

NAYARA FREZARIN DA SILVA

**Hidróxido lamelar de lutécio ativado com európio trivalente como precursor
de óxido luminescente.**

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

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

**Araraquara
2017**

FICHA CATALOGRÁFICA

S586h Silva, Nayara Frezarin da
Hidróxido lamelar de lutécio ativado com európio
trivalente como precursor de óxido luminescente / Nayara
Frezarin da Silva. – Araraquara : [s.n.], 2017
104 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Marco Aurélio Cebim

1. Luminescência. 2. Cintiladores. 3. Európio. 4. Metais de
terras-raras. 5. Nanoestruturas. I. Título.

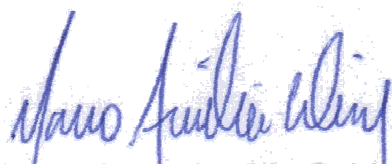
Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

NAYARA FREZARIN DA SILVA

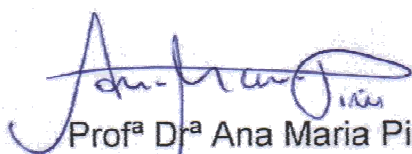
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Química.

Araraquara, 03 de março de 2017.

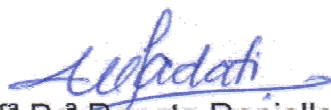
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Profª Drª Ana Maria Pires
Faculdade de Ciências e Tecnologia / UNESP / Presidente Prudente - SP



Profª Drª Renata Danielle Adati
Universidade Tecnológica Federal do Paraná / UTFPR / Curitiba - PR

DADOS CURRICULARES

NAYARA FREZARIN DA SILVA

1. Dados Pessoais

Nascimento: 18/07/1989

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Araraquara – SP

Estado Civil: Solteira

Filiação

Pai: Carlos Alberto da Silva

Mãe: Elizabete Frezarin da Silva

Profissão: Química

Endereço: Alameda Paulista, 334. Bairro: Vila Xavier, CEP: 14811-060

2. Formação Acadêmica

Mestrado em Química (em andamento)

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

Dissertação: Hidróxido lamelar de lutécio ativado com európio trivalente como precursor de óxido luminescente.

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Período: 01/03/2014 – 01/03/2017

2007-2011: Graduação em Bacharelado em Química Tecnológica

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

Estágio realizado em Pesquisa e Desenvolvimento na empresa Johnson & Johnson do Brasil.

3. Histórico Profissional

Johnson & Johnson do Brasil

Estágio em Pesquisa e Desenvolvimento na empresa

Período: 10/01/2011 – 31/12/2011

Nestlé Araçatuba

Desenvolvimento de Embalagem

Período: Abril 2012 – Janeiro 2013

Whitford do Brasil

Líder de Laboratório: Controle de Qualidade, Assuntos Regulatórios e Desenvolvimento

Período: Abril 2013 – Atual

4. Atividades de Extensão Universitária

Empresa Química Junior – atuação em departamentos da empresa Junior da Universidade.

Comissão Organizadora da XXXVIII Semana da Química ocorrida de 05 a 10 de outubro de 2008

Comissão Organizadora da II e III comemoração do Dia do Químico

II Escola de Verão em Química Verde do Instituto de Química da USP.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais Carlos e Elizabete, que me deram apoio todos os dias, que me deram força de seguir em frente e que me deram a vida como um presente de Deus.

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida, saúde e força de seguir sempre em frente.

Aos meus pais Carlos e Elizabete e a minha irmã pelo apoio, por entenderem minhas escolhas e respeitarem todas as decisões, me animarem nos momentos de desânimo e de sempre me lembrarem que estarão comigo para sempre.

Ao meu noivo Tadeu, pelo apoio, pela compreensão, pelo incentivo nos momentos de dúvida e por acreditar sempre em mim.

À toda minha família, em especial aos meus avós, que em sua simplicidade sempre me apoiaram porque estudar significa utilizar a sorte de uma nova geração.

Ao Prof. Dr. Marco A. Cebim, pela força e por me orientar apesar dos meus horários reduzidos. Agradeço a todo o grupo de materiais luminescentes, aos professores e colegas que me apoiaram e me ajudaram durante todo esse período.

A todos os meus amigos que estiveram do meu lado todo esse tempo, a amizade alivia a dor e traz sorrisos que nos lembram sempre de como é bom tê-los em nossa vida. Em especial Lais e Marcos Vinicius pela ajuda que me deram em todas as etapas que precisei.

A todos os professores, técnicos e demais funcionários no Instituto de Química que contribuíram para que o trabalho fosse finalizado.

À Whitford, por me liberar para assistir as aulas e incentivar o meu crescimento.

A todos que direta ou indiretamente me apoiaram e tornaram esse trabalho realidade.

Não tenha medo da vida, tenha medo de não vivê-la.
Não há céu sem tempestades, nem caminhos sem acidentes.
Só é digno do pódio quem usa as derrotas para alcançá-lo.
Só é digno da sabedoria quem usa as lágrimas para irrigá-la
(Augusto Cury)

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a síntese do hidroxinitrato de lutécio ($\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} . Esse composto foi sintetizado via síntese hidrotérmica para a obtenção de um hidróxido lamelar de terra rara com cristais em formato de agulha. O composto foi então utilizado como precursor para obtenção do óxido de lutécio, puro e dopado com Eu^{3+} , com a intenção de se levar as propriedades desse composto lamelar para o óxido, objetivo que foi verificado através de imagens MEV que mostraram que ambos os compostos, precursor lamelar e óxido, tinham cristais em formato de agulha, ou bastões. Ambos compostos foram caracterizados e foi possível verificar que além do composto lamelar ter sido obtido e suas características terem permanecido no óxido o mesmo apresentou bons resultados quando ativado por raios X indicando a possibilidade de ser utilizado como cintilador. Tanto óxido quanto composto lamelar foram obtidos através das técnicas de Difração de Raio-X, Espectroscopia de absorção na região do Infra-vermelho, Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis, Espectroscopia de Luminescência com excitação UV-Vis, Espectroscopia de luminescência por raios X (XEOL) e Microscopia eletrônica de varredura

Palavras-chave: Cintiladores. Óxido de Lutécio. Hidróxido Lamelar. Síntese hidrotérmica

ABSTRACT

In this work the synthesis of lutetium hydroxynitrate ($\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) and Eu^{3+} pure and doped was performed. This compound was synthesized via hydrothermal synthesis to obtain a rare earth lamellar hydroxide with needle-shaped crystals. The compound was then used as a precursor to obtain the pure lithium oxide and Eu^{3+} doped with the intention of bringing the properties of this lamellar compound to the oxide, which was verified through MEV images which showed that both compounds, lamellar precursor and oxide, had needle-shaped crystals, or rods. Both compounds were characterized and it was possible to verify that besides the lamellar compound was obtained, its characteristics remained in the oxide what showed good results when activated by X rays indicating the possibility of being used as a scintillator. Both oxide and lamellar compounds were characterized by the techniques of X-ray Diffraction, Infra-red absorption spectroscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, UV-Vis excitation luminescence spectroscopy, light-ray spectroscopy X (XEOL) and Scanning Electron Microscopy

.

Keywords: Scintillators. Lutetium Oxide. Lamellar Hidroxyde. Hydrothermal synthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Histórico dos materiais cintiladores inorgânicos.....	18
Figura 2 Mecanismo geral de cintilação em materiais inorgânicos. Representação das etapas, energias e tempos envolvidos no mecanismo.	21
Figura 3 - Estrutura do Hidróxido Lamelar de Terras Raras.....	24
Figura 4 - Espaços interlamelares e a estrutura dos ânions interlamelares. a) NO_3^- -LGdH:Eu ; b) BTA-LGdH:Eu.	25
Figura 5 - Imagens TEM de $\text{La}(\text{OH})_3$ com (A): 12 horas e (B): 48 horas, vis síntese hidrotérmica de La_2O_3 , ácido nítrico e água.	26
Figura 6 - Esquema do reator hidrotérmico utilizado na preparação dos hidróxidos lamelares de terras-raras; a) Foto de um reator hidrotérmico, b) esquema do interior de um reator hidrotérmico.	30
Figura 7 - Fluxograma de Preparação de Hidróxido de Lutécio através de síntese hidrotérmica e óxido de lutécio.	32
Figura 8 - Difrátogramas do composto de lutécio obtido e ficha cristalográfica do composto lamelar de európio $(\text{Eu}_2(\text{OH})_{5,4}(\text{NO}_3)_{0,6})$	36
Figura 9 - Difrátograma dos compostos lamelares sintetizados em 24 horas em diferentes temperaturas.	37
Figura 10 - Espectro de transmitância na região do infravermelho para as amostras de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtidas com pH ajustado em 9, tratadas a 100, 150 e 200 °C por 12h pelo método hidrotérmico.	39
Figura 11 - Espectro de transmitância na região do infravermelho para as amostras de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtidas com pH ajustado em 9, tratadas a 100, 150 e 200 °C por 18h pelo método hidrotérmico.	40
Figura 12 - Espectro de transmitância na região do infravermelho para as amostras de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtidas com pH ajustado em 9, tratadas a 100, 150 e 200 °C por 24h pelo método hidrotérmico.	40
Figura 13 - Difrátograma de raios X do composto lamelar puro e ficha cristalográfica JCPDS – DF#42-695.....	44
Figura 14 - Difrátograma de raios X dos compostos lamelares puro e nominalmente dopados com Eu^{3+}	45
Figura 15 - Distância interplanar e largura a meia-altura para hkl 002 do hidróxido lamelar obtido em diferentes porcentagens de dopante.	46

Figura 16 - Distância interplanar e FWHM para os demais hkl de acordo com a porcentagem do dopante presente no hidróxido lamelar obtido.	47
Figura 17 - Espectro Vibracional na Região do IV para os hidróxidos lamelares puros e nominalmente dopados.	48
Figura 18 - Espectro Raman dos hidróxidos lamelares obtidos, nominalmente puro e em diferentes porcentagens de dopagem.....	50
Figura 19 - Espectros de reflectância difusa dos compostos $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ (a) nominalmente puro e dopados com Eu^{3+} em (b) 1,0 at.%; (b) 2,0 at.%; (c) 4,0 at.% e (d) 8,0 at.%.	53
Figura 20 - Espectros de absorção obtidos a partir dos espectros de reflectância difusa dos compostos $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ nominalmente puro e dopados com Eu^{3+}	54
Figura 21 - Diagrama parcial de energia do Eu^{3+} ($4f^6$) mostrando os termos, níveis e subníveis.	55
Figura 22 - Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 619,0 \text{ nm}$, 298 K) $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} 1,0 at.%; 2,0 at.%; 4,0 at.% e 8,0 at.%.	57
Figura 23 - Comparação dos Espectros de Emissão de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} 8,0 at.%; a) $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$; i) ($0 \rightarrow 1$); ii) ($0 \rightarrow 2$)	59
Figura 24 - Espectros de Emissão de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} em 8,0 at.%; Transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ (0-0 e 0-1).	60
Figura 25 - Espectros de Emissão de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} em 8,0 at.%; Transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	61
Figura 26 - Comparação dos Espectros de Emissão em 394nm de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} em 2,0 at.% realizado em baixa temperatura.	62
Figura 27 - Comparação dos Espectros de Emissão em 394nm de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} em 2,0 at.% realizado em baixa temperatura. 550 – 650 nm.....	63
Figura 28- Comparação dos Espectros de Excitação (619nm) e Emissão (394nm) de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} em (a) e (b) 8,0 at.%; (c) e (d) 4,0 at.%; (e) e (f) 2,0 at.% e (g) e (h) 1,0 at.%.	64
Figura 29 - Espectros de Emissão de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} 1,0 at.%; 2,0 at.%; 4,0 at.% e 8,0 at.% para transições (0-0) e (0-1)	65
Figura 30. Espectros de emissão integrada e razão (0-2)/(0-1) para compostos de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} 1,0 at.%; 2,0 at.%; 4,0 at.% e 8,0 at.%.	65
Figura 31- Espectros de Emissão excitado com raios X de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} 1, 2, 4 e 8 at.%.	67
Figura 32 – Imagens de MEV do composto lamelar $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ nominalmente puro.	68

Figura 33 – Imagens de MEV do composto lamelar $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopado com Eu^{3+} 1 at.	68
Figura 34 - Imagens de MEV do composto lamelar $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopado com Eu^{3+} 2 at. %.....	69
Figura 35 – Imagens de MEV do composto lamelar $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopado com Eu^{3+} 4 at. %	69
Figura 36 - Imagens de MEV do composto lamelar $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopado com Eu^{3+} 8 at. %.....	70
Figura 37 – Medição dos cristais obtidos por imagem MEV do composto lamelar $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopado com Eu^{3+} 4 at. %.	70
Figura 38 - Difração de raios X do óxido de lutécio puro e ficha cristalográfica JCPDS – PDF#65-3127	72
Figura 39 - Difração de raios X do óxido de lutécio puro dopado com Eu^{3+}	73
Figura 40 - Tamanho de cristalito para Lu_2O_3 com diferentes porcentagens de dopante Eu^{3+}	75
Figura 41 - Espectro de absorção na região do infravermelho (FT-IR) para as amostras do hidróxido lamelar de lutécio $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dopada com Eu^{3+} tratadas termicamente a 800 °C por 120 minutos.....	77
Figura 42 - Espectros Raman para os óxidos obtidos em diferentes porcentagens de dopagem.	79
Figura 43 - Espectro de Reflectância Difusa para o composto lamelar de lutécio nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} tratados termicamente a 800 °C e 120min sendo elevados a $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$	81
Figura 44 - Absorção e cálculo da Energia de gap para o composto lamelar de lutécio nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} a 8,0 at.% e tratado termicamente a 800 °C e 120min sendo elevados a $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$ (a) Absorção (b) E_g para Eu^{3+}	82
Figura 45 - Valor calculado de E_g para o composto lamelar de lutécio nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} a 8,0 at.% e tratado termicamente a 800 °C e 120min sendo elevados a $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$ com dopagens de 1,0 at.%; 2,0 at.%; 4,0 at.% e 8,0 at.%.	83
Figura 46 - Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 613,5 \text{ nm}$, 298K) do composto Lu_2O_3 contendo 8% de Eu^{3+}	84
Figura 47 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 394,0 \text{ nm}$, 298K) do composto Lu_2O_3 contendo 8% de Eu^{3+}	85
Figura 48 - Espectro de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 394,0 \text{ nm}$, 298K) do composto Lu_2O_3 contendo 8% de Eu^{3+} para transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, com $J = 0$ e 1.....	86
Figura 49 - Intensidade de emissão integrada da banda atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em função da concentração de Eu^{3+} no óxido de lutécio ($\lambda_{\text{ex}} = 394,0 \text{ nm}$, 298K)	87
Figura 50 - Espectro de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 394,0 \text{ nm}$, 77K e 298K) da amostra de $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 2 at.%	88

Figura 51 - Espectros de emissão e excitação ($\lambda_{em} = 613,5 \text{ nm}$ e $\lambda_{ex} = 394,0 \text{ nm}$, 298K) para as diferentes quantidades de Eu^{3+} at. %.....	89
Figura 52 - Espectros de emissão (excitação de raios X de Cu, 298K) da amostra $\text{Lu}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ 4,0 at. %.....	90
Figura 53 - Espectros de emissão (excitação de raios X de Cu, 298K) da amostra Lu_2O_3 contendo diferentes concentrações de Eu^{3+}	91
Figura 54 - Intensidade de emissão integrada da banda atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ em função da concentração de Eu^{3+} no óxido de lutécio.....	92
Figura 55 - Variação da intensidade de emissão da amostra de $\text{Eu}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ at. 4% em função da potência nominal de raios X (espectros registrados a 298K).....	93
Figura 56 - Intensidade integrada da banda referente à transição (0-2) para espectros obtidos com corrente fixa e para espectro obtido com ddp fixa.....	95
Figura 57 – Imagens de MEV do composto lamelar Lu_2O_3 dopado com Eu^{3+} 1 at. %.....	96
Figura 58 – Imagens de MEV do composto lamelar Lu_2O_3 dopado com Eu^{3+} 2 at. %.....	96
Figura 59 – Imagens de MEV do composto lamelar Lu_2O_3 dopado com Eu^{3+} 4 at. %.....	97
Figura 60 – Imagens de MEV do composto lamelar Lu_2O_3 dopado com Eu^{3+} 8 at. %.....	97
Figura 61 – Imagens de MEV para composto lamelar precursor e Óxido de lutécio dopados com Eu^{3+} 8 at.%.....	98
Figura 62 – Esquema da dimensionalidade do cristal do óxido obtido à partir de seu precursor.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições de tempo e temperatura para a preparação dos hidróxidos lamelares de terras-raras.	30
Tabela 2 - Proporção das Soluções de $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	31
Tabela 3 - Atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais IV dos compostos obtidos pela síntese hidrotérmica por 12 horas em diferentes temperaturas.	42
Tabela 4 - Atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais IV dos compostos obtidos pela síntese hidrotérmica por 18 e 24 horas em diferentes temperaturas.	43
Tabela 5 - Ângulo de Bragg, distância interplanar e largura à meia altura (FWHM) das principais difrações do composto $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtido, sendo temperatura de preparação de 200 °C por 24h.	38
Tabela 6 - Atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais IV dos compostos obtidos com diferentes dopagens obtidos pela síntese hidrotérmica.	49
Tabela 7 - Atribuição das bandas nos espectros vibracionais Raman dos hidróxinitratos de lutécio puro e dopados com Eu^{3+}	51
Tabela 8 - Atribuição das principais transições eletrônicas presentes nos espectros de absorção das amostras de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nominalmente pura e dopadas com Eu^{3+}	54
Tabela 9 Dados obtidos dos difratogramas através das equações de Bragg e Scherrer assim como largura à meia altura para as diferentes porcentagens de dopagem para o pico referente a $hkl = 222$	74
Tabela 10 - Atribuição das bandas dos espectros de absorção do óxido de lutécio dopado em európio nas porcentagens de 1, 2, 4 e 8%.	78
Tabela 11 - Atribuição das bandas dos espectros de absorção do óxido de lutécio dopado em európio nas porcentagens de 1, 2, 4 e 8%.	78
Tabela 12 - Atribuição das bandas nos espectros vibracionais Raman dos óxidos dopados com Eu^{3+}	80
Tabela 13 – Valores de corrente (i) e diferença de potencial (ddp) utilizados na geração de feixes de raios X com diferentes potências nominais.	93

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

HLT	Hidróxido lamelar de terra rara
TR	Terra rara
HDL	Hidróxido lamelar duplo de terra rara
ρ	Densidade
Z	Número atômico
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
DRX	Difração de raios X
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OS	Espectroscopia de fotoluminescência
XEOL	Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X
φ	Tamanho de cristalito
λ	Comprimento de onda
Ddp	Diferença de potencial
I	Corrente elétrica
W	Potência
FWHM	Largura à meia altura
K	Coeficiente de absorção
S	Coeficiente de espalhamento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Cintiladores.....	18
1.2	Hidróxidos Lamelares	23
1.3	Óxido de Lutécio	26
2	OBJETIVOS	28
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
3.1	Preparação das soluções de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	29
3.2	O material lamelar $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ foi obtido puro e, posteriormente, dopados com európio através do método Hidrotérmico.....	29
3.3	Obtenção do óxido de lutécio copado com Eu^{3+}	31
3.4	Caracterização	33
3.4.1	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	33
3.4.2	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)</i>	33
3.4.3	<i>Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman.....</i>	33
3.4.4	<i>Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS por reflectância difusa (RD).....</i>	33
3.4.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	34
3.4.6	<i>Espectroscopia de fotoluminescência</i>	34
3.4.7	<i>Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL).....</i>	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	Avaliação da melhor condição de síntese do precursor	35
4.1.1	<i>Difração de Raios X (DRX).....</i>	35
4.1.2	<i>Espectroscopia Vibracional da Região do Infravermelho.....</i>	39
4.2	Hidróxido lamelar de terra rara (LHR).....	43
4.2.1	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	43
4.2.2	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR).....</i>	47
4.2.3	<i>Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman.....</i>	49

4.2.4	<i>Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS por reflectância difusa (RD).....</i>	52
4.2.5	<i>Espectros de Fotoluminescência.....</i>	55
4.2.6	<i>Espectroscopia de Luminescência com excitação de raios X (XEOL).</i>	66
4.2.7	<i>Microscopia Eletrônica de varredura.....</i>	67
4.3	ÓXIDO DE LUTÉCIO.....	71
4.3.1	<i>Difração de raios X (DRX)</i>	71
4.3.2	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR).....</i>	76
4.3.3	<i>Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman</i>	78
4.3.4	<i>Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS por reflectância difusa (RD).....</i>	80
4.3.5	<i>Espectroscopia de Fotoluminescência</i>	83
4.3.6	<i>Espectroscopia de Luminescência com excitação de raios X (XEOL).</i>	89
4.3.7	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	95
5.	CONCLUSÕES	99
6.	PERSPECTIVAS.....	101
	REFERÊNCIAS.....	102

1 INTRODUÇÃO

1.1 Cintiladores

Cintiladores são materiais luminescentes capazes de absorver radiações, ou feixe de partículas, de alta energia e converter essa energia absorvida em emissão no ultravioleta ou visível. Essas radiações podem ser raios X ou raios γ e as partículas podem ser prótons ou elétrons por exemplo. Devido a essa característica estes materiais são vastamente aplicados em tomografia computadorizada, radiologia médica, entre outros.

Os cintiladores têm um papel importante no desenvolvimento da física subatômica e sua história pode ser dividida em três períodos (OLIVEIRA, 2011; CEBIM, 2008), como mostra a **Figura 1**.

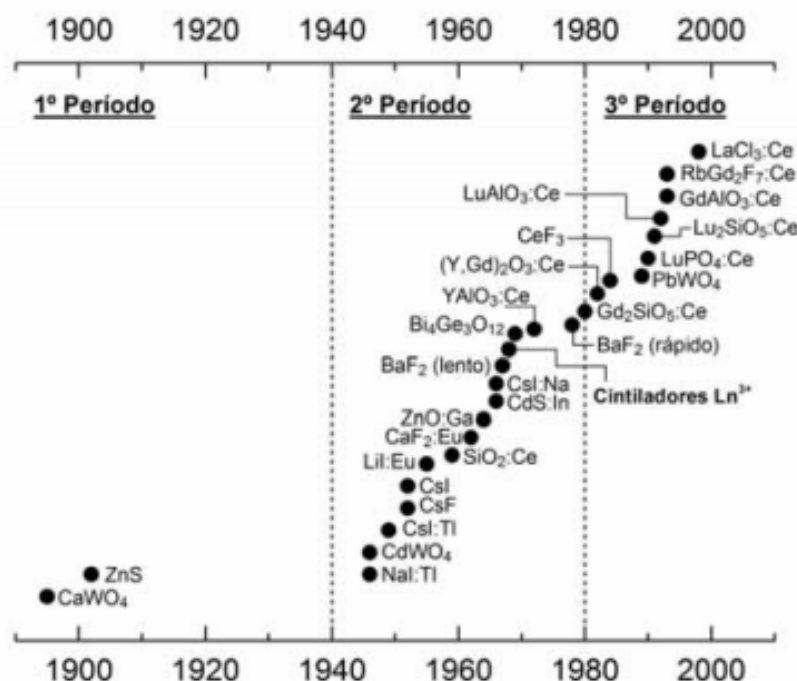


Figura 1 - Histórico dos materiais cintiladores inorgânicos.
Fonte: Oliveira (2011) e Cebim (2008).

Esses três períodos são: (1) a descoberta do fenômeno de cintilação; (2) o desenvolvimento do tubo fotomultiplicador e a cintilação do naftaleno e (3) o entendimento do fenômeno de cintilação e desenvolvimento de materiais cintiladores de mais alta eficiência.

O primeiro período é caracterizado pelas descobertas de Roentgen dos raios X utilizando CaWO_4 como cintilador. Esse físico alemão utilizou um filme fotográfico para converter raios X que passavam pela mão de sua esposa em radiação visível (MOSES, 1999). Desde então, materiais cintiladores passaram a ser estudados através de pesquisa, tendo como foco, imagem médica. Nesse período também houve a detecção e quantificação da carga do elétron através de ZnS por J.J. Thomsom e Rutherford e também estudo das deflexões de partículas α , ou seja, partículas subatômicas, um evento que pode ser considerado o ponto de partida da física nuclear moderna.

Em meados de 1945 tem-se início o segundo período, que foi incentivado pelas pesquisas e utilização de novas radiações ionizantes e técnicas de detecção incentivados pelo período de pós-guerra devido ao fim da Segunda Guerra Mundial. Esse período é marcado pela descoberta da cintilação do naftaleno e do tubo fotomultiplicador e também ocorreu a investigação de outros cristais de haletos alcalinos puros e ativados. Ainda no segundo período foi descoberta a cintilação do tipo “caroço-valência” no material fluoreto de bário, BaF_2 (OLIVEIRA, 2011).

No terceiro período, retratado a partir de 1980 se estendendo até os dias atuais, houve uma mudança no foco de interesse das pesquisas na área de cintilação e de novos materiais cintiladores, necessidade gerada com o avanço da tecnologia, devido a busca de materiais mais eficientes para diversas aplicações, podendo ser citadas, a detecção em física nuclear, tecnologias de diagnóstico por imagens médicas, calorimetria de precisão em física de alta energia, entre outras.

A melhora das características de um cintilador e o conhecimento dos limites teóricos de cada propriedade implica no estudo das propriedades estruturais e luminescentes do material, bem como dos mecanismos que levam ao fenômeno de cintilação (CEBIM, 2008).

Em geral, o mecanismo de cintilação pode ser dividido em três estágios (DERENZO, et al., 2003). Na primeira etapa o processo de ionização cria buracos nas camadas mais internas dos íons constituintes do material, desencadeando a emissão de elétrons por decaimento radiativo de camadas superiores com a emissão de raios X secundários, decaimento não radiativo (processo Auger – ejeção de elétrons secundários) e espalhamento inelástico elétron-elétron. Tipicamente essa etapa envolve de duas a sete vezes a energia para se criar um elétron-buraco (*band-gap* do cristal).

A segunda etapa, quando a energia se iguala à energia limiar de ionização, é capaz de promover transições entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), resultando na formação de pares elétrons-buraco (e^-h^+). Relaxações elétron-fônon e transições interbandas promovem a “terminalização” dos pares e^-h^+ . Durante o processo de migração de elétrons e buracos, esses portadores de carga podem recombinar-se com centros de carga positiva, ficar aprisionados em defeitos intrínsecos do material ou em defeitos extrínsecos, impurezas (OLIVEIRA, 2011).

Na terceira etapa a espécie luminescente excitada retorna para o estado fundamental envolvendo processos de supressão não radiativa e/ou emissão de fótons (CEBIM, 2008). O processo radiativo pode ser curto (10^{-9} a 10^{-3} s) para a recombinação e^-h^+ , para a emissão a partir de éxcitons e para a reconstrução da banda de valência, ou pode levar minutos para processos altamente proibidos. O mecanismo geral de cintilação em materiais inorgânicos, com a representação de etapas, energia e tempos envolvidos está descrito na **Figura 2**.

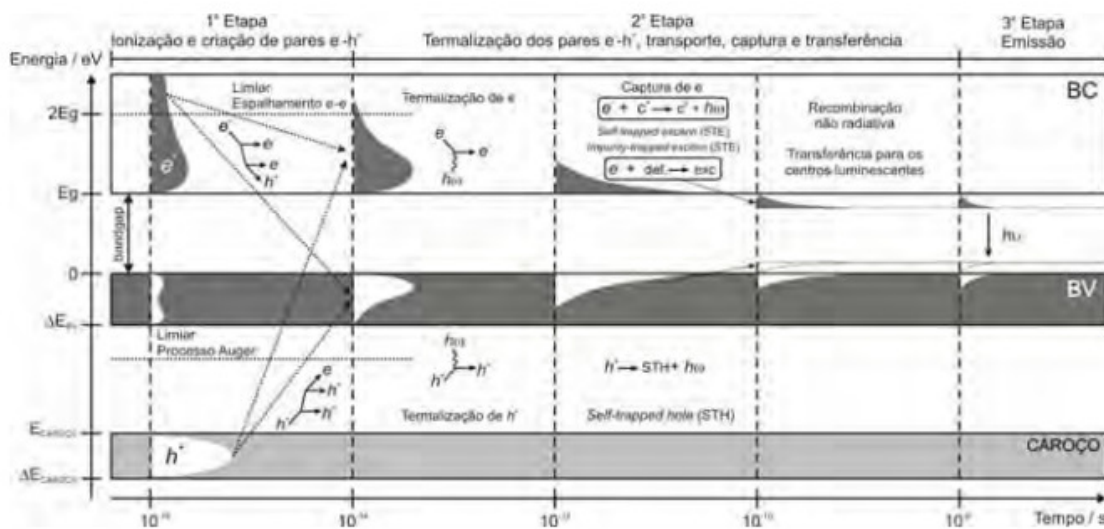


Figura 2 Mecanismo geral de cintilação em materiais inorgânicos. Representação das etapas, energias e tempos envolvidos no mecanismo.
Fonte: OLIVEIRA, 2011

Com o intuito de melhorar algumas propriedades de materiais cintiladores a pesquisa vem investindo nessa área. Dentre todas as propriedades que podem afetar um material luminescente, as principais podem ser divididas em dois grupos, sendo as propriedades físico-químicas e suas propriedades tecnológicas, que influenciam diretamente na aplicabilidade do material. Dentre as propriedades físico-químicas pode-se destacar a densidade, a estabilidade química e física e as propriedades luminescentes. Já para as características tecnológicas pode-se considerar importante a classe, a conformação e a produção do material.

Propriedades físico-químicas:

Densidade: materiais que possuem alta densidade apresentam um grande poder de absorção e como consequência desse fator, possuem uma maior eficiência na conversão de radiação ionizante incidente. Devido a esse fato esses materiais são pesados (número atômico grande) e possuem empacotamento densos.

Estabilidade física e química: um material luminescente deve ter uma boa resistência física, assim como alta estabilidade química, pois esses materiais devem ser resistentes as radiações incidentes durante o processo de cintilação. Dentre a

estabilidade química, pode-se considerar, por exemplo, estado de oxidação estável, pois se esse material sofrer mudanças durante o processo de cintilação, sua composição pode ser alterada impactando diretamente na aplicabilidade do material como um cintilador.

Propriedades luminescentes: para essa propriedade, destacam-se aspectos relacionados diretamente a região espectral, o tempo de vida e o rendimento quântico. Cintiladores de alto rendimento quântico são capazes de converter em maior escala a radiação ionizante incidente em luz, de forma que isso permite melhorar a precisão e a detecção dos fótons emitidos. No caso de aplicações em radiologia médica, materiais com alto rendimento permitem a obtenção de imagens com menor incidência de radiação no paciente. O tempo de vida impacta diretamente no tipo de imagem que se espera obter, por exemplo uma imagem estática (radiografia planar de raios X) não requer um decaimento tão rápido quanto uma imagem dinâmica (aplicações que requerem imagens sucessivas).

Propriedades Tecnológicas:

Classe: dentre classe pode-se considerar cintiladores orgânicos, inorgânicos, compósitos, poliméricos, dentre outras. Cintiladores inorgânicos, por exemplo, são mais densos e seus elementos apresentam números atômicos mais elevados e também possuem elevado rendimento quântico, sendo mais aplicados na área de geração de imagens, onde o alto poder de radiação incidente é requerido. Já cintiladores orgânicos são mais utilizados em detectores de radiação α e β , por exemplo.

Conformação: A conformação tem impacto direto no custo e aplicabilidade do material, por isso é considerada uma característica tecnológica muito importante. Materiais sinterizados, monocristais ou cerâmicas são muito utilizados em dispositivos cintiladores, pois apresentam grande capacidade de absorção de radiações incidentes, valores elevados de eficiência e sofrem pouca degradação física e química. No entanto a preparação de materiais sinterizados, cerâmicas compactas ou monocristais envolvem elevadas temperaturas e pressões e alto consumo de energia e procedimentos elaborados e dispendiosos e o emprego dessas conformações requer quantidades relativamente grandes de material (WINSNIEWSKI, et. al., 2008).

Obtenção e custo: o método de preparação, assim como o material utilizado tem impacto direto na maneira como o cintilador é obtido (processo rápido ou lento e equipamentos necessários) e consequentemente no custo, esses fatores afetam diretamente a utilização do material.

Considerando todo esse contexto e todas as propriedades necessárias para um material cintilador, fica evidente que a conformação do material é um dos aspectos de grande importância na obtenção dos cintiladores. Para controle desse fator hoje há um investimento da pesquisa em estudo de materiais precursores ao material cintilador que permitem um melhor controle na sua conformação e tamanho de partícula. Isso ocorre devido à necessidade tecnológica da aplicabilidade de nanomateriais, filmes compósitos, dentre outros.

1.2 Hidróxidos Lamelares

Hidróxidos lamelares de terras-raras, como uma nova classe de compostos têm atraído considerável atenção desde o seu primeiro relato em 2006, pois eles podem ser laminados em camadas ou até mesmo em uma única nanofolha espessa, e através de troca iônica e esfoliação para funcionalidades possuem aplicações estendidas (WU, et. al., 2013).

Os hidróxidos de terras raras são uma família de materiais inorgânicos lamelares (LRH da sigla em inglês para *Layered Rare-earth Hydroxides*) que consistem de cátions de lantanídeos (Ln^{3+}) na camada hospedeira e contrabalanceando a carga ânions nas regiões entre camadas que podem ser trocados por outras espécies em um processo de troca de ânion (WANG, et.al., 2011). Esse composto lamelar possui fórmula molecular do tipo $[\text{Ln}_x(\text{OH})_{3x-1}]^+$, onde os ânions de fórmula A^- ocupam os espaços interlamelares, conforme pode ser verificado na **Figura 3**.

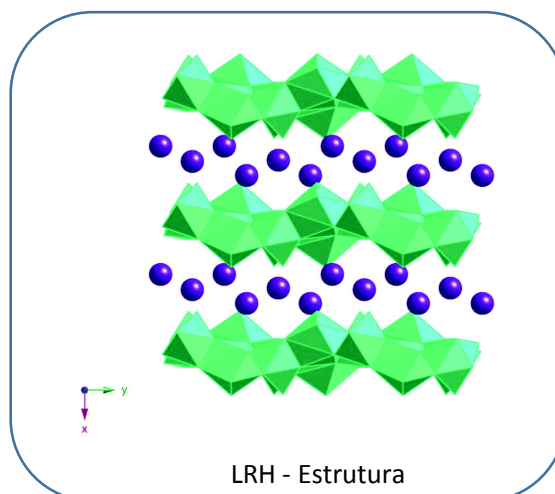


Figura 3 - Estrutura do Hidróxido Lamelar de Terras Raras.

Fonte: POUDRET, et al. (2008).

Outros compostos também utilizados para estudar intercalação de íons são os hidróxidos duplos lamelares (HDL). Esses compostos tem a fórmula descrita como $[M^{2+}_{1-y}Me^{3+}_y(OH)_2]^{y+} X^{m-} \cdot nH_2O$ e são normalmente sintetizados com nitrato ou cloreto como balanço de carga, ânion permutável (POUDRET, et. al., 2008).

Ao contrário dos LDHs, estes LRHs de composições múltiplas não são restritos a fração molar dos íons lantanídeos nas lamelas².

Um novo tipo de LHR abre a possibilidade de explorar propriedades únicas dos íons terras-raras de acordo com as camadas da estrutura hospedeira, comparados com os tradicionais óxidos e complexos de terras raras. Estes compostos apresentam um intrigante sistema supramolecular hóspede-hospedeiro, que oferece grandes oportunidades para a engenharia e novos materiais multifuncionais. Na teoria, baseado na comparação dos raios dos lantanídeos, é possível que um íon lantanídeo do LHR seja trocado por outro, o que faz esse material ter controle de composição química e sintonia com propriedades óticas em microescala (POUDRET, et. al., 2008).

Na série dos lantanídeos e de todos os terras-raras, os compostos LRH apresentam polimorfismos dependendo do cátion trivalente e da fórmula geral do hidróxido lamelar e à cristalização pode ocorrer principalmente na forma monoclinica para os maiores lantanídeos e nas formas ortorrômicas e monoclinica para os

menores cátions (HASCHEKE, 1974). A formação da estrutura pode variar de tamanho devido a característica do ânion interlamelar, fazendo com que as lamelas sejam mais ou menos próximas. Através da **Figura 4** é possível verificar que o tamanho do ânion interfere diretamente na estrutura. No caso dessa figura temos um ânion menor, o NO_3^- e uma molécula orgânica maior o benzotriazol conhecido como BTA.

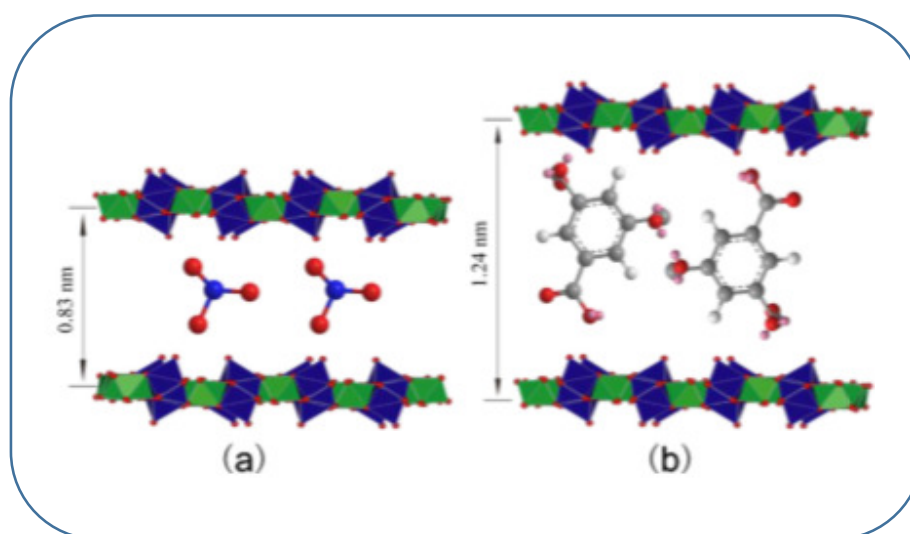


Figura 4 - Espaços interlamelares e a estrutura dos ânions interlamelares. a) NO_3 -LGdH:Eu ; b) BTA-LGdH:Eu.

Fonte: LIU, et. al., 2014.

Como a camada do hospedeiro é fechada (embalada) por um plano cristalino de baixa energia, o composto LHR tende a cristalizar em diferentes tipos de cristais, como nano placas por exemplo, sendo uma estrutura 2D com morfologia muito importante que permite o uso do LHR como precursor de materiais luminescentes 2D e outros materiais com funções ópticas (WU, et. al., 2013).

Os hidroxinitratos que contêm pequenos cátions de lantanídeos têm sido preparados como materiais cristalinos através de síntese hidrotérmica (McINTYRE, et. al., 2008). A síntese hidrotérmica realizada em uma autoclave a temperatura elevada influencia diretamente na cristalinidade do composto formado. Através da síntese hidrotérmica ZHANG et. al., 2009, obtiveram nanotubos de cristalinidades variadas de

acordo com variação de tempo que o material permaneceu na autoclave, conforme **Figura 5**.

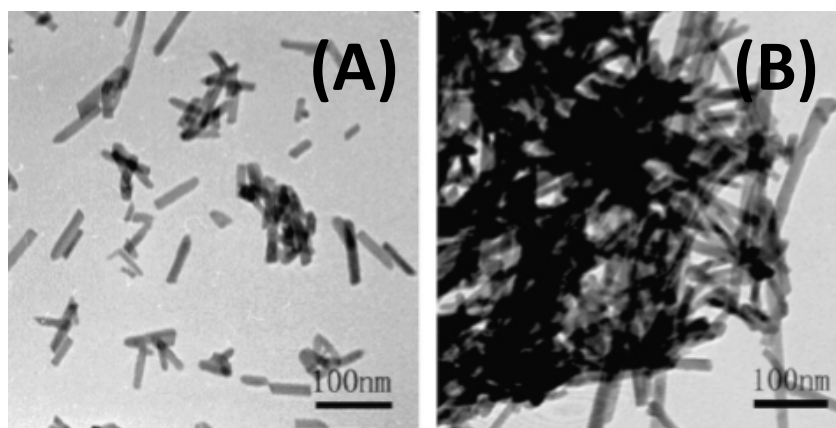


Figura 5 - Imagens TEM de La(OH)_3 com (A): 12 horas e (B): 48 horas, vis síntese hidrotérmica de La_2O_3 , ácido nítrico e água.
Fonte: ZHANG, t. al., 2009.

1.3 Óxido de Lutécio

O óxido de lutécio é um dos materiais inorgânicos com maior densidade, de $9,4 \text{ g.cm}^{-3}$ e um gap de energia largo o suficiente para acomodar níveis de energia da maioria dos ativadores luminescentes, como európio (Eu^{3+}) por exemplo. O Lu_2O_3 possui estrutura cúbica assim como o Y_2O_3 que é uma estrutura bastante conhecida e utilizada como material luminescente comercial. É esperado que o óxido de lutécio quando dopado com Eu^{3+} tenha uma estrutura com papel principal em imagens digitais de Raios X, com sua absorção de raio-X sem igual dentre os atuais cintiladores (XUE, et.al, 2007). O raio iônico do lutécio é de 175 pm, um raio iônico pequeno em relação aos lantanídeos e portanto, sua utilização para a síntese do composto $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ é considerada interessante devido a menor probabilidade da formação de um dos dois polimorfos possíveis, o polimorfo de estrutura $\text{Ln(OH)}_2\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, uma vez que ele é preferencialmente formado por lantanídeos maiores, como lantânio por exemplo.

O íon lutécio quando utilizado para a síntese do LHR, através da reação hidrotérmica, tem uma maior tendência a formação de nanotubos, por isso esse íon passa a ser interessante para o estudo da conformação em cintiladores. Materiais cintiladores assim como Lu_2O_3 são menos porosos e tendem a ser mais translúcidos podendo até atingir a transparência completa (BRECHER, et. al., 2004).

Para o óxido dois sítios de simetria são esperados, S_6 e C_2 , têm-se revelado ainda que a luminescência do sítio S_6 é fraca, uma vez que as transições neste local têm mais caráter proibido e, especialmente, as linhas de luminescência estão localizadas próximas às linhas de emissão do sítio C_2 (XUE, et. al., 2007).

A utilização do íon lutécio na obtenção do composto lamelar pode favorecer a formação de estruturas de bastões (ou agulhas). O íon lutécio também apresenta alta densidade e juntamente com a estrutura cristalina especificada e suas propriedades luminescentes juntamente com o íon ativador surge a possibilidade desse material ser utilizado como cintilador.

2 OBJETIVOS

Este trabalho apresenta como objetivo principal sintetizar o composto Lu_2O_3 , controlando sua conformação através do hidróxido lamelar utilizado como precursor, e determinar o efeito da forma das partículas na cintilação desse óxido. Para isso serão avaliadas as propriedades ópticas em função da cristalinidade e da morfologia de amostras obtidas através do precursor. Será também avaliado a melhor condição para síntese do precursor desejado.

Sendo assim, segue abaixo as principais etapas do trabalho:

- Identificação da melhor condição de síntese do precursor, diferentes tempos e temperaturas;
- Obtenção da matriz lamelar dopadas em diferentes porcentagens de dopantes;
- Obtenção do óxido através de tratamento térmico;
- Caracterização estrutural de precursores e óxidos;
- Avaliação das propriedades luminescentes via:
 - Espectroscopia de fotoluminescência
 - Espectroscopia de luminescência com excitação de raios X.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação das soluções de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$

As soluções de nitrato de lantanídeo, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$, sendo $\text{Ln} = \text{Lu}^{3+}$ e Eu^{3+} , foram preparadas a partir dos respectivos óxidos de lantanídeos Ln_2O_3 , (99,99%). Os óxidos foram dissolvidos em solução de ácido nítrico, sob agitação constante à temperatura de 200°C , sendo necessário excesso de ácido para dissolver o óxido de lutécio. A equação química abaixo representa essa reação:



Cada uma das soluções dos sais foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL, cujo volume foi completado com água Milli-Q, recém fervida para reduzir a presença de íons carbonato, CO_3^{2-} . A concentração das soluções foi determinada por titulação complexométrica utilizando solução de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ do sal dissódico de EDTA e como indicador foi utilizado o indicador alaranjado de xilenol.

3.2 O material lamelar $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ foi obtido puro e, posteriormente, dopados com európio através do método Hidrotérmico

Para a obtenção do composto lamelar 15 mL da solução de nitrato de lutécio foi levada ao reator hidrotérmico, representado na **Figura 6**, teve seu pH ajustado para 9, com solução concentrada de hidróxido de amônio (NH_4OH) e posteriormente 80% do volume do reator foi completado com água Milli-Q recém fervida. Esse reator foi fechado e levado ao forno para a formação do hidróxido lamelar em diferentes tempos e temperatura, representados na **Tabela 1**. Para a obtenção do hidróxido lamelar o pH

utilizado é entre 9 e 12, e visando a diminuição da quantidade de hidroxilas, o pH escolhido para a realização da síntese foi 9.

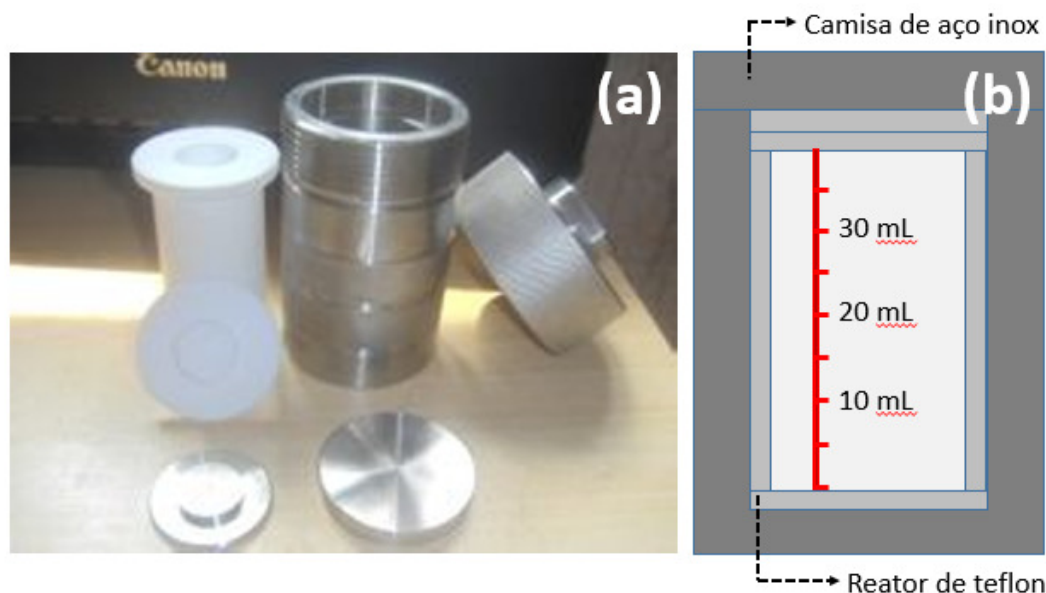


Figura 6 - Esquema do reator hidrotérmico utilizado na preparação dos hidróxidos lamelares de terras-raras; a) Foto de um reator hidrotérmico, b) esquema do interior de um reator hidrotérmico.

Fonte: obra da autora.

Tabela 1 - Condições de tempo e temperatura para a preparação dos hidróxidos lamelares de terras-raras.

12 horas	18 horas	24 horas
100 °C	100 °C	100 °C
150 °C	150 °C	150 °C
200 °C	200 °C	200 °C

Fonte: obra da autora.

Após a síntese o composto dissolvido em meio aquoso foi centrifugado e após a centrifugação foi em dessecador por período de uma semana.

Todos esses compostos obtidos, na forma de pó branco, em diferentes tempos e temperaturas de síntese foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

Para a obtenção dos compostos dopados com Eu^{3+} , primeiramente misturaram-se as soluções aquosas de $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, em proporções desejadas de dopagem, mantendo o mesmo volume de solução de nitrato de lutécio e seguindo a estequiometria $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Eu}_x(\text{OH})_5\text{NO}_3$ como é possível verificar na **Tabela 2**, o pH ajustado para 9 foram adicionadas ao reator hidrotérmico, a reação para os compostos dopados foi realizada em 24 horas à 200°C (condição de síntese escolhida após verificação dos dados de Infravermelho e difração de raios X).

Tabela 2 - Proporção das Soluções de $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$.

Dopagem (x) / mol	$\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ $0,0626 \text{ mol L}^{-1}$	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ $0,099 \text{ mol L}^{-1}$
0,01	25mL	0,18 mL
0,02	25 mL	0,36 mL
0,04	25 mL	0,73 mL
0,08	25 mL	1,52 mL

Fonte: obra da autora.

Todos esses compostos dopados com Eu^{3+} obtidos, na forma de pó branco, foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia vibracional de espalhamento Raman, reflectância difusa, espectroscopia de fotoluminescência (EFL) e espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL).

3.3 Obtenção do óxido de lutécio copado com Eu^{3+}

Os compostos lamelares obtidos pelo método hidrotérmico, foram submetidos a tratamento térmico, sendo depositados em navícula cerâmica. A calcinação ocorreu no forno tubular, onde foi utilizado um tubo de quartzo, na temperatura de 800°C por 2 horas.

Todos os óxidos obtidos, nominalmente puro e dopado em Eu^{3+} , foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia vibracional de espalhamento Raman, reflectância

difusa, espectroscopia de fotoluminescência (EFL) e espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL).

O fluxograma do processo de obtenção dos compostos lamelares e óxidos está representado na **Figura 7**.

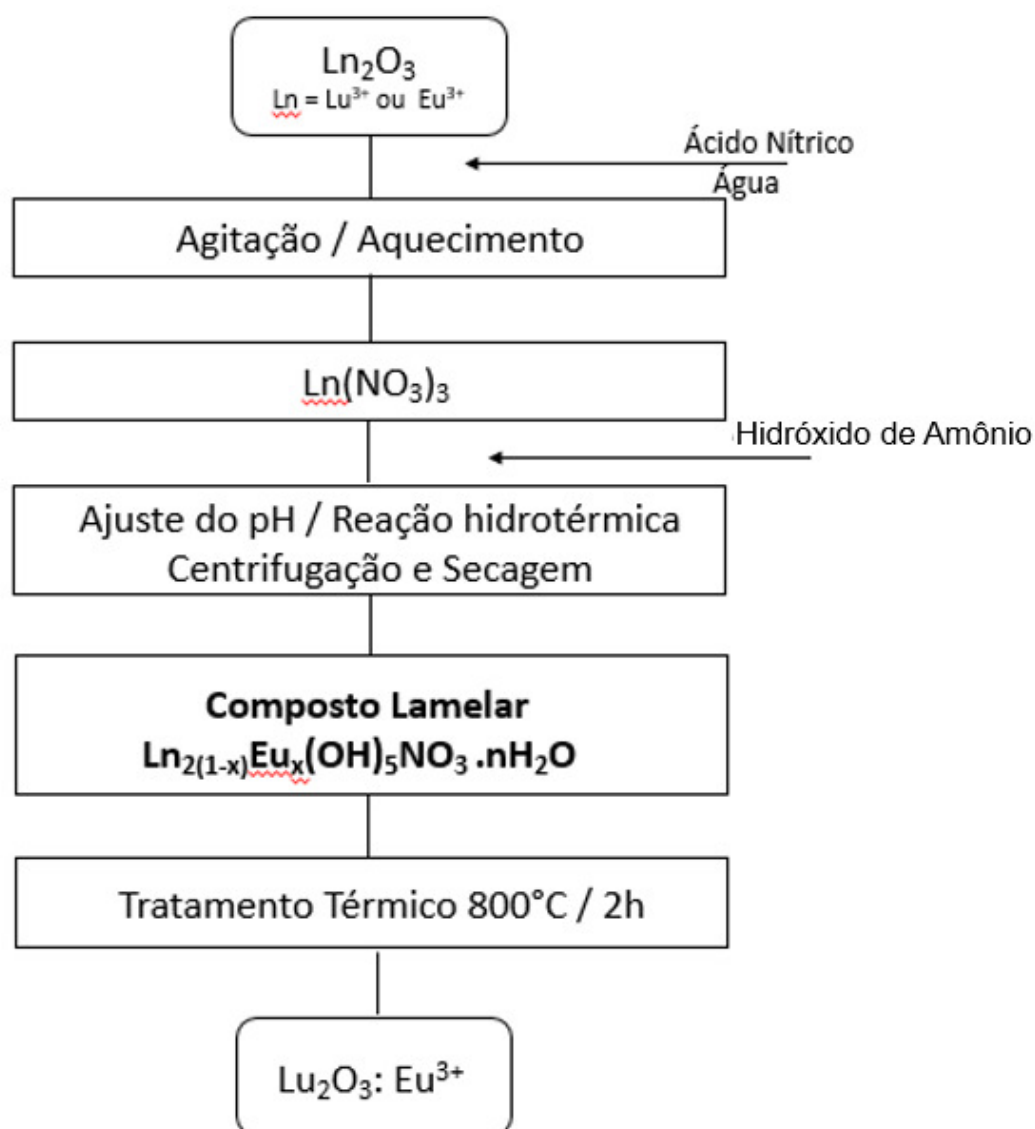


Figura 7 - Fluxograma de Preparação de Hidróxido de Lutécio através de síntese hidrotérmica e óxido de lutécio.

Fonte: obra da autora.

3.4 Caracterização

3.4.1 Difração de raios X (DRX)

Para a obtenção dos difratogramas utilizou-se o difratômetro *Rigaku X-ray* Modelo *RINT 2000/PC*, sob radiação $K\alpha$ do cobre ($1,5418 \text{ \AA}$, 40 kV, 70 mA), com passo de $0,02^\circ/2\theta$ s, no intervalo de 2Θ de 4 a 70° . Por meio dos difratogramas caracterizou-se o sistema cristalino presente na amostra e o grupo espacial.

3.4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia na região do IV foi realizada para indicar a presença dos poliânions e resíduos de matéria orgânica e inorgânica provenientes do processo de obtenção dos compostos ou de possíveis adsorções de gases presentes na atmosfera. Os espectros foram obtidos no espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum em pastilhas de KBr entre a região de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.4.3 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

Utilizou-se o espectrofotômetro RAMAN Horiba Jobin Yvon LabRAM HR munido de câmera CCD modelo DU420A-OE- 325 e laser de 623 nm. As amostras na forma de pó foram colocadas em lâminas de vidros. Região utilizada de 0 a 2000 cm^{-1} .

3.4.4 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS por reflectância difusa (RD)

As medidas de reflectância difusa foram realizadas em espectrofotômetro CARY, modelo 500 Scan, UV-VIS-NIR, da VARIAN, com acessório HARRICK para reflectância difusa. Os espectros foram obtidos na região do espectro eletromagnético entre 200 nm

e 800 nm e serão utilizados para determinar o bandgap, E_g , das amostras e analisar aspectos importantes referentes à absorção das amostras de radiação eletromagnética na região UV.

3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura

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

3.4.6 Espectroscopia de fotoluminescência

As medidas de espectroscopia de fotoluminescência foram realizadas em espectrofotômetro FLUOROLOG HORIBA JOBIN YVON, modelo FL3-222 com fonte de excitação de lâmpada de xenônio de 450 W. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (298 K) e em temperatura de nitrogênio líquido (77 K). Os espectros de excitação e emissão são corrigidos com relação aos sistemas de excitação e detecção. Foram utilizadas fendas de emissão e excitação de 0,50 mm, resolução de 0,20 nm e tempo de aquisição de 1,0 s.

3.4.7 Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL)

As amostras foram excitadas por radiação X gerada em difratômetro de raios X SIEMMENS utilizando uma faixa de energia que compreende todo o espectro de radiação X do cobre (incluindo o espectro contínuo e as linhas características do elemento, $K\alpha$ e $K\beta$). A emissão foi coletada por fibra óptica em modo front-face ($22,5^\circ$) e detectada em espectrofotômetro acoplado a uma câmera CCD.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação da melhor condição de síntese do precursor

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Uma vez que não há ficha cristalográfica para o hidróxinitrato de Lutécio $\text{Lu}_2(\text{OH})_{(5+x)}(\text{NO}_3)_{(1-x)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ os difratogramas obtidos para as diferentes amostras sintetizadas foram comparados com o difratograma da estrutura lamelar do composto $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS – PDF #27-1141), **Figura 8**, Para verificar a formação de fases espúrias, foram comparadas também as fichas cristalográficas referentes ao hidróxido de lutécio $\text{Lu}(\text{OH})_3$ (JCPDS – PDF # 83-1972) e oxinitrato de lutécio, LuONO_3 , (JCPDS – PDF #45-595). A formação de tais fases pode ser minimizada pelo controle da temperatura e do tempo de preparação. Tempos superiores a 18h e temperaturas superiores a 150 °C satisfazem estas condições. Hidroxissais de outra estequiometria, como $\text{Lu}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, não foram observados pela difração de raios X. De fato, na série dos lantanídeos, os cátions trivalentes menores (Gd-Lu) formam o composto lamelar $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e os maiores (La-Eu) tendem a formar preferencialmente $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (McINTYRE et al., 2008b). No caso específico do lutécio, a formação da estrutura lamelar sempre é acompanhada pela formação de pequenas quantidades de fases espúrias (POUDRET, et. Al., 2008).

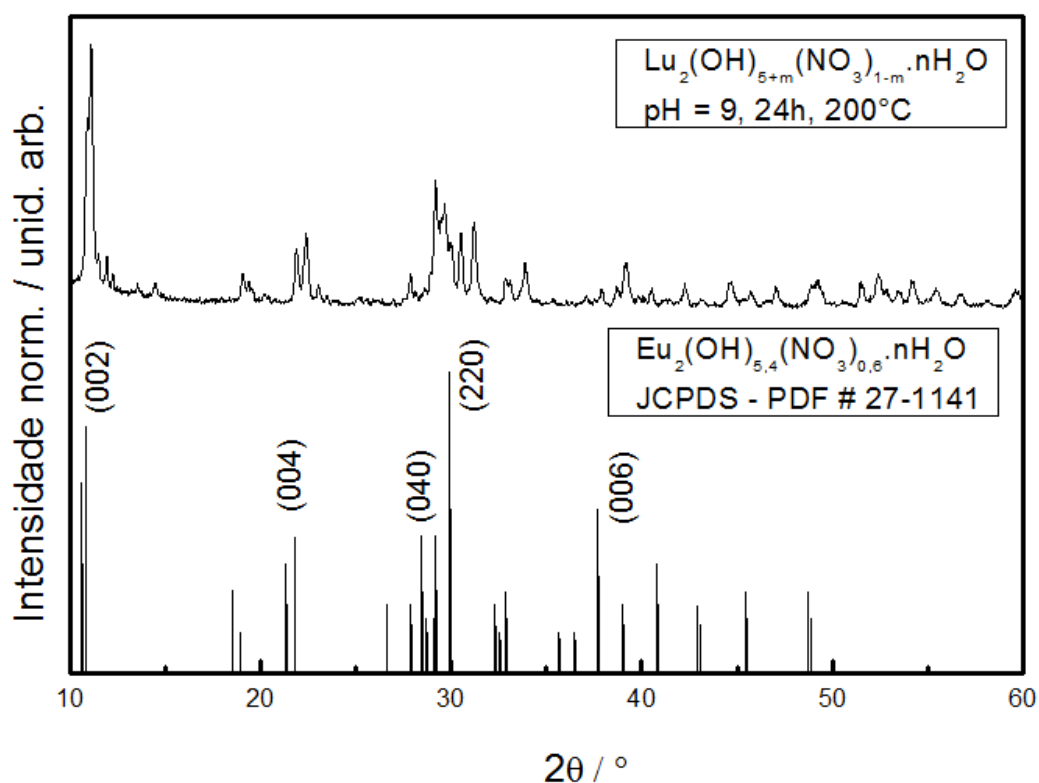


Figura 8 - Difratomogramas do composto de lutécio obtido e ficha cristalográfica do composto lamelar de európio $(\text{Eu}_2(\text{OH})_{5,4}(\text{NO}_3)_{0,6})$.
Fonte: Obra da autora

Nos compostos lamelares $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a caracterização por difração de raios X dá-se pela observação das difrações referentes aos planos (00ℓ) orientados ao longo da direção cristalográfica “c”. Especificamente para as amostras de $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, as difrações associadas à (002), (004) e (006) referentes às lamelas, são as mais intensas, como verificado pela **Figura 9**, sendo acompanhadas de diversas outras difrações de menor intensidade devido a organização das lamelas, sendo uma delas a difração (220) característica do hidróxido lamelar.

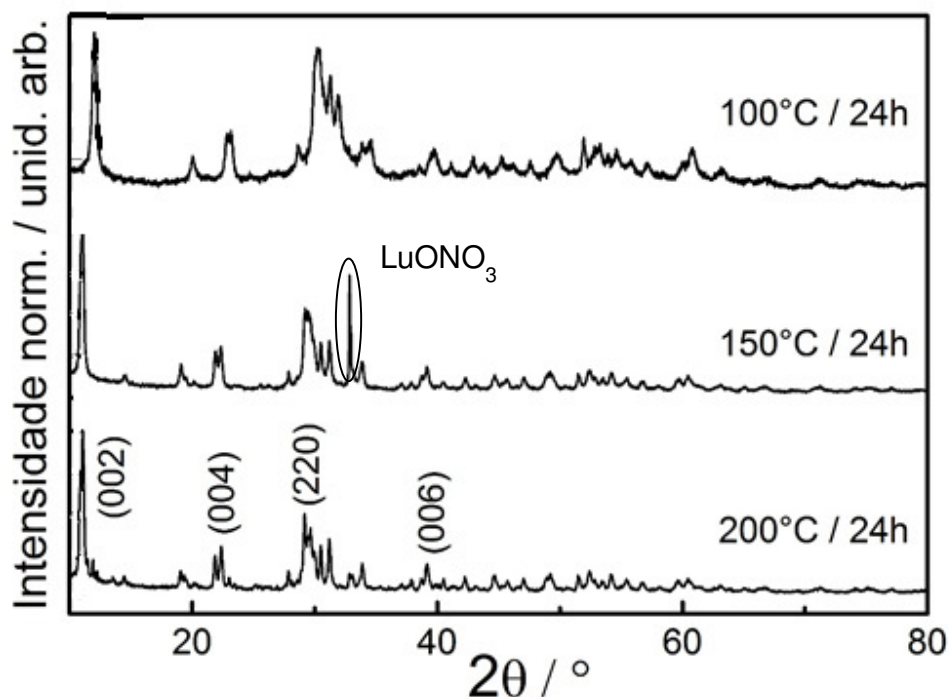


Figura 9 - Difratoograma dos compostos lamelares sintetizados em 24 horas em diferentes temperaturas.

Fonte: Obra da autora

Os difratogramas apresentam os mesmos planos já esperados, apenas para o composto obtido pela síntese realizada a 150 °C observa-se uma difração em 2θ igual a 33 referente a fase espúria oxinitrato de lutécio, LuONO_3 .

A partir dos difratogramas das matrizes lamelares (**Figura 9**) foram calculadas as distâncias interplanares, e a largura meia altura (FWHM) dos principais planos de difração da amostra obtida a 200 °C por 24h, **Tabela 3**. Os valores obtido para d_{hkl} estão de acordo com compostos similares reportados anteriormente (WANG et. al., 2011) e a *FWHM* para estas difrações varia entre 0,3 e 0,5 °, sendo obtido um valor maior para a difração associada ao plano (220) pela proximidade a difração de (040). As atribuições feitas para os perfis de difração de raios X estão de acordo com as observadas para os compostos $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS – PDF # 42-695).

Tabela 3 - Ângulo de Bragg, distância interplanar e largura à meia altura (FWHM) das principais difrações do composto $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtido, sendo temperatura de preparação de 200 °C por 24h.

<i>(hkl)</i>	<i>2θ / °</i>	<i>d_{hkl} / Å</i>	<i>FWHM / °</i>
(002)	11,02	8,028	0,33
(004)	22,36	3,976	0,45
(220)	29,13	3,065	0,90
(006)	39,11	2,303	0,45

Fonte: Obra da autora

Também deve ser ressaltada a presença de polimorfismo para o $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Dois polimorfos caracterizados por distâncias interlamelares de 8,0 e 8,4 Å são esperados para estes compostos (POUDRET, et. Al., 2008). A menor separação interlamelar refere-se ao polimorfo que se cristaliza no grupo espacial não centrossimétrico monoclinico $\text{P}2_1$ $\text{Ln}_4(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)_2$ e o polimorfo com separação interlamelar de 8,4 Å, cristaliza-se num grupo espacial não centrossimétrico ortorrombico $\text{Pca}2_1$ com uma unidade assimétrica de composição $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Neste caso, há dois íons Ln^{3+} independentes na lamela $[\text{Ln}_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_{1,5}]^+$ coordenados á íons OH^- e moléculas de água.

Nas preparações das amostras nominalmente puras o pH foi ajustado em torno de 9, há necessidade de um pH maior ou igual a 9 para a formação do hidróxido lamelar desejado. Em valores elevados de pH, (>10) um alto valor relacionando razão $[\text{OH}^-]/[\text{NO}_3^-]$ força a intercalação de íons hidroxila, substituindo íons nitrato no espaço interlamelar. A própria estequiometria do composto se altera, passando a $\text{Lu}_2(\text{OH})_{5+x}(\text{NO}_3)_{1-x}$ (POUDRET, et. Al., 2008). Este efeito é confirmado pelo deslocamento da difração associada ao plano (002) para maiores valores de 2θ . Como este efeito é minimizado em pH = 9, as amostras foram preferencialmente obtidas nesta condição.

4.1.2 Espectroscopia Vibracional da Região do Infravermelho

Os compostos obtidos em diferentes condições de sínteses foram submetidos a análise no Infravermelho. Nos espectros vibracionais dos compostos obtidos (**Figura 10**, **Figura 11** e **Figura 12**) em geral, é possível observar uma banda larga em torno de 3500 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H correspondente aos grupos hidroxilas que constituem a estrutura lamelar, assim como os ânions OH^- e as águas intercaladas e/ou adsorvidas. A banda observada em torno de 1630 cm^{-1} referente à deformação angular da água indica a existência de água na região interlamelar (SAITO, 2015).

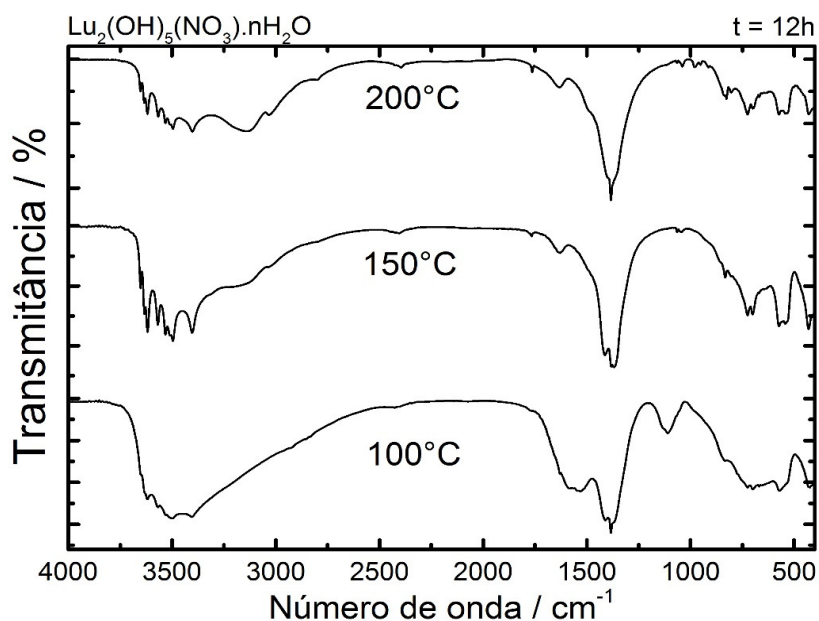


Figura 10 - Espectro de transmitância na região do infravermelho para as amostras de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtidas com pH ajustado em 9, tratadas a 100, 150 e 200°C por 12h pelo método hidrotérmico.

Fonte: obra da autora

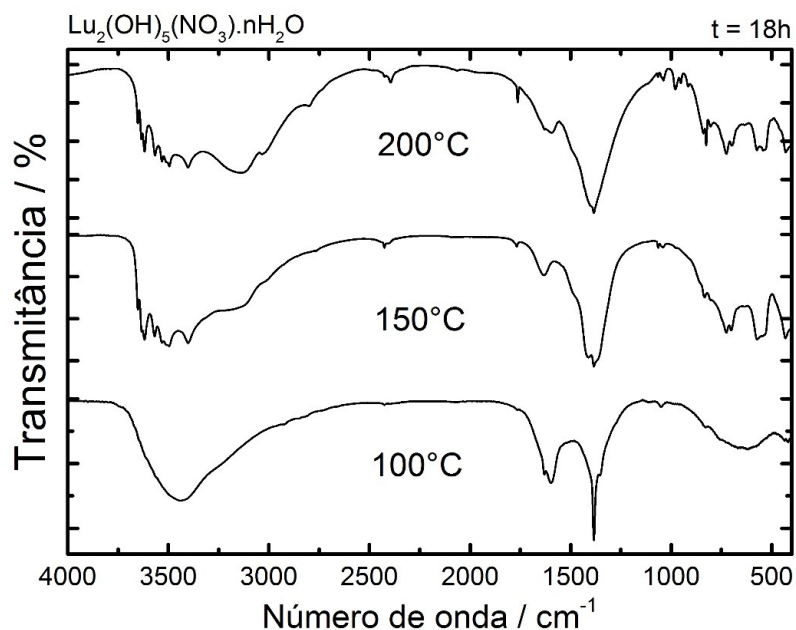


Figura 11 - Espectro de transmitância na região do infravermelho para as amostras de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtidas com pH ajustado em 9, tratadas a 100, 150 e 200°C por 18h pelo método hidrotérmico.
Fonte: obra da autora

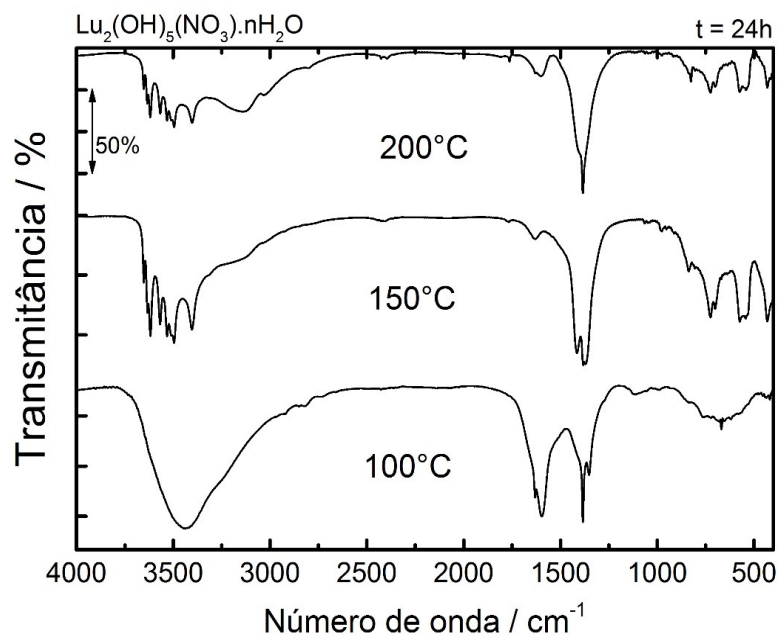


Figura 12 - Espectro de transmitância na região do infravermelho para as amostras de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtidas com pH ajustado em 9, tratadas a 100, 150 e 200°C por 24h pelo método hidrotérmico.
Fonte: obra da autora

Ao comparar as duas bandas citadas anteriormente, estiramento O-H (3450 cm^{-1}) e a deformação angular da água (1630 cm^{-1}) com o aumento da temperatura é possível observar que ocorre perda de água na estrutura, fato verificado pela melhor definição dessas bandas.

Os espectros exibem bandas em torno de 1405 cm^{-1} e em torno de 700 cm^{-1} , essas bandas são atribuídas à deformação e ao estiramento O-N-O, respectivamente (NAKAMOTO, 1997; FROST et al., 2008). O estiramento observado em torno de 700 cm^{-1} 721 cm^{-1} , referente ao nitrato dentro no plano e a deformação que ocorre em torno de 830 cm^{-1} é referente ao nitrato fora do plano. A banda referente à deformação (1405 cm^{-1}) é característica de nitrato não coordenado (McINTRYE et al., 2008a).

Comparando os espectros vibracionais de compostos obtidos em uma síntese de 12 horas (**Figura 10**) com os espectros obtidos em síntese de 18 horas e 24 horas (**Figura 11** e **Figura 12**) é possível observar um afinamento nas bandas referentes ao estiramento O-N-O, sendo a banda mais fina observada no espectro obtido pela síntese de 24 horas a 200°C , essa melhor definição do nitrato é causada pela saída de água da região interlamelar.

Todos os espectros exibem ainda, bandas em torno de 540 e 430 cm^{-1} referentes ao estiramento das ligações O-M, referentes a ligação Lu-O.

As principais bandas e suas respectivas atribuições encontram-se na **Tabela 4** e **Tabela 5**.

Tabela 4 - Atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais IV dos compostos obtidos pela síntese hidrotérmica por 12 horas em diferentes temperaturas.

Atribuição das Bandas	Número de onda/ cm^{-1}		
	12h		
	100 °C	150 °C	200 °C
$\nu(\text{M-O})$	424	431	430
$\rho_w(\text{H}_2\text{O})$	570	542 570	542 573
$\delta_d(\text{NO}_3^-)$	699 725	700 724	699 724
$\pi_d(\text{NO}_3^-)$	831	833	826
$\delta(\text{MOH})$	1109	1044	1038
$\nu_d(\text{NO}_3^-)$	1384	1368	1383
$\delta(\text{HOH})$	1532 1630	1629	1630

Fonte: obra da autora.

Tabela 5 - Atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais IV dos compostos obtidos pela síntese hidrotérmica por 18 e 24 horas em diferentes temperaturas.

Atribuição das Bandas	Número de onda/ cm^{-1}					
	18h			24h		
	100 °C	150 °C	200 °C	100 °C	150 °C	200 °C
$\nu(\text{M-O})$	418	432	430	418	431	431
$\rho_w(\text{H}_2\text{O})$	-	544	542	-	542	541
$\delta_d(\text{NO}_3^-)$	-	572	573	-	573	573
$\delta_d(\text{NO}_3^-)$	-	700	698	699	700	700
$\pi_d(\text{NO}_3^-)$	-	725	725	-	725	725
$\pi_d(\text{NO}_3^-)$	829	833	826	837	837	826
$\delta(\text{MOH})$	1051	1039	979	1115	976	-
$\nu_d(\text{NO}_3^-)$	1384	1384	1384	135	1370	1384
$\delta(\text{HOH})$	1597	1631	4595	1384	1384	1384
	1630		1630	1596	1630	1601
				1630		

Fonte: obra da autora.

A comparação entre as diferentes condições de síntese mostra que com o aumento da temperatura há uma diminuição na quantidade de água presente na estrutura, diminuindo dessa maneira a quantidade de hidroxilas e fazendo com que haja a intercalação de íons nitrato na estrutura. Dessa maneira conclui-se que temperaturas mais altas favorecem a formação da estrutura do hidróxinitrato desejado.

4.2 Hidróxido lamelar de terra rara (LHR)

4.2.1 Difração de raios X (DRX)

Ao comparar o difratograma do composto lamelar puro com a ficha cristalográfica referente ao composto $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS – PDF #27-1141), como já observado anteriormente na **Figura 13**, é possível observar que o composto obtido é um hidróxido lamelar de estrutura semelhante, sendo dessa forma o composto lamelar $\text{Ln}_2(\text{OH})_{(5+x)}(\text{NO}_3)_{(1-x)} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

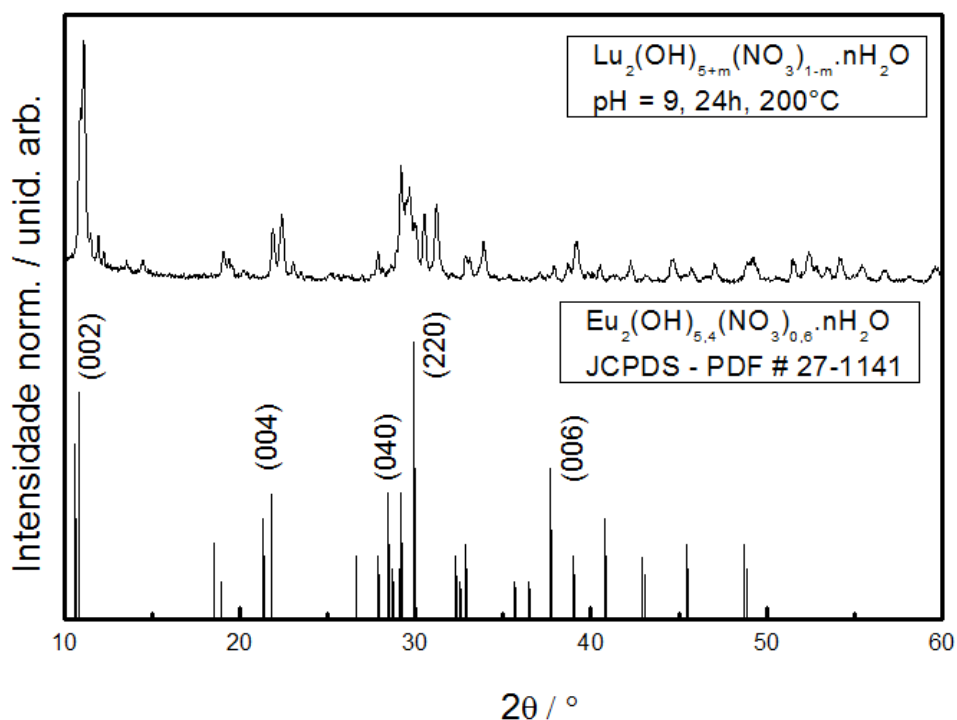


Figura 13 - Difratoograma de raios X do composto lamelar puro e ficha cristalográfica JCPDS – DF#42-695
Fonte: obra da autora

Comparando todos os difratogramas obtidos, para o hidróxido lamelar puro e dopado com európio, **Figura 14**, é possível verificar que as intensidades e larguras das reflexões dos compostos puro e nominalmente dopados mostram que essas matrizes lamelares apresentam boa cristalinidade.

Em geral, os compostos lamelares, apresentam picos basais (00/) que são relacionados ao empilhamento das lamelas.

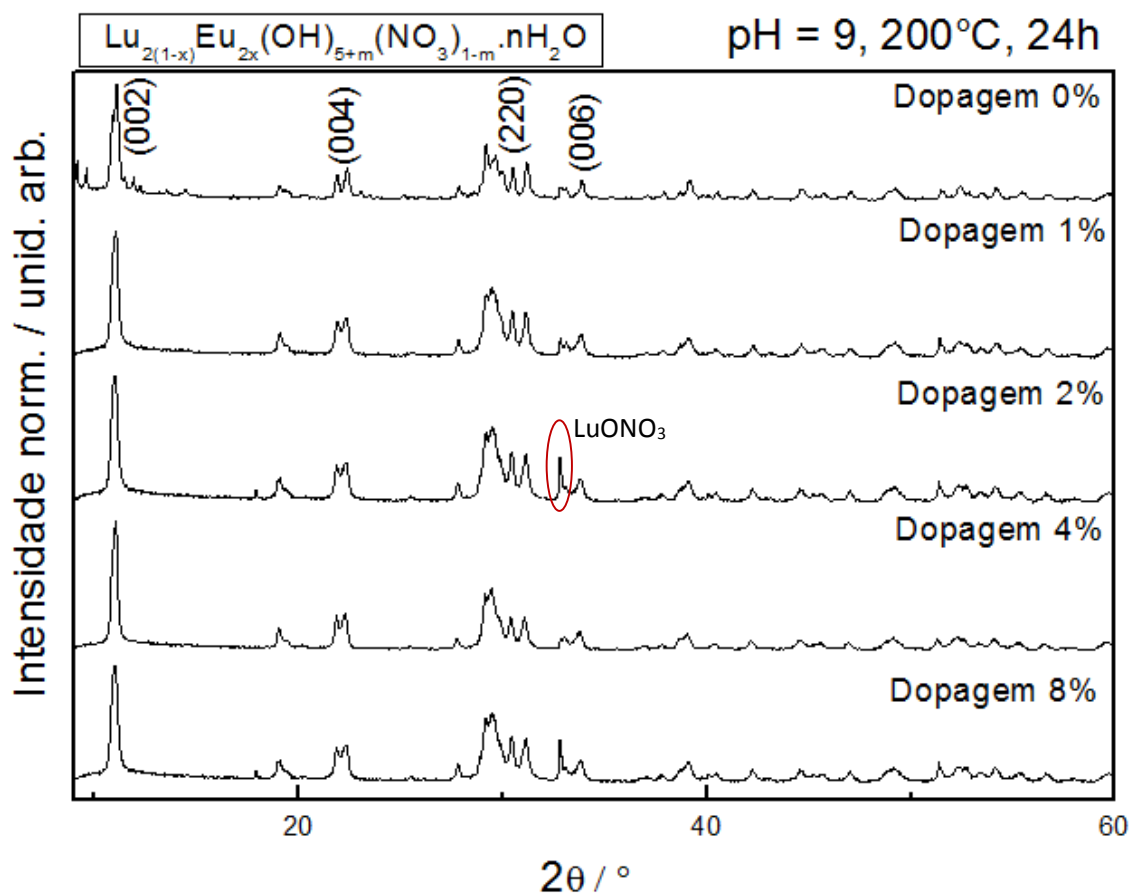


Figura 14 - Difratoograma de raios X dos compostos lamelares puro e nominalmente dopados com Eu^{3+} .

Fonte: obra da autora

É possível observar que no difratograma encontrado do hidróxido lamelar dopado em 2% há um pico de difração mais acentuado em 2θ igual a 33, esse pico é referente à fase espúria oxinitrato de lutécio, LuONO_3 , fase que não está presente significativamente quando analisado os demais difratogramas. A fase espúria, referente ao hidróxido de lutécio não foi verificada.

McIntyre et al.(2008) sugere que a formação de oxinitrato e hidróxido de lantânídeos só deva ocorrer para o Gd^{3+} , que representa o limite de tamanho do cátion para a formação do composto $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Liang et al. (2014) mostram que todas as difrações observadas podem ser atribuídas exclusivamente aos compostos lamelares,

no entanto, serão indicadas a presença de fases espúrias nas difrações por estas já terem sido relatadas por outros autores.

A partir dos difratogramas obtidos foram calculados os valores da distância interplanares (d_{hkl}) e largura a meia-altura (FWHM) para a difração 002. Como pode ser observado na **Figura 15** FWHM apresenta uma variação com aparente correlação à porcentagem de dopante. Maiores valores de *FWHM* podem indicar diminuição do tamanho do cristalito responsável pela difração dos raios X, já que parte significativa dos dopantes pode concentrar-se na superfície de partículas e fronteiras entre cristalitos, já que são regiões em que potencial químico deve ter valor superior àquele verificado no volume (interior) destas estruturas. Uma vez que os dopantes se concentrem na superfície de partículas e fronteira de cristalitos, estes podem inibir seu crescimento, resultando num alargamento das difrações (McINTYRE et al.,2008).

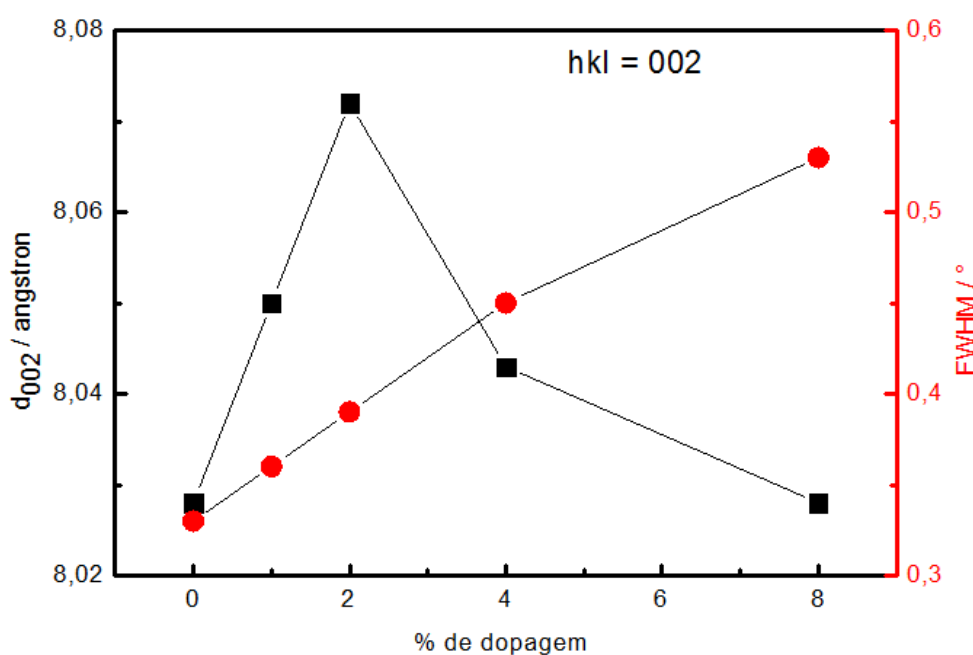


Figura 15 - Distância interplanar e largura a meia-altura para hkl 002 do hidróxido lamelar obtido em diferentes porcentagens de dopante.

Fonte: obra da autora

Considerando os demais hkl, nenhuma relação significativa pôde ser identificada, conforme observado através da **Figura 16**. A única variação significativa de d_{hkl} deveu-se a difração (006) para o composto contendo 8,0 at.% de Eu^{3+} . A expansão de deste parâmetro é esperada por conta do maior raio iônico de Eu^{3+} (1,066 Å) frente ao Lu^{3+} (0,977 Å).² Quanto a $FWHM$ nota-se uma tendência de expansão dos valores obtidos, exceto para (004) e (006), no qual $FWHM$ apresenta variação na correlação aparente com a concentração de dopante.

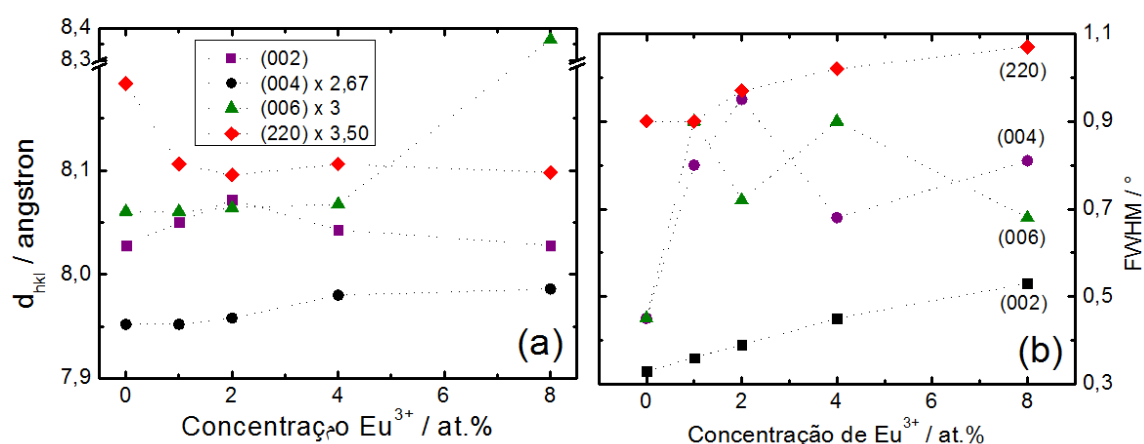


Figura 16 - Distância interplanar e FWHM para os demais hkl de acordo com a porcentagem do dopante presente no hidróxido lamelar obtido.

Fonte: obra da autora

4.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)

Os compostos obtidos através da síntese hidrotérmica realizada por 24 horas a 200°C, com diferentes dopagens foram submetidos a análise de infravermelho. Os espectros obtidos, representados na **Figura 17**, são semelhantes, apresentando bandas em torno de 3500 cm^{-1} atribuídas ao estiramento da ligação O-H, que correspondem aos grupos hidroxilas que constituem a estrutura lamelar, assim como ânions OH^- e as águas intercaladas e/ou adsorvidas. A banda observada em torno de 1630 cm^{-1} referente a deformação angular da água indica a existência de água na região interlamelar.

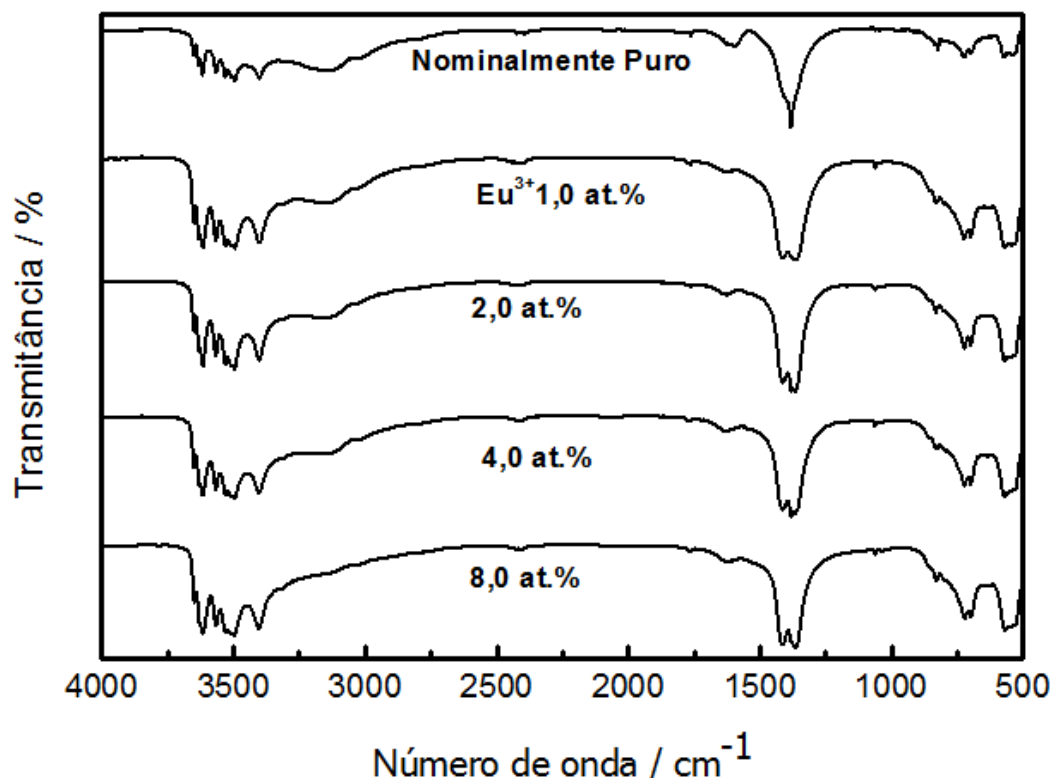


Figura 17 - Espectro Vibracional na Região do IV para os hidróxidos lamelares puros e nominalmente dopados.
Fonte: obra da autora

Os espectros exibem bandas em torno de 1384 cm^{-1} e em torno de 720 cm^{-1} , essas bandas são atribuídas à deformação e ao estiramento O-N-O, respectivamente (NAKAMOTO, 1997; FROST et al., 2008). O estiramento observado em torno de 721 cm^{-1} , referente ao nitrato dentro no plano e a deformação que ocorre em torno de 830 cm^{-1} é referente ao nitrato fora do plano. A banda referente à deformação (1405 cm^{-1}) é característica de nitrato não coordenado (McINTRYE et al., 2008).

As bandas típicas da ligação M-OH são muito pequenas e quase não aparecem nos espectros vibracionais obtidos.

Todos os espectros exibem ainda, bandas em torno de 430 cm^{-1} referentes ao estiramento das ligações O-M, referentes a ligação Lu-O, como é possível verificar na Tabela 6.

Tabela 6 - Atribuição das principais bandas dos espectros vibracionais IV dos compostos obtidos com diferentes dopagens obtidos pela síntese hidrotérmica.

Atribuição das Bandas	Número de onda/ cm^{-1}				
	0	1%	2%	4%	8%
$\nu(\text{M-O})$	431	430	430	431	431
$\rho_w(\text{H}_2\text{O})$	540	542	541	540	541
	573	573	573	573	573
$\delta_d(\text{NO}_3^-)$	700	700	700	700	700
	725	725	725	725	725
$\pi_d(\text{NO}_3^-)$	826	826	826	826	826
$\delta(\text{MOH})$	-	1062	1063	1070	1053
$\nu_d(\text{NO}_3^-)$	1380	1384	1383	1384	1384
$\delta(\text{HOH})$	1601	1600	1601	1601	1601

Fonte: Obra da autora

A semelhança observada entre os espectros indica que há a síntese foi consistente, e foi possível verificar a presença de todas as bandas já esperadas para uma estrutura lamelar.

4.2.3 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

Do mesmo modo, nos espectros de Raman, **Figura 18**, dos hidróxidos lamelares obtidos, é possível observar a presença de bandas característica do hidróxinitrato obtido, como a deformação do íon nitrato que ocorre em torno de 830 cm^{-1} referente ao nitrato fora do plano, a deformação angular da água em torno de 1630 cm^{-1} indicando a existência de água na região interlamelar e também as bandas típicas da ligação M-OH,

em torno de 1060 cm^{-1} (NAKAMOTO, 1997). As principais bandas e suas atribuições encontram-se na **Tabela 7**.

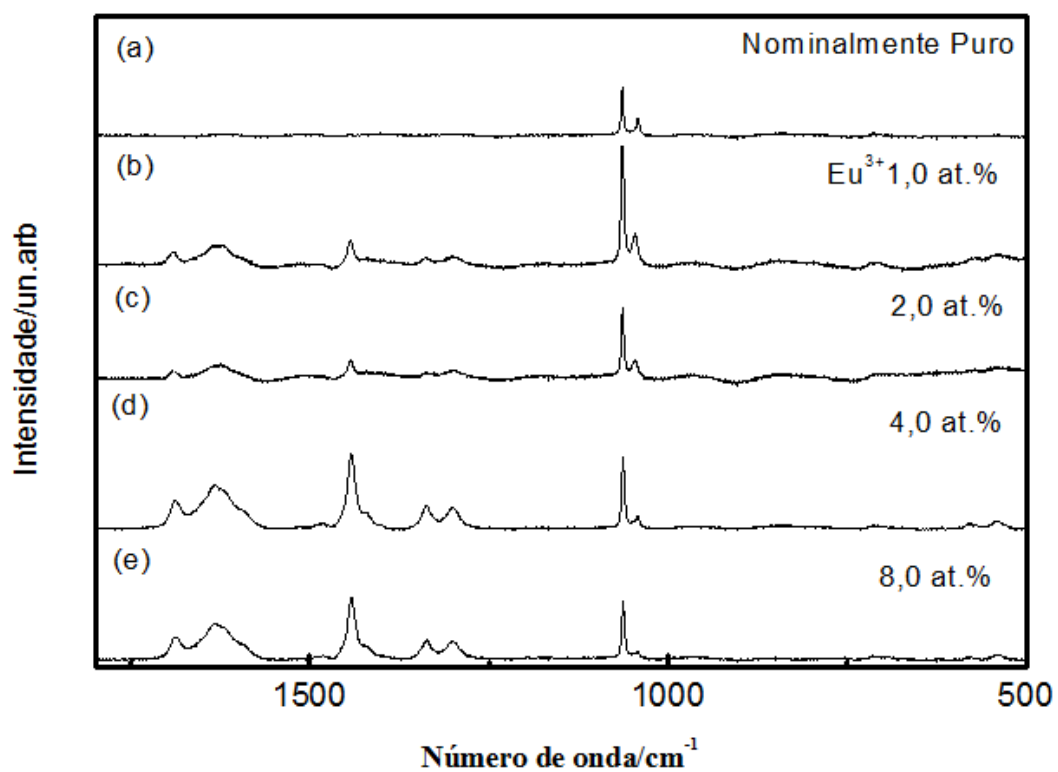


Figura 18 - Espectro Raman dos hidróxidos lamelares obtidos, nominalmente puro e em diferentes porcentagens de dopagem.
Fonte: obra da autora

Tabela 7 - Atribuição das bandas nos espectros vibracionais Raman dos hidróxinitratos de lutécio puro e dopados com Eu^{3+} .

Atribuição das Bandas	Número de onda/ cm^{-1}				
	0	1%	2%	4%	8%
$\rho_w(\text{H}_2\text{O})$	541	542	-	542	541
$\pi_d(\text{NO}_3^-)$	826	826	826	826	826
$\delta(\text{MOH})$	1042	1042	1046	1042	1043
	1063	1062	1064	1062	1062
$\nu_d(\text{NO}_3^-)$	-	1297		1298	1336
		1333	1302	1338	1299
		1443	1444	1443	1443
		1636	1633	1631	1631
$\delta(\text{HOH})$	-	1689	1690	1687	1685

Fonte: Obra da autora

Nos espectros Raman as bandas referentes à deformação M-OH estão mais evidentes que no espectro vibracional Infravermelho, evidenciando a interação entre os grupos OH e o íon Lutécio, Lu^{3+} e Európio, Eu^{3+} , ou seja, interação com a matriz.

No espectro Raman obtido para o hidroxinitrato de lutécio nominalmente não foi possível observar bandas características à deformação do íon nitrato que ocorre em torno de 830 cm^{-1} e à deformação angular da água em torno de 1630 cm^{-1} , devido à baixa intensidade. Observa-se ainda, com intensidade relativamente baixa, a flexão fora do plano referente as moléculas de água, $\rho_w(\text{H}_2\text{O})$, em torno de 570 cm^{-1} . Esses resultados descritos, corroboram com as informações descritas anteriormente.

4.2.4 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS por reflectância difusa (RD)

As medidas de reflectância difusa foram realizadas em espectrofotômetro CARY, modelo 500 Scan, UV-VIS-NIR, da VARIAN, com acessório HARRICK para reflectância difusa. Os espectros foram obtidos na região do espectro eletromagnético entre 200 nm e 800 nm.

O espectro de reflectância difusa foi obtido para todos os precursores sintetizado. Com os dados obtidos foi utilizada a aproximação de Kubelka-Munk (K-M Theory) (CLARK, R. 1984).

Equação 1 : Kubelka-Munk

$$f(r_{\infty}) = \frac{(1 - r_{\infty})^2}{2r_{\infty}} = \frac{K}{S},$$

onde r_{∞} é a reflectância difusa, K é o coeficiente de absorção e S é o coeficiente de espalhamento. Quando o gráfico da *Reflectância Difusa X Comprimento de onda* é obtido é possível observar a diferença de absorção de luz pelas amostras, já no gráfico de $K/S \times energia$ é possível verificar onde ocorrem as transmissões, sendo possível identifica-las e também caracterizá-las como descrito e representado pela **Figura 19** e **Figura 20**.

Os espectros de reflectância difusa para as amostras nominalmente pura e dopadas com Eu^{3+} estão representadas na **Figura 19**. Podem ser observadas absorções referentes a matriz, com banda centrada em torno de 300 nm e uma série de linhas associadas as absorções do íon Eu^{3+} nos compostos dopados. A natureza da absorção da matriz deve estar associada a transições do tipo $\text{BV} \rightarrow \text{BC}$, enquanto que para as linhas localizadas no Eu^{3+} são intraconfiguracionais $4f^6 \rightarrow 4f^6$. Estas absorções são melhor visualizadas no espectro de absorção como mostrado na **Figura 20**, além de aparentemente poderem ser observadas a transição de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow$

Eu^{3+} na região de 3,52 eV (352 nm). Somada a falta de dados consistentes sobre esta transição nos compostos $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot \text{Mh}_2\text{O}:\text{Eu}^{3+}$, tem-se ainda a presença de forte espalhamento de luz nesta região espectral, como pode ser observado na ampliação da **Figura 20**. As atribuições das principais absorções observadas numeradas de (i) a (iv) e estão presentes na **Tabela 8**.

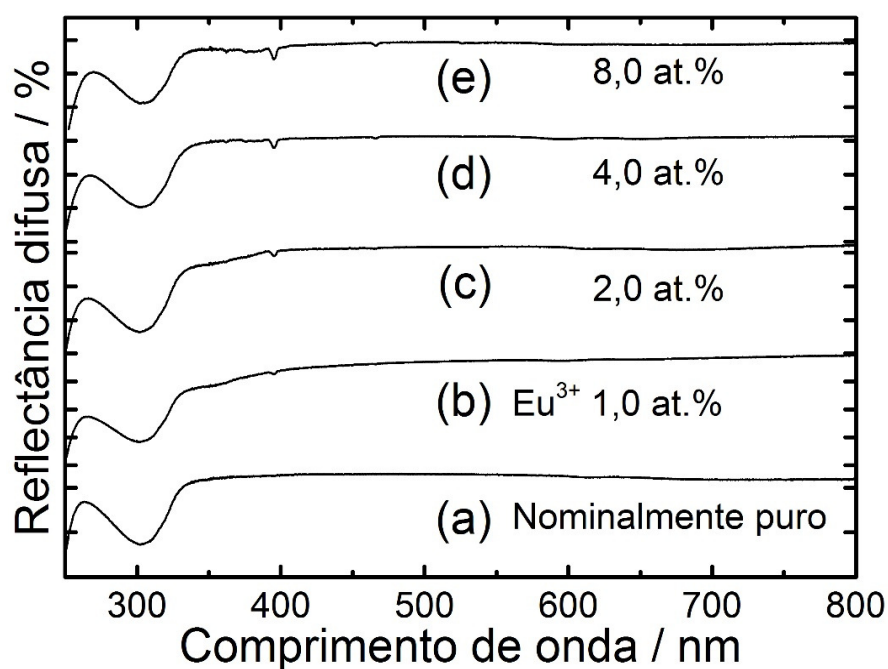


Figura 19 - Espectros de reflectância difusa dos compostos $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ (a) nominalmente puro e dopados com Eu^{3+} em (b) 1,0 at.%; (c) 2,0 at.%; (d) 4,0 at.% e (e) 8,0 at.%.
Fonte: obra da autora

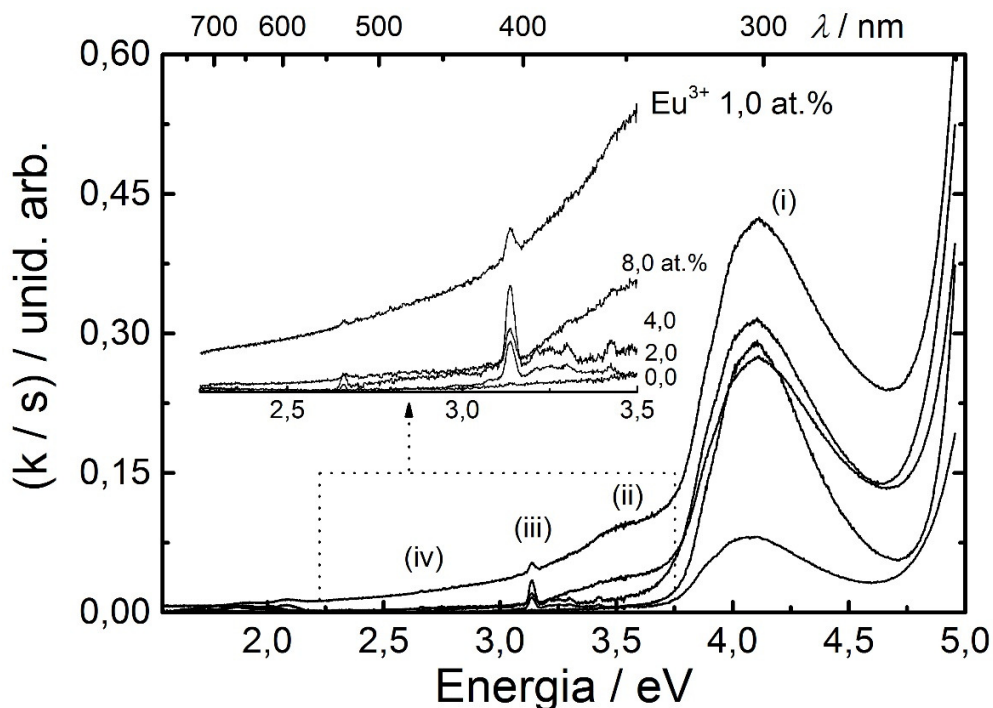


Figura 20 - Espectros de absorção obtidos a partir dos espectros de reflectância difusa dos compostos $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ nominalmente puro e dopados com Eu^{3+} .

Fonte: obra da autora

Tabela 8 - Atribuição das principais transições eletrônicas presentes nos espectros de absorção das amostras de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{O}$ nominalmente pura e dopadas com Eu^{3+} .

Linha / Banda	Atribuição	Posição (Baricentro) / (nm/eV)
(i)	BV $\rightarrow$ BC	302 / 4,10
(ii)	LMCT ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$)	352 / 3,52
	${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{H}_4 + {}^5\text{G}_{2-6}$	362 / 3,42
(iii)	${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{G}_{2-6} + {}^5\text{L}_6$	396 / 3,13
(iv)	${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{D}_2$	466 / 2,66

Fonte: obra da autora

Com os dados obtidos pela reflectância difusa com uma regressão linear é possível identificar o valor de *bandgap*. No entanto, os espectros de absorção obtidos não foram utilizados para se determinar o *bandgap* óptico das amostras pela indeterminação do tipo de transição (direta ou indireta) nos compostos lamelares de lantanídeos. Cálculos foram realizados, porém valores obtidos possuíam divergência

muito alta e com a falta de dados na literatura optou-se por não utilizar tais dados obtidos.

4.2.5 Espectros de Fotoluminescência

Os compostos foram dopados com Eu^{3+} , assim como descrito na literatura, devido ao fato de que seu espectro de emissão fornece importantes informações sobre simetria, ambiente químico e interações presentes no material. O diagrama de níveis de energia do íon európio está representado na **Figura 21**.

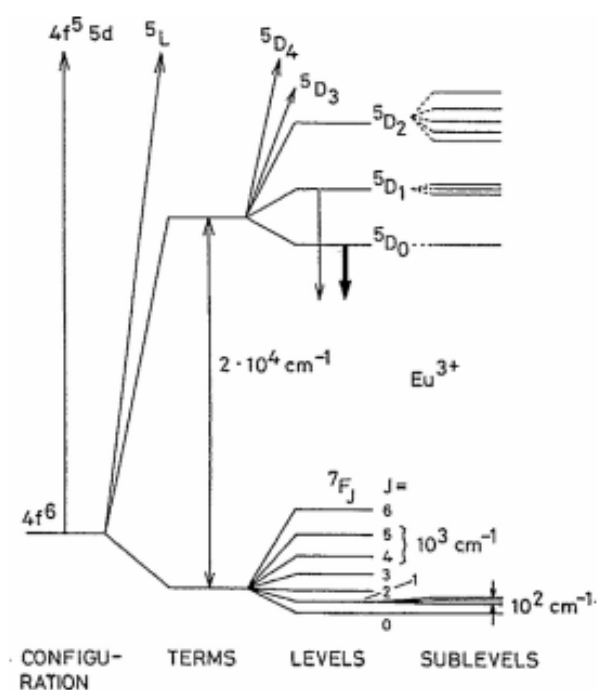


Figura 21 - Diagrama parcial de energia do Eu^{3+} ($4f^6$) mostrando os termos, níveis e subníveis.
Fonte: BINNEMANS, K., 2015

É possível verificar que as transições são provenientes do nível $5D_0$ que decaem radiativamente para o termo fundamental $7F_J$. Cada transição pode apresentar $2J+1$ componentes quando desdobrada em campo cristalino.

Cada transição pode apresentar até $2J+1$ componentes quando desdobrada em campo cristalino. As propriedades das transições fornecem características particulares (BLASSE, 1994).

$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$: Transição de baixa intensidade. Por apresentar $\Delta J = 0$, ou seja, tanto o nível inicial como o final apresentam $J = 0$, o número máximo é de 1 desdobramento. Em adição, a transição é permitida por dipolo elétrico, deste modo, cada transição observada no espectro descreve a presença de um sítio de simetria sem centro de inversão.

$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$: Intensidade varia de média a alta. Por apresentar $\Delta J = 1$ é permitida por dipolo magnético, portanto independe da simetria ocupada pelo íon Eu^{3+} , apresenta no máximo 3 componentes. Por estas características é descrita como padrão de emissão do íon Eu^{3+} .

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$: Intensidade varia de alta a média. Apresenta $\Delta J = 2$ e depende da simetria do ambiente químico, se desdobra em no máximo 5 componentes e quanto menor a simetria maior o numero de desdobramentos. Transições que apresentam $\Delta J = 2$ são descritas como hipersensíveis, por apresentarem variações de intensidade e de número de linhas em relação ao ambiente químico que ocupam.

$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$: Intensidade média. Quanto maior a simetria maior sua intensidade, que pode ser influenciada pela formação de dímeros, trímeros ou polímeros. Com estas propriedades podemos observar a grande influência gerada no ambiente químico no espectro de emissão do íon Eu^{3+} e a razão pela qual este íon é utilizada para caracterizar os mais diversos materiais.

Na **Figura 22** são mostrados os espectros de excitação das amostras da matriz $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dopados em Eu^{3+} obtidos monitorando a transição hipersensível do íon Eu^{3+} , $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. É possível observar a presença das transições intraconfiguracionais dos íons Lu^{3+} e as transições intraconfiguracionais 4F_6 dos íons Eu^{3+} .

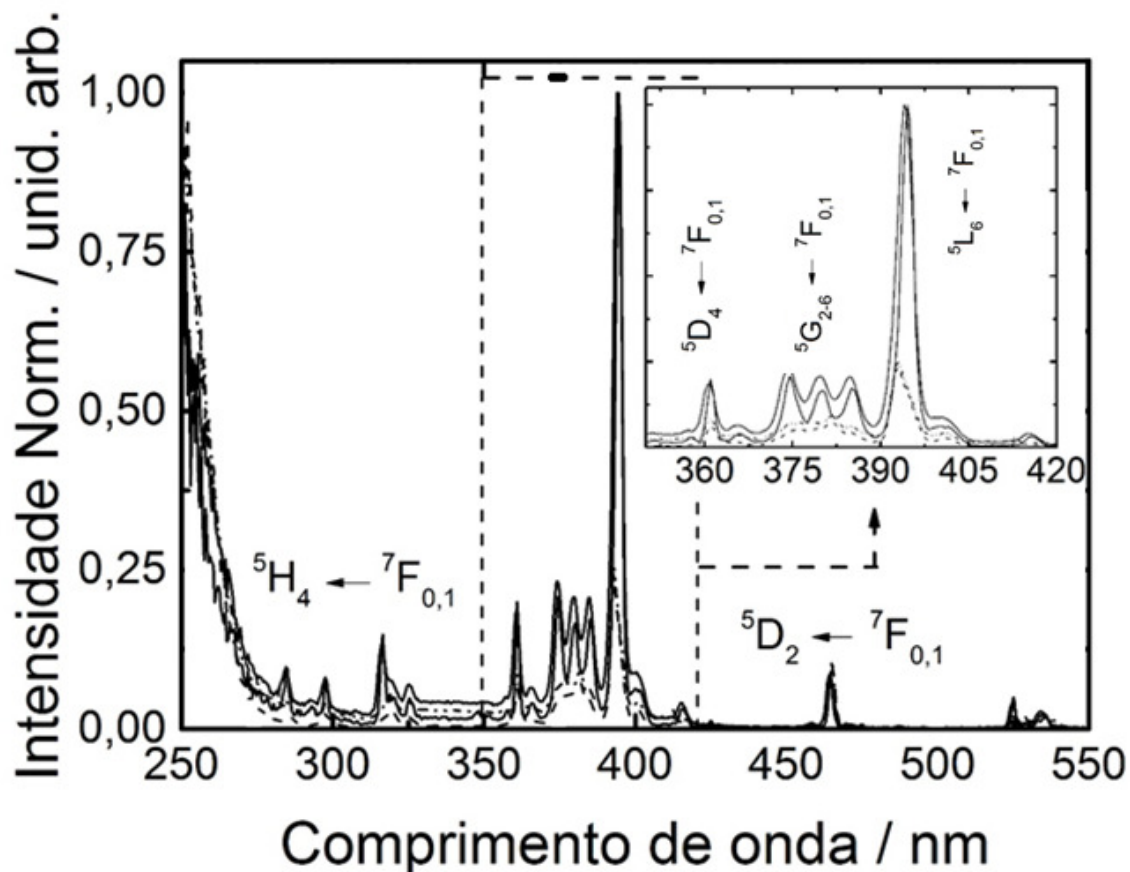
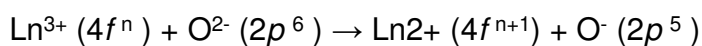


Figura 22 - Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 619,0$ nm, 298 K) $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} 1,0 at.%; 2,0 at.%; 4,0 at.% e 8,0 at.%.
Fonte: obra da autora

A transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, cuja banda não está tão evidente na **Figura 22** ocorre em torno de 260 nm. Os mecanismos envolvidos em processos de transferência de carga não são simples, mas de modo geral podem ser representados por um processo de oxirredução, no qual um íon óxido em um sólido ($2p^m$) cede um elétron a um íon lantanídeo ($4f^n$), reduzindo-o por tempos muito curtos.



Com a redução do íon Ln^{3+} para Ln^{2+} , há o aumento do raio iônico. Dessa forma, quanto menor o sítio ocupado pelo íon Ln^{3+} , maior será a energia necessária para que processos de transferência de carga (associados à redução do íon lantanídeo) possam ocorrer (OLIVEIRA, 2011).

Na **Figura 23** estão representados os espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 314, 394$ e 464 nm) das amostras do hidróxinitrato $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$. Em todos os espectros são observadas a transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ representada por (a) e as emissões características do íon Eu^{3+} referente as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, sendo $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 , sendo $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ representados por (i) e (ii) respectivamente. Todas as transições apresentam seus componentes definidos e a alta intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ pode indicar a ausência de um centro de simetria (BINNEMANS, 2015). As diferenças encontradas para os espectros obtidos em diferentes comprimentos de onda de excitação, são um indicativo de presença de diferentes sítios de európio ativo no composto lamelar obtido.

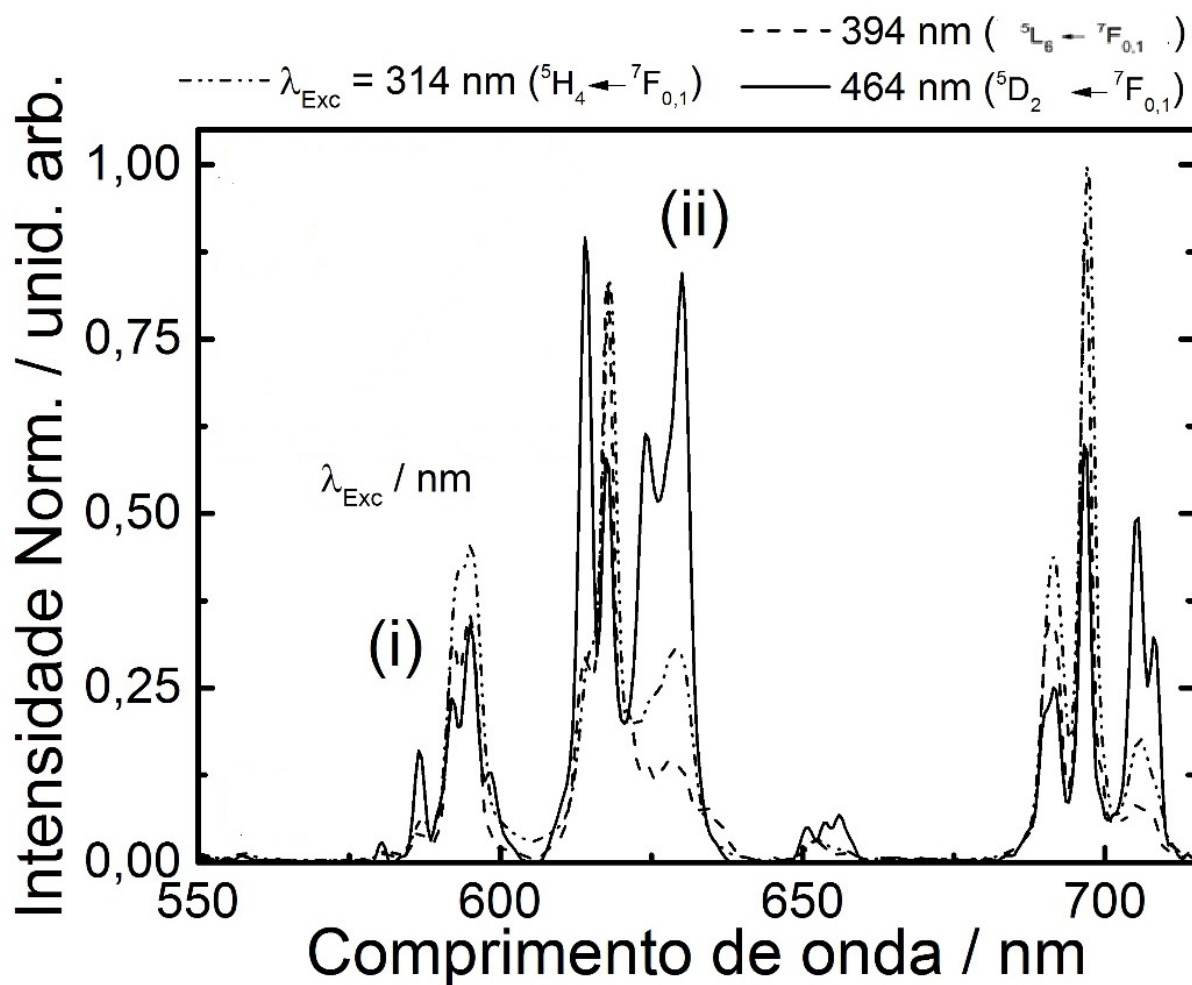


Figura 23 - Comparação dos Espectros de Emissão de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} 8,0 at.%; a) $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$; i) $(0 \rightarrow 1)$; ii) $(0 \rightarrow 2)$
Fonte: obra da autora

A **Figura 24** mostra o espectro de emissão do composto lamelar $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ de 575 a 605nm, onde é possível verificar todos os desdobramentos $2J+1$ das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, sendo $J = 0$ e 1.

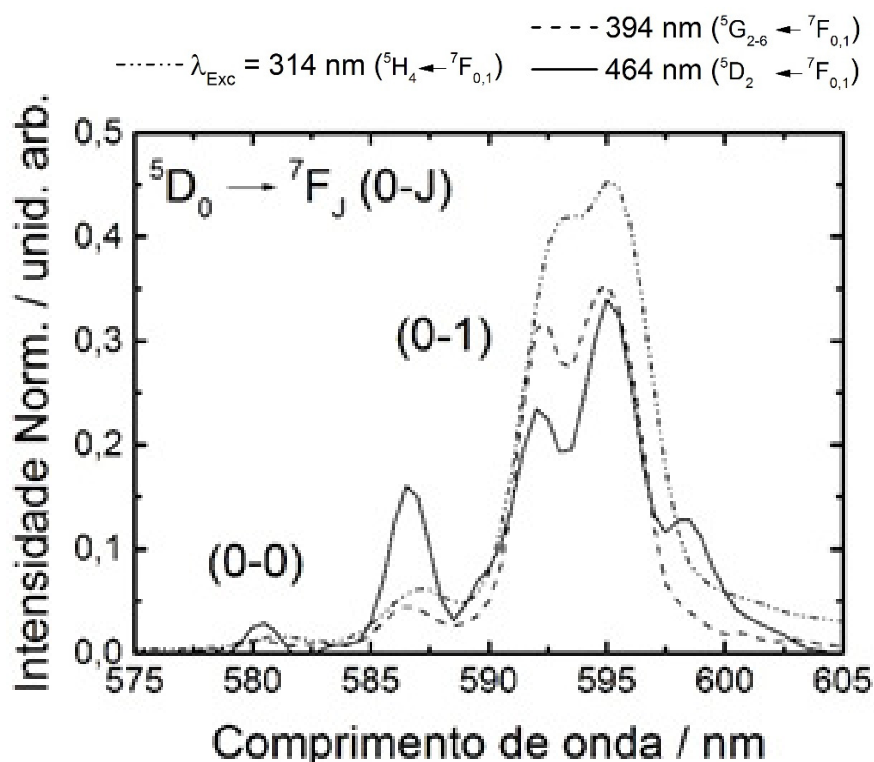


Figura 24 - Espectros de Emissão de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} em 8,0 at.%; Transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (0-0 e 0-1).
Fonte: obra da autora

Todas as transições onde $J=0$, que é relacionada a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, são proibidas. Para serem melhor observadas, se não houver centro de inversão, a regra é relaxada. Portanto a presença do componente observado é um indicativo de baixa simetria ou ausência de centro de inversão. A transição intraconfiguracional $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é uma transição permitida por dipolo magnético e é amplamente dependente do ambiente onde se encontra o íon Eu^{3+} . A presença de mais de três componentes para essa transição indica a presença de mais de um sítio não equivalente do íon Eu^{3+} (BINNEMANS, 2015).

A

Figura 25 mostra o espectro de emissão do composto lamelar $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ de 605 a 640nm, onde é possível verificar todos os desdobramentos $2J+1$ da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, sendo $J = 2$.

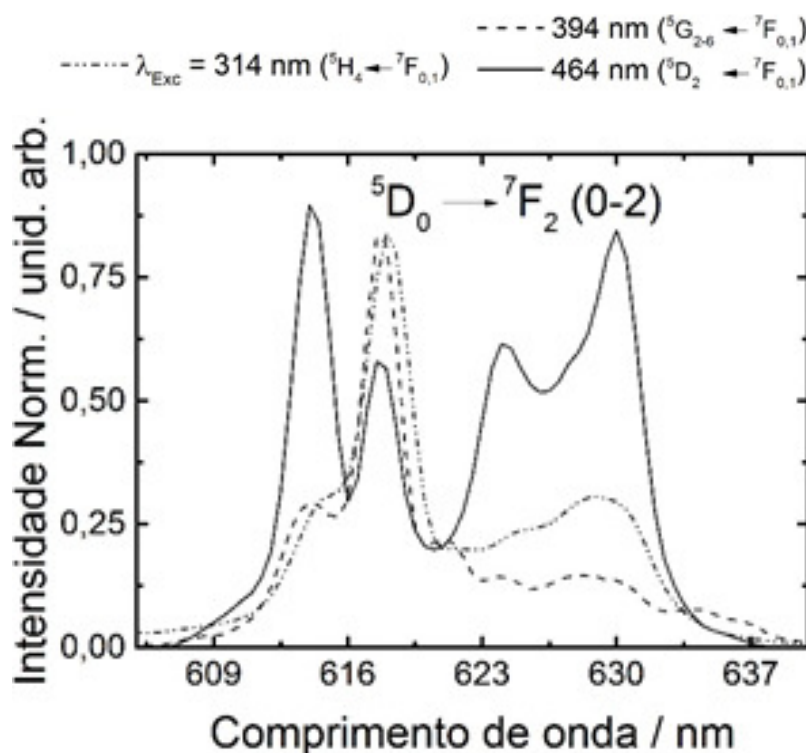


Figura 25 - Espectros de Emissão de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} em 8,0 at.%; Transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.
Fonte: obra da autora

A transição intraconfiguracional ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é chamada de hipersensível, uma vez que sua intensidade é influenciada pela simetria do local onde se encontra o íon Eu^{3+} e pela natureza dos ligantes (BINNEMANS, 2015). Essa transição obedece a regra de seleção onde $|\Delta S| = 0$, $|\Delta L| \leq 2$ e $|\Delta J| \leq 2$. Os componentes são mais bem definidos no espectro obtido com $\lambda_{\text{exc}} = 464\text{nm}$ referente a transição intraconfiguracional ${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_{0,1}$.

O espectro de emissão e excitação para o composto lamelar $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopado com Eu^{3+} obtido a 77K está representado na **Figura 26**.

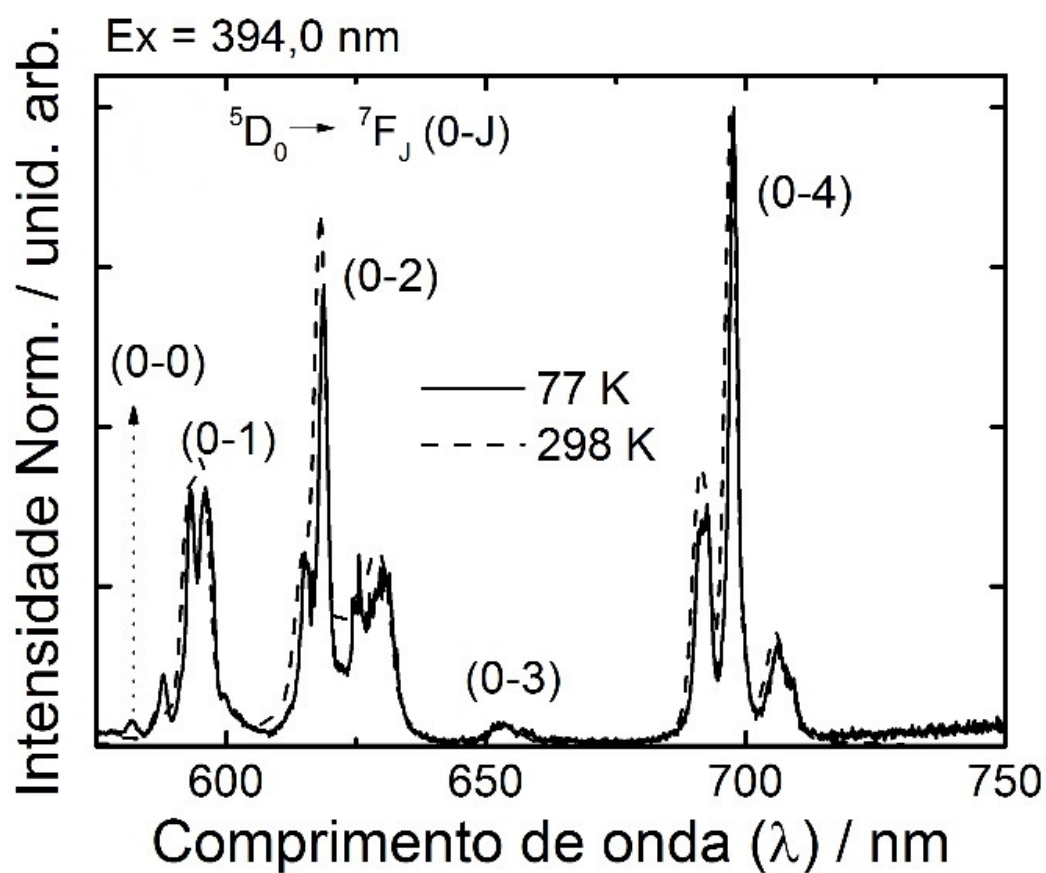


Figura 26 - Comparação dos Espectros de Emissão em 394nm de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} em 2,0 at.% realizado em baixa temperatura.

Fonte: obra da autora

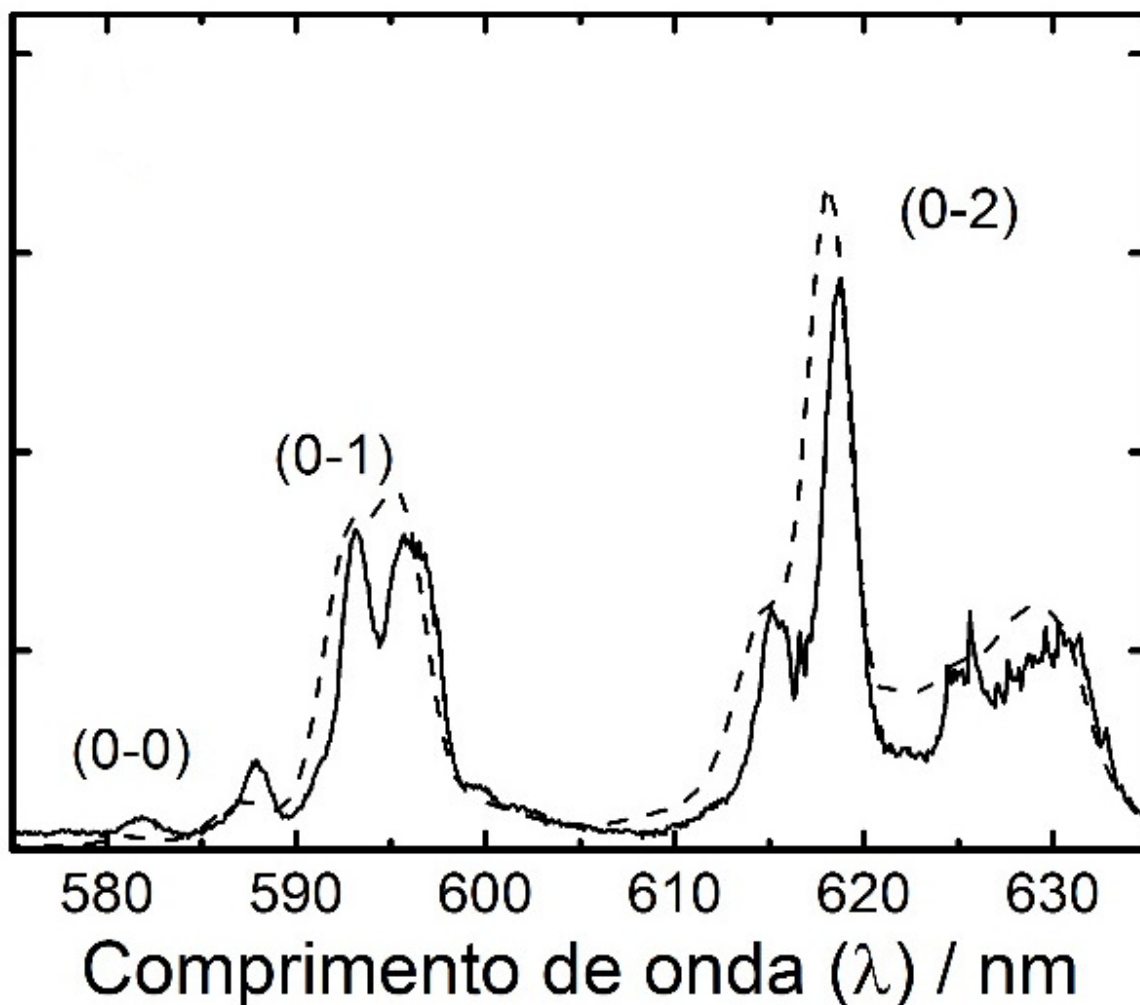


Figura 27 - Comparação dos Espectros de Emissão em 394nm de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} em 2,0 at.% realizado em baixa temperatura. 550 – 650 nm
Fonte: obra da autora

Analisando o espectro de emissão, representado pela **Figura 27**, é possível verificar a presença de vários componentes para a transição (0-2), que não são observados no espectro obtido a temperatura ambiente o que pode indicar a presença de vários sítios em uma mesma lamela.

A **Figura 28** mostra todos os espectros de emissão e de excitação obtidos para o composto lamelar $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopado com Eu^{3+} em diferentes porcentagens e é

possível verificar a semelhança entre os espectros obtidos, apenas o composto com dopagem de 1% possui a menor resolução quando comparados aos demais espectros de excitação obtidos.

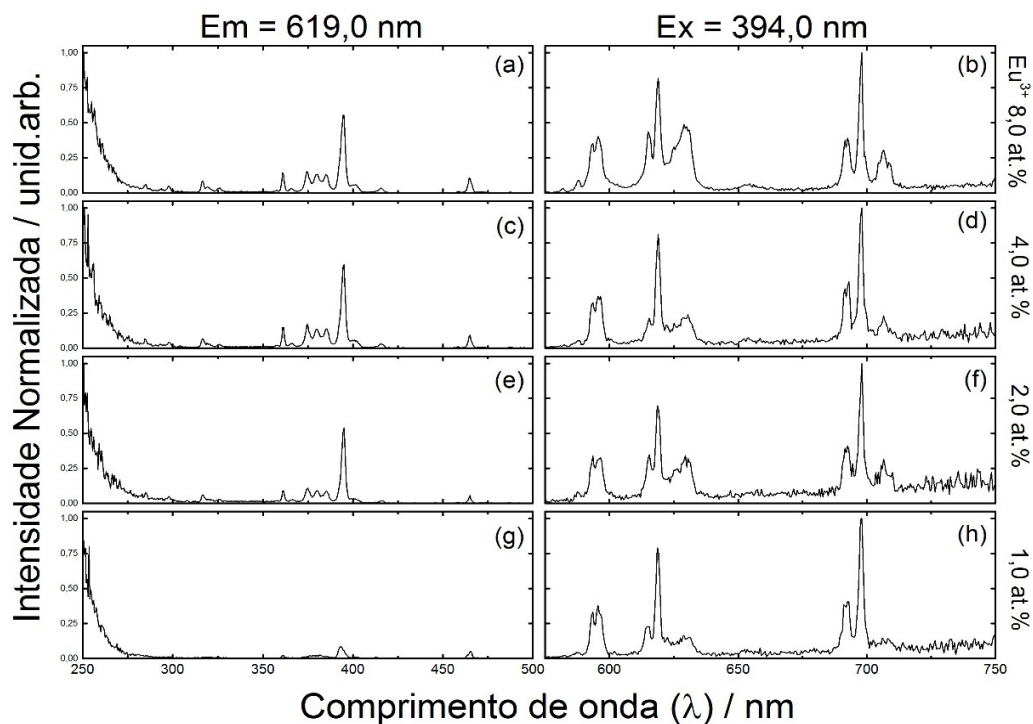


Figura 28- Comparação dos Espectros de Excitação (619nm) e Emissão (394nm) de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} em (a) e (b) 8,0 at.%; (c) e (d) 4,0 at.%; (e) e (f) 2,0 at.% e (g) e (h) 1,0 at.%.
Fonte: obra da autora

Na **Figura 29** estão representadas as diferentes intensidades dos componentes para transição (0-1) e (0-2), e na **Figura 30**, estão representados os valores de emissão integrados para comparação entre as diferentes porcentagens de dopagem com íon Eu^{3+} , que mostra o aumento da intensidade com o aumento da dopagem, exceto para 2%.

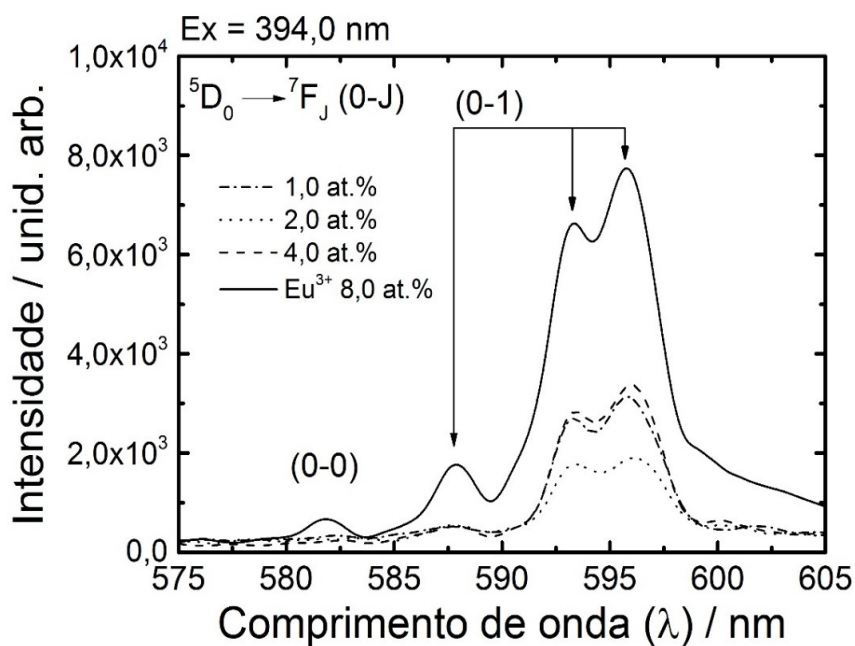


Figura 29 - Espectros de Emissão de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} 1,0 at.%; 2,0 at.%; 4,0 at.% e 8,0 at.% para transições (0-0) e (0-1)

Fonte: obra da autora

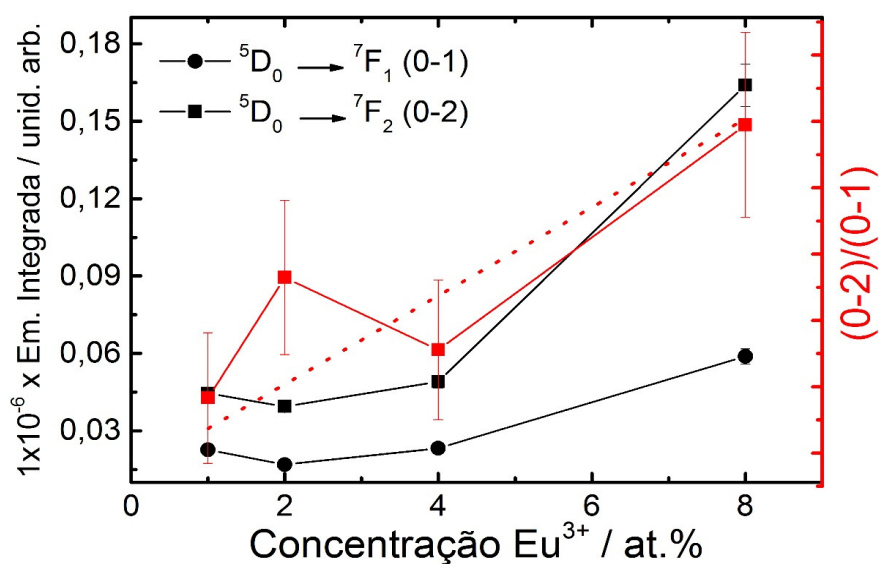


Figura 30. Espectros de emissão integrada e razão (0-2)/(0-1) para compostos de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} 1,0 at.%; 2,0 at.%; 4,0 at.% e 8,0 at.%.

Fonte: obra da autora

4.2.6 Espectroscopia de Luminescência com excitação de raios X (XEOL).

As propriedades de cintilação de um material são avaliadas a partir de seu espectro de luminescência via excitação de raios X. Para o composto lamelar, não é esperado que esses espectros sejam bem definidos, uma vez que os óxidos são materiais luminescentes de alta aplicação, e nesse caso, o composto lamelar é o precursor do óxido com características de material luminescente. Como pode ser observado na **Figura 31**, a resolução do espectro é muito baixa, dificultando sua análise. Com o aumento da porcentagem de Eu^{3+} , é possível perceber que as transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ficam mais evidentes, sendo possível atribuir as regiões das transições para $J = 0, 1, 2$ e 4 , não sendo possível evidência componentes para a transição $J = 3$. Apesar de identificar algumas das transições intraconfiguracionais para os compostos com dopagem de 4 e 8 at.%, não é possível identificar quantos componentes estão presentes. A quantidade de hidroxilas presentes na estrutura é um dos fatores que podem influenciar no espectro devido as perdas por vibrações.

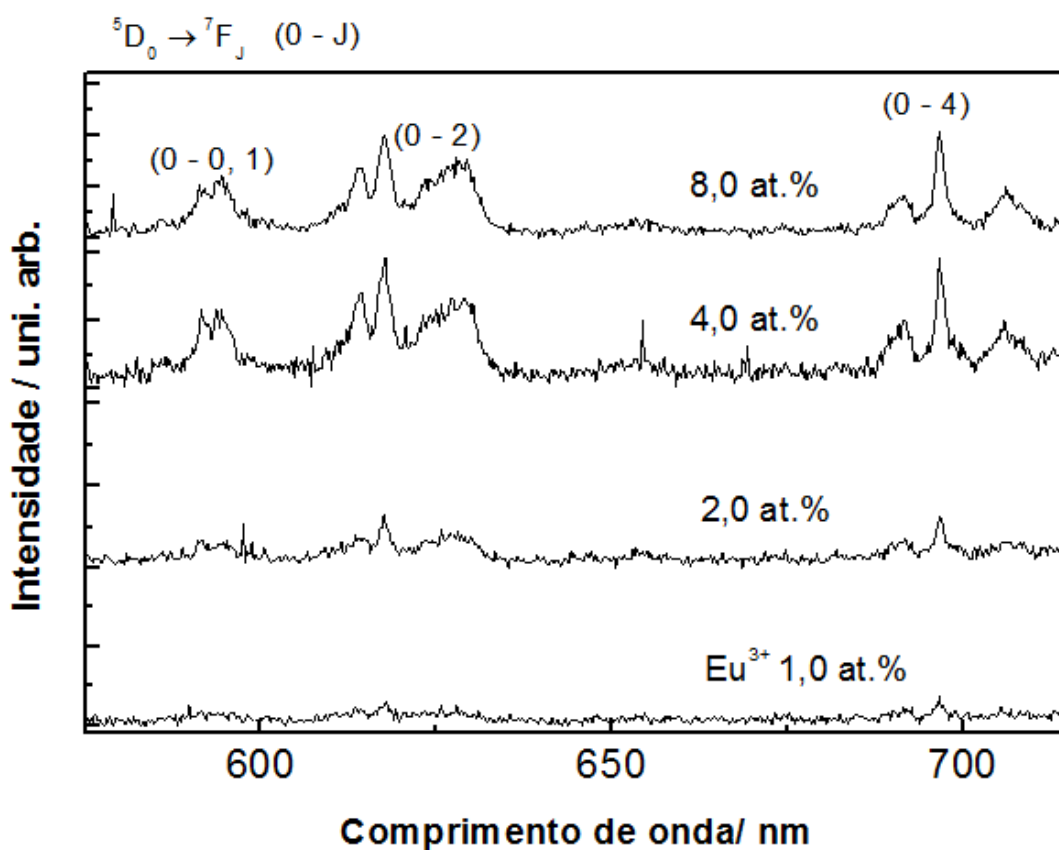


Figura 31- Espectros de Emissão excitado com raios X de $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopados com Eu^{3+} 1, 2, 4 e 8 at.%.
Fonte: obra da autora

4.2.7 Microscopia Eletrônica de varredura

De acordo com Zhang et. al. (2009), nanotubos podem ser formados via reações hidrotérmicas. As micrografias da matriz lamelar obtida para o composto nominalmente puro mostra a formação de cristais com formato de agulhas, como é possível observar na **Figura 32**.

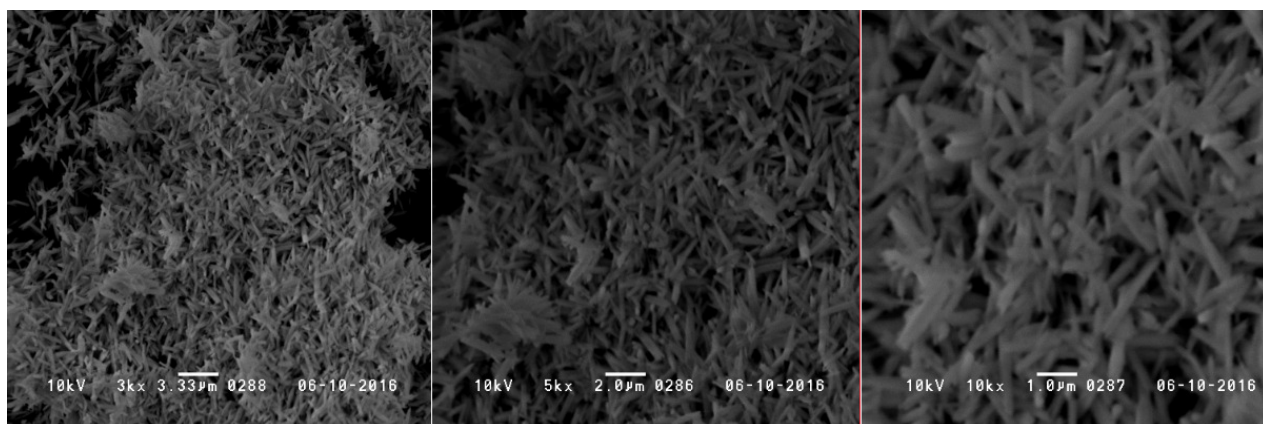


Figura 32 – Imagens de MEV do composto lamelar $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ nominalmente puro.
Fonte: obra da autora

Analisando as partículas formadas é possível verificar que os cristais em forma de agulha variam de 1,5 a 2,0 μm. Os nanotubos dos hidróxidos de lantanídeo, de acordo com Zhang et. al. (2009), tiveram uma variação de 1 μm a 200 nm.

Da mesma maneira, as imagens dos compostos lamelares dopados com Eu^{3+} foram obtidos e estão representados na **Figura 33**, **Figura 34**, **Figura 35** e onde se pode observar cristais com formato de agulha se mantiveram.

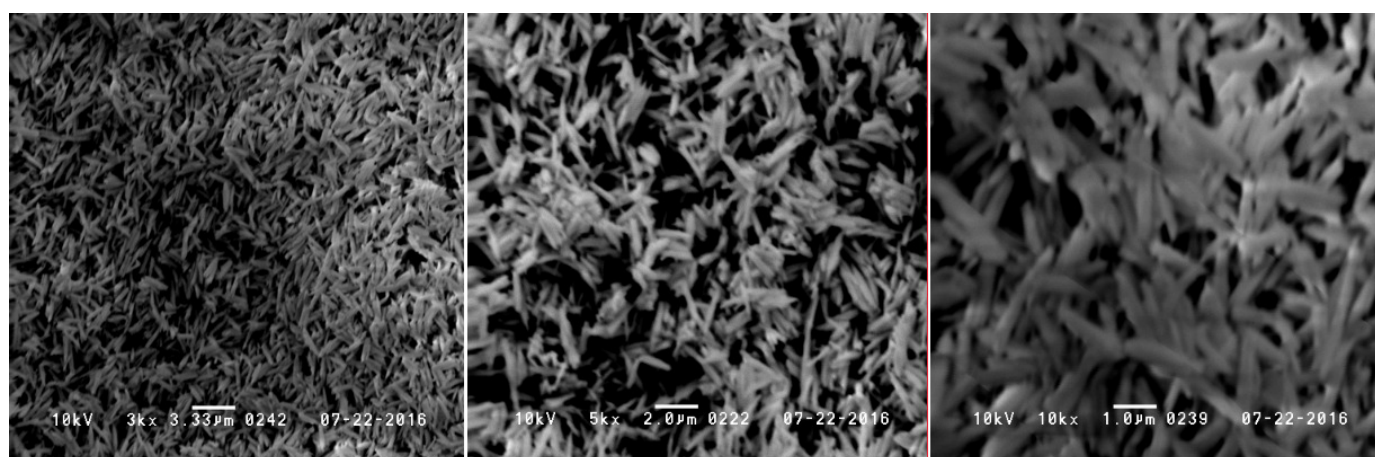


Figura 33 – Imagens de MEV do composto lamelar $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopado com Eu^{3+} 1 at.

Fonte: obra da autora

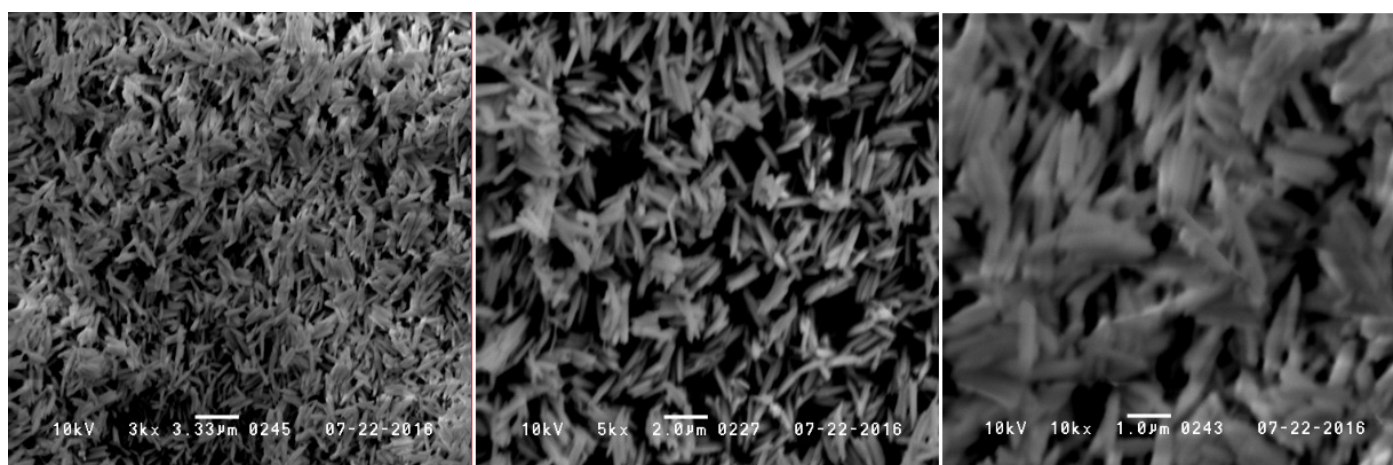


Figura 34 - Imagens de MEV do composto lamelar $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopado com Eu^{3+} 2 at. %.

Fonte: obra da autora

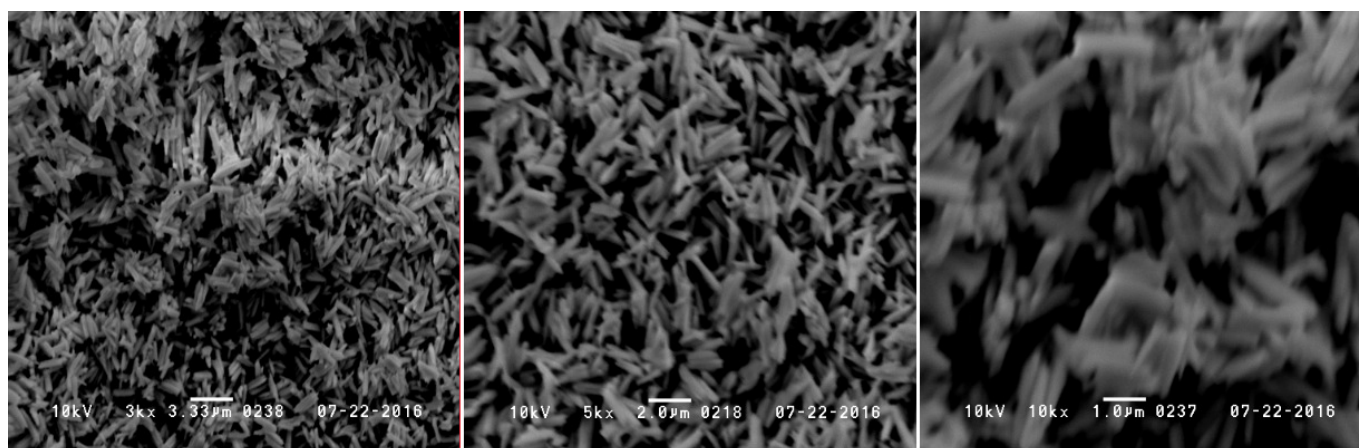


Figura 35 – Imagens de MEV do composto lamelar $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopado com Eu^{3+} 4 at. %

Fonte: obra da autora

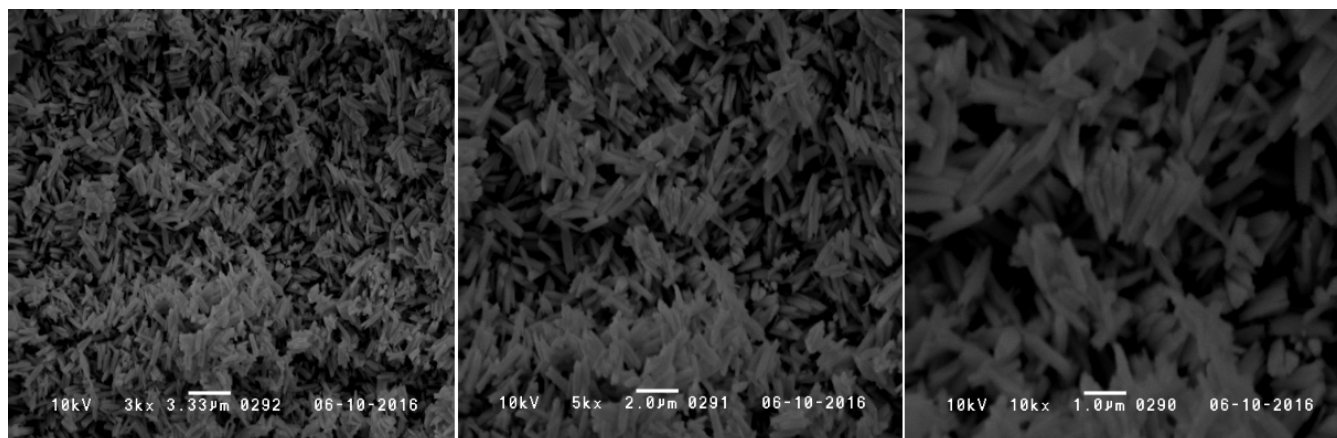


Figura 36 - Imagens de MEV do composto lamelar $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopado com Eu^{3+} 8 at. %.

(Fonte: obra da autora)

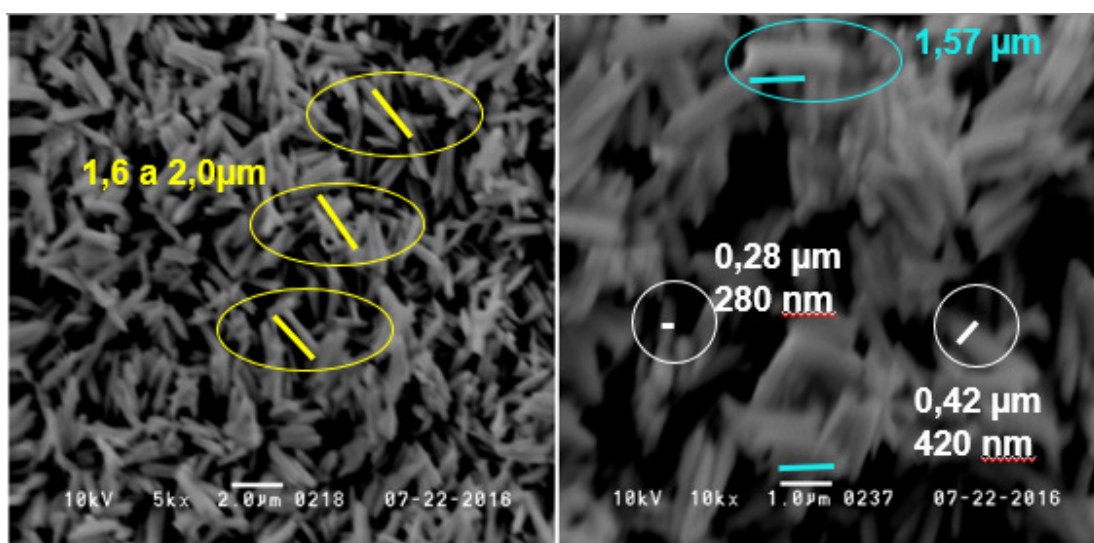


Figura 37 – Medição dos cristais obtidos por imagem MEV do composto lamelar $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3$ dopado com Eu^{3+} 4 at. %.

(Fonte: obra da autora)

O tamanho das partículas, conforme observado pela **Figura 37** variam de 1,5 a 2 μm , em comprimento e possuem uma largura 200 a 400 nm. Os cristais obtidos foram todos em formato de agulha.

4.3 ÓXIDO DE LUTÉCIO

4.3.1 Difração de raios X (DRX)

O hidróxido lamelar foi tratado termicamente à 800°C por 24 horas de acordo com XUE et. al., 2007. Devido a impossibilidade de realizar medidas de decompisição térmica, a temperatura e tempo para tratamento térmico foram retiradas da literatura e a difração de raios-X foi utilizada para a verificar se o óxido esperado foi obtido. O difratograma do composto obtido após o tratamento térmico foi comparado com a ficha cristalográfica referente ao óxido de lutécio, Lu_2O_3 (JCPDS – PDF # 65-3172), como é possível observar na **Figura 38**. Analisando os difratogramas, é possível verificar que o óxido de lutécio foi obtido, concluindo-se então, que o tratamento térmico foi efetivo.

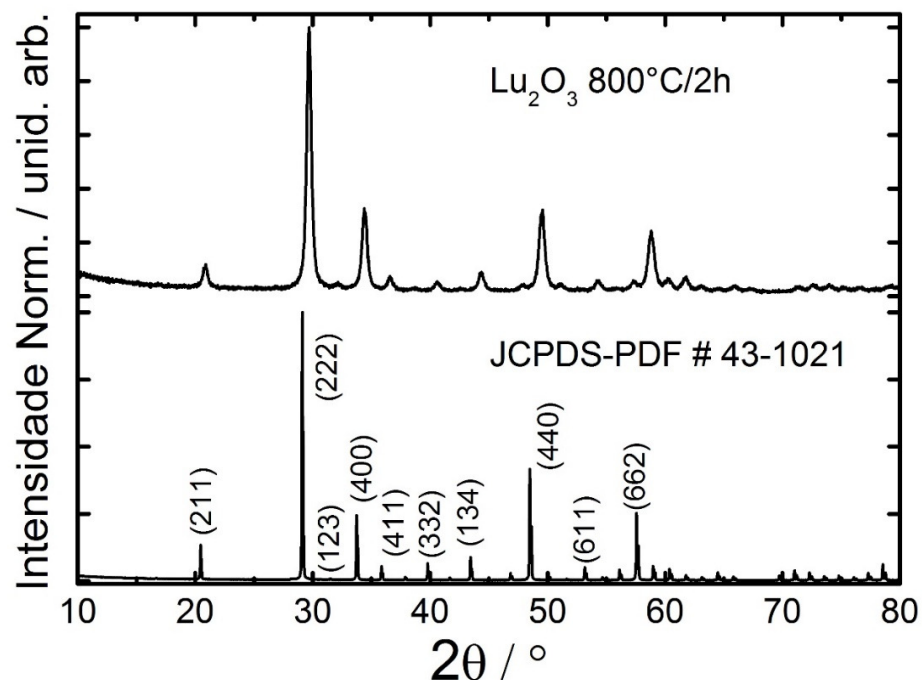


Figura 38 - Difração de raios X do óxido de lutécio puro e ficha cristalográfica JCPDS – PDF#65-3127

Fonte: obra da autora

Ao comparar os difratogramas para os óxidos obtidos com diferentes porcentagens de dopante, é possível verificar através da **Figura 39** a semelhança no perfil espectral obtido, sendo a difração de maior intensidade em $hkl = 222$, e todas as demais difrações esperadas para o óxido de lutécio também foram observadas.

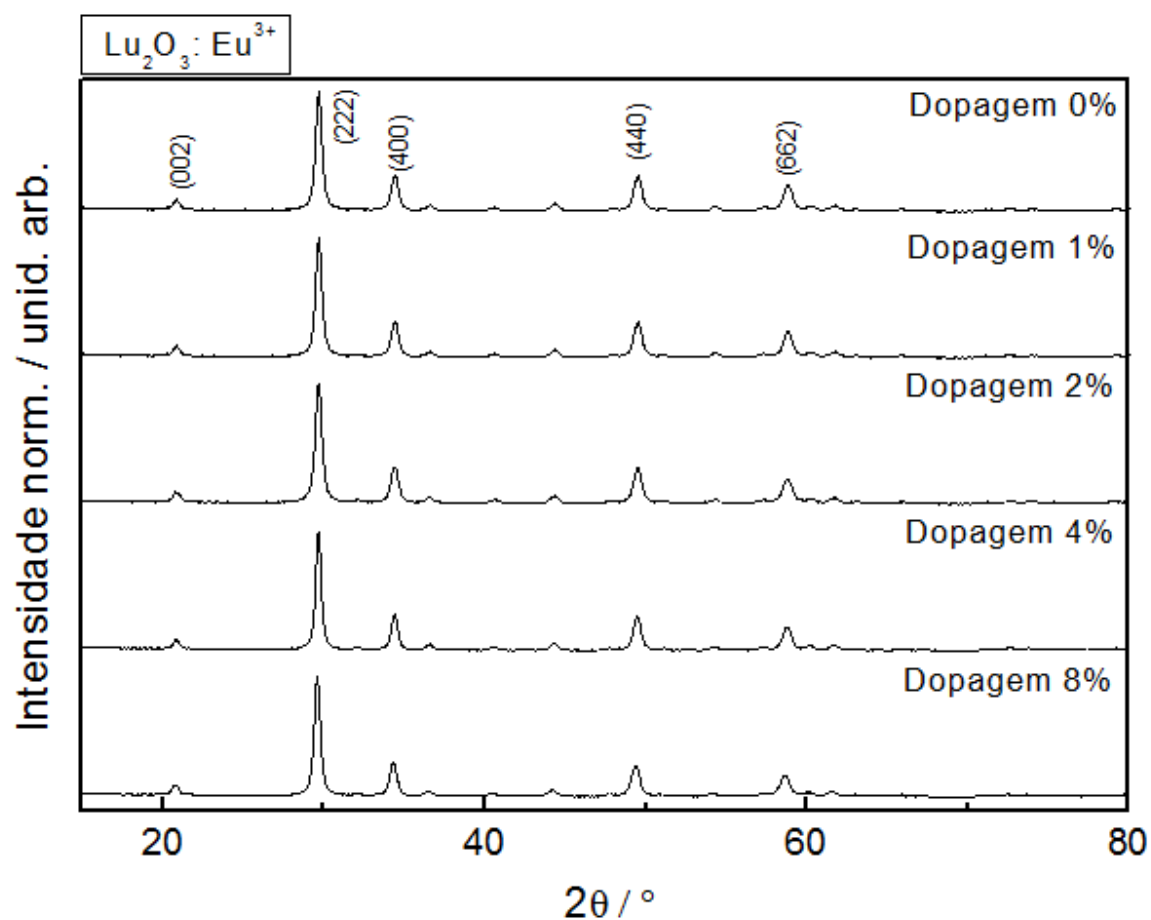


Figura 39 - Difração de raios X do óxido de lutécio puro dopado com Eu^{3+} .
Fonte: obra da autora

A partir dos difratogramas obtidos foram calculados os valores da distância interplanares (d_{hkl}) e largura a meia-altura (FWHM) para a difração 002 e também tamanho de cristalito como pode ser observado na **Tabela 9**.

Tabela 9 Dados obtidos dos difratogramas através das equações de Bragg e Scherrer assim como largura à meia altura para as diferentes porcentagens de dopagem para o pico referente a hkl = 222.

<i>Dopagem</i>	<i>2θ / °</i>	<i>d_{hkl} / Å</i>	<i>FWHM</i>	<i>D / Å</i>
0%	29,70	3,006	0,46	184,81
1%	29,72	3,006	0,46	184,82
2%	29,74	3,004	0,49	174,79
4%	29,76	3,002	0,41	208,66
8%	29,64	3,013	0,44	193,50

Fonte: obra da autora

O tamanho de cristalito foi calculado a partir da equação de Equação de Scherrer,
Equação 2: Equação de Scherrer

$$\varphi = \frac{K\lambda}{\sqrt{(\beta_{amostra})^2 - (\beta_{referencia})^2} \cos\theta},$$

na qual φ é o tamanho de cristalito, k a constante de forma, sendo 0,94 para partículas aproximadamente esferoidais, λ o comprimento de onda da radiação utilizada, e β a largura-meia altura, referente à hkl = 222.

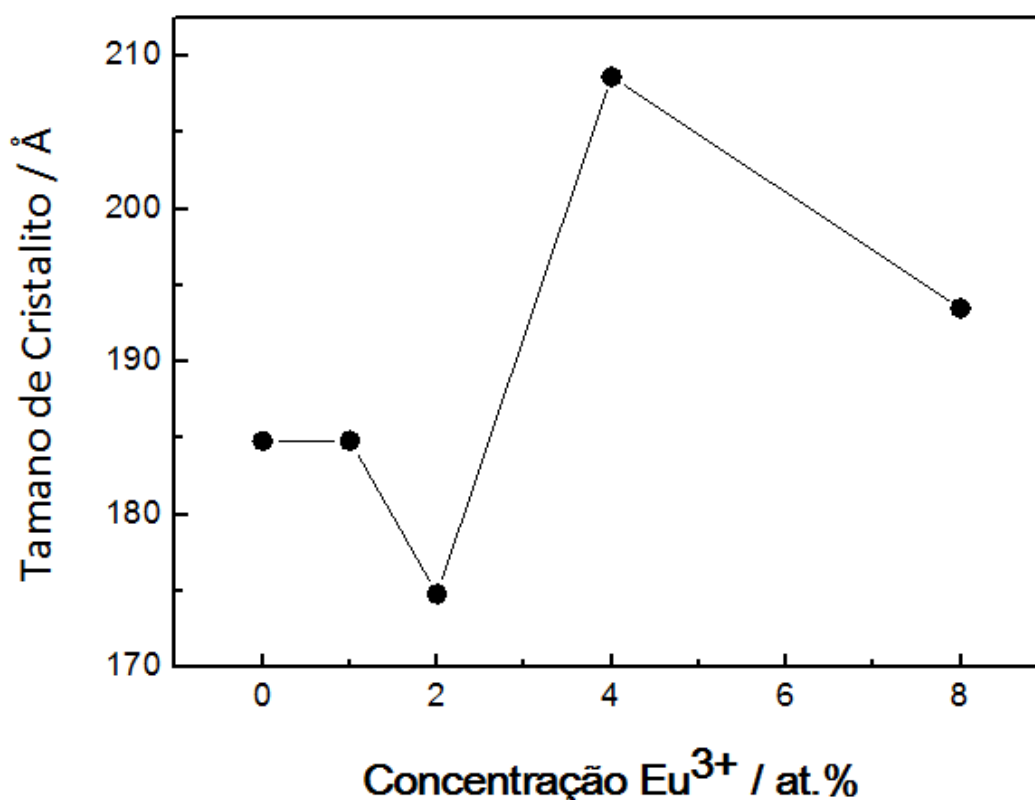


Figura 40 - Tamanho de cristalito para Lu_2O_3 com diferentes porcentagens de dopante Eu^{3+} .
Fonte: obra da autora

Como é possível verificar na **Figura 40**, o aumento da porcentagem de dopante de 1 para 2% diminuiu o tamanho do cristalito, já com o aumento para 4% de Eu^{3+} , é possível verificar um aumento no tamanho do cristalito, indicando também um aumento na cristalinidade do composto, já quando o composto é dopado em 8% há uma diminuição do tamanho do cristalito indicando também uma diminuição na cristalinidade. Esse comportamento de diminuição do tamanho do cristalito para maiores quantidades de dopagem (8%) pode ser considerado como esperado, sendo uma possível causa a maior presença de íons Eu^{3+} que durante o processo de aquecimento podem ficar na superfície impedindo o crescimento do cristal quando sintetizado. O comportamento observado em 2% não o esperado, uma vez que com o

aumento da porcentagem de dopante de 1 para 2% deveria favorecer o aumento do cristalito devido a maior incorporação de dopante na estrutura.

4.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros de transmitância na região do Infravermelho para os óxidos dopados com Eu^{3+} estão representados na **Figura 41**. No óxido de Lutécio obtido os modos vibracionais são relativos a interação Metal – Oxigênio e as demais bandas são derivadas de umidade e ar do meio ambiente.

Diferentemente do precursor nenhum modo vibracional, estiramento ou deformação, referente ao NO_3^- , representado pelas bandas em 831 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 700 cm^{-1} , 826 cm^{-1} , são encontrados, pois uma vez calcinado o precursor todo nitrato é queimado e o composto formado não apresenta nitrato em sua estrutura.

Dois modos vibracionais foram associados a lamela presente no precursor: o estiramento $\nu(\text{M-O})$ e a deformação $\delta(\text{MOH})$, que em hidroxocomplexos estão respectivamente em torno de 430 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} (POUDRET, 2008). Após o tratamento térmico o estiramento $\nu(\text{M-O})$ está concentrado em torno de 575 cm^{-1} , esse deslocamento indica a cristalização completa da fase de Lu_2O_3 , uma vez que a banda em torno de 580 cm^{-1} está diretamente relacionada ao óxido de Lutécio (WANG et.al., 2015).

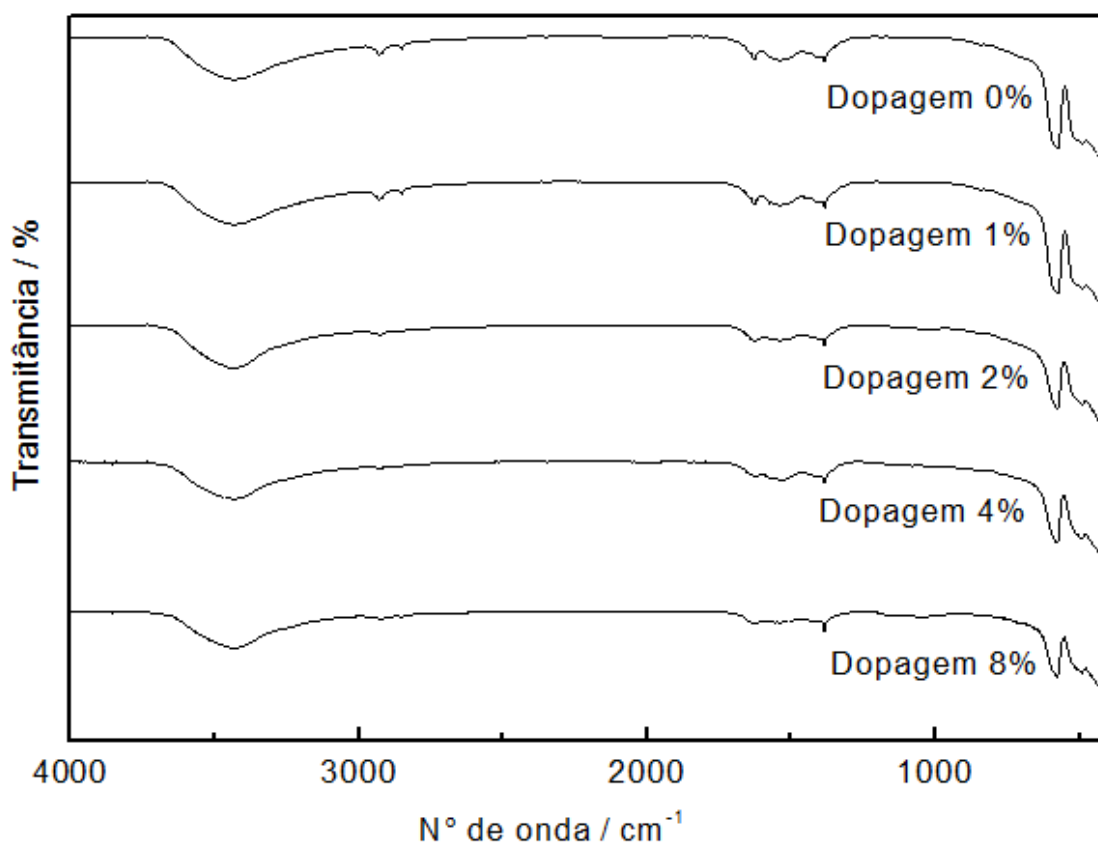


Figura 41 - Espectro de absorção na região do infravermelho (FT-IR) para as amostras do hidróxido lamelar de lutécio $\text{Lu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dopada com Eu^{3+} tratadas termicamente a 800°C por 120 minutos.

Fonte: obra da autora

A banda em torno de 3500 cm^{-1} são referentes a água proveniente na pastilha de KBr utilizada para a análise, não sendo parte do composto formado.

As bandas presentes em torno de 1500 cm^{-1} são bandas provenientes do CO_2 proveniente do ar .

Na **Tabela 10** *Tabela 9* é possível verificar as bandas associadas o estiramento $\nu(\text{M-O})$ está concentrado em torno de 575 cm^{-1} e seus valores específicos para cada diferente porcentagem de dopagem. Os compostos com diferentes dopagens

apresentam espectros semelhantes, ou seja a estrutura cúbica do óxido de lutécio foi mantida.

Tabela 10 - Atribuição das bandas dos espectros de absorção do óxido de lutécio dopado em európio nas porcentagens de 1, 2, 4 e 8%.

Atribuição	Número de onda / cm^{-1}			
	1%	2%	3%	4%
$\nu(\text{M-O})^a$	573,5	574	574	576

Fonte: obra da autora

A **Tabela 11** identifica as bandas referentes a água e CO_2 provenientes que interferem na análise e possuem suas bandas características definidas no espectro representado na **Figura 41**.

Tabela 11 - Atribuição das bandas dos espectros de absorção do óxido de lutécio dopado em európio nas porcentagens de 1, 2, 4 e 8%.

Atribuição*	Número de onda / cm^{-1}
$\nu(\text{OH})$	3430 - 3440
$\nu(\text{O-C-O})$	1638 – 1540 – 1384

Fonte: GU, et. al., 2014

Após toda a análise do espectro e suas vibrações, é possível verificar que a única banda intensa é a banda referente ao Lu_2O_3 (M-O).

4.3.3 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

Nos espectros de Raman, **Figura 42**, dos óxidos obtidos, é possível observar a presença de bandas características a ligação metal-oxigênio em torno de 424 cm^{-1} . As bandas que se concentram na região entre 2000 e 1200 cm^{-1} , assim como no espectro de infravermelho obtido, são observadas devido ao ambiente, humidade e CO_2 presentes que podem interferir na análise, por isso ocorrem na mesma região. Na **Tabela 12** é possível verificar todas as bandas presentes nos espectros analisados.

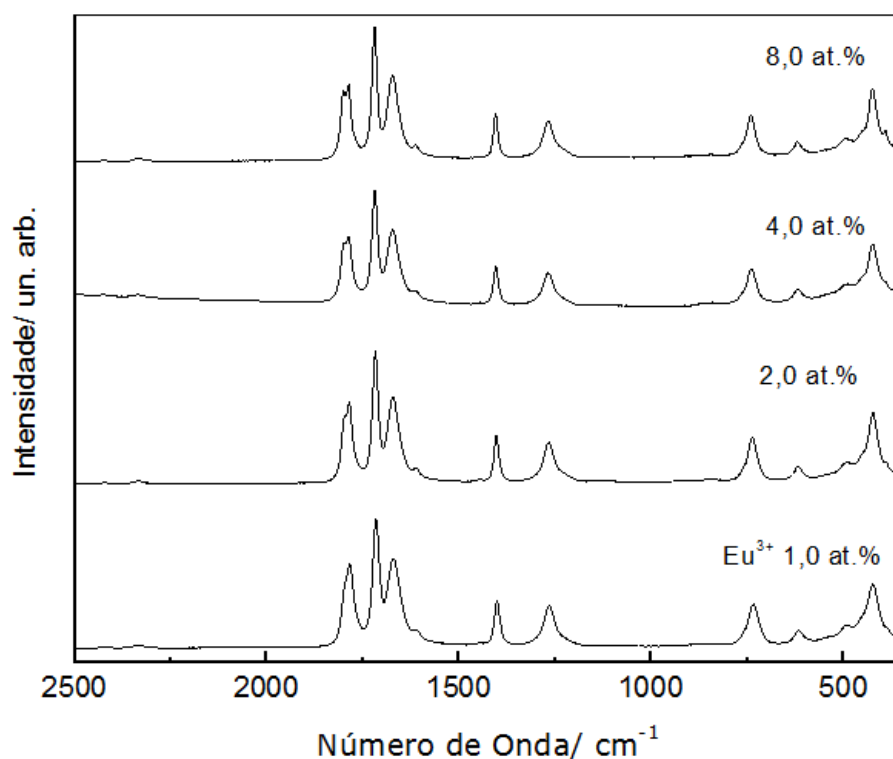


Figura 42 - Espectros Raman para os óxidos obtidos em diferentes porcentagens de dopagem.
Fonte: obra da autora

Essas bandas entre 1500 e 2000 cm^{-1} , também podem ser associadas a resto de precursor que possa ter ficado na superfície do óxido. Outra possibilidade é dessas bandas serem referentes à transição 0-4, devido a fluorescência do Eu^{3+} com excitação do laser em 623nm, essa possibilidade fica ainda mais evidente quando comparado com o espectro de emissão que pode ser observado na **Figura 47**, uma vez que o perfil para dos componentes verificados para a transição 0-4 são idênticos às bandas observadas nessa região do espectro Raman obtido.

Tabela 12 - Atribuição das bandas nos espectros vibracionais Raman dos óxidos dopados com Eu^{3+} .

Atribuição das Bandas	Número de onda/ cm^{-1}			
	1%	2%	4%	8%
(M-O)	424	424	417	423
$\rho_w(\text{H}_2\text{O})$	617	617	617	617
	740	740	737	733
$u(\text{O-C-O})$	1265	1265	1265	1265
	1407	1403	1403	1403
	1671	1671	1675	1671
$\delta(\text{HOH})$	1720	1720	1720	1716
	1786	1786	1786	1785

Fonte: obra da autora

4.3.4 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-VIS por reflectância difusa (RD)

Os compostos lamelares de lutécio tratados termicamente para formação do óxido, nominalmente puros e dopados foram submetidos a análise de reflectância difusa e foram comparados entre suas diferentes porcentagens de dopante 1, 2, 4 e 8%.

Os espectros de reflectância difusa seguiram os mesmos parâmetros utilizados no precursor sendo a Equação de Kubeka-Munk (**Equação 1**) utilizada para a obtenção dos valores de Reflectância e de K/S.

A partir dos dados de reflectância difusa, **Figura 43**, é possível verificar que o perfil espectral obtido é semelhante e há uma diminuição na intensidade dos espectros com o aumento da dopagem, a área indicada mostra uma inversão das curvas para 4 e 8% de dopagem, fato que pode ter ocorrido devido a diminuição do tamanho do cristalito para

óxido de maior dopagem. Os valores de gap de energia ou *bandgap*, foram calculados assumindo transição direta (CLARK, R., 1984).

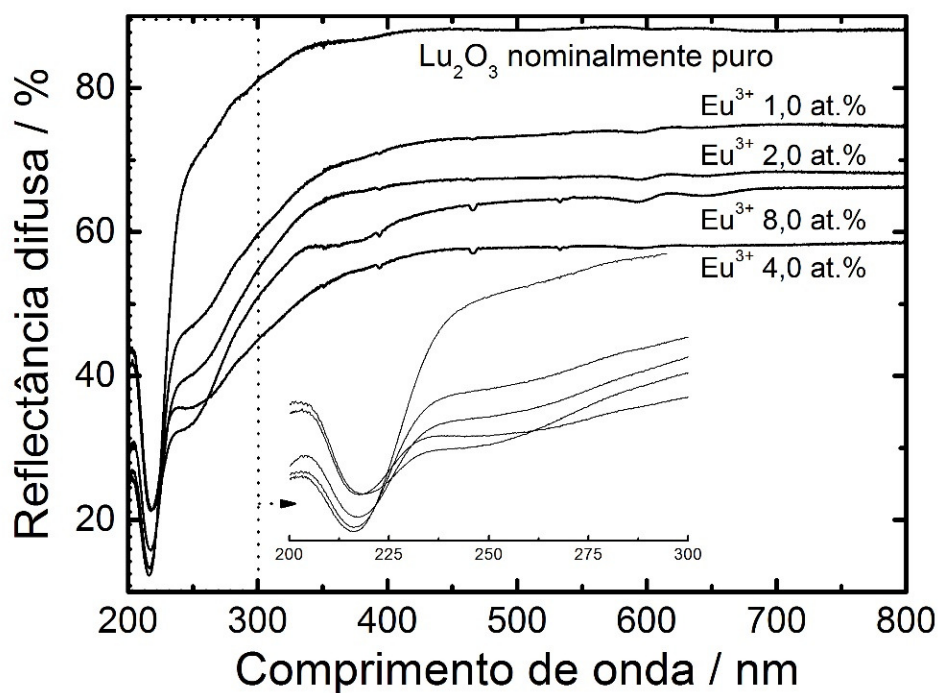


Figura 43 - Espectro de Reflectância Difusa para o composto lamelar de lutécio nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} tratados termicamente a 800°C e 120min sendo elevados a $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$
Fonte: obra da autora

Para a amostra dopada com o 4 e 8% é possível verificar que a energia é maior para 4 at.% de dopante, porém há uma inversão após 4,8 eV (eixo x), isso indica que o espalhamento é maior para 8% de dopante, porém devido a maior quantidade de dopante, pode haver um acúmulo do mesmo na superfície da molécula inibindo o seu crescimento ocasionando essa inversão encontrada em aproximadamente 280 cm^{-1} .

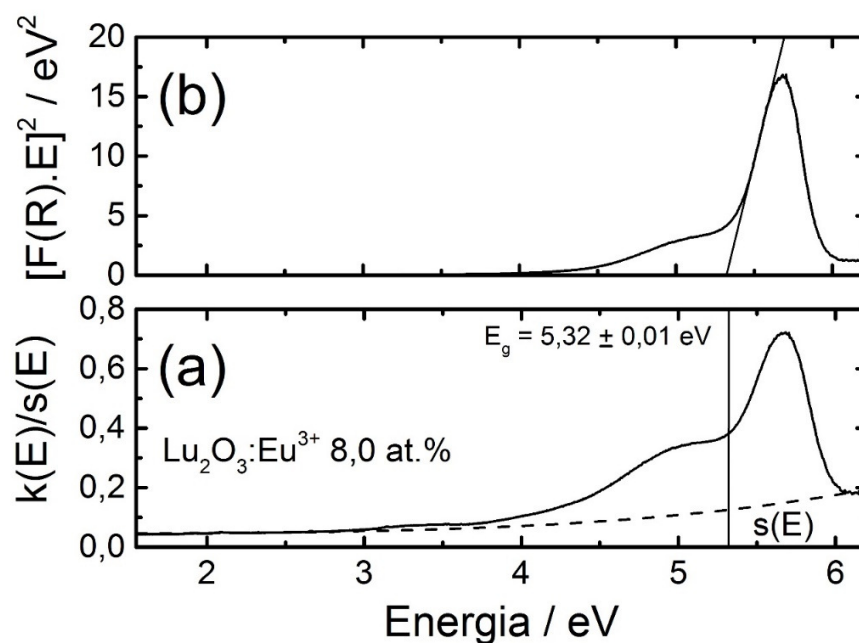


Figura 44 - Absorção e cálculo da Energia de gap para o composto lamelar de lutécio nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} a 8,0 at.% e tratado termicamente a 800°C e 120min sendo elevados a $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (a) Absorção (b) E_g para Eu^{3+}
 Fonte: obra da autora

O valor do *bandgap* diminui com aumento da porcentagem de dopagem (**Figura 45**) ou seja, são valores inversamente proporcionais, aumentando a dopagem a energia entre a banda de condução e banda de valência diminui fazendo com que o fluxo de elétrons, entre essas bandas, tenha mais facilidade de se movimentar, ou seja, absorver e emitir radiação. O valor de E_g para o Eu_2O_3 está entre 4,5 – 5,0 eV, e para o Lu_2O_3 é de 5,50 eV. Os valores encontrados de energia de gap estão bem próximos de 5,5 eV para o óxido puro e para óxido com a adição de mais dopante Eu^{3+} e eles caem para um valor de 5,3 eV.

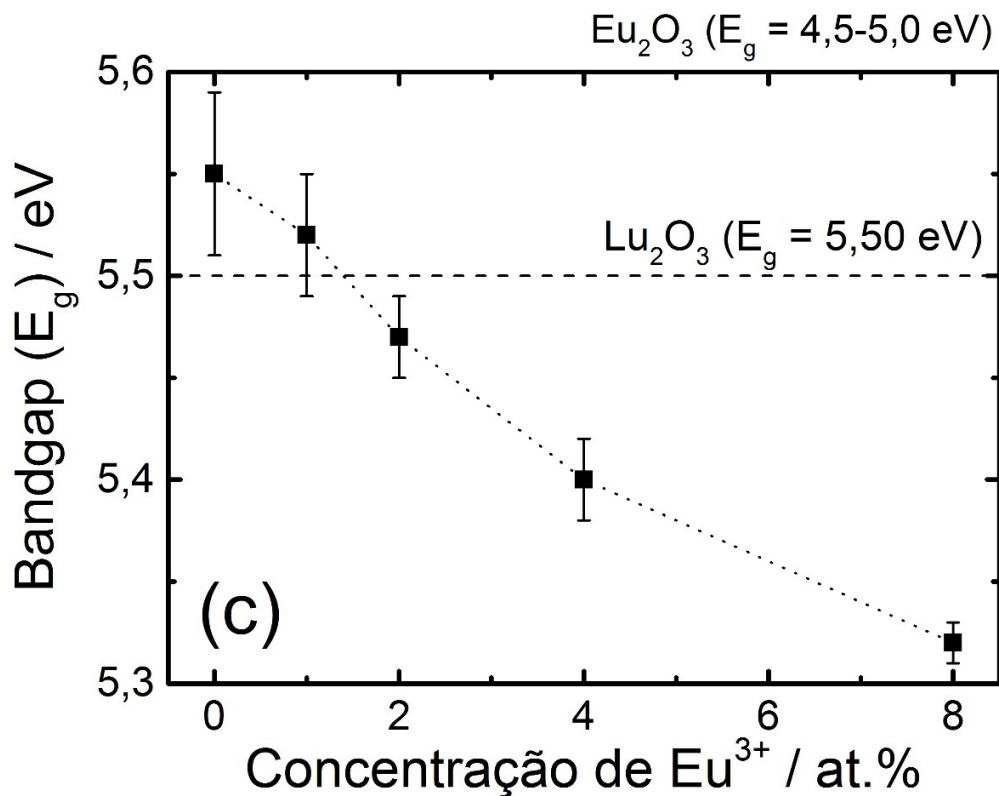


Figura 45 - Valor calculado de E_g para o composto lamelar de lutécio nominalmente puro e dopado com Eu³⁺ a 8,0 at.% e tratado termicamente a 800°C e 120min sendo elevados a Lu₂O₃:Eu³⁺ com dopagens de 1,0 at.%; 2,0 at.%; 4,0 at.% e 8,0 at.%.
Fonte: obra da autora

4.3.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os óxidos dopados com Eu³⁺, foram submetidos à espectroscopia de luminescência para que suas propriedades luminescentes fossem avaliadas, uma vez que o espectro de luminescência do íon Eu³⁺ fornece importantes informações sobre simetria, ambiente químico e interações presentes no material.

Na **Figura 46** está representado o espectro de excitação do composto contendo 8,0% mol de Eu³⁺, obtido monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, conhecida como a transição hipersensível do íon Eu³⁺. As bandas finas acima de 300 nm de baixa intensidade, são

as transições intraconfiguracionais pertencentes ao íon Eu^{3+} , como é possível verificar no espectro.

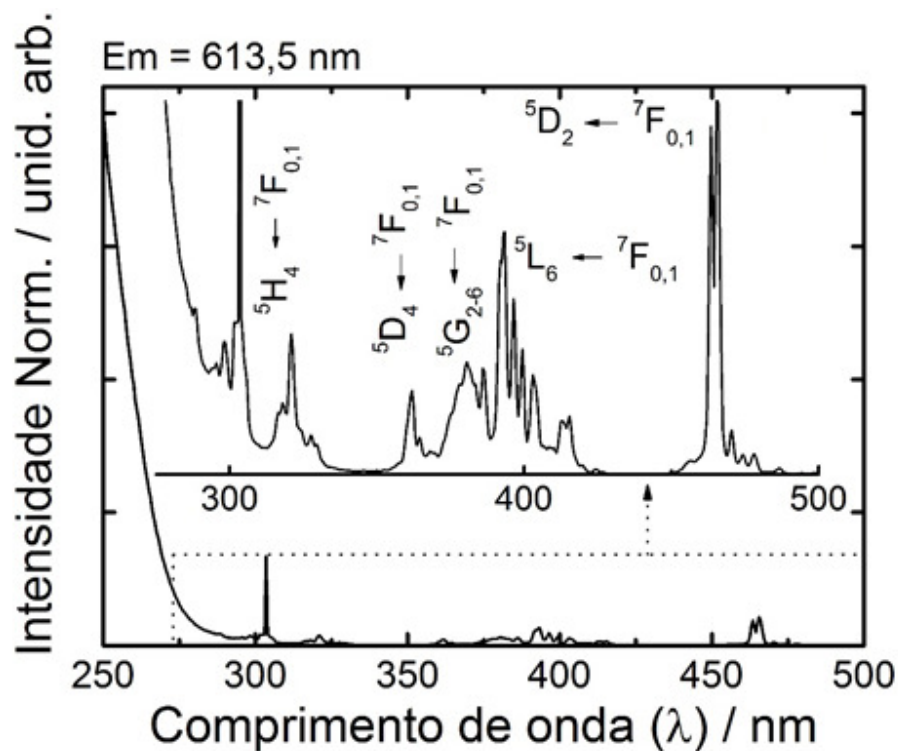


Figura 46 - Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 613,5 \text{ nm}$, 298K) do composto Lu_2O_3 contendo 8% de Eu^{3+} .

Fonte: obra da autora

O espectro de emissão do Lu_2O_3 contendo 8% de Eu^{3+} está representado na **Figura 47**, onde é possível observar as emissões características do íon Eu^{3+} referentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 e os desdobramentos $(2J+1)$ correspondente ao campo cristalino.

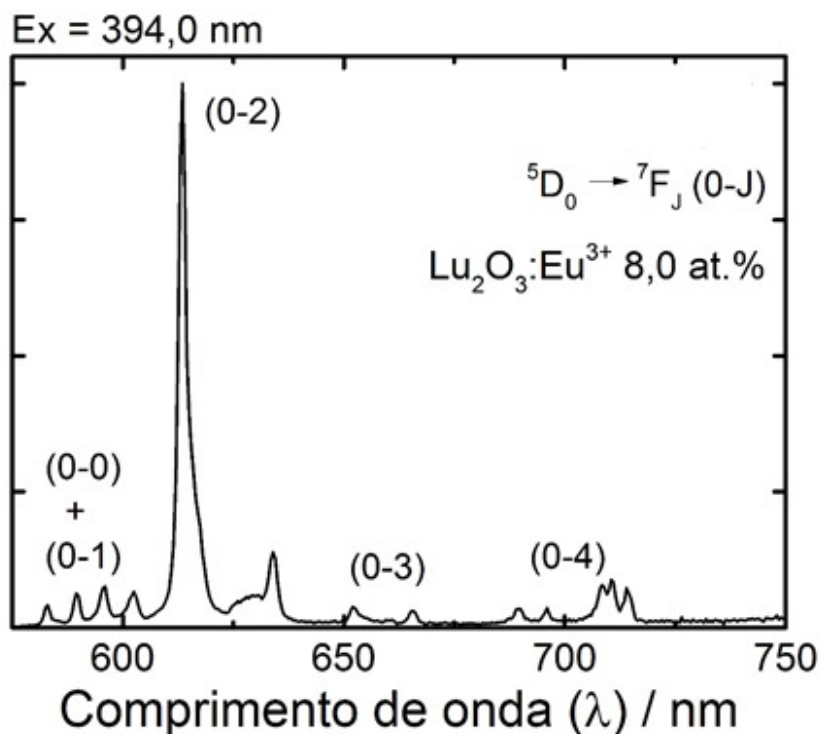


Figura 47 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 394,0 \text{ nm}$, 298K) do composto Lu_2O_3 contendo 8% de Eu^{3+} .

Fonte: obra da autora

A banda de maior intensidade, observada em 613 nm, é proveniente da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Observa-se também entre 580 -610 nm as componentes referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. A transição (0-1), por ser uma transição permitida por dipolo magnético sofre pouca influência do ambiente químico no qual o íon Eu^{3+} está inserido, já a transição (0-0), com um único componente, indica a presença de sítios não centrossimétricos (sítios sem centro de inversão).

Tem-se revelado que a luminescência do sítio S_6 é fraca, uma vez que as transições neste local têm mais caráter proibido e, especialmente, as linhas de luminescência estão localizadas próximas às linhas de emissão do sítio C_2 (XUE, et. al., 2007). Na **Figura 48**, é possível observar o espectro de emissão do óxido de lutécio dopado com Eu^{3+} , obtido a 298K, com o comprimento de onda de 575 a 605 nm as componentes $(2J+1)$ para $J = 0$ e 1, sendo possível verificar os sítios S_6 e C_2 presentes na estrutura.

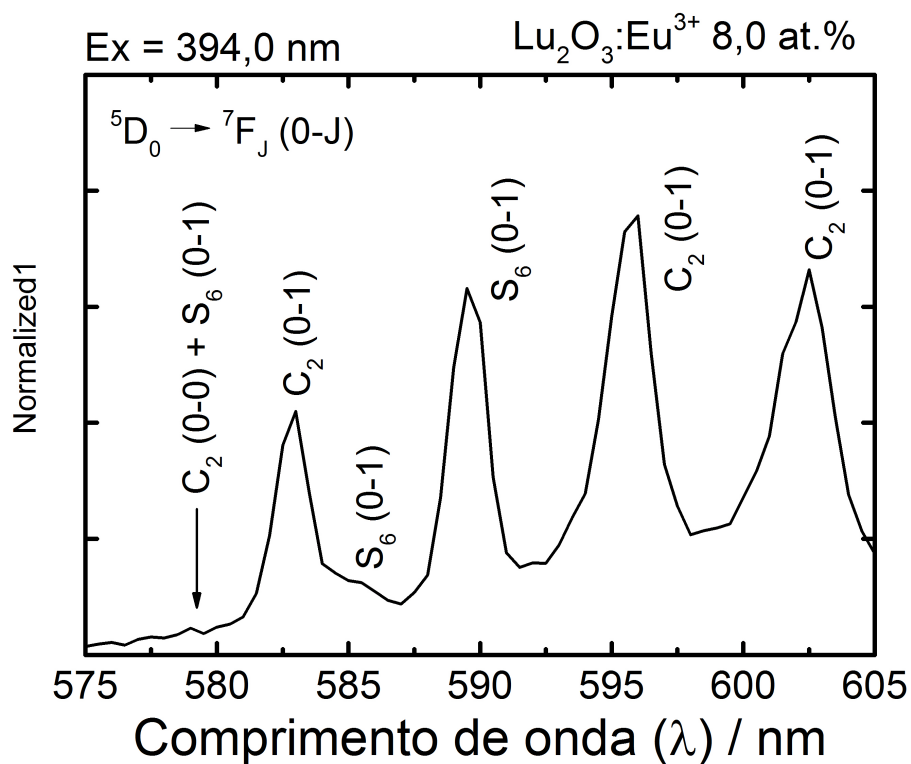


Figura 48 - Espectro de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 394,0$ nm, 298K) do composto Lu_2O_3 contendo 8% de Eu^{3+} para transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, com $J = 0$ e 1.

Fonte: obra da autora

A intensidade integrada da transição hipersensível do íon Eu^{3+} , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é mostrada na **Figura 49**. A amostra contendo 4% de Eu^{3+} apresenta maior intensidade de emissão. Na amostra contendo 8% de Eu^{3+} , provavelmente a emissão é suprimida por concentração, fenômeno que ocorre quando os centros luminescentes estão próximos o suficiente para que haja interações multipolares elétricas e magnéticas entre eles, de tal forma que a transferência de energia entre os centros seja energeticamente mais favorável que a emissão de luz ((OLIVEIRA, 2011).

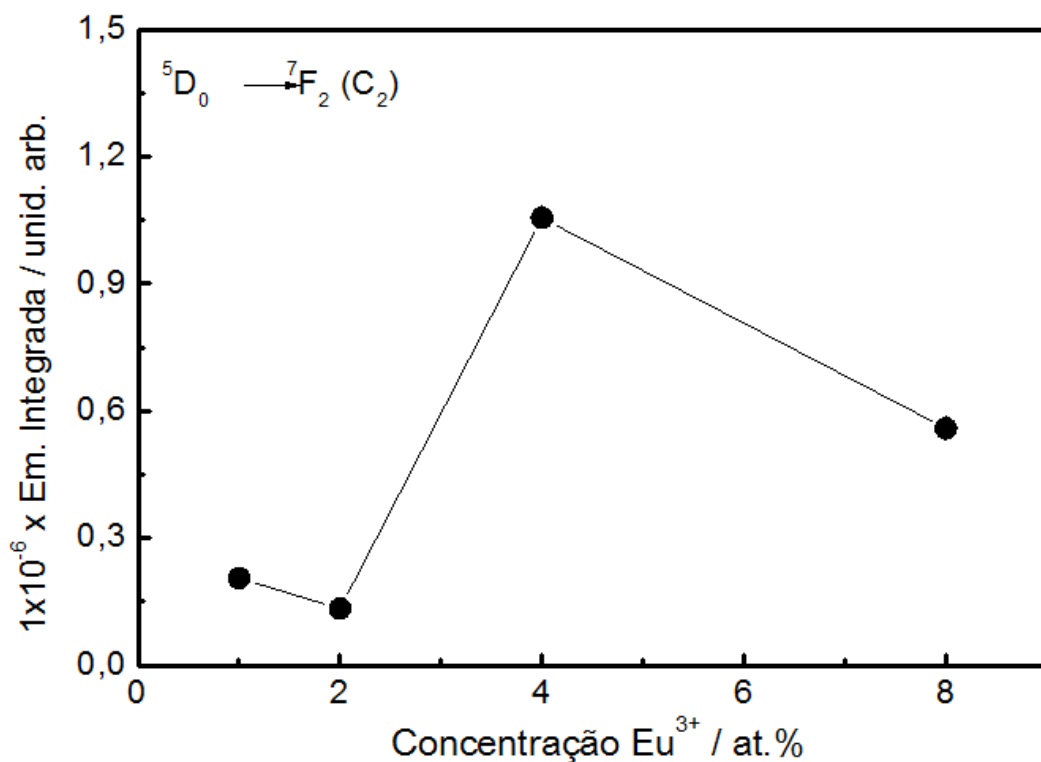


Figura 49 - Intensidade de emissão integrada da banda atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em função da concentração de Eu^{3+} no óxido de lutécio ($\lambda_{\text{ex}} = 394,0 \text{ nm}$, 298K)
Fonte: obra da autora

No espectro de emissão da amostra de Lu_2O_3 contendo 2% mol de Eu^{3+} registrada a 77K, representado na **Figura 50**, é possível observar as emissões características do íon Eu^{3+} referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4. O espectro obtido a essa temperatura possui o acoplamento eletrônico-vibracional minimizado, sendo possível observar com maior resolução as componentes eletrônicas e todos os desdobramentos $(2J+1)$ das transições do íon Eu^{3+} .

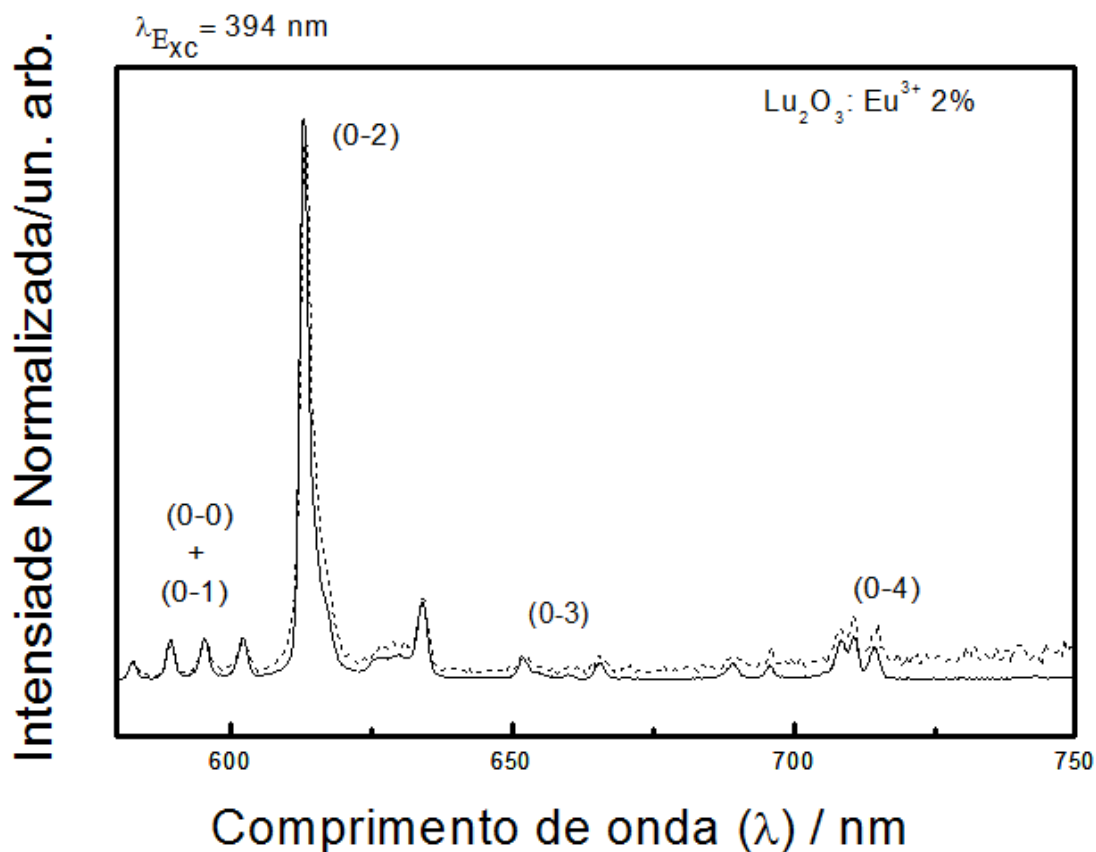


Figura 50 - Espectro de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 394,0 \text{ nm}$, 77K e 298K) da amostra de $\text{Lu}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+} 2 \text{ at.}\%$.

Fonte: obra da autora

Os espectros de emissão da **Figura 50**, apresentam perfis espectrais semelhantes, não tendo diferença nos desdobramentos observado no espectro obtido à temperatura ambiente (298 K).

Na **Figura 51**, é possível verificar o aumento da concentração eu Eu^{3+} na amostra não afetou as transições observadas, de modo que é possível observar perfis espectrais semelhantes, variando apenas na intensidade, sendo a que a intensidade da transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ está representada pela **Figura 49**.

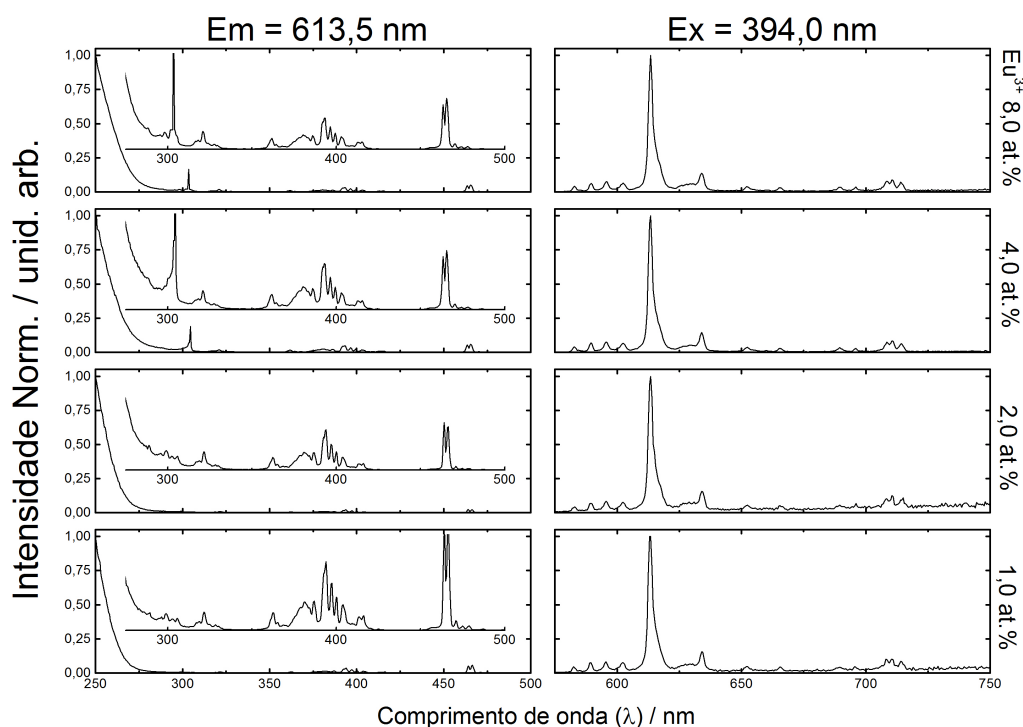


Figura 51 - Espectros de emissão e excitação ($\lambda_{em} = 613,5$ nm e $\lambda_{ex} = 394,0$ nm, 298K) para as diferentes quantidades de Eu^{3+} at. %.

Fonte: obra da autora

4.3.6 Espectroscopia de Luminescência com excitação de raios X (XEOL).

As medidas de luminescência com excitação por raios X, foram realizadas para os compostos em diferentes porcentagens de dopagem. Na **Figura 52**, está representado o espectro de emissão obtido por excitação de Raios X, o qual possui um perfil espectral que não difere daquele observado sob excitação UV. Em todos os espectros são observadas as emissões características do íon Eu^{3+} referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 e os desdobramentos $(2J+1)$ correspondente ao campo cristalino.

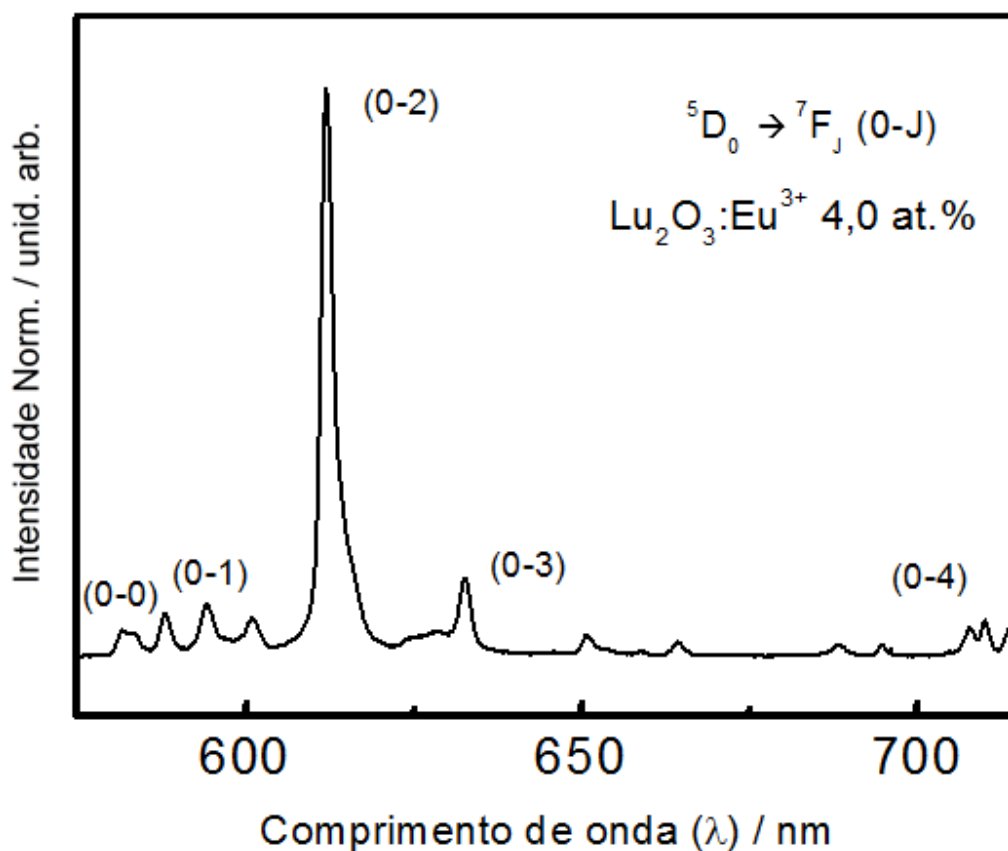


Figura 52 - Espectros de emissão (excitação de raios X de Cu, 298K) da amostra $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 4,0 at. %
 Fonte: obra da autora

Na **Figura 53** são mostrados os espectros de emissão obtidos sob excitação por raios X das amostras de Lu_2O_3 contendo diferentes concentrações de íons Eu^{3+} . A intensidade integrada da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ está representada na **Figura 54**.

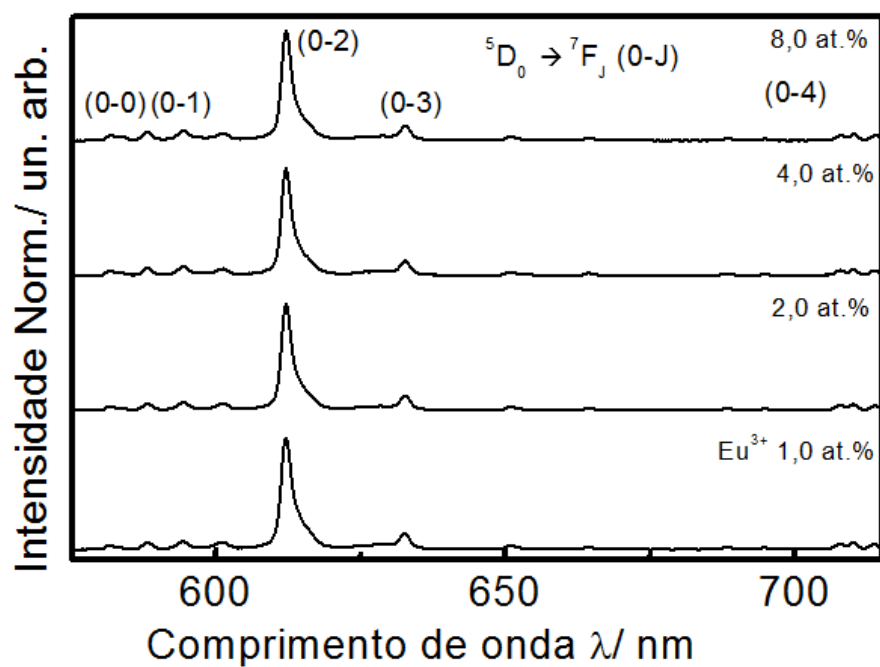


Figura 53 - Espectros de emissão (excitação de raios X de Cu, 298K) da amostra Lu_2O_3 contendo diferentes concentrações de Eu^{3+} .

Fonte: obra da autora

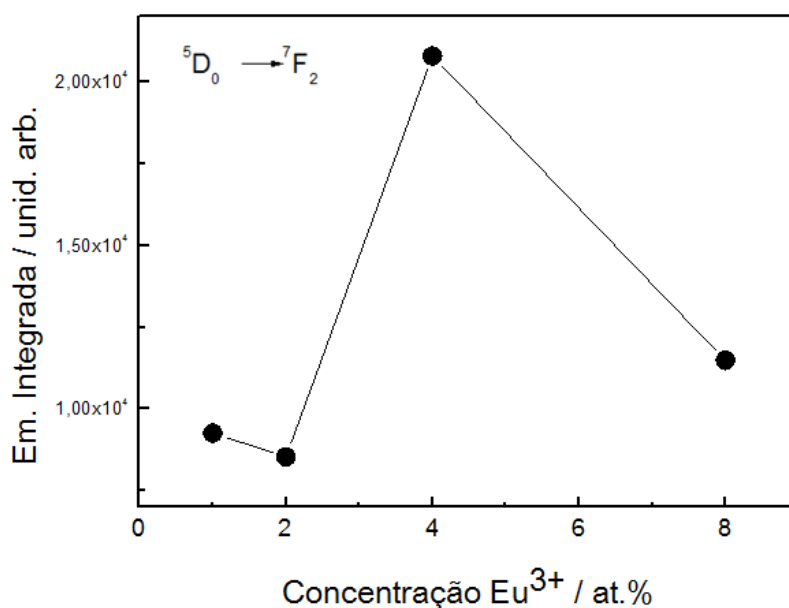


Figura 54 - Intensidade de emissão integrada da banda atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em função da concentração de Eu^{3+} no óxido de lutécio.

Fonte: obra da autora

Analisando a **Figura 54**, é possível observar que, à medida que a concentração de Eu^{3+} na matriz torna-se maior, a intensidade de emissão das amostras por raios X aumenta para concentrações até 4% e diminui para concentração de 8%. A diminuição verificada para a amostra de 2% é verificada, assim como em todas as análises anteriores, e pode ter sido ocasionada por algum problema ocorrido durante a síntese.

A **Figura 55** mostra o comportamento da intensidade de emissão em função da potência nominal de feixe de raios X. A potência nominal (P / W) do feixe de raios X pode ser controlada variando a corrente (i / mA) de elétrons que atinge o alvo de cobre e a diferença de potencial (ddp / kV) que acelera os elétrons em direção ao alvo e é dada pelo produto da corrente pela diferença de potencial ($P = i \times \text{ddp}$). Na **Tabela 13** são mostrados os valores de corrente e diferença de potencial utilizados para gerar feixes de raios X de potência nominal de 100 a 700 W. Foram utilizados conjunto de valores: em um deles, a corrente foi mantida fixa e no outro, a diferença de potencial foi mantida fixa.

Tabela 13 – Valores de corrente (i) e diferença de potencial (ddp) utilizados na geração de feixes de raios X com diferentes potências nominais.

Potência nominal / W	ddp fixa (20 kV)		i fixa (20 mA)	
	i / mA	ddp / kV	i / mA	ddp / kV
100	05	20	-	-
200	10	20	-	-
300	15	20	-	-
400	20	20	20	20
500	25	20	20	25
600	30	20	20	30
700	35	20	20	35

Fonte: obra da autora

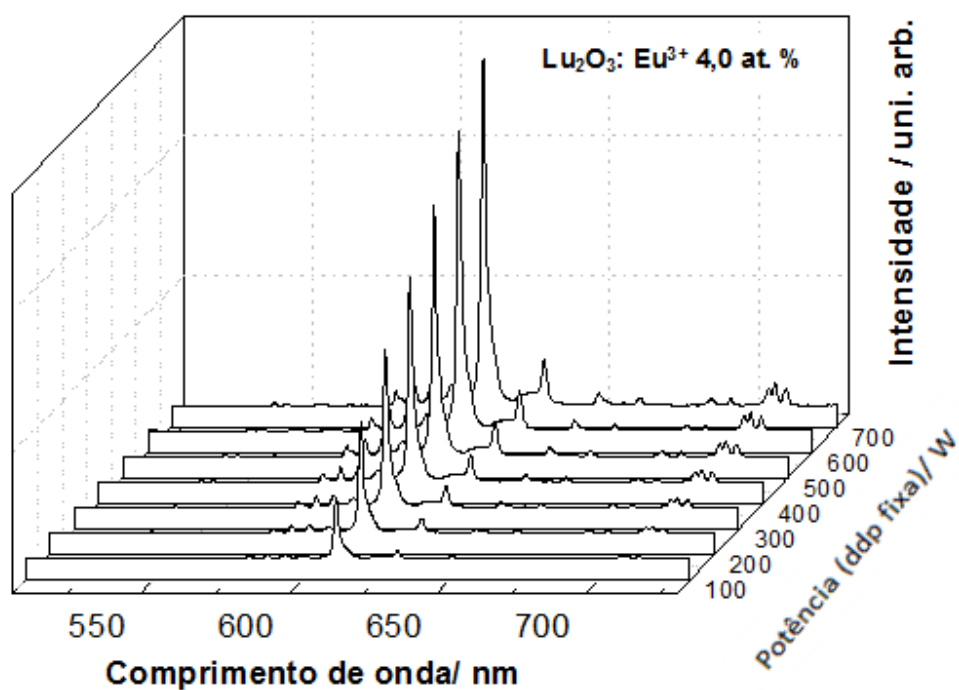


Figura 55 - Variação da intensidade de emissão da amostra de $\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ at. 4% em função da potência nominal de raios X (espectros registrados a 298K).

Fonte: obra da autora

Na **Figura 56** pode-se observar que a intensidade integrada referente da banda referente à transição (0-2) varia linearmente com a potência, uma vez que mantida a corrente ou a diferença de potencial constante. No entanto a inclinação das retas difere em cada caso. Por exemplo, para uma mesma potência nominal (700 W), a intensidade de emissão é maior para o produto 20 mA x 35 kV que para o produto 35 mA x 20 kV. Isso se deve à natureza do feixe de elétrons que colide com o alvo de Cu em cada caso e, conseqüentemente, a natureza do feixe de raios X produzido.

No primeiro caso (20 mA x 35 kV), tem-se uma corrente menor de elétrons com maior energia cinética, implicando na maior penetrabilidade do feixe de elétrons no alvo de cobre. Como consequência, tem-se maior probabilidade de geração de raios X característicos e menor probabilidade de geração de espectro de raios X contínuo. Já no segundo caso (35mA x 20 kV), tem-se uma maior corrente de elétrons com menor energia cinética, facilitando processos de frenagem eletrônica e geração de raios X contínuo.

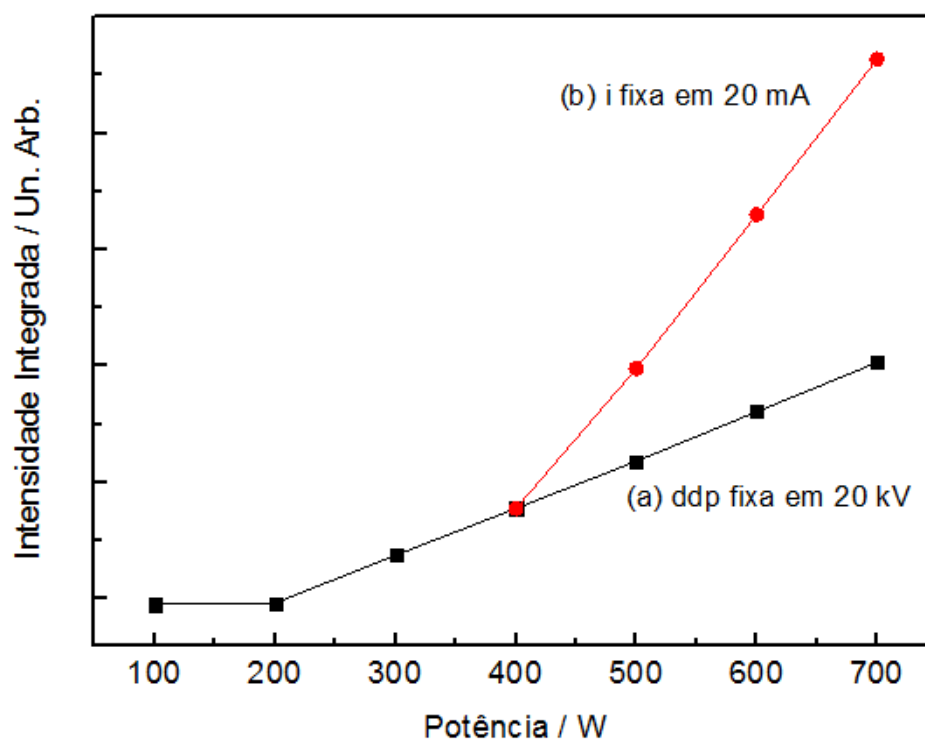


Figura 56 - Intensidade integrada da banda referente à transição (0-2) para espectros obtidos com corrente fixa e para espectro obtido com ddp fixa.
Fonte: obra da autora

4.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV da matriz lamelar obtida para o composto nominalmente puro mostra a formação de cristais com formato de agulhas, como é possível observar na **Figura 57**, **Figura 58**, **Figura 59** e **Figura 60**.

Analisando as partículas formadas é possível verificar que os cristais em forma de agulha variam de 1,0 a 2,0 μm .

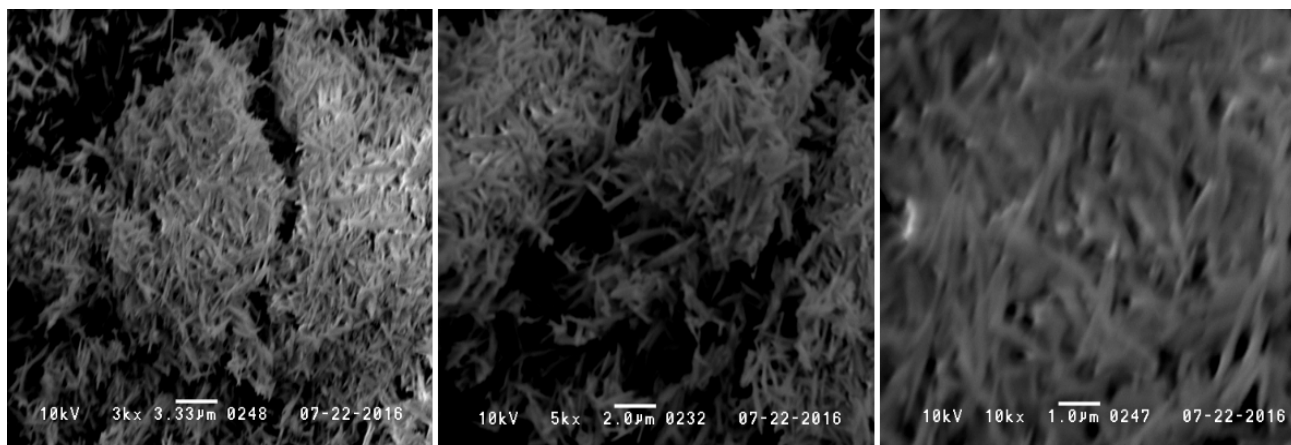


Figura 57 – Imagens de MEV do composto lamelar Lu_2O_3 dopado com Eu^{3+} 1 at. %.
Fonte: obra da autora

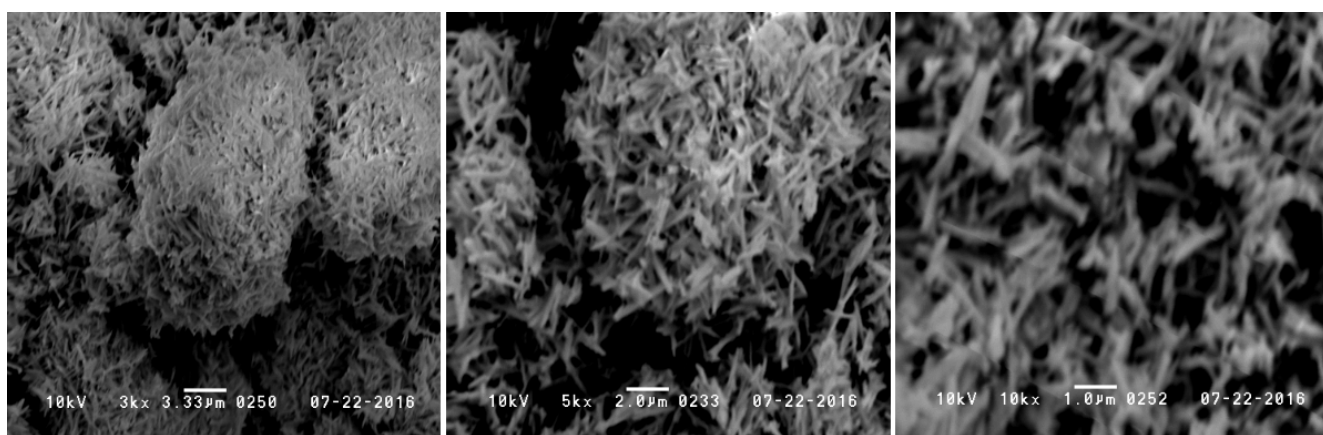


Figura 58 – Imagens de MEV do composto lamelar Lu_2O_3 dopado com Eu^{3+} 2 at. %.
(Fonte: obra da autora)

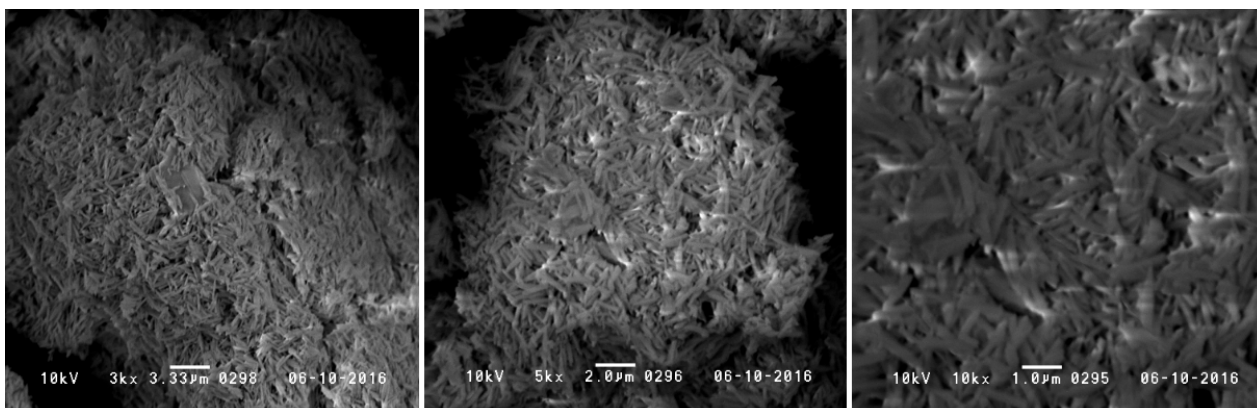


Figura 59 – Imagens de MEV do composto lamelar Lu_2O_3 dopado com Eu^{3+} 4 at. %.
Fonte: obra da autora

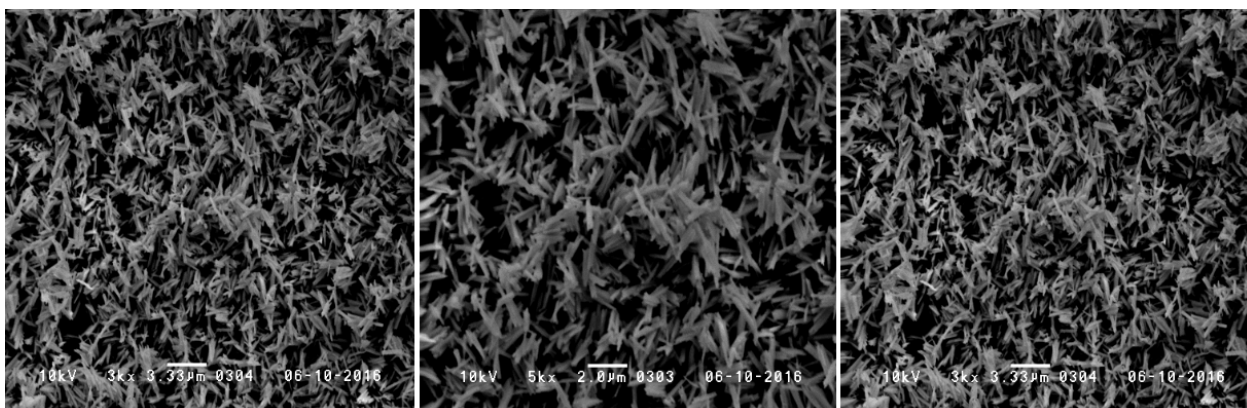


Figura 60 – Imagens de MEV do composto lamelar Lu_2O_3 dopado com Eu^{3+} 8 at. %.
Fonte: obra da autora

A comparação do tamanho dos cristais obtidos para precursor e óxido podem ser observados na **Figura 61** onde é possível verificar que tanto precursor quanto óxido possuem comprimentos similares, porém o óxido aparenta ter cristais mais finos, quando analisadas a dimensionalidade dos cristais obtidos. Porém imagens melhores são necessárias para melhor avaliação dos cristais obtidos.

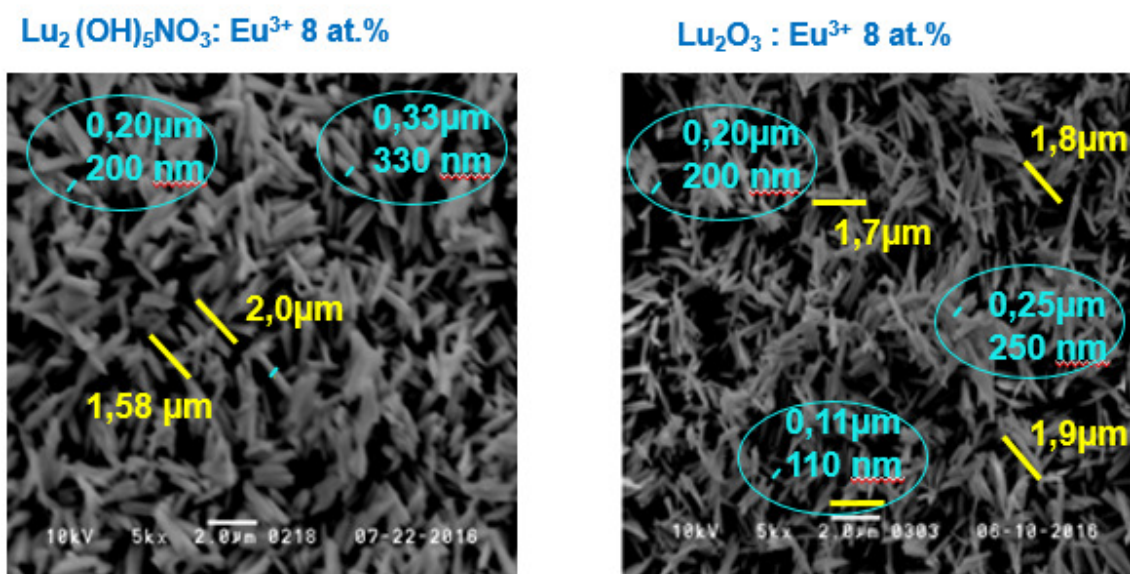


Figura 61 – Imagens de MEV para composto lamelar precursor e Óxido de lutécio dopados com Eu^{3+} 8 at.%.

Fonte: obra da autora

Dessa forma, analisando as imagens de MEV obtidas é possível dizer que sua largura é em torno de 10x menor que o comprimento, para o óxido, assim como é possível observar na **Figura 62**, onde está representada a dimensão do cristal obtido.

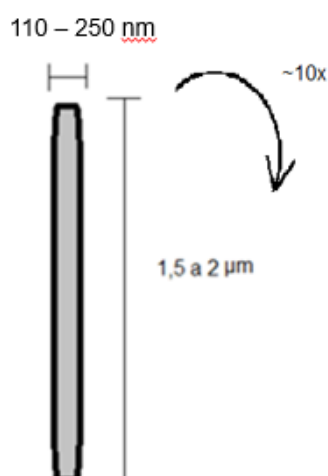


Figura 62 – Esquema da dimensionalidade do cristal do óxido obtido à partir de seu precursor.

Fonte: Obra da autora

5. CONCLUSÕES

A síntese hidrotérmica mostrou-se eficaz para a obtenção do composto lamelar, fato verificado pelas análises de DRX e também de infravermelho. As mesmas técnicas foram utilizadas para a verificação da melhor condição de síntese, sendo 24 horas à 200 °C a condição escolhida.

Através da difração de raios X foi possível analisar o precursor obtido e calcular a sua distância interplanar, assim como verificar a presença das difrações referentes a formação das lamelas presentes no difratograma. Através de Infravermelho e Raman foi possível verificar a presença das bandas que referentes às ligações presentes no composto lamelar obtido.

Com a análise de Raman e absorção, foi possível verificar que o composto lamelar possui um alto espalhamento e não possível encontrar um valor de E_g devido à falta de correlação e diferença entre valores obtidos, e não foi encontrado esse tipo dado na literatura.

Os espectros de luminescência mostraram a presença de todos os componentes referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). Sendo maiores intensidades para transições (0-2) e (0-4). Através desses espectros obtidos em temperatura ambiente e do espectro analisado em temperatura baixa, foi possível verificar a presença de vários sítios diferentes de Eu^{3+} no composto lamelar.

Para XEOL não foi encontrado um bom resultado, sendo que essa é uma característica do próprio composto e a quantidade de hidroxilas presentes na estrutura também pode afetar esta medida.

Através das Imagens de MEV foi possível verificar que os cristais possuem formatos de agulha, porém imagens melhores são necessárias para melhor avaliação dos cristais obtidos.

Devido a impossibilidade da realização da decomposição térmica do composto lamelar, a temperatura e tempo de calcinação foram retirados da literatura, sendo essa condição 800 °C por 2 horas. Através das técnicas de DRX, infravermelho e Raman foi

possível comprovar que óxido foi obtido, assim foi calculado também o tamanho do cristalito que diminuiu para dopagem mais alta, 8 at.%.

Os espectros de fotoluminescência e XEOL apresentaram os componentes bem definidos, sendo possível, através do espectro de fotoluminescência atribuir os sítios de simetria, sendo eles S_6 e C_2 . Também é possível verificar que o composto mostra bons resultados quando excitado por raios-X, assim quando há um aumento da intensidade com aumento da corrente elétrica e ddp fixos e vice-versa. A partir desses dados de XEOL pode-se concluir que o composto pode ser estudado para aplicação como cintilador.

Através das imagens de MEV obtidas para óxido pode-se concluir que, assim como desejado, a forma dos cristais do precursor é mantida para o óxido obtido, sendo que estes são aparentemente mais finos, porém de mesmo comprimento, dessa forma, o objetivo geral do trabalho foi obtido.

É importante salientar que em todos os resultados os compostos dopados em 2%, tanto precursor quanto óxido, tiveram comportamento diferente do esperado, esse desvio pode ser relacionado a provável falha na dopagem ou problema durante o processo de síntese se estendeu por todo o trabalho.

6. PERSPECTIVAS

Têm-se como perspectivas do trabalho:

- Realizar a decomposição térmica para a verificação do composto lamelar obtido.
- Obter imagens melhores por microscopia de transição eletrônica, para melhor entendimento dos cristais obtidos.
- Sintetizar novamente precursor e óxidos com dopagem de 2%, devido à possível falha que pode ter ocorrido durante a síntese do composto obtido.
- Realizar estudos de tempo de vida e curva de dano à radiação para melhor entendimento do óxido obtido como um material cintilador.

REFERÊNCIAS

- AUFFRAY, E. et al. A comprehensive & systematic study of coincidence time resolution and light yield using scintillators of different size and wrapping. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 60, n. 5, p. 3163-3171, 2013.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295 p. 1-45, 2015.
- BLASSE, G. **Luminescent materials**. Berlin: Springer, 1994.
- BRECHER, C. et al. Hole traps in Lu_2O_3 : Eu ceramic scintillators. I. Persistent afterglow. **Journal of Luminescence**, v. 106, p. 159-168, 2004.
- CEBIM, M. A. **Parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$: Ce^{3+} , Pr^{3+}** . 2008. 256 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- CEBIM, M. A. et al. System for X-ray excited optical luminescence (XEOL) measurements. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1057-1062, 2011.
- CLARK, R. N.; ROUSH, T. L. Reflectance spectroscopy: quantitative analysis techniques for remote sensing applications. **Journal of Geophysical Research**, v. 89, n. B7, p. 6329-6340, 1984.
- DERENZO, S. et al. The quest for the ideal inorganic scintillator. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 505, n. 1/2, p. 111-117, 2003.
- DORENBOS, P. Fundamental limitations in the performance of Ce^{3+} , Pr^{3+} and Eu^{2+} -activated scintillators. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 57, n. 3, p. 1162-1167, 2010.
- DUJARDIN, C. et al. Luminescence and scintillation properties at the nanoscale. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 57, n. 3, p. 1348-1354, 2010.
- DWIVEDY, Y.; ZILIO, S. C. Advances in rare earth spectroscopy and applications. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 2, p. 1578-1596, 2014.
- GU, Q. et. al. Eu^{3+} luminescence enhancement by intercalation of benzenepolycarboxylic guests into Eu^{3+} doped layered gadolinium hydroxide. **Materials Research Bulletin**, v. 53, p. 234-239, 2014.
- HASCHKE, J. M. Preparation, phase equilibria, crystal-chemistry, and some properties of lanthanide hydroxide nitrates. **Inorganic Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 1812-1818, 1974.

HILL, R. et al. Advances in kilovoltage x-ray beam dosimetry. **Physics in Medicine and Biology**, v. 59, n. 6, p. R183-R231, 2014.

LECHEVALLIER, S. et al. Gadolinium-europium carbonate particles: controlled precipitation for luminescent biolabeling. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 22, p. 6153-6161, 2010.

LIU, L. et al. Dramatically enhanced luminescence of layered terbium hydroxides as induced by the synergistic effect of Gd^{3+} and organic sensitizers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 26, p. 14511-14520, 2014.

McINTYRE, L. J. et al. Synthesis and anion exchange chemistry of new intercalation hosts containing lanthanide cations, $Ln_2(OH)_5(NO_3) \cdot xH_2O$ ($Ln = Y, Gd-Lu$). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, p. 1070-1074, 2008a.

McINTYRE, L. J. et al. $Ln_2(OH)_5NO_3 \cdot xH_2O$ ($Ln = Y, Gd-Lu$): a novel family of anion exchange intercalation hosts **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 335-340, 2008b.

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, n. 4, p. 305-311, 1983.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic compounds**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

OLIVEIRA, H. H. S. **Propriedades e mecanismos de cintilação dos materiais $GdAlO_3$ e $(Gd,Lu)AlO_3$ dopados com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+}** . 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

OLIVEIRA, H. H. S. et al. Structural and optical properties of $GdAlO_3:RE^{3+}$ ($RE = Eu$ or Tb) prepared by the Pechini method for application as X-ray phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, n. 2, p. 619-623, 2009.

PIRES, A. M. et al. New X-ray powder diffraction data and Rietveld refinement for Gd_2O_3 monodispersed fine spherical particles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, n. 1/2, p. 420-423, 2003.

POUDRET, L. et al. Synthesis and crystal structure of new lanthanide hydroxyhalide anion exchange materials, $Ln_2(OH)_5X \cdot 1.5H_2O$ ($X=Cl$; $Ln = Y, Dy, Er, Yb$). **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 7447-7453, 2008.

SAITO, G. P. **Desenvolvimento de filtros solares a partir da interação de um filtro orgânico derivado da benzofenona em hidróxidos duplos lamelares de zinco e alumínio**. 2015. 122 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2015.

SILVA, A. A. da; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Excitation mechanisms and effects of dopant concentration in $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$ phosphor. **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 7, p. 1165-1168, 2008.

XUE J. L. et. al. Synthesis, characterization, and luminescent properties of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ phosphors. **Journal of Luminescence**, v. 127, n. 2, p. 469-473, 2007.