



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**



**“Fotoluminescência de Eu/Tb e de complexos Eu/Tb com  
ligantes tta ou acac incorporados em sílica mesoporosa”**

**Renan Gustavo Coelho de Souza dos Reis**

Orientador: Marco Antonio Utrera Martines

Campo Grande - 2012



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**



## **“Fotoluminescência de Eu/Tb e de complexos Eu/Tb com ligantes tta ou acac incorporados em sílica mesoporosa”**

**Renan Gustavo Coelho de Souza dos Reis**

Dissertação apresentada ao programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS - para obtenção do título de Mestre em Química.

**Orientador: Marco Antonio Utrera Martines**

Campo Grande - 2012

**“Fotoluminescência de Eu/Tb e de complexos Eu/Tb com ligantes tta ou acac  
incorporados em sílica mesoporosa”**

Mestrando: Renan Gustavo Coelho de Souza dos Reis

Profª. Dra. Andréa Simone Stucchi de Camargo Bernardez Alvarez

Prof. Dr. Samuel Leite de Oliveira

Prof. Dr. Marco Antonio Utrera Marties

Orientador

A meus pais por todo o amor, amizade e a  
compreensão nos momentos difíceis.

"Com sabedoria edifica-se a casa, e com a inteligência ela se firma."

*Provérbios 24:3*

## Agradecimentos

Primeiramente a Deus pela vida concedida e atividades realizadas.

Ao meu irmão Leonardo que esteve sempre me apoiando nos momentos difíceis.

Ao Prof. Dr. Marco pelo apoio incansável, compreensão e transmissão de conhecimento.

Ao Prof. Dr. Sidney pela oportunidade de realizar um estágio no seu grupo de pesquisa.

Ao Prof. Dr. José Mauricio Caiut pelo apoio na realização de medidas de fotoluminescência.

Ao Prof. Dr. Samuel pela contribuição no trabalho.

A galera da SCC pelo período que moramos juntos em Araraquara, principalmente a Marilene pela atenção e convívio, Valeu Neide

As agências de fomento CAPES, CNPq e Fundect pelo apoio financeiro nos trabalhos realizados pelo grupo. À CAPES pela bolsa concedida.

Aos colegas do LP-6 pelo apoio e compreensão.



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO – NÍVEL DE MESTRADO EM QUÍMICA**

**TERMO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO  
DE  
RENAN GUSTAVO COELHO DE SOUZA DOS REIS**

**INFLUÊNCIA DA PROPORÇÃO DE Eu/Tb E DOS LIGANTES TTA OU ACAC NA  
MATRIZ DE SÍLICA MESOPOROSA POR FOTOLUMINESCÊNCIA.**

Dissertação de Mestrado em Química submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação – Nível de Mestrado em Química (**Resolução nº 34/2012**) da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovada com revisão pelos professores doutores:

Prof. Dr. MARCO ANTONIO UTRERA MARTINES  
Orientador e Presidente da Comissão Examinadora  
UFMS

Profª. Drª. ANDÉA SIMONE S. DE C. ALVAREZ BERNARDEZ  
IF/USP

Prof. Dr. SAMUEL LEITE DE OLIVEIRA  
UFMS

Campo Grande, 15 de junho de 2012

**Unidade XI – Curso de Química - CCET**  
Cidade Universitária, s/n - Caixa Postal 549 - Fone: 067xx 3345-7009 - Fax 067xx 3345-3552  
79070-900 - Campo Grande (MS)  
<http://www.ufms.br> - <http://www.pgquimica.dqi.ufms.br>  
e-mail: mstrquim@nin.ufms.br

## Resumo

As terras raras (TR) são utilizadas numa grande variedade de aplicações tecnológicas devido as suas propriedades físicas e químicas. Nas últimas décadas, os complexos de európio e térbio com beta-dicetonas foram muito estudados devido as possíveis aplicações, como marcadores luminescentes e sensores ópticos. Com a finalidade de intensificar a luminescência, estes complexos são incorporados em uma variedade de matrizes tais como sílica preparada por sol-gel, zeólita, polímeros e etc. O objetivo deste trabalho é estudar por fotoluminescência a razão de Eu/Tb e dos ligantes tenoiltrifluoroacetato (tta) e acetilacetato (acac) impregnados na sílica mesoporosa. Para isso, realizou-se síntese de sílica mesoporosa usando TEOS (tetraetilortossilicato) como fonte de sílica e F-108 (Pluronic F-108) como agente direcionador de estruturas e o surfactante foi eliminado por calcinação. A sílica calcinada foi impregnada com 0,1 mol de TR ( $\text{Eu}_{0,1-x}\text{Tb}_x$ , sendo  $x = 0; 0,025; 0,05; 0,075$  e  $0,1$ ) e com complexos de TR com ligantes beta-dicetonatos  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,1-x}\text{Tb}_x(\text{L})_{0,3}]$ , sendo  $x = 0; 0,025; 0,05; 0,075$  e  $0,1$ ) e  $\text{L} = \text{acac}$  ou  $\text{tta}$ . Os materiais preparados foram caracterizados por análise química (QA), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e espectroscopia de fotoluminescência (PS). Sílica mesoporosa contendo  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  apresenta transferência de energia da matriz para o íon (matriz $\rightarrow$ TR) na fotoluminescência. Os complexos formados com o ligante acac indicam que existe uma maior transferência de energia do ligante acac para o íon  $\text{Tb}^{3+}$  do que para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , enquanto os complexos formados com o ligante tta apresentam transferência de energia do ligante para o íon európio.

Palavras chave: sílica mesoporosa, fotoluminescência, complexos de európio e de térbio

## Abstract

The rare earths (RE) are used in a variety of technological applications due to their physical and chemical properties. In the last decades, europium and terbium complexes with beta-diketone ligands have been extensively studied because of the possible applications as a luminescent markers and optical sensors. In order to enhance the luminescence, the complexes are embedded in a variety of matrices such as sol-gel silica, zeolite, polymers and etc. The aim of this work is to study the influence of the ratio of Eu / Tb and ligands Thenoyltrifluoroacetone (tta) and Acetilacetone (acac) in mesoporous silica matrix by photoluminescence. Mesoporous silica was prepared by using TEOS (tetraethylorthosilicate) as a source of silica and F-108 (Pluronic F-108) as a directing agent of structures, and the surfactant was eliminated by calcining. The calcined silica was impregnated with 0.1 mol of TR ( $\text{Eu}_{0,1-x}\text{Tb}_x$ , when  $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$  and  $0.1$ ) and with TR-[beta]-diketonate complexes  $[(\text{SiO}_2)_{0,99}\text{Eu}_{0,1-x}\text{Tb}_x(\text{L})_{0,3}]$ , when  $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$  and  $0.1$ ) and  $\text{L} = \text{acac}$  or  $\text{tta}$ . The obtained materials were characterized by Chemical Analysis (CA), Scanning Electron Microscopy (SEM), Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) and Photoluminescence Spectroscopy (PS). In the photoluminescence spectra of mesoporous silica embeded with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  shows matrix ion energy transfer (matrix  $\rightarrow$  RE). The photoluminescence spectra of  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_x \text{Eu}_{1-x} (\text{acac})_3]$  samples present energy transfer of  $\text{Tb}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ) and, also, ligand metal energy transfer ( $\text{acac} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ ). While the photoluminescence spectra of  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_x \text{Eu}_{1-x} (\text{tta})_3]$  samples present ligand metal energy transfer ( $\text{tta} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ ).

Key words: mesoporous silica, photoluminescence, complex of europium and terbium

ions

## Sumário

<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Objetivo .....</b>	<b>2</b>
<b>3. Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>3</b>
<b>3.1. Histórico sobre Terras Raras .....</b>	<b>3</b>
<b>3.2. Características Luminescentes dos TR .....</b>	<b>6</b>
<b>3.2.1. Íon <math>\text{Eu}^{3+}</math> .....</b>	<b>9</b>
<b>3.2.2. Íon <math>\text{Tb}^{3+}</math> .....</b>	<b>10</b>
<b>3.3. Espectroscopia na região do visível.....</b>	<b>12</b>
<b>3.4. Complexos de íons <math>\text{TR}^{3+}</math> com <math>\beta</math>-dicetonatos .....</b>	<b>14</b>
<b>3.5 Sílica Mesoporosa .....</b>	<b>15</b>
<b>4. Parte experimental .....</b>	<b>20</b>
<b>4.1 Reagentes.....</b>	<b>20</b>
<b>4.2. Preparação da sílica mesoporosa .....</b>	<b>20</b>
<b>4.3. Preparação dos íons <math>\text{TR}^{3+}</math> .....</b>	<b>20</b>
<b>4.4. Preparação de complexos de <math>\text{TR}^{3+}</math> com acac ou tta.....</b>	<b>21</b>
<b>4.5. Técnicas de caracterização .....</b>	<b>22</b>
<b>5. Resultados e Discussão .....</b>	<b>24</b>
<b>5.1 Caracterização da matriz de sílica .....</b>	<b>24</b>
<b>5.2. Influência da mistura <math>\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}</math> adsorvida na sílica mesoporosa .....</b>	<b>27</b>
<b>5.2.1. Análise Química.....</b>	<b>27</b>
<b>5.2.2. <math>(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,1}</math> .....</b>	<b>27</b>

5.2.3. $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,1}$ .....	29
5.2.4. $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}$ ; $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}$ ; $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}$ .....	31
5.3. Complexos de $\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Eu}^{3+}$ com Ligantes $\beta$ Dicetonas .....	38
5.3.1. Análise química dos complexos $\text{TR}(\text{acac})_3$ .....	39
5.3.2 $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{acac})_{0,3}$ .....	40
5.3.3. $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,1}(\text{acac})_{0,3}$ .....	42
5.3.4. $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}(\text{acac})_{0,3}$ ; $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}(\text{acac})_{0,3}$ e $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}(\text{acac})_{0,3}$ .....	44
5.4. Análise Química dos Complexos $(\text{TR})(\text{tta})_3$ .....	49
5.4.1 $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{tta})_{0,3}$ .....	50
5.4.2 $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{tta})_{0,3}$ .....	51
5.4.3 $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}(\text{tta})_{0,3}$ ; $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}(\text{tta})_{0,3}$ e $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}(\text{tta})_{0,3}$ .....	53
6. Conclusão .....	58
7. Referências bibliográficas.....	59

## Lista de Figuras

Figura 1- Diagrama de níveis de energia para os $\text{TR}^{3+}$ .....	7
Figura 2- Diagrama de níveis de energia do íon $\text{Eu}^{3+}$ .....	9
Figura 3- Diagrama de níveis de energia do íon $\text{Tb}^{3+}$ .....	11
Figura 4- Espectro eletromagnético .....	12
Figura 5- Diagrama de Jablonski .....	13
Figura 6- Estrutura básica de uma $\beta$ -dicetona .....	14
Figura 7- Representação das estruturas MCM .....	17
Figura 8- Representação de agregados micelares: (A) esférica, (B) cilíndrica, (C) planar, (D) reversa, (E) fase bicontínua (ou cúbica), (F) lipossomas.....	18
Figura- 9 SAXS das amostras de sílica mesoporosa sintetizadas com Pluronic F 108 em diferentes valores de pH: a) 1,28 b) 1,78 c) 2,02 d) 2,22.....	24
Figura- 10 Micrografias de MEV para as amostras de sílica mesoporosa sintetizadas com Pluronic F 108 em quatro diferentes pH: a)1,28 b)1,78 c)2,02 d)2,22.....	25
Figura- 11 Espectro de emissão com excitação fixa em 350nm.....	26
Figura- 12 Espectro de excitação com emissão fixa em 418nm.....	26
Figura 13- Espectro de excitação com emissão fixa em 612nm para a amostra $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,01}$ .....	28
Figura- 14 Espectros de emissão da amostra de $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,1}$ fixando as excitações em (a) 320nm e (b) 393 nm.....	29
Figura- 15 Espectro de excitação da amostra de $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,1}$ fixando a emissão em 545nm.....	30
Figura- 16 Espectros de emissão da amostra de $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,1}$ fixando as excitações em (a) 320nm e (b) 348nm.....	31
Figura 17 Espectro de excitação das amostras $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,025}\text{Eu}_{0,075}$ ; $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}$ ; $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,075}\text{Eu}_{0,025}$ fixando a emissão em 612nm. ....	32
Figura- 18 Espectro de excitação com emissão fixa em 545nm para as amostras $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,025}\text{Eu}_{0,075}$ ; $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}$ ; $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,075}\text{Eu}_{0,025}$ . ....	33
Figura 19- Espectro de emissão com excitação fixa em 320nm para as amostras $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}$ ; $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}$ ; $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}$ . ....	34
Figura- 20 Espectro de emissão com excitação fixa em 393nm para as amostras $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}$ ; $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}$ ; $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}$ . ....	35
Figura- 21 Espectro de emissão com excitação fixa em 348nm para as amostras $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}$ ; $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}$ ; $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}$ . ....	36
Figura- 22 Área do pico atribuído à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ em função da concentração do íon Európio para as emissões em 393nm, 320nm e 348nm.....	37
Figura- 23 Área do pico à transição ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ em função da concentração do íon Têrbio para as emissões em 320nm e 348nm .....	38
Figura- 24 Diagrama de níveis de energia dos ligantes acac e tta; e dos estados emissores dos íons $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Tb}^{3+}$ na região do visível.....	39

Figura 25 - Espectro de excitação com emissão fixa em 612nm para a amostra $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,01}(\text{acac})_{0,3}$ .	41
Figura 26- Espectros de emissão com excitações fixas em 343nm e 393nm para a amostra $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,01}(\text{acac})_{0,3}$ .	42
Figura 27- Espectro de excitação com emissão fixa em 545nm para a amostra $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,01}(\text{acac})_{0,3}$ .	43
Figura 28- Espectro de emissão com excitação fixa em 545nm para a amostra $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,01}(\text{acac})_{0,3}$ .	44
Figura 29- Espectro de excitação com emissão fixa em 612nm para as amostras $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,025}\text{Eu}_{0,075}(\text{acac})_{0,3}$ ; $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}(\text{acac})_{0,3}$ e $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,075}\text{Eu}_{0,025}(\text{acac})_{0,3}$ .	45
Figura 30- Espectro de excitação com emissão fixa em 612nm para as amostras $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,025}\text{Eu}_{0,075}(\text{acac})_{0,3}$ ; $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}(\text{acac})_{0,3}$ e $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,075}\text{Eu}_{0,025}(\text{acac})_{0,3}$ .	46
Figura 31- Espectro de emissão com excitação fixa em 305nm para as amostras $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,025}\text{Eu}_{0,075}(\text{acac})_{0,3}$ ; $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}(\text{acac})_{0,3}$ e $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,075}\text{Eu}_{0,025}(\text{acac})_{0,3}$ .	47
Figura 32- Espectro de emissão com excitação fixa em 345nm para as amostras $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,025}\text{Eu}_{0,075}(\text{acac})_{0,3}$ ; $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}(\text{acac})_{0,3}$ e $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,075}\text{Eu}_{0,025}(\text{acac})_{0,3}$ .	48
Figura 33- Espectro de emissão com excitação fixa em 345nm para as amostras $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,025}\text{Eu}_{0,075}(\text{acac})_{0,3}$ ; $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}(\text{acac})_{0,3}$ e $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,075}\text{Eu}_{0,025}(\text{acac})_{0,3}$ .	49
Figura 34- Espectro de excitação com emissão fixa em 612nm para a amostra $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{tta})_{0,3}$ .	50
Figura 35- Espectro de emissão com excitação fixa em 320nm, 400nm e 465nm para a amostra $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{tta})_{0,3}$ .	51
Figura 36- Espectro de excitação com emissão fixa em 545nm para a amostra $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,1}(\text{tta})_{0,3}$ .	52
Figura 37- Espectro de emissão com excitação fixa em 305nm e 450nm para a amostra $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,1}(\text{tta})_{0,3}$ .	53
Figura 38- Espectro de excitação com emissão fixa em 612nm para as amostras $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}(\text{tta})_{0,3}$ ; $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}(\text{tta})_{0,3}$ e $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}(\text{tta})_{0,3}$ .	54
Figura 39- Espectro de excitação com emissão fixa em 612nm para as amostras $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}(\text{tta})_{0,3}$ ; $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}(\text{tta})_{0,3}$ e $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}(\text{tta})_{0,3}$ .	55
Figura 40- Espectro de emissão com excitação fixa em 322nm para as amostras $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}(\text{tta})_{0,3}$ ; $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}(\text{tta})_{0,3}$ ; $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}(\text{tta})_{0,3}$ .	56
Figura 41- Espectro de emissão com excitação fixa em 354nm para as amostras $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}(\text{tta})_{0,3}$ ; $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}(\text{tta})_{0,3}$ e $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}(\text{tta})_{0,3}$ .	57

## Lista de Tabelas

Tabela 1- Propriedades físicas e químicas dos elementos Terras Raras .....	5
Tabela 2- Fenômenos luminescentes .....	6
Tabela 3- Características das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do íon $\text{Eu}^{3+}$ .....	10
Tabela 4- Características das transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ do íon $\text{Tb}^{3+}$ .....	11
Tabela 5- Quantidade molar de $\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Eu}^{3+}$ impregnadas na sílica mesoporosa ....	21
Tabela 6- Quantidade de íons $\text{TR}^{3+}$ adsorvido na matriz .....	27
Tabela 7- Quantidade de íons $\text{TR}^{3+}(\text{acac})_{0,3}$ na matriz .....	40
Tabela 8- Quantidade de íons $\text{TR}^{3+}(\text{tta})_{0,3}$ na matriz .....	50

# 1. Introdução

Os íons Terras Raras trivalentes (TR) apresentam propriedades fotoluminescentes de grande interesse, destacando-se os íons Európio e Térbio, que ao formarem complexos com ligantes orgânicos como as  $\beta$ -dicetonas tem sua luminescência intensificada através do efeito antena [1]. Estes complexos são incorporados em uma grande variedade de matrizes tais como sílica preparada por sol-gel, zeólitas e polímeros [2-4] com o objetivo de reduzir a supressão da luminescência devido à coordenação de moléculas de água ao íon  $TR^{3+}$ . Nas últimas décadas, estes complexos vêm despertando interesse para possíveis aplicações como marcadores luminescentes, sensores ópticos e catálise [2-4]. O íon Európio(III) apresenta uma grande eficiência devido as transferências de energia do ligante para o nível  $^5D_0$ , enquanto que para o íon Térbio a transferência ocorre para o nível  $^5D_4$ , uma vez que o nível de energia do  $^5D_0$  do Európio é menor que a energia do  $^5D_4$  do íon Térbio. Os complexos tris(tenoiltrifluoroacetato)európio (III),  $[Eu(tta)_3(OH_2)_2]$ , e tris(acetilacetato)térbio(III),  $[Tb(acac)_3(OH_2)_2]$ , ligantes beta-dicetonatos, são de interesse tecnológico devido a eficiência da transferência de energia dos ligantes tta ( $20.300\text{cm}^{-1}$ ) e acac ( $26.000\text{cm}^{-1}$ ) para os íons  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$ , respectivamente. No presente trabalho preparou-se sílica mesoporosa contendo íons terras raras trivalentes (Tb/Eu) ou contendo complexos de íons  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$  com ligantes tta ou acac.

## **2.Objetivo**

O objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar sílica mesoporosa contendo íons terras raras trivalentes (Tb/Eu) ou contendo complexos de íons  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$  com ligantes tta ou acac.

## 3.Revisão Bibliográfica

### 3.1 Histórico sobre Terras-Raras [5]

O nome “terra” foi inicialmente utilizado no decorrer do século XVIII para classificar os óxidos de metais devido à forma na qual eram encontrados na natureza, enquanto o termo “raras” determinava a raridade desses elementos. Mas, de acordo com a IUPAC, as terras raras são formadas por um grupo relativamente abundante e estão distribuídas ao longo de toda a crosta terrestre, formando mais de cem minerais e presentes como traços em muitos outros.

Os primeiros indícios de existência das terras raras ocorreram na região da Escandinávia no ano de 1788 quando o Tenente Arrhenius encontrou uma rocha negra incomum que foi denominada de Yterbia. No início do século XIX em 1803, Klaproth descobriu um mineral que foi chamado de Céria e atualmente esse mineral é denominado de Cerita.

Em 1839, C. G. Monsander ao aquecer o mineral de Céria e tratá-lo com ácido nítrico diluído verificou a existência de novas terras que foram denominadas de Lantana e de Didymya. Em 1843, repetiu-se o mesmo tratamento com a Yttria e descobriu-se que esta apresentava também outras terras, denominadas de Térbia, e de Érbia.

Durante o ano de 1878, J. Charles de Galissard Marignac descobriu um mineral, a Sérvia, que continha porções de Érbia e outra terra, a Ytérbia. O químico sueco Lars Nilson isolou a Scandia a partir de uma amostra de Ytérbia. Seu compatriota P.T. Cleve estudou a Érbia e verificou que seu peso atômico não era constante, e por precipitações encontrou em sua constituição outras terras, a Holmita, a Thulia e uma parte insolúvel.

Delafontaine e Boisbaudruan constataram que o espectro da Didymia variava de acordo com o local onde o mineral era extraído e com o auxílio da técnica de espectroscopia, descobriram a presença de uma nova terra, denominada de Samária. Bohuslav Baruner da Universidade de Praga no ano de 1882, verificou duas bandas de absorção em amostras de Didymia que são características da presença de Praseodímio e de Neodímio.

No ano de 1886 Lecoq de Bosihaudran através de precipitação fracionada de uma amostra de Hólmia com hidróxido de amônio saturado com sulfato de potássio separou esta de outras terras, e foram identificadas como Térbio, Disprósio Hólmio e Érbio. No início do século XX, Demarçay realizou uma série de reações com Samária em solução com nitrato de magnésio, o que resultou na precipitação de outra terra, o Óxido de Európio. Anos mais tarde, Georges Urbain separou a Ytterbia em dois componentes através de uma série de cristalizações fracionadas, obtendo o Ytérbio e o Lutécio.

Os números atômicos das terras-raras foram determinados pelo físico inglês H. G. Moseley, entre os anos de 1913 e 1914, através de estudos de difração de raios X. A avaliação de suas propriedades físicas e químicas ocorreu a partir da década de 1950, com a obtenção de terras-raras puras.

Os elementos que compõem o grupo denominado terras-raras (TR) possuem números atômicos entre 51 e 71(série lantanídeos) e também Escândio ( ${}_{21}\text{Sc}$ ) e Ítrio ( ${}_{39}\text{Y}$ ). A configuração eletrônica da série lantanídea apresenta a base do Xenônio ( $[\text{Xe}] 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ ) seguida do preenchimento sequencial da camada 4f (Tabela 1). Uma das principais características desses elementos é que, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos possuem a camada 4f incompleta. Esta

camada é interna e os orbitais 5p e 5s são mais externos porque apresentarem uma extensão radial maior [6].

**Tabela 1- Propriedades físicas e químicas dos elementos Terras Raras.**

Nome	Número atômico	Peso atômico	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade 25° C (g/cm <sup>3</sup> )	Configuração eletrônica
<b>Cério</b>	58	140,12	799	3426	6,672	(Xe)4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
<b>Praseodímio</b>	59	140,407	931	3512	6,773	(Xe)4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
<b>Neodímio</b>	60	144,24	1021	3068	7,007	(Xe)4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
<b>Promécio</b>	61	145	1168	2700	7,264	(Xe)4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
<b>Samário</b>	62	150,35	1077	1791	7,520	(Xe)4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
<b>Európio</b>	63	151,96	822	1597	5,2434	(Xe)4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
<b>Gadolínio</b>	64	157,25	1313	3266	7,9004	(Xe)4f <sup>8</sup> 6s <sup>2</sup>
<b>Térbio</b>	65	158,8254	1356	3123	8,2294	(Xe)4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>
<b>Disprósio</b>	66	162,5	1412	2262	8,5500	(Xe)4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
<b>Hólmio</b>	67	164,93	1474	2695	8,7947	(Xe)4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>
<b>Érbio</b>	68	167,26	1529	2863	9,006	(Xe)4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>
<b>Túlio</b>	69	168,934	1545	194	9,3208	(Xe)4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>
<b>Itérbio</b>	70	173,04	819	11994	6,9654	(Xe)4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>
<b>Lutécio</b>	71	174,97	1663	3395	9,8404	(Xe)4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>

Os elementos terras raras são eletropositivos com número de oxidação 3+ como mais estável, podendo apresentar os estados 2+ e 4+. As camadas externas totalmente preenchidas tornam as terras-raras quimicamente muito semelhantes. As diferenças aparecem nas propriedades físicas como estruturas cristalinas, propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada 4f e propriedades óticas [6].

### 3.2 Características Luminescentes dos íons terras raras (TR)

Segundo a IUPAC, o termo luminescência refere-se à emissão espontânea de radiação por uma espécie que se encontra em um estado eletrônico ou vibracionalmente excitado em desequilíbrio com seu ambiente. De acordo com o método de excitação da matéria, utiliza-se uma nomenclatura diferente (Tabela 2).

**Tabela 2- Fenômenos luminescentes [8].**

Fenômeno	Modo de Excitação
Fotoluminescência	Absorção de fótons
Eletroluminescência	Campo elétrico
Triboluminescência	Atrito
Quimiluminescência	Reação química
Sonoluminescência	Ultrassom

Existe uma blindagem dos elétrons da camada 4f dos íons TR trivalentes exercida pelos elétrons das camadas externas 5s e 5p. Tal fato permite que os íons TR<sup>3+</sup> não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente nas matrizes e nem dos ligantes aos quais possa estar incorporados ou ligados. Esses elementos possuem um grande número de níveis de energia que proporcionam emissões na região espectral desde o infravermelho até o ultravioleta sendo que muitas ocorrem na região do visível (Figura 1).

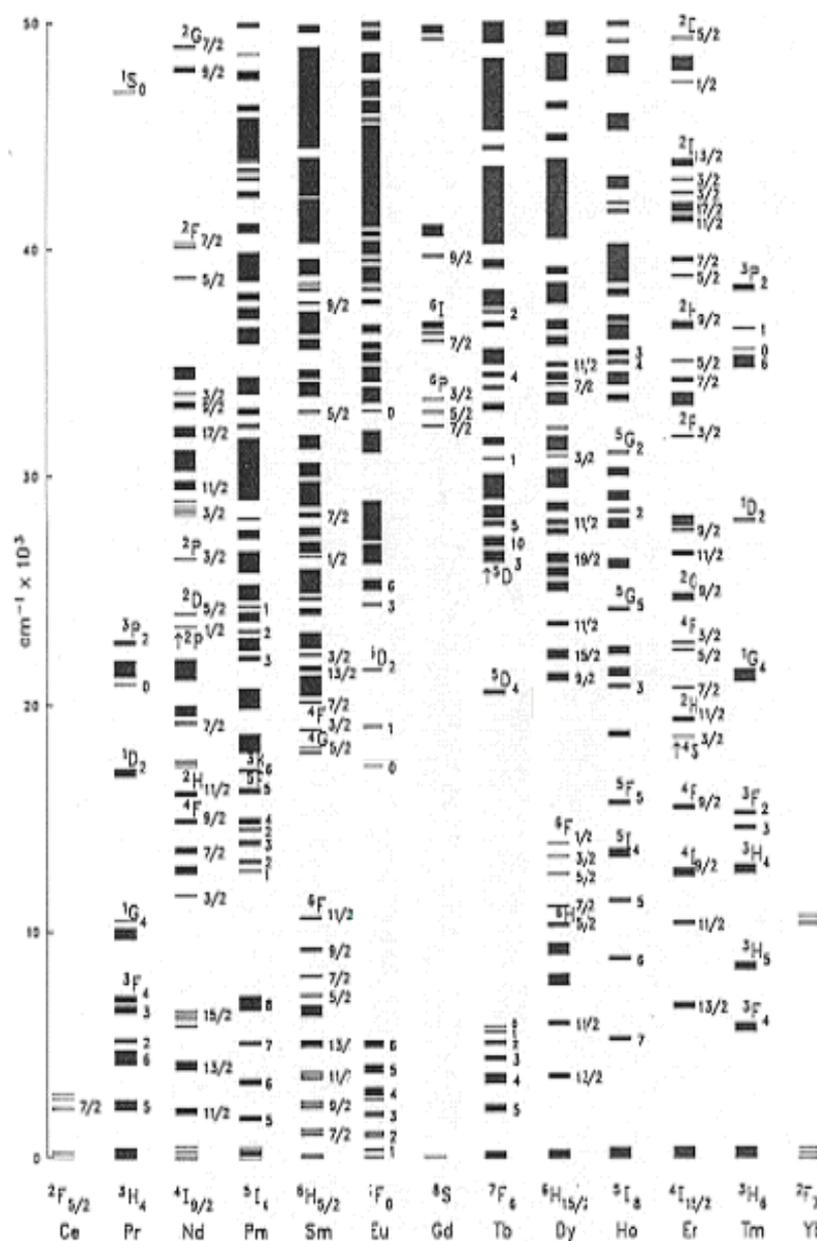


Figura 1- Diagrama de níveis de energia para os íons TR<sup>3+</sup> [9].

Os íons TR<sup>3+</sup> podem ser classificados em função de suas faixas de emissão[10]. Os elementos Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> e Sm<sup>3+</sup> possuem forte fluorescência na região visível do espectro eletromagnético.

As transições dos íons TR<sup>3+</sup>, na maioria das vezes, podem ser atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico. Para explicar a observação experimental de transições eletrônicas entre estados 4f, Judd [11] e Ofelt [12] consideraram as transições dos íons

$TR^{3+}$  provenientes de uma mistura de estados da configuração  $4f^n$  e  $5d$ , originando a idéia de transição de dipolo elétrico forçado. Tal teoria é conhecida como teoria de Judd-Ofelt.

De modo geral, ao analisarmos como e o que ocorre na absorção e na emissão desses íons, podemos obter muitas informações de suas propriedades espectroscópicas.

**a) Absorção:** Os íons lantanídeos apresentam radiação em bandas estreitas e bem definidas (transições f-f). As transições f-f dos íons lantanídeos são proibidas por paridade [13-14], apenas estados em que ocorre troca de paridade são permitidos para moléculas ou íons centrossimétricas, como ocorre, por exemplo, na transição f-d. Ao se remover a simetria com um campo externo antissimétrico ou com a mistura de algum estado de paridade oposta, as transições f-f antes proibidas passam a ser permitidas. Outra informação importante é que a absorção dos íons é fracamente perturbada depois da formação de complexos com ligantes orgânicos, devido à forte blindagem dos orbitais  $4f$ .

**b) Luminescência:** As emissões dos íons TR são provenientes de transições radiativas entre as configurações eletrônicas  $4f^n$ . Quando não há interação entre elétrons, os níveis de energia estão degenerados, mas a existência das interações Coulombianas resulta na separação dos níveis. A interação spin órbita é outro tipo de interação que levanta a degenerescência, devido aos valores relativamente altos das constantes do acoplamento spin-órbita, o que resulta na separação definida dos valores de J [14]. Assim sendo, cada íon lantanídeo trivalente possui um estado fundamental característico.

### 3.2.1. Íon $\text{Eu}^{3+}$

O íon  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta emissão na região do visível oriunda das transições  $^5\text{D}_0$  (estado excitado) para os  $^7\text{F}_J$  que se desdobram com J variando de 0 a 6 (Figura 2).

As transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  para  $J=0, 2, 4$  e  $6$  resultam em bandas características de um processo de dipolo elétrico (DE). A banda com maior intensidade é a  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , no vermelho, sendo esta muito sensível a vizinhança do íon. A transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  ocorre por dipolo magnético (DM) e praticamente não apresenta dependência com o campo ligante [14,15, 16] (Tabela 3).

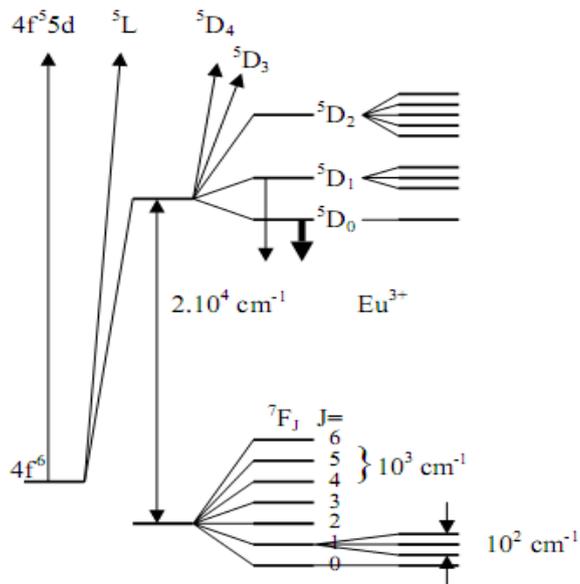


Figura 2- Diagrama de níveis de energia do íon  $\text{Eu}^{3+}$  [17].

**Tabela 3- Características das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  [18].**

Transição	Mecanismo	Faixa (nm) (Baricentro (nm))	Informação
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	DE	577-581 (578)	Transição não degenerada
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	DM	585-600 (590)	Não depende da vizinhança, apresenta forte atividade óptica
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	DE	610-625 (615)	Hipersensível se o íon estiver em um centro de inversão
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	DE	640-655 (650)	Proibida e muito fraca
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	DE	680-710 (692)	Sensível ao ambiente químico
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	DE	740-770 (748)	Proibida e raramente observada
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	DE	810-840 (816)	Raramente medida

### 3.2.2. Íon $\text{Tb}^{3+}$

O íon  $\text{Tb}^{3+}$  apresenta as transições;  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  para  $J=6, 5, 4, 3, 2, 1$  e  $0$  (Figura 3), na região do visível, sendo a transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , que ocorre na região verde do espectro eletromagnético, a mais intensa.

A alta degenerescência de seus estados emissores dificulta a interpretação de seus espectros de absorção e emissão [17] (Tabela 4).

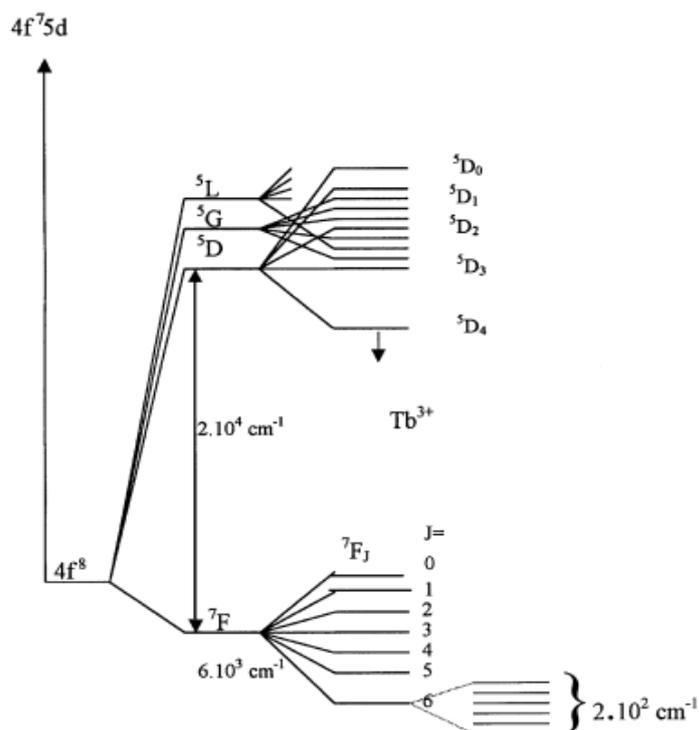


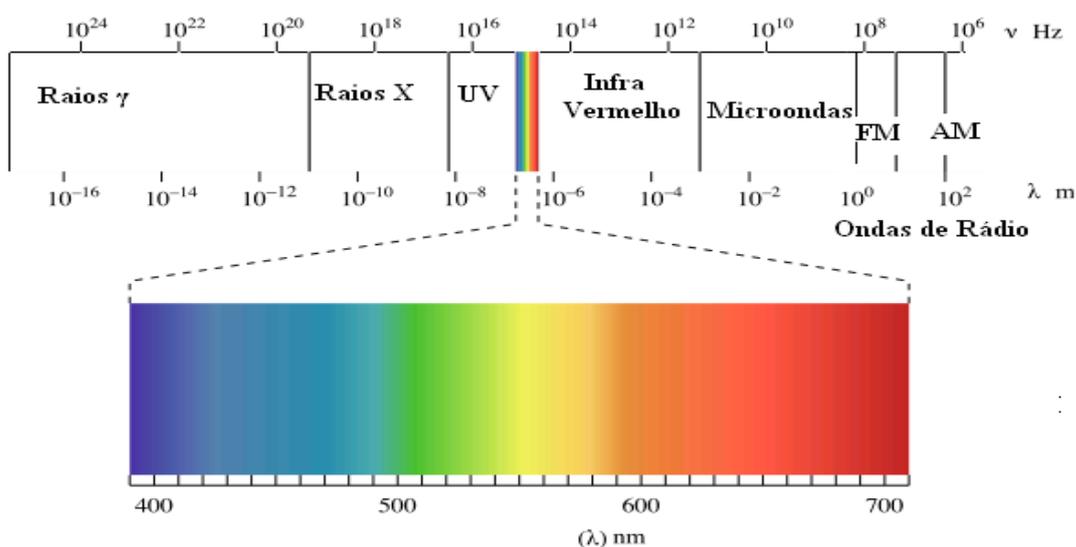
Figura 3- Diagrama de níveis de energia do íon  $Tb^{3+}$  [15].

Tabela 4- Características das transições  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  do íon  $Tb^{3+}$  [17].

Transição	Mecanismo	Faixa (nm) (Baricentro (nm))	Informação
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$	DE	480-505 (489)	Sensível ao ambiente químico
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$	DM	535-555 (544)	Apresenta forte atividade óptica
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$	DE	580-600 (586)	Sensível ao ambiente químico
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$	DE	615-625 (620)	Apresenta forte atividade óptica
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$	DE	640-655 (648)	Sensível ao ambiente químico
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$	DE	660-670 (667)	Baixa Intensidade
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$	DE	675-680 (678)	Baixa Intensidade

### 3.3. Espectroscopia na região do visível

Muitos compostos orgânicos e inorgânicos, quando irradiados com luz ultravioleta, apresentam fluorescência na região visível do espectro (Figura 4). A energia que ocasiona a migração do estado fundamental para o estado excitado é perdida por processos radiativos ou não radiativos: o decaimento não-radiativo envolve transferência de energia para níveis vibracionais ou conversão interna (CI) (Figura 5); o decaimento radiativo é o fenômeno de emissão de radiação após a excitação eletrônica [18-22].



**Figura 4- Espectro eletromagnético [23].**

A absorção de energia eleva uma molécula do seu estado eletrônico fundamental,  $S_0$ , para um nível excitado rotacional e vibracionalmente de um estado eletrônico excitado,  $S_1$ . A partir de então, três processos podem ocorrer: i) dissipação de energia por colisões com outras espécies presentes, transformando a energia do fóton em energia térmica dissipada através de calor [18-22, 24,]; ii) pode ocorrer também a conversão interna (CI), a molécula pode decair a nível  $S_2$ ; iii) decaimento radiativo para o estado  $S_0$ .

Outra rota possível é a transição do estado excitado  $S_1$ , para um estado de energia vibracional excitado  $T_1$  (menor energia), conhecido como conversão intersistemas (CIS). A partir deste nível em diante pode ocorrer uma nova relaxação intersistemas para o nível fundamental  $S_0$  [18-22,24].

As transições nas quais a multiplicidade de spin que origina a emissão e na qual a mesma é encerrada são iguais ( $\Delta S=0$ ) são chamadas de fluorescência, com tempo de vida da ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-9}$  segundos. Já para casos onde a multiplicidade de spin é diferente de zero, ( $\Delta S \neq 0$ ) ocorre a fosforescência, um processo não radiativo, com tempo de vida da ordem de  $10^{-3}$  a 10 segundos [20,21].

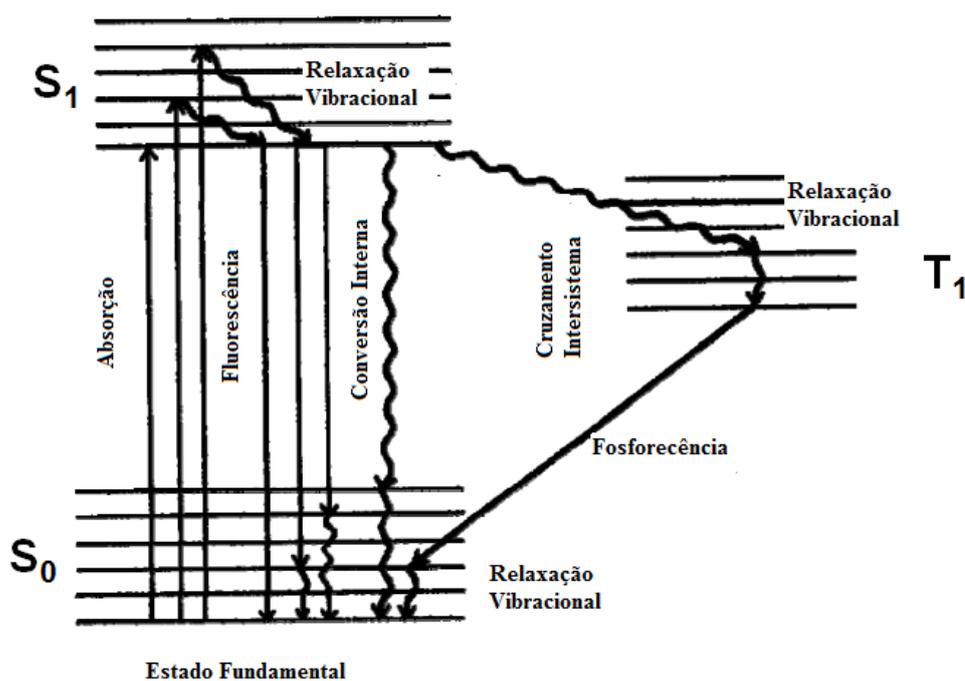
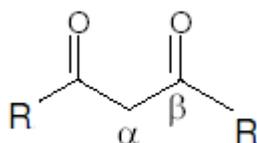


Figura 5- Diagrama de Jablonski.

### 3.4 Complexos de íons $TR^{3+}$ com $\beta$ -dicetonatos

Um grande número de pesquisas que envolvem os complexos contendo íons lantanídeos vem sendo realizadas, principalmente nos quais os íons  $TR^{3+}$  são encapsulados formando estruturas supramoleculares de grande interesse por suas propriedades ópticas [25-26].

Os ligantes  $\beta$  dicetonatos (Figura 6) são compostos orgânicos que contém dois grupos carbonila separados por um átomo de carbono na posição  $\alpha$  de uma em relação à outra. As propriedades espectroscópicas dos complexos de íons  $TR^{3+}$  com ligantes  $\beta$ -dicetonatos são de interesse tecnológico devido ao elevado rendimento quântico que envolve absorção de radiação ultravioleta através do ligante, com a subsequente transferência de energia do estado excitado do ligante para os níveis 4f do íon metálico. Esse processo de transferência de luz chamado de efeito antena [27-30].



**Figura 6- Estrutura básica de uma  $\beta$ -dicetona.**

As  $\beta$ -dicetonas possuem interesse devido a sua alta capacidade de se coordenarem ao íon metálico, boa solubilidade em solventes orgânicos e estabilidade térmica. Sua principal limitação é a baixa solubilidade destes compostos em água. [31-34].

### 3.5 Sílica Mesoporosa

A sílica é largamente utilizada como suporte sólido para aplicações nas áreas de catálise heterogênea, confecção de colunas de cromatografia líquida de alta eficiência e adsorção de cátions metálico. Sílica mesoporosa, material poroso que possui diâmetro de poros entre 2 e 50 nm, vem ganhando espaço devido às suas características de elevada área superficial e distribuição homogênea de poros [35-37].

Uma das rotas de síntese para a obtenção de materiais porosos é o processo sol-gel. O termo *sol-gel* refere-se a processos de natureza físico-química que promovem a formação de sólidos amorfos provenientes de soluções de espécies precursoras. *Sol* é uma dispersão estável de partículas coloidais (diâmetro entre 1 e 100nm), enquanto que gel envolve a agregação de partículas coloidais, resultando na formação de uma rede sólida em uma fase líquida [38-39].

O processo Sol-Gel envolve as reações de hidrólise e de condensação de um precursor metálico em via úmida. A rede de óxido pode ser obtida via reações de polimerização inorgânica: as espécies precursoras são formadas por metais rodeados por ligantes não metálicos que podem ser orgânicos ou inorgânicos. O processo sol-gel envolve um processo com custo reduzido dos precursores, possibilitando também a realização da síntese em condições de pressão e temperatura controladas, diminuindo o custo energético [39].

Quando os precursores estão presentes na solução aquosa, os cátions metálicos são hidratados e podem estabelecer um equilíbrio entre três tipos de ligantes presentes:  $M-(OH_2)$  (aqua),  $M-OH$  (hidroxo) e  $M=O$  (oxo). A partir desse equilíbrio pode ocorrer a formação da fase sol através de reações de hidrólise e, posteriormente, a formação da

fase gel por meio de reações de condensação. Os efeitos de concentração, pH, temperatura e pressão influenciam as características do material final.

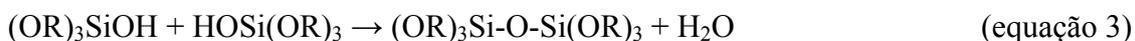
Os materiais porosos podem ser obtidos por via orgânica, a partir de hidrólise e condensação de seus precursores monoméricos tetrafuncionais que possuem baixo peso molecular, os alcóxidos metálicos, sendo necessária neste caso, a utilização de um ácido mineral ou uma base como catalisador. O processo pode ser simplificado de acordo com a reação global:



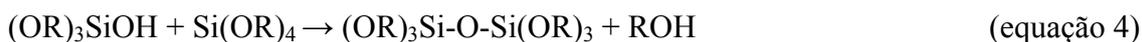
onde R representa um grupo alquil proveniente de três reações:



Hidrólise



Condensação silanol-silanol



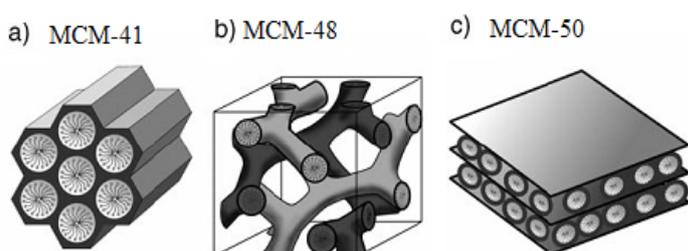
Condensação silanol-éster

Na reação de hidrólise do alcóxido, primeira etapa, ocorre a substituição dos grupos OR por grupos hidroxila (OH), sendo liberado uma molécula de álcool (ROH). Após a formação do  $(\text{OR})_3\text{SiOH}$  (grupo silanol parcialmente hidrolisado), os grupos silanóis polimerizam por condensação com outro grupo silanol ou com um grupo  $\text{Si(OR)}_4$  totalmente hidrolisado (silanol-silanol e silanol-éster), formando estruturas tridimensionais unidas por ligações siloxano (Si-O-Si). Na reação de condensação

silanol-silanol ocorre a liberação de água, enquanto que a condensação silanol-éster libera molécula de álcool [39].

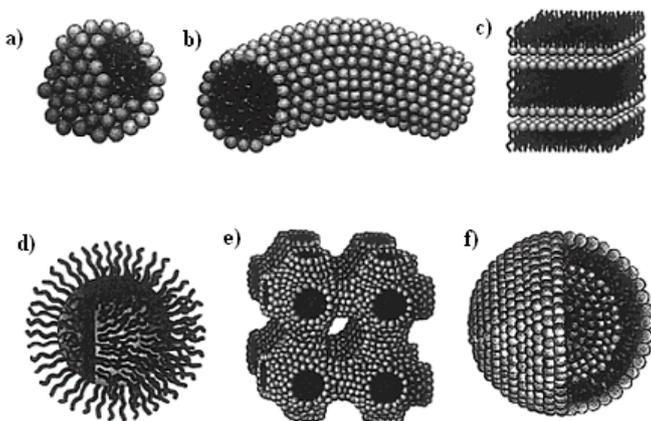
As reações de condensação ocorrem simultaneamente com a hidrólise. Dependendo das condições da reação, uma ou todas estas etapas consecutivas podem ocorrer completamente, deixando grupos hidroxilo ou alcóxido no meio reacional em condições de reagir. As variáveis de maior importância são o pH, a quantidade de água e a natureza e concentração do catalisador, modificando a morfologia e as propriedades físicas do material final [40-43].

Em 1992, a Mobil Oil Company desenvolveu aluminossilicatos altamente organizados em nível molecular denominados de MCM [44,45]. Os mais conhecidos são MCM-41 que possui estrutura hexagonal, MCM-48 que possui estrutura cúbica e MCM-50 que apresenta estrutura lamelar, (Figura 7) [46].



**Figura 7- Representação das estruturas MCM [ 46].**

As moléculas anfífilas se auto-organizam originando as micelas, agregados moleculares possuindo ambas as regiões estruturais, hidrofílica e hidrofóbica, que se associam espontaneamente em solução, quando em concentração micelar crítica (CMC). Essa associação forma agregados moleculares de dimensões coloidais (Figura 8) [46,47].



**Figura 8- Representação de agregados micelares: (A) esférica, (B) cilíndrica, (C) planar, (D) reversa, (E) fase bicontínua (ou cúbica), (F) lipossomas [47].**

Em soluções muito diluídas de um sistema bifásico contendo surfactante em água, as moléculas do surfactante prevalecem sob a forma monomérica. Com o aumento da concentração das moléculas de surfactante ocorre a agregação, originando as micelas. O aumento da concentração pode promover transições na morfologia dos agregados. Não apenas a concentração, mas outros parâmetros tais como o comprimento da parte hidrofílica e hidrofóbica do surfactante, presença de outros íons, pH, temperatura, resistência iônica e a temperatura de síntese influenciam na forma das micelas [46,47].

A interação covalente entre as partes polares e apolares de monômeros diferentes de um dado surfactante forma os copolímeros em bloco [48]. Tais copolímeros possuem a tendência de se auto-organizar quando dissolvidos em um solvente seletivo.

A agregação dos copolímeros pode ser conduzida por mudanças na concentração e temperatura. Inicialmente, para a agregação das micelas, é necessário que o surfactante esteja presente em concentração igual ou superior a CMC. Com

relação à dependência da temperatura, as micelas somente se formam a partir da temperatura micelar crítica (TMC). Estes fatores afetam diretamente a estrutura do agregado.

A formação das mesoestruturas depende da interação do agente direcionador de estrutura, o molde, com as espécies inorgânicas precursoras. Tal interação pode ser coulombiana, covalente ou por ligação de hidrogênio. Dois exemplos para interações entre surfactante carregado e precursor inorgânico são  $S^+I^-$  ou  $S^-I^+$  (S = surfactante, I = precursor inorgânico), na qual as interações coulombianas prevalecem na formação do material mesoporoso. Outro tipo de interação ocorre entre surfactante neutro e precursor neutro  $S^0I^0$ , prevalecendo neste caso interações de ligação de hidrogênio.

O mecanismo de direcionamento por cristal líquido (do inglês *Liquid Crystal Template*, LCT) foi proposto para explicar a formação do MCM-41 (Figura 10) e pode ser exemplificado por duas rotas principais: na primeira, a fase líquido cristalina inicialmente encontra-se intacta, já na forma de micelas, até o momento da adição das espécies de sílica; na segunda, após a adição do precursor de sílica ocorre o ordenamento das micelas de surfactante diluído.

Este trabalho envolve a preparação e caracterização por fotoluminescência de sílica mesoporosa contendo íons terras raras trivalentes (Tb/Eu) ou contendo complexos de íons  $Tb^{3+}/Eu^{3+}$  com ligantes tta ou acac.

## **4. Parte experimental**

### **4.1. Reagentes**

F-108 = Poli(etileno glicol)-*bloco*-poli(propileno glicol)-*bloco*-poli(etileno glicol) -

Sigma Aldrich

Tetraetilortossilicato (TEOS) (98%) - Sigma Aldrich

Óxido de Térbio (99%) - Sigma Aldrich

Fluoreto de Sódio (99,9%) - Merck

Ácido Clorídrico (37% PA) - F Maia

Hidróxido de Amônia (28-30%) - Chemco

2-Tenoiltrifluoroacetona (99%) - Sigma Aldrich

Acetilacetona (99%) - Sigma Aldrich

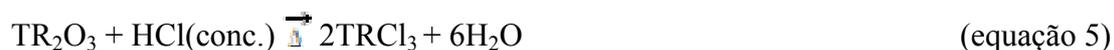
### **4.2. Preparação da sílica mesoporosa**

A sílica mesoporosa utilizada como matriz foi preparada pelo processo sol-gel. Preparou-se soluções H<sub>2</sub>O:Etanol (98:2) e o pH destas foi ajustado com HCl (1M) em 4 valores distintos: 1,28; 1,78; 1,92 e 2,22. Posteriormente adicionou-se, sob agitação 1,01g do surfactante F-108 a cada solução. Após a homogeneização, foi adicionado 3,5g de TEOS (tetraetilortossilicato) como precursor de sílica e então as soluções foram mantidas em repouso por um período de 24 horas. Após este período foi adicionado 4% de NaF (0,025M). O material foi deixado sob repouso por 24 horas e então foi filtrado e calcinado.

### **4.3. Preparação das soluções precursoras de íons terras raras**

A preparação das soluções precursoras de íons terras raras foi realizada aquecendo-se 220mg de TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com HCl concentrado e, em seguida, adicionando-se

água destilada gota a gota, evitando secagem até atingir pH próximo a 6 (para evitar formação de óxidos). Após resfriamento, as soluções foram diluídas para 50mL, sendo então tituladas com EDTA 0,01M, obtendo 0,023mol/l e 0,025mol/l de  $Tb^{3+}$  e  $Eu^{3+}$ , respectivamente.



A impregnação de íons  $TR^{3+}$  na sílica mesoporosa foi realizada pela adição de 0,1g de sílica 0,1mol de íons  $TR^{3+}$  sob agitação, por 24h, à temperatura ambiente. Foram preparadas 5 amostras, variando-se as concentrações de íons  $Tb^{3+}$  e íon  $Eu^{3+}$ , conforme a Tabela 5. Após o período de impregnação, as amostras foram separadas por centrifugação e a quantidade de  $TR^{3+}$  impregnada na sílica foi realizada por titulação do sobrenadante com EDTA. As amostras de sílica mesoporosa contendo  $TR^{3+}$  foram secas em estufa em temperatura de 60°C por 24 horas.

**Tabela 5. Quantidade molar de íons  $Tb^{3+}$  e de íons  $Eu^{3+}$  impregnados na sílica mesoporosa**

$TR^{3+}$	Quantidade molar				
$Eu^{3+}$	0,1	0,075	0,050	0,025	0
$Tb^{3+}$	0	0,025	0,050	0,075	0,1

#### 4.4. Preparação de complexos de íons $TR^{3+}$ com acac ou tta

A preparação de complexos de  $TR^{3+}$  com os ligantes acac ou tta foi realizada com a preparação preliminar dos ligantes. 200mg de tta ou 102mg de acac foram

dissolvidos em 25ml de etanol anidro, adicionou-se solução diluída de NaOH gota a gota sob agitação até pH 7,0 e o volume final foi ajustado com etanol anidro em 50mL. Os complexos com diferentes composições molares de íons  $Tb^{3+}$  e de íons  $Eu^{3+}$ , conforme Tabela 5, foram preparados mantendo-se uma relação de 3 mol de ligante para 1 mol de íons  $TR^{3+}$ .

A impregnação dos complexos de íons  $TR^{3+}$  com acac ou tta na sílica mesoporosa foi realizada pela adição de 0,1g de sílica em 0,1mol de complexo sob agitação por 24h a temperatura ambiente. Foram preparadas 5 amostras variando-se as concentrações de íons  $Tb^{3+}$  e de íons  $Eu^{3+}$  conforme Tabela 5. Após o período de impregnação, as amostras foram separadas por centrifugação e a análise de  $TR^{3+}$  impregnada na sílica foi realizada por titulação do sobrenadante com EDTA. As amostras de sílica mesoporosa contendo complexos de íons TR foram secas em estufa em temperatura de 60°C por 24 horas.

#### 4.5. Técnicas de caracterização

As medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) das amostras foram realizadas na linha SAXS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS Campinas, Brasil), utilizando-se fenda assimétrica e monocromador de silício (111), com feixe monocromático ( $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$ ) e foco horizontal. O valor da distância de correlação (distância do centro de um poro a outro centro de poro, do inglês “d-spacing”) é calculado a partir da equação:

$$d_{\text{spacing}} = \frac{2\pi}{q}$$

onde q é o vetor espalhamento.

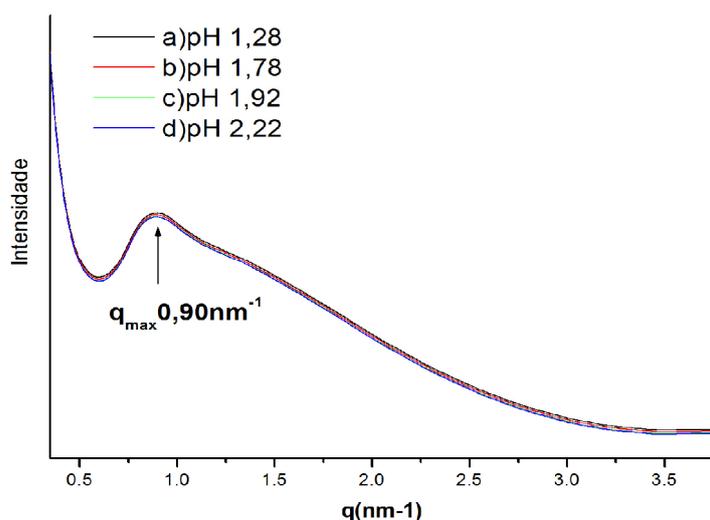
As amostras de sílica foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM – Microscópio Eletrônico de Varredura) em um microscópio eletrônico JEOL SJM 6490 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS Campinas, Brasil).

As medidas de fotoluminescência foram realizadas em um espectrofotômetro Fluorolog ISA/Jobin-Yvon acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P, não refrigerada, operando em 950 volts. A fonte de excitação usada foi uma lâmpada de 450W do tipo ozone-free. As medidas foram realizadas à temperatura de 25°C, usando-se fendas de emissão e excitação de 2nm e tempo de integração 0,2ms.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 Caracterização da matriz de sílica

Os espectros de SAXS das amostras de sílica apresentam um único pico de correlação, indicando que a sílica apresenta uma estrutura ordenada do tipo espaguete (Figura 9).

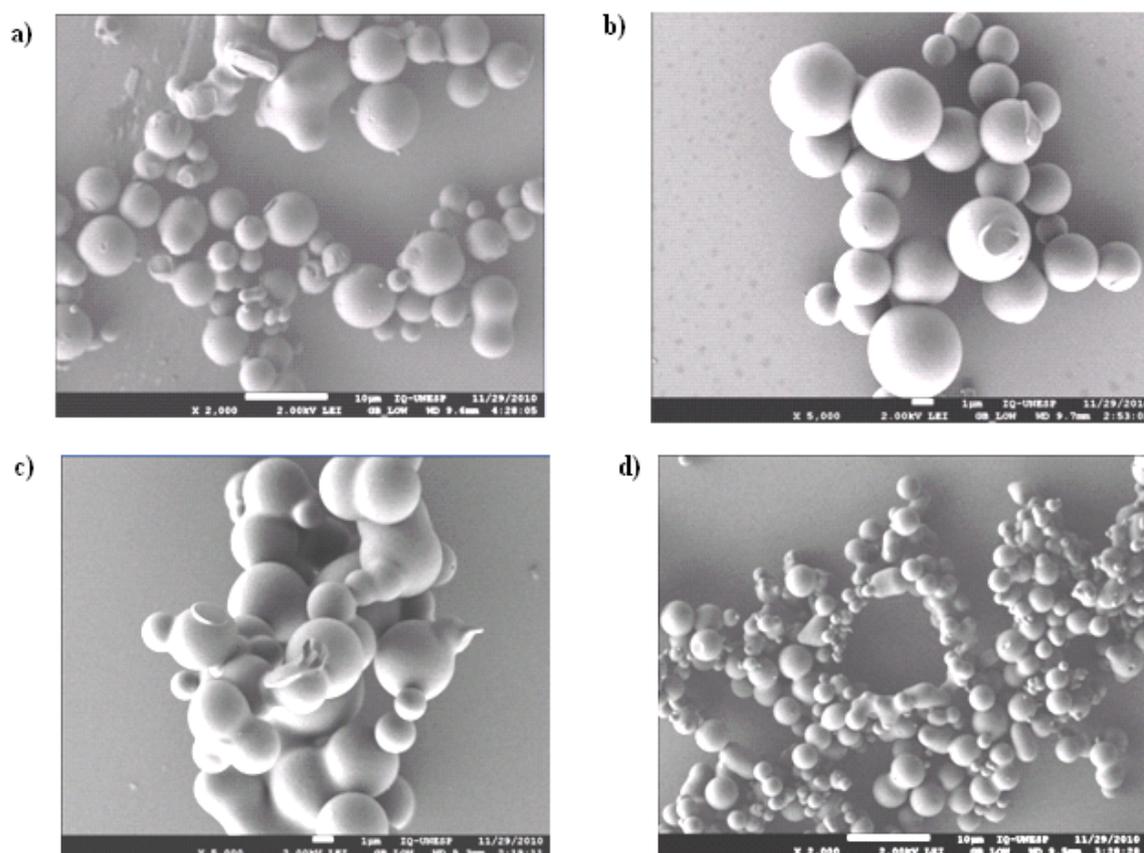


**Figura- 9 SAXS das amostras de sílica mesoporosa sintetizadas com Pluronic F 108 em diferentes valores de pH: a) 1,28 b) 1,78 c) 2,02 d) 2,22.**

A partir do valor máximo de intensidade encontra-se o valor da distância de correlação. As quatro amostras de sílica apresentam o mesmo valor de  $q_{\text{max}} 0,90$ , o que resulta em um valor de  $d_{\text{spacing}}$  (distância de correlação) de 6,1 nm. Rocha [51] sintetizou sílica mesoporosa na presença de surfactante CTAB (surfactante iônico) por pirólise de aerossol a temperatura ambiente e os valores de  $d$  (distância de correlação) determinados variaram de 3,4 a 3,7 nm.

A sílica mesoporosa foi sintetizada nos valores de pH de 1,28; 1,78; 1,92 e 2,22 para se avaliar o efeito da morfologia da partícula preparada próximo do valor de pH 2, ponto isoelétrico da sílica.

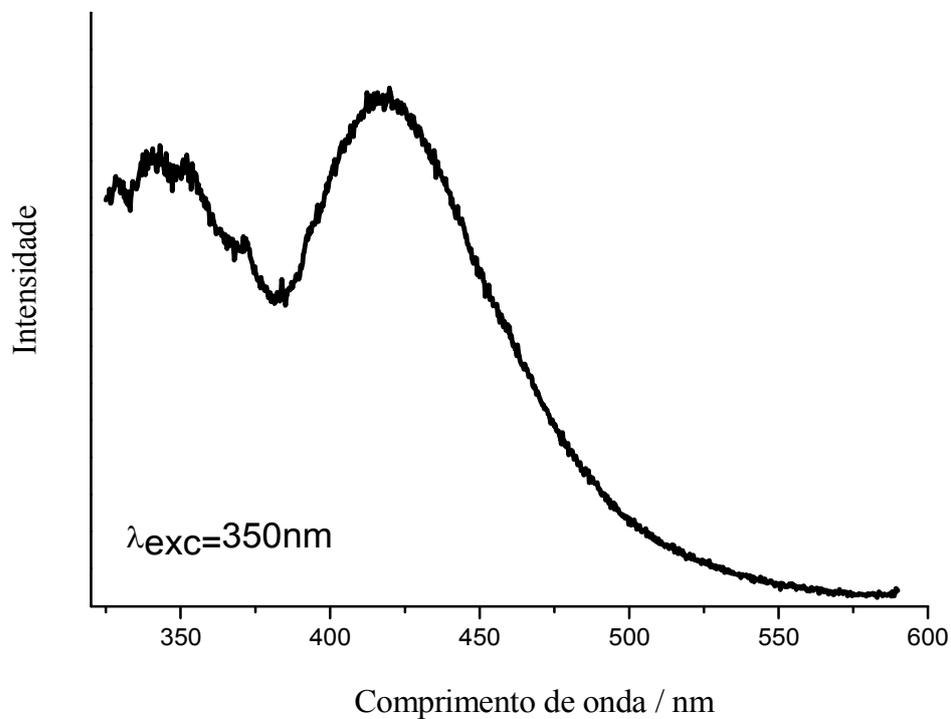
As imagens de microscopia eletrônica de varredura das quatro amostras de sílica, Figura 10, indicam que as partículas estão aglomeradas, possuem tamanhos micrométricos e apresentam forma esférica. O tamanho das partículas varia de 1 a 6 $\mu$ m para a amostra sintetizada em pH 1,28; entre 1,5 e 4 $\mu$ m para as amostras preparadas em pH 1,78 e em pH 1,98; enquanto que para a amostra sintetizada em pH 2,22 a variação do tamanho de partículas foi de 1,5 a 4,5 $\mu$ m.



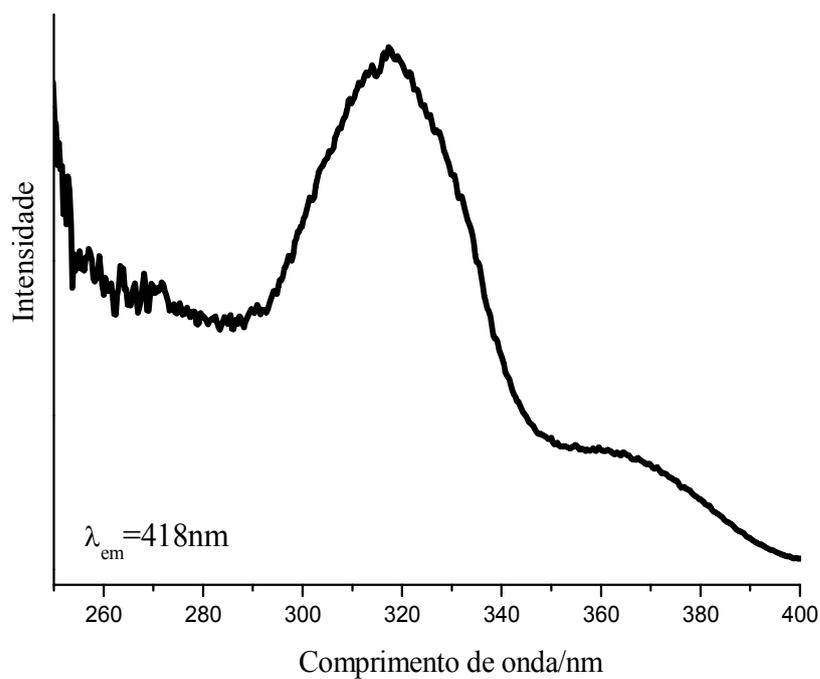
**Figura- 10** Imagens de MEV das amostras de sílica mesoporosa sintetizadas com Pluronic F 108 em diferentes valores de pH: a)1,28 b)1,78 c)1,98 d)2,22.

O espectro de emissão de sílica mesoporosa fixando excitação em 350nm (Figura 11) apresenta uma banda larga com máximo em 418nm. A caracterização realizada por espectroscopia de excitação da matriz, com emissão em 418nm, apresenta uma banda larga característica de sílica na região com intensidade máxima em 318nm

(Figura 12). Han [49] observou que o espectro de emissão, com excitação em 350nm, de uma matriz de xerogel de sílica modificada (OMSX) apresentou uma banda com intensidade máxima em 420nm.



**Figura- 11** Espectro de emissão de sílica mesoporosa fixando a excitação em 350nm



**Figura- 12** Espectro de excitação de sílica mesoporosa fixando emissão em 418nm.

## 5.2 Influência da mistura Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> adsorvida na sílica mesoporosa

As variações molares de Tb/Eu impregnados na sílica mesoporosa foram realizadas nas proporções de 0,1/0,0; 0,0/0,1; 0,075/0,025; 0,05/0,05; 0,025/0,075.

### 5.2.1. Análise Química

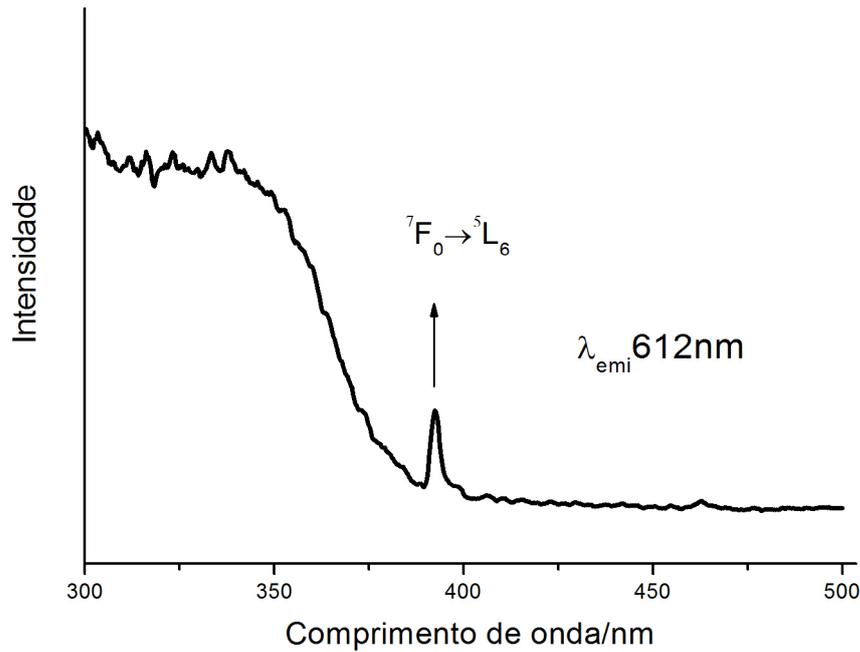
A quantidade de íons TR<sup>3+</sup> adsorvido na matriz está apresentada na Tabela 6.

**Tabela- 6 Quantidade de íons TR<sup>3+</sup> adsorvido na matriz.**

Amostra	Quantidade
(SiO <sub>2</sub> ) <sub>0,9</sub> Tb <sub>0,1</sub>	76%
(SiO <sub>2</sub> ) <sub>0,9</sub> Eu <sub>0,1</sub>	72%
(SiO <sub>2</sub> ) <sub>0,9</sub> Eu <sub>0,025</sub> Tb <sub>0,075</sub>	74%
(SiO <sub>2</sub> ) <sub>0,9</sub> Eu <sub>0,05</sub> Tb <sub>0,05</sub>	76%
(SiO <sub>2</sub> ) <sub>0,9</sub> Eu <sub>0,075</sub> Tb <sub>0,025</sub>	73%

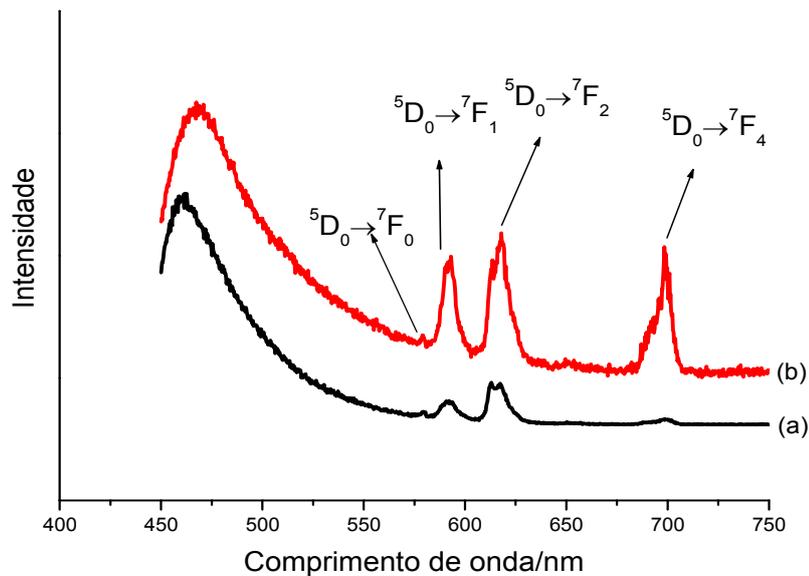
### 5.2.2. (SiO<sub>2</sub>)<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>

A partir do espectro de excitação da amostra (SiO<sub>2</sub>)<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,01</sub> fixando a emissão em 612nm (Figura 13) é verificada uma transição interconfiguracional em 393nm, <sup>5</sup>L<sub>6</sub>→<sup>5</sup>F<sub>0</sub> do európio, e também uma banda larga da matriz SiO<sub>2</sub>.



**Figura 13- Espectro de excitação da amostra de  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,01}$  fixando a emissão em 612nm**

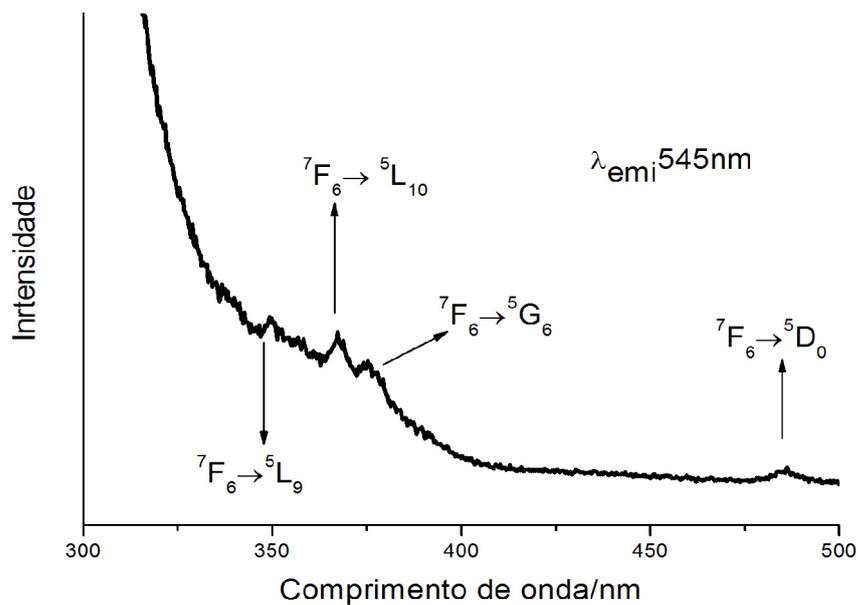
A partir dos espectros de emissão da amostra  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,1}$  fixando as excitações em 320nm (matriz) e 393nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ) (Figura 14), verificam-se as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ , onde J apresenta os valores de 0,1, 2 e 4. Este fato indica que a matriz transfere energia para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , e também que as emissões do próprio íon são verificadas no espectro com excitação fixa em 393nm.



**Figura- 14 Espectros de emissão da amostra de  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,1}$  fixando as excitações em (a) 320nm e (b) 393 nm**

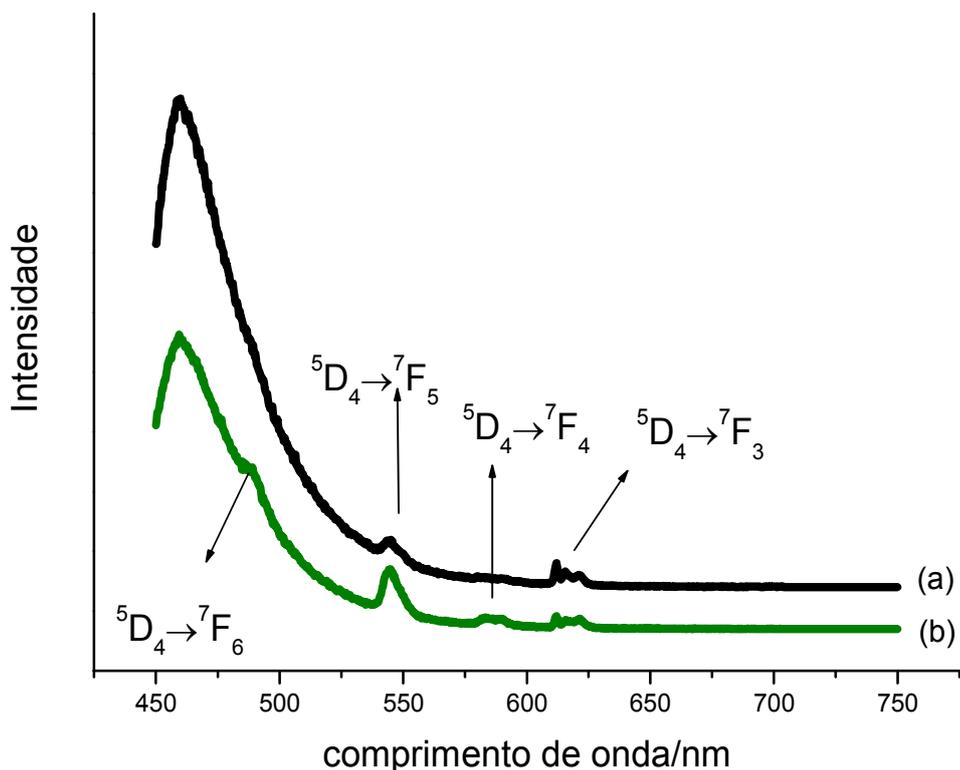
### 5.2.3. $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,1}$

O espectro de excitação da amostras de  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,1}$  fixando a emissão em 545nm, região hipersensível do íon  $\text{Tb}^{3+}$  (Figura 15), apresenta quatro linhas de absorção todas provenientes das transições interconfiguracionais, em 348nm; 367nm; 376nm; e 486nm atribuídas às transições  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_9$ ,  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ ,  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$  e  $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_0$ , respectivamente. Estas bandas também foram verificadas por Magyar [50] em matriz sintetizada via sol-gel.



**Figura- 15 Espectro de excitação da amostra de  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,1}$  fixando a emissão em 545nm**

Os espectros de emissão da amostra de  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,1}$  fixando a excitação em 320nm (matriz) e 348nm ( ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_9$ ) (Figura 16) apresentam transições atribuídas ao  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ . Para a excitação em 320nm, verifica-se a transição  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ;  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ , tais transições indicam que a matriz transfere energia para o íon  $\text{Tb}^{3+}$ . Com a excitação em 348nm observa-se a emissão da energia do próprio íon, sendo atribuídas as transições  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ ,  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ,  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  e  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ .



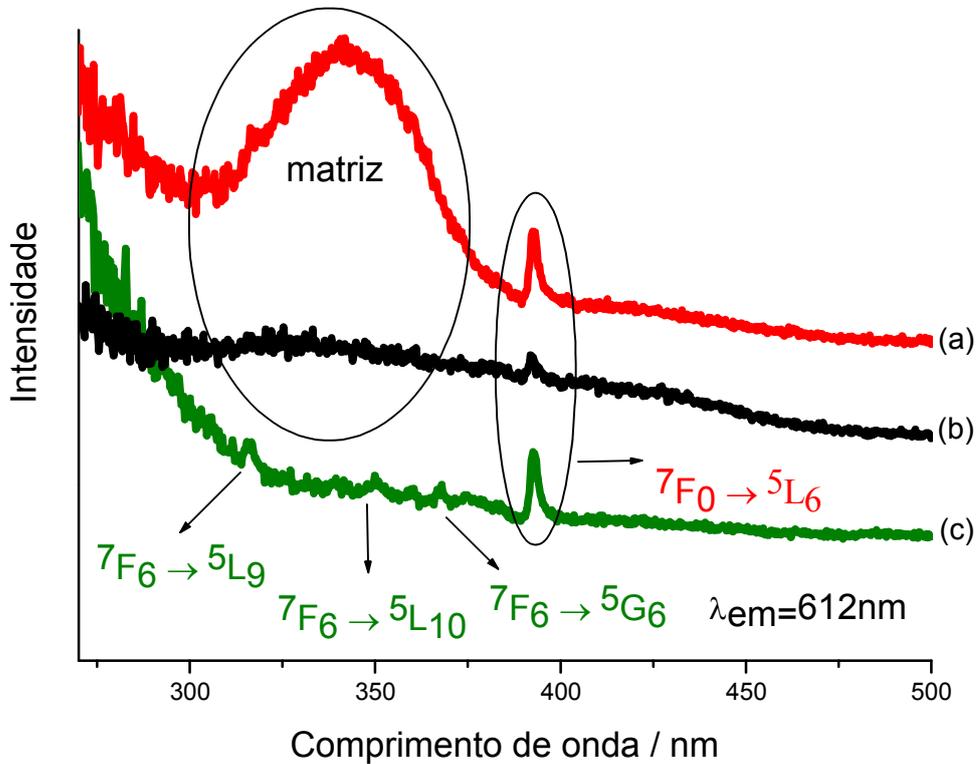
**Figura- 16** Espectros de emissão da amostra de  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,1}$  fixando as excitações em (a) 320nm e (b) 348nm

#### 5.2.4. $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}$ ; $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}$ ; $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}$

Para as composições contendo diferentes proporções entre  $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  foram realizados dois espectros de excitação com comprimentos de onda fixos em 612nm e 545nm, a fim de verificar a influência da diferença das quantidades molares dos íons.

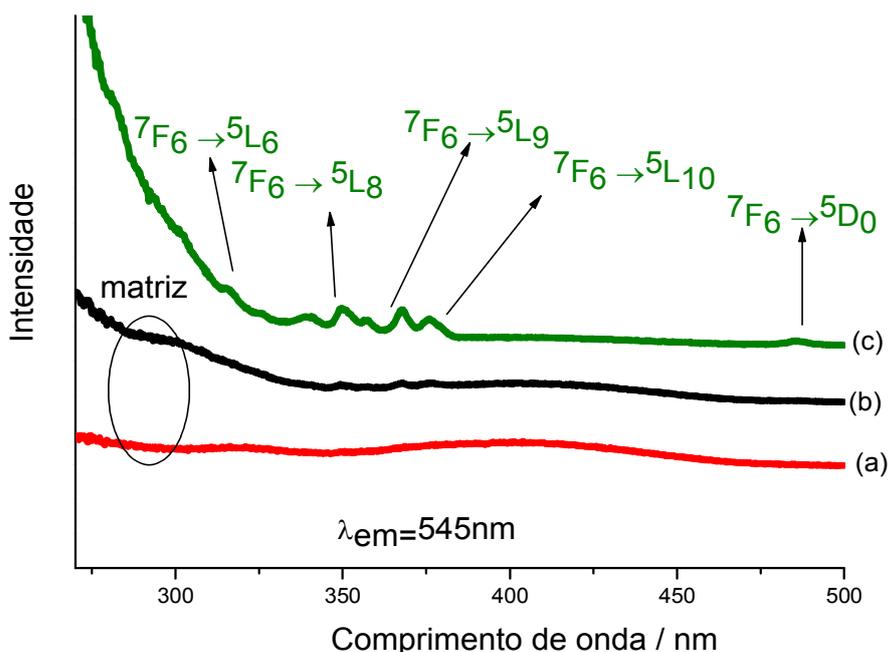
O espectro com emissão em 612nm (Figura 17) mostra que existe mudança na luminescência da matriz para cada uma das composições, sendo observadas três regiões. Na primeira região, tem-se uma excitação intensa atribuída a matriz para as composições  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,025}\text{Eu}_{0,075}$  e  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}$ . A banda dos espectros de excitação das amostras de  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,025}\text{Eu}_{0,075}$ ;  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}$ ;  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,075}\text{Eu}_{0,025}$ . Observa-se também a presença de bandas atribuídas às

transições  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10-9}$  e  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$  do  $Tb^{3+}$  para a amostra  $(SiO_2)_{0,9}Tb_{0,075}Eu_{0,025}$  enquanto que para as demais amostras, se as transições ocorrerem, devem estar encobertas, sugerindo transferência de carga  $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ .



**Figura 17** Espectro de excitação das amostras (a)  $(SiO_2)_{0,9}Tb_{0,025}Eu_{0,075}$ , (b)  $(SiO_2)_{0,9}Tb_{0,05}Eu_{0,05}$ , (c)  $(SiO_2)_{0,9}Tb_{0,075}Eu_{0,025}$  fixando a emissão em 612nm.

A partir do espectro de excitação com emissão em 545nm (Figura 18) é verificado que a matriz apresenta modificação em sua luminescência. A banda característica do íon  $Eu^{3+}$  não é observada para nenhuma das composições. Para a composição em que o íon  $Tb^{3+}$  está em quantidade superior, pode-se observar as bandas característica das transições do mesmo íon, mas estas bandas não são observadas nas composições  $[(SiO_2)_{0,9}Tb_{0,025}Eu_{0,075}]$  e  $[(SiO_2)_{0,9}Tb_{0,05}Eu_{0,05}]$ .

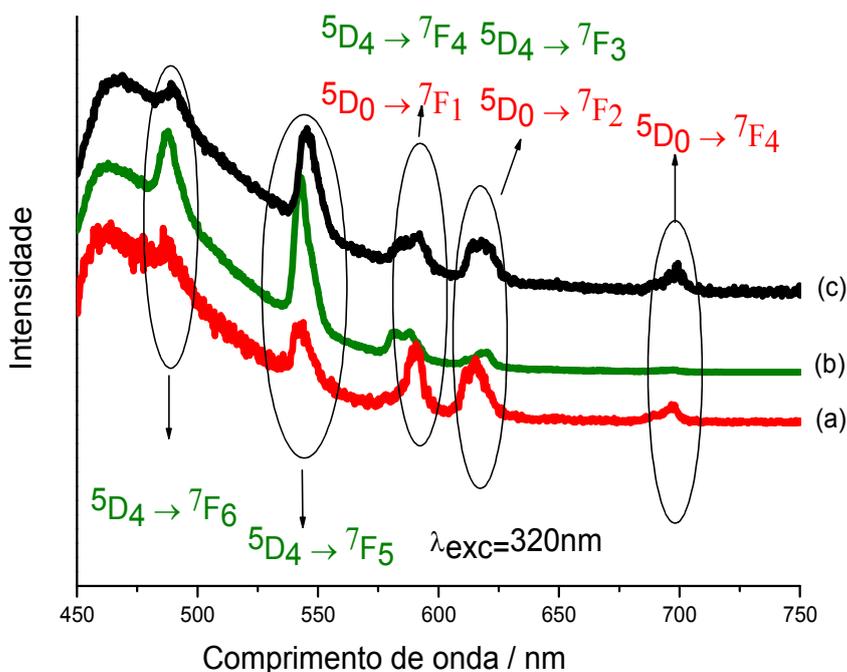


**Figura- 18 Espectro de excitação com emissão fixa em 545nm para as amostras (a)  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,025}\text{Eu}_{0,075}]$ , (b)  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}]$ , (c)  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,075}\text{Eu}_{0,025}]$ .**

O comportamento apresentado nos espectros de excitação monitorados em 612nm indica a presença do íon  $\text{Eu}^{3+}$  nas três composições estudadas, enquanto as bandas referentes ao íon  $\text{Tb}^{3+}$  ocorrem apenas na amostra de composição  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}]$ . Apenas o espectro com excitação fixa em 545nm da amostra  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}]$  apresentou a transição característica do íon Tb em 348nm. Foram realizados espectros de emissão monitorando em 320nm (matriz), em 393nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ ) e também em 348nm ( ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_9$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$ ).

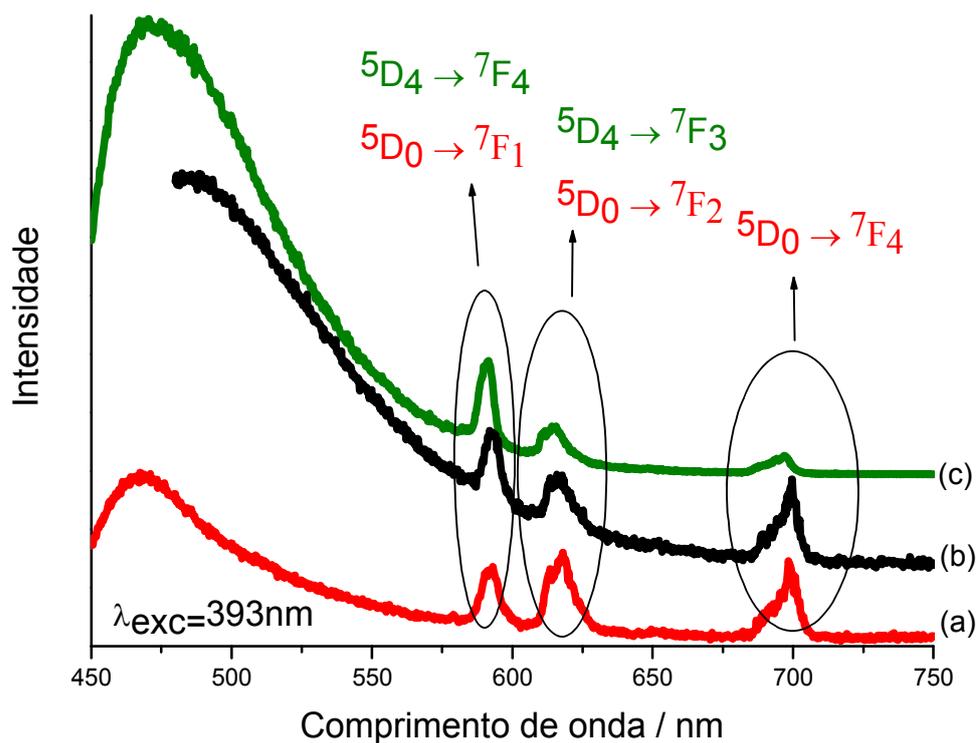
A partir do espectro de emissão com excitação em 320nm (Figura 19) verificam-se cinco transições. As transições  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$  e  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  em 489 e 542nm, respectivamente, indicam que a matriz transfere energia ao íon  $\text{Tb}^{3+}$ . Duas bandas são atribuídas às transições  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  e  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  em 589nm e 617nm, respectivamente, sugerindo que ambos os íons podem estar contribuindo para a fluorescência. E também a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em 697nm. Elhouichet [51]

estudou matrizes de  $\text{SnO}_2:\text{TR}/\text{Si}$  e  $\text{SnO}_2:\text{TR}$ , onde  $\text{TR} = \text{Eu}$  ou  $\text{Tb}$ , e verificou que há transferência de carga da matriz para os íons, além das bandas características dos íons Têrbio e Európio. Deste modo, os resultados observados neste trabalho estão de acordo com os da literatura.



**Figura 19- Espectro de emissão com excitação fixa em 320nm para as amostras (a)  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}]$ , (b)  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}]$ , (c)  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}]$ .**

O espectro de emissão com excitação fixa em 393nm, apresentado na Figura 20, possui 3 transições. A transição em 693nm é atribuída à  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , as bandas em 593 e 615nm podem ser atribuídas às transições  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  (Eu) e/ou  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  (Tb) e  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  (Eu) e/ou  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (Tb), respectivamente. Moadhen [59] verificou que na matriz de sílica porosa com excitação fixa em 488nm ocorre uma banda atribuída à transferência de carga do íon  $\text{Tb} \rightarrow \text{Eu}$  e uma banda atribuída à transferência de carga  $\text{Eu} \leftrightarrow \text{Matriz}$ .



**Figura- 20** Espectro de emissão com excitação fixa em 393nm para as amostras (a)  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}]$ , (b)  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}]$ , (c)  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}]$ .

O espectro de emissão com excitação fixa em 348nm (Figura 21) possui seis picos. O primeiro pico em 488nm é observado apenas para a amostra contendo maior quantidade de íons Tb e é atribuído à transição  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ . O pico em 539nm atribuído à transição  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$  está presente nas amostras das três composições ( $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}]$ ;  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}]$ ;  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}]$ ). Os picos em 586nm e 617nm podem ser atribuídos às transições  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  e  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  dos íons  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente. O pico em 577nm no espectro da amostra de composição  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,025}\text{Eu}_{0,075}]$  é atribuído à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Yan Liu [53] verificou que em matriz vítrea com excitação em 355nm esta apresenta transferência de energia do íon  $\text{Tb}^{3+}$  para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Assim, os resultados apresentados estão de acordo com os resultados da literatura.

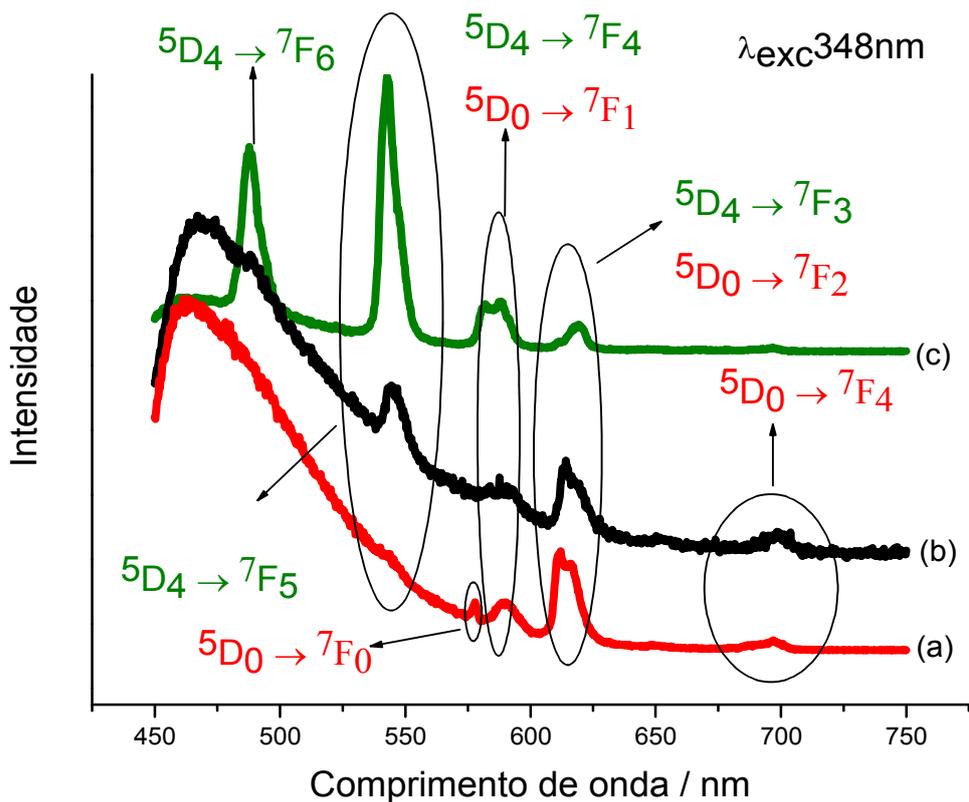


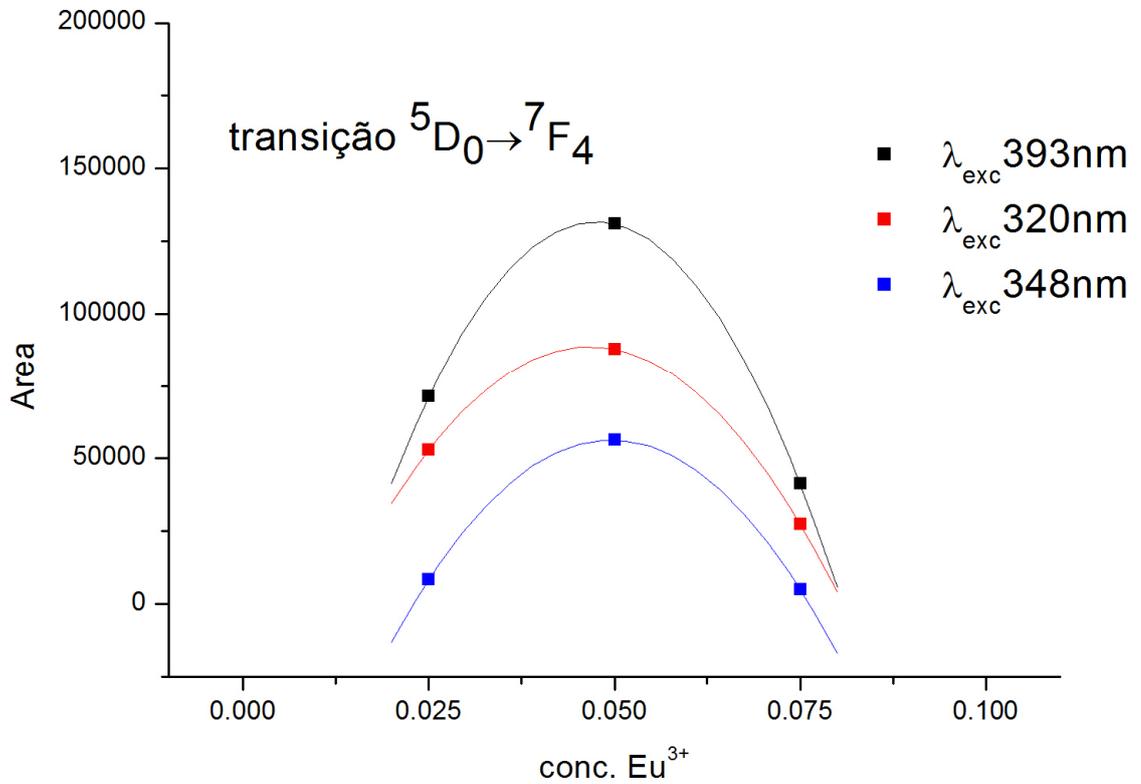
Figura- 21 Espectro de emissão com excitação fixa em 348nm para as amostras (a)  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}]$ , (b)  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}]$ , (c)  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}]$ .

Di [54] estudou a influência da dopagem do íon Európio em nanofios de  $\text{TbPO}_4$  e observou que o aumento da concentração de íons  $\text{Eu}^{3+}$  aumenta a intensidade de emissão até um valor máximo, a partir do qual a intensidade decresce.

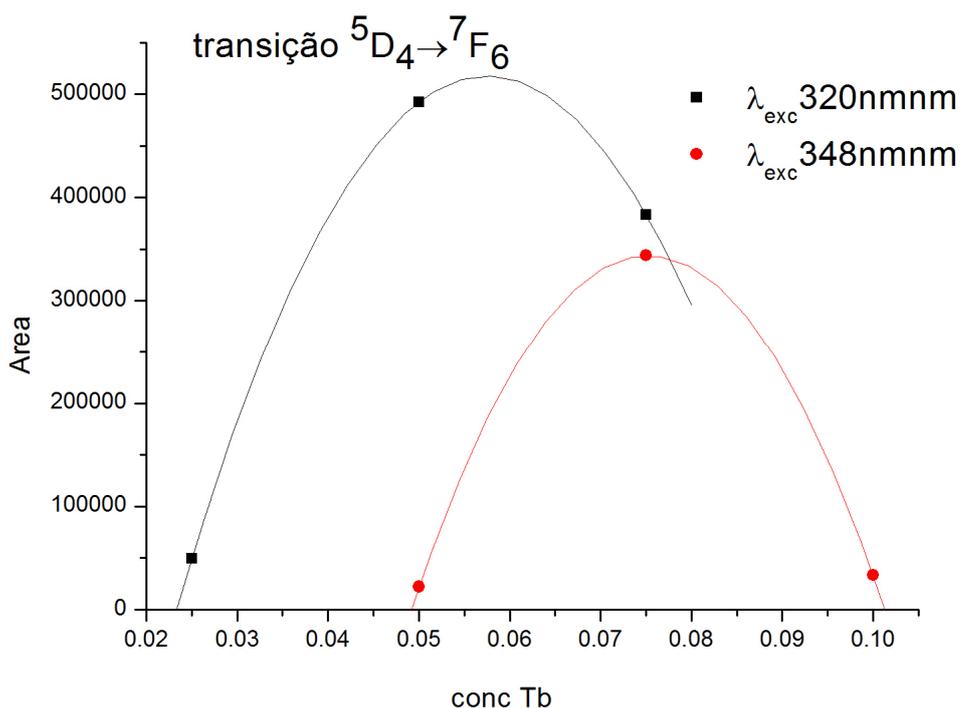
As Figuras 22 e 23 apresentam as áreas dos picos dos espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 393, 320, 348, 320$  e  $348$  nm) atribuídos à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  para o íon Eu e da transição  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$  para o íon Tb. Os espectros de emissão da amostra de composição  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}]$  apresentam maior área para excitações no íon Eu ( $\lambda_{\text{exc}} = 393, 320$  e  $348$  nm), enquanto para excitações no íon Tb ( $\lambda_{\text{exc}} = 320$  e  $348$  nm) observa-se comportamento diferente. Os espectros de emissão com excitação em  $320\text{nm}$  apresentam maior área para a amostra  $[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}]$ , enquanto que para os

espectros de emissão com excitação em 348nm a maior área apresentada pela a amostra

$[(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}]$ .



**Figura- 22 Área do pico atribuído à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  em função da concentração do íon Európio para as emissões em 393nm, 320nm e 348nm.**



**Figura- 23** Área do pico à transição  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  em função da concentração do íon Tébrio para as emissões em 320nm e 348nm.

### 5.3. Complexos de $Tb^{3+}$ e $Eu^{3+}$ com Ligantes $\beta$ Dicetonas

Neste trabalho foram utilizados os ligantes acac (acetilacetato) e tta (tenoiltrifluoracetato), sendo o primeiro ligante bastante estudado com Tébrio e o segundo com Európio. Este fato provavelmente se deve aos níveis de energia do estado excitado destes ligantes (Figura 24). O tta apresenta a energia de seu estado excitado praticamente o mesmo valor de energia do  ${}^5D_4$  do íon Tébrio, e acima do estado  ${}^5D_0$  do íon Európio, enquanto o ligante acac apresenta sua energia no estado excitado acima dos estados  ${}^5D_4$  e  ${}^5D_0$ , que são os responsáveis pela emissão no visível.

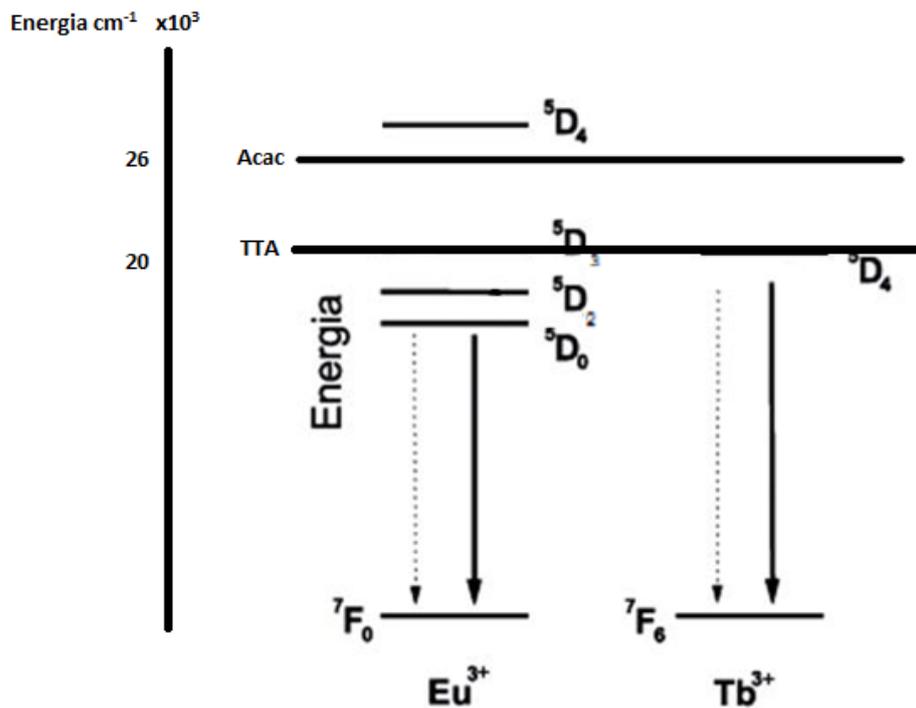


Figura- 24 Diagrama de níveis de energia dos ligantes acac e tta; e dos estados emissores dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  na região do visível.

### 5.3.1. Análise química dos complexos $\text{TR}(\text{acac})_3$

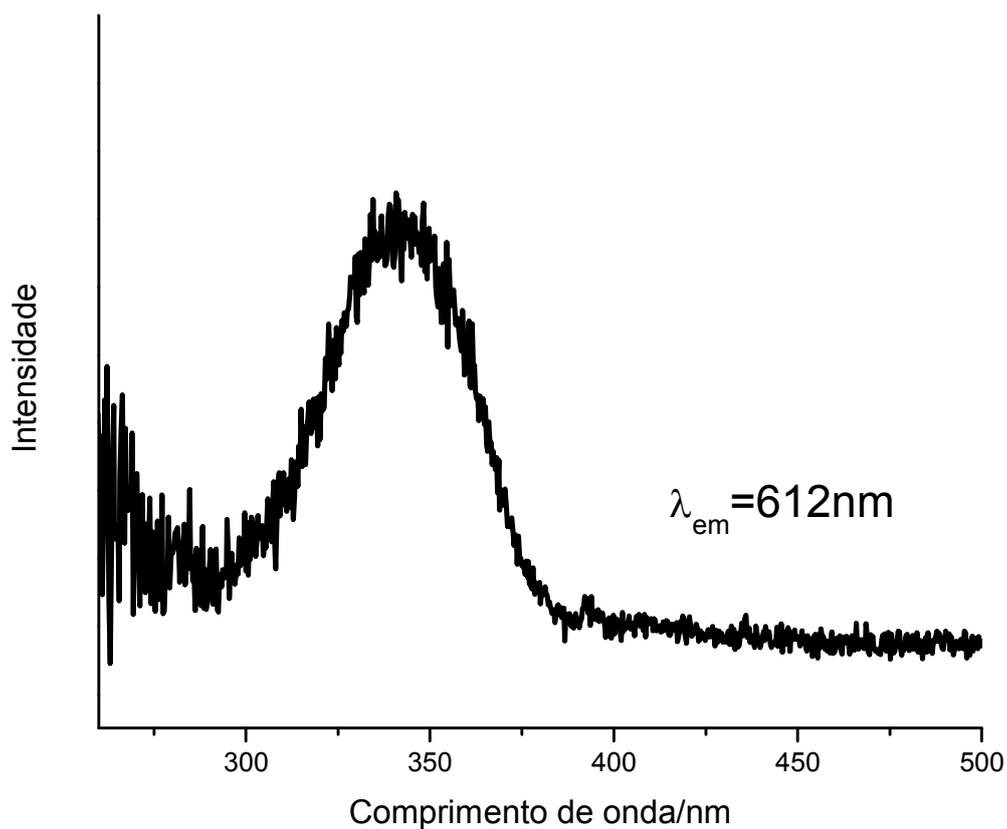
A quantidade de íons TR que formam os complexos a partir da solução inicial 0,1/0,3(mol/mol) (TR/acac), foi analisada por titulação do sobrenadante com EDTA (Tabela 7).

**Tabela- 7 Quantidade de íons  $TR^{3+}(\text{acac})_{0,3}$  na matriz.**

Amostra	Quantidade
$(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,1}(\text{acac})_{0,3}$	72%
$(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{acac})_{0,3}$	76%
$(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}(\text{acac})_{0,3}$	70%
$(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}(\text{acac})_{0,3}$	74%
$(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}(\text{acac})_{0,3}$	74%

### **5.3.2 $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,1}(\text{acac})_{0,3}$**

Inicialmente foi estudado o espectro de excitação da amostra  $\text{SiO}_2:\text{Eu}_{0,01}(\text{ACAC})_3$  monitorando a emissão em 612nm; (Figura 25), sendo verificado apenas uma banda larga, na região entre 290nm e 380nm, com máximo em 343nm.



**Figura 25 - Espectro de excitação com emissão fixa em 612nm para a amostra  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,01}(\text{acac})_{0,3}$ .**

Os espectros de emissão foram realizados com as excitações fixas em 343nm (região de absorção do ligante acac) e 393nm ( ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  do íon Eu) (Figura 26). Observou-se a presença das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ , onde J apresenta os valores de 0,1, 2 e 4 para a excitação em 343nm, enquanto que para a excitação em 393nm observou-se as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ .

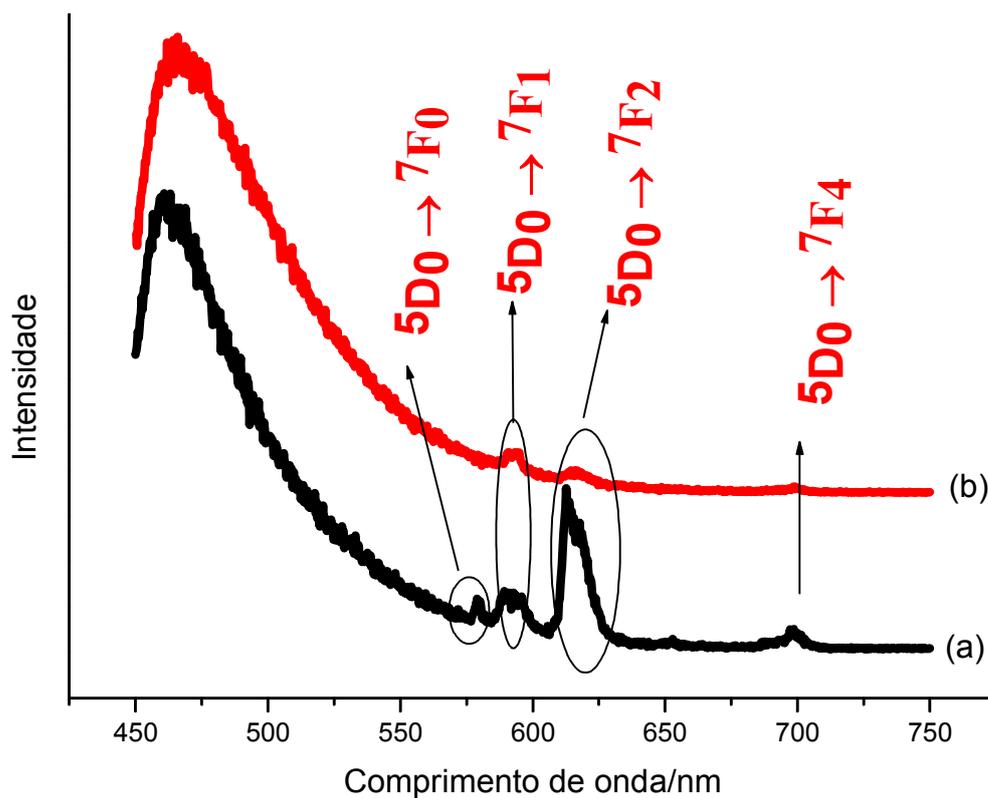
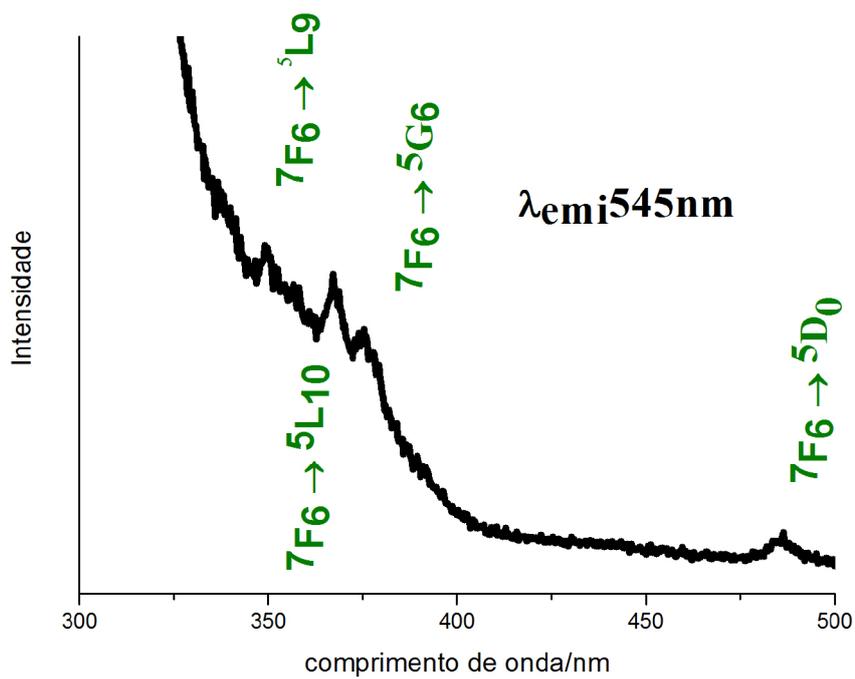


Figura 26- Espectros de emissão com excitações fixas em (a) 343nm e (b) 393nm para a amostra  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,01}(\text{acac})_{0,3}$ .

### 5.3.3. $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,1}(\text{acac})_{0,3}$

O espectro de excitação com emissão fixa em 545nm (Figura 27) apresenta quatro linhas de absorção, todas provenientes das transições  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_9$ ;  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_{10}$ ;  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_6$  e  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ .



**Figura 27- Espectro de excitação com emissão fixa em 545nm para a amostra  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,01}(\text{acac})_{0,3}$ .**

Com base nos espectros de emissão monitorando a excitação em 320nm e 348nm (Figura 28), verifica-se a presença das transições  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$  para  $J=6,5,4,3$ .

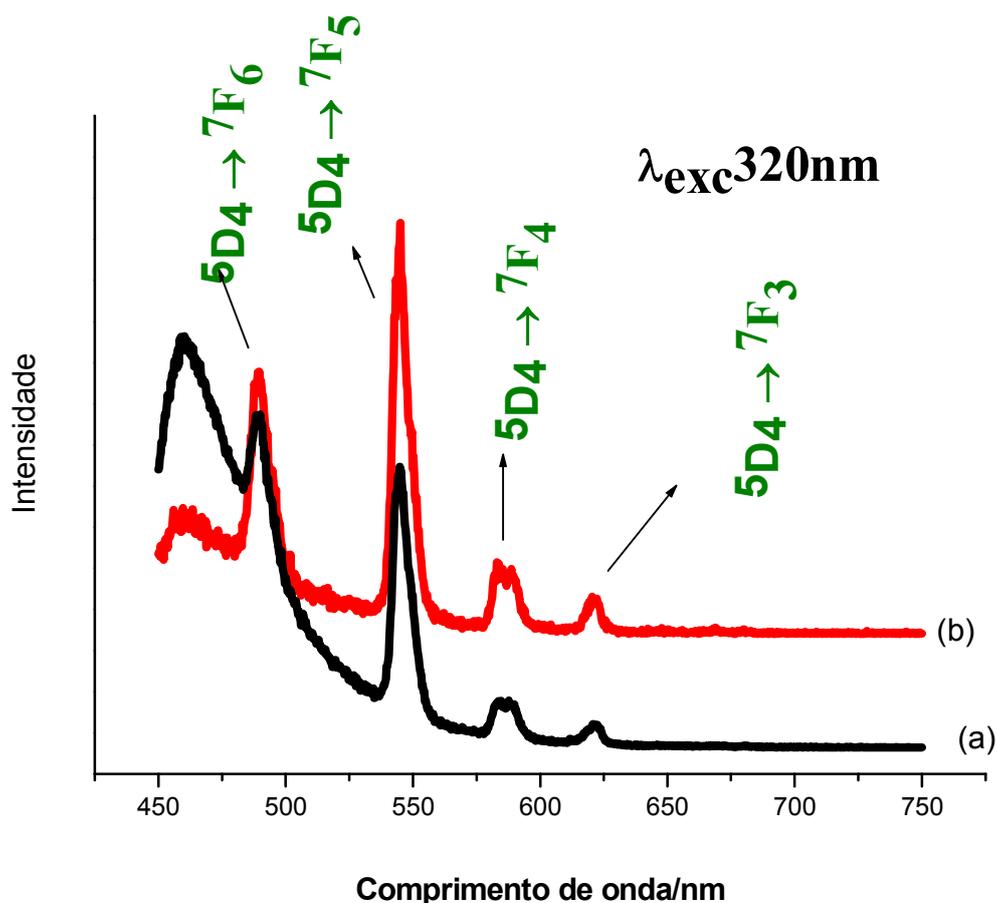


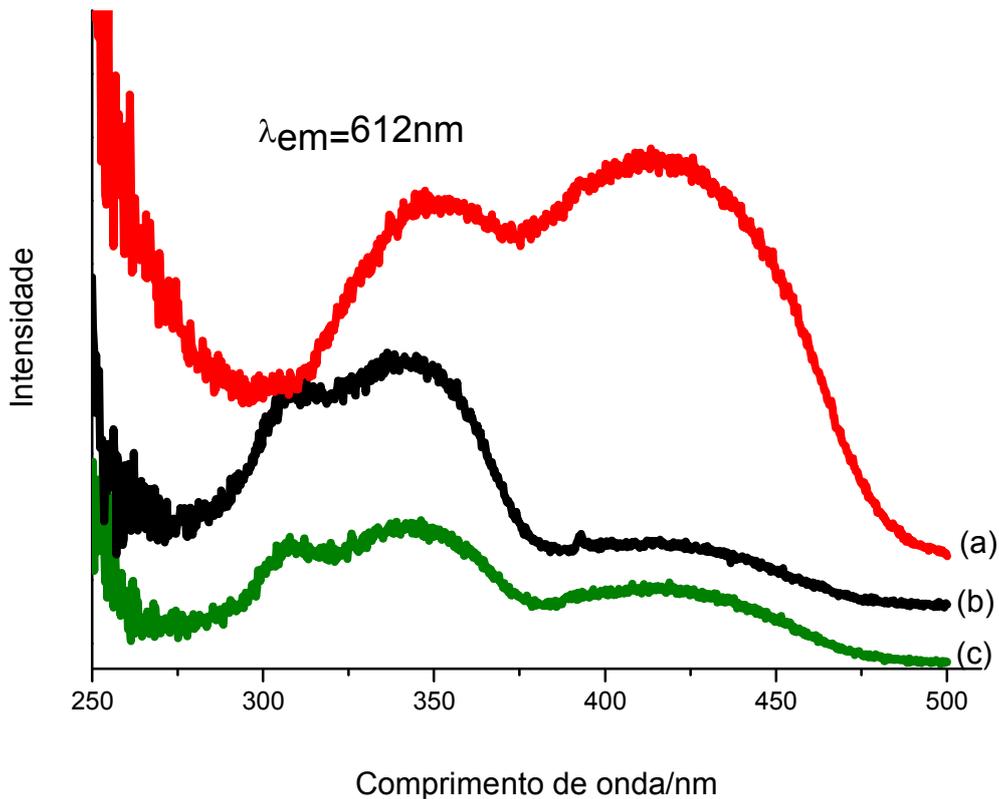
Figura 28- Espectro de emissão com excitação fixa em (a) 320nm e (b) 348nm para a amostra  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,01}(\text{acac})_{0,3}$ .

5.3.4.  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}(\text{acac})_{0,3}$  ;  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}(\text{acac})_{0,3}$  e  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}(\text{acac})_{0,3}$ .

Foram obtidos dois espectros de emissão com comprimentos de onda fixos em 612nm e 545nm para verificar o comportamento espectroscópico das amostras de  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,1-x}\text{Tb}_x(\text{acac})_{0,3}$  ( $x = 0,025, 0,05$  e  $0,075$ )

Os espectros com excitação em 612nm (Figura 29); apresentam três bandas largas para as composições  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}(\text{acac})_{0,3}$  e  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}(\text{acac})_{0,3}$ ,

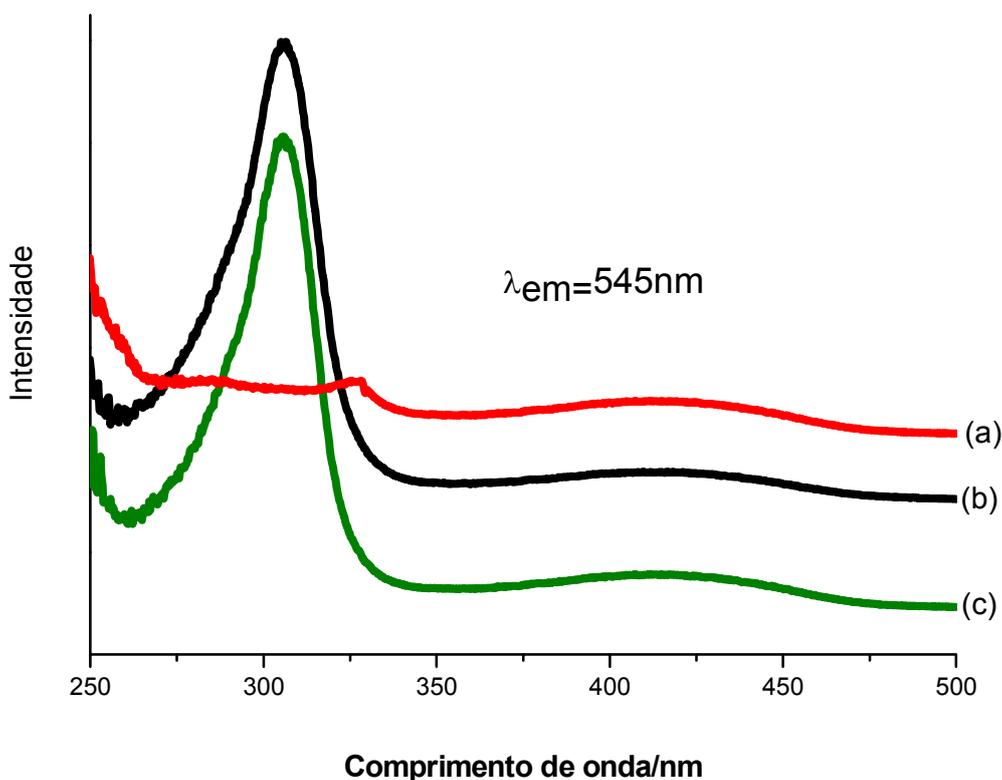
quando comparado com o espectro da amostra de composição  $(\text{SiO}_2)\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}(\text{acac})_{0,3}$ , sendo as duas primeiras devido à interação do  $\text{Eu}(\text{acac})$ , conforme verificado por Fan [56]. A terceira banda pode ser atribuída à interação do ligante com o íon  $\text{Tb}^{3+}$ , uma vez que esta é verificada em composições contendo maiores quantidades de íon  $\text{Tb}^{3+}$ , conforme Balamurugan [57].



**Figura 29- Espectro de excitação com emissão fixa em 612nm para as amostras (a)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,025}\text{Eu}_{0,075}(\text{acac})_{0,3}$ , (b)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}(\text{acac})_{0,3}$  e (c)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,075}\text{Eu}_{0,025}(\text{acac})_{0,3}$ .**

A partir do espectro de emissão com excitação em 545nm (Figura 30) é verificada a presença de uma banda intensa entre 270nm e 330nm para as composições  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,075}\text{Eu}_{0,025}(\text{acac})_{0,3}$  e  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}(\text{acac})_{0,3}$ , que indica interação do

ligante com o Tórbio e a presença de duas bandas de baixa intensidade em 286nm e 326nm para a composição  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,025}\text{Eu}_{0,075}(\text{acac})_{0,3}$ , indicando a interação do íon Európio com o ligante.

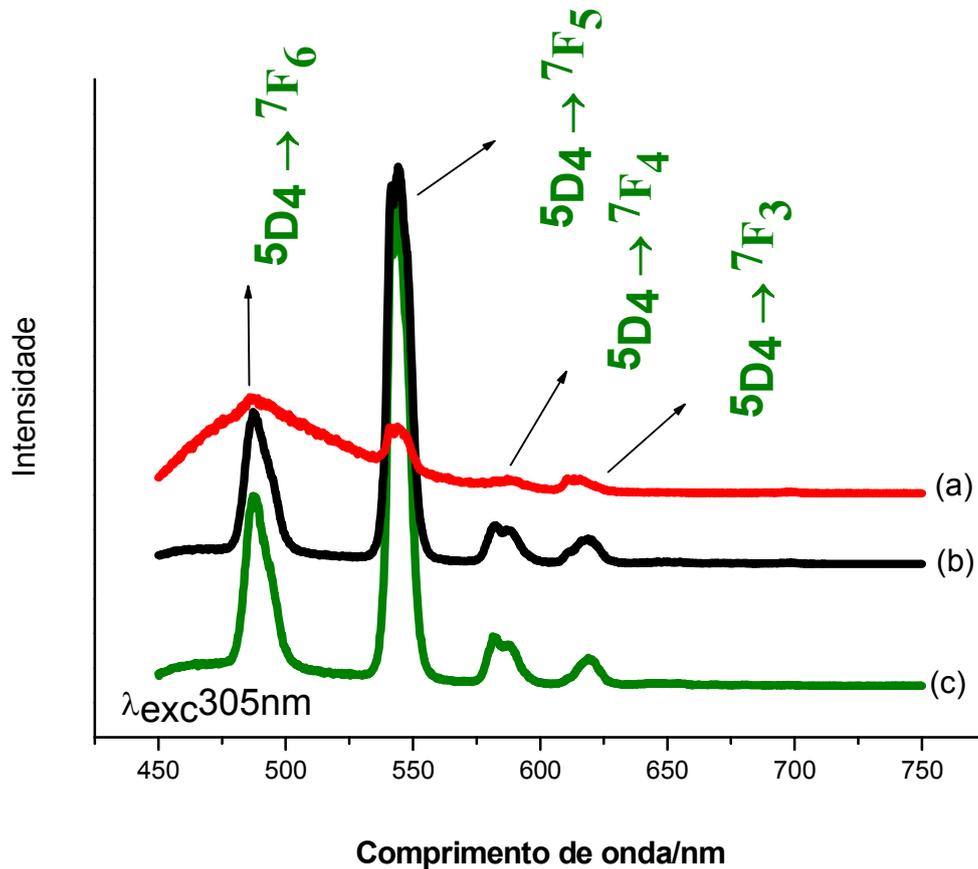


**Figura 30- Espectro de excitação com emissão fixa em 612nm para as amostras (a)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,025}\text{Eu}_{0,075}(\text{acac})_{0,3}$ , (b)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}(\text{acac})_{0,3}$  e (c)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,075}\text{Eu}_{0,025}(\text{acac})_{0,3}$ .**

A partir do comportamento apresentado na espectroscopia de excitação monitorada em 612nm e 545nm foram realizados três espectros de emissão com comprimentos de onda de excitação fixos em 305nm, 345nm e 418nm.

O espectro de emissão monitorando a excitação em 305nm (Figura 31) apresenta as transições  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$  com  $J=6,5,4,3$  indicando uma forte interação do ligante acac com o íon Tórbio. Apenas para a composição

(SiO<sub>2</sub>)<sub>0,9</sub>Tb<sub>0,025</sub>Eu<sub>0,075</sub>(acac)<sub>0,3</sub> ocorre uma diminuição da intensidade. A transição <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub> apresenta uma intensidade relativa menor quando comparada com a transição <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub>.



F

figura 31- Espectro de emissão com excitação fixa em 305nm para as amostras (a) (SiO<sub>2</sub>)<sub>0,9</sub>Tb<sub>0,025</sub>Eu<sub>0,075</sub>(acac)<sub>0,3</sub>, (b) (SiO<sub>2</sub>)<sub>0,9</sub>Tb<sub>0,05</sub>Eu<sub>0,05</sub>(acac)<sub>0,3</sub> e (c) (SiO<sub>2</sub>)<sub>0,9</sub>Tb<sub>0,075</sub>Eu<sub>0,025</sub>(acac)<sub>0,3</sub>.

O espectro de emissão monitorando em 305nm (Figura 32) apresenta as transições <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> do íon Tb<sup>3+</sup> com J=6,5,4 para todas composições, além da banda atribuída à transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub> do íon Eu<sup>3+</sup>.

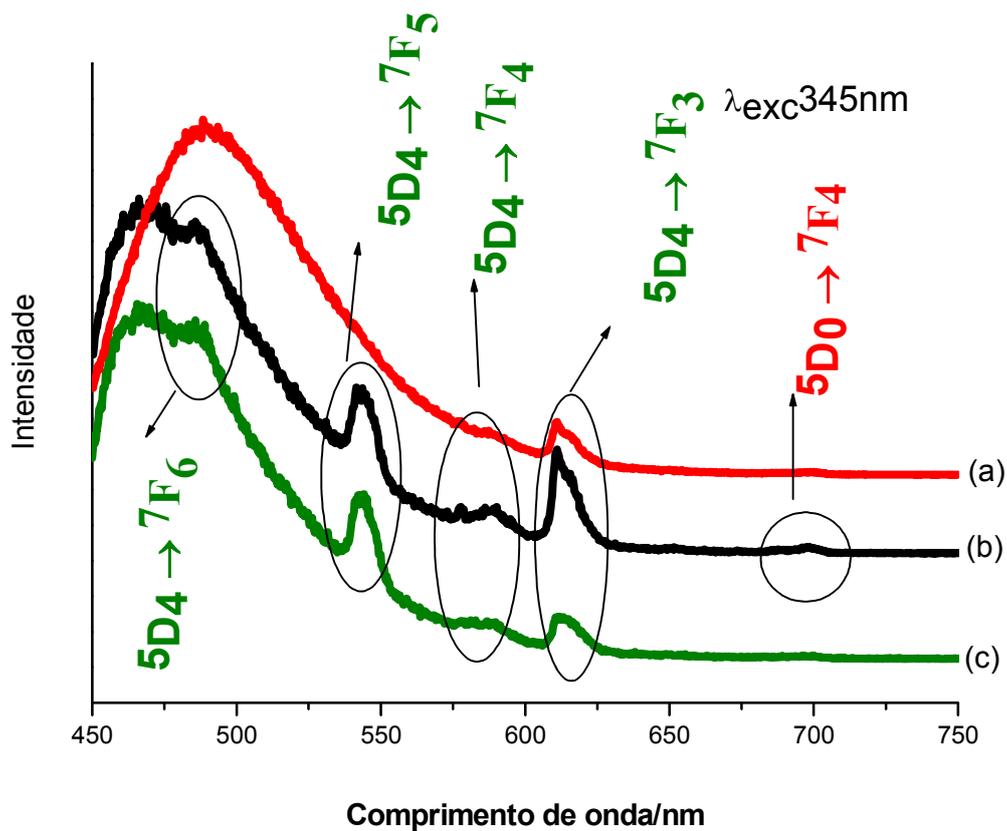
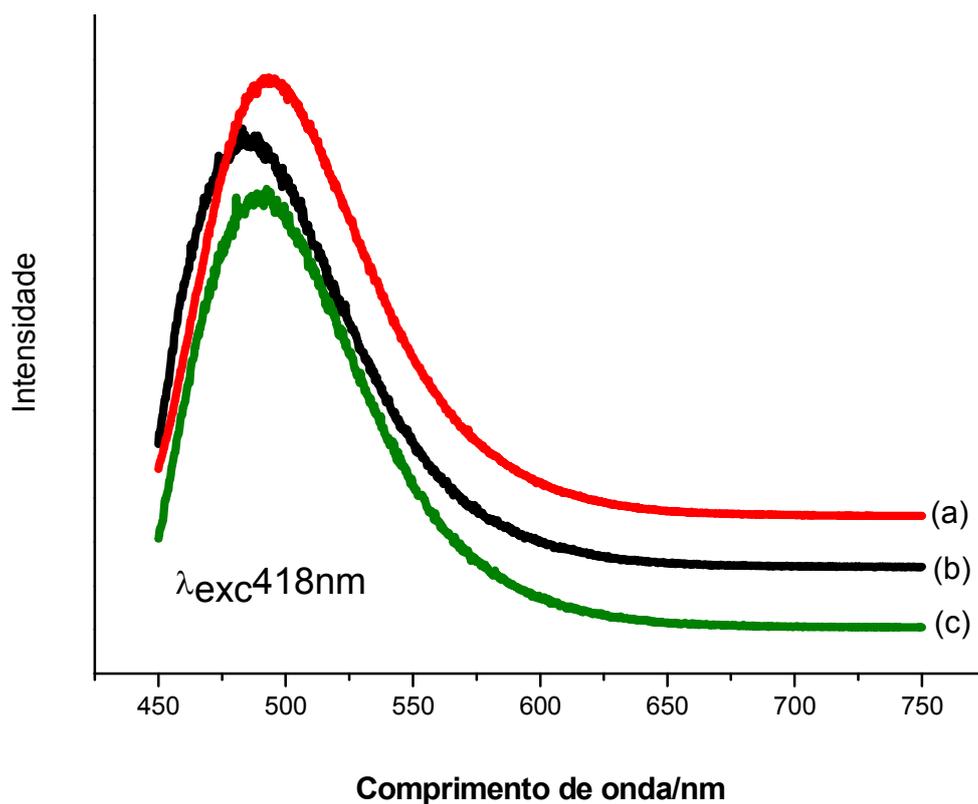


Figura 32- Espectro de emissão com excitação fixa em 345nm para as amostras (a)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,025}\text{Eu}_{0,075}(\text{acac})_{0,3}$ , (b)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}(\text{acac})_{0,3}$  e (c)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,075}\text{Eu}_{0,025}(\text{acac})_{0,3}$ .

O espectro de emissão com excitação fixa em 418nm (Figura 33) não apresentou nenhuma transição dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Tb}^{3+}$ , verificando apenas uma banda larga entre 450 e 550nm para as três composições nominais.



**Figura 33- Espectro de emissão com excitação fixa em 345nm para as amostras (a)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,025}\text{Eu}_{0,075}(\text{acac})_{0,3}$ , (b)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,05}\text{Eu}_{0,05}(\text{acac})_{0,3}$  e (c)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,075}\text{Eu}_{0,025}(\text{acac})_{0,3}$ .**

#### **5.4. Análise Química dos Complexos (TR)(tta)<sub>3</sub>**

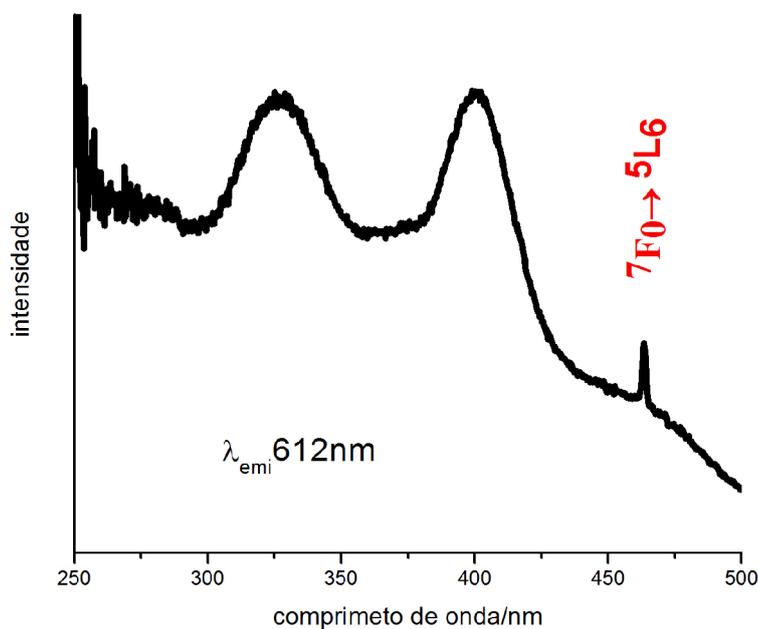
A quantidade de íons TR que formam os complexos a partir da solução inicial 0,1/0,3(mol/mol) (TR/acac), foi determinada por titulação do sobrenadante com EDTA (Tabela 8).

**Tabela- 8 Quantidade de íons TR<sup>3+</sup><sub>0,1</sub>(tta)<sub>0,3</sub> na matriz.**

Amostra	Quantidade
(SiO <sub>2</sub> ) <sub>0,9</sub> Tb <sub>0,1</sub> (tta) <sub>0,3</sub>	76%
(SiO <sub>2</sub> ) <sub>0,9</sub> Eu <sub>0,1</sub> (tta) <sub>0,3</sub>	74%
(SiO <sub>2</sub> ) <sub>0,9</sub> Eu <sub>0,025</sub> Tb <sub>0,075</sub> (tta) <sub>0,3</sub>	72%
(SiO <sub>2</sub> ) <sub>0,9</sub> Eu <sub>0,05</sub> Tb <sub>0,05</sub> (tta) <sub>0,3</sub>	72%
(SiO <sub>2</sub> ) <sub>0,9</sub> Eu <sub>0,075</sub> Tb <sub>0,025</sub> (tta) <sub>0,3</sub>	76%

#### 5.4.1. (SiO<sub>2</sub>)<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>(tta)<sub>0,3</sub>

O espectro de excitação da amostra (SiO<sub>2</sub>)<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>(tta)<sub>0,3</sub> monitorando a emissão em 612nm (Figura 34) apresenta duas bandas largas atribuídas ao ligante tta e uma banda em 463nm atribuída à transição <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>L<sub>6</sub> do Európio.



**Figura 34- Espectro de excitação com emissão fixa em 612nm para a amostra (SiO<sub>2</sub>)<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>(tta)<sub>0,3</sub>.**

Os espectros de emissão foram realizados com as excitações fixas em 320nm (tta), 400nm (tta) e 465nm ( $^5L_6 \rightarrow ^5D_0$ ) (Figura 35). Observou-se a presença das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ , onde J apresenta os valores de 0, 1, 2, 3 e 4 para todos os comprimentos de onda estudados.

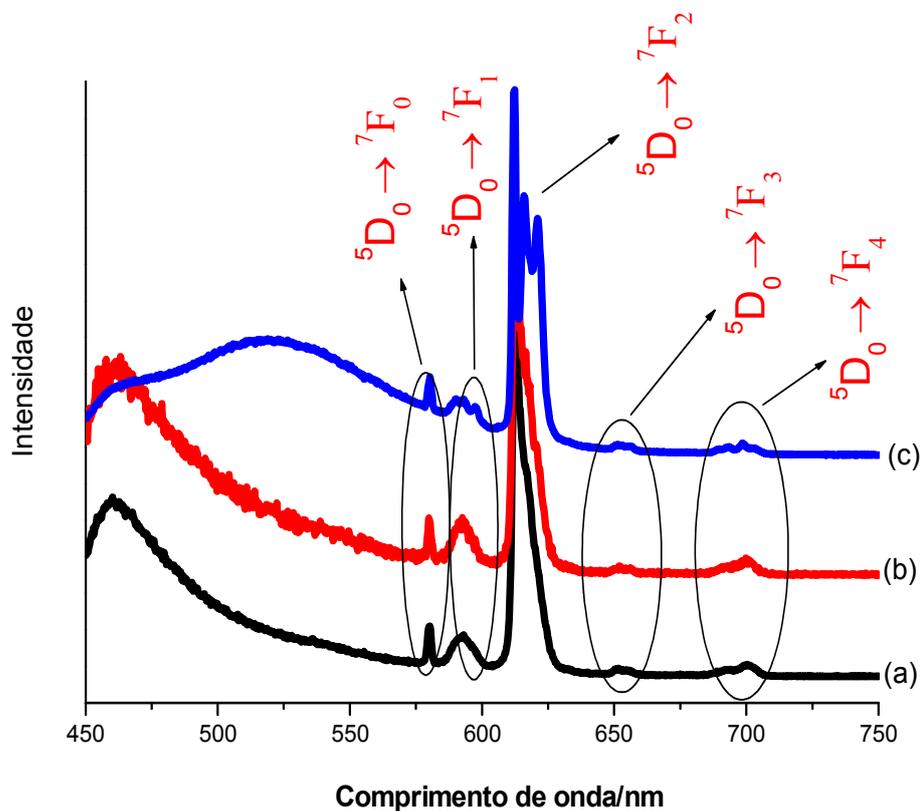
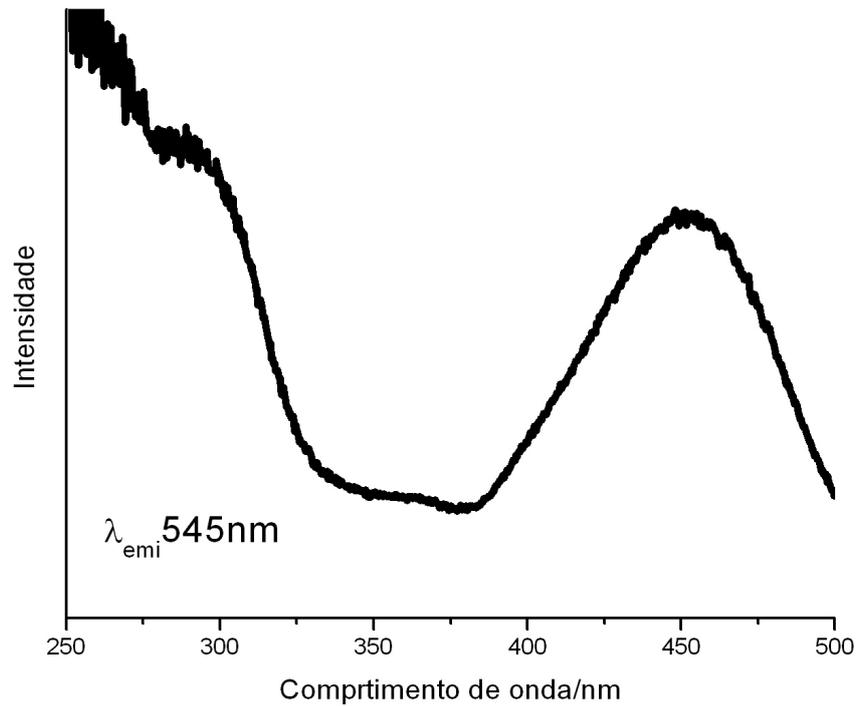


Figura 35- Espectro de emissão com excitação fixa em (a) 320nm, (b) 400nm e (c) 465nm para a amostra  $(SiO_2)_{0,9}Eu_{0,1}(tta)_{0,3}$ .

#### 5.4.2. $SiO_2:Tb_{0,1}(TTA)_{0,3}$

O espectro de excitação com emissão fixa em 545nm (Figura 36) apresenta duas bandas largas de absorção entre 270nm e 320nm e entre 380nm e 480nm e máximos em 305nm e 450nm indicando a presença do ligante tta.



**Figura 36- Espectro de excitação com emissão fixa em 545nm para a amostra  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,1}(\text{tta})_{0,3}$ .**

Os espectros de emissão monitorando a excitação em 305nm e 450nm estão apresentados na Figura 37. O espectro com excitação fixa em 450nm apresenta 5 bandas atribuídas às transições  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$  com  $J=6,5,4,3$ , enquanto o espectro com excitação fixa em 305 apresenta apenas uma banda larga.

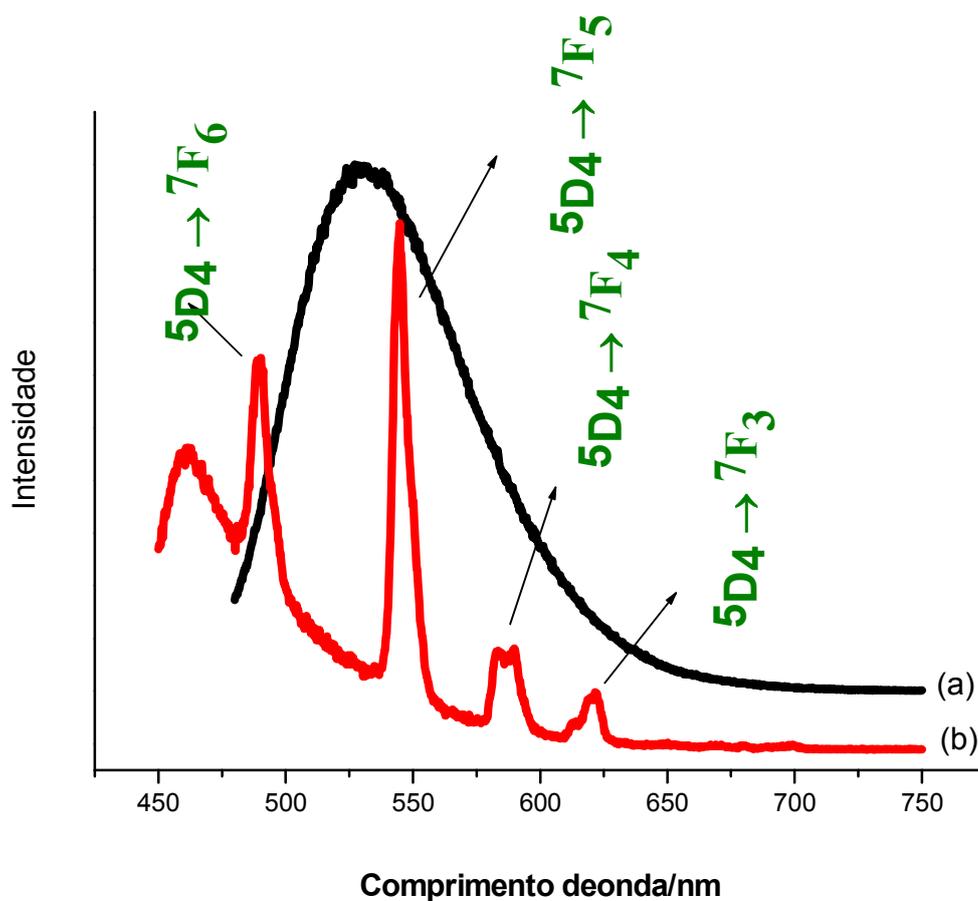
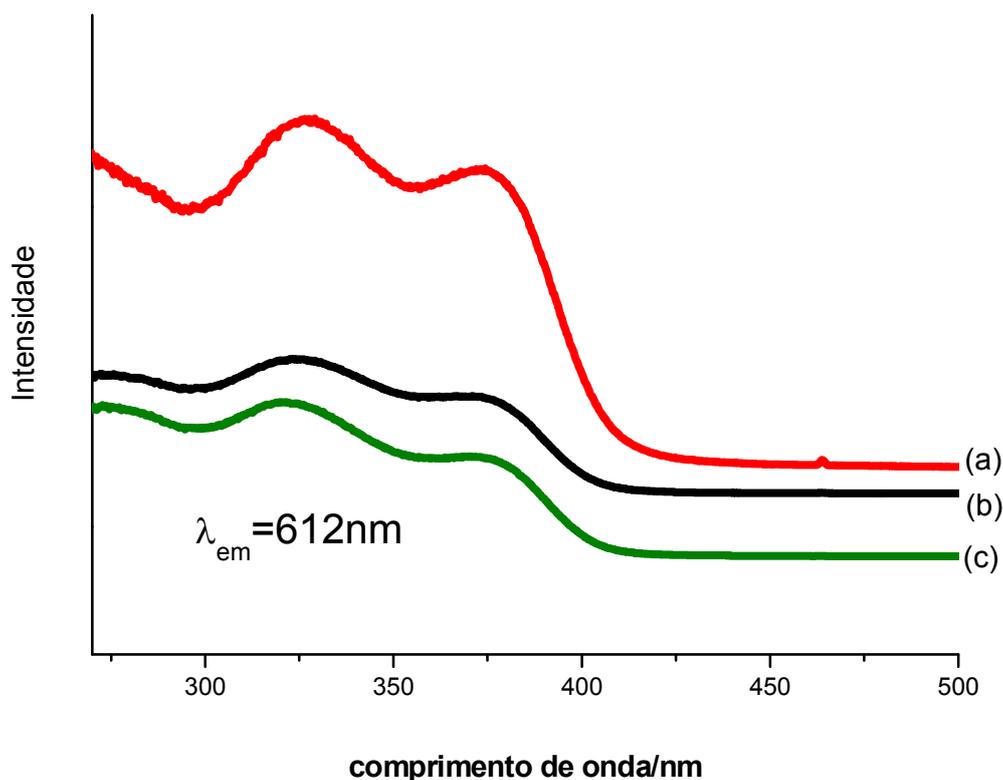


Figura 37- Espectro de emissão com excitação fixa em (a) 305nm e (b) 450nm para a amostra  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Tb}_{0,1}(\text{tta})_{0,3}$ .

5.4.3  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}(\text{tta})_{0,3}$ ;  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}(\text{tta})_{0,3}$  e  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}(\text{tta})_{0,3}$ .

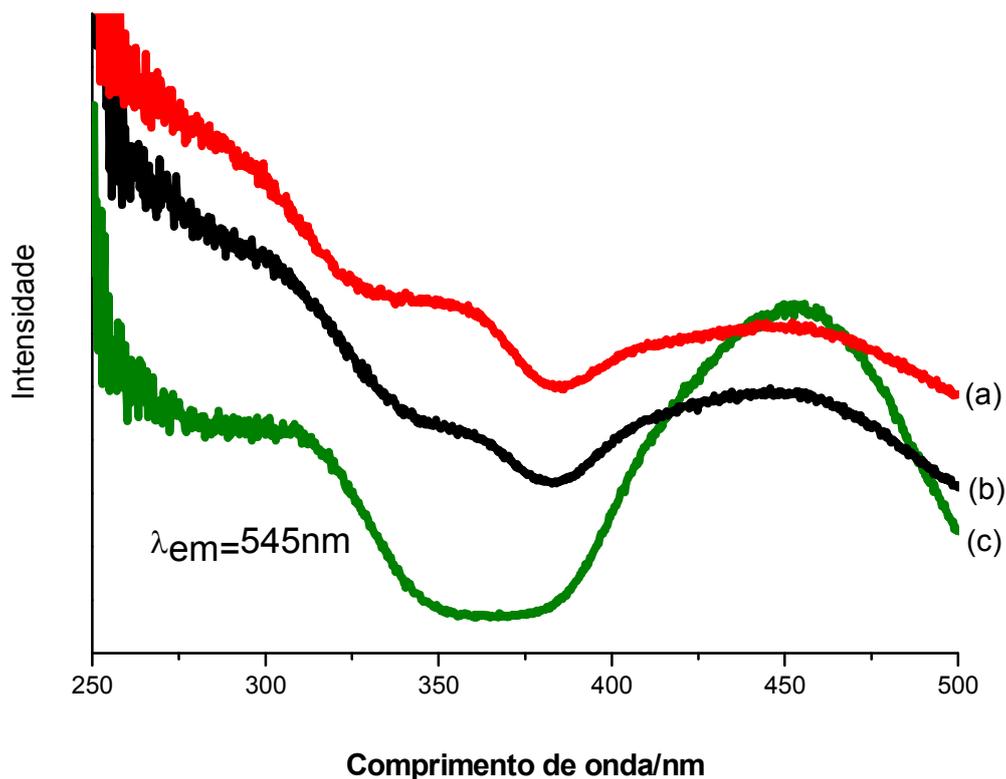
Foram medidos dois espectros de emissão com comprimentos de onda fixos em 612nm e 545nm para acompanhar o comportamento do efeito das diferentes razões entre  $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  nos complexos  $\text{TR}(\text{tta})_{0,3}$ .

O espectro com excitação em 612nm (Figura 38) apresenta duas bandas largas indicando a presença do ligante tta, similar ao espectro do complexo  $\text{Eu}(\text{tta})_3$  na matriz, com máximos em 320nm e 380nm.



**Figura 38-** Espectro de excitação com emissão fixa em 612nm para as amostras (a)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}(\text{tta})_{0,3}$ , (b)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}(\text{tta})_{0,3}$  e (c)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}(\text{tta})_{0,3}$ .

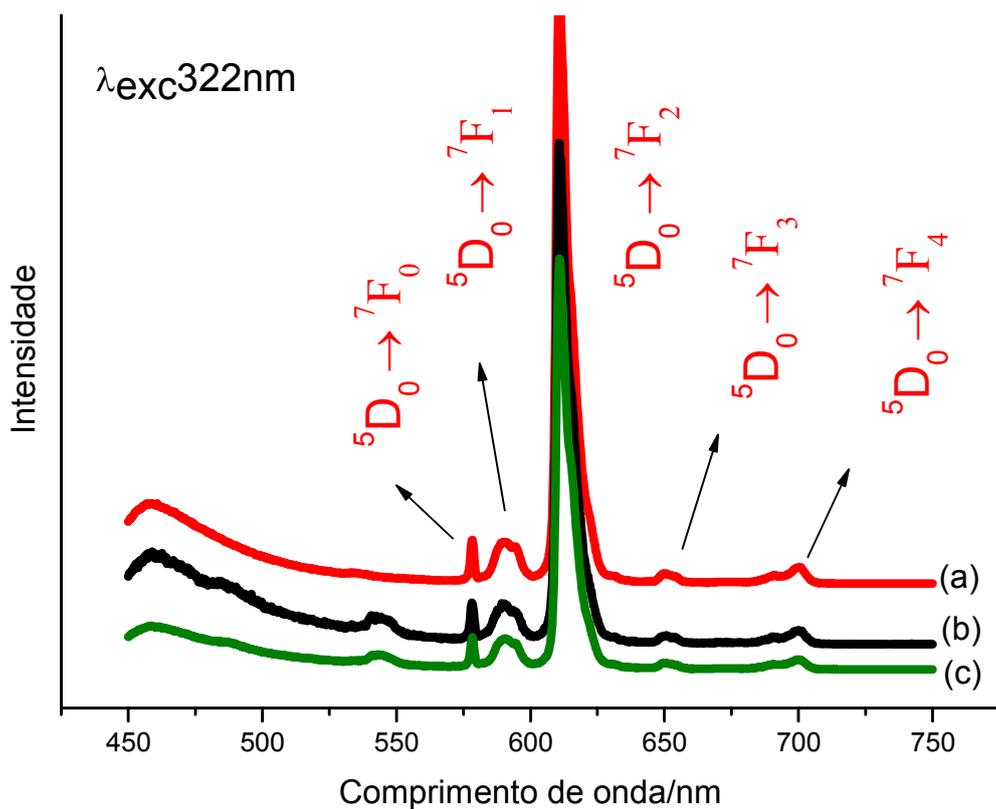
A partir do espectro com excitação em 545nm (Figura 39) são observadas duas bandas largas com máximos em 325nm e 350nm, comportamento similar ao apresentado pelo espectro da amostra contendo apenas o complexo  $\text{Tb}(\text{tta})_3$  em sílica.



**Figura 39-** Espectro de excitação com emissão fixa em 612nm para as amostras (a)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}(\text{tta})_{0,3}$ , (b)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}(\text{tta})_{0,3}$  e (c)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}(\text{tta})_{0,3}$ .

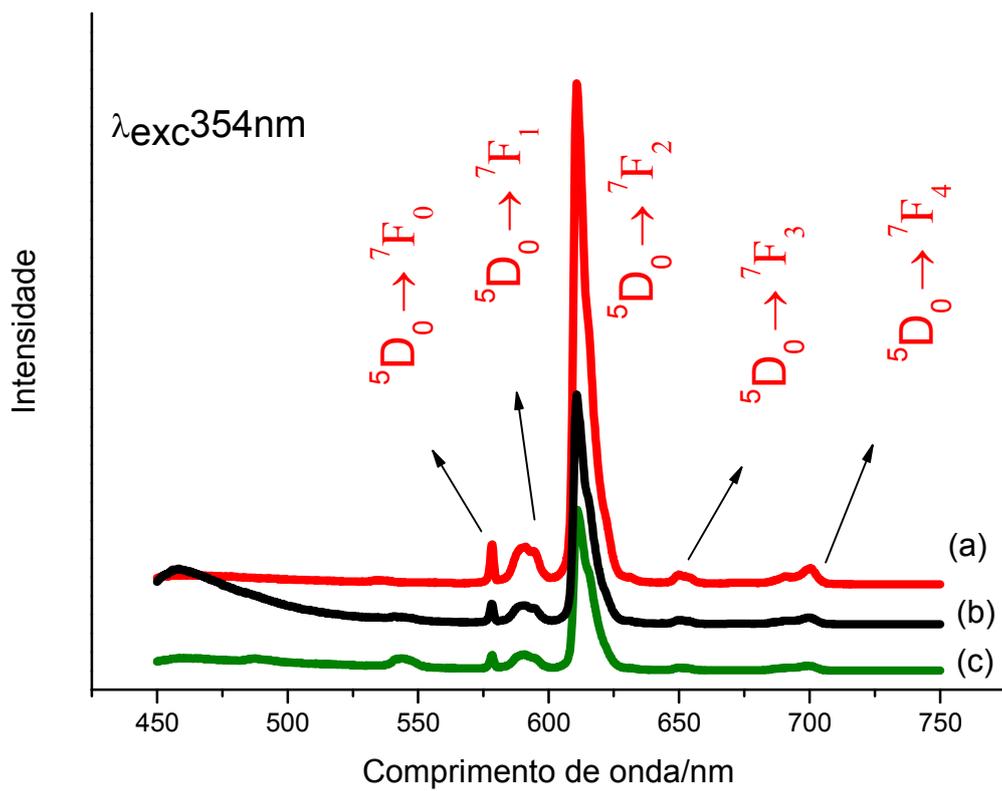
A partir do comportamento apresentado na espectroscopia de excitação monitorada em 612nm e 545nm foram realizados dois espectros de emissão com comprimentos de onda de excitação fixos em 320nm e em 354nm.

O espectro de emissão monitorando a excitação em 322nm (Figura 40) apresenta 6 bandas atribuídas às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  com  $J=0,1,2,3$  e 4, indicando uma transferência de energia do ligante tta para o íon Európio, independentemente da razão  $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  nas amostras.



**Figura 40- Espectro de emissão com excitação fixa em 322nm para as amostras (a)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,025}\text{Tb}_{0,075}(\text{tta})_{0,3}$ , (b)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,05}(\text{tta})_{0,3}$ , (c)  $(\text{SiO}_2)_{0,9}\text{Eu}_{0,075}\text{Tb}_{0,025}(\text{tta})_{0,3}$ .**

O espectro de emissão monitorando a excitação em 354nm (Figura 41) assim como o espectro com excitação fixa em 322nm apresentam picos atribuídos às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  com  $J=0,1,2,3$  e 4.



**Figura 41- Espectro de emissão com excitação fixa em 354nm para as amostras (a)**  
**(SiO<sub>2</sub>)<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,025</sub>Tb<sub>0,075</sub>(tta)<sub>0,3</sub>, (b) (SiO<sub>2</sub>)<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,05</sub>Tb<sub>0,05</sub>(tta)<sub>0,3</sub> e (c)**  
**(SiO<sub>2</sub>)<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,075</sub>Tb<sub>0,025</sub>(tta)<sub>0,3</sub>.**

## 6- Conclusão

Para as amostras contendo apenas os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  na matriz podemos concluir que há transferência de energia da matriz para os íons (matriz $\rightarrow$ íon) e  $\text{Tb}^{3+}\rightarrow\text{Eu}^{3+}$ .

Os complexos formados com o ligante acac indicam que existe transferência de energia do ligante acac para o íon  $\text{Tb}^{3+}$  e para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

Os complexos formados com o ligante tta apresentam transferência de energia do ligante para o íon Európio.

## 7- Referência Bibliográficas

- [1] Weissman, S.I. Journal of Chemical Physics, v.10, p.214, 1942.
- [2] Rocha, J et al, Solid State & Material Science. v. 7, p. 199, 2003.
- [3] Liu, H. G. et al., Materials Chemistry and Physics, v.82, p.84, 2003
- [4] Rocha, J; et al., Studies in Surface Science and Catalysis. v. 154, p. 3028, 2004
- [5] Weeks, M. E.; Journal Of Chemical Education., v.9, p.1751, 1932
- [6] Shriver, D. F. et al., Inorganic chemistry. 3th ed. Oxford: Oxford University Press, 1999.
- [7] Eisberg R. M., Física Quântica, Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979
- [8] Braslavsky S. E.; “Glossary of terms used in Photochemistry 3rdEdition (IUPAC Recommendations 2006)” Pure applied chemistry; 2007
- [9] Carnall W.T., et al., Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF, Argonne National Laboratory Report, unnumbered, 1977
- [10] Buonocore, G. E., et al., Coordination Chemistry Review v.99 p55, 1990
- 11 Judd B. R.; Physics Review; v.127 p.750 1962
- 12 Ofelt G. S.; Journal Chemistry Physical; v.37, p511 1962
- 13 Lee, J. D.; Química Inorgânica não tão concisa; 5ªEdição; São Paulo: Edgard Bluncher
- [14] Blasse, et al., Luminescent Materials. 1 Ed. Springer-Verlag, 1994
- [15] Basolo, F. et al., Coordination Chemistry, Editorial Reverté, 1978
- [16] Reisfeld, R.; Structure and Bonding 22, Springer-Verlag New York 1975.
- [17] Reisfeld R.; et al. Journal of Luminescence v. 102 p.243 2003
- [18] Carnall W.T. et al, Journal of Chemical Physics v. 90 p. 3443 1988
- [19] Becker, R. S. Theory and interpretation of fluorescence and phosphorescence. New York: Wiley Interscience, 1969.

- [20] Guilbalt, G. G. Practical fluorescence. New York: Marcel Dekker, 1973.
- [21] Simons, J. P. Photochemistry and spectroscopy. London: Wiley Interscience, 1971.
- [22] Demas, J. N. Journal of Chemistry v. 60, p. 803, 1983.
- [23] <http://www.taringa.net/posts/ciencia-educacion/12249034/todo-sobre-los-colores-parte-1.html> visitado em 20/12 as 14:25
- [24] Moeller, T. The chemistry of the lanthanides. New York: Reinhold, 1963.
- [25] Bellusci, A.; et al. Inorganic Chemistry, v. 44, n.6, p.1818, 2005.
- [26] Sigoli, F.A.; et al.. International Journal of Inorganic Materials, v.3, p. 755, 2001.
- [27] Lima P. P., Malta O. L., Alves Júnior S., Química Nova, v. 28 (2005) 805. [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422005000500014&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422005000500014&script=sci_arttext) - [back1](#)
- [28] Alpha B., et al., Photochemistry. and Photobiology., 52-2 (1990) 299.
- [29] Brinen J. S., et al, Journal Chemistry Physical, 42-12 (1965) 4213.
- [30] Heller A., et al, Journal Chemistry Physical, 42-3 (1965) 949.
- [31] Samelson H., et al, Journal Chemistry Physical 40-7 (1964) 2547.
- [34] Mukkala V. M., et al, Helvetica Chimica Acta, 75 (1992) 1578.
- [35] Rouquerol, J. et al; Pure Application Chemistry. , 1994, 66, 1739.
- [36] Martines, M. A. U. et al E. C. R. Chim. , 2005, 8, 627.
- [37] Pérez-Quintanilla, D, et al Materials Research Bulletin. 2007, 42,1518.
- [38] Clark, H. J. Pure and Applied Chemistry. 1994, 73, 103.
- [39] Shaw, D. J. Introdução à química dos colóides e de superfícies. São Paulo: Edgard Blücher, 1975. p. 5-10.
- [40] L.L. Hench, J.K. West, Chem. Rev. 90 (1990) 33-72.
- [41] R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 5705-5712.

- [42] W.T. Grubb, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 3408-3414.
- [43] H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, J. Non-Cryst. Solids 63 (1984) 1-11.
- [44] Beck, J. S. et al, Journal of American Chemical Society, New York, v. 114, n 27, p. 10834-10843, 199.
- [45] Kresge, et al. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized a liquid-crystal template mechanism. Nature, Paris, v. 359, n 6397, p. 710-712, 1992
- [46] Hoffmann F., Angewandte Chemie-international, Weinheim, v. 45, n 20, p. 3216-3251, 2006.
- [47] Soler-Illia et al., 2002.
- [48] Gido et al., 1993.
- [49] Han Y, et al, Journal of Solid State Chemistry 171 (2003) 396–400
- [50] Magyar A. P. et al, Journal of Luminescence 108 (2004) 49–53
- [51] Elhouichet H., et al. Materials Science and Engineering B105 (2003) 8–11
- [52] Moadhen A., et al. Materials Science and Engineering B105 (2003) 157–160
- [53] Liu Y, et al, Materials Science and Engineering B 137 (2007) 74–79
- [54] Di W., et al Journal of Solid State Chemistry 180 (2007) 467 – 473
- [55] Bonzanini R., et al Journal of Luminescence 117 (2006) 61–67
- [56] Fan X., et al, Materials Chemistry and Physics 82 (2003) 38–43
- [57] Balamurugan A., et al J. Phys. Chem. B 2009, 113, 14128–14138