Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2-Sal$	253	610	1,60	$^5D_0$
$Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2-[Tb(acac)_3(Sal)]$	253	610	1,94	$^5D_0$
$Y_2O_3:Tb^{3+}$	271	541	1,27	$^5D_4$
$Y_2O_3:Tb^{3+}@SiO_2$	271	541	1,00	$^5D_4$
$Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2-Sal$	271	541	1,00	$^5D_4$
$Y_2O_3:Tb^{3+}@SiO_2-[Eu(dbm)_3(Sal)]$	271	541	1,01	$^5D_4$

FONTE: Elaborado pelo autor.

Os valores de tempo de vida calculados estão próximos dos valores encontrados na literatura^[166,167,168]. A princípio, um menor tempo de vida está relacionado com fatores que influenciam nas perdas de energia através de taxas não radiativas, como por exemplo, maior presença de defeitos na rede cristalina. No entanto, esses resultados são melhores avaliados a partir do cálculo da eficiência quântica do material. Para as amostras de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e $Y_2O_3:Tb^{3+}$ ou obtidas nas etapas sequenciais, foi calculado um valor de tempos de vida, o que indica que o íon emissor está inserido em pelo menos um sítio assimétrico ou distorcido. A pequena diferença nos valores obtidos para as amostras a cada etapa indica que a incorporação das partículas em sistemas *core@shell* pouco altera o processo de decaimento da luminescência. O tempo de vida calculado para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, referente à amostra $Y_2O_3:Tb^{3+}@SiO_2-[Eu(dbm)_3(Sal)]$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, referente à amostra $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2-[Tb(acac)_3(Sal)]$, Figura 85 e Tabela 23, mostra-se menor que os valores obtidos para os respectivos óxidos, isso pode ser atribuído ao fato do íon emissor estar inserido no complexo ancorado à superfície das partículas recobertas, existindo a possibilidade da presença de moléculas de água que favorecem as perdas de energia por taxas não radiativas, levando em consideração que o λ de excitação é diferente e isso também leva a tempos de vida distintos.

Figura 85. Curva de decaimento exponencial referente ao tempo de vida do estado emissor $^5D_0$ do íon Eu^{3+} , com $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$ e $^5D_4$ do íon Tb^{3+} , $\lambda_{\text{exc}} = 303 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 541 \text{ nm}$, como comparativo dos dois centros emissores.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Tabela 23. Valores calculados para os tempos de vida do estado emissor $^5D_0$ do íon Eu^{3+} e $^5D_4$ do íon Tb^{3+} , considerando o decaimento mono-exponencial, como comparativo dos dois centros emissores.

<i>Amostra</i>	$\lambda_{\text{exc}} / \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}} / \text{nm}$	τ / ms	<i>Nível monitorado</i>
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	393	610	1,25	$^5D_0$
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$	394	610	0,33	$^5D_0$
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$	303	541	1,00	$^5D_4$
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{Sal})]$	303	541	0,75	$^5D_4$

FONTE: Elaborado pelo autor.

A Tabela 24 têm-se os valores obtidos através do *software LUMPAC* ^[165] para as taxas radiativas e não radiativas, assim como para a eficiência quântica do material considerando os dados relativos ao nível $^5D_0$ do íon Eu^{3+} .

Tabela 24. Valores das taxas radiativas e não radiativas e eficiência quântica para as amostras luminescentes considerando os dados relativos ao nível $^5D_0$ do íon Eu^{3+} .

<i>Amostra</i>	A_{rad}/s^{-1}	A_{nrad}/s^{-1}	A_{total}/s^{-1}	$\eta / \%$
$Y_2O_3:Eu^{3+}$	452,60	202,96	655,56	69,04
$Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$	476,56	269,71	746,27	63,86
$Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2-Sal$	443,97	248,73	692,70	64,09
$Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2-[Tb(acac)_3(Sal)]$	416,14	216,65	632,79	65,76
$Y_2O_3:Tb^{3+}@SiO_2-[Eu(dbm)_3(Sal)]$	351,50	2426,28	2777,78	12,65

FONTE: Elaborado pelo autor.

Como pode ser observado na Tabela 24, os valores obtidos para a eficiência quântica considerando a emissão do Eu^{3+} na amostra, são relativamente altos, porém com uma pequena diminuição nas amostras após a iminofuncionalização, o que pode ser atribuído a uma maior atenuação da multicamada. Já para a amostra $Y_2O_3:Tb^{3+}@SiO_2-[Eu(dbm)_3(Sal)]$, observa-se uma eficiência muito baixa, o que pode ser um indicativo da presença de moléculas de água, que levam a perdas de energia por taxas não radiativas.

4. 13. Diagrama de cromaticidade

Através do gráfico de CIE (Comissão Internacional de Iluminação) é possível reproduzir as cores na região do espectro visível combinando três componentes monocromáticos. A CIE tem utilizado um colorímetro padrão que representa as cores características de um espectro de emissão através de um diagrama tridimensional. Os vetores cartesianos deste diagrama tridimensional são derivados dos estímulos espectrais $\bar{X}(\lambda)$, $\bar{Y}(\lambda)$ e $\bar{Z}(\lambda)$ gerados no olho humano, devido à incidência da luz. Os estímulos espectrais $\bar{X}(\lambda)$, $\bar{Y}(\lambda)$ e $\bar{Z}(\lambda)$ representam a sensibilidade do olho humano à radiação eletromagnética, correspondentes às cores primárias de emissão azul, verde e vermelha, respectivamente. Considerando que a soma dos valores de x , y e z é igual a 1,0, o mapa de cor pode ser expresso como uma projeção bidimensional no plano xy , em que as cores primárias encontram-se nos vértices. Portanto, os compostos que exibem espectros com coordenadas nestas regiões apresentam grande potencial de aplicações em dispositivos fotônicos, por exibirem cores puras (ou monocromáticas) ^[169].

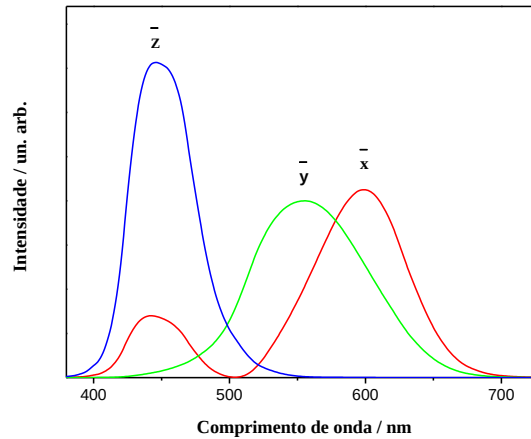
As coordenadas x , y e z de cores CIE são definidas pelas seguintes relações e representadas na Figura 76:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (27)$$

Onde X , Y e Z são calculados pela seguinte integração sob toda a curva de toda a região do espectro visível.

$$X = \int_0^\infty I(\lambda)\bar{X}(\lambda)d\lambda, \quad Y = \int_0^\infty I(\lambda)\bar{Y}(\lambda)d\lambda, \quad Z = \int_0^\infty I(\lambda)\bar{Z}(\lambda)d\lambda \quad (28)$$

Figura 86. Curvas das cores padrão referentes ao diagrama de cromaticidade com as componentes em $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.



FONTE: Reproduzido de [74].

No diagrama pode-se observar a pureza do dispositivo ou material de acordo com a localização dos pontos obtidos. Dispositivos óticos ou compostos que apresentem comprimentos de onda de emissão em torno de 420 nm exibem pureza de cor no azul; já aqueles com emissão por volta de 520 nm no verde e no vermelho é observada grande pureza próxima ao comprimento de onda de 680 nm, ou seja, quanto mais próximo aos extremos do diagrama, maior será o grau de pureza de cor da amostra. Portanto, a pureza de cor é determinada pela relação entre o intervalo da reta traçada do ponto branco no diagrama CIE até o índice relativo a cada amostra, dividido pelo intervalo do ponto branco até a extremidade do diagrama; quanto mais próximo do valor 1,0 maior a pureza da cor. Os materiais que apresentam comprimentos de onda de emissão combinados, na região do vermelho, azul e verde, são brancos, sendo representada pelo ponto branco central indicado no diagrama.

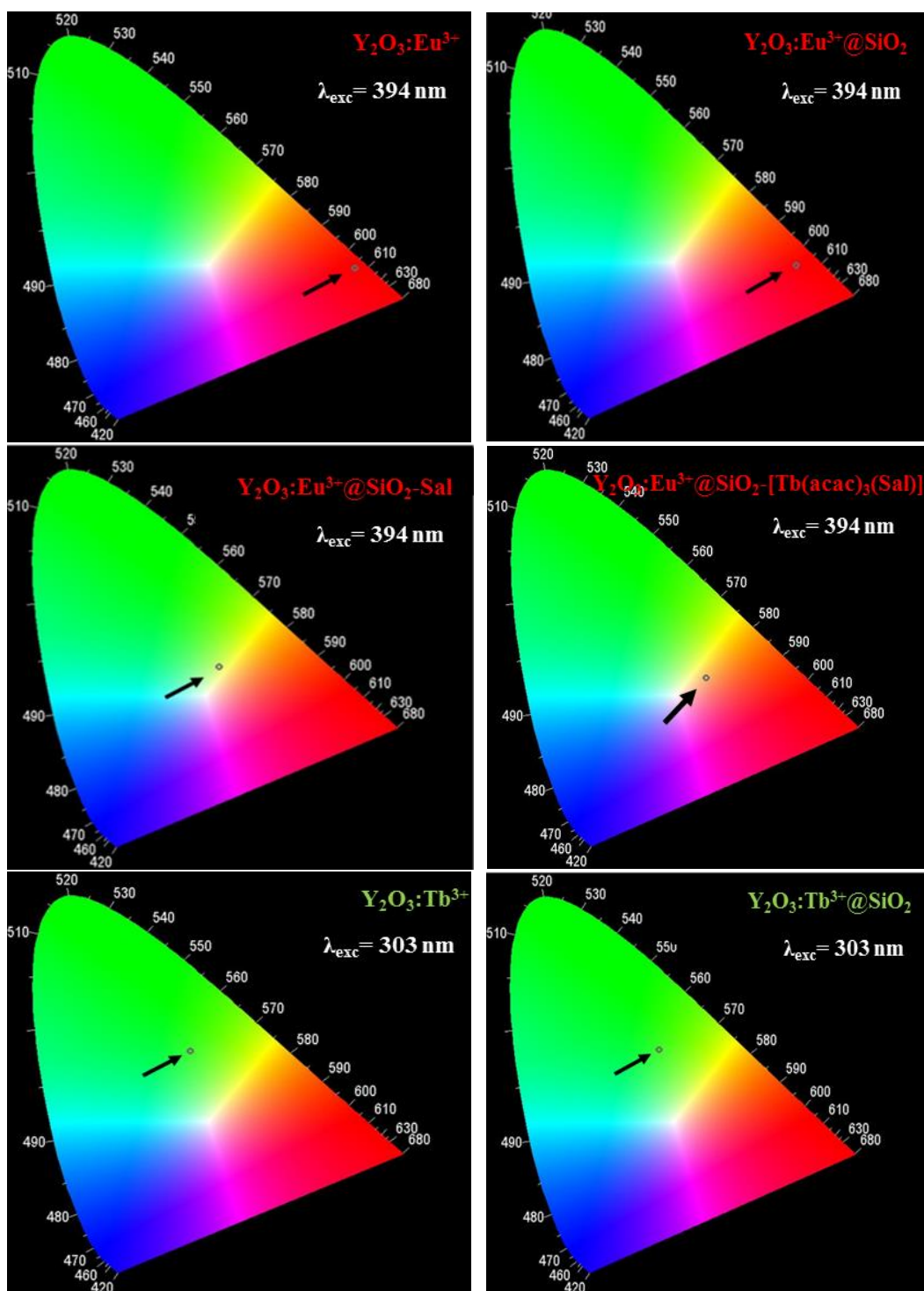
Os diagramas CIE [170] representados nas figuras abaixo nos mostram a relação de comprimentos de onda específicos e as cores associadas aos espectros de emissão para as partículas luminescentes com o *core* formado por $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ preparados via precipitação homogênea utilizando os dados da Tabela 25.

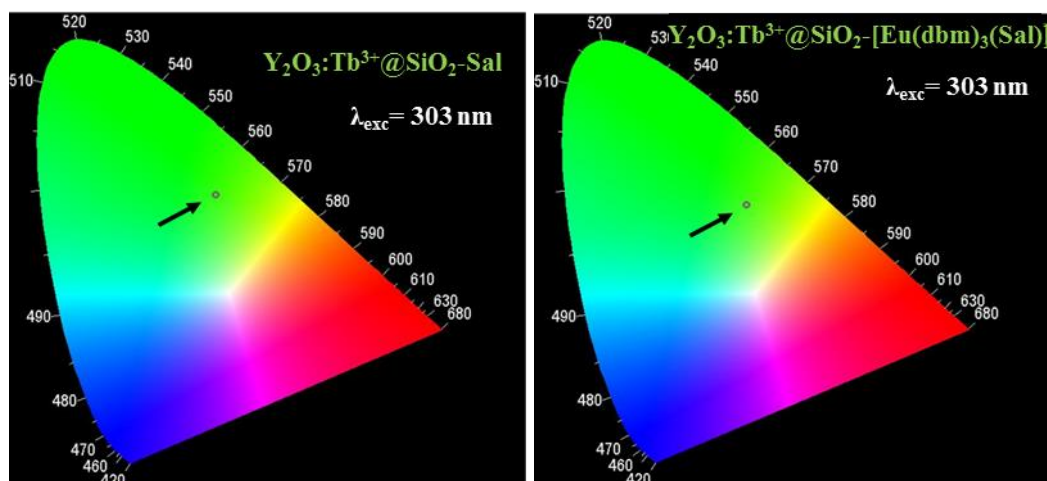
Tabela 25. Coordenadas de cores para todas as amostras sintetizadas no presente trabalho.

<i>Amostra</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>λ_{exc} / nm</i>
Y ₂ O ₃ :Eu (2%)	0,6380	0,3306	394
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ @SiO ₂	0,6105	0,3286	394
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ @SiO ₂ -Sal	0,3764	0,3984	394
Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ @SiO ₂ -[Tb(acac) ₃ (Sal)]	0,6551	0,3369	253
	0,3986	0,4590	283
	0,3270	0,3547	385
	0,4245	0,3653	394
	0,5893	0,3849	464
Y ₂ O ₃ :Tb (2%)	0,3132	0,4902	303
Y ₂ O ₃ :Tb ³⁺ @SiO ₂	0,3190	0,4937	303
Y ₂ O ₃ :Tb ³⁺ @SiO ₂ -Sal	0,3252	0,5282	303
Y ₂ O ₃ :Tb ³⁺ @SiO ₂ -[Eu(dbm) ₃ (Sal)]	0,3307	0,5029	271
	0,3344	0,5082	303
	0,3249	0,3515	385
	0,3471	0,3825	393
	0,3345	0,3865	400
	0,3681	0,5194	464

FONTE: Elaborado pelo autor.

Figura 87. Diagrama de cromaticidade dos luminóforos.



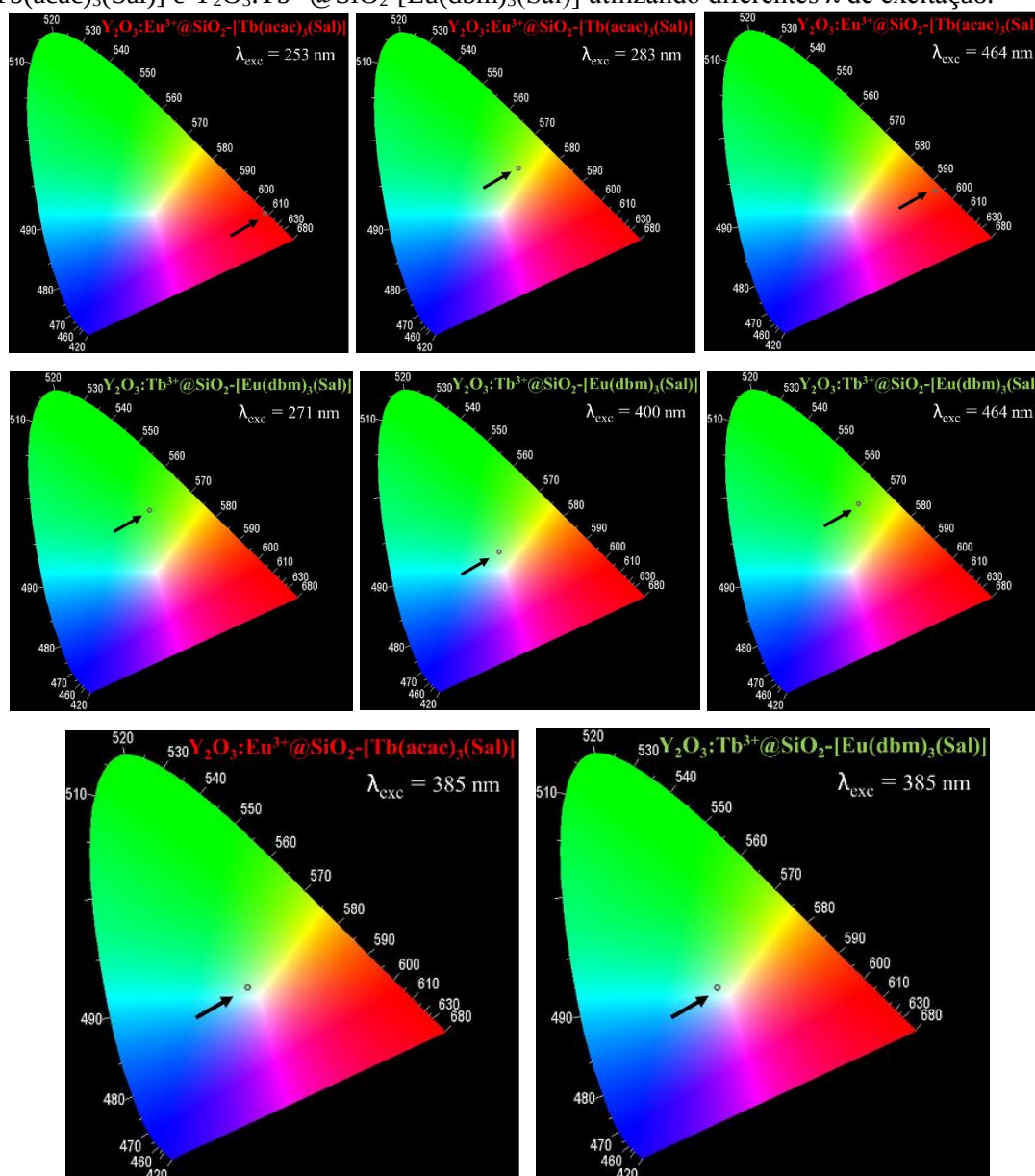


FONTE: Elaborado pelo autor.

De acordo com a Figura 88, é possível observar que as partículas contendo o *core* de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ apresentam emissão na região do vermelho, quando excitadas utilizando o comprimento de onda de 394 nm, antes do processo de iminofuncionalização, porém após o processo, as amostras apresentam emissões deslocadas para a região do amarelo, próximas ao branco, devido a emissão do ligante e também do Tb^{3+} . Já as partículas com o *core* formado por $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ apresentam emissão na região do verde, quando utiliza-se λ_{exc} de 303 nm, não havendo uma variação significativa na cor de emissão a cada etapa de formação das multicamadas.

Na Figura 89 tem-se os diagramas de cromaticidade para os híbridos inorgânico-orgânicos $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-[Tb(acac)}_3\text{(Sal)]}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-[Eu(dbm)}_3\text{(Sal)]}$ indicando a cor de emissão em diferentes excitações.

Figura 88. Diagramas de cor para os híbridos inorgânico-orgânicos $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{Sal})]$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}@\text{SiO}_2-[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{Sal})]$ utilizando diferentes λ de excitação.



FONTE: Elaborado pelo autor.

É importante salientar que a cor resultante na emissão das amostras, Figura 89, varia de acordo com a excitação utilizada, conferindo uma grande e interessante característica para os híbridos preparados, que podem apresentar emissão próxima de 100% de pureza de cor, assim como emissões equivalentes a mistura podendo chegar até a emissão no branco, diagramas ampliados na Figura 89. Excitação seletiva pode ser um diferencial também na aplicação destes híbridos em imageamento celular, ampliando as possibilidades de monitoramento nas imagens geradas.

5. CONCLUSÕES

A utilização do óxido de ítrio dopado com outros íons terras raras, principalmente európio(III) foi estratégica, pois viabilizou uma comparação com dados já presentes na literatura sobre esses materiais, uma vez que estes possuem uma diversidade de aplicações.

Pode-se concluir pela técnica de difração de raios X que a fase $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ foi obtida com sucesso, sem a presença de fases secundárias e com o Eu^{3+} substituindo o Y^{3+} na matriz sem provocar deformação na rede cristalina. Pela técnica também se pôde observar que as partículas do tipo *core@shell* luminescentes $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ foram sintetizadas com sucesso pelo método Stöber modificado, sendo que através do difratograma pôde-se verificar a presença do halo de difração da sílica amorfa e também todos os picos referentes a fase $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ antes do recobrimento. Já os cálculos utilizando a equação de Debye-Scherrer apresentaram valores regulares para o tamanho de cristalito em determinados planos, caracterizando a formação de partículas esféricas sem crescimento preferencial, o que pôde ser comprovado por técnicas de microscopia.

As imagens de MEV mostram que mesmo depois do recobrimento, a forma e distribuição das partículas são mantidas, comprovando que as partículas $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ são homogêneas e esferoidais, resultado de suma importância para determinadas aplicações e testes. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão permitiram uma melhor avaliação da morfologia das partículas, e principalmente a visualização da formação do *core@shell* de interesse, já que é possível observar pela técnica uma diferença de contraste para os diferentes componentes do sistema. É possível identificar através das imagens de alta resolução (maior magnificação) a presença de um material amorfo, no caso sílica, depositado na superfície de um material cristalino, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ formando o sistema caroço-casca.

Os dados complementares obtidos por EDS e difração de elétrons contribuem com informações importantes para a avaliação da cristalinidade e composição das amostras. Através do espectro de EDS tem-se que a amostra de óxido dopada é composta por átomos de ítrio, európio e oxigênio conforme o esperado e que a razão ítrio/európio também está de acordo com a porcentagem de dopagem utilizada. Após o recobrimento é possível observar a presença de silício, além dos outros elementos já citados. Já com dados obtidos por difração de elétrons verifica-se que as amostras apresentam um padrão característico de materiais cristalinos, e que há uma diminuição do caráter cristalino do material pelo

maior espalhamento provocado pela sílica presente na superfície das partículas. Através da técnica de espectroscopia de espalhamento Raman obteve-se dados dos principais modos vibracionais referentes às ligações Y-O e Eu-O para as partículas luminescentes $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$, embora não tenha sido possível observar bandas referentes a presença da sílica, já que a concentração da mesma é muito menor que a do luminóforo, não sendo detectável nas condições de medida realizada.

Pelos métodos de quantificação de grupos amino, foi possível obter um valor experimental que está de acordo com valores registrados em outros trabalhos de aminofuncionalização já otimizados e desenvolvidos pelo grupo, sendo que a presença de grupos amino pôde ser identificada por um teste qualitativo com ninidrina, reagente esse específico para a caracterização desses grupos.

A partir dos resultados obtidos por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho foi possível verificar bandas provenientes aos estiramentos característicos de ligações referentes aos principais grupos característicos de cada etapa realizada na confecção dos híbridos inorgânicos-orgânicos finais. É importante salientar, que nos espectros obtidos para os híbridos, é possível observar certos deslocamentos que permite inferir a complexação e formação do segundo centro emissor.

Por fim, para a técnica de espectroscopia de fotoluminescência é possível verificar as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$, indicando a presença do íon európio(III) e térbio(III), respectivamente, ocupando os sítios do Y^{3+} na matriz cúbica de corpo centrado de Y_2O_3 e que perfil espectral é mantido após o recobrimento, não existindo deslocamentos de linhas características do íon emissor. Para ambos os sistemas foi possível visualizar uma diminuição das intensidades relativas das bandas e linhas de emissão devido à presença da sílica densa. Após as etapas de iminofuncionalização com salicilaldeído e substituição das moléculas de água por ligantes β -dicetonatos, verifica-se o aparecimento de bandas referentes a absorções dos mesmos, além da emissão do respectivo TR(III) utilizado como segundo centro emissor, coordenado a tais ligantes ocorrendo então o fenômeno chamado de efeito antena.

A partir dos espectros de emissão também foi possível obter valores referentes aos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, tempo de vida e eficiência quântica, que estão próximos aos valores encontrados na literatura, mostrando que o sistema apresenta ótimas propriedades óticas. Já com os diagramas de cor construídos comprovou-se que a cor de emissão dominante para os luminóforos sintetizados pode variar de acordo com a excitação, com alta pureza de cor.

Através de cada informação obtida e avaliada nas técnicas de caracterização utilizadas, pode-se concluir que a síntese de partículas luminescentes dos híbridos inorgânico-orgânicos foi realizada com sucesso, sendo que a morfologia, homogeneidade e distribuição de tamanhos são favoráveis para posteriores aplicações em testes biológicos, principalmente imageamento celular, sendo que é possível comprovar a construção de híbridos através de reações químicas, levando a obtenção de uma propriedade interessante para diversas aplicações, onde a cor de emissão pode ser modulada de acordo com o comprimento de onda de excitação, levando a emissões com aproximadamente 100% de pureza até emissões muito próximas do branco, característica essa de suma importância para a confecção de dispositivos óticos atuais.

6. PERSPECTIVA

Os três métodos de síntese utilizados na primeira etapa do trabalho produzem o luminóforo de interesse com características óticas e estruturais adequadas; porém, para a preparação do *core* num sistema *core@shell* que foi utilizado na obtenção de híbridos inorgânico-orgânicos, o método da precipitação homogênea leva a um controle do tamanho e da forma das partículas mais adequado para as etapas posteriores realizadas neste trabalho. Na síntese da termólise da ureia, os fatores como temperatura de decomposição e formação dos produtos, e o baixo custo reacional fazem com que o método se torne ainda mais interessante. No entanto, este sistema pode gerar mais estudos, em busca de um novo conjunto de condições que resultem em partículas com tamanho médio menor do que a faixa obtida, otimizando a síntese em função da aplicação em meio biológico.

Como perspectivas futuras, o trabalho abre várias possibilidades, algumas delas listadas a seguir:

- Complementação das caracterizações dos sistemas dopados com Tb(III) para fins de publicação.
- Investigação dos luminóforos preparados pelos demais métodos de síntese e seu recobrimento, de forma a aprimorar as condições e verificar a sua aplicabilidade de acordo com as características morfológicas alcançadas.
- Produção do "core" variando o íon dopante, Er, Yb de forma a produzir um sistema também excitável por laser no IV (processo de conversão ascendente), com emissão no verde, além do complexo ancorado com Eu^{3+} como centro emissor.
- Ajuste das concentrações dos íons emissores utilizados, a fim de modular cores resultantes de interesse.
- Testes de conjugação à proteína albumina para uma avaliação da efetividade do processo de conjugação. Deve-se esclarecer que o protocolo de conjugação com a proteína albumina já foi desenvolvido em trabalhos anteriores do grupo.

REFERÊNCIAS

- ¹ ROPP, R. C. **Luminescence and the solid state**. 2nd ed. Boston: Elsevier, 2004. 711 p.
- ² LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3rd ed. Baltimore: Springer, 2006. 954 p.
- ³ NIYAMA, E. et al. Filmes delgados luminescentes obtidos a partir de hidroxicarbonatos de ítrio ativados por európio ou térbio. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 183-187. 2004.
- ⁴ WANG, F. et al. Luminescent nanomaterials for biological labelling. **Nanotechnology**, Bristol. v. 17, p. r1-r13, 2006.
- ⁵ BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994. 208 p.
- ⁶ DELUCA, J. A. An introduction to luminescence in inorganic solids. **Journal of Chemical Education**, Easton, v. 57, n. 8, p. 541, 1980.
- ⁷ ISSLER, S. L.; TORARDI, C. C. Solid state chemistry and luminescence of X-ray phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 229, n. 1, p. 54-65, 1995.
- ⁸ KITAI, A. **Luminescent materials and applications**. Ontario: John Wiley & Sons, 2008. 278 p.
- ⁹ SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of instrumental analysis**. 6nd ed. Belmont: Thomson Brooks/Cole, 2007. 1039 p.
- ¹⁰ SHRIVER, D.F. **Inorganic Chemistry**. 5nd ed. New York: W. H. Freeman and Company. 2010. 824 p.
- ¹¹ PULLI, T. et al. Advantages of white LED lamps and new detector technology in photometry. **Light: Science & Applications**, p. 1-7, 2015.

- ¹² ZHAI, Y. et al. A luminescent inorganic-organic hybrid material containing the europium(III) complex with high thermal stability. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 157, p. 201–206, 2015.
- ¹³ YOO, H. S. et al. Continuous nano-coating of Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor shell on SiO₂ core particles and its photoluminescence properties. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 130, n. 1, p. 153–156, 2010.
- ¹⁴ GELAMOS, J. P. et al. Up-converter nanophosphor Y₂O₂S:Er,Yb aminofunctionalized containing or not spherical silica conjugated with BSA. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 129, n. 12, p. 1726–1730, 2009.
- ¹⁵ FERREIRA, F. A.; NASCIMENTO, M. **Terras raras: aplicações atuais e reciclagem**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, [s. d.]. 148 p.
- ¹⁶ MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.
- ¹⁷ ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **Periodic-table**. London, c2107. Disponível em: <<http://www.rsc.org/periodic-table>>. Acesso em: 1 ago. 2016.
- ¹⁸ SERRA, O. A.; LIMA, J. F. de; SOUSA FILHO, P. C. de. The light and the rare earths. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 7, n. 1, p. 242–264, 2015.
- ¹⁹ HUANG, C. **Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications**. Singapura: JohnWiley & Sons, 2010. 575 p.
- ²⁰ COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. Chichester: John Wiley, 2006. 236 p.
- ²¹ LEE, J. D. **Concise inorganic chemistry**. 4th ed. London: Chapman & Hall, 1991. 1032 p.
- ²² HUHEEY, J. **Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity**. 4th ed. New York: HarperCollins, 1993. 964 p.
- ²³ DE SÁ, G. F. et al. Spectroscopic Properties and Design of Highly Luminescent Lanthanide Coordination Complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, Holanda, v. 196, n. 1, p. 165–195. 2000.

- ²⁴ MUKHERJEE, P. et al. **Lanthanide sensitization in II-VI semiconductor materials:** spectra: normalized emission spectra of luminescent lanthanide complexes in solution. Pittsburgh, [s. d.]. Disponível em: <http://www.pitt.edu/~dave/Lanthanide_spec.html>. Acesso em: 2 ago. 2016.
- ²⁵ MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Molecular Physics**, v. 26, n. 0, p. 889-895, 2003.
- ²⁶ HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. **Lanthanide luminescence:** photophysical, analytical and biological aspects. Heidelberg: Springer, 2011. 398 p.
- ²⁷ DI BARTOLO, B. **Luminescence of inorganic solids.** New York: Plenum Press, 1978, 777 p.
- ²⁸ BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 295, p. 1–45, 2015.
- ²⁹ D'ALÉO, A. et al. Charge transfer excited states sensitization of lanthanide emitting from the visible to the near-infra-red. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 256, n. 15/16, p. 1604–1620, 2012.
- ³⁰ ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J. C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, London, v. 39, p. 189-227, 2010.
- ³¹ DEMAS, J. N.; CROSBY, G. A. Measurement of photoluminescence quantum yields – review. **Journal Physical Chemistry**, v. 75, n. 8, p. 991-1024, 1971.
- ³² LOURENÇO, A. V. S. et al. Preparation and photoluminescence properties of functionalized silica materials incorporating europium complexes. **Optical Materials**, v. 33, p. 1548-1552, 2011.
- ³³ ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **Europium.** C2017. Disponível em: <<http://www.rsc.org/periodic-table/element/63/europium>>. Acesso em: 4 ago. 2016.
- ³⁴ BÜNZLI, J. C. Europium in the limelight. **Nature Chemistry**, v. 2, 2010.

- ³⁵ ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **Terbium**. C2017. Disponível em: <<http://www.rsc.org/periodic-table/element/65/terbium>>. Acesso em: 4 ago. 2016.
- ³⁶ REISFELD, R. et al. Intensification of rare earths luminescence in glasses, **Journal of Luminescence**, v. 102, p. 243-247, 2003.
- ³⁷ Basolo, F. et al. **Coordination chemistry**. Barcelona: Editorial Reverté, 1978, 174 p.
- ³⁸ BOHUS, G. et al. Structural and luminescence properties of Y₂O₃:Eu³⁺ core-shell nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 405, p. 6–13, 2012.
- ³⁹ ZHONG, S. et al. Y₂O₃:Eu³⁺ hexagonal microprisms: fast microwave synthesis and photoluminescence properties. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 493, n. 1/2, p. 322–325, 2010.
- ⁴⁰ HUIGNARD, A. et al. Emission processes in YVO₄:Eu nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry: part B**, Whashington, v. 107, n. 28, p. 6754–6759, 2003.
- ⁴¹ SUDARSAN, V. et al. Surface Eu³⁺ ions are different than bulk Eu³⁺ ions in crystalline doped LaF₃ nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 15, p. 1332, 2005.
- ⁴² MAHIOU, R. et al. Synthesis dependent luminescence efficiency in Eu³⁺ doped polycrystalline YBO₃. **Journal of Materials Chemistry**, Aubière, v. 9, p. 211–214, 1999.
- ⁴³ FERRARI, J. L. et al. Film based on Y₂O₃:Eu³⁺ (5 mol% of Eu³⁺) for flat panel display. **Thin Solid Films**, v. 524, p. 299-303, 2012.
- ⁴⁴ Withnall, R. et al. Photoluminescence study of symmetry-related transitions in the spectrum of Y₂O₃:Tb³⁺. **Journal of Optics A: Pure and Applied Optics**, v. 5, p. 81–S85, 2003.
- ⁴⁵ NAZAROV, M. et al. Synthesis and luminescent performances of red emitted. **Moldavian Journal of the Physical Sciences**, v. 2, n. 3/4, p. 311–326, 2003.

⁴⁶ TUCKER, L. A. et al. Raman and resonance Raman spectroscopy of selected rare-earth sesquioxides, **Applied Spectroscopy**, v. 38, n. 6, 1984.

⁴⁷ ANTIC-FIDANCEV, E.; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M. Crystal field energy levels of Eu^{3+} and Yb^{3+} in the C_2 and S_6 sites of the cubic C-type R_2O_3 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, n. 6, p. 863-876, 2003.

⁴⁸ RAY, S. et al. Broadband , site selective and time resolved photoluminescence spectroscopic studies of finely size-modulated $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors synthesized by a complex based precursor solution method. **Current Applied Physics**, v. 14, n. 1, p. 72–81, 2014.

⁴⁹ PRASANNAKUMAR, J. B. et al. Bio-mediated route for the synthesis of shape tunable $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ nanoparticles: photoluminescence and antibacterial properties. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 151, p. 131–140, 2015.

⁵⁰ SCHAACK, G.; KONINGSTEIN, J. A. Phonon and electronic Raman spectra of cubic rare-earth oxides and isomorphous yttrium oxide*. **Journal of the Optical Society of America**, v. 60, n. 8, 1970.

⁵¹ ERDEI, S. et al., The effect of powder preparation processes on the luminescent properties of yttrium oxide based phosphor materials. **Materials Research Bulletin: an international journal reporting research on the synthesis, structure, and properties of materials**, Oxford, v. 30, n. 6, p. 745–753, 1995.

⁵² JUNG, K. Y.; LEE, C. H.; KANG, Y. C. Effect of surface area and crystallite size on luminescent intensity of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphor prepared by spray pyrolysis. **Material Letters**, Amsterdam, v. 59, n. 19/20, p. 2451-2456, 2005.

⁵³ ZHANG, K. et al. Enhanced luminescence and size effects of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles and ceramics revealed by x rays and Raman scattering . **Journal Optical Society of America**, v. 21, n. 10, p. 1804–1808, 2004.

⁵⁴ ZHONG, S. et al. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ microstructures: Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties. **Materials Research Bulletin: an international journal reporting research on the synthesis, structure, and properties of materials**, Oxford, v. 44, n. 12, p. 2201–2205, 2009.

- ⁵⁵ FERRARI, J. L. et al. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5 mol%) with Ag nanoparticles prepared by citrate precursor. **Journal of Solid State Chemistry**, Maryland Heights, v. 183, n. 9, p. 2110–2115, 2010.
- ⁵⁶ PANDEY, A. et al. Sol–gel synthesis and characterization of $\text{Eu}^{+++}/\text{Y}_2\text{O}_3$ nanophosphors by an alkoxide precursor. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 96, n. 2/3, p. 466–470, 2006.
- ⁵⁷ DEVARAJU, M. K.; YIN, S.; SATO, T. Solvothermal synthesis, controlled morphology and optical properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 311, n. 3, p. 580–584, 2009.
- ⁵⁸ SATOH, Y.; OHSHIO, S.; SAITOH, H. Photoluminescence spectroscopy of highly oriented $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ crystalline whiskers. **Science and Technology of Advanced Materials**, Bristol, v. 6, n. 2, p. 215–218, 2005.
- ⁵⁹ ZHANG, M. et al. Synthesis and characterization of monodispersed $\text{BaSO}_4/\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ core-shell submicrospheres. **Powder Technology**, Amsterdam, v. 195, n. 2, p. 69–72, 2009.
- ⁶⁰ MATIJEVIC, E. Monodispersed colloids: art and science. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, Washington, v. 2, n. 1, p. 12–20, 1986.
- ⁶¹ ZENG, H. Y. et al. Preparation of Mg–Al hydrotalcite by urea method and its catalytic activity for transesterification. **AIChE Journal**, Washington, v. 55, n. 5, 2009.
- ⁶² SIGOLI, F. A. et al. Morfologia e cristalinidade de hidroxicarbonato de zinco obtido via precipitação homogênea: Influência dos ânions cloreto e nitrato. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 5, p. 627–631, 2000.
- ⁶³ TAGLIAFERRO, G. V.; SILVA, M. L. C. P. da; SILVA, G. L. J. P. da. Influência do agente precipitante na preparação do óxido de nióbio (v) hidratado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 250–254, 2005.
- ⁶⁴ TOK, H. A. I. Y. et al. Synthesis of dysprosium oxide by homogeneous precipitation. **Journal of Electroceramics**, New York, v. 17, n. 1, p. 75–78, 2006.

- ⁶⁵ KAI, J. **Desenvolvimento de sistemas luminescentes à base dos polímeros PHB e PMMA dopados com complexos de terras raras.** Doutorado Universidade de São Paulo Instituto de Química, 2007.
- ⁶⁶ SÖZGEN, K. et al. Spectrophometric total protein assay with copper(II)-neocuproine reagent in alkaline medium. **Talanta**, v. 68, p. 1601-1609, 2006.
- ⁶⁷ LIMA P. P., MALTA O. L., ALVES JÚNIOR S. Estudo espectroscópico de complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, p. 805, 2005.
- ⁶⁸ FRACKOWIAK, D. The Jablonski diagram. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 2, p. 399 – 408, 1988.
- ⁶⁹ KHALAJI, A. D., GHOLINEJAD, M and TRIKI, S. The copper(II) complexes with tetradentate Schiff base ligands: synthesis, crystal structures and computational studies. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, New York, v. 39, n. 2, p. 209-213, 2013.
- ⁷⁰ QUIRINO, W. G. et al. Electroluminescence of a device based on europium β -diketonate with phosphine oxide complex. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 515, p. 927-931, 2006.
- ⁷¹ QUIRINO, W. G. et al. White OLED using h-diketones rare earth binuclear complex as emitting layer. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 494, n. 1/2, p. 23-27, 2006.
- ⁷² TEOTONIO, E.E.S., et al. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-TTA complexes: photoluminescent and triboluminescent behavior. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 128, n. 2, p. 190-198, 2008.
- ⁷³ MUKKALA, V. M. KANKARE, J. J. New 2,2'-Bipyridine Derivatives and Their Luminescence Properties with Europium(III) and Terbium(III) Ions'. **Helvetica Chimica Acta**, Basel, v. 75, p. 1578, 1992.
- ⁷⁴ SOUZA, E. R; et al. Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 130, n. 2, p. 283-291, 2010.

- ⁷⁵ ZHANG, X. Spectroscopic studies on the luminescence properties of ternary europium complexes with different ligands. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 130, p. 1060–1066, 2010.
- ⁷⁷ CLAYDEN, J. et al. **Organic Chemistry**. 5th ed. Oxford: McGraw-Hill, 2001, 1187 p.
- ⁷⁸ COLLINSON, S. R.; FENTON, D. E. Metal complexes of bibracchial Schiff base macrocycles. **Coordination Chemistry Reviews**, Amsterdam, v. 19. p.148, 1996.
- ⁷⁹ LARANJA, M. L. **Síntese e caracterização de híbridos orgânico-inorgânicos luminescentes para aplicação em ensaios biológicos**. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, 2013.
- ⁸⁰ BHOWMIK, P., DREW, M. G. B., CHATTOPADHYAY, S. Synthesis and characterization of nickel(II) and copper(II) complexes with tetradentate Schiff base ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 366, p. 62–67, 2011.
- ⁸¹ TEOTONIO, E. E.S. Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de lantanídeos com ligantes amidas. Tese doutorado Instituto de Química USP, 2004.
- ⁸² BINNEMANS, K. Rare-earth beta-diketonates. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, Amsterdam, v. 35, p. 111, 2005.
- ⁸³ COSTA, P.; PILLI, R.; PINHEIRO, S.; VASCONCELOS, M. **Substancias Carboniladas e derivados**. Porto Alegre: Bookman, 2003, 311 p.
- ⁸⁴ ILER, R. K. **The chemistry of silica**: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. New York: John Wiley & Sons, 1979, 835 p.
- ⁸⁵ RAYNER-CANHAM, G.; OVERTON, T. **Descriptive Inorganic Chemistry**. 5th ed. New York: W. H. Freeman, 2015. 554 p.
- ⁸⁶ ATKINS, P.; LORETTA, J. **Chemical Principles**: the quest for insight. 3th ed. New York: W. H. Freeman, 2015. 968 p.

- ⁸⁷ DE FARIAS, R. F.; AIROLDI, C. Síntese e reatividade de sílica lamelar. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 88–93, 2000.
- ⁸⁸ SHRIVER, ATKINS. **Inorganic Chemistry**. 5th ed, New York: W. H. Freeman, 2010. 824 p.
- ⁸⁹ PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 544–547, 2005.
- ⁹⁰ AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. The use of organofunctionalized silica gel as sequestering agent for metals. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 496–503, 2000.
- ⁹¹ STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 26, n. 1, p. 62–69, 1968.
- ⁹² SATO-BERRÙ, R. et al. Simple method for the controlled growth of SiO₂ spheres. **Journal of Material Science and Engineering**, Liaoning, v. 3, n. 4, p. 237–242, 2013.
- ⁹³ BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. New York: ACADEMIC PRESS, 1990. 908p.
- ⁹⁴ DISLICH, H. Sol-gel: science, processes and products. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 80, n. 1/3, p. 115–121, 1986.
- ⁹⁵ HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, São Paulo, v.18, p. 2, 1995.
- ⁹⁶ YING, J. Y.; BENZIGER, J. B.; NAVROTSKY, A. Structural evolution of alcóxido sílica gel to glasses: effect of catalyst pH. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 75, p. 2571–2582, 1993.
- ⁹⁷ PIAO, Y. et al. Designed fabrication of silica-based nanostructured particle systems for nanomedicine applications. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 18, p. 3745–3758, 2008.

- ⁹⁸ HOZHABR, S.; ENTEZARI, M. H. Amino-functionalized silica magnetite nanoparticles for the simultaneous removal of pollutants from aqueous solution. **Applied Surface Science**, Weinheim, v. 333, p. 68-77, 2015.
- ⁹⁹ QIAO, B.; WANG, T-J.; GAO, H.; JIN, Y. Applied surface science high density silanization of nano-silica particles using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES). **Applied Surface Science**, Weinheim, v. 351, p. 646–654, 2015.
- ¹⁰⁰ HOZHABR, S.; ENTEZARI, M. H. Configurational study of amino-functionalized silica surfaces: a density functional theory modeling. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, Philadelphia, v. 59, p. 21–30, 2015.
- ¹⁰¹ GALLAS, J. et al. Quantification of water and silanol species on various silicas by coupling IR spectroscopy and in-situ. **Thermogravimetry**, v. 57, n. 7, p. 5825–5834, 2009.
- ¹⁰² BERGNA, H. E.; ROBERTS, W. O. **Colloidal silica: fundamentals and applications**. New York: Taylor & Francis, 2006. 891 p.
- ¹⁰³ PATWARDHAN, S. V et al. Chemistry of aqueous silica nanoparticle surfaces and the mechanism of selective peptide adsorption. 2012.
- ¹⁰⁴ GUN'KO, V. M. et al. Interactions of chlorosilanes with a silica surface catalyzed by amines. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, Washington, v. 9, p. 716-722, 1993.
- ¹⁰⁵ GORLOV, Y. I. Stereochemistry of transation states and mechanisms of chemical reaction on silica surface. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 50, p. 89-96, 1993.
- ¹⁰⁶ LOURENÇO, A. V. S. et al. Luminescent material based on the $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ complex incorporated into modified silica particles for biological applications. **Journal of Inorganic Biochemistry**, New York, v. 123, p. 11-17, 2013.
- ¹⁰⁷ CHAUDHURI, R. G.; PARIA S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis, mechanisms, characterization and applications. **Chemical Review**, v. 112, p.23-73, 2012.
- ¹⁰⁸ VASUDEVAN, D. et al. Core–shell quantum dots: properties and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 636, p. 395–404, 2015.

¹⁰⁹ WANG, Z.Y. et al. Synthesis of core-shell type CdS/TiO₂". **Rare Metal Materials and Engineering**, Oxford, v. 37, p. 330, 2008.

¹¹⁰ ZHENG, X. et al. Silica-coated LaNiO₃ nanoparticles for non-thermal plasma assisted dry reforming of methane: experimental and kinetic studies. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 265, p. 147–156, 2015.

¹¹¹ WANG, J. et al. Biomaterials photostable water-dispersible NIR-emitting CdTe/CdS/ZnS core e shell e shell quantum dots for high-resolution tumor targeting. **Biomaterials**, Amsterdam, v. 34, n. 37, p. 9509–9519, 2013.

¹¹² SMITH, J. E. et al. Bioconjugated silica-coated nanoparticles for bioseparation and bioanalysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 9, p. 848-855, 2006.

¹¹³ GONÇALVES, R. F. et al. Photoluminescence of core-shell nanoparticles made from yttrium stabilized zirconia powder grain coated with alumina. **Crystal Engineering Communications**, v. 15, p. 32-92, 2013.

¹¹⁴ GHOWS, N.; ENTEZARI, M. H. Sono-synthesis of core-shell nanocrystal (CdS/TiO₂) without surfactant. **Ultrasonics Sonochemistry**, Oxford, v. 19, p. 10-70, 2012.

¹¹⁵ LI, H. et al. Synthesis of a new type of echinus-like Fe₃O₄@TiO₂ core-shell-structured microspheres and their applications in selectively enriching phosphopeptides and removing phospholipids. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 9, p. 12-75, 2013.

¹¹⁶ YANG, P. et al. A magnetic, luminescent and mesoporous core-shell structured composite material as drug carrier. **Biomaterials**, Amsterdam, v. 30, p. 4786–4795, 2009.

¹¹⁷ JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v. 5, p. 511-525, 1996.

¹¹⁸ HU, Y.; CHUNG, Y. J.; Mackenzie, J. D. Gelation kinetics of an organically modified silicate. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 6549-6554, 1993.

¹¹⁹ JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. de A. Hybrid organic-inorganic materials: preparation and some applications. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2. 2005.

- ¹²⁰ CROUTX-BARGHORN, C.; SOPPERA, A.; CHEVALLIER, M. Diffraction gratings in hybrid sol-gel films: on the understanding of the relief generation process. **Macromolecular Materials Engineering**, v. 288, p. 219-227, 2003.
- ¹²¹ SANCHEZ, C. et al. Molecular design of sol-gel derived hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 19, p. 31-38, 2000.
- ¹²² ZOPPI, R. A. et al. Porous poly(L-lactide) films obtained by immersion precipitation process: morphology, phase separation and culture of VERO cells. **Polymer**, v. 40, p. 3275-3289, 1999.
- ¹²³ FARRUSSENG, D. et al. Investigation of sol-gel methods for the synthesis of VPO membrane materials adapted to the partial oxidation of *n*-butane. **Catalysis Today**, v. 56, p. 211-220, 2000.
- ¹²⁴ MACKENZIE, J. D.; BESCHER, E. P. Structures, properties and potential applications of ormosils. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 13, p. 371-377, 1998.
- ¹²⁵ SMITH, R. M. Superheated water chromatography – a green technology for the future. **Journal of Chromatography A**, v. 1184, p. 441-455, 2008.
- ¹²⁶ LYLE, S. J.; RAHMAN, Md. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons-I: a comparison of direct methods. **Talanta**, v. 10, p. 1177-1182, 1963.
- ¹²⁷ PIRES, A.M. **Hidroxicarbonato de gadolínio ativado com európio ou térbio trivalentes como precursor de óxidos, oxissulfetos e silicatos luminescentes**. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química Universidade Estadual Paulista. Araraquara. 2001.
- ¹²⁸ PIRES, A. M. et al. The effect of Eu^{3+} ion doping concentration in Gd_2O_3 fine spherical particles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, p. 276–279, 2002.
- ¹²⁹ WONG, Y. J. et al. Revising the Stöber method: inhomogeneity in silica shells. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 133, p. 11422-11425, 2011.
- ¹³⁰ LOURENÇO, A V S. et al. Preparation and photoluminescence properties of functionalized silica materials incorporating europium complexes. **Optical Material**, New York, v. 33, p. 1548-1552, 2011.

- ¹³¹ VIRENDER, S. Monitoring of solid-phase peptide synthesis by the ninhydrin reaction. **Analytical Biochemistry**, v. 157, p. 147–157, 1981.
- ¹³² WEST, R. Siegfried Ruhemann and the discovery of ninhydrin. **Journal of Chemical Education**, v. 42, n. 7, p. 386–387, 1964.
- ¹³³ TAYLOR, I.; HOWARD, A. G. Measurement of primary amine groups on surface-modified silica and their role in metal binding. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 271, p. 77–82, 1993.
- ¹³⁴ MATIJEVIC, E. **Surface and colloid science**. New York: Kluwer Academic, 2001. 405 p.
- ¹³⁵ MUTTI, A. M. G. **Estudo de nanocompósitos luminescentes baseados em complexos de Eu(III) e Ir(III) ancorados à nanopartículas de sílica por bases de Schiff**. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, 2015.
- ¹³⁶ FERRARI, J. L.; PIRES, A.M.; DAVOLOS, M.R. The effect of Eu^{3+} concentration on the Y_2O_3 host lattice obtained from citrate precursors. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 113, p. 587–590, 2009.
- ¹³⁷ MITRIC, M. et al. The preferential site occupation and magnetic properties of $\text{Gd}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 54, n. 8, p. 967–972, 1993.
- ¹³⁸ CONCAS, G. et al. Investigation of Eu^{3+} site occupancy in cubic Y_2O_3 and Lu_2O_3 nanocrystal. **Journal of Physical Sciences**, v. 58, p. 551–557, 2003.
- ¹³⁹ FOREST, H.; BAN, G. Random substitution of Eu^{3+} for Y^{3+} in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. **Journal of the Electrochemical Society: solid state science**, v. 118, n. 12, 1999.
- ¹⁴⁰ LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 11, n. 2, p. 102–113, 1978.
- ¹⁴¹ SCHERRER, P. Bestimmung der gröÙe und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**, p. 98–100, 1918. Disponível em: <http://gdz.sub.unigoettingen.de/dms/load/img/?PID=GDZPPN002505045&physid=PHYS_0104>. Acesso em: 06 jan. 2016.

- ¹⁴² WARREN, B. E. **X-ray diffraction**. New York: Dover, 1969. 400 p.
- ¹⁴³ BERKELEY LAB. **Tabela das energias dos fótons e intensidades relativas das camadas K, L e M**. Berkeley, [s. d.] Disponível em: <http://xdb.lbl.gov/Section1/Table_1-3.pdf>. Acesso em 23 jul. 2016.
- ¹⁴⁴ CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma Introdução**. 5th ed. São Paulo: LTC, 2002. 809 p.
- ¹⁴⁵ CARVALHO, V. F. P. **Formação e caracterização de cristais de proteínas usando métodos de filmes finos**. Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Paraná Ciências Exatas, 2015.
- ¹⁴⁶ REPELIN, Y. et al. Vibrational spectroscopy of the C-form of yttrium sesquioxide. **Journal of Solid State Chemistry**, Maryland Heights, v. 118, n. 1, p. 163-169, 1995.
- ¹⁴⁷ ZHANG, M. et al. Sol-gel synthesis and photoluminescence properties of BaSO₄/Y₂O₃:Eu³⁺ core-shell submicrospheres. **Journal of Rare Earths**, Amsterdam, v. 27, n. 6, p. 891-894, 2009.
- ¹⁴⁸ BARSHILIA, H. C. et al. Wettability of Y₂O₃: a relative analysis of thermally oxidized, reactively sputtered and template assisted nanostructured coatings. **Nanomaterials**, Basel, v. 2, n. 1, p. 65-78, 2012.
- ¹⁴⁹ ABRASHEV, M. V.; TODOROV, N. D.; GESHEV, J. Raman spectra of R₂O₃ (R-rare earth) sesquioxides with C-type bixbyite crystal structure: a comparative study. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 116, n. 10, p. 103508/1-103508/7, 2014.
- ¹⁵⁰ AHLAWAT, R.; AGHAMKAR, P. Influence of annealing temperature on Y₂O₃:SiO₂ nanocomposite prepared by sol-gel process. **Acta Physica Polonica A: general physics, solid state physics, applied physics**, Warsaw, v. 126, n. 3, p. 736-739, 2014.
- ¹⁵¹ SOM, S. et al. Synthesis of strong red emitting Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor by potential chemical routes: comparative investigations on the structural evolutions, photometric properties and Judd-Ofelt analysis. **Royal Society of Chemistry Advances**, Cambridge, v. 5, p. 70887-70898, 2015.

- ¹⁵² SOUZA, K. C.; ARDISSON, J. D.; SOUSA, E. M. B. Study of mesoporous sílica/magnetite systems in drug release. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, London, v. 20, p. 507, 2009.
- ¹⁵³ TAYYARI, S. F. et al. Vibrational assignment and structure of dibenzoylmethane: a density functional theoretical study. **Spectrochimica ACTA Part A**, v. 66, p. 394-404, 2007.
- ¹⁵⁴ TAYYARI, S. F.; MILANI-NEJAD, F. Vibrational assignment of acetylacetone. **Spectrochimica ACTA Part A**, v. 56, p. 2679-2691, 2000.
- ¹⁵⁵ FERRARI, J. L. et al. Spherical-shaped $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles with intense photoluminescence emission. **Ceramics International**, v. 41, p. 1189–1195, 2015.
- ¹⁵⁶ SOM, S.; SHARMA, S. K. $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -codoped Y_2O_3 nanophosphors: Rietveld refinoment, bandgap and photoluminescence optimization. **Journal of Physics D: applied physics**, v. 45, p. 11, 2012.
- ¹⁵⁷ LI, G. et al. Comparative study on two synthesis methods of core–shell structured $\text{SiO}_2@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ particles and their luminescence properties. **Optical Materials**, New York, v. 46, p. 40–44, 2015.
- ¹⁵⁸ BUCKLEY, R. W. **Solid state chemistry: research trends**. New York: Nova Science Publishers, 2007. 209 p.
- ¹⁵⁹ OFELT, G. S. intensites of crystal spectra of rare-earth ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962.
- ¹⁶⁰ JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750-761, 1962.
- ¹⁶¹ MALTA, O. L. et al. Spectroscopic properties of a new light-converting device $\text{Eu}(\text{thenoyltrifluoroacetate})_3 \cdot 2(\text{dibenzyl sulfoxide})$: a theoretical analysis based on structural data obtained grom a sparkle model. **Journal of Luminescence**, v. 75, p. 255-268, 1997.
- ¹⁶² FAUSTINO, W. M. et al. Theoretical and experimental luminescence quantum yields of coordination compounds of trivalente europium. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 103, p. 572-579, 2005.

- ¹⁶³ MALTA, O. L. et al. Intensity parameters of 4f-4f transitions in the Eu(dipivaloylmethane)₃1,10-phenanthroline complex. **Journal of Luminescence**, n. 69, p. 77-84, 1996.
- ¹⁶⁴ CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. Energy structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃. **Argonne National Laboratory Report**, unnumbered, 1977.
- ¹⁶⁵ DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: efficient and user friendly. **Journal of Computational Chemistry**, New York, v. 35, p. 772-775, 2014.
- ¹⁶⁶ ANTIC, Ž. et al. Optical properties of Y₂O₃:Eu³⁺ red emitting phosphor obtained via spray pyrolysis. v. 116, n. 4, p. 622-624, 2009.
- ¹⁶⁷ GEORGIOS A. et al. Green, Silica-coated monoclinic Y₂O₃:Tb³⁺ nanophosphors: flame synthesis and characterization. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 4493-4499, 2012.
- ¹⁶⁸ SOM, S. et al. Synthesis of Strong red emitting Y₂O₃:Eu³⁺ phosphor by potential chemical routes: comparative investigations on the structural evolutions, photometric properties and Judd-Ofelt analysis. **Royal Society of Chemistry**, v. 5, p. 70887-70898, 2015.
- ¹⁶⁹ RACK, P. D. et al. Materials used in electroluminescent displays. **Materials Research Society Bull**, v. 21, p 49,1996.
- ¹⁷⁰ SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F. S. **Spectra Lux software**: v. 1.0. Recife: Ponto Quântico Nanodispositivos - RENAMI, Universidade Federal d Pernambuco, 2003.

APÊNDICE

APÊNDICE 1 – Procedimentos experimentais utilizados no preparo das partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2%) via método Pechini e hidrotermal.

• Partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2%) obtidas via método Pechini

Neste método, as soluções preparadas de cada nitrato de terra rara foram adicionadas em quantidade estequiométrica necessária para a formação da fase Y_2O_3 dopada com 2% de Eu^{3+} , $\text{Y}_{1,96}\text{Eu}_{0,04}\text{O}_3$, considerando para os cálculos uma dopagem isoeletrônica do tipo substitucional em relação aos íons Y^{3+} . A solução foi mantida em aquecimento na temperatura de 80 °C até evaporação de metade do volume inicial do solvente. Após a evaporação adicionou-se ácido cítrico na proporção de 2:1, em relação ao número de mols de terra rara (AC/TR), posteriormente à dissolução do ácido cítrico, adicionou-se sorbitol, na razão de 1:1, em relação ao número de mols de terra rara (SB/TR) ^[i,ii].

A mistura foi mantida sob agitação constante e a temperatura elevada até 120 °C, até ser observada a formação de uma resina. A mesma foi submetida a um processo de pré-calcinação a uma temperatura de 350 °C durante 3 horas, com taxa de aquecimento de 5 °C/min em forno tipo mufla. Após a obtenção do “carvão precursor”, o mesmo foi homogeneizado em almofariz de porcelana e peneirado em malha de 325 *mesh*. Em seguida, o pó foi colocado em um cadinho de porcelana e submetido a uma calcinação em dois patamares de temperatura, 750 °C durante 4 horas e 800 °C por 2 horas. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C/min e atmosfera de ar estático.

Na Tabela 26 têm-se os valores experimentais dos reagentes utilizados na síntese de partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ via método Pechini.

Tabela 26. Condições experimentais referentes aos reagentes utilizados no preparo de partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ via método Pechini.

<i>Amostra</i>	<i>Volume de</i> <i>$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ / mL</i>	<i>Volume de</i> <i>$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ / mL</i>	<i>Ácido cítrico</i> <i>(AC) / g</i>	<i>Sorbitol</i> <i>(SB) / g</i>	<i>AC / SB</i>
----------------	--	---	---	------------------------------------	----------------

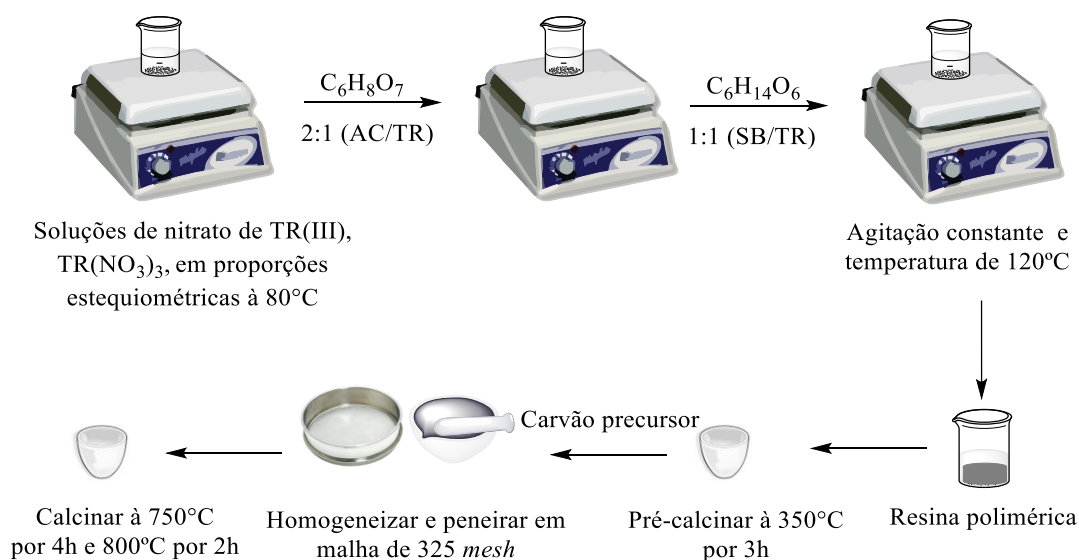
ⁱ MAIA, L. J. Q. et al. Er:YAB nanoparticles and vitreous thin films by the polymeric precursor method. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 10, n. 8, p. 1251-1262, Dec. 2008.

ⁱⁱ GRZYB, T.; LIS, S. Structural and spectroscopic properties of $\text{LaOF}:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals prepared by sol-gel Pechini method. **Inorganic Chemistry**, v. 50, p. 8112-8120, 2011.

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	34,7	7,6	2,7059	1,2893	2
(M. P.)					

FONTE: Elaborado pelo autor.

Figura 89. Esquema de preparação das partículas luminescentes via método Pechini.



FONTE: Elaborado pelo autor.

- **Partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2%) via método hidrotérmico**

As partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ também foram preparadas por síntese hidrotérmica modificada [iii]. Quantidades estequiométricas das soluções previamente preparadas e padronizadas de $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 0,47 mol.L⁻¹ e $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 0,016 mol.L⁻¹ foram adicionadas a um *liner* contendo uma solução de hidróxido de sódio. A proporção molar de Y:Eu foi a mesma utilizada nos outros métodos citados acima. Posteriormente, o valor do pH da solução foi medido com o auxílio de fitas de pH. A solução foi transferida para um reator de aço inoxidável revestido de teflon e este foi inserido em uma estufa e deixado sob aquecimento a 220 °C durante 24h. Após resfriamento do reator, à temperatura ambiente, o produto resultante, $\text{Y}_{0,98}\text{Eu}_{0,02}(\text{OH})_3$, foi separado por centrifugação e lavado com água deionizada por três vezes, e seco a temperatura ambiente em dessecador. Após o material estar seco, a amostra foi calcinada utilizando os mesmos parâmetros utilizados nos outros

ⁱⁱⁱ GAO, L. et al. Hydrothermal synthesis of Y_2O_3 coated $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanotubes for enhanced photoluminescence properties. **Materials Research Bull.**, v. 70, p. 876–880, 2015.

métodos, ou seja, primeiramente uma temperatura de 750°C por 4 horas e depois 800°C por 2 horas em uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

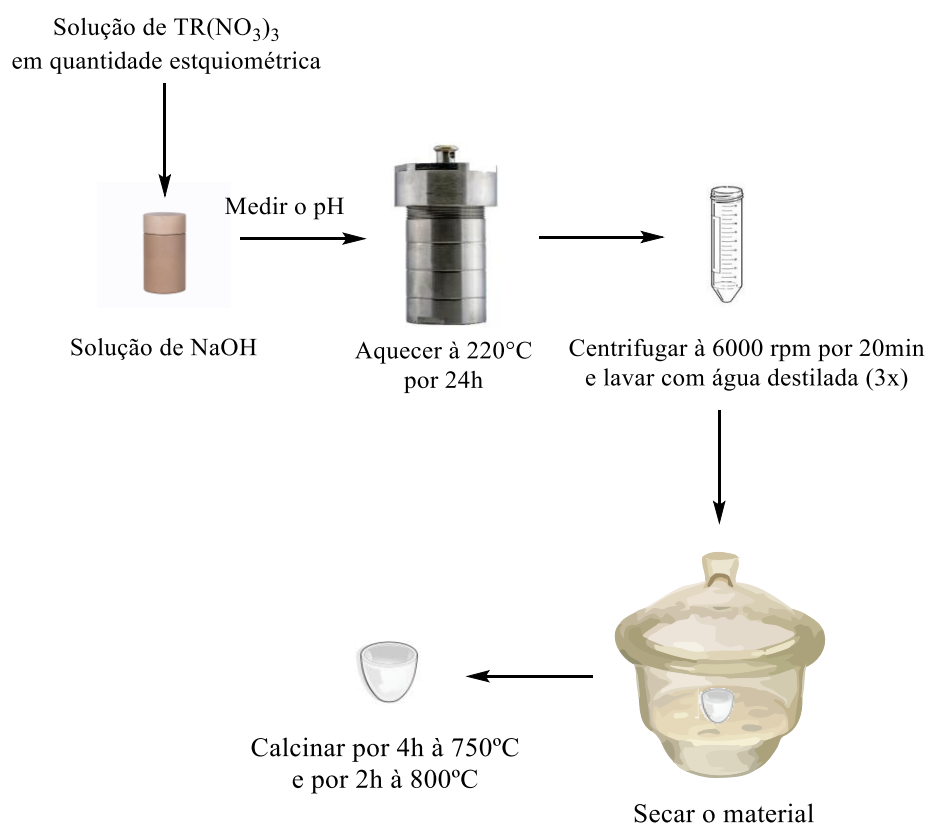
Na Tabela 27 estão listadas as condições utilizadas para a preparação do hidróxido de terra rara para a posterior obtenção das amostras dopadas.

Tabela 27. Condições experimentais para obtenção das amostras de hidróxido precursor utilizado na obtenção de óxido de ítrio dopado com európio(III).

<i>Amostra</i>	<i>Volume de $Y(NO_3)_3$ / mL</i>	<i>Volume de $Eu(NO_3)_3$ / mL</i>	<i>NaOH / g</i>	<i>Temp. / °C</i>	<i>Tempo / h</i>
$Y_2O_3:Eu^{3+}$ (S. H.)	14,6	8,7	1,7760	220	24

FONTE: Elaborado pelo autor.

Figura 90. Esquema de preparação das partículas luminescentes via método hidrotérmico.



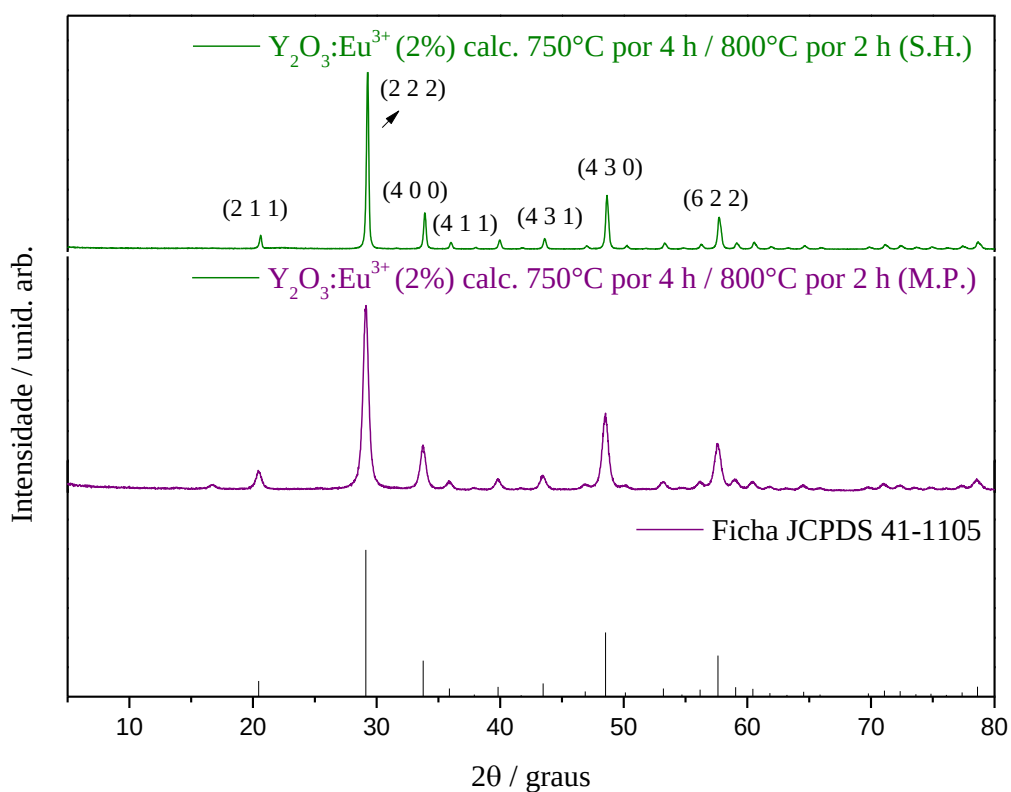
FONTE: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE 2 – Algumas caracterizações das partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (2%), obtidas via método Pechini e hidrotermal.

• Difração de raios X (DRX)

Medidas de difração de raios X foram realizadas para as amostras de Y_2O_3 dopado com Eu^{3+} em uma porcentagem de 2% obtidas pelos métodos de síntese via Pechini e hidrotermal, onde as amostras foram analisadas na forma de pó. Os difratogramas referentes às partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas são apresentados na Figura 92.

Figura 91. Difratogramas de raios X para o óxido de ítrio dopado com Eu(III) em porcentagem de 2% calcinado a 750 °C/4 h e 800 °C/2 h comparados ao padrão referente à ficha JCPDS 41-1105 do óxido de ítrio obtidas através do programa *Chrystallographica Search-Match*®, versão 2,1,1,1.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Através das análises dos perfis de difração das amostras, Figura 92, pode-se observar picos bem definidos atribuídos principalmente aos planos (2 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (3 3 2), (4 3 0) e (6 2 2) referentes à formação da fase Y_2O_3 .

Utilizando os difratogramas da Figura 92, calculou-se o tamanho de cristalito da mesma forma que no item 1.4.1. Difração de Raios X. Escolheu-se os picos mais intensos para determinação do tamanho médio de cristalito para a fase obtida de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, já que o mesmo possui a maior intensidade relativa. Assim, o tamanho médio de cristalito estimado para a fase formada em cada método encontra-se na Tabela 28, e na Figura 93 tem-se o gráfico representativo para facilitar a análise de distribuição destes valores.

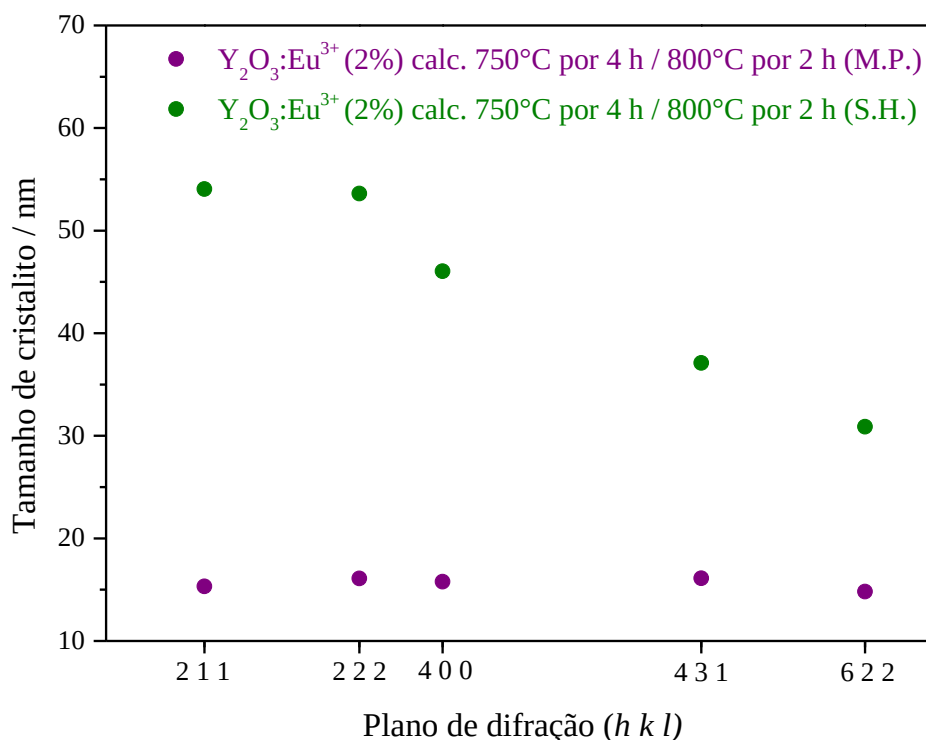
Tabela 28. Valores de d_{hkl} , largura à meia altura (FWHM) e tamanho de cristalito (D) estimados para a amostra de óxido de ítrio dopado com íon európio(III) na concentração de 2%.

d_{hkl}	<i>Método Pechini</i>		<i>Síntese Hidrotérmica</i>	
	<i>FWHM / °</i>	<i>Tamanho de cristalito / nm</i>	<i>FWHM / °</i>	<i>Tamanho de cristalito / nm</i>
2 1 1	0,54602	15	0,20741	54
2 2 2	0,52993	16	0,21013	53
4 0 0	0,54534	15	0,23072	46
4 3 1	0,5597	16	0,27548	37
6 2 2	0,62873	14	0,32706	30
T. M.*	-	15	-	44

* Tamanho médio

FONTE: Elaborado pelo autor.

Figura 92. Representação gráfica dos tamanhos de cristalitos calculados para as amostras de óxido de ítrio dopado com európio(III) preparadas pelos diferentes métodos considerando os cinco planos de difração de maior intensidade, a partir dos difratogramas de raios X da Figura 92.



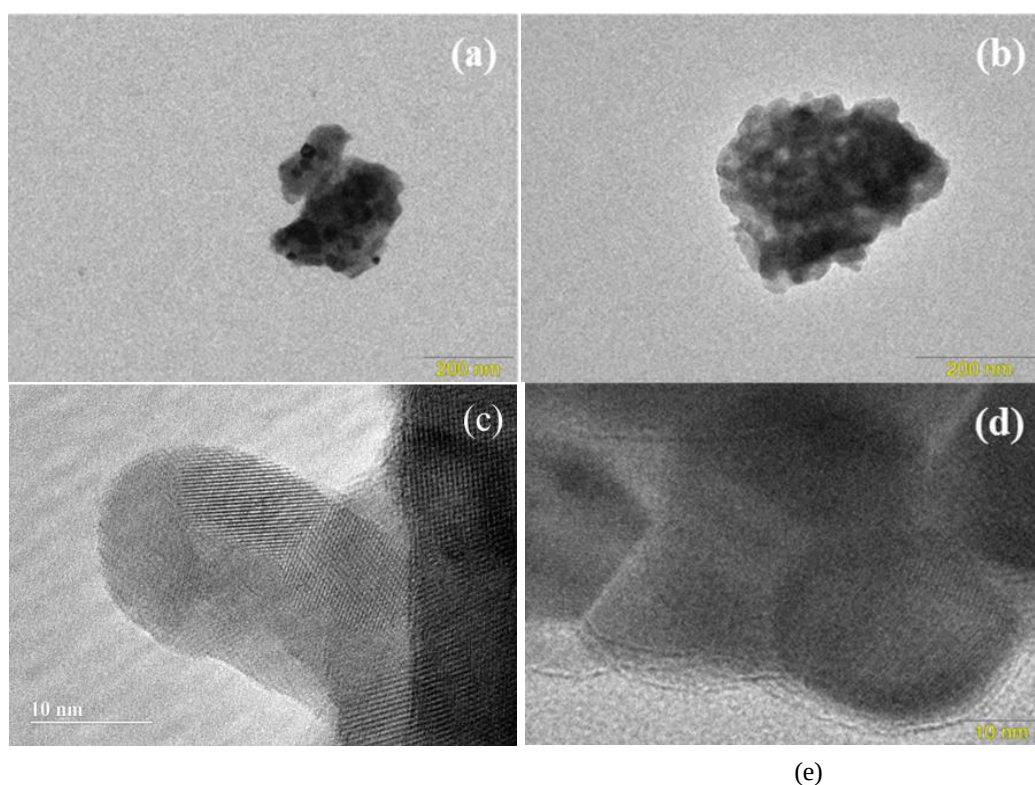
FONTE: Elaborado pelo autor.

A partir da análise da Tabela 28 da Figura 93 é possível constatar que os valores de tamanho de cristalito calculados pela equação de Scherrer para a fase de óxido de ítrio dopado com európio(III) é bastante similar para o método Pechini. Estes valores indicam que não há um crescimento preferencial. Já a análise dos valores de tamanhos de cristalito estimados para a amostra obtida via síntese hidrotermal sugere que as partículas podem apresentar crescimento preferencial principalmente para os planos com valores de hkl (2 1 1) e (2 2 2), possuindo, portanto, forma diferente da esférica. Com base nos resultados acima, as amostras preparadas apresentam cristalinidade e pureza de fase elevadas, sendo estas características fundamentais para as propriedades óticas dos luminóforos, onde a cristalinidade elevada resulta em melhores propriedades de luminescência devido à redução de defeitos na rede cristalina, como já discutido anteriormente.

- **Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

Nas Figuras 94 e 96 a seguir têm-se as imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras obtidas via os dois métodos de síntese em questão.

Figura 93. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas via método Pechini nas escalas de 200 nm (a), 200 nm (b), 10 nm (c) e 10 nm (d) e histograma da estimativa de diâmetro médio medido utilizando o *software ImageJ* a partir da imagem com escala de 100 nm (e).

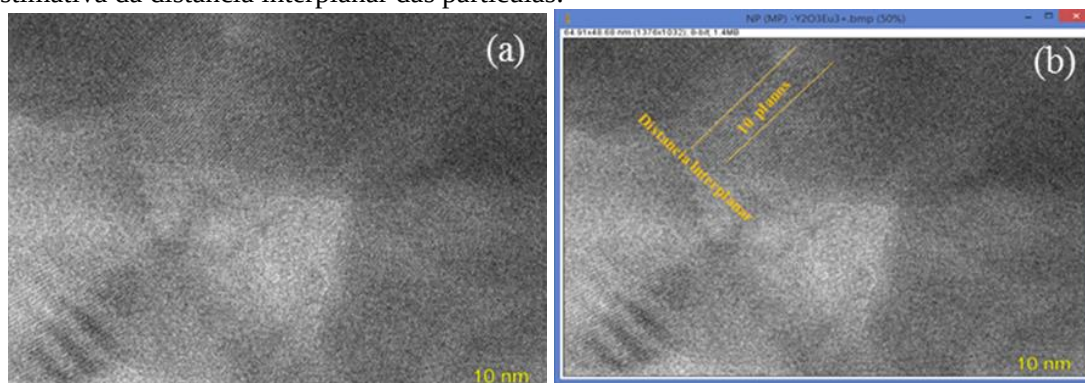


FONTE: Elaborado pelo autor.

A microscopia eletrônica de transmissão, da amostra preparada via método Pechini modificado, chega a maiores magnificações e permite uma observação detalhada da forma como as partículas estão arranjadas. Assim, na Figura 94, as imagens confirmam que os grandes aglomerados são formados por partículas de contorno esferoidal, com tamanho médio de partícula de 34,5 nm (desvio padrão de 7,05 nm), estimado por uma contagem mínima de partículas, devido às poucas imagens para a amostra.

Já na Figura 94(a), onde se tem a imagem de MET com escala de 10 nm, a alta resolução permite visualizar com detalhe os planos atômicos da partícula de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e, portanto, a identificação da fase de óxido de ítrio cúbica é possível a partir da atribuição destes planos. Para tal atribuição, novamente foi utilizado o *software ImageJ*, para uma estimativa das distâncias interplanares utilizando a mesma imagem, Figura 95(b), e os valores contidos na Tabela 14, extraídos do *software Crystallographica Search-Match*, de todas as distâncias interplanares da fase Y_2O_3 .

Figura 94. Imagem de MET das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas via método Pechini (a) na escala de 10 nm, alta resolução (b) mesma imagem tratada utilizando o *Software ImageJ* para a estimativa da distância interplanar das partículas.

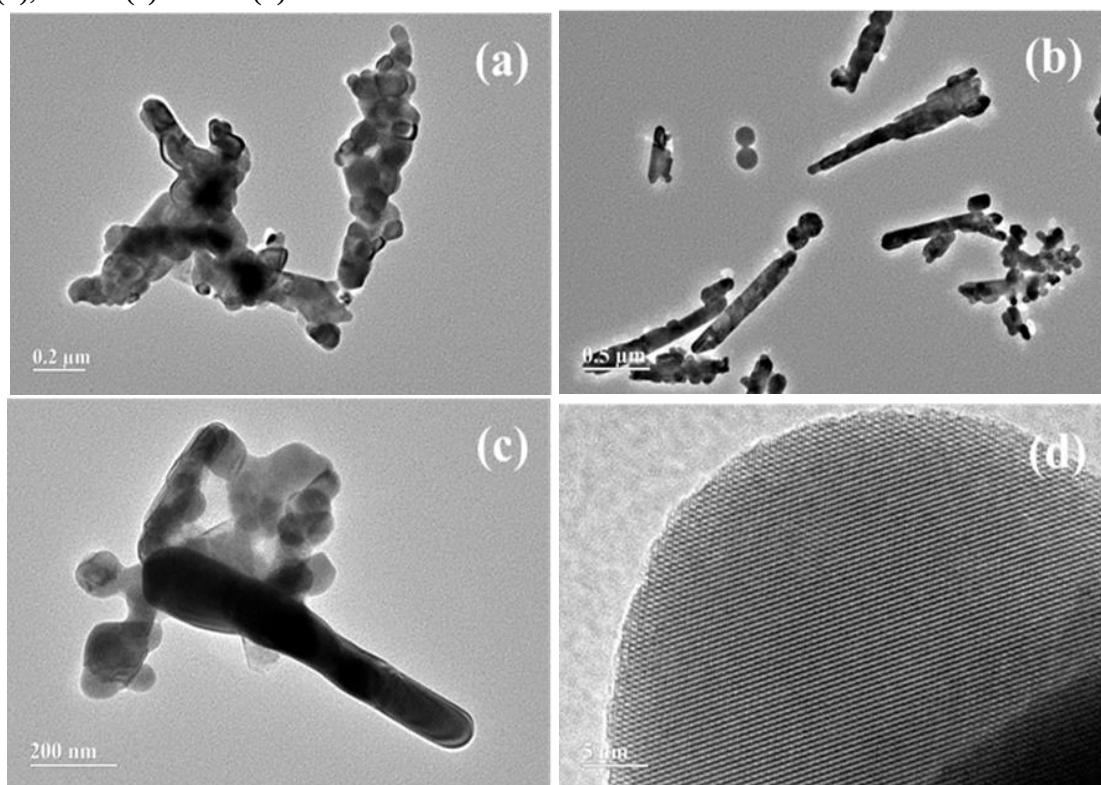


FONTE: Elaborado pelo autor.

O valor encontrado do intervalo que contém 10 planos medidos foi de 4,597 nm, logo o valor estimado para a distância interplanar d_{hkl} é de 4,597 Å, desta forma, pode-se atribuir que o plano medido é o (2 1 1), de acordo com a ficha JCPDS 41-1105 e característico da fase Y_2O_3 , que apresenta estrutura cristalina cúbica e grupo espacial $Ia3$.

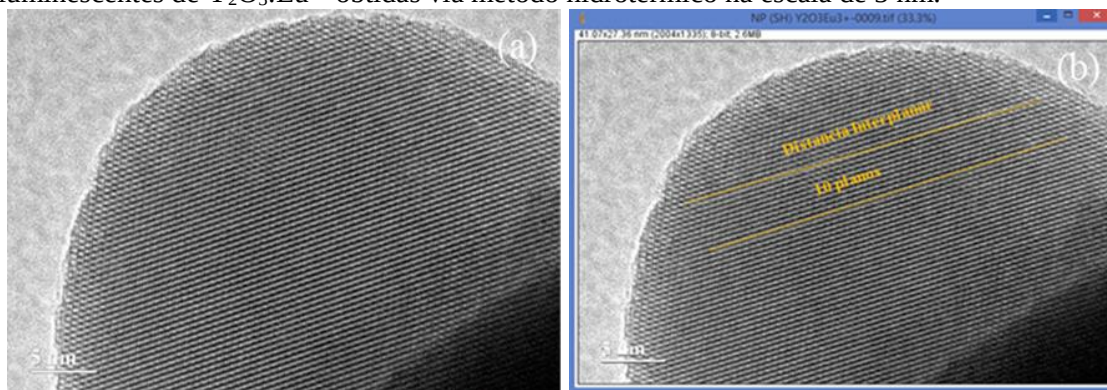
A partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão, Figura 96, das partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas via método hidrotérmico verifica-se bastões, que na verdade são formados por aglomerados de partículas esferoidais. Já na Figura 97 de alta resolução, os planos atômicos referentes à fase formada podem ser visualizados em detalhe.

Figura 95. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, obtidas via método hidrotérmico, nas escalas de 0,5 μm (a), 200 nm (b), 50 nm (c) e 5 nm (d).



FONTE: Elaborado pelo autor.

Figura 96. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra de partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas via método hidrotérmico na escala de 5 nm.



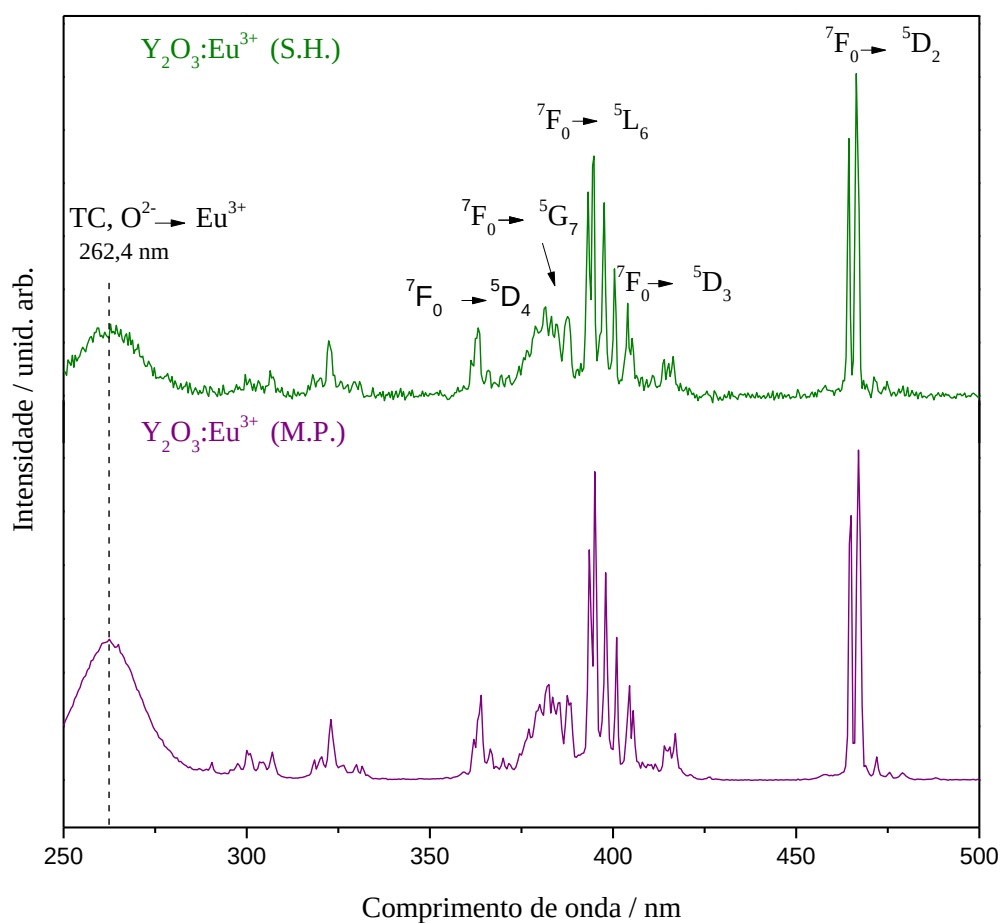
FONTE: Elaborado pelo autor.

Procedeu-se então a mesma sistemática de atribuição dos planos observados na figura acima, encontrando-se novamente o plano hkl (2 1 1) característico da fase Y_2O_3 , já que o valor encontrado para intervalo que contém 10 planos medidos foi de 4,097 nm, logo o valor estimado para a distância interplanar d_{hkl} é de 4,097 Å.

- **Espectroscopia de fotoluminescência**

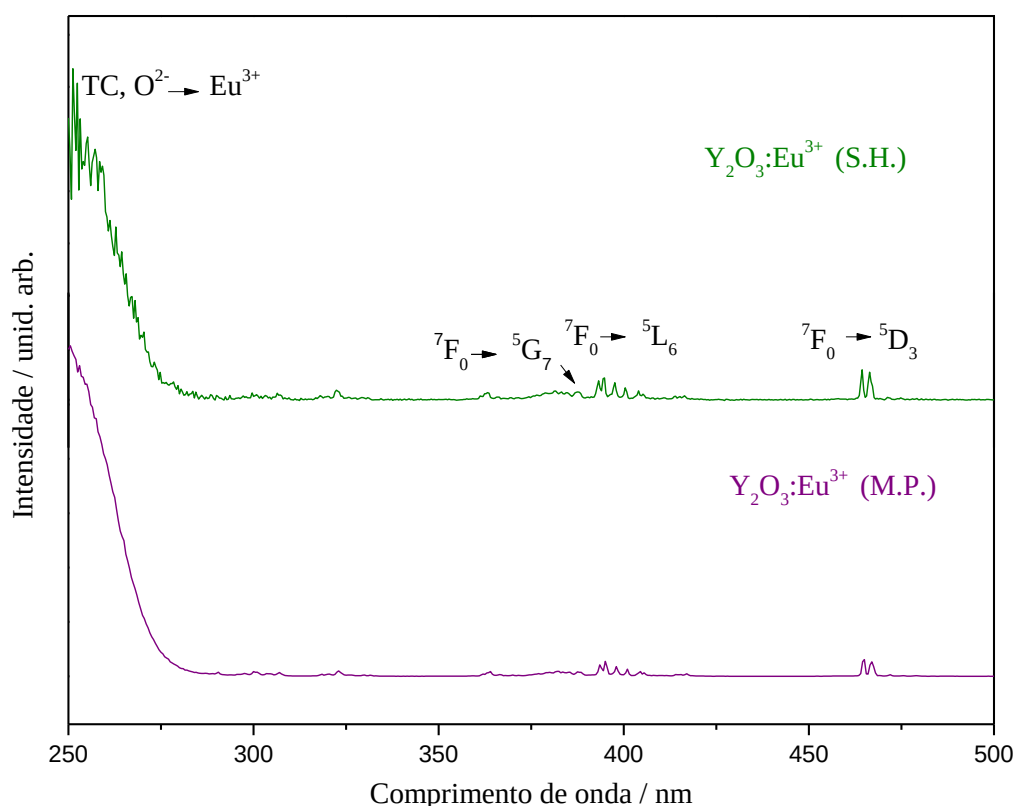
Na Figura 98 são apresentados os espectros de excitação registrados no intervalo de 250 a 500 nm, com emissão fixada em 610 nm (característica da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) para as amostras da fase $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtidas pelos métodos de síntese já mencionados. É importante salientar, que neste item, optou-se por apresentar também o espectro de excitação sem correção com relação à lâmpada, viabilizando uma comparação da região relativa à banda de transferência de carga. Quando se faz a correção, em função desta transição ser permitida por Laporte e, portanto, ter intensidade relativa muito maior do que as transições $f-f$ do $Eu(III)$, não é possível visualizar seu perfil, conforme exemplo da Figura 99. Já realizando a medida sem correção, como a intensidade da lâmpada utilizada não é a mesma em toda a região do espectro de excitação, as intensidades relativas das bandas e linhas presentes no espectro não são normalizadas, e, na região da TC a intensidade da fonte é reduzida, diminuindo o sinal registrado, Figura 98, e permitindo uma avaliação do perfil da banda.

Figura 97. Espectros de excitação com emissão fixa em 610 nm, filtro de 450 nm, fenda de excitação de e emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,2 s, obtidos à temperatura ambiente, para as amostras da fase $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas pelos métodos Pechini e hidrotermal.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Figura 98. Espectros de excitação com correção em relação ao espectro da lâmpada utilizada, com emissão fixa em 610 nm, filtro de 450 nm, fenda de excitação de e emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,2 s, obtidos à temperatura ambiente, para as amostras da fase $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas pelos métodos Pechini e hidrotermal.

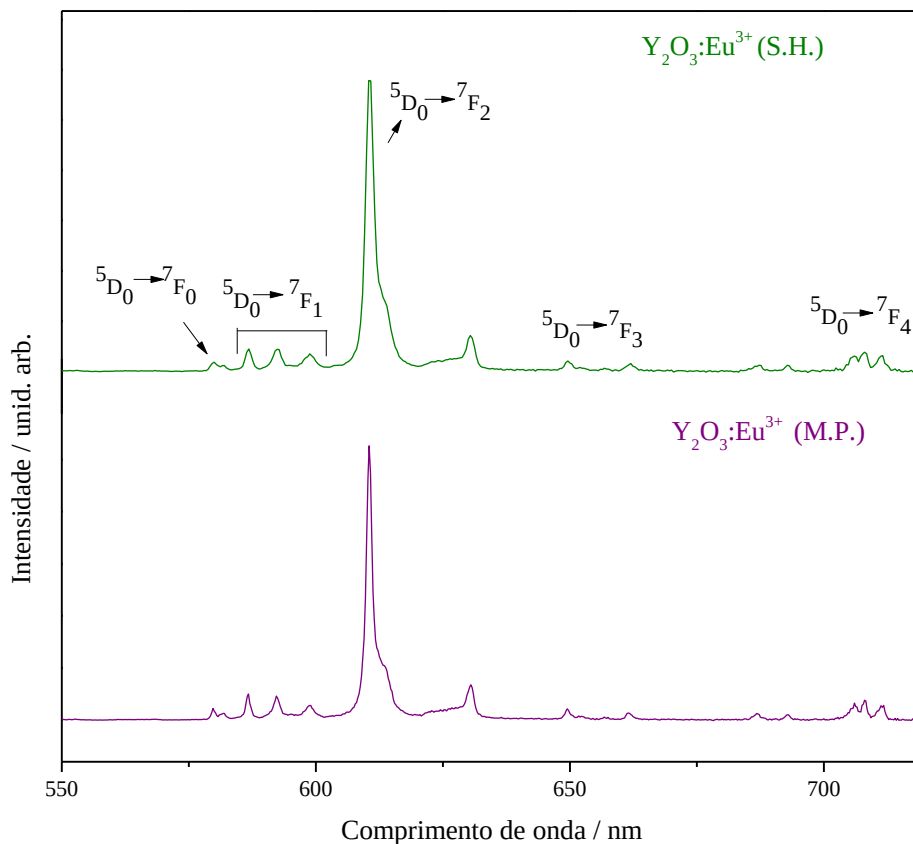


FONTE: Elaborado pelo autor.

Assim, fazendo esta consideração, é possível observar através dos espectros de excitação da Figura 98, para as amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ preparadas pelos métodos de síntese propostos, uma banda larga e intensa, cujo máximo encontra-se por volta de 262 nm. Esta banda é atribuída à transferência de carga ligante-metal (TCML) entre os íons O^{2-} e Eu^{3+} , como já discutido. Também nos espectros de excitação é possível observar linhas estreitas, com intensidade relativamente baixa em aproximadamente 361; 375, 393, 414 e 464 nm, correspondentes às transições intraconfiguracionais $f-f$ ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^{2\text{S}+1}\text{L}_J$, do íon Eu^{3+} . As bandas e linhas observadas para a excitação do Eu^{3+} também são observadas na Figura 99.

Na Figura 100 tem-se os espectros de emissão obtidos a temperatura ambiente no intervalo de 250 a 500 nm e excitação fixada em 253 nm para $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ sintetizado via método Pechini e hidrotermal.

Figura 99. Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas via os métodos citados, fixando-se a excitação em 253 nm, filtro de 450 nm, fenda de excitação e emissão de 1,0 nm, incremento de 0,40 nm e tempo de integração de 0,2 s.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Na região entre 550 e 700 nm, Figura 100, é possível observar as transições eletrônicas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) do íon Eu^{3+} . A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ apresenta a maior intensidade de emissão, com máximo em 612 nm, indicando que em todas as amostras obtidas o íon európio(III) está inserido em pelo menos um sítio sem centro de simetria. Também são verificadas linhas finas relativas à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, onde se observa o desdobramento em três componentes nas regiões de 586, 592 e 598 nm, assim como as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ nas regiões de 650 e 688 nm, respectivamente. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ também está relacionada aos parâmetros de intensidade de quarta ordem. Suas intensidades são menos afetadas por regra de seleção de simetria do que as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Por fim, é possível observar na região de 570 a 590 nm, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, que representa um indicativo da presença do íon európio(III) em um sítio sem centro de inversão C_2 como já mencionado.

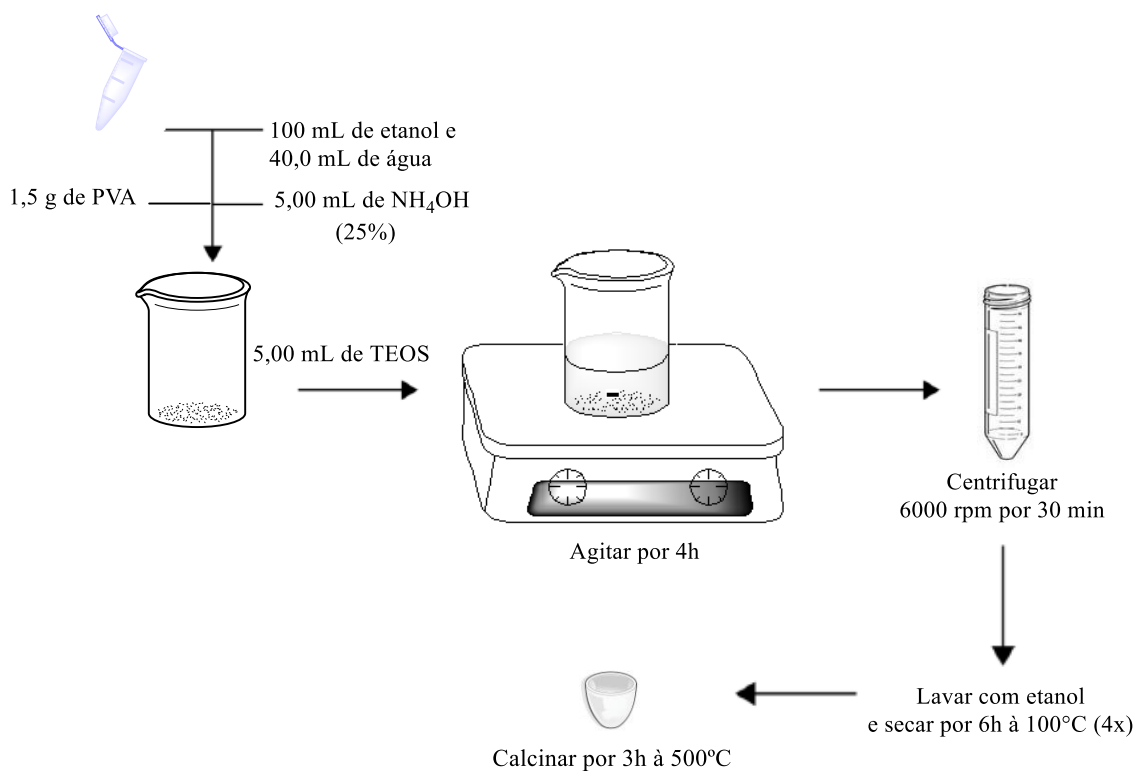
APÊNDICE 3 – Método de recobrimento de partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, obtidas via método Pechini com sílica densa utilizando como agente estabilizante PVA.

- **Procedimento experimental utilizado para o recobrimento das partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas via método Pechini utilizando polímero, PVA.**

Após a obtenção das partículas luminescentes via método Pechini, foi aplicado o método de recobrimento adaptado da literatura via Sol-gel ^[iv], onde a amostra de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ foi preparada pelo método Stöber modificado. 0,1 g $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e 1,5 g de álcool polivinílico (PVA) foram dispersos numa mistura líquida de etanol (200 mL), água destilada (40,0 mL), e hidróxido de amônio (5,00 mL, 25 wt.%). A solução foi agitada vigorosamente durante 6 h à temperatura ambiente antes da adição de 5 mL de tetraetilortossilicato (TEOS, 99%). Depois de agitada durante 4 horas, a suspensão foi centrifugada para recolher o produto sólido, o qual foi lavado várias vezes com água destilada e etanol, sendo seco a 100°C durante 6 horas, e calcinado a 500°C durante 3 horas para resultar o $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$, de acordo com o esquema da Figura 101.

^{iv} ZHENG, X. et al. Silica-coated LaNiO_3 nanoparticles for non-thermal plasma assisted dry reforming of methane: Experimental and kinetic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 265, p. 147–156, 2015.

Figura 100. Esquema representativo do procedimento de recobrimento das partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, obtidas via método Pechini, com sílica densa.

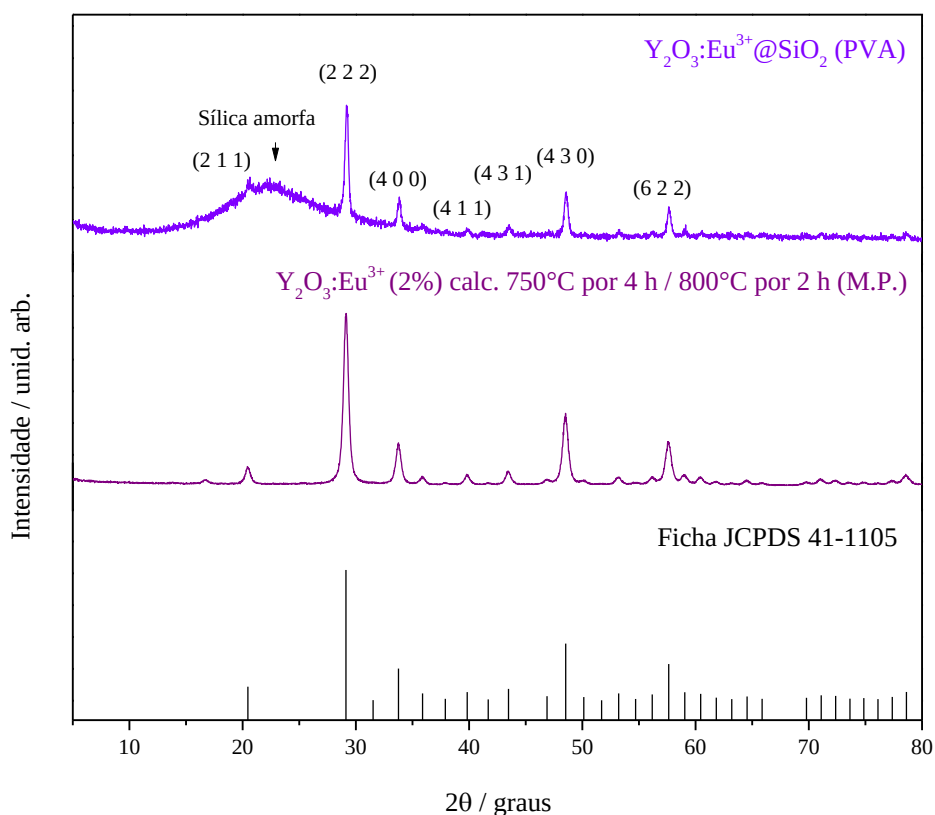


FONTE: Elaborado pelo autor.

- **Difração de raios-X**

Na Figura 102 tem-se os difratogramas referentes às partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas antes e após o processo de recobrimento, sintetizadas utilizando o método Pechini, com destaque dos principais planos cristalográficos e atribuição dos respectivos índices de Miller, referentes aos picos de difração observados para a fase Y_2O_3 .

Figura 101. Difratogramas de raios X para o óxido de ítrio dopado com Eu(III) em porcentagem de 2% calcinado a 750 °C/4 h e 800 °C/2 h antes e após o recobrimento com sílica, utilizando o polímero PVA como agente estabilizante, comparados ao padrão referente à ficha JCPDS 41-1105 do óxido de ítrio obtida através do programa Chrystallographica Search-Match[®], versão 2,1,1,1.



FONTE: Elaborado pelo autor.

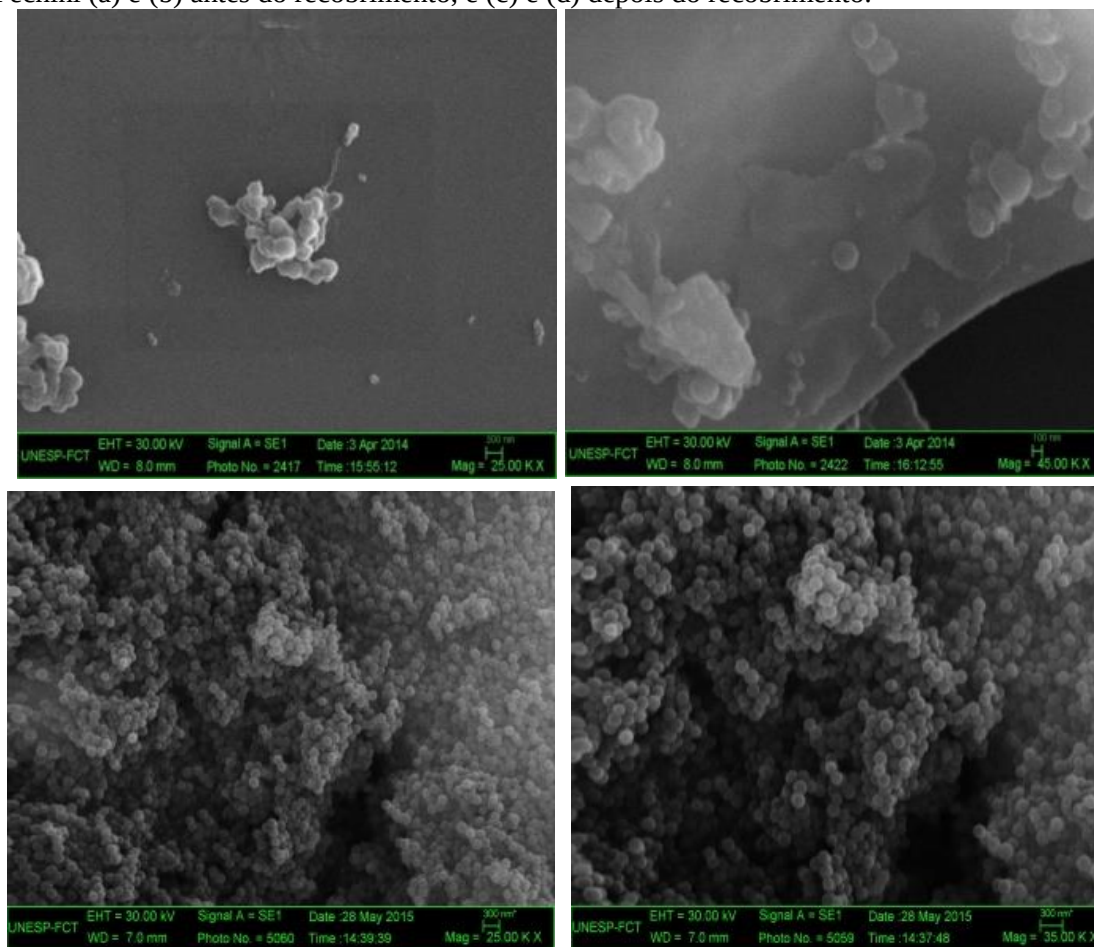
A partir de análise dos perfis de difração das amostras, Figura 102, pode-se observar picos bem definidos atribuídos a fase Y_2O_3 , caracterizada por um sistema cristalino cúbico de acordo com a ficha JCPDS nº 41-1105.

Nos perfis de difração, Figura 102, para a amostra luminescente antes e após o recobrimento, verifica-se um pico alargado na região de $2\theta = 21,98^\circ$, para a amostra recoberta, o que pode ser atribuído ao halo de difração da sílica, sendo que o processo de recobrimento não provoca deslocamento dos picos, sugerindo que a estrutura cristalina do óxido de ítrio após o processo sol-gel é preservada

- **Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Na Figura 103 tem-se as imagens de MEV das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas via método Pechini, antes e após recobrimento com sílica polimérica realizado por rota Sol-gel.

Figura 102. Imagens de MEV de partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas via método Pechini (a) e (b) antes do recobrimento, e (c) e (d) depois do recobrimento.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Observa-se que o método Pechini, Figura 103(a) e (b), como já discutido anteriormente, resulta em partículas esferoidais com tamanho médio de diâmetro por volta de 35 nm, porém bastante aglomeradas. Já na Figura 103(c) e (d) estão as partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ após o recobrimento com sílica pelo método sol-gel e sua calcinação a $500^\circ\text{C}/3\text{ h}$, que se apresentam na forma de aglomerados de partículas esféricas com um tamanho médio de cerca de 160 nm, com uma excelente distribuição de tamanho e homogeneidade.

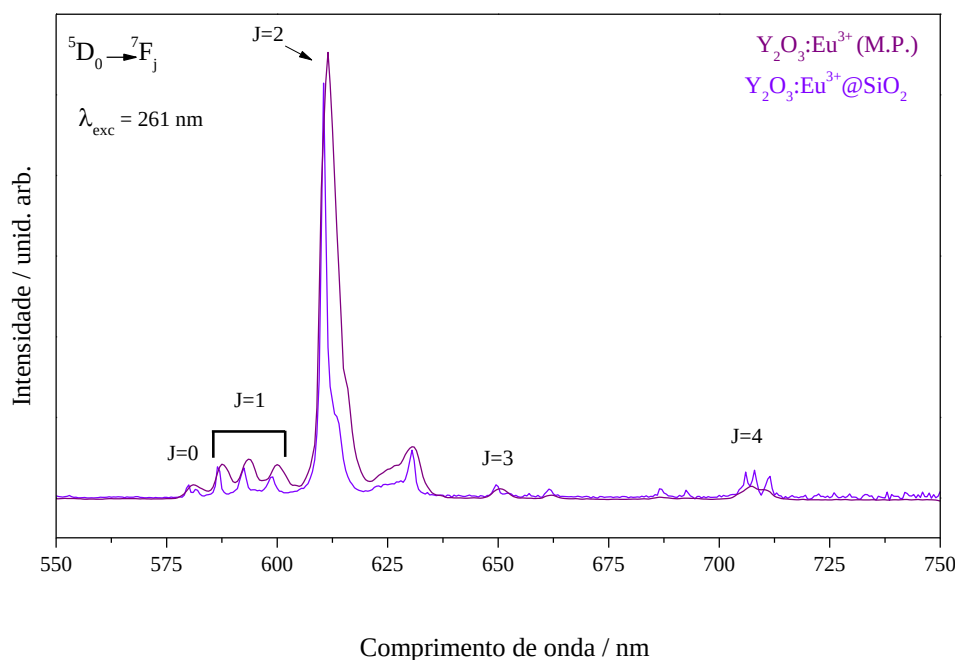
Entre as mais diversas formas estratégicas de obtenção de materiais recobertos com sílica, existem três formas de síntese que são bastante utilizadas ^[v], obtendo materiais com morfologia diferentes, dentre elas, tem-se: (i) recobrimento de nanopartículas utilizando-se o método de microemulsão por micela reversa; (ii) método de recobrimento de nanopartículas inorgânicas com sílica, muitas vezes, utilizando surfactantes, formando estruturas com casca uniformes; e (iii) organização de nanopartículas de sílica sobre a superfície de nanomateriais por diferentes estratégias de adsorção física. Analisando as imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas, é possível inferir que embora utilizando-se o polímero com intuito de estabilizar a suspensão de partículas para a formação do sistema caroço-casca, foi obtido um material do tipo (iii), com esferas de sílica depositadas sobre o aglomerado de nanopartículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

- **Espectroscopia de fotoluminescência**

Na Figura 104 são apresentados os espectros de emissão registrados no intervalo de 550 a 720 nm e excitação fixada em 261 nm, ou seja, na banda de transferência de carga, para as amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ antes e depois do recobrimento com sílica.

^v JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. de A. Hybrid organic-inorganic materials: preparation and some applications. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2. 2005.

Figura 103. Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ obtidas via método Pechini e método Stöber com agente PVA, respectivamente, fixando-se a excitação em 261 nm, filtro de 450 nm.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Nos espectros de emissão, das partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas via método Pechini, antes e após o recobrimento, foram observadas linhas finas características da emissão do Eu^{3+} , correspondentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$). Pode-se notar que a linha centrada em ~ 611 nm, característica da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, é a mais proeminente e está relacionada com o ambiente local do íon Eu^{3+} , como já discutido anteriormente. É possível observar também, através dos espectros de emissão, linhas correspondentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (580 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (586-598 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (649 a 660 nm), e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (707-715 nm). O espectro de emissão para as partículas luminescentes após o processo de recobrimento, tem o perfil espectral idêntico ao da amostra antes do recobrimento, com linhas referentes às transições características do íon európio(III), porém uma diminuição da intensidade relativa de emissão em relação a amostra não recoberta, sendo um indicativo da presença de sílica.

É importante salientar que este método, não foi utilizado, pois seu procedimento envolve calcinação para eliminação do agente estabilizante, PVA, causando a diminuição da presença de grupos silanóis na superfície da sílica polimérica que recobre as partículas luminescentes. Porém, tal procedimento é interessante para estudos posteriores, com ajustes a determinadas aplicações de interesse.

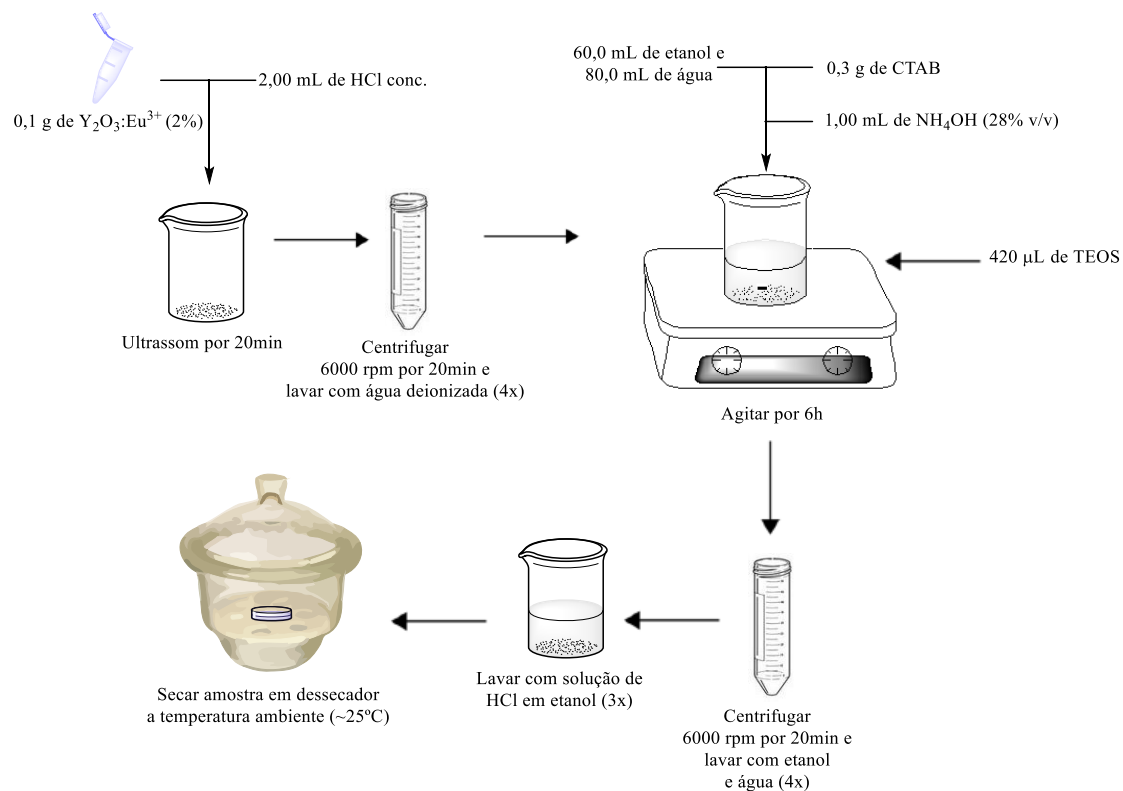
APÊNDICE 4 – Método de recobrimento de partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, obtidas via método Pechini com sílica mesoporosa utilizando CTAB como surfactante.

- **Procedimento experimental utilizado para o recobrimento das partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas via método Pechini.**

A estrutura *core@shell* $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$, foi preparada via rota sol-gel ^[vi], pelo método Stöber modificado, de acordo com o esquema da Figura 105. Primeiramente, foi pesado 0,1 g de partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas via método Pechini modificado, onde as mesmas foram tratadas com uma solução 0,1 mol/L de HCl em ultrassom por 20 minutos. Subsequentemente, as partículas tratadas foram separadas por centrifugação, lavadas com água desionizada e dispersas em 60 mL de etanol, 80 mL de água desionizada e 1,00 mL de hidróxido de amônio concentrado (28% m/v) e 0,30 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Em seguida, adicionou-se 420 μL de tetraetoxissilano (TEOS) gota a gota à solução. Após agitação à temperatura ambiente durante 6 h, as partículas foram separadas e lavadas com etanol e água. O surfactante utilizado (CTAB) foi removido com lavagens, utilizando uma solução de ácido clorídrico (HCl) em etanol (cerca de 0,12 m/m) durante três vezes. O precipitado obtido foi separado, lavado com água desionizada e colocada em dessecador.

^{vi} YANG, P. A magnetic, luminescent and mesoporous core-shell structured composite material as drug carrier. **Biomaterials**, v. 30, p. 4786-4795, 2009.

Figura 104. Esquema representativo do procedimento de recobrimento das partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, obtidas via método Pechini, com sílica mesoporosa.

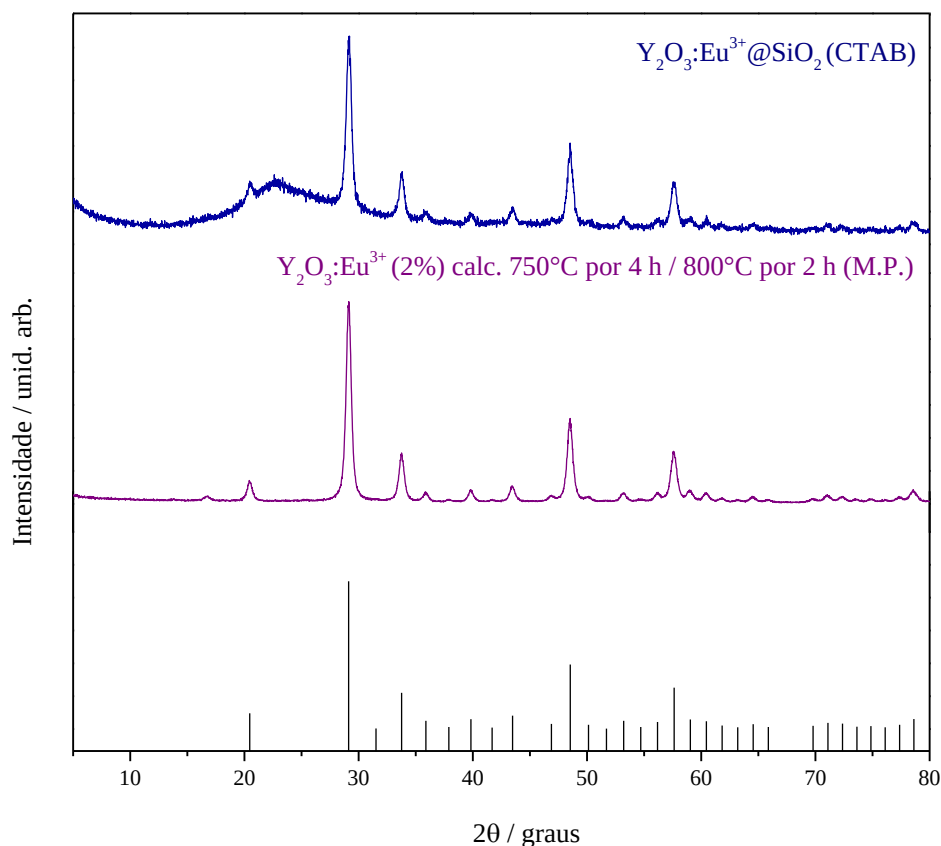


FONTE: Elaborado pelo autor.

- **Difração de raios-X**

Na Figura 106 são apresentados os difratogramas de raios X do $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, obtidos via método Pechini, antes e após processo de recobrimento com sílica mesoporosa, obtidos na forma de pó.

Figura 105. Difratomogramas de raios X para o óxido de ítrio dopado com Eu(III) em porcentagem de 2% calcinado a 750 °C/4 h e 800 °C/2 h antes e após o recobrimento com sílica mesoporosa comparados ao padrão referente à ficha JCPDS 41-1105 do óxido de ítrio obtida através do programa Chrystallographica Search-Match[®], versão 2,1,1,1.



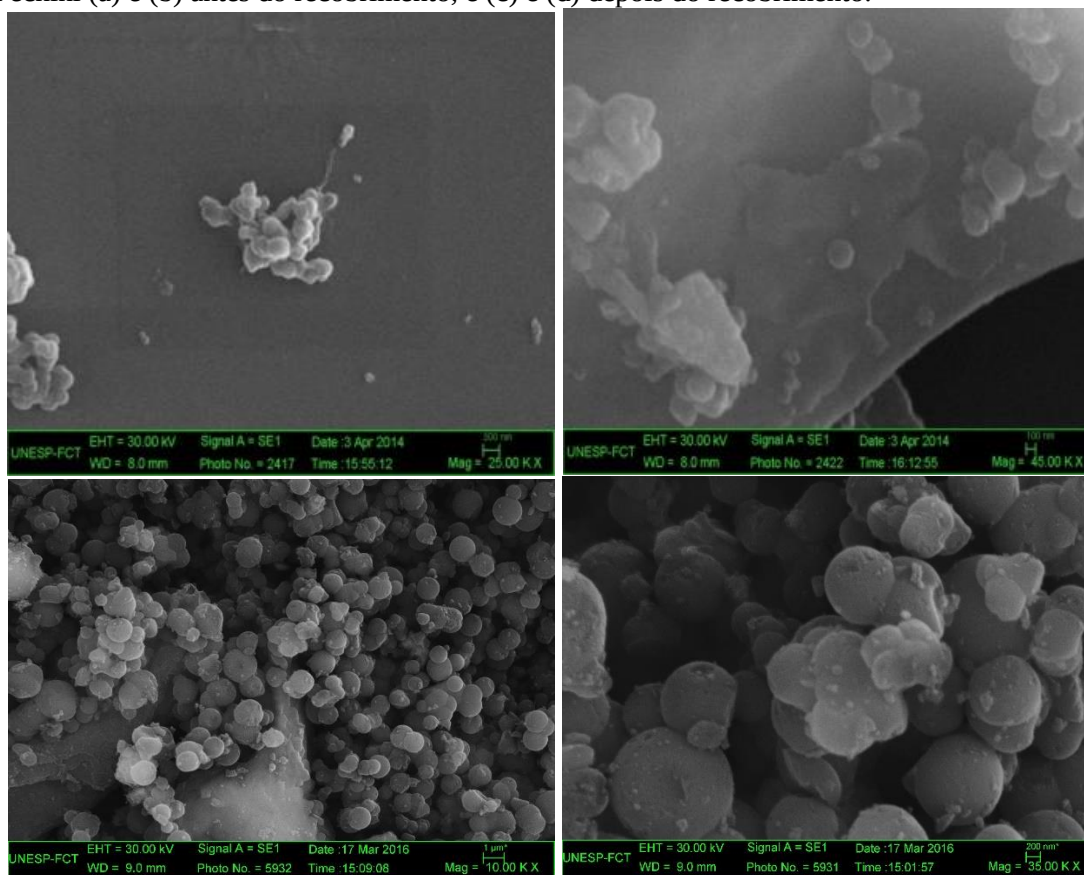
FONTE: Elaborado pelo autor.

De acordo com os difratogramas, pode ser observada a fase Y_2O_3 , evidenciada pelas principais reflexões desta fase (indicadas na Figura utilizando os índices de Miller), que apresenta um sistema cristalino cúbico, assim como o halo característico da sílica não cristalina presente no sistema, constituindo o “*shell*”.

- **Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Na Figura 107 tem-se as imagens de MEV das partículas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtidas via método Pechini, antes e após recobrimento com sílica mesoporosa utilizando CTAB como surfactante.

Figura 106. Imagens de MEV de partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas via método Pechini (a) e (b) antes do recobrimento, e (c) e (d) depois do recobrimento.



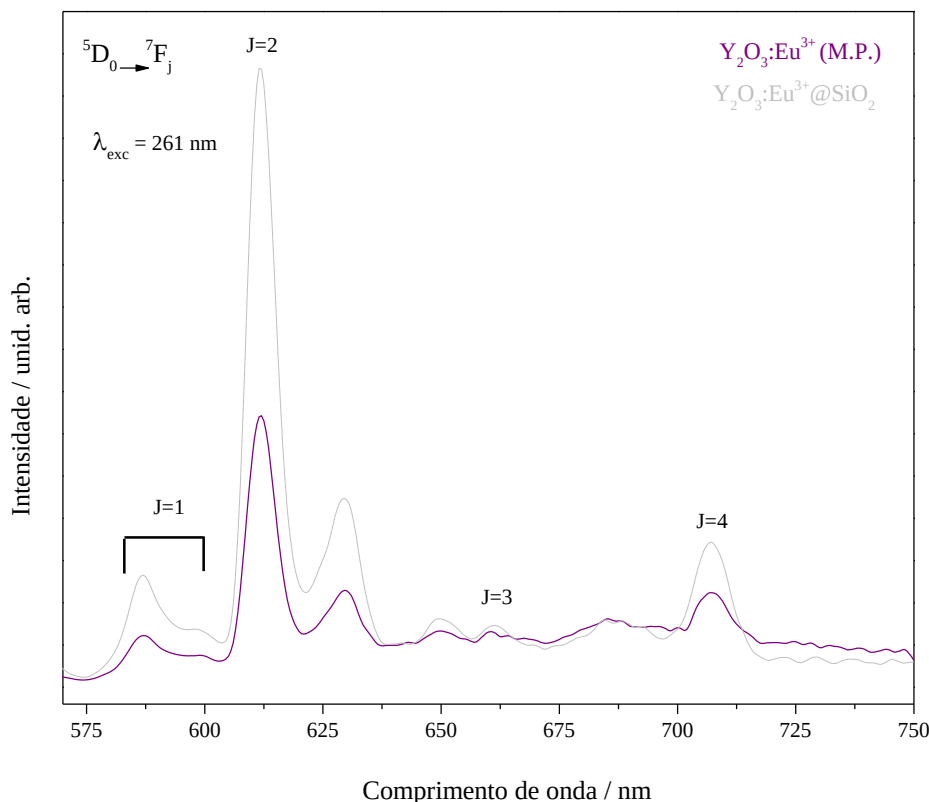
FONTE: Elaborado pelo autor.

Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura, Figura 107(c) e (d) pode-se verificar, após o recobrimento com sílica mesoporosa, a formação de aglomerados de partículas esféricas com um tamanho médio de cerca de $1,03 \mu\text{m}$, assim como a porosidade característica das partículas obtidas pelo método em questão. Devido ao grande tamanho, e também, pelo fato de partículas de sílica mesoporosa apresentar uma concentração menor de grupos silanóis, em relação a sílica densa, este método não foi utilizado para dar sequência as próximas etapas do trabalho.

- **Espectroscopia de fotoluminescência**

Na Figura 108 são apresentados os espectros de emissão registrados no intervalo de 550 a 720 nm e excitação fixada em 261 nm, ou seja, na banda de transferência de carga, para as amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ antes e depois do recobrimento com sílica.

Figura 107. Espectros de emissão à temperatura ambiente das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ obtidas via método Pechini e método sol-gel, respectivamente, fixando-se a excitação em 261 nm, filtro de 450 nm.



FONTE: Elaborado pelo autor.

Nos espectros de emissão, das partículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas via método Pechini, antes e após o recobrimento, foram observadas linhas finas características das transições intraconfiguracionais $f-f$ do Eu^{3+} , correspondentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$). Da mesma maneira que observado para as outras amostras, nota-se que a linha centrada em, aproximadamente, 611 nm, caracteriza um sistema com pelo menos um sítio sem centro de inversão para o íon emissor (Eu^{3+}). É possível observar também, através dos espectros de emissão, o mesmo perfil espectral, após o processo de recobrimento com sílica mesopora, porém com uma diminuição da intensidade relativa de emissão em relação a amostra não recoberta, sendo um indicativo da presença de sílica. Os espectros observados na Figura 108 apresentam linhas mais alargadas, devido a fenda que foi utilizada para realizar a medida, já que para a amostra recoberta, o espectro mostra-se pouco intenso, sendo necessário o uso de fendas maiores, que nos casos anteriores.