Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**Estudos sobre síntese, propriedades estruturais e
espectroscópicas de oxossais de terras raras para aplicações como
luminóforos de ultravioleta de vácuo**

Paulo Cesar de Sousa Filho

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade
de São Paulo, como parte das exigências para a
obtenção do título de Doutor em Ciências,
Área: **Química**

**RIBEIRÃO PRETO – SP
2013**

Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**Estudos sobre síntese, propriedades estruturais e
espectroscópicas de oxossais de terras raras para aplicações como
luminóforos de ultravioleta de vácuo**

Paulo Cesar de Sousa Filho

Orientador: Prof. Osvaldo Antonio Serra

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade
de São Paulo, como parte das exigências para a
obtenção do título de Doutor em Ciências,
Área de concentração: **Química**

RIBEIRÃO PRETO – SP
2013

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

de Sousa Filho, Paulo Cesar

Estudos sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de Terras Raras para aplicações como luminóforos de ultravioleta de vácuo. Ribeirão Preto, 2013.

260 p.: 86 il.; 30 cm

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Química

Orientador: Serra, Osvaldo Antonio

1. Terras Raras. 2. Luminescência. 3. Nanomateriais.
4. Fosfatos. 5. Vanadatos.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Nome: de Sousa Filho, Paulo Cesar

Título: Estudos sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de terras raras para aplicações como luminóforos de ultravioleta de vácuo

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
título de Doutor em Ciências,
Área de Concentração: Química.

Aprovado em: Ribeirão Preto, ____ de _____ de 2013.

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. **Osvaldo Antonio Serra (orientador)** Instituição: **FFCLRP-USP**

Julgamento: _____ Assinatura: _____

“Nada vem de graça, nem o pão, nem a cachaça.”

*“... for the passion, for the glory, for the memories, for the money.
You’re a soldier for your country. What’s the difference? All the same...
Far away from the land of our birth,
we fly a flag in some foreign earth,
we sailed away like our fathers before.
These colours don’t run from cold bloody war!”*

Dedico esta tese:

Aos meus pais, Meire e Paulo, pelo apoio incondicional, pela confiança, paciência e amor; minhas principais fontes de motivação e de força para prosseguir. Devo tudo a vocês.

À minha irmã, Mariana, por todo o carinho e apoio e, também, pelas brigas, discussões (e outras coisas de irmãos). Desculpa por não te ensinar química!!

Agradeco:

Ao Prof. Serra, pela sua valiosa orientação e pela grande amizade, pelas lições, pela liberdade (que não teria em lugar nenhum do mundo), pela firmeza e condescendência nas horas apropriadas, e pelo incentivo desde meu tempo de calouro.

À Prof.^a Yassuko pela possibilidade de utilizar o espaço do Laboratório de Bioinorgânica, bem como de participar ativamente das pesquisas desenvolvidas em seu grupo, contribuindo imensamente para meu desenvolvimento pessoal e acadêmico.

Ao Prof. Thierry Gacoin pela hospitalidade e orientação no Groupe de Chimie du Solide, no Laboratoire de Physique de la Matière Condensée da École Polytechnique.

Às Prof.^{as}. Márcia, Maria Elisabete e Ana Paula pela amizade, pela utilização de seus laboratórios e pelos ensinamentos e sugestões durante as supervisões nos estágios PAE.

Ao Prof. José Mauricio Caiut pela a amizade e pela colaboração com as análises de luminescência e espectroscopia Raman, e ao Prof. Sidney José Lima Ribeiro pela possibilidade de utilização da instrumentação de seu laboratório.

Ao Prof. Przemysław Dereń pela possibilidade de realização das medidas de luminescência em seu laboratório em Wrocław, e ao Adam Watras pelo grande auxílio com os experimentos.

À Dr.^a; Isabelle Maurin, ao Dr. Fouad Maroun e ao Dr. Georges Lampel pelo auxílio com as análises de difratometria de raios-X, microscopia eletrônica e luminescência.

A todos os docentes do Departamento de Química da FFCLRP que, dentro e/ou fora das salas de aula, contribuíram para a minha formação moral e acadêmica, em especial: Donate, Gil, Grégoire, Léo, Maurício e Rogéria.

Aos docentes deste mesmo departamento que, apesar de aulas ou similares, não contribuíram para a minha formação, mas que forneceram, de qualquer forma, fortes exemplos a não serem seguidos.

Aos técnicos e funcionários e amigos do DQ que contribuíram para minha formação como químico, para a realização desse trabalho, ou que me propiciaram um excelente convívio neste Departamento.

Ao Dr. Cláudio Neri pelos inúmeros auxílios e discussões no laboratório, e pela grande amizade.

À Juliana (Juju), inteligência arguta e exemplo no laboratório, por toda a ajuda, amizade, apoio e paciência desde setembro de 2005.

À Juliana Lanzo pelo auxílio na revisão deste trabalho, pelo carinho e por se tornar tão especial em tão pouco tempo.

Aos grandes amigos e amigas que fiz no DQ ao longo desses anos, em especial: Ana Cecília, Camila e Roberta, pela maravilhosa convivência, e aos meus irmãos Xicó e Chucrute pelos incontáveis momentos de descontração.

Aos meus irmãos científicos e grandes amigos deste e de outros tempos dos Laboratórios de Terras Raras e Bioinorgânica, em particular: Dani, Fernanda, Isaltino, João, Leandro, Lucas Paraná, Renata e Vito.

Aos amigos do PMC em Palaiseau/Paris, que tornaram menos difícil minha estadia na França, em especial: Barbara, Blaise, Blandine, Charlotte, Claire, Daniel, Lili, Lucie, Mateo, Nicolas, Quentin, Sandrine e Sébastien.

Àqueles que, mesmo que por pouco tempo, tive a oportunidade de orientar algo nos Laboratórios de Terras Raras e Bioinorgânica: Amanda, Ana Paula, Douglas, Fabrício, Liliane e José Henrique. Dentre esses, agradeço, em especial, à Ariane, pela grande amizade e companheirismo, e ao Jonathan (Buc...), sem o qual parte desse trabalho não seria realizada.

Àqueles que, por descuido de minha parte, não foram aqui mencionados, mas que de alguma forma contribuíram para esse trabalho.

À Pró-Reitoria de Pós-Graduação da Universidade de São Paulo pelas três bolsas concedidas em meus estágios em docência (PAE).

À CAPES, ao CNPq e ao inct-INAMI pelo apoio financeiro ao nosso laboratório.

À FAPESP pelas bolsas de iniciação científica (Proc. 2006/02698-1) e de doutorado direto (Proc. 2008/09266-5) concedidas ao longo destes mais de sete anos, bem como pelo financiamento das pesquisas desenvolvidas em nosso laboratório.

RESUMO

Presentes há mais de dois séculos no cenário acadêmico mundial, as terras raras (TR) figuram há várias décadas entre as mais atuais tecnologias desenvolvidas pelo homem em diversas áreas do conhecimento. Particularmente, no que tange às aplicações de materiais luminescentes, as propriedades espectroscópicas únicas das TR tornaram-nas, nos últimos anos, praticamente insubstituíveis em dispositivos clássicos tricolores (tais como lâmpadas fluorescentes compactas ou tubos de raios catódicos). Contudo, o surgimento de novas tecnologias de visualização (*displays* compactos de alta resolução) e iluminação (eliminação do mercúrio de lâmpadas fluorescentes) impulsiona cada vez mais o estudo das propriedades e dos métodos de síntese de luminóforos a base de TR. Nesse sentido, o presente trabalho consistiu na avaliação de processos sintéticos para a obtenção de sólidos nanoestruturados a base de fosfatos e vanadatos de TR capazes de atuar como luminóforos sob excitação no ultravioleta de vácuo, além da caracterização estrutural e espectroscópica desses materiais. Desenvolveram-se adaptações de três abordagens sintéticas para o preparo dos sólidos: o método dos precursores poliméricos (Pechini) e os métodos de precipitações em microemulsões reversas e de precipitações coloidais. Tais métodos são adaptáveis de acordo com as necessidades de síntese (controle morfológico, controle composicional, grau de agregação de partículas etc.) e consistem em abordagens consideravelmente eficientes para a obtenção de fosfatos e/ou vanadatos de TR nanoestruturados. Sintetizaram-se ortofosfatos (TRPO_4), fosfovanadatos ($\text{TRP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$) e sistemas *core@shell* ($\text{TRVO}_4@\text{TRPO}_4$) com diferentes composições, a fim de se obterem luminóforos vermelhos, verdes e azuis, além de sólidos com emissão por conversão ascendente (*upconversion*). Os compostos obtidos foram caracterizados por difratometria de raios-X, microscopia eletrônica, espalhamento dinâmico de luz, análise térmica, espectroscopia vibracional e espectroscopia de luminescência (emissão/excitação, tempos de vida, eficiências quânticas, cromaticidade, parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt).

ABSTRACT

The rare earth elements (RE) have figured in the academic scenario for over two centuries, being an integral part of most up-to-date developed technologies in several fields of expertise. Regarding the applications of luminescent materials over the last years, the unique spectroscopic properties of RE elements have made them almost irreplaceable in classic tricolor devices, such as compact fluorescent lamps or cathode ray tubes. Nevertheless, the advent of new visualization and lighting technologies, like the high-resolution compact displays and the elimination of mercury from fluorescent lamps, has stimulated scientists to investigate the synthesis and properties of RE-based phosphors. In this work, we have evaluated the processes available for the synthesis of nanostructured RE phosphates and vanadates capable of acting as phosphors under vacuum ultraviolet excitation, and conducted the structural and spectroscopic characterization of these materials. We used three strategies to prepare the solids: the polymeric precursor method (Pechini), precipitation into reverse microemulsions, the colloidal precipitations. These methods can be adapted to the synthesis requirements and enable the control of morphology, composition and particle aggregation, thus constituting highly efficient ways to obtain nanostructured RE phosphates and/or vanadates. We synthesized orthophosphates (REPO_4), phosphovanadates ($\text{REP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$), and core@shell structures ($\text{REVO}_4@\text{REPO}_4$) with different composition, to generate of red, green, and blue phosphors, as well as solids with upconversion emissions. We characterized the prepared compounds by X-ray diffractometry, electron microscopy, dynamic light scattering, thermal analysis, and vibrational and luminescence spectroscopies (emission/excitation, luminescence lifetimes, quantum yields, chromaticity, and Judd-Ofelt intensity parameters).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	Pág.
Figura 1. A Tabela Periódica, com destaque para os grupos dos metais lantanídeos e das terras raras.	2
Figura 2. Cronologia da separação das terras (a) céricas e (b) ítricas por seus respectivos descobridores a partir das misturas consideradas como elementos puros	3
Figura 3. Funções de distribuição radial para os orbitais $4f$, $5s$ e $5p$, no caso, para o íon Nd^{3+} livre, ilustrando a natureza interna dos orbitais $4f$	8
Figura 4. (a) Principais aplicações das TR e seus percentuais utilização em termos de (b) volume e (c) valor	12
Figura 5. Abundância das TR (com relação à abundância no universo) na monazita e na xenotima.	17
Figura 6. Representações (a) da estrutura do rabdofano (hexagonal), (b) da estrutura da monazita (monoclínica) e (c) do poliedro de coordenação dos cátions na monazita	18
Figura 7. Representação da estrutura tetragonal da xenotima.	19
Figura 8. Diagrama de Jablonski.	29
Figura 9. (a) Diagrama de Franck-Condon e (b) espectros teóricos de absorção e emissão representando o deslocamento Stokes.	30
Figura 10. Superfícies limite dos orbitais $4f$ para um átomo hidrogenoide (série geral).	33
Figura 11. Principais potenciais de perturbação atuantes sobre as energias da configuração $4f^n$ nos íons lantanídeos.	34

	Pág.
Figura 12. Diagrama de Dieke para os níveis eletrônicos da configuração $4f^n$ dos lantanídeos trivalentes.	36
Figura 13. Ilustração do efeito de acoplamento dinâmico nas transições $f-f$ dos lantanídeos.	40
Figura 14. Diagrama parcial de níveis de energia dos íons Ce^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} , com destaque para as suas transições principais.	41
Figura 15. Representação esquemática de um <i>display</i> de plasma e de uma lâmpada fluorescente utilizando plasma de xenônio.	46
Figura 16. Esquematização da síntese dos sólidos $TRXO_4$ ($X=P,V$) através do método Pechini.	64
Figura 17. Imagens de MEV dos fosfovanadatos sintetizados: (a) $YPO_4:Eu^{3+}$, (b) $Y(P_{0,99}V_{0,01})O_4:Eu^{3+}$, (c) $Y(P_{0,95}V_{0,05})O_4:Eu^{3+}$, (d) $Y(P_{0,90}V_{0,10})O_4:Eu^{3+}$, (e) $Y(P_{0,80}V_{0,20})O_4:Eu^{3+}$, (f) $Y(P_{0,50}V_{0,50})O_4:Eu^{3+}$ e (g) $YVO_4:Eu^{3+}$.	66
Figura 18. Difratogramas de raios-X dos fosfovanadatos obtidos, contendo diferentes concentrações de vanádio(V).	67
Figura 19. Espectros de infravermelho (em pastilhas de KBr) dos fosfovanadatos de diferentes composições.	70
Figura 20. Espectros Raman dos sólidos $Y(P,V)O_4:Eu^{3+}$ sintetizados contendo diferentes concentrações de VO_4^{3-} .	71
Figura 21. Espectros de reflectância difusa dos fosfovanadatos obtidos contendo diferentes concentrações de VO_4^{3-} .	73

	Pág.
Figura 22. Espectros de excitação normalizados ($\lambda_{em}=616$ nm) dos luminóforos $Y(P_{1-x},V_x)O_4:Eu^{3+}$ obtidos. (Inserção: espectros de excitação na faixa entre 380-500 nm mostrando as principais absorções $f-f$ do Eu^{3+} , e sua intensidade relativa em relação aos espectros da figura principal).	74
Figura 23. Variação do fator ambiental (h_e) para as diferentes concentrações de VO_4^{3-} nos luminóforos $Y(P_{1-x},V_x)O_4:Eu^{3+}$.	76
Figura 24. Diagrama de níveis de energia simplificado ilustrando as diferenças de energia que dão origem às absorções de transferência de carga no espectro de excitação do Eu^{3+} nos luminóforos a base de fosfato e de vanadato.	77
Figura 25. Espectros de emissão dos fosfovanadatos obtidos para as diferentes concentrações de vanádio(V) ($\lambda_{exc}=394$ nm para a amostra de $YPO_4:Eu^{3+}$; as demais foram excitadas no máximo da BTC).	80
Figura 26. Espectros de emissão a 77 K (N_2 líquido) das amostras (a) $YPO_4:Eu^{3+}$ ($\lambda_{exc}=394$ nm), (b) $Y(P_{0.95}V_{0.05})O_4:Eu^{3+}$ ($\lambda_{exc}=300$ nm) e (c) $YVO_4:Eu^{3+}$ ($\lambda_{exc}=310$ nm). (Inserções: amplificação da região entre 400-550 nm mostrando as emissões azuis dos íons vanadato nos dos casos).	81
Figura 27. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 mostrando a dependência da cor de emissão com relação à concentração de vanádio(V) nos sólidos sintetizados.	83
Figura 28. Representação da variação (a) dos tempos de vida de estado excitado, (b) da razão I_{02}/I_{01} , (c) das taxas de decaimento radiativo e não-radiativo e (d) dos parâmetros $\Omega_{(\lambda)}$ em função da concentração de vanádio(V) nos luminóforos $Y(P,V)O_4:Eu^{3+}$ (“□” e “○” representam os valores para $[VO_4^{3-}]=0$).	85

	Pág.
Figura 29. Curvas de tempo de vida de estado excitado (nível $^5D_0$, monitorado na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) dos luminóforos $Y(P_{1-x}V_x)O_4:Eu^{3+}$ com diferentes concentrações de vanádio(V).	87
Figura 30. Esquematização de algumas das organizações que os surfactantes podem assumir em solução: (a) monômero de surfactante, (b) monocamada, (c) micela esférica, (d) micela cilíndrica, (e) bicamada, (f) vesícula (lipossomo) e (g) micela reversa.	91
Figura 31. Influência da cadeia carbônica do surfactante na estrutura da microemulsão: (a) álcool etoxilado para microemulsões óleo/água; (b) éter-sulfato de cadeia ramificada para microemulsões bicontínuas; (c) sulfonato de cadeia dupla para microemulsões água/óleo.	95
Figura 32. Representação esquemática da colisão entre micelas reversas contendo diferentes conteúdos, com a formação de dímeros de vida curta nos quais ocorre a mistura das fases aquosas.	98
Figura 33. Curvas de espalhamento dinâmico de luz obtidas para as microemulsões contendo NaH_2PO_4 com diferentes valores de ω_0 : (a) distribuição por intensidade de espalhamento, (b) distribuição em volumes, e (c) distribuição numérica. (d) Curva representando o diâmetro hidrodinâmico médio em função da razão água/surfactante.	103
Figura 34. Imagens de MEV dos sólidos sintetizados com diferentes razões água/surfactante: (a) $\omega_0=15$, (b) $\omega_0=30$, (c) $\omega_0=40$ e (d) $\omega_0=50$.	106
Figura 35. (a) Espectro de EDS, (b) imagem de MEV e mapeamento elementar MEV-EDS do sólido hidratado $LaPO_4:Eu^{3+}$ obtido na ausência de H_3cit com razão $\omega_0=15$.	108

	Pág.
Figura 36. (a) Espectro de EDS, (b) imagem de MEV e mapeamento elemental MEV-EDS do sólido hidratado $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtido na ausência de H_3cit com razão $\omega_0=30$.	109
Figura 37. Micrografias de MEV-FEG dos sólidos $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidos na ausência de H_3cit com diferentes razões iniciais água/surfactante: (a) $\omega_0 = 15$, (b) $\omega_0 = 30$, (c) $\omega_0 = 40$, e (d) $\omega_0 = 50$.	110
Figura 38. Esquematização simplificada do processo de crescimento das nanopartículas de TRPO_4 na síntese em microemulsões reversas proposta.	111
Figura 39. Avaliação do efeito do tempo de reação no tamanho de partícula e na morfologia dos sólidos $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidos em sínteses com (a) $\omega_0=50$ (b) $\omega_0=40$ na ausência de H_3cit .	112
Figura 40. Micrografias de MEV-FEG dos sólidos $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidos com a adição de H_3cit às microemulsões contendo $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$: (a) $\omega_0 = 15$, (b) $\omega_0 = 30$, (c) $\omega_0 = 40$, e (d) $\omega_0 = 50$.	113
Figura 41. Curvas de potencial- ζ em função do pH das nanopartículas hidratadas de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas (a) na ausência de ácido cítrico e (b) em presença de ácido cítrico.	114
Figura 42. Curvas de análise térmica (TGA, DTG e DTA) das amostras hidratadas de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidas na ausência de ácido cítrico com diferentes razões ω_0 . (DTA: Exo $\uparrow$).	116
Figura 43. Curvas de análise térmica (TGA, DTG e DTA) das amostras hidratadas de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidas na presença de H_3cit com diferentes razões ω_0 . (DTA: Exo $\uparrow$).	118

	Pág.
Figura 44. Difrátogramas de raios-X das amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas na ausência de H_3cit : (a) hidratadas, (b) tratadas com TEOF e (c) calcinadas..	121
Figura 45. Difrátogramas de raios-X das amostras (a) hidratadas, (b) tratadas com TEOF e (c) calcinadas de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas em presença de ácido cítrico.	122
Figura 46. Difrátogramas de raios-X das amostras de (a) $\text{LaPO}_4:\text{Tm}^{3+}$, (b) $(\text{Y,Gd})\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (c) $\text{YPO}_4:\text{Tm}^{3+}$ e (d) $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$.	124
Figura 47. Espectros de infravermelho das amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas na ausência de H_3cit com diferentes razões ω_0 : (a) hidratadas, (b) tratadas com TEOF e (c) calcinadas a 900 °C.	125
Figura 48. Espectros de infravermelho das amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas em presença de H_3cit com diferentes razões ω_0 : (a) hidratadas, (b) tratadas com TEOF e (c) calcinadas a 900 °C.	126
Figura 49. Espectros de infravermelho das amostras de (a) $\text{LaPO}_4:\text{Tm}^{3+}$, (b) $(\text{Y,Gd})\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$, (c) $\text{YPO}_4:\text{Tm}^{3+}$ e (d) $\text{YbPO}_4:\text{Eu}^{3+}$.	128
Figura 50. Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}}=616$ nm) das amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (a) após o tratamento com TEOF e (b) após calcinação a 900 °C (nesse caso, obtida com $\omega_0=50$). (Inserções: espectros de excitação sem correção da intensidade da lâmpada).	130
Figura 51. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}}=394$ nm) das amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (a) após o tratamento com TEOF e (b) após calcinação a 900 °C (nesse caso, obtida com $\omega_0=50$).	131
Figura 52. Diagrama de cromaticidade (CIE 1931) representando as cores das emissões dos diferentes fosfatos sintetizados pela metodologia de microemulsões reversas.	132

	Pág.
Figura 53. Espectros de excitação ($\lambda_{em}=590$ nm) da amostra de (Y,Gd)PO ₄ :Eu ³⁺ (a) após o tratamento com TEOF e (b) após calcinação a 900 °C. (*Linhas de excitação do Gd ³⁺).	135
Figura 54. Espectros de emissão ($\lambda_{exc}=271$ nm) da amostra (a) hexagonal (após o tratamento com TEOF) e (b) tetragonal (após calcinação a 900 °C) de (Y,Gd)PO ₄ :Eu ³⁺ . (inserção: amplificação das faixas da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₀).	137
Figura 55. Espectros (a) de excitação ($\lambda_{em} = 450$ nm) e (b) de emissão ($\lambda_{exc} = 358$ nm) da amostra de LaPO ₄ :Tm ³⁺ (calcinada a 900 °C).	140
Figura 56. Espectros (a) de excitação ($\lambda_{em} = 450$ nm) e (b) de emissão ($\lambda_{exc} = 358$ nm) da amostra de YPO ₄ :Tm ³⁺ (calcinada a 900 °C).	140
Figura 57. Espectro de luminescência por UC da amostra de YbPO ₄ :Er ³⁺ sob excitação de laser em 980 nm (500 mW).	142
Figura 58. (a) Variação do perfil emissão do YbPO ₄ :Er ³⁺ com diferentes potências do laser de 980 nm e (b) curva bilogarítmica da intensidade integrada das transições monitoradas em função da potência do laser.	143
Figura 59. Diagrama de níveis de energia simplificado representando o processo de <i>upconversion</i> do par Yb ³⁺ /Er ³⁺ no YbPO ₄ :Er ³⁺ , representando-se a via de decaimento multifônon para o estado ⁴ F _{9/2} do Er ³⁺ .	144
Figura 60. Ilustração de mecanismos de precipitações coloidais que levam a partículas monodispersas: (a) modelo de La Mer, (b) modelo de Ocaña e (c) modelo de Sugimoto.	148
Figura 61. (a) Balanço dos potenciais de repulsão (V _R) e atração (V _A) entre partículas de acordo com a teoria DLVO. (b) Diagrama representando as forças atrativas (abaixo do eixo das abscissas) e repulsivas (acima das abscissas) atuantes entre partículas em suspensão.	150

	Pág.
Figura 62. Ilustração do modelo de dupla camada elétrica e evolução do potencial elétrico em função da distância à superfície da partícula coloidal.	153
Figura 63. Diferentes produtos de reação possíveis na síntese de sistemas <i>core@shell</i> a partir da mistura das nanopartículas iniciais e dos precursores solúveis da casca.	157
Figura 64. Ilustração de uma nanoestrutura <i>core@shell</i> e das possibilidades de transferência de energia e emissão bicolor.	160
Figura 65. Comparação entre eficiências teóricas de uma lâmpada fluorescente convencional (a base de Hg) e uma lâmpada a base de plasma de Xe em condições similares.	161
Figura 66. Diagramas de níveis de energia representando os processos de <i>quantum-cutting</i> (a) nos íons Pr^{3+} e (b) no par $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$.	162
Figura 67. Imagens de MET das nanopartículas de YVO_4 obtidas através de precipitação coloidal.	166
Figura 68. (a) Difrátograma de raios-X do sólido YVO_4 obtido por precipitação coloidal e (b) perfil de DLS do coloide de YVO_4 estabilizado com PAA.	167
Figura 69. Imagens de MET dos sólidos $\text{YVO}_4@\text{YPO}_4$ obtidos (a-c) a 100 °C e (d-f) a 70 °C	169
Figura 70. (a) Distribuições de tamanhos e (b) variação do potencial ζ em função do pH para os sólidos YVO_4 e $\text{YVO}_4@\text{YPO}_4$ sintetizados em diferentes temperaturas.	170

	Pág.
Figura 71. Difrátogramas de raios-X das partículas precursoras de YVO_4 e do sólido $\text{YVO}_4@\text{YPO}_4$ obtido através da síntese <i>core@shell</i> (a 70 °C, com $\text{YVO}_4/\text{YPO}_4=1/1$) e comparação com os padrões de vanadato de ítrio e fosfato de ítrio.	172
Figura 72. Espectros (a) de excitação ($\lambda_{\text{em}}=616$ nm), (b) de emissão ($\lambda_{\text{exc}}=300$ nm), (c) intensidades de emissão em 612 nm em função do tempo, ilustrando a evolução do crescimento de sucessivas camadas no sistema $\text{YVO}_4@\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e (d) ilustração do processo de luminescência no sistema <i>core@shell</i> sob estudo.	174
Figura 73. Espectros (a) de excitação ($\lambda_{\text{em}}=616$ nm), (b) de emissão ($\lambda_{\text{exc}}=240$ nm), (c) intensidades de emissão em 612 nm em função do tempo para a fase de $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ na ausência dos núcleos de YVO_4 .	175
Figura 74. Espectros (a) de excitação ($\lambda_{\text{em}}=616$ nm), (b) de emissão ($\lambda_{\text{exc}}=260$ nm) de nanopartículas separadas de $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e YVO_4 e em diferentes proporções $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{YVO}_4$.	176
Figura 75. (a) Espectros de absorção no UV-Vis e (b) absorvância em 455 nm em função do tempo de reação para as alíquotas da reação de formação do $\text{YVO}_4@\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ após o tratamento com ácido e peróxido.	178
Figura 76. Esquema de preparação dos sistemas $\text{TRVO}_4@\text{TRPO}_4$ através de precipitações coloidais. (a) preparo das partículas precursoras de TRVO_4 ; (b) processo de recobrimento com TRPO_4 ; e (c) tratamento térmico em SiO_2 mesoporoso	180
Figura 77. Imagens de MET dos sólidos $\text{YVO}_4@\text{YPO}_4$ após o tratamento térmico em matriz de SiO_2 mesoporoso.	181

	Pág.
Figura 78. (a) Difratoograma de raios-X e (b) diagrama de Williamson-Hall dos sólidos YVO_4 precursor e $\text{YVO}_4@\text{YPO}_4$ obtido após o tratamento térmico.	182
Figura 79. Espectro (a) de excitação ($\lambda_{\text{em}}=550$ nm) e (b) de emissão ($\lambda_{\text{exc}}=300$ nm) do sólido $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ após o tratamento térmico em sílica mesoporosa.	184
Figura 80. (a) Mecanismos de <i>upconversion</i> para o íon Er^{3+} e para o par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sob excitação em 980 nm (b) Esquematização do processo de sensibilização pela casca de YbPO_4 no sólido $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}@\text{YbPO}_4$ após o tratamento térmico.	185
Figura 81. (a) Espectros de UC dos sólidos $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ e $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}@\text{YbPO}_4$ sob excitação de laser em 980 nm a 200 mW. (b) Dependência da intensidade integrada de emissão por UC para as diferentes emissões dos sólidos sintetizados.	186
Figura 82. Espectros de excitação dos sistemas $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $(\text{Y,Gd})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e $(\text{Y,Gd})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{YPO}_4$ sintetizados pelas metodologias de precipitação coloidal.	188
Figura 83. Espectros de emissão dos sistemas $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $(\text{Y,Gd})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e $(\text{Y,Gd})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{YPO}_4$ sintetizados pelas metodologias de precipitação coloidal.	189
Figura 84. Diagrama e coordenadas de cromaticidade representando as cores de emissão dos sólidos TRVO_4 e $\text{TRPO}_4@\text{TRVO}_4$ dopados com Eu^{3+} e Tm^{3+} sob excitação no UV e no UVV.	189
Figura 85. Espectros de excitação e das amostras de $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}$ e $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}@\text{YPO}_4$.	190
Figura 86. Espectros de emissão das amostras de $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}$ e $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}@\text{YPO}_4$.	191

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1. Configurações eletrônicas e raios iônicos em seus principais estados de oxidação, símbolos e origem do nome dos 17 elementos terras raras	6
Tabela 2. Distribuição das terras raras na monazita brasileira e na xenotima chinesa (em porcentagens do total de óxidos de TR)	16
Tabela 3. Classificação dos fenômenos de luminescência segundo o tipo de excitação	22
Tabela 4. Número e representações de simetria das componentes das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do Eu^{3+} nas simetrias mais comuns	43
Tabela 5. Propriedades de alguns luminóforos comerciais de UVV	48
Tabela 6. Parâmetros de cela e tamanhos de cristalito calculados para os fosfovanadatos tetragonais sintetizados	68
Tabela 7. Energias da banda de transferência de carga (E_{BTC}) e fatores ambientais (h_e) calculados a partir dos espectros de excitação dos fosfovanadatos dopados com Eu^{3+}	76
Tabela 8. Coordenadas de cromaticidade dos fosfovanadatos com diferentes concentrações de vanádio(V)	82
Tabela 9. Tempos de vida de luminescência, taxas de decaimento radiativo e não-radiativo, eficiências quânticas (estado $^5D_0$), razão de intensidades entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt dos fosfovanadatos dopados com Eu^{3+}	84
Tabela 10. Quantidades de CTAB e n-butanol utilizadas para a obtenção de microemulsões contendo NaH_2PO_4 (0,5 mL H_2O /5 mL C_7H_{16}) com diferentes valores de ω_0 , com seus respectivos valores de condutividade	101

	Pág.
Tabela 11. Diâmetros hidrodinâmicos médios e índices de polidispersidade das microemulsões preparadas, determinados através de espalhamento dinâmico de luz	102
Tabela 12. Massa inicial, perdas percentuais de massa, quantidade de água perdida na primeira e na segunda etapa e resultados composicionais obtidos dos dados de análise térmica dos sólidos $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizados sem H_3cit	117
Tabela 13. Massa inicial, perdas percentuais de massa, quantidade de água perdida na primeira e na segunda etapa, quantidade de matéria orgânica adsorvida, e resultados composicionais obtidos dos dados de análise térmica para os sólidos $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizados na presença de H_3cit	119
Tabela 14. Coordenadas de cromaticidade das amostras de $\text{TRPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidas através das sínteses em microemulsões reversas	131
Tabela 15. Tempos de vida de luminescência, taxas de decaimento radiativo e não radiativo, eficiências quânticas (nível $^5\text{D}_0$) e parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt obtidos para os fosfatos dopados com Eu^{3+}	133

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$\beta_{1/2}$ – Largura de banda a meia-altura

η – Eficiência quântica de estado excitado

λ – Comprimento de onda

μ – Momento de dipolo

ν – Frequência

$\tilde{\nu}$ – Número de ondas

θ – Ângulo de difração de Bragg

τ – Tempo de vida de estado excitado

ω_0 – razão molar água/surfactante

$\Omega_{(\lambda)}$ – Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt

ζ – Potencial zeta

A_{NRAD} – Taxa de decaimento não-radiativo de estado excitado

A_{RAD} – Taxa de decaimento radiativo de estado excitado

BC – Banda de condução

BTC – Banda de transferência de carga

BuOH – 1-Butanol

BV – Banda de valência

CFL – Lâmpada fluorescente compacta

CIE – *Commission Internationale d'Éclairage*

cit^{3-} - Citrato

CRT – Tubo de raios catódicos

CTAB – Brometo de hexadeciltrimetilamônio

- DC – Conversão descendente (*downconversion*)
- DE – Dipolo elétrico
- DLS – Espalhamento dinâmico de luz (*dynamic light scattering*)
- DM – Dipolo magnético
- DRX – Difratometria de raios-X
- DTA – Análise térmica diferencial
- DTG – Análise térmica derivativa
- edta⁴⁻ - Etilenodiaminotetraacetato
- E_g – Energia de *band-gap*
- EG – Etilenoglicol
- EDS – Espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva
- EtOH – Álcool etílico
- FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
- I_{0J} – Intensidade integrada da transição ⁵D₀→⁷F_J do Eu³⁺
- IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- IR ou IV - Infravermelho
- J – Número quântico de momento angular total
- L – Número quântico de momento angular orbital
- LED – Diodo emissor de luz (*Light emitting diode*)
- Ln³⁺ – Íon lantanídeo trivalente
- MeOH – Álcool metílico
- MET – Microscopia eletrônica de transmissão
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MM – Massa molecular

NIR – Infravermelho próximo

OLED – Diodo emissor de luz orgânico (*Organic light emitting diode*)

PDP – Pannel de *display* de plasma

PA – Pureza analítica

PAA – Ácido poliacrílico

PDDA – Cloreto de poli(dialildimetilamônio)

PE6800 – Pluronic® PE-6800

QC – *Quantum cutting*

RD – Reflectância Difusa

S – Número quântico de momento angular de spin total

TEOF – Ortoformato de trietila

TEOS – Tetraetoxissilano

TGA – Análise termogravimétrica

TR – Terra rara

UC – Conversão ascendente (*upconversion*)

UV – Ultravioleta

UVV – Ultravioleta de vácuo

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução Geral	1
1.1. Terras raras	1
1.2. Fosfatos e outros oxossais de Terras raras	13
1.3. Luminescência	21
1.4. Aspectos gerais sobre a espectroscopia de lantanídeos	33
1.4.1. O caso do íon Eu^{3+}	42
1.5. Luminóforos de UVV: propriedades e aplicações	46
1.6. Justificativa e Objetivos	52
1.7. Material e métodos	53
1.7.1. Reagentes	53
1.7.2. Equipamentos	55
1.7.3. Preparo das soluções de terras raras	57
1.7.4. Caracterizações	58
1.7.4.1. Difratomia de raios-X	58
1.7.4.2. Microscopia eletrônica	59
1.7.4.3. Espalhamento dinâmico de luz e potencial ζ	60
1.7.4.4. Análise térmica	60
1.7.4.5. Espectroscopia vibracional	60
1.7.4.6. Espectroscopia de luminescência	61
Capítulo 2 – Método Pechini	62
2.1. Introdução	62
2.2. Procedimento experimental	64
2.3. Resultados e discussão	65
2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	65
2.3.2. Difratomia de raios-X	67
2.3.3. Espectroscopia vibracional	69
2.3.4. Espectroscopia de luminescência	73
2.4. Conclusões parciais	89
Capítulo 3 – Microemulsões reversas	90
3.1. Introdução	90
3.1.1. Surfactantes e agregados moleculares em solução	90

3.1.2. Microemulsões reversas e nanorreatores	92
3.2. Procedimento experimental	99
3.2.1. Preparo e caracterização das microemulsões	99
3.2.2. Síntese dos sólidos $\text{TRPO}_4\text{:Ln}^{3+}$	104
3.3. Resultados e discussão	106
3.3.1. Microscopia eletrônica de varredura	106
3.3.2. Potencial ζ	113
3.3.3. Análise térmica	115
3.3.4. Difractometria de raios-X	120
3.3.5. Espectroscopia vibracional	124
3.3.6. Espectroscopia de luminescência	128
3.3.6.1. $\text{LaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ e $(\text{Y,Gd})\text{PO}_4\text{:Eu}^{3+}$	128
3.3.6.2. $\text{LaPO}_4\text{:Tm}^{3+}$ e $\text{YPO}_4\text{:Tm}^{3+}$	139
3.3.6.3. $\text{YbPO}_4\text{:Er}^{3+}$	141
3.4. Conclusões parciais	144
Capítulo 4 – Precipitações coloidais	146
4.1. Introdução	146
4.1.1. Introdução à química dos coloides	146
4.1.2. Sistemas <i>core@shell</i>	155
4.1.2.1. Luminóforos de ultravioleta de vácuo	159
4.2. Procedimento experimental	164
4.3. Resultados e discussão	165
4.3.1. Sistemas $\text{TRVO}_4\text{:@TRPO}_4$	165
4.3.2. Espectroscopia de luminescência no UVV	187
4.4. Conclusões parciais	192
Capítulo 5 – Considerações finais e conclusão	194
Referências bibliográficas	196
Apêndice	210
A. Fichas cristalográficas	210
B. Espectros de luminescência	218
C. Curvas de decaimento de luminescência	229
D. Súmula curricular	242
E. Produção bibliográfica	246

Capítulo 1: Introdução Geral

“Why should I refuse a good dinner simply because I don’t understand the digestive processess involved?”

Oliver Heaviside

1.1. Terras raras

O grupo de elementos conhecido como “terras raras” (TR) inclui os metais lantanídeos (elementos com número atômico entre $Z=57$, o lantânio, e $Z=71$, o lutécio), além de escândio ($Z=21$) e ítrio ($Z=39$) (Figura 1).^[1] O termo “*terras*” deve-se ao fato de que, ao longo dos séculos XVIII e XIX, tais elementos foram isolados, a partir de seus minerais, na forma de óxidos, já que a palavra “*terra*” era, à época, uma designação geral para óxidos metálicos (assim como em “*terras alcalinas*” ou “*metais alcalinoterrosos*”). Já o termo “*raras*” decorre do fato de que tais elementos foram inicialmente encontrados apenas em alguns minerais de regiões próximas a Ytterby, na Suécia, sendo que sua separação era consideravelmente complexa.^[2-8] Assim, a expressão “*terras raras*” emite uma ideia errônea acerca desse grupo, já que designa elementos de natureza metálica (e não propriamente seus óxidos ou *terras*), cuja abundância na crosta terrestre é, ao contrário do que se pode pensar, consideravelmente alta (o cério, o de maior ocorrência, é tão abundante quanto o zinco – $\sim 8 \times 10^{-3}\%$ – e o mais raro, o túlio, é mais abundante que a prata – $\sim 8 \times 10^{-6}\%$).^[2] Além disso, ainda que pareçam raros (com nomes pouco ou nada difundidos em meios não-acadêmicos), tornam-se cada vez mais presentes na vida do homem, seja em inúmeros aparelhos de

uso cotidiano, seja nas mais diversas áreas do conhecimento científico. Dentre os mais de 250 minerais conhecidos que contêm TR, monazita ((La,Ce,Th)PO₄), bastnasita ((La,Ce,Nd)CO₃F) e xenotima ((Y,Dy,Yb)PO₄) são os mais importantes e de maior demanda industrial.^[2-4] A China detém as maiores reservas e produção mundial desses elementos, possuindo também, desde 2002, o maior número de publicações indexadas em assuntos relacionados.^[2-4,9]

O diagrama mostra a Tabela Periódica com as seguintes características de destaque:

- Terras Raras:** Um retângulo vermelho na segunda coluna (Grupos 2 e 3) abrange as linhas 4, 5, 6 e 7. Uma seta vermelha aponta para ele com o rótulo "Terras Raras".
- Lantanídeos:** Uma seta verde aponta para uma barra horizontal verde que representa a série dos lantanídeos, localizada entre as linhas 6 e 7.
- Detalhamento da série dos lantanídeos:** Abaixo da barra verde, há uma caixa vermelha contendo:
  - Uma coluna com Sc e Y.
  - Uma linha com os elementos: La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

Figura 1. A Tabela Periódica, com destaque para os grupos dos metais lantanídeos e das terras raras.

O primeiro registro histórico sobre as TR data de 1751, quando o sueco Axel Frederik Cronstedt descobre um novo mineral pesado (posteriormente chamado de cerita). À época, após séries de análises, acreditou-se que o mineral tratava-se de um silicato de cálcio e ferro, sendo que as TR, então desconhecidas, foram confundidas com o cálcio.^[8,10] Contudo, comumente atribui-se o início da Química das TR ao também sueco Carl Axel Arrhenius, com a descoberta da iterbita (mineral posteriormente chamado de gadolinita) em 1787. Foi desse mineral que, em 1794, o finlandês Johan

Gadolin, considerado o pai da Química das TR, isolou a *terra* que batizou de *íttria*, reconhecendo o ítrio como um novo elemento químico e pensando tratar-se do óxido de ítrio puro. Na verdade, a *íttria* consistia numa mistura de óxidos que hoje se conhecem como *terras ítricas*, isto é, os óxidos do ítrio e dos lantanídeos pesados (Gd-Lu). O mesmo ocorreu com o isolamento da *céria* (supostamente óxido de cério puro) a partir da cerita por Martin Heinrich Klaproth e Jöns Jacob Berzelius (independentemente) em 1803.^[5-8,10] A *céria* era, na verdade, uma mistura das chamadas *terras céricas*, isto é, de óxidos dos lantanídeos leves (La-Eu, com exceção do promécio, a única das TR que não apresenta isótopos estáveis). O descobrimento desses dois novos elementos deu início a uma extensa e complexa série de trabalhos de separação e identificação de novos elementos a partir dos óxidos supostamente puros (Figura 2).

Figura 2. Cronologia da separação das terras (a) céricas e (b) ítricas por seus respectivos descobridores a partir das misturas consideradas como elementos puros.^{[5,10]*}

* O pseudoelemento chamado de “didímio” (Di) foi reconhecido entre 1841 e 1885, consistindo, na verdade, de uma mistura de praseodímio e neodímio. O nome “didímio” vem do grego, *didymos*, e significa “gêmeo”, pois, segundo Mosander, o referido elemento seria o gêmeo do lantânio.

No período entre a descoberta do ítrio (1794) e do lutécio (a última das TR naturais a ser identificada, em 1907), por exemplo, relata-se quase uma centena de anúncios de descobertas de elementos TR, tratando-se, evidentemente, de inúmeras misturas de TR não completamente separadas.^[3] Entretanto, ainda que em meio a essa situação, a extensa aplicação de técnicas de espectroscopia de chama contribuiu imensamente para elucidação das características dos elementos TR recém descobertos e a confirmação da ocorrência ou não de misturas.^[10,11] Alie-se a essa técnica, ainda, o exaustivo e cuidadoso trabalho realizado pelos químicos da época, que empregavam apenas técnicas analíticas clássicas (recristalização, dissolução fracionada etc.) para a separação das TR: afirma-se, por exemplo, que Charles James certa vez realizou 15000 recristalizações até a obtenção de $\text{Tm}(\text{BrO}_3)_3$ “puro”.^[12]

Frente a tais descobertas e tendo em vista que a tabela periódica de Mendeleiev podia acomodar apenas um elemento lantanídeo, em 1905, Alfred Werner propôs que se deixasse uma lacuna de 17 elementos entre o bário e o tântalo (uma vez que o háfnio também não era conhecido à época), em um formato similar ao atualmente adotado.^[10] Posteriormente, em 1913, através da aplicação de espectroscopia de raios-X, Henry Moseley corrobora com tais proposições e demonstra a existência de não mais que 16 elementos entre o Ba e o Ta, correspondendo aos 15 lantanídeos e ao háfnio, com a introdução do conceito de número atômico. Foi isso que permitiu a interpretação de Niels Böhr de que isso correspondia ao preenchimento gradual dos orbitais $4f$, como uma expansão da quarta camada quântica que permitiria a acomodação de 32 elétrons ao invés de 18.^[3,5]

A grande dificuldade de separação dos lantanídeos para que se obtenham os elementos individuais é decorrente de sua alta similaridade química, com diferenças

muito pequenas entre si em relação à solubilidade de seus compostos ou à formação de complexos. Por se apresentarem, com poucas exceções, no estado de oxidação 3+ e por possuírem raios iônicos bastante próximos, a substituição de uma TR por outra é livre de impedimentos em diversos retículos cristalinos.^[2-4,13] Assim, tal facilidade de substituição resulta na ocorrência simultânea de várias TR em um mesmo mineral, além de uma considerável dispersão de tais elementos pela crosta terrestre (elementos litofílicos).

Dessa forma, as pequenas diferenças entre o comportamento químico das TR são associadas à constância do estado trivalente e à progressiva diminuição do raio com o aumento do número atômico, como observado na Tabela 1. As distribuições eletrônicas dos lantanídeos neutros no estado fundamental têm a forma (em ordem energética) [Xe] $6s^2, 4f^n, 5d^x$ com $0 \leq n \leq 14$ e $x=1$ para La, Ce, Gd e Lu ($x=0$ para os demais). Ao se escreverem as distribuições eletrônicas em ordem crescente de número quântico principal, constata-se que as mesmas tomam uma forma do tipo: [Kr] $4d^{10} 4f^n, 5s^2, 5p^6, 5d^x, 6s^2$, sendo que o elétron mais energético da distribuição não se encontra na camada mais externa do átomo. Esse é o motivo pelo qual os lantanídeos (assim como os actinídeos) são também conhecidos como elementos de *transição interna* (note-se, contudo, que a IUPAC recomenda o uso do termo “*elemento de transição*” apenas aos metais que possuam subnível *d* parcialmente preenchido).^[1,14]

Tabela 1. Configurações eletrônicas e raios iônicos em seus principais estados de oxidação, símbolos e origem do nome dos 17 elementos terras raras^[2-5,10]

Z		TR ²⁺		TR ³⁺		TR ⁴⁺	
		Config. eletrônica	Raio* (pm)	Config. eletrônica	Raio* (pm)	Config. eletrônica	Raio* (pm)
21	Escândio (Sc) (de <i>Escandinávia</i> , norte da Europa)	-	-	[Ar] 3d ⁰ (Incolor)	68	-	-
39	Ítrio (Y) (de <i>Ytterby</i> , vila sueca)	-	-	[Kr] 4d ⁰ (Incolor)	89	-	-
57	Lantânio (La) (de <i>lanthanein</i> , estar escondido)	-	-	[Xe] 4f ⁰ (Incolor)	106	-	-
58	Cério (Ce) (do asteroide <i>Ceres</i>)	-	-	[Xe] 4f ¹ (Incolor)	103	[Xe] 4f ⁰ (Incolor ^a)	92
59	Praseodímio (Pr) (<i>prasios</i> (verde)+ <i>didymos</i> (gêmeo))	-	-	[Xe] 4f ² (Verde)	101	[Xe] 4f ¹ (Incolor ^a)	90
60	Neodímio (Nd) (<i>neo</i> (novo)+ <i>didymos</i> (gêmeo))	-	-	[Xe] 4f ³ (Violeta)	100	-	-
61	Promécio (Pm) (de <i>Prometeu</i> , da mitologia grega)	-	-	[Xe] 4f ⁴ (Rosa)	98	-	-
62	Samário (Sm) (do mineral <i>samaraskita</i>)	[Xe] 4f ⁶ (Rosa pálido)	111	[Xe] 4f ⁵ (Amarelo pálido)	96	-	-
63	Európio (Eu) (de <i>Europa</i>)	[Xe] 4f ⁷ (Incolor)	109	[Xe] 4f ⁶ (Rosa pálido)	95	-	-
64	Gadolínio (Gd) (homenagem a <i>Johan Gadolin</i>)	-	-	[Xe] 4f ⁷ (Incolor)	94	-	-
65	Térbio (Tb) (de <i>Ytterby</i> , vila sueca)	-	-	[Xe] 4f ⁸ (Rosa pálido)	92	[Xe] 4f ⁷ (Incolor ^a)	84
66	Disprósio (Dy) (de <i>dysprositos</i> , difícil de obter)	-	-	[Xe] 4f ⁹ (Amarelo pálido)	91	-	-
67	Hólmio (Ho) (de <i>Stockholm</i> , capital sueca)	-	-	[Xe] 4f ¹⁰ (Amarelo pálido)	89	-	-
68	Érbio (Er) (de <i>Ytterby</i> , vila sueca)	-	-	[Xe] 4f ¹¹ (Rosa)	88	-	-
69	Túlio (Tm) (de <i>Thule</i> , Terras do Norte)	[Xe] 4f ¹³ (Incolor)	94	[Xe] 4f ¹² (Verde pálido)	87	-	-
70	Ítérbio (Yb) (de <i>Ytterby</i> , vila sueca)	[Xe] 4f ¹⁴ (Incolor)	93	[Xe] 4f ¹³ (Incolor)	86	-	-
71	Lutécio (Lu) (de <i>Lutèce</i> , antigo nome de Paris)	-	-	[Xe] 4f ¹⁴ (Incolor)	85	-	-

* Raios iônicos calculados para o número de coordenação 6.

^a Apresenta cores originárias de transições de transferência de carga.

Além disso, nota-se claramente o motivo da predominância do estado trivalente nos casos de La, Ce, Gd e Lu, com a perda dos três elétrons mais externos da configuração [Xe] $4f^n$, $5d^1$, $6s^2$. Nos demais casos, a formação dos cátions TR^{3+} se dá pela perda dos dois elétrons $6s$ e de um elétron $4f$, dando origem a um cátion com configuração [Xe] $4f^{n-1}$. A preferência pela perda de um elétron $4f$ ao invés de um dos elétrons $5s$ ou $5p$ mais externos é consequência de uma maior penetrabilidade dos elétrons s e p em relação aos dos elétrons f (que não apresentam, em sua distribuição radial de probabilidade, máximos locais nas proximidades do núcleo), como mostra a Figura 3. Assim, embora os elétrons $4f$ sejam de natureza interna, sua baixa penetrabilidade os torna mais disponíveis que os elétrons $5s$ e $5p$ para contribuírem para a terceira energia de ionização dos átomos TR. Além disso, os elétrons em orbitais $5s$ e $5p$ são mais suscetíveis a efeitos de contração relativística do que os elétrons $4f$, o que torna ainda menos provável a remoção de um elétron da configuração fechada [Xe] para a formação do cátion TR^{3+} .^[5,15] As principais exceções ao estado trivalente consistem nos casos em que íons divalentes ou tetravalentes podem ser formados de modo se chegar a uma subcamada $4f$ vazia ($4f^0$, como Ce^{4+}), semipreenchida ($4f^7$, como Eu^{2+} ou Tb^{4+}) ou totalmente preenchida ($4f^{14}$, como o Yb^{2+}), embora íons Pr^{4+} ($4f^1$), Sm^{2+} ($4f^6$) e Tm^{2+} ($4f^{11}$) também sejam observados.^[2,4]

Figura 3. Funções de distribuição radial para os orbitais $4f$, $5s$ e $5p$, no caso, para o íon Nd^{3+} livre, ilustrando a natureza interna dos orbitais $4f$.^[15]

As distribuições eletrônicas e as funções de distribuição radial também permitem a explicação da diminuição progressiva dos raios atômicos/iônicos com o aumento do número atômico, no fenômeno conhecido como *contração lantanídica*. Como o aumento do número atômico leva ao preenchimento dos orbitais $4f$, que possuem natureza interna e menor capacidade de blindagem do que elétrons em orbitais s , p ou d , o aumento da repulsão intereletrônica é, nesses casos, largamente superado pelo aumento da carga nuclear. Dessa forma, a carga nuclear efetiva sobre os elétrons mais externos que os elétrons $4f$ é consideravelmente elevada, resultando em uma atração mais intensa sobre os elétrons $5s$, $5p$ (e $6s$, no caso dos átomos neutros) e na diminuição dos raios atômicos e iônicos. Parte desse fenômeno também é normalmente atribuída a efeitos relativísticos, também devido à maior suscetibilidade de elétrons s e p a tais fatores. Além de ser grande responsável pela similaridade química entre os lantanídeos,

dados os seus raios atômicos/iônicos próximos, a contração lantanídica também faz com que os elementos pós-lantanídicos da série $5d$ também tenham grande semelhança com os elementos correspondentes do período anterior. Por exemplo, o zircônio é muito mais similar ao háfnio do que ao titânio, assim como o nióbio assemelha-se muito mais ao tântalo do que ao vanádio; tais observações ocorrem porque, nos pares Hf/Zr e Nb/Ta, os raios atômicos envolvidos são praticamente idênticos devido à contração lantanídica, embora os átomos possuam a mesma valência e pertençam a períodos diferentes.

Ainda com relação ao seu tamanho, por possuírem raios iônicos ao redor de 80-100 pm, as TR (com exceção do escândio) acomodam facilmente vários ligantes, sendo que números de coordenação maiores que 6 (geralmente 8-9, chegando a 12 em alguns casos) são comumente observados. Devido à contração lantanídica, há uma tendência de diminuição dos números de coordenação ao longo da série, sendo que o ítrio normalmente se posiciona entre o disprosio e o hólmio. Por formarem cátions com alta razão carga/raio, as TR mostram uma preferência por ligantes duros segundo a classificação de Pearson, o que explica a sua ocorrência natural quase que unicamente na forma de óxidos/oxossais ou fluoretos.^[2,13]

Outra propriedade marcante relacionada aos lantanídeos é o caráter não direcional dos orbitais $4f$ com relação às geometrias de coordenação adotadas. Ao contrário dos metais do bloco d , as geometrias de coordenação assumidas pelos lantanídeos são determinadas unicamente por fatores estéricos, de modo a se minimizarem as repulsões entre os ligantes. Tal fato é consequência da baixa participação dos orbitais $4f$ no estabelecimento das ligações químicas envolvidas. Por sua natureza interna, encontrando-se “enterrados” na camada fechada de configuração [Xe], os orbitais $4f$ são pouco disponíveis para a formação de ligações com *overlap*

interorbital efetivo, resultando, assim, em uma baixa influência sobre geometria de coordenação. Outra consequência dessa baixa participação é o estabelecimento de ligações de caráter predominantemente iônico por parte das TR, com uma alta labilidade em seus compostos de coordenação. A exceção é o escândio que, por possuir um raio iônico muito menor, forma compostos com alto caráter covalente, como por exemplo o $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$ por dissolução de $\text{Sc}(\text{OH})_3$ em meio básico, ou o $[\text{ScF}_6]^{3-}$ por dissolução de ScF_3 em HF .^[2,3] Além disso, mais uma consequência advinda da localização interna dos orbitais $4f$ é, sob uma perspectiva contrária, um efeito de proteção por parte dos orbitais $5s$ e $5p$ em relação ao ambiente externo, tornando os elétrons $4f$ pouco afetados por efeitos do campo ligante. Assim, os efeitos do ambiente químico sobre as propriedades eletrônicas dos lantanídeos são muito menos significativos quando comparados aos efeitos sobre os orbitais d dos elementos de transição. Isso resulta em espectros eletrônicos de transições $f-f$ bastante estreitas, com uma dependência muito pequena em relação aos ligantes. Por exemplo, um dos primeiros relatos tratando das peculiaridades espectrais dos metais lantanídeos data de 1866, quando Robert Wilhelm Bunsen, um dos pais da espectrometria de chama, relatou a ocorrência de linhas “incomumente estreitas” no espectro do sulfato de didímio.^[10,11] O mesmo tipo de comportamento é observado ao se analisarem as propriedades magnéticas dos diferentes lantanídeos, que também são praticamente independentes de seu ambiente químico.

Com esse diferente conjunto de propriedades, muitas delas completamente despercebidas à época da descoberta desses elementos, não é de se surpreender que as TR tenham sido cunhadas como “raras” e como elementos exóticos. De fato, até o início da década de 1950, as TR eram praticamente curiosidades de laboratório, sobretudo graças à dificuldade de obtenção de seus compostos puros. Até então, suas principais

aplicações consistiam na fabricação de mantas para lâmpadas a gás (nitrato de tório e cério) por volta de 1885 e na manufatura de pedras para isqueiros (*mischmetal*, liga metálica contendo 50% de Ce, 25% de La e diferentes quantidades de Pr e Nd, além de Fe e Mg) por volta de 1903.^[5,7] Até o início da Segunda Guerra Mundial, apenas cério e európio eram obtidos em quantidades apreciáveis devido à sua relativa facilidade de separação através de reações de oxidorredução. Durante a Segunda Guerra Mundial, o Projeto Manhattan foi um dos grandes contribuintes para o desenvolvimento dos processos de separação de TR, já que visava à utilização da cromatografia de troca iônica para a separação de lantanídeos como modelo para a separação de actinídeos.^[2,6-8] O emprego dessa técnica, bem como o início da utilização de outros métodos de separação (extração com solventes, cromatografia de extração), possibilitou a obtenção de quantidades cada vez maiores e mais puras de TR, permitindo o desenvolvimento de suas atuais aplicações.^[2-5,16]

As amplas aplicações das TR consistem, de uma maneira geral, na exploração das propriedades magnéticas, ópticas ou redox inerentes a tais elementos. A Figura 4 ilustra as aplicações mais frequentes das TR, bem como a porcentagem que cada tipo de utilização consome do total desses elementos. Entre as aplicações mais comuns, a catálise envolve praticamente 1/5 do volume total consumido de TR, principalmente no craqueamento do petróleo e na composição de redutores das emissões poluentes por motores automotivos.^[17,18] Embora contribua com uma grande fração do consumo de TR, a catálise corresponde, contudo, a apenas 5% do valor agregado a esses elementos, já que nesses processos utilizam-se principalmente La e Ce (mais abundantes e baratos).

Figura 4. (a) Principais aplicações das TR e seus percentuais utilização em termos de (b) volume e (c) valor.^[16]

Já a produção de magnetos também responde por aproximadamente 1/5 do consumo total de TR, sendo, por outro lado, a atividade que mais agrega valor às TR (37% do consumo total em termos de valor). Os magnetos de TR, sobretudo os ímãs permanentes Sm-Co (SmCo_5) e Nd-Fe-B ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) (que podem conter diferentes quantidades de Dy, Tb e Pr), são, por exemplo, aplicados em discos rígidos, dínamos, autôfalantes e turbinas para a geração de energia eólica.

Como mostra a Figura 4, a fabricação de materiais luminescentes (luminóforos^{*}) envolve o consumo de apenas 7% do volume total de TR. Por outro lado, os produtos gerados por essa atividade correspondem a mais de 1/3 do valor agregado às TR, já que,

^{*}O termo “fósforos” também consta atualmente nos principais dicionários da Língua Portuguesa para a designação de materiais luminescentes. No presente texto, prefere-se o uso de luminóforos para se evitarem confusões com o elemento químico fósforo (P).

para essas aplicações, são necessários elementos de menor abundância e com elevado grau de pureza (no mínimo 99,9%). Os luminóforos a base de TR são aplicáveis em lâmpadas fluorescentes convencionais e compactas (CFL), visualização (tubos de raios catódicos, CRT, e displays de plasma, PDP), lasers, LEDs (*light-emitting diodes*) e OLEDs (*organic light-emitting diodes*), marcadores ópticos luminescentes, entre outros. Algumas das aplicações dos materiais luminescentes a base de TR e seus fundamentos teóricos serão melhor discutidos nas seções seguintes. Entre as outras aplicações das TR, destacam-se a fabricação de vidros especiais (controle da coloração e da absorção de determinados comprimentos de onda) e o polimento de vidros, a produção de baterias recarregáveis (níquel-hidreto metálico), a produção de cerâmicas de alta resistência, entre outros.^[4-7]

1.2. Fosfatos e outros oxossais de terras raras

Desde a sua descoberta em 1669 por Henning Brand, o fósforo e seus compostos sempre apresentaram uma importância marcante nos diferentes ramos da Química. Os compostos de fósforo (haletos, organofósforos etc.), os fosfatos em geral e seus derivados possuem uma série de aplicações industriais das mais variadas e importantes, além de diferentes papéis biológicos de natureza fundamental. Os fosfatos, isto é, os oxoânions do fósforo, constituem uma importante classe de materiais inorgânicos, sendo que, por exemplo, mais de 300 minerais são classificados como algum tipo de fosfato.^[2,19-22]

Os oxoânions do fósforo ($P_xO_y^{n-}$) são formalmente classificados de acordo com a razão entre a carga total atribuída ao grupo aniônico (n) e o número de átomos de fósforo presentes (x).^[20,21] Os fosfatos em que $n/x > 1$ são classificados como fosfatos

lineares, fazendo parte desse grupo o ortofosfato (PO_4^{3-}), os polifosfatos simples (pirofosfato, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, tripolifosfato, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ etc.) e os polímeros de fosfato de alta massa molecular. Tais ânions apresentam fórmula geral $\text{P}_x\text{O}_{(3x+1)}^{(x+2)-}$ e consistem na união de tetraedros de ortofosfato ligados através de um átomo de oxigênio, sendo a classe mais importante de fosfatos. Os fosfatos que apresentam razão $n/x = 1$ são classificados como metafosfatos ou fosfatos cíclicos, consistindo em anéis mistos de oxigênio e fósforo tetraédrico alternados, com fórmula geral $\text{P}_x\text{O}_{3x}^{x-}$; os membros mais importantes desse grupo são o trimetafosfato ($\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$) e o tetrametafosfato ($\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$). Por fim, os fosfatos que possuem razão $n/x < 1$ são classificados como ultrafosfatos, sendo derivados dos polifosfatos e consistindo em grupos PO_4 ligados entre si através de três átomos de oxigênio, com fórmula geral $\text{P}_x\text{O}_{(3x-1)}^{(x-2)-}$.^[19,23]

As TR formam compostos com as três classes mencionadas dos oxoânions do fósforo. Contudo, o grupo de maior importância científica e tecnológica é, sem dúvida, o dos ortofosfatos. Isso se deve, primeiramente, ao fato de que dois dos três principais minerais contendo TR na crosta terrestre são ortofosfatos. A monazita e a xenotima da crosta terrestre (minerais a base de fosfatos de TR) correspondem, juntamente com a bastnasita (fluorocarbonato de TR), a 95% dos recursos minerais de terras raras.^[2,24]

A monazita é um ortofosfato das terras céricas e de tório, ocorrendo nos mais diversos ambientes geológicos como mineral acessório em rochas ígneas, metamórficas ou na forma de areias.^[24] O nome monazita é originário do grego “*monazeis*”, que significa “estar só”, em alusão à ocorrência de seus cristais isolados em rochas ígneas pegmatitas. O conteúdo total de TR, bem como a distribuição das TR particulares e a quantidade de tório, depende de sua localização, porém geralmente a monazita é composta de 70% em massa de óxidos de TR, sendo ~40-50% CeO_2 , 20-30% La_2O_3 ,

além de quantidades variáveis de traços (<0,2%) a até ~5%, de Y_2O_3 . O tório ocorre com porcentagens ao redor de 5%, sendo que quantidades nem sempre pequenas de urânio também são presentes.^[2,22,24] A monazita é um mineral relativamente denso (4,6-5,4 g cm⁻³) de lustro resinoso, com dureza variável entre 5,0 e 5,5. A Tabela 2 apresenta a composição média da monazita brasileira, que ocorre predominantemente em depósitos de areias, contendo quantidades variáveis de minerais acessórios como rutilo (TiO₂), ilmenita ((Fe,Mn,Mg)TiO₃) e zirconita ((Zr,TR)SiO₄).

Já a xenotima é basicamente um fosfato das terras ítricas, contendo aproximadamente 67% de óxidos de TR em sua composição, que sofre processos geológicos análogos aos da monazita, ocorrendo, portanto, em depósitos similares. Seu nome também vem do grego, da junção de “*xenos*”, com sentido de “estranho”, “diferente”, e “*time*”, com sentido de “honra”, em relação à expectativa de se encontrar um novo elemento em tal mineral. Possui densidades ligeiramente menores que as da monazita (4,4-5,1 g cm⁻³), apresentando, também, cor similar e lustro vítreo, além de propriedades magnéticas mais intensas; a dureza desse mineral varia entre 4 e 5. A xenotima ocorre no Brasil apenas em quantidades relativamente pequenas (principalmente em minas aluviais de estanho), sendo majoritariamente encontrada nos Estados Unidos, Austrália, Malásia, Indonésia e China. A composição da xenotima chinesa também é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Distribuição das terras raras na monazita brasileira e na xenotima chinesa (em porcentagens do total de óxidos de TR)^[24]

Terra Rara	Monazita ((La,Ce,Nd,Th)PO₄), costa brasileira	Xenotima ((Y,Dy,Yb)PO₄), Guandong, China
La	24,00	1,20
Ce	47,00	8,00
Pr	4,50	0,60
Nd	18,50	3,50
Sm	3,00	2,20
Eu	0,0550	0,20
Gd	1,00	5,00
Tb	0,1	1,20
Dy	0,35	9,10
Ho	0,035	2,60
Er	0,07	5,60
Tm	0,005	1,30
Yb	0,02	6,00
Lu	--	1,80
Y	1,4	59,30

Assim, nos dois principais minerais de TR constituídos por fosfatos, observa-se uma clara diferenciação em relação à distribuição das terras céricas e ítricas. As terras raras mais leves e, portanto, de maior raio atômico e maior basicidade, concentram-se nos minerais menos ácidos na forma de monazita, ao passo que as terras raras pesadas são mais facilmente encontradas na xenotima, como ilustra a Figura 5.

Figura 5. Abundância das TR (com relação à abundância no universo) na monazita e na xenotima.

Essa observação não se restringe a essas duas formas anidras dos fosfatos de TR, sendo também observada no caso de fosfatos hidratados. Tal fato pode ser relacionado às estruturas distintas dos dois sólidos, uma vez que, como o raio dos lantanídeos diminui do La ao Lu, há uma mudança nos tipos estruturais, com Tb e Dy possuindo características intermediárias nessa transição. Os lantanídeos mais leves tendem a assumir números de coordenação maiores para a estabilização das estruturas, enquanto que os lantanídeos pesados possuem maior tendência em apresentar menores números de coordenação, com a formação de geometrias mais regulares.

Os fosfatos hidratados das terras céricas ocorrem aproximadamente como hemi- ou mono-hidratos, com estrutura hexagonal primitiva, sendo isoestruturais ao mineral rabdofano. Tal mineral é consideravelmente raro, devido à facilidade de conversão estrutural à monazita. Nesse caso, os íons lantanídeos são coordenados por um poliedro LnO_8 ligados a tetraedros de PO_4 e com a formação de canais nos quais se acomodam as moléculas de H_2O , sendo que se estima que o grau de hidratação do sólido é inversamente proporcional ao raio iônico dos cátions. A estabilidade dessa forma é

relativamente baixa, uma vez que em temperaturas ao redor de $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, há a perda das moléculas de água e conversão irreversível para a fase de monazita; acredita-se, ainda, que as águas desempenhem papel fundamental na estabilização da estrutura, sendo consideradas de natureza zeolítica (Figura 6).^[25-28] A forma anidra dos ortofosfatos das terras céricas é monoclinica primitiva, em que o lantanídeo é coordenado irregularmente por nove átomos de oxigênio. Alguns estudos revelam que a geometria de coordenação na estrutura da monazita assume a forma de um poliedro tetraédrico interpenetrado pentagonalmente (Figura 6).^[25-28]

Figura 6. Representações (a) da estrutura do rabdofano (hexagonal),^[29] (b) da estrutura da monazita (monoclínica) e (c) do poliedro de coordenação dos cátions na monazita.^[27]

Embora possam também ocorrer na forma hexagonal do mineral rabdofano, os fosfatos hidratados das terras ítricas apresentam-se, predominantemente, na forma de di-hidratos com estrutura monoclinica, possuindo a estrutura da weischenkita e sendo isoestruturais à gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).^[2,22] Nesse caso, observa-se a ocorrência de poliedros de coordenação LnO_8 , sendo duas águas de hidratação coordenadas, de modo que essa estrutura é estável apenas até $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, quando ocorre o colapso dessa rede monoclinica. Já a xenotima, forma anidra dos fosfatos das TR pesadas, cristaliza-se em um sistema tetragonal de corpo centrado. Com quatro unidades de fórmula por cela

unitária, essa estrutura fornece ao cátion um poliedro de coordenação do tipo TRO_8 na forma de um dodecaedro deformado de simetria D_{2d} (que pode ser descrito como dois tetraedros ortogonais interpenetrados).^[30] Nesse poliedro, há quatro ligações TR-O mais longas (relativas ao ‘tetraedro’ TRO_4 alongado na direção $[001]$), e quatro ligações TR-O curtas associadas ao outro ‘tetraedro’. Os ânions XO_4^{3-} também têm sua geometria distorcida, de modo que a sua simetria tetraédrica é diminuída para D_{2d} . Nesse caso, contudo, as distâncias das ligações X-O mantêm-se constantes e características para os grupos XO_4^{3-} (Figura 7).^[19,30,31]

Figura 7. Representação da estrutura tetragonal da xenotima.

Assim, a ocorrência maior ou menor das terras céricas e ítricas nas estruturas da monazita ou xenotima pode ser explicada pelos limites de dimensões impostos pelas duas estruturas. Estima-se que os íons com raio iônico maior que $1,10 \text{ \AA}$ (em seu respectivo número de coordenação) não podem participar da formação da rede tetragonal da xenotima, adotando a estrutura cristalina da monazita.^[22,25-28]

Tais estruturas, da monazita e xenotima, apresentam, assim, uma altíssima estabilidade térmica, com comportamento monofásico até praticamente seu ponto de fusão (ao redor de $2000 \text{ }^\circ\text{C}$). Isso, juntamente às baixas reatividades apresentadas por

essas estruturas, explica, por exemplo, a grande estabilidade geológica desses minerais, pois nunca se pode provar a conversão da monazita em quaisquer outros minerais. As monazitas brasileiras, por exemplo, são estimadas a terem ~2 milhões de anos. Essa estabilidade se reflete, ainda, na grande dificuldade de processamento desses minerais, cuja abertura é realizada, após etapas físicas de pré-concentração, com ataque por ácido sulfúrico concentrado em temperaturas superiores a 200 °C, ou ataque com soda cáustica a 150 °C. Além disso, a grande inércia química desses sólidos também levou à sua utilização para acomodar átomos radioativos, para a estocagem em longo prazo de lixo nuclear. Dessa forma, as várias propriedades estruturais únicas dos fosfatos de TR, aliadas à suas elevadas estabilidades, levaram ao desenvolvimento de aplicações para tais sólidos nos mais diversos campos tecnológicos, tais como matrizes cerâmicas, condutores iônicos e luminóforos.

Outros sistemas do tipo $TRXO_4$, em que X representa um elemento pentavalente (As, V, por exemplo), apresentam várias similaridades químicas e estruturais com os fosfatos de TR.^[19,30,31] Assim, os vanadatos de TR são isoestruturais aos fosfatos de TR, apresentando, portanto, estrutura cristalina monoclinica (monazita) ou tetragonal (xenotima/zirconita). Em verdade, apenas o vanadato de lantânio ($LaVO_4$) apresenta-se estável com a estrutura monoclinica, sendo que os vanadatos dos demais lantanídeos e do ítrio cristalizam-se apenas na estrutura tetragonal (com o vanadato de cério apresentando uma forma monoclinica metaestável).^[14]

1.3. Luminescência

O termo luminescência foi utilizado pela primeira vez por Wiedemann (físico alemão) em 1888 para definir “todos os fenômenos da luz que não são condicionados unicamente pelo aumento da temperatura”.^[32] Ainda que Wiedemann não contasse com conhecimentos consistentes sobre a estrutura da matéria e sobre a natureza da radiação eletromagnética, sua definição é, mesmo nos dias de hoje, suficientemente ampla para fornecer uma boa ideia sobre o fenômeno. Atualmente, o “Gold Book” da IUPAC define como luminescência a emissão espontânea de radiação eletromagnética por uma espécie eletronicamente excitada que não está em equilíbrio térmico com seu ambiente.^[14] Portanto, tais fenômenos de emissão de radiação ocorrem, fundamentalmente, por mecanismos diferentes da emissão de luz por corpos a altas temperaturas, processos conhecidos como incandescência e regidos pela Lei de Wien. Assim, de uma maneira mais estrita, pode-se definir a luminescência como um processo em que um estado eletrônico de uma substância é excitado por alguma energia externa, sendo que a energia de excitação é posteriormente devolvida na forma de luz. Tradicionalmente, restringe-se o termo “luz” a emissões na faixa visível do espectro eletromagnético (400-700 nm), embora seja bastante comum e, sobretudo, válido, o uso do termo para emissões no infravermelho ou no ultravioleta próximos.^[33,34]

De maneira geral, os fenômenos de luminescência são classificados de acordo com o tipo de excitação que levou à formação do estado excitado. A Tabela 3 mostra vários tipos de energias de excitação que podem levar à emissão de luz, além de alguns exemplos.^[33-35]

Tabela 3. Classificação dos fenômenos de luminescência segundo o tipo de excitação

Nome	Tipo de excitação	Exemplo
<i>Fotoluminescência</i>	Fótons (UV, Vis, NIR)	Quinino, rubi, rodamina, fluoresceína.
<i>Quimiluminescência</i>	Energia proveniente de reações químicas	Reação entre luminol e H ₂ O ₂ .
<i>Bioluminescência</i>	Quimiluminescência em sistemas biológicos	Vagalumes, animais marinhos abissais.
<i>Cristaloluminescência</i>	Quimiluminescência envolvendo a formação de cristais	As ₂ O ₃ .
<i>Eletroluminescência</i>	Diferença de potencial elétrico	Relâmpagos, <i>displays</i> eletrônicos.
<i>Catodoluminescência</i>	Feixe de elétrons	Tubos de raios catódicos.
<i>Termoluminescência</i>	Luminescência estimulada pela temperatura (envolve outra forma de excitação)	Clorofana (variedade de fluorita, CaF ₂)
<i>Triboluminescência</i>	Energia mecânica, atrito	Açúcar, tartarato de sódio.
<i>Fractoluminescência</i>	Energia mecânica, fraturas	Gelo.
<i>Piezoluminescência</i>	Energia mecânica, pressão	KBr, KCl.
<i>Roentgenluminescência</i> ou <i>Radioluminescência</i>	Radiação ionizante (raios-X, raios- γ , radiação- β)	Ba[Pt(CN) ₄], cintiladores
<i>Ionoluminescência</i>	Feixe de íons ou partículas- α	Aurora boreal
<i>Sonoluminescência</i>	Ondas sonoras, levando à implosão de bolhas em um líquido	Água sob ação de ultrassom de elevada potência

Embora haja diversos exemplos de processos de luminescência que ocorrem na natureza, talvez seja com a fotoluminescência que o ser humano esteja mais habituado, dados os inúmeros dispositivos cotidianos que fazem uso desse fenômeno. A fotoluminescência é caracterizada por uma excitação por fótons de energia média ou baixa, na faixa do ultravioleta, do visível ou mesmo do infravermelho próximo. Alguns dos exemplos mais frequentes são os interruptores de luz e os ponteiros de relógio que

apresentam luminescência persistente, os luminóforos presentes em lâmpadas fluorescentes, além de substâncias muito conhecidas como o quinino, a fluoresceína, a rodamina etc. Outros tipos comuns de luminescência são a *radioluminescência* (excitação por raios-X ou raios- γ), a *eletroluminescência* (excitação causada por diferença de potencial), a *catodoluminescência* (excitação por um feixe de elétrons), a *triboluminescência* (excitação resultante de forças mecânicas de atrito em cristais) a *quimiluminescência* (excitação resultante da energia liberada por reações químicas), entre outros.^[33,34]

Em termos mais fundamentais, os processos de luminescência são classificados com relação à natureza das transições eletrônicas envolvidas em cada caso. Os requisitos necessários para ocorrência de uma transição entre dois estados são resumidos pelas chamadas regras de seleção, que advêm da condição de que a integral

$$\int \Psi_j^* \mu \Psi_i d\tau \text{ (também escrita como } \langle \Psi_j | \mu | \Psi_i \rangle), \quad (1)$$

definida para todas as coordenadas τ do sistema, não seja nula. Nesse caso, a transição será permitida e a integral anterior representará o momento de transição, sendo que Ψ_i e Ψ_j denotam as funções de onda dos estados inicial e final (em que “*” simboliza o conjugado complexo) e μ representa o operador de momento de transição. Se o valor da integral anterior é zero, diz-se que a transição é proibida, no sentido de que é baixa a probabilidade de sua ocorrência. A Teoria de Grupos permite que se eliminem as dificuldades do cálculo diferencial e integral para a resolução da equação anterior, bastando conhecerem-se as representações de simetria de cada um dos termos envolvidos.^[36] O produto direto das representações de simetria dos estados inicial e final e do momento de transição deve conter a representação totalmente simétrica do grupo de ponto ao qual pertence o sistema.

Considerando-se a notação de termos espectroscópicos, as regras de seleção para os diferentes tipos de transição eletrônica podem ser tratadas com maior facilidade. Um termo espectroscópico, que denota uma configuração eletrônica particular de um sistema multieletrônico, assume a forma $(2S+1)L_J$, consistindo em uma representação única dos números quânticos de momento angular envolvidos no sistema. Os números quânticos de momento angular compreendem, primeiramente, o número quântico de momento angular orbital total (L), que consiste na combinação dos momentos angulares orbitais particulares (ℓ) de todos os elétrons; o número quântico de momento angular orbital total assume valores de 0, 1, 2, 3 etc., sendo representado pelas letras maiúsculas S, P, D, F etc.. O segundo número quântico de momento angular envolvido é o número quântico de spin total (S), que consiste na soma dos spins particulares (s) de todos os elétrons. O número quântico de spin total assume valores de múltiplos de $\frac{1}{2}$, sendo que, na representação do termo espectroscópico, utiliza-se a multiplicidade do sistema $(2S+1)$, que assume valores inteiros maiores que zero e simboliza o número de orientações possíveis do spin total na presença de um campo magnético. Dessa forma, quando a multiplicidade assume um valor de 1, diz que o sistema é um estado singleto, com um valor de 2, um estado dublete, com 3, um estado tripleto, e assim sucessivamente. Por fim, o terceiro número quântico representado é o número quântico de momento angular total (J), que consiste na combinação do momento angular orbital total (L) com o momento angular de spin total (S). Tal combinação é comumente conhecida como acoplamento spin-órbita (LS), sendo que o número quântico J assume valores de $(L+S)$ a $(|L-S|)$, de acordo com a série de Clebsch-Gordan.^[36]

Tomando-se os termos espectroscópicos, a primeira condição para que uma transição entre dois estados $(2S+1)L_J$ e $(2S'+1)L'_J$ seja permitida é a conservação do

momento angular total. Considerando-se que o momento angular total intrínseco do fóton é igual a 1 ($j_\gamma=1$, pois, por se tratar de um bóson, possui spin unitário $-s_\gamma=1$ -, com $\ell_\gamma=0$ para DE e $\ell_\gamma=1$ para DM), a absorção ou emissão de um fóton deve levar, no máximo, a uma alteração de ± 1 no momento angular total, de modo que a primeira regra de seleção pode ser escrita como $\Delta J=0, \pm 1$ (exceto $J=0 \leftrightarrow 0$). Como o spin do elétron é igual a $\pm 1/2$, a alteração no valor de J introduzida pela absorção ou emissão de um fóton não poderá ser compensada por uma alteração no spin total dos elétrons (que esta será limitada a $\pm 1/2$); dessa forma, deriva-se a regra de que $\Delta S=0$, representando a conservação do spin total. A alteração no momento angular total deverá ser, portanto, compensada por uma alteração no momento angular orbital, de modo que $\Delta \ell=\pm 1$ e $\Delta L=0, \pm 1$. Por fim, a segunda condição diz respeito à paridade (π) das funções de onda dos estados inicial e final. Para que a integral da Equação 1 seja diferente de zero, o produto direto das representações de simetria dos estados inicial e final e do operador de momento precisa conter a representação totalmente simétrica do grupo, devendo, portanto, ser par (isto é, não deve alterar o seu sinal com relação à operação de inversão, o que se representa pela letra g). Para uma transição de dipolo elétrico, o operador de transição é ímpar em relação à operação de inversão ($\pi_{DE}=-1$, o que se representa pela letra u). Assim, o produto direto relativo à Eq. 1 somente será par (g) se os estados inicial e final possuírem paridades opostas (pois $u \times u \times u = u$, e $g \times u \times g = u$). Portanto, uma transição de dipolo elétrico será permitida se houver mudança na paridade dos estados inicial e final ($\pi_i = -\pi_j$); esta condição é comumente conhecida como Regra de Laporte. Já para um mecanismo de dipolo magnético, cujo operador de transição é par em relação à inversão ($\pi_{DM}=1$), o produto direto da Eq. 1 somente será par se os estados inicial e final possuírem a mesma paridade ($\pi_i = \pi_j$, pois $g \times g \times u = u$, e $u \times g \times g = u$).

Assim, as regras de seleção tradicionais podem ser resumidas como:

i) Transições de dipolo elétrico

$$\Delta J=0, \pm 1 \text{ (exceto se } J=0 \leftrightarrow 0)$$

$$\Delta S=0$$

$$\Delta L=0, \pm 1 \text{ (exceto se } L=0 \leftrightarrow 0)$$

$$\pi_i = -\pi_j$$

ii) Transições de dipolo magnético

$$\Delta J=0, \pm 1 \text{ (exceto se } J=0 \leftrightarrow 0)$$

$$\Delta S=0$$

$$\Delta L=0$$

$$\pi_i = \pi_j$$

Com base nas regras de seleção, uma outra classificação dos fenômenos de luminescência é comumente utilizada para se diferenciarem as emissões oriundas de transições permitidas daquelas oriundas de transições proibidas. Se uma emissão é resultado de uma transição permitida e, portanto, tem alta probabilidade de ocorrência, o estado emissor tende a possuir um baixo tempo de vida, sendo que o fenômeno é chamado de *fluorescência*. Assim, associa-se o termo *fluorescência* a fenômenos de luminescência que envolvem estados excitados com baixo tempo de vida ($<10^{-8}$ s), sendo que as emissões tornam-se não observáveis quando se retira a fonte de excitação. Por outro lado, se uma emissão é consequência de uma transição proibida (que, portanto, possui baixa probabilidade de ocorrência), o estado excitado emissor tende a possuir um tempo de vida relativamente alto ($>10^{-6}$ s), sendo que o fenômeno é chamado de *fosforescência*. Assim, o termo *fosforescência* é associado a emissões que

persistem mesmo quando cessada a fonte de excitação. Como a diferenciação de *fluorescência* e *fosforescência* através dos tempos de vida do estado excitado não reflete necessariamente a natureza da transição (já que mesmo um estado excitado de baixo tempo de vida pode dar origem a uma transição proibida), recomenda-se, a rigor, o uso do termo *fluorescência* para transições permitidas por spin ($\Delta S=0$) e *fosforescência* para transições proibidas por spin ($\Delta S \neq 0$).^[33]

Com relação aos tempos de vida dos estados excitados, para um sistema emissor consistindo em dois níveis ($^{(2S+1)}L_J \rightarrow ^{(2S'+1)}L'_{J'}$), a população do estado excitado emissor diminui em função do tempo t de acordo com a equação:

$$\frac{dN_e}{dt} = -N_e P, \quad (2)$$

em que N_e é a população do estado excitado após um pulso, e P é a probabilidade de decaimento espontâneo do estado excitado em questão. Em suma, a velocidade com que um determinado estado excitado é despopulado é proporcional à probabilidade de decaimento não-estimulado, relacionada à natureza da transição e ao ambiente químico ao redor do centro emissor.

Da equação anterior, segue-se que:

$$dN_e = -N_e P dt, \quad (3)$$

$$\int \frac{dN_e}{N_e} = -P \int dt, \quad (4)$$

$$\ln|N_e| = -Pt + K, \quad (5)$$

de modo que, por fim:

$$N_e(t) = e^{-Pt+K} = e^{-Pt} e^K \quad (6)$$

Para $t = 0$, tem-se que $N_e(t) = e^K$; portanto e^K corresponde à população inicial do estado excitado, denotada por $N_e(0)$. O parâmetro P , correspondente a uma fração probabilística, é comumente escrito como $P = \tau_R^{-1}$. Assim, chega-se a:

$$N_e(t) = N_e(0)e^{\frac{-t}{\tau_R}} \quad (7)$$

O termo τ_R é o chamado tempo de vida de estado excitado, correspondendo ao valor de t em que a população inicial do estado excitado decaiu a $1/e$ ($\sim 37\%$). Observa-se que a população de um estado excitado emissor varia de acordo com uma equação do tipo $y = K e^{-x/a}$ (decaimento exponencial de primeira ordem). Assim, o gráfico do logaritmo natural da intensidade de emissão (que é diretamente proporcional à população do estado excitado) em função do tempo deve fornecer uma reta de coeficiente angular igual a $-1/\tau_R$. O valor de τ_R reflete, como já mencionado, a natureza da transição observada. Altos valores de τ_R correspondem a uma baixa probabilidade de decaimento e, portanto, a uma transição proibida. Por outro lado, baixos valores de τ_R são uma indicação de uma transição permitida pelas regras de seleção ou da ocorrência de mecanismos paralelos de desativação do estado excitado. Se um centro emissor ocupar, ao mesmo tempo, ambientes químicos distintos, a observação de uma determinada transição em função do tempo não resulta em um comportamento exponencial de primeira ordem. Isso ocorre devido ao fato de que diferentes ambientes químicos possuem diferentes valores de probabilidade de decaimento não-estimulado.^[33,34]

Os fenômenos de luminescência são normalmente sumarizados pelo conhecido diagrama de Jablonski (Figura 8), que ilustra o processo de absorção de radiação e os principais destinos não-fotoquímicos dos estados excitados. No entanto, tal representação é válida somente para compostos dos elementos leves (em que o acoplamento spin-órbita é baixo e as regras de seleção são mais rígidas). Há que se lembrar que, no caso da luminescência de íons metálicos, os diagramas de níveis de

energia bem como os possíveis processos de absorção/emissão/transferência tornam-se consideravelmente mais complicados.

Figura 8. Diagrama de Jablonski.^[37]

Segundo o diagrama, inicialmente, o estado singlete fundamental (S_0) pode absorver radiação de comprimento de onda adequado levando à população dos estados singlete excitados ($S_{1,2}$) através, portanto, de uma transição permitida por spin. A ocorrência de bandas de absorção e não de linhas (que seriam esperadas para transições entre níveis puramente eletrônicos quantizados) pode ser explicada pelo fato de que cada um dos estados eletrônicos envolvidos possui uma estrutura vibracional intrínseca. Normalmente, ao se formarem os estados singletes excitados, o sistema decai de maneira não radiativa (em um processo conhecido como conversão interna) ao nível vibracional menos energético do primeiro estado singlete excitado. Desse nível, o sistema pode decair radiativamente através de uma transição permitida $S_1 \rightarrow S_0$, dando origem a uma emissão por fluorescência. O mesmo estado S_1 pode, através de outro processo de conversão interna, decair não radiativamente ao estado S_0 , num caso em que não se observaria emissão. Em um terceiro cenário, o estado singlete excitado S_1

pode sofrer um processo de cruzamento intersistemas, em que ocorre uma inversão de spin que leva à formação de um estado triplete excitado (T_1). Como os estados T_1 e S_0 possuem diferentes multiplicidades, o decaimento $T_1 \rightarrow S_0$ envolve uma transição proibida por spin, que dá origem a uma emissão classificada como fosforescência. Embora também seja possível que o estado triplete excitado decaia não-radiativamente ao estado fundamental, a diferença entre as multiplicidades dos estados envolvidos faz com que o estado triplete apresente um tempo de vida essencialmente maior que os dos estados singlete.

Outro importante conceito ao se tratarem os fenômenos de luminescência é o chamado deslocamento Stokes (ou *Stokes shift*), denominação dada à diferença normalmente observada entre os máximos de absorção e de emissão. Tal diferença pode ser explicada pelo diagrama de Franck-Condon (Figura 9), que ilustra os processos de absorção e emissão com base em diagramas de coordenadas configuracionais (energia do sistema em função da separação internuclear).

Figura 9. (a) Diagrama de Franck-Condon e (b) espectros teóricos de absorção e emissão representando o deslocamento Stokes.

A Figura 9(a) representa o estado eletrônico fundamental e o estado eletrônico excitado, cada um com sua estrutura vibracional particular. Note-se que os mínimos das curvas (R_0 e R'_0) são deslocados entre si, já que é de se esperar que a espécie eletrônica excitada apresente uma maior separação internuclear (menor caráter ligante). De fato, o quanto maior o valor de ΔR , menor é a rigidez estrutural da espécie e maior é a influência do ambiente químico sobre os orbitais envolvidos nos processos de absorção e emissão. Considerando-se inicialmente o processo de absorção, segundo a aproximação de Born-Oppenheimer, a formação do estado excitado deve ocorrer mantendo-se constante a geometria do estado fundamental (R_0). Assim, a absorção parte do menor nível vibracional do estado eletrônico fundamental ($v''=0$) e leva à formação do estado eletrônico excitado fora de sua posição de equilíbrio ($v'\neq 0$). O sistema tende, então, a decair não radiativamente ao menor nível vibracional do estado eletrônico excitado, a partir do qual pode haver o processo de emissão. Assim como para a absorção, a emissão deve ocorrer com a manutenção da geometria do estado inicial, de modo que a transição se finaliza fora da posição de equilíbrio do estado fundamental. Dessa forma, o valor do deslocamento Stokes é uma indicação da magnitude da separação internuclear ΔR , que pode ser associada à natureza do ambiente químico e às características estruturais da espécie.

Embora a perda da energia excedente através da emissão de radiação seja o caminho mais evidente para o retorno ao estado fundamental, há, na verdade, diversos mecanismos competitivos que atuam após a incidência de radiação sobre o material. Para processos de luminescência em fase sólida, tais mecanismos podem ser resumidos considerando-se três situações: (i) uma em que a energia absorvida não atinge os centros luminescentes, (ii) uma em que a energia absorvida chega aos centros luminescentes,

mas há caminhos não radiativos para o estado fundamental, e (iii) outra em que a luminescência gerada é absorvida pelo próprio material luminescente.^[38] Os três casos resultam na supressão (*quenching*) da luminescência do material, levando a uma diminuição da eficiência quântica do luminóforo. Os termos “rendimento quântico” e “eficiência quântica” são frequentemente utilizados como sinônimos,^[14] embora possam representar quantidades bastante diferentes. No presente texto, assume-se que a eficiência quântica (η) é uma razão entre parâmetros cinéticos (que apresentam unidades de frequência) particulares a cada estado excitado. Considerando-se um determinado estado excitado, pode-se definir a eficiência quântica como sendo a razão entre o coeficiente de emissão espontânea de Einstein (ou taxa de decaimento radiativo, A_{RAD}) e a taxa total de decaimento (que corresponde à soma da taxa de decaimento radiativo, A_{RAD} , com a taxa de decaimento não radiativo, A_{NRAD}). Assim, pode-se escrever a eficiência quântica como:

$$\eta = \frac{A_{RAD}}{A_{TOTAL}} = \frac{A_{RAD}}{A_{RAD} + A_{NRAD}} . \quad (8)$$

Em outras palavras, a eficiência quântica independe do mecanismo de formação do estado excitado, correspondendo apenas à fração de decaimentos da espécie emissora que leva a uma luminescência mensurável.

Por outro lado, assume-se que o rendimento quântico (q) é uma quantidade global associada a todo o sistema em observação (e não apenas um estado excitado particular), sendo definido como a razão entre o fluxo de fótons emitidos pelo sistema (ϕ_{EM}) e o fluxo de fótons absorvidos pelo o sistema (ϕ_{ABS}). Assim,

$$q = \frac{\phi_{EM}}{\phi_{ABS}} . \quad (9)$$

Dessa forma, rendimento quântico e eficiência quântica são quantidades com uma relação bastante estreita, mas que denotam propriedades diferentes. Um alto valor

de η não implica necessariamente em um alto valor de q , sobretudo quando há vários níveis eletrônicos envolvidos nos processos de absorção/emissão.

1.4. Aspectos gerais sobre a espectroscopia de lantanídeos

Como já mencionado, os íons lantanídeos são caracterizados pelo preenchimento progressivo dos orbitais $4f$, que são protegidos do ambiente externo pelos orbitais $5s$ e $5p$. Esse é o fato que confere aos lantanídeos propriedades eletrônicas únicas, que não são observadas mesmo entre os elementos actinídeos ($5f$). A Figura 10 mostra uma representação das superfícies limite da série geral de orbitais $4f$ para um átomo hidrogenoide.

Figura 10. Superfícies limite dos orbitais $4f$ para um átomo hidrogenoide (série geral).

As duas cores representadas na Figura 10 denotam diferentes sinais da função de onda em cada caso, indicando, portanto, que os orbitais $4f$ possuem caráter ímpar com respeito à operação de inversão (simetria do tipo u). Tal como para os orbitais d , a

diminuição da simetria de um campo esférico para um campo ligante resulta em uma quebra na degenerescência dos orbitais $4f$. Contudo, além de resultar em pouca ou nenhuma influência na geometria de coordenação assumida, o caráter interno desses orbitais faz com que os efeitos do campo ligante sobre as transições ópticas entre a configuração $4f^n$ sejam bastante reduzidos (embora determinantes). Devido ao número atômico relativamente alto dos lantanídeos, o acoplamento spin-órbita é bastante intenso, o que torna os termos $^{(2S+1)}L$ de uma configuração $4f^n$ não-degenerados mesmo na ausência de um campo ligante. A Figura 11 ilustra os principais potenciais de perturbação que levam ao desdobramento dos níveis de energia dentro de uma configuração $4f^n$.

Figura 11. Principais potenciais de perturbação atuantes sobre as energias da configuração $4f^n$ nos íons lantanídeos.

Para o íon livre, o hamiltoniano (H) que representa o potencial total sobre os elétrons $4f$ pode ser escrito como:

$$H = H_0 + H_{e-e} + H_{SO} . \quad (10)$$

O termo H_0 representa o hamiltoniano do campo central, que é relacionado à configuração eletrônica do sistema e depende unicamente dos números quânticos principal e azimutal, separando as diferentes configurações em energias de $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Por possuir simetria esférica, a perturbação do campo central não remove a degenerescência da configuração $4f$. Já o termo H_{e-e} representa a interação de repulsão eletrostática entre os elétrons de um sistema multieletrônico, que remove a degenerescência da configuração no sentido de que os termos de menor multiplicidade possuam menor energia; os termos gerados por essa configuração ($^{(2S+1)}L$) são separados por energias de $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Por fim, o termo H_{SO} representa o acoplamento spin-órbita. Esse efeito remove a degenerescência dos níveis $^{(2S+1)}L$ com respeito às suas $(2S+1)$ componentes J , resultando, assim, nos diferentes termos $^{(2S+1)}L_J$ (separados com energias típicas de $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Ao se inserir o íon lantanídeo em um campo ligante, a simetria do meio remove a degenerescência dos termos $^{(2S+1)}L_J$ em até $(2J+1)$ componentes, dependendo do grupo de ponto do sítio ocupado. Assim, ao hamiltoniano do íon livre soma-se o termo H_{CL} , correspondente à perturbação do campo ligante, que leva à formação dos chamados níveis Stark (normalmente separados por energias de algumas centenas de cm^{-1}).

Com relação aos íons lantanídeos trivalentes, o La^{3+} e o Lu^{3+} possuem configuração fechada, de modo que seus termos fundamentais têm a forma ^1S ; tais íons não apresentam transições eletrônicas $f-f$ e são considerados espectroscopicamente inertes (assim como Sc^{3+} e Y^{3+}). Do Ce^{3+} ao Gd^{3+} , os termos fundamentais passam progressivamente de um dublete a um octete, com as formas $^2F_{5/2}$, $^3H_4$, $^4I_{9/2}$, $^5I_4$, $^6H_{5/2}$,

$^7F_0$, ^8S , correspondendo, respectivamente, às configurações $f^1, f^2, f^3, f^4, f^5, f^6$ e f^7 . Do Tb^{3+} ao Yb^{3+} , os íons assumem, de acordo com o formalismo do elétron-buraco, configurações equivalentes às anteriores (invertidas), sendo que o termo fundamental passa a ser o com valor de $J=L+S$. Portanto, as configurações de f^8 a f^{13} possuem, respectivamente, os termos fundamentais $^7F_6$, $^6H_{15/2}$, $^5I_8$, $^4I_{15/2}$, $^3H_6$ e $^2F_{7/2}$. Como o campo ligante altera muito pouco a posição dos níveis eletrônicos $4f$ dos íons lantanídeos, sua representação pode ser feita de uma maneira praticamente universal e aplicável a qualquer ambiente químico, o que é conhecido como diagrama de Dieke (Figura 12).^[39]

Figura 12. Diagrama de Dieke para os níveis eletrônicos da configuração $4f^n$ dos lantanídeos trivalentes.

As transições entre os diferentes níveis das configurações $4f^n$ por um mecanismo de dipolo elétrico são proibidas por paridade e, em muitos casos, por spin. Isso explica porque os lantanídeos trivalentes normalmente possuem cores pálidas, como consequência de uma baixa absorvidade molar. Contudo, como já se observava desde o trabalho clássico de van Vleck,^[40] são várias as transições $f-f$ que apresentam intensidades muito maiores do que as esperadas para transições proibidas. Mesmo assumindo-se mecanismos de dipolo magnético (pelo qual algumas transições $f-f$ são permitidas por paridade), de quadrupolo elétrico ou o relaxamento vibrônico da regra de Laporte, são várias as constatações de que as intensidades anômalas das transições $4f$ devem ser originárias de um mecanismo distinto.

Em 1962, Judd^[41] e Ofelt^[42] propuseram, de maneira independente, que as transições $f-f$ ocorreriam através de um mecanismo de dipolo elétrico forçado. Na chamada teoria de Judd-Ofelt, considera-se o ambiente químico ao redor do íon central como sendo uma perturbação estática do íon livre, sendo que as interações entre os elétrons de diferentes configurações são desprezíveis. Dessa forma, o ambiente químico é aproximado por um campo cristalino (cargas pontuais, desprezando-se qualquer covalência entre as ligações), que é considerado como uma perturbação que mistura os termos da configuração $4f^n$ com configurações de maiores energias e de paridade oposta (como $5d$ ou $5g$). Assim, dois estados Ψ_a e Ψ_b , com paridade mista devido à perturbação do potencial de campo cristalino (V), podem ser descritos como:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_a | &= \langle \varphi_a | + \sum_{\beta} \frac{\langle \varphi_a | V | \varphi_{\beta} \rangle}{E_a - E_{\beta}} \langle \varphi_{\beta} | & \text{e} \\ \langle \Psi_b | &= \langle \varphi_b | + \sum_{\beta} \frac{\langle \varphi_b | V | \varphi_{\beta} \rangle}{E_b - E_{\beta}} \langle \varphi_{\beta} |, \end{aligned} \quad (11)$$

sendo que φ_a e φ_b são estados que possuem a mesma paridade (como dois níveis de configuração $4f^n$) e φ_β é um estado que possui paridade oposta (como, por exemplo, um estado de uma configuração $4f^{n-1}, 5d^1$); E_a , E_b e E_β são as energias associadas a cada um desses estados. Dessa forma, uma transição de dipolo elétrico (cujo operador se representa por $\vec{\mu}_{DE}$) do tipo $a \leftrightarrow b$ será regida pela integral de recobrimento:

$$\langle \Psi_a | \vec{\mu}_{DE} | \Psi_b \rangle = \sum_{\beta} \frac{\langle \varphi_a | V | \varphi_{\beta} \rangle \langle \varphi_{\beta} | \vec{\mu}_{DE} | \varphi_b \rangle}{E_a - E_{\beta}} \frac{\langle \varphi_a | \vec{\mu}_{DE} | \varphi_{\beta} \rangle \langle \varphi_{\beta} | V | \varphi_b \rangle}{E_b - E_{\beta}}. \quad (12)$$

A ação do potencial do campo cristalino V permite, dessa forma, que a integral da Equação 12 seja não nula para uma transição de dipolo elétrico mesmo que os estados φ_a e φ_b possuam a mesma paridade, uma vez que há a mistura com estados φ_{β} de paridade oposta. Aplicando-se o método dos tensores irreduzíveis de Racah,^[43] é possível chegar-se à expressão que permite a relação entre os dois estados $|(4f^n)\Psi J\rangle$ através do operador de momento de dipolo $\vec{\mu}_{DE}$:

$$\left| \langle \Psi' J' | \vec{\mu}_{DE} | \Psi J \rangle \right|^2 = \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle \Psi' J' || U^{(\lambda)} || \Psi J \rangle, \quad (13)$$

em que o termo $\langle \Psi' J' || U^{(\lambda)} || \Psi J \rangle$ é o elemento de matriz reduzido da transição $J \rightarrow J'$ (com valores tabelados), $\lambda=2,4,6$, e Ω_{λ} são os termos conhecidos como os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt. Tais parâmetros podem ser calculados *ab initio* caso se conheça a estrutura cristalina em que se encontra o íon lantanídeo. No entanto, os parâmetros Ω_{λ} normalmente são tomados como resultados fenomenológicos ajustáveis às observações experimentais, sendo calculados a partir dos espectros de absorção ou emissão utilizando-se a expressão de Judd-Ofelt. Por fim, a partir desses parâmetros, pode-se calcular as probabilidades de transição ($A_{J \rightarrow J'}$) dos estados excitados e seus

tempos de vida radiativos. Além disso, os parâmetros podem ser calculados a partir dos dados experimentais para, de maneira comparativa, fornecerem informações sobre a natureza do ambiente químico ocupado.

A partir das considerações adotadas pela teoria de Judd-Ofelt, derivam-se novas regras de seleção para as transições $J \leftrightarrow J'$ observadas nos lantanídeos (exceto para $J=J'=0$):^[43]

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta \ell = \pm 1$$

$$\Delta L \leq 2\ell \text{ (ou seja, para } f-f, \Delta L \leq 6)$$

$$\Delta J \leq 2\ell \text{ (ou seja, para } f-f, \Delta L \leq 6)$$

Se $J=0$, J' é par

Se $J'=0$, J é par

Considere-se, contudo, que S e L não são bons números quânticos devido ao acoplamento spin-órbita. Isso permite a mistura entre diferentes estados de spin na configuração $4f^n$, resultando na observação de transições “proibidas” com $\Delta S=1$. Aliás, nesse sentido, embora seja uma das principais bases teóricas para as transições $f-f$ nos lantanídeos, a teoria de Judd-Ofelt falha no sentido de que são inúmeros os exemplos de transições que violam as regras de seleção anteriores. Um dos fatores que estendem a teoria de Judd-Ofelt e explicam a ocorrência de tais transições é a mistura de J 's.^[44,45] Nesse caso, funções de onda de um estado $J \neq 0$ são misturadas a um estado $J=0$ através dos termos de paridade par do campo cristalino, fazendo com que J não seja mais um bom número quântico. Assim, a mistura de estados permite que transições “proibidas” do tipo $J \leftrightarrow J'=0 \leftrightarrow 0$ sejam observáveis em algumas simetrias. Outro importante fator que contribui para a relaxação das regras de seleção é o chamado acoplamento dinâmico.^[46,47] Esse mecanismo foi proposto para explicar a hipersensibilidade de

algumas transições (com $\Delta J=2,4,6$) em relação ao ambiente químico, utilizando a ocorrência de dipolos elétricos locais transientes (que são induzidos pela radiação incidente nos elétrons dos ligantes) ao redor dos íons lantanídeos (Figura 13).

Figura 13. Ilustração do efeito de acoplamento dinâmico nas transições $f-f$ dos lantanídeos.

Na presença desse campo de acoplamento dinâmico, a interação entre os dipolos induzidos e os momentos de transição quadrupolares do metal resulta em momentos de transição diferentes de zero. Embora esse efeito seja obviamente dependente da simetria do sítio em questão (sendo mesmo proibido na presença de simetria de inversão), quanto maior a magnitude do dipolo elétrico induzido, maior é a contribuição do acoplamento dinâmico para a intensidade total dos espectros.^[46,47]

Sob um ponto de vista mais prático e experimental, as transições $f-f$ dos lantanídeos geralmente dão origem a linhas de emissão estreitas e intensas, frequentemente aplicadas na geração das três cores primárias (vermelho, verde e azul) em dispositivos ópticos.^[33,34,48-50] A Figura 14 mostra o diagrama parcial de níveis de energia dos lantanídeos mais comumente empregados para o desenvolvimento de materiais luminescentes. Dos íons mencionados na Figura 14, Eu^{2+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} são aplicados como ativadores (responsáveis pela emissão de luz); os íons Ce^{3+} e Gd^{3+}

são, na maioria dos casos, aplicados como sensibilizadores (responsáveis pela absorção de radiação e transferência de energia para um centro emissor).

Figura 14. Diagrama parcial de níveis de energia dos íons Ce^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} , com destaque para as suas transições principais.

As propriedades ópticas do íon Ce^{3+} decorrem de transições entre configurações $4f$ e $5d$. A ação sensibilizadora desse íon é baseada em absorções do tipo $2D \leftarrow 2F_{5/2}$, que ocorrem como bandas largas e intensas. Nas matrizes em que o desdobramento do termo $2D$ pelo campo ligante leva a altos deslocamentos Stokes, o íon Ce^{3+} também pode atuar como emissor, sobretudo na região do azul.^[33,34] Já o íon Gd^{3+} possui um termo fundamental muito estável ($4f^7, 8S$), seus primeiros estados excitados ocorrem em $\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$ e seus estados $4f^6 5d^1$ estão entre os mais energéticos dos íons lantanídeos. Assim, íons Gd^{3+} são bons constituintes de matrizes cristalinas (pois não causam supressão da luminescência de outras TR), podendo, também, atuar como sensibilizadores. As emissões do íon Eu^{3+} , as mais frequentemente estudadas e

utilizadas em dispositivos ópticos, são discutidas na seção posterior. Por outro lado, a aplicação de íons Eu^{2+} como emissores de luz azul é mais complexa, pois suas emissões têm origem em transições $4f5d \rightarrow 4f$ e são, portanto, fortemente influenciadas pelo campo ligante. Além disso, trata-se de um íon consideravelmente instável (facilmente oxidado a Eu^{3+}), o que também dificulta a síntese e a utilização de luminóforos contendo Eu^{2+} . As emissões do íon Tb^{3+} (principalmente na região do verde) são devidas a transições $^5\text{D}_{3,4} \rightarrow ^7\text{F}_J$ e, como os valores de J envolvidos nas transições são altos, os espectros são consideravelmente mais complexos que os de Eu^{3+} (devido ao alto número de desdobramentos possíveis), apesar de suas configurações equivalentes. Contudo, a frequente predominância da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em ~545 nm (comprimento de onda em que a visão humana possui a maior sensibilidade) nos compostos de Tb^{3+} confere grande vantagem em sua aplicação em materiais luminescentes.^[15,33,34] Por fim, o emprego de luminóforos azuis baseados nas emissões de íons Tm^{3+} ainda constitui um desafio à Química das TR. O íon Tm^{3+} é quimicamente estável e pode apresentar as transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ e $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ em ~450 e 470 nm, no entanto sua eficiência de emissão nas matrizes convencionais é frequentemente baixa devido à predominância de emissões competitivas no infravermelho.

1.4.1. O caso do íon Eu^{3+}

As emissões do íon Eu^{3+} apresentam importantes aplicações comerciais nos campos de iluminação e visualização. Alguns luminóforos vermelhos a base de Eu^{3+} (como $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$) que, à época de seu desenvolvimento, foram tachados de inviáveis e sem futuro comercial, ainda hoje não encontram substitutos com desempenho equivalente.

As emissões do Eu^{3+} consistem em um conjunto de linhas na região do vermelho, sendo atribuídas, principalmente, a transições do tipo $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-6$). Em alguns casos, as emissões provenientes de níveis mais energéticos ($^5\text{D}_1$, $^5\text{D}_2$ e $^5\text{D}_3$) são também observáveis, porém com uma baixa intensidade (que se torna cada vez menor com o aumento da concentração de Eu^{3+} no luminóforo). Além de sua importância tecnológica, as emissões $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do Eu^{3+} apresentam um papel fundamental no estudo das características espectrais de todos lantanídeos e da própria natureza de suas transições $f-f$. Como o nível $^5\text{D}_0$ não é desdobrado pelo campo cristalino e os valores finais de J são baixos (0-6), os espectros eletrônicos de Eu^{3+} são suficientemente simples, em princípio, para a atribuição da simetria do sítio ocupado pelo lantanídeo. A Tabela 4 mostra as representações de simetria das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ esperadas para ambientes com as simetrias mais frequentes.

Tabela 4. Número e representações de simetria das componentes das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do Eu^{3+} nas simetrias mais comuns^[3,51]

Simetria	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (DE)	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (DM)	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (DE)	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (DM)	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (DE)
I_h	--	T_{1g}	--	--	--
O_h	--	T_{1g}	--	T_{1g}	--
T_d	--	T_1	T_2	T_1	T_2
D_{4h}	--	$A_{2g} + E_g$	E_g	$A_{2g} + E_g$	--
D_{4d}	--	$A_2 + E_3$	E_1	$A_2 + E_3$	$B_2 + E_1$
D_{2d}	--	$A_2 + E$	$B_2 + E$	$A_2 + 2E$	$B_2 + 2E$
D_2	--	$B_1 + B_2 + B_3$	$B_1 + B_2 + B_3$	$2B_1 + 2B_2 + 2B_3$	$2B_1 + 2B_2 + 2B_3$
D_{3h}	--	$A_2' + E''$	E'	$A_2' + E''$	$A_2'' + E$
D_3	--	$A_2 + E$	$2E$	$2A_2 + 2E$	$A_2 + 3E$
C_{3v}	A_1	$A_2 + E$	$A_1 + 2E$	$2A_2 + 2E$	$2A_1 + 3E$
C_3	A	$A + E$	$A + 2E$	$3A + 2E$	$3A + 3E$
C_{2v}	A_1	$A_1 + B_1 + B_2$	$2A_1 + B_1 + B_2$	$2A_2 + 2B_1 + 2B_2$	$3A_2 + 2B_1 + 2B_2$
C_s	A'	$A' + 2A''$	$3A' + 2A''$	$3A' + 4A''$	$5A' + 4A''$
C_1	A	$3A$	$5A$	$7A$	$9A$

A Tabela 4 ilustra o comportamento geral dos lantanídeos de que, em uma matriz com simetria de inversão, as transições $f-f$ são estritamente proibidas por mecanismos de DE, ocorrendo apenas através de mecanismos de DM, como no caso da simetria I_h . Para o Eu^{3+} , a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é particularmente importante porque seus estados inicial e final possuem $J=0$ e, portanto, sua degenerescência igual a 1. Assim, espera-se apenas uma transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ para cada ambiente químico ocupado pelo íon Eu^{3+} . Além disso, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ só é observável em baixas simetrias, uma vez que sua ocorrência depende fundamentalmente da magnitude da mistura de Js. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é permitida por um mecanismo de dipolo magnético, sendo que sua intensidade é praticamente independente do ambiente químico ocupado. Assim, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ pode ser tomada como uma referência para a análise das demais transições do Eu^{3+} . Já a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, que é a principal responsável pela coloração vermelha das emissões do Eu^{3+} , é hipersensível ao ambiente químico, sendo fortemente suprimida na presença de simetria de inversão. Dessa forma, é comum o uso da razão entre as intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ para se efetuarem comparações acerca da simetria do sítio ocupado pelo Eu^{3+} . [33,51]

Com relação às probabilidades de transição, a conveniência de que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ pode ser usada como referência permite que tais parâmetros sejam calculados com menor dificuldade a partir dos espectros de emissão. Assim, taxa de decaimento radiativo da transição permitida $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (A_{01}) é calculável pelas regras de seleção de dipolo magnético, sendo:

$$A_{01} = 3,1 \cdot 10^{-12} n^3 \tilde{\nu}_{01}^3 \approx 50 \text{ s}^{-1}, \quad (14)$$

em que n é o índice de refração da matriz em que se encontra o Eu^{3+} e $\tilde{\nu}_{01}$ é o baricentro da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ em número de ondas (cm^{-1}). Para um índice de refração médio de

1,5 e considerando-se que o baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é praticamente constante em ~ 595 nm (~ 16807 cm $^{-1}$), utiliza-se, normalmente, o valor de 50 s $^{-1}$ para taxa A_{01} . As taxas de decaimento radiativo associada às outras transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (A_{0J}) podem ser calculadas comparativamente a partir dos espectros de emissão:

$$A_{0J} = A_{01} \frac{S_{0J} \tilde{\nu}_{01}}{S_{01} \tilde{\nu}_{0J}}, \quad (15)$$

em que S_{0J} denota a área sob a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ no espectro de emissão e $\tilde{\nu}_{0J}$ o baricentro da transição. A taxa de decaimento total dos íons Eu^{3+} (A_{RAD}), assumindo-se que suas emissões advêm predominantemente do estado excitado $^5D_0$, é, portanto:

$$A_{\text{RAD}} = \sum_J A_{0J} = A_{00} + A_{01} + A_{02} + A_{03} + A_{04}, \quad (16)$$

uma vez que as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ frequentemente não são observáveis.

A partir do tempo de vida de estado excitado (τ) determinado experimentalmente, a taxa de decaimento não-radiativo (A_{NRAD}) pode ser calculada por:

$$A_{\text{RAD}} + A_{\text{NRAD}} = \tau^{-1}. \quad (17)$$

Dessa forma, a eficiência quântica (η) do estado excitado $^5D_0$ do Eu^{3+} pode ser calculada aplicando-se a Equação 8.

Por fim, de posse das taxas de decaimento radiativo, os parâmetros de Judd-Ofelt para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=2,4,6$) podem ser calculados através da equação:

$$A_{0J} = \frac{4e^2 (2\pi\nu_{0J})^3}{3\hbar c^3} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left\langle ^5D_0 \parallel U^{(\lambda)} \parallel ^7F_J \right\rangle^2, \quad (18)$$

em que e é a carga elementar, $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , c é a velocidade da luz (os três em unidades cgs) e $\left\langle ^5D_0 \parallel U^{(\lambda)} \parallel ^7F_J \right\rangle^2$ são os elementos de matriz reduzida ao quadrado, que possuem valores tabelados (sendo 0,0032 para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e 0,0023 para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$).^[52]

1.5. Luminóforos de UVV: propriedades e aplicações

Dentre o vasto campo de estudos e aplicações dos materiais luminescentes, a busca pela melhoria das propriedades dos luminóforos aplicáveis em iluminação e visualização ocupa um lugar de destaque.^[33,34,48,53,54] Nesse contexto, visando ao aprimoramento dos dispositivos atualmente disponíveis, destinam-se esforços de pesquisa cada vez maiores a luminóforos capazes de operar sob excitação na região do ultravioleta de vácuo (UVV), isto é, radiação eletromagnética com comprimentos de onda entre 100 e 200 nm.^[34,54-57] Essa região do espectro eletromagnético recebe tal denominação por motivos experimentais: o O₂ e o N₂ atmosféricos absorvem fortemente em comprimentos de onda abaixo de 200 nm e 150 nm, respectivamente, sendo que, para a realização de leituras espectrais nessa faixa, necessita-se de que o caminho óptico seja mantido sob vácuo. O forte interesse em luminóforos ativos sob tais comprimentos de onda de excitação pode ser ilustrado por suas duas principais aplicações de visualização e iluminação: os *displays* de plasma (PDPs) e a eliminação do mercúrio das lâmpadas fluorescentes (Figura 15).

Figura 15. Representação esquemática de um *display* de plasma e de uma lâmpada fluorescente utilizando plasma de xenônio.

Os *displays* de plasma foram inicialmente desenvolvidos na década de 1960 e são capazes de combinar alta qualidade de imagem com arranjos compactos, permitindo a obtenção de telas de amplo formato (maiores que 60'') e de alta resolução.^[34,57,58] As vantagens dos PDPs vão além das grandes dimensões possíveis para os aparelhos, uma vez que tais dispositivos apresentam elevadas eficiências luminosas, além de melhores contrastes, altos ângulos de visão e reduzido consumo de energia. A geração da imagem nesses sistemas se dá pela emissão controlada dos luminóforos vermelhos, verdes e azuis, posicionados de modo a formar os pixels que irão compor a imagem.^[34] A aplicação de uma voltagem alternada nos eletrodos do arranjo resulta na excitação dos átomos de xenônio presentes nas câmaras dos pixels, levando à geração de um plasma. As emissões do plasma de Xe após a descarga (que ocorrem na faixa do ultravioleta de vácuo) são responsáveis pela excitação dos luminóforos depositados sob a tela. Problemas como a redução dos custos de produção, a diminuição do consumo global de energia e a diminuição da degradação dos luminóforos utilizados nesses dispositivos ainda impulsionam pesquisas tanto de cunho básico como tecnológico no estudo de tais sistemas.

Já em relação a sistemas de iluminação, luminóforos de UVV também tendem a desempenhar um papel tecnológico primordial. Do mesmo modo que, há alguns anos, as restrições de consumo energético têm praticamente retirado do mercado as lâmpadas incandescentes (na União Europeia a comercialização tais lâmpadas está proibida desde 2010; nos EUA a proibição se iniciou em 2012), futuras restrições ambientais tendem a proibir o uso do mercúrio em lâmpadas fluorescentes.^[59] Uma das alternativas para a substituição do Hg em sistemas de iluminação é a utilização de misturas de gases nobres (geralmente Xe e Ne) em seu lugar.^[34,55,56] Com um funcionamento similar, a passagem

de corrente elétrica através do bulbo preenchido com tais gases gera um plasma, cujas emissões podem ser utilizadas para excitar os luminóforos e realizar a emissão de luz visível. Como os luminóforos atuais são adaptados para serem excitados pela radiação proveniente do Hg (254 nm), a simples troca dos gases leva à perda da luminosidade da lâmpada, já que os máximos de emissão das misturas de gases nobres estão na faixa do ultravioleta de vácuo. Dessa forma, o desenvolvimento de lâmpadas que agredam menos o meio ambiente depende, também, do estudo de luminóforos adequados à excitação por plasmas de gases nobres. Nesse sentido, lâmpadas de UVV são capazes de manter a pureza de cor e o índice de reprodução cromática observados nas atuais lâmpadas fluorescentes compactas (contendo Hg), desde que o perfil de absorção dos luminóforos tricolores seja adaptado à excitação; além disso, os sistemas UVV são consideravelmente mais estáveis em relação à temperatura, podendo apresentar elevadas eficiências de conversão (em alguns casos, maiores que a unidade). A Tabela 5 lista as características de alguns dos principais luminóforos vermelhos, verdes e azuis comercialmente disponíveis para aplicações sob excitação no UVV.

Tabela 5. Propriedades de alguns luminóforos comerciais de UVV^[34]

Cor	Composição	Cromaticidade (CIE 1931)		Persistência (até 10% de I_0) (ms)	Densidade (g cm ⁻³)
		x	y		
Azul	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺	0,146	0,047	<1	3,8
	CaMgSiO ₆ :Eu ²⁺	0,150	0,040	<1	3,4
Verde	ZnSiO ₄ :Mn ²⁺	0,244	0,702	9	4,2
	(Ba,Sr,Mg)O·αAl ₂ O ₃ :Mn ²⁺	0,145	0,747	14	3,8
	(Y,Gd)BO ₃ :Tb ³⁺	0,321	0,610	10	5,1
Vermelho	(Y,Gd)BO ₃ :Eu ³⁺	0,641	0,356	11	5,1
	Y(P,V)O ₄ :Eu ³⁺	0,657	0,333	4	4,3

As propriedades listadas na Tabela 5 ilustram algumas dificuldades de aplicação dos luminóforos comerciais de UVV como, por exemplo, a instabilidade química. Luminóforos baseados em emissões de íons Eu^{2+} ou Mn^{2+} são suscetíveis à oxidação, o que compromete a utilização de tais composições em longos períodos. O tempo de persistência luminosa também é muito importante, sobretudo para aplicações em visualização: o número de quadros por segundo exibido pelo *display* é limitado pela duração das emissões dos luminóforos componentes. Por exemplo, emissões que demorem mais de 10 ms para atingir valores correspondentes a 10% de suas intensidades iniciais são detectáveis pelo olho humano, sendo que, após a mudança de quadro em um *display*, a emissão remanescente do quadro anterior afetará a composição da imagem.^[34] Além disso, a cromaticidade das emissões também é fundamental, uma vez que valores correspondentes a luzes praticamente monocromáticas e compatíveis com a sensibilidade do olho humano são desejáveis para esse tipo de aplicação.

É nesse sentido que o uso de luminóforos a base de TR teve início, com as finalidades de iluminação e visualização, na década de 1970, visando à geração das três cores primárias (RGB) em tubos de raios catódicos e em lâmpadas fluorescentes. Desde então, a evolução e a diversificação de luminóforos inorgânicos contendo TR seguiu o desenvolvimento das tecnologias de visualização e iluminação, sendo que, ainda hoje, os íons TR constituem a mais importante classe de materiais luminescentes para tais aplicações.^[33,34] Contudo, ainda que o comportamento espectroscópico dos íons lantanídeos seja bem estabelecido e frequentemente estudado, sua aplicação em dispositivos baseados em excitação no UVV não é trivial, uma vez que o material deve preencher diversos outros requisitos para ser útil em tais situações.^[34,55] Grande parte das propriedades fundamentais a um bom luminóforo de UVV é conferida pela matriz

em que o íon ativador se insere. A mais fundamental delas é a compatibilidade com os comprimentos de onda de excitação no UVV. O plasma de xenônio, nas condições de pressão utilizadas em PDPs ou em lâmpadas fluorescentes sem Hg (algumas centenas de torrs), resulta em duas principais emissões, uma em 147 nm (linha ressonante de emissão do Xe) e outra em 172 nm (linha de emissão molecular do Xe₂). Assim, um bom luminóforo de UVV deve possuir absorção larga e intensa entre 147 e 172 nm, o que dificulta a utilização de óxidos, oxissulfetos, silicatos e fluoretos de TR, por exemplo, devido a suas absortividades relativamente baixas nessa região.^[34,60,61] Outra implicação do uso dessa radiação é que, devido à sua baixa penetrabilidade (limitada a poucas dezenas de nanômetros), os fenômenos de luminescência sob excitação UVV ocorrem predominantemente na superfície dos sólidos.^[55,56] Assim, nessas situações, tende-se a obter altos rendimentos somente com a utilização de sólidos com altas áreas superficiais (favorecendo a utilização de nanomateriais), de modo que o estudo da luminescência de superfície torna-se fundamental para o desenvolvimento e aprimoramento de luminóforos de UVV. Além disso, nesses casos, como em quaisquer sistemas baseados em emissões das três cores primárias, os luminóforos devem possuir cromaticidades apropriadas (isto é, alta pureza de cor na emissão), característica associada tanto à natureza do centro emissor como ao ambiente químico (covalência, simetria) ao seu redor. A aplicabilidade dos materiais também é intrinsecamente associada à sua estabilidade físico-química, uma vez que eles devem apresentar baixa degradabilidade sob exposição às radiações de alta energia, além de serem termicamente estáveis para suportar os aquecimentos em atmosfera oxidante utilizados na deposição dos pós. Por outro lado, fatores fundamentais como eficiência quântica, alta refletividade UV-Vis e baixos tempos de luminescência persistente estão ligados a um

balanço delicado entre a composição (natureza da matriz, pureza, concentração de ativadores e sensibilizadores) e a morfologia (tamanho, forma e homogeneidade) das nanopartículas em questão.

Tendo em vista tais requisitos, pode-se apontar alguns oxossais de TR, como fosfatos e vanadatos, como possíveis candidatos a se tornarem luminóforos aplicáveis em dispositivos UVV. Primeiramente, além de apresentarem intensas absorções na região de excitação do plasma de Xe, tais compostos apresentam altas estabilidades físico-químicas, podendo, ainda, ao contrário dos materiais a base de óxidos ou silicatos, cristalizar em temperatura ambiente (ou em temperaturas muito mais baixas que as de reações de estado sólido comuns). Isso abre a possibilidade para que sua síntese seja realizada de modo a se obterem nanopartículas através de diferentes abordagens, evitando a aglomeração do sólido.

Técnicas baseadas em fase líquida consistem, sem dúvida, nos métodos mais importantes para a obtenção de nanomateriais, visto que possibilitam uma distribuição homogênea de todos os precursores envolvidos, permitindo, ainda, a introdução de diferentes substâncias (estabilizantes, complexantes) no sistema reacional. Dessa forma, diferentes estratégias *bottom-up* de síntese podem ser aplicadas para a manipulação das propriedades morfológicas dos materiais. Além disso, por serem processos simples, seguros, relativamente rápidos e de baixo consumo energético, essas abordagens apresentam diversas vantagens sobre as técnicas frequentemente empregadas para a obtenção de luminóforos (como reações de estado sólido ou de combustão, por exemplo).^[62] Tais métodos consistem, em suma, na obtenção de sólidos a partir de uma solução que é posteriormente submetida a uma etapa de supersaturação crítica dos precursores, de modo que o processo de nucleação ocorra de maneira rápida e única.

Dessa forma, garante-se que o sólido obtido tenha uma composição controlável pelas condições de precipitação e que o processo resulte numa pequena faixa de distribuição de tamanhos e formas de partículas. Atualmente, muita atenção é destinada aos métodos em fase líquida para a produção de oxossais de TR (TRPO₄, TRVO₄, TRBO₃, TRAl₃(BO₃)₄, TR₃Al₅O₁₂) nanoestruturados, tais como síntese coloidal^[63], precipitações solvotérmicas^[64] e hidrotérmicas^[65], além de processos *core@shell* (caroço@casca)^[66] e metodologias sol-gel.^[67] Processos mediados por surfactantes,^[68,69] principalmente os baseados em microemulsões reversas,^[70] também têm sido bastante explorados, uma vez que eles permitem um controle *bottom-up* da organização molecular para o desenvolvimento das nanoestruturas.

1.6. Justificativa e Objetivos

O desenvolvimento tecnológico e as crescentes restrições ambientais têm estimulado uma reformulação das características dos luminóforos utilizados para iluminação e visualização. Nesse ponto, os materiais luminescentes nanoestruturados capazes de atuar sob excitação no ultravioleta de vácuo, em particular os baseados em TR, são uma classe promissora para o aprimoramento dos *displays* de plasma e para o desenvolvimento de lâmpadas fluorescentes livres de Hg. Por isso, o estudo dos processos que possibilitem a manipulação das propriedades de potenciais luminóforos e a avaliação de seu comportamento espectroscópico são fundamentais para o avanço do campo e têm aplicações diretas nas atividades da sociedade.

Destarte, o objetivo desse trabalho foi o desenvolvimento de novas rotas sintéticas para diferentes sistemas baseados em fosfatos e vanadatos de TR (TRPO₄, TRVO₄, TR(P,V)O₄ e TRVO₄@TRPO₄) que possuam aplicabilidade como luminóforos sob excitação no UVV. Buscou-se, com o emprego de diferentes abordagens sintéticas

bottom-up (método Pechini, microemulsões reversas e precipitações coloidais), a obtenção de materiais nanoestruturados com morfologia e composição finamente controladas, com a posterior avaliação das relações entre as características estruturais observadas e as propriedades espectroscópicas dos sólidos. Procura-se verificar, dessa forma, a eficiência e a aplicabilidade dos materiais sintetizados como luminóforos vermelhos, verdes ou azuis.

1.7. Material e Métodos

1.7.1. Reagentes

- Óxido de ítrio (Y_2O_3 , 99,99%, Alfa Aesar);
- Óxido de lantânio (La_2O_3 , 99,99%, Rhône-Poulenc/Rhodia);
- Óxido de cério(IV) (CeO_2 , 99,995%, Aldrich);
- Óxido de európio (Eu_2O_3 , 99,99%, Rhône-Poulenc/Rhodia);
- Óxido de gadolínio (Gd_2O_3 , 99,99%, Strem Chemicals);
- Óxido de térbio(III,IV) (Tb_4O_7 , 99,999%, Aldrich);
- Óxido de érbio (Er_2O_3 , 99,99%, Rhône-Poulenc/Rhodia);
- Óxido de túlio (Tm_2O_3 , 99,99%, Rhône-Poulenc/Rhodia);
- Óxido de itérbio (Yb_2O_3 , 99,99%, Rhône-Poulenc/Rhodia);
- Nitrato de ítrio(III) hexa-hidratado ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,8%, Aldrich);
- Nitrato de lantânio(III) hexa-hidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Aldrich);
- Nitrato de cério(III) hexa-hidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,99%, Aldrich);
- Nitrato de európio(III) penta-hidratado ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Aldrich);
- Nitrato de gadolínio(III) hexa-hidratado ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Aldrich);
- Nitrato de térbio(III) penta-hidratado ($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Aldrich);
- Nitrato de érbio(III) penta-hidratado ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Aldrich);

- Nitrato de túlio(III) penta-hidratado ($\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99,9%, Aldrich);
- Nitrato de íterbio(III) penta-hidratado ($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99,999%, Aldrich);
- Alaranjado de xilenol (3',3''-bis[bis(carboximetil)aminometil]cresolsulfoftaleína, sal tetrassódico, $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{SNa}_4$, Merck);
- Di-hidrogenofosfato de sódio mono-hidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99+ %, Aldrich);
- Tripolifosfato de sódio hexa-hidratado ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 99,9% (purificado a partir do $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ Synth e Aldrich 98% por recristalização com metanol por cinco vezes);^[21]
- Metavanadato de amônio (NH_4VO_3 , 99,9%, Aldrich);
- Ortovanadato de sódio (Na_3VO_4 , 99%, Acros);
- Hexametafosfato de sódio ($(\text{NaPO}_3)_n$, 96%, Aldrich);
- Di-hidrogenoetilenodiaminotetraacetato de sódio di-hidratado ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, purificado a partir do Reagen 99% por recristalização com HCl após dissolução em solução de NaOH);
- Ácido nítrico concentrado P.A. ($\text{HNO}_{3(\text{conc.})}$, Synth, Tedia);
- Ácido clorídrico concentrado ($\text{HCl}_{(\text{conc.})}$, Synth Tedia);
- Ácido acético glacial (HOAc , Synth, Tedia);
- Acetato de sódio (NaOAc , 98%, Acros);
- Amônia concentrada ($\text{NH}_{3(\text{conc.})}$, Synth, Merck);
- Peróxido de hidrogênio 20% v/v ($\text{H}_2\text{O}_{2(\text{conc.})}$, Merck);
- Alcool etílico 95% (EtOH , Synth, Tedia)
- Álcool metílico P.A. (MeOH , Tedia);
- Ácido cítrico (H_3cit , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99,5%, Aldrich);
- Citrato de sódio di-hidratado ($\text{Na}_3\text{cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98%, Aldrich);
- Etilenoglicol (EG, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, 99+%, Acros);

- Resina trocadora de cátions Dowex 50W X4 100-200 mesh (J.T. Baker);
- Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB, $C_{19}H_{42}NBr$, preparado a partir do Vetec 98% e Aldrich 99%, através de recristalização em etanol por duas vezes);
- n-Butanol ($BuOH$, $C_4H_{10}O$, 99,5%, Merck);
- n-Heptano (C_7H_{16} , 99,5%, J.T. Baker);
- Ortoformato de trietila (TEOF, $C_7H_{16}O_3$, 99%, Aldrich);
- Ortossilicato de tetraetila (TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$, 98%, Aldrich);
- Poli(óxido de etileno)poli(óxido de propileno)poli(óxido de etileno) (Pluronic PE6800®, $(C_2H_4O)_x-(C_3H_6O)_y-C_2H_4O_z$, MM~8080 g mol⁻¹, BASF);
- Ácido fluorídrico (HF, 40%, Aldrich);
- Solução estoque de poliacrilato de amônio 80 mmol L⁻¹ (PAA, pH=8,5-9, preparada a partir da dissolução de ácido poliacrílico – $-(C_3H_4O_2)_x-$, MM 1800 g mol⁻¹ – com $NH_{3(conc)}$);
- Cloreto de poli(dialildimetilamônio) (PDDA, $-(C_8H_{16}N^+Cl^-)_x-$, MM<100.000 g mol⁻¹, 35% m. em H₂O);
- Brometo de potássio (KBr, 99+% FTIR grade, Aldrich)

1.7.2. Equipamentos

- Espectrofotômetros de infravermelho (a) Shimadzu IR Prestige-21 (Laboratórios de Bioinorgânica e Terras Raras, DQ-FFCLRP) (b) ABB Bomem MB Series FTLA2000-100 (Arid Zone) (Laboratório de Fotoquímica Inorgânica, DQ-FFCLRP) e (c) Bruker Equinox 55 (Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, École Polytechnique);
- Espectrofluorímetros (a) Horiba-Jobin Yvon SPEX TRIAX 550 FluoroLog 3 (com lâmpada de xenônio de 450 W, câmara CCD SPEX Synapse, fotomultiplicadora

- Hamamatsu R928P) (LTR/Bioinorgânica); (b) Horiba-Jobin Yvon SPEX Fluorolog2 (com lâmpada de xenônio *non-ozon free* de 450 W e fotomultiplicadora Hamamatsu R928P) (LTR/Bioinorgânica); (c) Hitachi F4500 (LPMC-EP); (d) Horiba-Jobin Yvon NanoLog (LPMC-EP); e (e) McPherson VUV Spectrometer Mod.218 (Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk);
- Espectrofotômetros UV-Vis (a) HP 8453 Diode Array (LTR/Bioinorgânica) e (b) Varian Cary 50 (LPMC-EP);
  - Difratomômetros de raios-X (a) SIEMENS D5005 (DQ-FFCLRP) e (b) PANalytical (Philips) X'Pert (LPMC-EP);
  - Espectrômetros de correlação de fótons (analisadores de tamanho de partículas) Malvern Instruments (a) Zetasizer 3000 HSA (Laboratório de Físico-Química de Superfícies e Coloides – DQ-FFCLRP) e (b) Zetasizer Nano ZS (LPMC-EP).
  - Microscópios eletrônicos de varredura (MEV) (a) Zeiss EVO 50, acoplado a um sistema de energia dispersiva (EDS) IXRF System 500 Digital (DQ-FFCLRP), (b) Jeol 7401 (Instituto de Química-USP) (c) Hitachi S4800 (LPMC-EP);
  - Microscópios eletrônicos de transmissão (MET) (a) Jeol 2100F e Philips CM30 (LPMC-EP).
  - Balanças analíticas eletrônicas (a) AND/ER-182A (LTR/Bioinorgânica) e (b) Mettler Toledo MS205DU (LPMC-EP);
  - Agitadores por ultrassom (a) Minisom Thornton, Inpec Eletrônica S.A. (LTR/Bioinorgânica) (b) Unique 500 W (LTR/Bioinorgânica) e (c) Branson 450 W (LPMC-EP);
  - Centrífugas (a) Hettich EBA 12 (LTR/Bioinorgânica); (b) Eppendorf Mini Spin Plus (LTR/Bioinorgânica) e (c) Beckman Coulter Allegra 64R (LPMC-EP);

- Espectrômetro Raman Horiba LabRAM HR Raman, com laser He-Ne em $\lambda=632,8$ nm (Laboratório de Materiais Fotônicos – IQ-UNESP, Araraquara).
- Lasers de diodo MM Optics em 980 nm de 10-100 mW (LTR) e 500-2000 mW (Laboratório de Materiais Fotônicos – IQ-UNESP, Araraquara);
- Condutivímetro Analion C708;
- Analisador térmico TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA Thermal Analyst 2100 (DQ-FFCLRP);

1.7.3. Preparo das soluções de terras raras

Com exceção das soluções preparadas a partir dos sais hidratados ($\text{TR}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), as soluções de nitratos de TR utilizadas nesse trabalho foram obtidas através da dissolução dos respectivos óxidos em ácido nítrico. Para isso, primeiramente, os óxidos (TR_2O_3 , CeO_2 , Tb_4O_7) são calcinados por 2 h em ar em cadinhos de porcelana a 900 °C para a eliminação de umidade, matéria orgânica e carbonatos. Os sólidos obtidos através desse procedimento, devidamente estocados em dessecador sobre sílica, podem ser considerados padrões primários. Assim, após a pesagem exata das massas apropriadas para a obtenção dos volumes desejados das soluções (0,10, 0,20 ou 1,0 mol L⁻¹), adiciona-se ácido nítrico concentrado diretamente sobre os sólidos sob agitação com barra magnética e posterior aquecimento brando (~80 °C). No caso da dissolução do La_2O_3 , suspende-se previamente o óxido em uma pequena quantidade de água desionizada antes da adição do ácido, já que se trata de uma reação mais exotérmica que as demais. No caso do CeO_2 e do Tb_4O_7 , realizam-se as dissoluções em temperaturas mais baixas (~40-50 °C), sendo que eventuais adições de $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{conc.})}$ são necessárias para a redução das espécies tetravalentes. Após a dissolução completa dos

óxidos, a solução é mantida em aquecimento, com eventuais adições de água desionizada, para a eliminação do excesso de ácido. Nesse processo, o pH final das soluções é regulado a ~3 para as soluções de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e 4-5 para as demais TR, de modo que, por fim, a solução é transferida a um balão volumétrico e diluída ao volume necessário.

Embora os óxidos utilizados para o preparo das soluções sejam considerados padrões primários, uma padronização das soluções finais de TR é recomendada.^[2,71] Para isso, as soluções finais são tituladas em microbureta com solução padrão de edta,^[72] utilizando-se alaranjado de xilenol como indicador. Em um procedimento padrão, alíquotas de 10-50 μL da solução são diluídas em água desionizada e a elas adiciona-se uma pequena quantidade do indicador sólido. Adiciona-se ~1 mL de uma solução tampão HOAc/NaOAc ~0,2 mol L^{-1} em pH=5,8 e procede-se com a adição do titulante sob agitação com barra magnética até a viragem do indicador.

1.7.4. Caracterizações

1.7.4.1. Difratometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X (método do pó) foram obtidos em temperatura ambiente na faixa entre 10 e 80°, utilizando-se radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=0,1541$ nm), com incremento de 0,02° e tempos de integração entre 0,5 a 1 s. Para a aquisição dos difratogramas, os sólidos foram compactados em suportes de vidro, evitando-se a orientação preferencial dos cristais.

Os tamanhos de cristalito dos sólidos sintetizados foram estimados através do método de Scherrer^[73], que oferece uma relação simples entre a dimensão linear média da fase cristalina analisada (o que é também conhecido como domínio ou comprimento

de coerência) e o alargamento dos picos de difração, desprezando-se interferências instrumentais. Considerando-se uma amostra composta por grande número de cristalitos monodispersos e orientados aleatoriamente, o tamanho de cristalito T_{hkl} na direção perpendicular ao plano (h k l) é dado por:

$$T_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta}, \quad (19)$$

em que λ é o comprimento de onda dos raios-X utilizados, K é um parâmetro de forma (de valor aproximadamente 0,9), β_{hkl} é a largura de banda a meia altura (em radianos) e θ é o ângulo de Bragg do pico de difração considerado. Deve-se lembrar que o parâmetro estrutural com valor de 0,9 é válido somente quando se consideram cristalitos aproximadamente esféricos, sendo que a mesma metodologia não é diretamente aplicável quando a amostra é composta por estruturas altamente anisotrópicas.

1.7.4.2. Microscopia eletrônica

Para a obtenção das microrgrafias de MEV, os sólidos foram suspensos em solventes apropriados (água ou metanol) através de agitação por ultrassom e depositados em lâminas de vidro. Após secagem, os sólidos foram recobertos com ouro metálico por 80-100 s. As imagens foram obtidas utilizando-se voltagens de 20 kV em condições convencionais e 2 kV na utilização de canhão de elétrons por emissão de campo (FEG). Para a aquisição das imagens de MET, utilizaram-se suspensões com concentrações de ~0,1-1,0 mg mL⁻¹, geralmente estabilizadas com solução de PAA. Nesse caso, os substratos (grades de ouro) são previamente tratados com solução aquosa de PDDA (~3%, m/V), realizando-se posteriormente a deposição da suspensão diluída sobre a grade, que é finalmente seca por evaporação em temperatura ambiente.

1.7.4.3. Espalhamento dinâmico de luz e potencial ζ

Para as medidas de DLS e potencial ζ , as suspensões coloidais (geralmente 50 mmol L⁻¹ dos sólidos) foram diluídas 100x em água desionizada (obtendo-se suspensões praticamente transparentes, de concentração ~0,1 mg mL⁻¹), homogeneizadas através de agitação por ultrassom e submetidas às leituras cubetas de quartzo ou poliestireno em temperatura ambiente. No caso de microemulsões, as leituras foram realizadas sem diluição. Em alguns casos, para o aumento da estabilidade das suspensões, aos coloides precursores (50 mmol L⁻¹) foram adicionados ~25 µL mL⁻¹ de solução de PAA, seguindo-se uma agitação por ultrassom; tais suspensões finais são igualmente diluídas em água desionizada para as leituras. Para as medidas de potencial ζ em função do pH, as suspensões precursoras foram diluídas em soluções aquosas 0,001 mol L⁻¹ de NaCl, com seu pH regulado ao valor desejado através da adição de HCl ou NaOH 0,1 mol L⁻¹

1.7.4.4. Análise térmica

As análises térmicas (termogravimetria –TGA– e análise térmica diferencial –DTA–) foram realizadas com taxas de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de ar sintético (100 mL min⁻¹) e em cadinho de platina. Utilizou-se α -Al₂O₃ como padrão de comparação para as análises térmicas diferenciais.

1.7.4.5. Espectroscopia vibracional

Para aquisição dos espectros de infravermelho, as amostras, mantidas em dessecador a vácuo (sobre KOH) *overnight*, são maceradas com KBr em almofariz de ágata e convertidas em pastilhas através de compressão. Os espectros foram adquiridos a uma temperatura de ambiente, acumulando-se 30-40 leituras com resolução de 2 cm⁻¹.

1.7.4.6. Espectroscopia de luminescência

Os espectros de luminescência em temperatura ambiente (~300 K) foram adquiridos suportando-se os materiais em porta-amostras que permitem a incidência direta do feixe sobre os sólidos. Para a obtenção dos espectros em baixa temperatura (77 K), os sólidos são acomodados em capilares de quartzo que são posicionados em um frasco Dewar com janelas de quartzo preenchido com N₂(liq). Nos espectros representados nas figuras ao longo do texto, entenda-se que, quando não há indicação de temperatura, o espectro foi coletado em temperatura ambiente.

Utilizaram-se filtros *longpass* e de interferência na entrada (excitação) e/ou saída (emissão) do feixe luminoso para a minimização de interferências instrumentais. Os espectros de excitação foram corrigidos com relação à intensidade da lâmpada de xenônio nas faixas de comprimento de onda analisadas através do software do equipamento. Utilizaram-se fendas espectrais de modo a se obterem resoluções de 0,2 a 1,0 nm para os espectros em temperatura ambiente e 0,1 nm para os espectros em baixa temperatura.

Capítulo 2: Método Pechini

“There will always remain some questions that have not been answered. In general, these are the questions that have not yet been posed.”

Linus Pauling

2.1. Introdução

O método Pechini^[74] é uma modificação do processo sol-gel^[75] para metais que não possuam álcoóxidos suficientemente estáveis para o controle das reações de hidrólise e condensação. Essa técnica de precursores poliméricos orgânico-inorgânicos, desenvolvida em 1967 com objetivo de se produzirem filmes a base de óxidos metálicos, é amplamente aplicada para a obtenção sólidos nanoestruturados de altas purezas para diferentes aplicações.^[76] O processo se inicia com a formação de complexos entre os cátions precursores e agentes quelantes, normalmente poliácidos carboxílicos (como edta, ácidos cítrico, tartárico ou mesmo oxálico). A estrutura tridimensional é estabilizada por um poliálcool (normalmente etilenoglicol, polietilenoglicol ou álcool polivinílico) através de uma poliesterificação, que resulta na gelação da mistura. A rede polimérica formada é essencialmente orgânica, sendo que o metal é apenas preso à estrutura através de interações de coordenação. Assim, não há a necessidade de que o metal forme hidroxocomplexos estáveis para a formação do gel.

A resina polimérica obtida nesse procedimento pode ser depositada na forma de um filme ou decomposta através de aquecimento para a eliminação da matéria orgânica e produção de um sólido altamente homogêneo e finamente dividido. O método Pechini

é comumente empregado para a síntese de óxidos, embora seja frequentemente modificado para o preparo de oxossais.^[52,77-80] Os sólidos sintetizados através do método Pechini normalmente apresentam morfologia esférica, sendo que as partículas geralmente encontram-se agregadas devido ao tratamento térmico. Contudo, há que se observar que as temperaturas utilizadas no método Pechini são normalmente inferiores às aplicadas em reações convencionais de estado sólido, com a vantagem adicional de que os precursores encontram-se misturados em escala molecular ao início do processo.^[76] Essa elevada homogeneidade na mistura dos precursores permite, com exceção dos elementos que formam óxidos não refratários (como, por exemplo, Hg, Cd, Pb, As), que o método Pechini forneça um alto grau de controle estequiométrico nos processos de síntese.

Uma das principais desvantagens do método Pechini é a falta de controle sobre o tamanho e sobre a morfologia das partículas finais, embora a variação da concentração dos precursores e da temperatura de calcinação possa permitir uma modelagem dos sólidos. Outra dificuldade é o elevado consumo energético e de reagentes associado ao método, já que o processo envolve altas temperaturas para que grande parte dos materiais de partida seja literalmente queimada. A etapa de decomposição da matéria orgânica também impõe restrições à aplicação do método em escalas não laboratoriais, uma vez que a realização de reações altamente exotérmicas para grandes quantidades de reagentes exige cuidados adicionais com a segurança do processo.

Recentemente,^[77] mostrou-se que o método Pechini é aplicável com sucesso à obtenção de fosfatos de TR nanoestruturados. Assim, tendo em vista as vantagens do método Pechini, sobretudo em relação ao controle estequiométrico dos sólidos finais, a presente etapa do trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de

fosfovanadatos do tipo $Y(P_{1-x}V_x)O_4:Eu^{3+}$, para a avaliação do efeito da concentração de grupos vanadato nas propriedades estruturais e espectroscópicas desses luminóforos através de diferentes técnicas de análise.^[78]

2.2. Procedimento experimental

Os fosfovanadatos de ítrio e európio foram preparados utilizando-se uma variação de uma metodologia previamente descrita do método dos precursores poliméricos,^[77] esquematizada na Figura 16.

Figura 16. Esquematização da síntese dos sólidos $TRXO_4$ ($X=P,V$) através do método Pechini.

Utilizaram-se soluções $1,0\text{ mol L}^{-1}$ de nitratos de terras raras ($Y_{0,99}Eu_{0,01}(NO_3)_3$) preparadas a partir dos óxidos. O precursor de íons ortofosfato foi, em todos os casos, o ácido tripolifosfórico ($H_5P_3O_{10}$), preparado a partir de uma solução aquosa de tripolifosfato de sódio utilizando-se uma resina trocadora de cátions. O ânion tripolifosfato há tempos é conhecido como um agente quelante para cátions metálicos e pode, também, atuar como precursor de íons ortofosfato por hidrólise.^[21] As soluções de $H_5P_3O_{10}$ foram padronizadas através de titulação potenciométrica com NaOH imediatamente antes de serem utilizadas, sendo que nenhuma solução de $P_3O_{10}^{5-}$ foi estocada para utilização posterior. A fonte de íons ortovanadato foi o metavanadato de

amônio. Os procedimentos foram realizados utilizando-se diferentes razões molares P/V, sendo 100/0, 99/1, 95/5, 90/10, 80/20, 50/50 e 0/100. No procedimento de síntese, a quantidade desejada de solução de $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$ $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ (geralmente $1,00 \text{ mL}$) é misturada com ácido cítrico e etilenoglicol (em uma razão molar $\text{TR}/\text{H}_3\text{cit}/\text{EG}$ igual a $1/20/80$), e com volumes apropriados das soluções de $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ e/ou NH_4VO_3 , de modo que a razão molar $\text{TR}^{3+}/(\text{P}+\text{V})=1,00$ fosse sempre obedecida. As concentrações finais de TR^{3+} são, por fim, ajustadas a $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ (geralmente completando-se o volume até 25 mL) com água desionizada. As soluções límpidas obtidas ao final desse procedimento são então aquecidas a $\sim 100^\circ\text{C}$ sob agitação por 1 h , o que leva à formação de uma resina polimérica. A decomposição da resina é iniciada na chapa de aquecimento a 400°C e concluída com uma calcinação em mufla a 900°C em ar por 4 h , levando à formação dos sólidos nanoestruturados $(\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4, x=0,01, 0,05, 0,10, 0,20, 0,50 \text{ e } 1,00, \text{ rendimento: } 87\text{-}92\%)$.

2.3. Resultados e discussão

2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 17 mostra as imagens de MEV dos diferentes fosfovanadatos obtidos pelo método Pechini para a posterior avaliação da influência da concentração de grupos VO_4^{3-} nas propriedades dos sólidos. As imagens mostram que todos os sólidos possuem morfologia bastante similar, o que é resultado das condições similares aplicadas para sua síntese. Apesar das altas temperaturas empregadas para o tratamento térmico dos sólidos e eliminação da matéria orgânica, os fosfovanadatos obtidos ocorrem como agregados micrométricos de nanopartículas esféricas bem definidas (de $50\text{-}100 \text{ nm}$), embora parcialmente coalescidas. Além disso, o procedimento leva à obtenção de uma distribuição uniforme de tamanhos de partícula em todos os casos, permitindo, assim, a

elaboração de comparações posteriores com respeito a suas propriedades estruturais e espectroscópicas de maneira independente da morfologia.

Figura 17. Imagens de MEV dos fosfovanadatos sintetizados: (a) $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$, (b) $\text{Y}(\text{P}_{0.99}\text{V}_{0.01})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, (c) $\text{Y}(\text{P}_{0.95}\text{V}_{0.05})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, (d) $\text{Y}(\text{P}_{0.90}\text{V}_{0.10})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, (e) $\text{Y}(\text{P}_{0.80}\text{V}_{0.20})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, (f) $\text{Y}(\text{P}_{0.50}\text{V}_{0.50})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ e (g) $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

2.3.2 Difratometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X (método do pó) obtidos para os fosfatos de ítrio com diferentes concentrações de vanádio(V) são apresentados na Figura 18. Como tanto o YPO_4 e o YVO_4 anidros têm a mesma estrutura tetragonal de corpo centrado típica da zirconita e da xenotima, com o grupo espacial $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19} , nº141), uma incorporação completa dos grupos VO_4^{3-} na matriz de YPO_4 era esperada. De fato, os difratogramas obtidos estão em concordância com os padrões de difração (YPO_4 JCPDS 01-074-2429 e YVO_4 JCPDS 00-017-0341), mostrando que todos os sólidos têm a mesma estrutura tetragonal. Além disso, os difratogramas demonstram a ausência de fases cristalinas relacionadas a contaminantes e uma incorporação eficiente dos íons ativadores ($1\% \text{Eu}^{3+}$) na matriz.

Figura 18. Difratomogramas de raios-X dos fosfovanadatos obtidos, contendo diferentes concentrações de vanádio(V).

O efeito dos íons vanadato na estrutura é claramente visto pelo deslocamento dos picos de difração para menores valores de 2θ , como resultado de um maior volume iônico dos grupos VO_4^{3-} com relação aos grupos PO_4^{3-} . A intensidade relativa de alguns picos de difração indica a ocorrência de processos de crescimento preferencial no plano (2 0 0) da estrutura tetragonal, correspondente a $2\theta \sim 25^\circ$, nas amostras contendo concentrações intermediárias de vanádio(V). Tal observação é uma possível consequência da distorção causada pela introdução de espécies mais volumosas que Y^{3+} ou VO_4^{3-} na estrutura do YPO_4 , o que leva ao favorecimento do crescimento na direção do plano (2 0 0). O mesmo efeito é observado, por exemplo, com a substituição dos íons Y^{3+} (89 pm) por íons Gd^{3+} (94 pm).^[70,77,78] Para uma melhor avaliação do aumento das dimensões estruturais nos sólidos tetragonais $\text{Y(P,V)O}_4\text{:Eu}^{3+}$, os parâmetros de cela foram calculados (Tabela 6).

Tabela 6. Parâmetros de cela e tamanhos de cristalito calculados para os fosfovanadatos tetragonais sintetizados

	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)	T (nm)
Y(P_{1-x}V_x)O₄:Eu³⁺, x=				
0	6,879	6,016	285	14
0,01	6,878	6,027	285	24
0,05	6,883	6,030	286	28
0,10	6,901	6,037	287	20
0,20	6,930	6,046	290	14
0,50	7,032	6,156	304	20
1,00	7,104	6,274	317	21

Como esperado, a introdução de grupos vanadato na matriz de fosfato de ítrio leva a um aumento progressivo em tais parâmetros, bem como nos volumes de cela. Além disso, os valores dos parâmetros de cela das amostras de fosfato puro (a=6,879, c=6,016) e do vanadato puro (a=7,104, c=6,274) são ligeiramente mais baixos que os

padrões JCPDS para o YPO_4 e YVO_4 ($a=6,881$, $c=6,017$, e $a=7,1192$, $c=6,2898$, respectivamente), como resultado do caráter nanocristalino dos compostos. Como, nos átomos superficiais, as distâncias de ligação tendem a ser ligeiramente menores (devido à ocorrência de um menor número de primeiros vizinhos), a alta razão superfície/volume leva a uma diminuição dos parâmetros de cela em comparação aos sólidos convencionais. Os tamanhos médios de cristalito dos sólidos obtidos também foram estimados (Tabela 6) a partir dos difratogramas de raios-X aplicando-se a Equação 19 (utilizando-se um parâmetro de forma com valor de 0,9). Os valores obtidos para os diferentes compostos são, dentro das limitações da metodologia aplicada, isto é, sem a utilização de padrão interno e sem a correção do alargamento instrumental dos picos de difração, próximos a 20 nm, o que atesta para o caráter nanoestrutural dos sólidos sintetizados.

2.3.3 Espectroscopia vibracional

Os espectros vibracionais (Figuras 19 e 20) também evidenciam a obtenção de sólidos tetragonais, apresentando as bandas características de grupos tetraédricos (no caso ortofosfato e ortovanadato) distorcidos a uma simetria D_{2d} , o que está de acordo com a estrutura do tipo $I4_1/amd$ apresentada pelos compostos. Sob essa simetria, os grupos tetraédricos tendem a apresentar dois movimentos ativos no infravermelho, correspondentes às vibrações que não são totalmente simétricas.^[81-82]

Figura 19. Espectros de infravermelho (em pastilhas de KBr) dos fosfovanadatos de diferentes composições.

Para a simetria D_{2d} , tais absorções dão origem a quatro bandas no espectro de infravermelho. No espectro de IV do fosfato puro (Figura 19), a banda larga centrada em $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ (com duas componentes) é atribuída ao estiramento antissimétrico P-O (ν_3 , B_2+E), enquanto o dubleto com bandas em 648 e 524 cm^{-1} é relacionado ao movimento de deformação antissimétrica (ν_4 , B_2+E) nos grupos PO_4^{3-} . Com a adição de concentrações crescentes de grupos vanadato, uma banda em $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento antissimétrico ν_3 dos grupos VO_4^{3-}) passa a ocorrer no espectro, tornando-se cada vez mais intensa até a amostra pura de YVO_4 . A absorção ν_4 dos grupos VO_4^{3-} não é observável nos espectros de IV adquiridos devido ao *cut-off* espectral do KBr (tanto da pastilha, quanto da óptica do espectrofotômetro) em 400 cm^{-1} .

Já nos espectros Raman (Figura 20), tanto as vibrações antissimétricas (ν_3 e ν_4) quando as simétricas (ν_1 e ν_2) são ativas, dando origem, no caso da simetria D_{2d} , a 7 bandas de espalhamento (considerando-se os grupos tetraédricos isolados, sem a influência das vibrações do retículo cristalino).^[81,83]

Figura 20. Espectros Raman dos sólidos $Y(P,V)O_4:Eu^{3+}$ sintetizados contendo diferentes concentrações de VO_4^{3-} .

Assim, na Figura 20, além da presença das bandas ν_3 e ν_4 ativas no infravermelho, as vibrações de estiramento simétrico (ν_1 , A_1) e de deformação simétrica (ν_2 , A_1+B_1) são observáveis. O sinal de ν_1 ocorre como um pico isolado em 1001 cm^{-1} no fosfato de ítrio puro, e a 891 cm^{-1} no caso do vanadato. Já os sinais relacionados à vibração ν_2 ocorrem como sinais sobrepostos em 484 cm^{-1} no fosfato puro, e em 377 cm^{-1} no vanadato. Observa-se claramente que, em baixas concentrações de grupos VO_4^{3-} , uma banda larga e intensa aparece como fundo dos espectros Raman, tornando-

se menos intensa quando a composição se aproxima do YVO_4 puro. Tal fato é resultado da luminescência de grupos VO_4^{3-} . Como posteriormente discutido, os grupos vanadato apresentam uma luminescência mais eficiente quando se encontram diluídos no retículo cristalino, gerando interferência por luminescência no espectro Raman. Como as emissões dos grupos vanadato são suprimidas em concentrações mais altas, a luminescência se torna menos intensa e não causa interferência nos espectros adquiridos.

Ambas as análises confirmam que as composições intermediárias entre YPO_4 e YVO_4 não são simples misturas das duas fases, consistindo de fato, em soluções sólidas do tipo Y(P,V)O_4 . Por exemplo, os se analisarem as frequências dos estiramentos antissimétricos ν_3 nos espectros de IV (Figura 19), observa-se que o aumento da fração molar de vanádio(V) resulta em um ligeiro deslocamento da banda de estiramento P-O para menores frequências, ao passo que o estiramento V-O é deslocado para maiores frequências em menores frações molares de vanádio(V). A mesma observação é aplicada aos estiramentos simétricos ν_1 , como se constata nos espectros Raman (Figura 20). Conclui-se, portanto, que a introdução de grupos VO_4^{3-} na matriz de YPO_4 leva a uma diminuição aparente da ordem de ligação dos grupos P-O, o que se reflete em menores constantes de força e, conseqüentemente, menores frequências de absorção. O efeito contrário é observável nos íons vanadato, uma vez que suas frequências de absorção são maiores quando se encontram diluídos na matriz de YPO_4 em comparação ao YVO_4 puro, o que indica que os grupos V-O assumem maiores ordens de ligação aparentes no primeiro caso.

2.3.4 Espectroscopia de luminescência

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos utilizando-se um espectrofluorímetro através de medidas de aquisição simultânea, mantendo-se os monocromadores de emissão e excitação nas mesmas posições. Os espectros de RD (Figura 21) ilustram o perfil de absorção dos sólidos obtidos. A alta intensidade do ruído em comprimentos de onda menores que 250 nm é decorrente da baixa intensidade relativa da lâmpada de xenônio nessas regiões.

Figura 21. Espectros de reflectância difusa dos fosfovanadatos obtidos contendo diferentes concentrações de VO_4^{3-} .

A amostra de $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ possui uma maior reflectância na região do UV em relação às outras amostras, que apresentam bandas largas iniciando-se em ~ 290 nm. Tais absorções são relacionadas à presença dos grupos vanadato dando origem à absorção de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$, que se estende até o início da região do visível. A intensidade dessa absorção é aumentada na presença de maiores quantidades de vanádio(V) e, como posteriormente discutido, há um deslocamento para maiores

comprimentos de onda com relação a maiores concentrações de sensibilizador. Os espectros de reflectância difusa podem, assim, ser correlacionados aos espectros de excitação.

Os espectros de luminescência dos sólidos preparados foram adquiridos em temperatura ambiente (300 K) e em nitrogênio líquido (77 K), sendo apresentados nas Figuras 22-29 e no Apêndice. No espectro de excitação da amostra de $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Figura 22) os sinais mais proeminentes são atribuídos às absorções $f-f$ do Eu^{3+} , embora uma banda larga de transferência de carga (BTC) seja observada em 231 nm.

Figura 22. Espectros de excitação normalizados ($\lambda_{\text{em}}=616$ nm) dos luminóforos $\text{Y}(\text{P}_{1-x},\text{V}_x)\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidos. (Inserção: espectros de excitação na faixa entre 380-500 nm mostrando as principais absorções $f-f$ do Eu^{3+} , e sua intensidade relativa em relação aos espectros da figura principal).

A adição de pequenas quantidades de vanádio(V) na matriz de YPO_4 leva à ocorrência de uma banda de absorção deslocada para o vermelho, que passa a ser

consideravelmente mais intensa em comparação às absorções $f-f$ do Eu^{3+} . O aumento na concentração de vanádio(V) resulta em um deslocamento batocrômico progressivo da banda de excitação, como visto na Figura 22.

A posição da BTC ligante-metal em matrizes cristalinas é afetada pela covalência do composto, número de coordenação, polarizabilidade da ligação química e carga do ânion. O efeito da combinação de tais fatores sobre o comportamento espectroscópico dos íons ativadores pode ser levado em conta de maneira numérica através do chamado fator ambiental (h_e), que é característico para cada matriz cristalina, obtido de acordo com a equação:

$$h_e = \left(\sum_{\mu} f_c^{\mu} \alpha_b^{\mu} Q_B^{\mu^2} \right)^{1/2}, \quad (20)$$

em que f_c representa a fração de covalência, α_b a polarizabilidade do volume de ligação e Q_B é a carga dos ligantes para as μ ligações estabelecidas pelo íon central.^[84] A energia relativa ao máximo da banda de transferência de carga (E_{BTC} , eV) é relacionada empiricamente ao fator ambiental de acordo com a Equação 21:

$$E_{BTC} = A + B e^{-k h_e}, \quad (21)$$

em que A , B , e k são parâmetros experimentais dependentes unicamente da natureza do íon lantanídeo. Para o íon európio trivalente, os valores são de $A=2,804$, $B=6,924$, e $k=1,256$.^[84] Como as energias da BTC para os fosfovanadatos obtidos vão de 231 nm (5,37 eV) para o $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$, a 311 nm (3,99 eV) para o $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, os fatores ambientais calculados variam entre 0,709 e 1,405, respectivamente (Figura 23, Tabela 7).

Tabela 7. Energias da banda de transferência de carga (E_{BTC}) e fatores ambientais (h_e) calculados a partir dos espectros de excitação dos fosfovanadatos dopados com Eu^{3+}

$\text{Y}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, x=	E_{BTC} (eV)	h_e
0	5,37	0,790
0,01	4,28	1,231
0,05	4,15	1,304
0,10	4,14	1,310
0,20	4,10	1,334
0,50	4,07	1,353
1,00	3,99	1,405

Figura 23. Variação do fator ambiental (h_e) para as diferentes concentrações de VO_4^{3-} nos luminóforos $\text{Y}(\text{P}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Os valores observados para as maiores concentrações de vanadato são tão altos quanto os observados para íons Eu^{3+} em oxicloretos ou oxibrometos.^[84] Como valores mais altos de h_e são relacionados a ambientes químicos mais covalentes e polarizáveis, pode-se concluir que a adição de quantidades crescentes de vanádio(V) resulta em um menor caráter iônico nos sólidos. Dessa forma, a diferença nas energias da BTC podem ser explicadas tomando-se a energia dos primeiros estados $5d$ do Eu^{3+} e dos ligantes O^{2-} nos diferentes casos, conforme ilustrado na Figura 24.

Figura 24. Diagrama de níveis de energia simplificado ilustrando as diferenças de energia que dão origem às absorções de transferência de carga no espectro de excitação do Eu^{3+} nos luminóforos a base de fosfato e de vanadato.

No fosfato puro, a energia da BTC pode ser considerada como sendo a diferença energética entre a banda de valência da matriz cristalina e o estado $4f^7$ do íon európio (isto é, a energia necessária para a formação do estado bivalente do lantanídeo, já que um elétron é doado da matriz para o íon ativador, em um processo do tipo $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$). Por outro lado, na presença de íons vanadato, o processo de excitação é resultado de uma absorção permitida de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$, que possui uma absortividade molar mais alta que a do processo $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Assim, há a formação de espécies excitadas de vanádio(IV) intermediárias ($3d^1$), que levam à população dos estados emissores do Eu^{3+} e resultam em um processo muito eficiente de sensibilização da luminescência do európio. Por outro lado, uma possível transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{P}^{5+}$ ocorreria em energias expressivamente mais elevadas, de modo que tal mecanismo não contribui para o espectro de excitação dos compostos nas energias analisadas. Com relação aos orbitais que compõem a estrutura eletrônica dos sólidos,

pelo fato de serem protegidos pelos elétrons mais externos, os elétrons $4f$ do Eu^{3+} contribuem apenas fracamente para a formação das bandas de valência e de condução, de modo que uma maior contribuição é esperada para os estados $5d$ desse metal. Assim, se os estados $5d$ ocorrerem em energias mais elevadas, a banda de valência formada ocorrerá em menores energias, aumentando a diferença energética entre a banda de valência e o primeiro estado de transferência de carga e, conseqüentemente, resultando em uma BTC em maiores energias. A introdução de grupos vanadato na matriz de fosfato resulta em um maior grau de covalência no sólido, levando a um maior desdobramento dos níveis $5d$ pelo campo ligante, de modo que o primeiro estado $5d$ ocorrerá em menores energias conforme aumenta a concentração de vanádio(V). Além disso, a energia dos ligantes (formalmente íons O^{2-}) também é afetada pelas diferenças entre os grupos PO_4^{3-} e VO_4^{3-} . Como as ligações do tipo P-O são muito mais estáveis (maior energia de ligação, menor comprimento de ligação, maior constante de força) que as ligações V-O, os orbitais dos íons O^{2-} que participam da formação das bandas de valência e condução ocorrerão em maiores energias na presença de maiores concentrações de vanádio(V)). Assim, as diferenças nas energias da BTC nos fosfovanadatos preparados são uma consequência das diferentes posições da banda de valência com relação ao primeiro estado de transferência de carga, que é predominantemente $4f \rightarrow 7 (\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+})$, no fosfato puro, enquanto possui caráter predominante $3d \rightarrow 1 (\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+})$ nos fosfovanadatos e no vanadato puro. O aumento na concentração de vanádio(V) leva a uma maior covalência nos sólidos, o que se reflete em uma banda de valência em energias mais altas e reduz a diferença de energia para o processo de transferência de carga.

Um outro aspecto com relação aos espectros de excitação que está de acordo com as conclusões anteriores é a intensidade relativa da absorção $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ em 464 nm nos diferentes sólidos (inserção da Figura 22 e Apêndice). Quando comparada à linha $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ (que é a excitação $4f-4f$ mais proeminente na amostra de $YPO_4:Eu^{3+}$), a transição $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ é progressivamente intensificada com a adição de grupos vanadato, vindo a se tornar a mais intensa entre as absorções intraconfiguracionais do Eu^{3+} no vanadato puro. A transição $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ é, assim como a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, hipersensível à simetria sítial é às características do ambiente químico ocupado.^[15,33] Como discutido nas seções posteriores, a intensificação dessas duas transições pode ser atribuída a maiores relaxações das regras de seleção para transições de dipolo elétrico na presença dos grupos VO_4^{3-} devido à maior polarizabilidade do ambiente químico ao redor dos íons Eu^{3+} nos fosfovanadatos. Assim, o comportamento da linha de excitação $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ corrobora com a observação de ambientes químicos mais covalentes e polarizáveis em maiores concentrações de vanadato, conforme concluído com a discussão sobre as bandas de transferência de carga.

Os espectros de emissão dos sólidos obtidos sob excitação no UV (Figura 25) mostram as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ características do Eu^{3+} , que ocorrem como um conjunto de bandas estreitas. Embora todos os sólidos tenham a mesma estrutura, tal como comprovado pelas análises de DRX, o aumento na concentração de vanádio(V) altera drasticamente o perfil de emissão do Eu^{3+} . Como os sólidos sintetizados têm a estrutura $I4_1/amd$ da xenotima, independente da presença ou não de vanádio(V), é de se esperar que os íons Eu^{3+} ocupem sítios D_{2d} em todos os casos.

Figura 25. Espectros de emissão dos fosfovanadatos obtidos para as diferentes concentrações de vanádio(V) ($\lambda_{exc}=394$ nm para a amostra de $YPO_4:Eu^{3+}$; as demais foram excitadas no máximo da BTC).

Em tais situações, bem como para simetrias sítiais mais altas, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ tende a não ser observável devido ao baixo grau de relaxação das regras de seleção de spin, paridade e $\Delta J \neq 0 \leftrightarrow 0$ através de misturas J-J. Isso está de acordo com o observado no espectro de emissão, uma vez que em todos os casos a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é praticamente indistinguível do ruído espectral. Contudo, como se observa nos espectros de emissão em baixa temperatura (Figura 26 e Apêndice), concentrações intermediárias de vanádio(V) dão origem a mais de um ambiente químico para os íons Eu^{3+} nos sólidos sintetizados.

Figura 26. Espectros de emissão a 77 K (N_2 líquido) das amostras (a) $YPO_4:Eu^{3+}$ ($\lambda_{exc}=394$ nm), (b) $Y(P_{0.95}V_{0.05})O_4:Eu^{3+}$ ($\lambda_{exc}=300$ nm) e (c) $YVO_4:Eu^{3+}$ ($\lambda_{exc}=310$ nm). (Inserções: amplificação da região entre 400-550 nm mostrando as emissões azuis dos íons vanadato nos dos casos).

Enquanto para o $YPO_4:Eu^{3+}$ e $YVO_4:Eu^{3+}$ puros apenas duas componentes na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ são observadas (o que é esperado para a ocupação de um único sítio de simetria D_{2d} pelos íons Eu^{3+} , Tabela 4), as amostras intermediárias claramente mostram quatro sinais em tal transição ao se utilizarem maiores resoluções espectrais. O mesmo se observa na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Assim, embora YPO_4 e YVO_4 formem soluções sólidas em todas as proporções estudadas (com uma única estrutura cristalina), os microambientes ao redor dos íons Eu^{3+} são ligeiramente não-homogêneos para os casos intermediários, dando origem a dois sítios distintos D_{2d} disponíveis para os cátions nos sólidos $Y(P_{1-x}V_x)O_4:Eu^{3+}$.

Outra observação importante é que, mesmo sob excitação na BTC (o que envolve a absorção $O^{2-} \rightarrow V^{5+}$ por transferência de elétron), não há luminescência azul significativa por parte dos ânions VO_4^{3-} em temperatura ambiente quando a concentração de vanádio é superior a 10%. Isso atesta para um processo eficiente de transferência de energia entre tais grupos e os íons Eu^{3+} . A 300 K, apenas nas amostras menos concentradas (1% e 5% V) uma emissão azul do vanadato é observada, uma vez que, nesses casos, a energia absorvida dificilmente pode migrar entre os grupos VO_4^{3-} (fato que levaria à supressão de sua luminescência por concentração). Devido à eliminação de efeitos vibracionais, a 77 K as emissões dos grupos vanadato se tornam consideráveis em todos os casos (Apêndice). A ocorrência ou não da luminescência azul do vanadato em temperatura ambiente é consideravelmente importante com relação à pureza de emissão de cor vermelha dos sólidos, que se torna menor com as emissões largas dos grupos VO_4^{3-} . As coordenadas de cromaticidade (CIE 1931) foram calculadas^[85] a partir dos espectros de emissão em temperatura ambiente e estão apresentadas na Tabela 8 e na Figura 27.

Tabela 8. Coordenadas de cromaticidade^[85] dos fosfovanadatos com diferentes concentrações de vanádio(V)

	Coordenadas de cromaticidade (CIE 1931)	
	x	y
$Y(P_{1-x}V_x)O_4:Eu^{3+}$, x=		
0	0,662	0,336
0,01	0,428	0,272
0,05	0,486	0,281
0,10	0,553	0,302
0,20	0,629	0,313
0,50	0,645	0,316
1,00	0,667	0,317

Figura 27. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 mostrando a dependência da cor de emissão com relação à concentração de vanádio(V) nos sólidos sintetizados.

Na amostra de $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ uma cor vermelha altamente pura é obtida ($x=0,662$, $y=0,336$), apesar da intensidade relativamente alta das emissões alaranjadas do tipo $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Nesse caso, a ausência de bandas de emissão abaixo de 570 nm e a alta intensidade relativa das emissões $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (na região do vermelho profundo) resultam em uma elevada pureza de cor vermelha para esse fosfato. Nos fosfovanadatos, o aumento na concentração de vanádio(V) leva à redução das emissões azuis e a uma progressiva intensificação das emissões vermelhas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com relação às $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ alaranjadas, como ilustra a Tabela 9 (razão I_{01}/I_{02}). Como consequência, a pureza de emissão de cor vermelha dos sólidos obtidos é continuamente alterada de uma cor “magenta” na amostra $\text{Y}(\text{P}_{0,99}\text{V}_{0,01})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($x=0,428$, $y=0,272$) a um vermelho muito puro na amostra $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($x=0,667$, $y=0,317$), através da adição de diferentes concentrações de vanádio(V).

Tabela 9. Tempos de vida de luminescência, taxas de decaimento radiativo e não-radiativo, eficiências quânticas (estado $^5D_0$), razão de intensidades entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt dos fosfovanadatos dopados com Eu^{3+}

	τ (ms)	A_{RAD} (s ⁻¹)	A_{NRAD} (s ⁻¹)	η (%)	I_{02}/I_{01}	Ω_2 (x10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4 (x10 ⁻²⁰ cm ²)
Y(P_{1-x}V_x)O₄:Eu³⁺,							
x=							
0	2,8	259	99	72	0,9	1,6	2,2
0,01	2,7	334	36	90	1,8	3,0	1,9
0,05	2,2	384	70	85	2,4	4,0	1,7
0,10	1,9	440	87	84	3,0	5,1	1,9
0,20	1,4	662	62	91	5,1	8,5	2,4
0,50	1,2	669	165	80	5,3	9,0	2,2
1,00	1,0	943	98	91	8,4	13,7	2,4

(^a Os tempos de vida possuem um erro de 5%; os demais parâmetros calculados possuem um erro de 10%).

A Tabela 9 apresenta, ainda, os outros parâmetros espectroscópicos obtidos para as amostras dopadas com Eu^{3+} , que são também ilustrados na Figura 28. Os tempos de vida de estado excitado (nível $^5D_0$, monitorado na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) foram obtidos aproximando-se os decaimentos experimentais por curvas monoexponenciais. As taxas de decaimento radiativo e não-radiativo, bem como as eficiências quânticas do estado excitado $^5D_0$, foram calculadas a partir dos espectros de emissão e dos tempos de vida tomando-se a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (permitida por dipolo magnético) como referência, como descrito nas Equações 8 e 15-17. Finalmente, os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_λ) foram calculados aplicando-se a Equação 18.

Figura 28. Representação da variação (a) dos tempos de vida de estado excitado, (b) da razão I_{02}/I_{01} , (c) das taxas de decaimento radiativo e não-radiativo e (d) dos parâmetros $\Omega_{(\lambda)}$ em função da concentração de vanádio(V) nos luminóforos $Y(P,V)O_4:Eu^{3+}$ (“□” e “○” representam os valores para $[VO_4^{3-}]=0$).

A primeira consideração com relação aos resultados apresentados na Tabela 9 é o grande aumento na razão I_{02}/I_{01} com a adição de maiores quantidades de vanádio(V). Diversos autores na literatura buscam interpretar essa razão como sendo uma indicação do caráter centrossimétrico dos sítios de simetria ocupados, uma vez que a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é virtualmente constante (permitida por dipolo magnético), enquanto a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é hipersensível à presença de um centro de inversão (apresentando baixas intensidades em tais casos).^[15,33,34,36,50] Isso é, de fato, correto, contudo deve-se ter em mente que não apenas a simetria ao redor do metal afetará essa razão. Os presentes resultados são um exemplo elucidativo de que não só a simetria rege

o valor da razão I_{02}/I_{01} , já que todos os sólidos possuem estrutura tetragonal e, portanto, sítios D_{2d} são ocupados em todos os casos. Se a razão I_{02}/I_{01} fosse dependente apenas do caráter centrossimétrico, ela seria maior quando a razão P/V estivesse próxima da unidade (o que corresponderia aos ambientes químicos menos homogêneos) e baixa em ambas as composições puras; isso não é observado. Assim, os resultados mostram claramente que a razão I_{02}/I_{01} também é intrinsecamente relacionada à natureza química dos sítios ocupados, sendo afetada pela polarizabilidade e pela covalência das ligações metal-ligante. Nesse sentido, uma comparação da entre diferentes razões I_{02}/I_{01} levando-se em conta apenas a simetria é somente válida quando ligantes com propriedades muito similares estão ao redor dos íons Eu^{3+} , o que não é o presente caso.

O comportamento dos tempos de vida de luminescência e das taxas de decaimento radiativo e não-radiativo com relação à composição dos sólidos também aponta para ambientes químicos mais polarizáveis ao redor dos íons Eu^{3+} com maiores concentrações de vanádio(V). Como ilustrado nas Figuras 28(a) e 29, os tempos de vida do estado $^5\text{D}_0$ diminuem de maneira aproximadamente linear em função do logaritmo da concentração molar de vanádio(V), sendo reduzidos de 2,8 ms na amostra $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ a 1,0 ms na amostra $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Isso indica um aumento absoluto na taxa total de decaimento desse estado excitado do Eu^{3+} com a introdução dos grupos VO_4^{3-} na matriz de YVO_4 .

Figura 29. Curvas de tempo de vida de estado excitado (nível $^5D_0$, monitorado na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) dos luminóforos $Y(P_{1-x}V_x)O_4:Eu^{3+}$ com diferentes concentrações de vanádio(V).

Por outro lado, as eficiências quânticas do estado $^5D_0$ (Tabela 9) são praticamente independentes da concentração de vanádio(V), dentro do erro experimental, apresentando valores ao redor de $87 \pm 7\%$. Assim, conclui-se que a redução do tempo de vida de estado excitado não é uma consequência de um aumento relativo nos mecanismos de decaimento não-radiativo (como desativação multifônon ou interações com defeitos estruturais). A Figura 28(c) mostra que o valor de A_{RAD} aumenta exponencialmente com o logaritmo da concentração de vanádio(V), ao passo que o valor de A_{NRAD} aumenta linearmente e com baixo valor de inclinação da reta (sendo, portanto, praticamente constante).

Nesse sentido, o aumento na taxa total de decaimento sem a redução da eficiência quântica pode ser interpretado como um efeito de uma maior relaxação das regras de seleção na presença de maiores quantidades de vanádio(V). Isso pode ser

explicado considerando-se o mecanismo de acoplamento dinâmico para transições $4f-4f$ (Figura 13). Como a intensidade do campo local produzido é diretamente proporcional à polarizabilidade do ambiente químico ocupado, sítios mais polarizáveis resultam em maiores contribuições do mecanismo de acoplamento dinâmico. No presente caso, a introdução de maiores quantidades de grupos vanadato na matriz de fosfato de ítrio resulta em um aumento da polarizabilidade ao redor dos íons Eu^{3+} ; isso se reflete em uma maior contribuição do acoplamento dinâmico, relaxando as regras de seleção para as transições envolvidas e aumentando a taxa total de decaimento.

As conclusões propostas estão de acordo com os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt calculados (Ω_λ). O parâmetro Ω_2 é relacionado ao grau de covalência e polarizabilidade do ambiente químico atuante sobre os íons Eu^{3+} ; maiores valores indicam ambientes mais covalentes e polarizáveis.^[52,86-88] Nos sólidos preparados, há um aumento exponencial dos valores de Ω_2 em função do logaritmo da concentração de vanádio(V) (Figura 28(d)), confirmando uma maior covalência e polarizabilidade para maiores quantidades de VO_4^{3-} . Para as maiores quantidades de vanádio(V), por exemplo, os valores de Ω_2 são tão altos como alguns encontrados para β -dicetonatos de Eu^{3+} .^[87-88] Isso é devido ao fato de que os grupos PO_4^{3-} são mais duros, de acordo com a classificação de Pearson, que os grupos VO_4^{3-} (devido à maior estabilidade das ligações P-O), sendo que maiores concentrações de vanádio(V) resultam em ambientes químicos mais polarizáveis e em ligações TR-O mais covalentes.

Por outro lado, os parâmetros Ω_4 obtidos são menores que os Ω_2 , apresentando valores próximos em todos os casos. Alguns autores tentam relacionar o valor do parâmetro Ω_4 com a rigidez do ambiente químico ocupado, o que parece ser correto para diversos compostos de coordenação de Eu^{3+} .^[87-89] No presente caso, a ocorrência

de sólidos cristalinos e a similaridade estrutural entre todos os sólidos indicam uma rigidez muito próxima em todos os casos; isso se reflete em valores de Ω_4 próximos, que são praticamente os mesmos dentro do erro experimental (Figura 28(d)).

2.4. Conclusões parciais

Em suma, o método dos precursores poliméricos foi aplicado com sucesso para a obtenção de luminóforos vermelhos nanoestruturados a base de fosfovanadatos com diferentes concentrações de VO_4^{3-} . Apesar das alterações esperadas nos parâmetros estruturais pela introdução de grupos vanadato (como o aumento das dimensões das celas unitárias), todos os sólidos têm a mesma estrutura tetragonal, sendo que os componentes YPO_4 e YVO_4 formaram soluções sólidas em todos os casos. Além disso, as características luminescentes dos sólidos obtidos, tais como cor de emissão, razão entre emissões vermelhas e alaranjadas, tempo de vida de estado excitado e máximo de excitação puderam ser controladas através da concentração de vanádio(V) na matriz de fosfato de ítrio. Isso é muito importante com relação às possíveis aplicações desses luminóforos em dispositivos de visualização e iluminação, de modo a adaptar suas propriedades luminescentes às características necessárias em cada caso. Além disso, as observações espectroscópicas puderam ser intrinsecamente correlacionadas às características químicas em cada caso, concluindo-se que a introdução de maiores quantidades de íons vanadato na matriz de YPO_4 leva a ambientes químicos mais polarizáveis ao redor do Eu^{3+} e a ligações TR-O mais covalentes; isto é, a adição de grupos VO_4^{3-} torna os elétrons dos ligantes O^{2-} mais disponíveis para as ligações TR-O, o que se reflete em uma alteração significativa das propriedades espectroscópicas observáveis.

Capítulo 3: Microemulsões reversas

“C’est ce que nous pensons déjà connaître qui nous empêche souvent d’apprendre.”

Claude Bernard

3.1. Introdução

3.1.1. Surfactantes e agregados moleculares em solução

Surfactantes são frequentemente utilizados em processos de obtenção de nanomateriais com o intuito de estabilizarem as partículas ou de confinarem a solução precursora em pequenos volumes discretos. A palavra ‘surfactante’ é uma condensação de ‘*surface active agent*’; essa denominação é devida à tendência dessas substâncias em se adsorverem a superfícies e interfaces como forma de diminuir a energia livre nos limites de diferentes fases. As propriedades dos surfactantes têm origem em sua anfifilicidade (presença de pelo menos duas partes distintas na molécula, uma solúvel num fluido específico e outra virtualmente insolúvel nesse mesmo ambiente). Tomando-se a água como solvente, chama-se de parte hidrofílica a porção que apresenta interações favoráveis com água (a “cabeça” polar), e de parte hidrofóbica sua porção de baixa afinidade com o meio aquoso (a “cauda” apolar). Os surfactantes podem ter natureza catiônica, aniônica, *zwitteriônica* ou neutra. Uma característica marcante dos surfactantes em solução é a sua agregação para a formação de micelas. O processo de micelização é um mecanismo alternativo de adsorção a interfaces pela remoção dos grupos hidrofóbicos do contato com a água (e consequente diminuição de energia livre). A organização dos surfactantes em micelas, dependendo de sua natureza, estrutura e

concentração, leva a diferentes estruturas em solução (Figura 30). A formação de micelas ocorre quando um valor limite de concentração do surfactante é atingido (concentração micelar crítica); esse valor de concentração é praticamente independente da temperatura, mas é fortemente influenciado pela força iônica do meio.^[90]

Figura 30. Esquematização de algumas das organizações que os surfactantes podem assumir em solução: (a) monômero de surfactante, (b) monocamada, (c) micela esférica, (d) micela cilíndrica, (e) bicamada, (f) vesícula (lipossomo) e (g) micela reversa.

Algumas dessas estruturas geradas em solução permitem a construção de nanorreatores para reações de precipitação: a solução precursora é confinada a um volume muito pequeno, de modo que o crescimento da partícula e a aglomeração do precipitado sejam limitados pelas estruturas micelares.

3.1.2. Microemulsões reversas e nanorreatores

O conceito de microemulsão deriva dos experimentos de Hoar e Schulman em 1943, quando da obtenção de uma fase límpida após a titulação, com n-hexanol, de uma emulsão turva de água, hidrocarbonetos e CTAB.^[76,90] Já o termo “microemulsão” foi criado em 1959, fazendo alusão ao tamanho reduzido das gotas que compunham o sistema. Esse termo foi constantemente retificado até 1981, quando Danielsson e Lindman definiram uma microemulsão como sendo “um sistema contendo água, óleo e tensoativo(s), que consiste em uma dispersão líquida opticamente isotrópica e termodinamicamente estável”.^[91] Contudo, tal definição leva, em princípio, ao entendimento de que as microemulsões podem ser descritas como as soluções convencionais, o que não é correto uma vez que a orientação das moléculas de tensoativo não é aleatória. Assim, modernamente, uma microemulsão deve ser tratada como uma mistura termodinamicamente estável e macroscopicamente homogênea de água, óleo e tensoativo(s) que, em nível microscópico, consiste em domínios individuais de água e óleo separados por uma monocamada de tensoativo(s). Note-se que os termos água e óleo referem-se, na verdade, a quaisquer líquidos de polaridades substancialmente diferentes que sejam, portanto, imiscíveis em condições normais.

As propriedades das microemulsões tornam-se mais claras ao se traçarem paralelos com as emulsões. Ao contrário do que inicialmente se pode pensar, por exemplo, a diferença mais marcante entre os dois tipos de sistema não é o tamanho das gotas, mas sim a estabilidade termodinâmica das microemulsões. Tal como as soluções comuns, as microemulsões são sistemas que tendem a se formar espontaneamente ($\Delta G < 0$), mantendo suas propriedades inalteradas após a sua formação. Já as (macro)emulsões são sistemas intrinsecamente instáveis (ou cuja estabilidade é mantida

cineticamente), sendo que suas gotas eventualmente sofrerão coalescência e suas fases se segregarão. Enquanto as emulsões apresentam gotas relativamente grandes (de 1 a 10 μm , capazes de espalhar eficientemente a luz visível – daí seu aspecto turvo), os agregados nas microemulsões são cerca de mil vezes menores ($\sim 10\text{ nm}$ – que dão aspecto homogêneo ao sistema). Deve-se mencionar, ainda, que o termo “nanoemulsão” não se refere a esse tipo de sistema, sendo tradicionalmente empregado para descrever emulsões (termodinamicamente instáveis) com tamanhos de gota menores que 100 nm.^[92] Além disso, emulsões convencionais são sistemas relativamente estáticos, enquanto as microemulsões são sistemas altamente dinâmicos (com frequentes trocas de moléculas entre as diferentes fases e agregados). Por possuírem superfícies internas altamente elevadas e por apresentarem filmes interfaciais óleo/água com curvaturas muito altas em comparação com as emulsões convencionais, as microemulsões requerem quantidades de surfactantes consideravelmente maiores.

A termodinâmica de formação das microemulsões pode ser explicada levando-se em conta sua estabilidade, de modo que a energia livre de dispersão de uma fase em outra deve ser negativa ($\Delta G_{disp} < 0$). A energia livre de dispersão pode ser expressa como sendo um balanço entre a energia livre necessária para a formação das microestruturas componentes e a contribuição entrópica envolvida no processo.^[93]

$$\Delta G_{disp} = \Delta G_I + \Delta G_E - T\Delta S_{disp}. \quad (22)$$

O termo ΔG_I corresponde à energia livre associada ao aumento da área superficial com a formação da microemulsão, portanto:

$$\Delta G_I \propto \gamma_{OA} \Delta A, \quad (23)$$

em que γ_{OA} é a tensão interfacial entre a fase aquosa e a fase óleo e ΔA é a variação de área com a formação das gotas dispersas. Como $\Delta A \gg 0$, o termo ΔG_I não favorecerá a

formação da microemulsão a menos que γ_{OA} assumam valores ultrabaixos (tipicamente na faixa de 10^{-4} a 10^{-2} mN m⁻¹). A diminuição da tensão interfacial é proporcionada pela presença de um surfactante e, muitas vezes, de um cossurfactante (um álcool de cadeia média). O papel do cossurfactante é diminuir as repulsões eletrostáticas e/ou estéricas entre as cabeças dos surfactantes, aumentando, assim, a estabilidade dos agregados. O tipo da cadeia do surfactante também é determinante para as propriedades da microemulsão, uma vez que a curvatura da gota é da mesma ordem do tamanho das cadeias carbônicas. Dessa forma, não apenas o balanço hidrófilo-lipófilo (BHL) é importante, mas também a geometria da molécula anfifílica e seu parâmetro de empacotamento são fundamentais para o design de tais sistemas (Figura 31).^[90,93] Cadeias lineares são mais adequadas à formação de microemulsões óleo-em-água; cadeias altamente ramificadas favorecem a formação de sistemas água-em-óleo; cadeias de ramificação intermediária são propícias à formação de microemulsões bicontínuas.

Figura 31. Influência da cadeia carbônica do surfactante na estrutura da microemulsão: (a) álcool etoxilado para microemulsões óleo/água; (b) éter-sulfato de cadeia ramificada para microemulsões bicontínuas; (c) sulfonato de cadeia dupla para microemulsões água/óleo.

O termo ΔG_E da equação (22) é associado às interações eletrostáticas e/ou estéricas envolvidas na formação da microemulsão, estando relacionado à curvatura do filme interfacial e à razão surfactante/cossurfactante. Sua contribuição à energia livre de dispersão está relacionada à repulsão entre as gotas dispersas no sistema, de modo que:

$$\Delta G_E \propto \int \Psi d\sigma, \quad (24)$$

em que a integral representa o trabalho necessário para a aproximação de duas gotas de mesma carga nos volumes disponíveis para as fases macroscópicas contra o potencial elétrico de repulsão. Esse termo também é positivo, uma vez que é necessário trabalho

externo para confinar um grande número de partículas de carga similar em um volume finito.

Dessa forma, a formação da microemulsão somente será favorável se o termo entrópico compensar a soma dos efeitos de aumento de área e de repulsão representados pelas equações (2) e (3). O termo entrópico é dado por

$$T\Delta S \propto k_B T \ln\left(\frac{\varphi}{\varphi_{\max}}\right), \quad (25)$$

em que φ e $\varphi_{\max}$ correspondem à fração de volume ocupada pelas gotas no sistema e a fração volume que a fase dispersa ocuparia considerando-se o máximo empacotamento possível para esferas rígidas (arranjo cúbico de faces centradas ou hexagonal densamente empacotado). Como o volume excluído pelo movimento térmico e pelas repulsões não é desprezível, tem-se que $\varphi > \varphi_{\max}$ em qualquer situação, de modo que o termo entrópico é sempre positivo. Assim, a microemulsão se manterá termodinamicamente estável quando $\Delta G_I + \Delta G_E < T\Delta S$.

Dentre a vasta gama de aplicações das microemulsões, que vão desde sistemas de *drug-delivery* à recuperação terciária de petróleo,^[90,93,94] uma de suas mais elegantes utilizações consiste em seu emprego como meios micro-heterogêneos para a realização de diversas reações químicas.^[95-97] Nesses casos, são frequentemente utilizadas microemulsões reversas (ou “inversas”), em cujo núcleo aquoso acontecem as reações de precipitação, sendo que o sólido tem seu tamanho e forma modulados pelas propriedades estruturais dos agregados micelares, no que se pode chamar de “química de zeptolitros”. Tais microemulsões reversas podem ser caracterizadas pela razão molar entre água e surfactante, ω :

$$\omega_0 = \frac{[H_2O]}{[S]} = \frac{n_A}{n_S}, \quad (26)$$

Esta razão pode ser relacionada ao raio da micela reversa, considerando-se que o volume micelar V_M é dado pela soma dos volumes ocupados pela água e pelo surfactante:

$$V_M = \frac{4\pi R_M^3}{3} = n_S V_S + n_A V_A, \quad (27)$$

em que n_S e n_A são o número de mols de surfactante e água por micela e V_S e V_A seus volumes molares. Assumindo que a área superficial da micela A_M é definida apenas pelo surfactante, temos que:

$$A_M = 4\pi R_M^2 = n_S A_S, \quad (28)$$

Combinando-se as equações (26), (27) e (28), obtém-se uma expressão para o raio micelar:

$$R_M = \frac{3V_S}{A_S} + \frac{3V_A \omega_0}{A_S}, \quad (29)$$

que relaciona diretamente o tamanho da micela reversa à razão água/surfactante utilizada para a composição da microemulsão (sendo os demais parâmetros constantes características do surfactante). Embora tal relação seja bastante objetiva, sua aplicação em sistemas reais é consideravelmente complexa, uma vez que as microemulsões se formam somente em faixas relativamente estreitas de composição, além de frequentemente ocorrer a presença de um quarto ou quinto componente na mistura (cossurfactantes). Além disso, fatores como força iônica e temperatura também influenciam o equilíbrio de fases. Dessa forma, a relação entre o raio micelar e a razão água/surfactante é geralmente determinada de forma empírica, de onde se derivam os parâmetros do surfactante para cada sistema.

A dinâmica das reações em microemulsões reversas envolve o movimento browniano a que estão sujeitos os agregados, que resulta em frequentes colisões entre as micelas.^[76] Em parte dessas colisões, há a formação de dímeros micelares de vida curta através da remoção de algumas moléculas de surfactante para o interior da fase óleo. Nessas ocasiões, ocorre a troca dos conteúdos aquosos das duas micelas durante os ~100 ns de vida do dímero, levando a uma distribuição homogênea de todos os componentes após sua descoalescência (Figura 32).

Figura 32. Representação esquemática da colisão entre micelas reversas contendo diferentes conteúdos, com a formação de dímeros de vida curta nos quais ocorre a mistura das fases aquosas.

Assim, ao se realizarem reações nos nanorreatores aquosos, garante-se não só o controle do tamanho dos agregados através da variação de ω_0 , como também a distribuição eficiente dos conteúdos devido ao movimento browniano, além de uma alta homogeneidade das nanopartículas formadas. Entretanto, tais situações envolvem complexidade adicional, uma vez que as constantes de equilíbrio e as velocidades de reação podem ser alteradas em até uma ordem de grandeza em relação aos sistemas não nanoestruturados. Além disso, os íons presentes na solução afetam não só a estabilidade

da micela reversa (efeitos de solvatação e interação com a cabeça polar do surfactante), como também o equilíbrio de fases. A escolha do surfactante também deve ser cuidadosa, levando-se em conta não apenas seu efeito na formação da microemulsão, como também sua possível interferência nos produtos formados.

Nanorreatores baseados em microemulsões são eficientemente utilizados para a síntese de materiais inorgânicos de composição diversa através de vários tipos de reação. Como exemplo, mencionam-se reações de oxidorredução para o preparo de nanopartículas metálicas, síntese de óxidos metálicos por coprecipitação ou processo sol-gel, partículas *core@shell*, entre outros.^[76,90,94-97] Na maioria dos casos, os surfactantes utilizados são o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB, catiônico) e o bis(2-etil-hexil)sulfossuccinato de sódio (NaAOT, aniônico).

Buscando o desenvolvimento de uma metodologia que permitisse o controle da morfologia de fosfatos de TR, a presente etapa do trabalho foi dedicada à obtenção de nanomateriais através de sínteses em microemulsões reversas.^[70] Assim, prepararam-se sólidos do tipo $\text{TRPO}_4:\text{Ln}^{3+}$ (TR=Y, (Y,Gd), La e Yb, e Ln=Eu,Tm,Er), visando à correlação entre as características estruturais e morfológicas com as propriedades espectroscópicas dos luminóforos.

3.2. Procedimento experimental

3.2.1 Preparo e caracterização das microemulsões

Buscou-se, primeiramente, a determinação das quantidades apropriadas dos componentes das microemulsões para a posterior realização das sínteses. Como, nesses casos, necessita-se de altas quantidades de surfactante em relação à fase aquosa, além de volumes de fase óleo expressivamente maiores que o de água, utilizaram-se soluções

precursoras de TR^{3+} com concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Utilizou-se n-heptano como fase apolar e CTAB/BuOH como par surfactante/cossurfactante.

Como a construção de diagramas de fases para os sistemas utilizados seria consideravelmente complexa, uma vez que as misturas teriam, no mínimo, cinco componentes, optou-se por manterem-se fixas algumas razões molares, além de se realizarem os testes em temperatura constante (25°C). Determinaram-se, assim, as concentrações mínimas de surfactante necessárias para a formação das microemulsões. Para isso, preparou-se uma mistura de CTAB e BuOH, de modo que a razão surfactante/cossurfactante foi mantida em $\sim 70\%$ em massa (0,58 g de CTAB por mililitro de BuOH). Misturas de 0,5 mL de água (contendo dissolvidos 0,25 mmol do precursor de fosfato – NaH_2PO_4) e 5 mL de n-heptano foram tituladas com a mistura CTAB/n-butanol sob agitação intensa até a observação de uma única fase. Constatou-se que volumes ao redor de 0,5 mL foram suficientes para a formação das microemulsões. Para se determinarem as composições finais das microemulsões, a densidade da mistura CTAB/BuOH foi medida (massa correspondente a 2,00 mL, medidos em balão volumétrico); a densidade determinada foi de $0,89 \text{ g mL}^{-1}$. De tal densidade, conclui-se que as concentrações de CTAB e n-butanol na mistura surfactante/cossurfactante $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $7,0 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Dessa forma, as quantidades necessárias de CTAB e BuOH para a microemulsificação de 0,5 mL de $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em 5,0 mL de n-heptano foram, respectivamente, 0,561 mmol (0,2042 g) e 3,84 mmol (0,35 mL).

De posse das quantidades mínimas de surfactante necessárias para a obtenção de sistemas monofásicos, as microemulsões foram formuladas de modo a se obterem diferentes razões água/CTAB (ω_0). Estudaram-se os sistemas contendo NaH_2PO_4 como

precursores, com razões ω_0 variando de 15 a 50, sendo que as quantidades de CTAB e n-butanol utilizadas em cada caso, bem como as leituras de condutividade das microemulsões, são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Quantidades de CTAB e n-butanol utilizadas para a obtenção de microemulsões contendo NaH_2PO_4 (0,5 mL H_2O /5 mL C_7H_{16}) com diferentes valores de ω_0 , com seus respectivos valores de condutividade

ω_0	Quantidade de CTAB (mmol)	Volume de n-butanol (mL)	Condutividade (mS cm^{-1})
$\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{aq})$ (0,5 mol L^{-1})			
15	1,852 (0,6750 g)	1,16	0,730
30	0,9260 (0,3375 g)	0,44	0,069
40	0,6945 (0,2531 g)	0,58	0,911
50	0,5556 (0,2022 g)	0,35	4,73

Observa-se que, embora não varie de forma monotônica, a condutividade das microemulsões assume valores menores nos casos em que há maiores concentrações de surfactante. Tomando-se a condutividade da fase dispersante (heptano) como próxima de zero, sabe-se que a condutividade das microemulsões é dependente da mobilidade e da continuidade (isto é, do grau de percolação ou da natureza bicontínua) dos poços aquosos. Além disso, o aumento da mobilidade dos agregados devido à diminuição de seu raio hidrodinâmico não compensa a diminuição da comunicação entre os poços aquosos. Assim, no caso dos baixos valores de ω_0 , embora haja maior quantidade de íons (consequência da maior quantidade de surfactante utilizada), a condutividade torna-se menor devido à formação de um maior número de agregados discretos com baixa interação entre si. Conclui-se, portanto, que a utilização de baixas razões ω_0 leva a uma menor continuidade da fase aquosa, que é mais eficientemente confinada em volumes discretos. A situação em que a variação de ω_0 resulta em aumento (e não diminuição) da

condutividade (de $\omega_0=30$ para $\omega_0=15$) está possivelmente associada a uma ligeira alteração na estrutura dos agregados micelares, que passam a apresentar a fase aquosa mais isolada. A determinação de tais estruturas dispersas é consideravelmente complexa, envolvendo, por exemplo, experimentos de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) ou, preferencialmente, espalhamento de nêutrons.^[90,93]

Para comparações adicionais e correlações posteriores com os produtos obtidos, realizaram-se, também, medidas de espalhamento dinâmico de luz, utilizando-se a viscosidade e o índice de refração do heptano puro (0,386 cP, 1,388, respectivamente) para o cálculo dos diâmetros hidrodinâmicos e dos valores de polidispersidade. A Figura 33 mostra as curvas de distribuição de tamanhos de partículas das microemulsões preparadas, e a Tabela 11 mostra os respectivos índices de polidispersidade e o diâmetro hidrodinâmico médio determinados em cada caso.

Tabela 11. Diâmetros hidrodinâmicos médios e índices de polidispersidade das microemulsões preparadas, determinados através de espalhamento dinâmico de luz

$\omega_0 =$	Diâmetro hidrodinâmico (nm)	Índice de polidispersidade
NaH ₂ PO ₄		
15	7,46	0,085
30	15,2	0,144
40	36,5	0,246
50	39,6	0,061

Figura 33. Curvas de espalhamento dinâmico de luz obtidas para as microemulsões contendo NaH_2PO_4 com diferentes valores de ω_0 : (a) distribuição por intensidade de espalhamento, (b) distribuição em volumes, e (c) distribuição numérica. (d) Curva representando o diâmetro hidrodinâmico médio em função da razão água/surfactante.

Tal como esperado, o aumento da razão ω_0 resulta em um aumento dos diâmetros hidrodinâmicos das micelas reversas nas microemulsões preparadas. Note-se que o diâmetro do núcleo aquoso em que acontecem as reações tende a ser menor que os valores determinados, tanto por se tratarem de medidas hidrodinâmicas (calculadas a partir de coeficientes de difusão), quanto pelo fato de que parte do diâmetro da micela reversa é devido às cadeias do surfactante. O diâmetro hidrodinâmico varia de forma aproximadamente sigmoïdal com a razão água/CTAB. Os valores de polidispersidade, também são expressivamente baixos, o que demonstra que tais sistemas são bastante

adequados para a produção de sólidos com uma estreita faixa de distribuição de tamanhos.

Observou-se, ainda, que é possível prepararem-se microemulsões com as soluções $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$ em uma extensa faixa de razões ω_0 (10-70) com o sistema água/CTAB/n-butanol/heptano, utilizando-se a mesma razão água/heptano. Assim, em todos os casos anteriores é possível partir-se de duas microemulsões com o mesmo ω_0 , contendo todos os precursores dissolvidos, e mantendo-se, após a mistura, a mesma razão ω_0 inicial.

3.2.2 Síntese dos sólidos $\text{TRPO}_4\text{:Ln}^{3+}$

Para síntese dos materiais, seguiram-se os seguintes passos. Inicialmente, volumes apropriados das soluções estoque de nitratos de TR^{3+} (com valores de pH previamente ajustados a ~4), foram devidamente misturados de modo a se obterem soluções precursoras com as seguintes composições ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em TR^{3+}): ($\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}$), ($\text{Y}_{0,64}\text{Gd}_{0,35}\text{Eu}_{0,01}$), ($\text{La}_{0,55}\text{Ce}_{0,30}\text{Tb}_{0,15}$), ($\text{La}_{0,99}\text{Tm}_{0,01}$), ($\text{Y}_{0,99}\text{Tm}_{0,01}$) e ($\text{Yb}_{0,95}\text{Er}_{0,05}$). Em alguns casos, particularmente em sínteses do luminóforo $\text{LaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$, adicionou-se ácido cítrico às soluções precursoras de nitratos de TR^{3+} (de modo que sua concentração final também fosse $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, i.e. $\text{TR}^{3+}/\text{H}_3\text{cit}=1/1$) com o intuito de se avaliar a influência da presença de um agente complexante na morfologia dos sólidos. Em todas as sínteses, o fonte de íons ortofosfato foi o $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Primeiramente, as duas microemulsões água-em-óleo são preparadas. A fase orgânica utilizada foi n-heptano, mantendo-se fixa a razão água/óleo em 1/10 em todas as preparações. Brometo de hexadeciltrimetilamônio e n-butanol foram usados, respectivamente, como surfactante e cossurfactante (em uma razão CTAB/BuOH de

70% em massa). As microemulsões, límpidas e monofásicas em todos os casos, foram preparadas dispersando-se volumes apropriados de soluções aquosas de $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$ ou de NaH_2PO_4 ($0,55 \text{ mol L}^{-1}$) em n-heptano (de modo que um excesso de 10% de íons PO_4^{3-} em relação aos íons TR^{3+} fosse obtido). Diferentes razões molares água/CTAB ($\omega_0 = 15, 30, 40$ ou 50) foram utilizadas. As microemulsões foram envelhecidas por 24 h antes de qualquer medida ou antes de serem utilizadas. As reações foram iniciadas pela adição gota a gota das microemulsões contendo TR^{3+} às microemulsões contendo NaH_2PO_4 (ambas com a mesma razão ω_0) sob intensa agitação em balão de fundo redondo, sendo que o sistema é aquecido em banho de óleo e mantido em refluxo 24 h.

Por fim, os produtos são separados da microemulsão monofásica resultante através de centrifugação (14000 rpm, 2 min). Os sólidos são lavados com água até que o sobrenadante dê resultado negativo para íons brometo (detectado com solução saturada de AgNO_3), posteriormente lavados com 50 mL adicionais de água e com 25 mL de etanol. Os sólidos são secos em dessecador a vácuo sobre sílica, obtendo-se rendimentos na faixa de 70-85%. Em todos os casos, obtêm-se sólidos hidratados que, para a eliminação de águas de hidratação, foram posteriormente tratados com ortoformato de trietila em etanol anidro (100 mg de sólido / 10 mL de EtOH / 5 mL de TEOF) por 4 h em refluxo. Após separação por centrifugação e lavagem com EtOH anidro, os sólidos foram tratados a 400°C em ar. Para comparações posteriores e principalmente para a realização das leituras de luminescência, os sólidos foram calcinados a 900°C em ar por 2h, resultando em conversões estruturais hexagonal-monoclínica ou hexagonal-tetragonal.

3.3. Resultados e discussão

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 34-40 mostram as micrografias de MEV das amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidas com diferentes razões ω_0 (15, 30, 40, 50). Os resultados mostram que o método proposto de fato é adequado ao controle morfológico na síntese de fosfatos de TR. Como mostram as imagens, os sólidos são compostos por agregados micrométricos alongados, formados por estruturas menores, que diferem entre si de acordo com a razão ω_0 utilizada.

Figura 34. Imagens de MEV dos sólidos sintetizados com diferentes razões água/surfactante: (a) $\omega_0=15$, (b) $\omega_0=30$, (c) $\omega_0=40$ e (d) $\omega_0=50$.

Para uma análise qualitativa complementar, adquiriram-se, ainda, os espectros e mapeamentos de EDS de duas amostras (Figuras 35 e 36) a fim de se comprovar a ausência de contaminantes, bem como para se avaliar a distribuição dos componentes nos sólidos. Os espectros atestam para a ausência de contaminantes (como íons brometo, além de outros metais), indicando que os processos de síntese e lavagem são eficientes e levam a sólidos consideravelmente puros. Os picos relativos à presença de silício, sódio e cálcio são decorrentes da utilização do suporte de vidro para a aquisição das análises. Além disso, os mapeamentos confirmam uma distribuição homogênea de átomos componentes da matriz, bem como dos íons ativadores, indicando que tanto o procedimento empregado quanto a baixa concentração de íons Eu^{3+} não permitem a segregação de fases de EuPO_4 nos sólidos.

Figura 35. (a) Espectro de EDS, (b) imagem de MEV e mapeamento elemental MEV-EDS do sólido hidratado $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtido na ausência de H_3cit com razão $\omega_0=15$.

Figura 36. (a) Espectro de EDS, (b) imagem de MEV e mapeamento elemental MEV-EDS do sólido hidratado $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtido na ausência de H_3cit com razão $\omega_0=30$.

Para uma melhor visualização das nanoestruturas que compõem os sólidos, imagens de MEV utilizando-se um microscópio eletrônico com feixe por emissão de campo (FEG) foram adquiridas (Figuras 37-39). Nessas imagens, observa-se que os microagregados são compostos por nanoestruturas alongadas de comprimento variável, que são dependentes da razão inicial ω_0 . Em altas concentrações de surfactante ($\omega_0=15-30$, Figuras 37(a) e (b)), nanobastões similares de 50-100 nm de comprimento foram obtidos. Os nanobastões ocorrem como agregados micrométricos de $\sim 1 \mu\text{m}$ de comprimento e 250-500 nm de espessura. Em situações de menor concentração de

surfactante ($\omega_0=40$, Figura 37(c)), uma organização molecular distinta nas microemulsões leva à formação de nanofios com ~ 30 nm de espessura com comprimentos consideravelmente grandes ($> 1 \mu\text{m}$). Isso reflete uma possível organização lamelar nesse sistema de microemulsão reversa, no qual os poços aquosos são confinados com um maior grau de continuidade, levando à formação de nanoestruturas alongadas de TRPO_4 . Por outro lado, os sólidos obtidos com $\omega_0=50$ (Figura 37(d)) apresentam um menor grau de agregação de partículas, sendo compostos por nanobastões bem definidos de 100-200 nm de comprimento.

Figura 37. Micrografias de MEV-FEG dos sólidos $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidos na ausência de H_3cit com diferentes razões iniciais água/surfactante: (a) $\omega_0 = 15$, (b) $\omega_0 = 30$, (c) $\omega_0 = 40$, e (d) $\omega_0 = 50$.

As nanoestruturas alongadas observadas sugerem que a taxa de nucleação inorgânica é maior do que a taxa de fusão/dissociação micelar, de modo que partículas aproximadamente cilíndricas são esperadas para cada colisão micelar. Assim, a posterior dinâmica de colisões entre as micelas reversas favoreceria um crescimento subsequente nas extremidades das partículas iniciais, o que resultaria na formação de estruturas alongadas, que posteriormente se agregam e são segregadas da microemulsão (Figura 38).^[98]

Figura 38. Esquematização simplificada do processo de crescimento das nanopartículas de TRPO₄ na síntese em microemulsões reversas proposta.

O fato de que a espessura das partículas é independente da razão ω_0 indica que a nucleação e a formação dos nanobastões iniciais são bastante similares em todos os casos; uma posterior diferenciação (afetada pela composição da microemulsão) ocorre nos processos subsequentes de crescimento das partículas. Com o intuito de avaliar a evolução da morfologia das partículas ao longo do processo de reação, alíquotas de ~1 mL das misturas reacionais foram coletadas em diferentes tempos. As imagens de MEV-FEG dos sólidos (obtidos em tempos de 0 – fim da mistura das microemulsões iniciais –, 4, 8 e 24 h de reação, de misturas com $\omega_0=40$ e $\omega_0=50$) após separação por centrifugação são mostradas na Figura 39. As micrografias ilustram a ausência de

influência da razão ω_0 na nucleação das partículas e na formação dos nanobastões, uma vez que, em $t=0$, partículas praticamente idênticas são observadas nos casos monitorados. Além disso, a ocorrência de crescimento das partículas ao longo das extremidades dos nanobastões também é evidenciada pelas micrografias.

Figura 39. Avaliação do efeito do tempo de reação no tamanho de partícula e na morfologia dos sólidos $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidos em sínteses com (a) $\omega_0=50$ (b) $\omega_0=40$ na ausência de H_3cit .

Com base no comportamento observado, é presumível que a adição de um agente quelante aos precursores aquosos deva diminuir a taxa de nucleação inorgânica, retardando o crescimento nas extremidades das nanopartículas. A Figura 40 mostra as micrografias de MEV-FEG dos sólidos obtidos utilizando-se soluções $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$ contendo $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_3cit . As imagens mostram que, como esperado, a ação complexante das espécies de ácido cítrico em solução permite a estabilização dos nanobastões evitando-se o crescimento subsequente. Além disso, as partículas nesse caso passam a apresentar um menor grau de agregação após as sínteses, o que também é efeito da ação do H_3cit . Novamente, a espessura das partículas permanece a mesma,

enquanto o comprimento dos nanobastões pode ser controlado pela razão inicial ω_0 ($\omega_0=15$, 30-50 nm; $\omega_0=30$, 70-90 nm; $\omega_0=40$, 100-150 nm; $\omega_0=50$, 70-90 nm).

Figura 40. Micrografias de MEV-FEG dos sólidos $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidos com a adição de H_3cit às microemulsões contendo $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$: (a) $\omega_0 = 15$, (b) $\omega_0 = 30$, (c) $\omega_0 = 40$, e (d) $\omega_0 = 50$.

3.3.2 Potencial ζ

A estabilidade das diferentes nanopartículas hidratadas de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ em suspensão foi determinada eletrocineticamente através das medidas de potencial ζ , que permite uma estimativa da repulsão eletrostática entre as partículas. A Figura 41 mostram as curvas de potencial ζ em diferentes valores de pH para as suspensões das nanopartículas obtidas em diferentes condições sintéticas.

Figura 41. Curvas de potencial- ζ em função do pH das nanopartículas hidratadas de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas (a) na ausência de ácido cítrico e (b) em presença de ácido cítrico.

A Figura 41 mostra que as partículas obtidas na ausência de H_3cit apresentam o mesmo comportamento em relação ao pH, mostrando uma estabilidade coloidal moderada em condições extremas de acidez ou basicidade ($30 < |\zeta| < 50$ mV). Além disso, uma pequena alteração no ponto isoelétrico (isto é, o pH no qual $\zeta=0$) é observada para as preparações com diferentes razões ω_0 ($\text{pH}_{\text{pi}} \omega_0=15 < \omega_0=30 < \omega_0=40 \approx \omega_0=50$), o que pode ser relacionado às diferenças morfológicas entre as amostras e, consequentemente, à área disponível para as cargas superficiais.

O mesmo comportamento é observado para os valores de pH_{pi} dos sólidos obtidos na presença de H_3cit , contudo o ponto isoelétrico médio passou a ocorrer em valores menores no último caso, com uma diferenciação mais clara entre o pH_{pi} das amostras. Isso é uma possível consequência da presença de espécies de H_3cit adsorvidas à superfície dos sólidos. Assim, por apresentarem as maiores áreas superficiais, as amostras com $\omega_0=15$ e 30 têm seu pH_{pi} mais diminuído em relação às demais, devido à presença de maiores quantidades de H_3cit superficial. Os valores absolutos do

potencial ζ são similares aos sólidos obtidos na ausência de H_3cit , relacionados, portanto, a sólidos com estabilidade moderada em suspensão.

3.3.3 Análise térmica

A avaliação dos resultados das análises de TGA-DTA mostrou que o comportamento térmico dos sólidos sintetizados é praticamente o mesmo, independentemente das razões iniciais ω_0 utilizadas. Como observado nas curvas de análise térmica (Figuras 42 e 43), a decomposição dos sólidos ocorre em duas etapas endotérmicas. A primeira ocorre na faixa de temperaturas entre 50 e 150 °C, sendo associada à perda de água fisicamente adsorvida e águas de hidratação de superfície. A segunda etapa, centrada em 200 °C, corresponde à perda de águas “zeolíticas” (isto é, que ocupam sítios cristalográficos definidos nos canais presentes na estrutura do rabdofano,^[29,99] bem como ao início da conversão da fase hexagonal à monoclinica. As curvas de DTA indicam que a perda de moléculas de água é seguida pela conversão estrutural endotérmica, que é completada entre 600 e 800 °C. Como indicado nas Tabelas 12 e 13, a composição dos sólidos pode ser estimada considerando-se essas duas etapas de perda de água. Os resultados indicam que todos os sólidos possuem o mesmo grau de hidratação estrutural (águas zeolíticas), uma vez que eles apresentam a mesma perda percentual na segunda etapa de decomposição, o que leva a uma composição aproximada $(La,Eu)PO_4 \cdot 0,6H_2O$.

Figura 42. Curvas de análise térmica (TGA, DTG e DTA) das amostras hidratadas de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidas na ausência de ácido cítrico com diferentes razões ω_0 . (DTA: Exo $\uparrow$).

A composição total, obtida levando-se em conta águas de superfície, é praticamente a mesma para as preparações com $\omega_0=15, 30$ e 50 obtidas na ausência de H_3cit ($(\text{La,Eu})\text{PO}_4 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$), o que está de acordo com suas propriedades morfológicas similares. Por outro lado, o sólido obtido com razão $\omega_0=40$ exibe um maior grau de águas fisicamente adsorvidas, com uma composição total $(\text{La,Eu})\text{PO}_4 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$; tal fato é possivelmente relacionado à ocorrência de nanofios ao invés de nanobastões.

Tabela 12. Massa inicial, perdas percentuais de massa, quantidade de água perdida na primeira e na segunda etapa e resultados composicionais obtidos dos dados de análise térmica dos sólidos $\text{LaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ sintetizados sem H_3cit

$\omega_0 =$	15	30	40	50
Massa inicial (m_0) (mg)	4,059	4,5702	6,5766	5,5308
1ª etapa (% m_0)	93,91	94,63	83,61	95,11
Resíduo final (% m_0)	90,50	90,49	80,02	90,64
$m_{\text{água}}$ (1ª etapa) (mg)	0,2494	0,2454	1,078	0,2705
$m_{\text{água}}$ (2ª etapa) (mg)	0,1397	0,1892	0,2361	0,2472
Hidratação estrutural ($x\text{H}_2\text{O}$, $x=$)	0,49	0,59	0,58	0,64
Hidratação total ($x\text{H}_2\text{O}$, $x=$)	1,36	1,37	3,25	1,34

(Assumiu-se uma composição final $\text{La}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{PO}_4$ nos resíduos para a efetuação dos cálculos)

Os sólidos sintetizados a partir das microemulsões contendo H_3cit apresentam um comportamento bastante similar aos anteriores, com as duas mesmas etapas de decomposição, além de uma etapa exotérmica adicional centrada a $\sim 300^\circ\text{C}$, que é relacionada à oxidação de espécies de ácido cítrico adsorvidas à superfície (Figura 43). Nesse caso, os resultados dos cálculos de composição levaram a valores similares de hidratação estrutural (ao redor de 0,6), além de um conteúdo similar de hidratação total em comparação às amostras anteriores (de aproximadamente 1,1-1,3).

Figura 43. Curvas de análise térmica (TGA, DTG e DTA) das amostras hidratadas de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidas na presença de H_3cit com diferentes razões ω_0 . (DTA: Exo $\uparrow$).

Constata-se, ainda, que a matéria orgânica adsorvida pode, nesses casos, chegar a corresponder a até ~3% da massa total do sólido, uma quantidade relativamente grande que pode levar ao comportamento já discutido (em relação à agregação das partículas e ao potencial ζ). No entanto, apesar de grandes, tais quantidades de H_3cit residual podem ser facilmente eliminadas com tratamentos térmicos brandos (~450 °C), de acordo com os termogramas obtidos. Em relação à matéria orgânica presente, observa-se também que sua quantidade é intimamente relacionada com o tamanho médio de partícula dos sólidos e, portanto, com sua área superficial. O sólido obtido com $\omega_0=15$ (de menor tamanho de partícula) apresenta a maior quantidade de matéria orgânica em virtude de sua alta área superficial; já os sólidos obtidos com $\omega_0=30$ e 50,

que possuem morfologias similares, apresentam valores de matéria orgânica menores e comparáveis entre si. Por fim, a menor das quantidades de H₃cit adsorvido é observada para o sólido de menor área superficial ($\omega_0=40$), que possui o maior tamanho de partícula.

Tabela 13. Massa inicial, perdas percentuais de massa, quantidade de água perdida na primeira e na segunda etapa, quantidade de matéria orgânica adsorvida, e resultados composicionais obtidos dos dados de análise térmica para os sólidos LaPO₄:Eu³⁺ sintetizados na presença de H₃cit

$\omega_0=$	15	30	40	50
Massa inicial (m_0) (mg)	11,6685	10,4670	8,29140	10,7216
1ª etapa (% m_0)	95,83	95,12	96,31	95,63
2 etapa (% m_0)	91,79	90,84	92,27	92,07
Resíduo final (% m_0)	89,02	89,23	91,21	90,47
$m_{\text{água}}$ (1ª etapa) (mg)	0,4866	0,5108	0,3059	0,4685
$m_{\text{água}}$ (2ª etapa) (mg)	0,4714	0,4480	0,3350	0,3817
Matéria orgânica (% m_0)	2,770	1,610	1,060	1,599
Hidratação estrutural ($\cdot xH_2O$, $x=$)	0,59	0,62	0,58	0,61
Hidratação total ($\cdot xH_2O$, $x=$)	1,20	1,33	1,10	1,14

3.3.4 Difratometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X (método do pó) atestam que a síntese em microemulsões reversas proposta leva à produção de fosfatos de terras raras hidratados hexagonais. As amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Ln}^{3+}$ apresentam a estrutura hexagonal primitiva do rabdofano ($\text{TRPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$ e $0,5 < x < 1$), cujos grupos espaciais são $P6_222$ (D_6^4 , n°180) e $P3_121$ (D_3^4 , n°152).^[99] A Figura 44(a) mostra aos perfis de DRX das amostras hidratadas de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Em todos os casos, a ocorrência de picos consideravelmente alargados é reflexo do caráter nanoestrutural dos sólidos. No entanto, como as partículas visivelmente não são esféricas, a aplicação convencional do método de Scherrer para a estimativa dos tamanhos de cristalito (com $K=0,9$) não é aplicável devido à ausência de um parâmetro de forma adequado à morfologia dos sólidos. Além disso, não se detectam picos correspondentes a outras fases ou a impurezas, o que comprova a pureza dos sólidos obtidos. Os perfis de difração observados diferem levemente do padrão do rabdofano com respeito às intensidades relativas de alguns picos, o que é relacionado à ocorrência de um crescimento anisotrópico durante a formação dos cristalitos. Nesse caso, por exemplo, o crescimento cristalino no plano $[010]$ ($2\theta \sim 14,5^\circ$) é desfavorecido em relação aos planos $[011]$ ($2\theta \sim 20^\circ$) e $[100]$ ($2\theta \sim 25^\circ$). Isso está relacionado à ação de direcionamento estrutural promovida pelos agregados de micelas reversas que, como já discutido, favorecem os processos de crescimento nas extremidades das nanopartículas iniciais durante as colisões micelares, levando à obtenção de estruturas alongadas.

Figura 44. Difrátogramas de raios-X das amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas na ausência de H_3cit : (a) hidratadas, (b) tratadas com TEOF e (c) calcinadas.

A Figura 44(b) ilustra que o tratamento com TEOF para a eliminação das águas de hidratação é suficientemente brando para não alterar significativamente a estrutura dos sólidos, pois a fase hexagonal do rabdofano ainda permanece dominante. No entanto, alguns picos adicionais, que são relacionados à presença da fase de monazita, são observados, dando evidência de que uma pequena fração do sólido hexagonal é colapsada, formando a fase monoclinica. Como observado na Figura 44(c), os sólidos assumem a estrutura monoclinica da monazita (de grupo espacial $P2_1/m$ (C_{2h}^2), nº 11) após as calcinações a 900°C , novamente sem picos de fases relativas a contaminantes.

Os difratogramas também apresentam um considerável alargamento de picos, indicando que os sólidos mantêm seu caráter nanoestrutural após as calcinações. Além disso, o crescimento cristalino anisotrópico também é evidenciado pela alta intensificação da reflexão [012] (em $2\theta \sim 30,9^\circ$) comparada às reflexões [-120] ($2\theta \sim 28,9^\circ$) e [200] ($2\theta \sim 26,8^\circ$). Os sólidos sintetizados em presença de ácido cítrico apresentam perfis de difração bastante similares, com os mesmos crescimentos anisotrópicos antes e depois das calcinações, além de um grande alargamento de picos de difração (Figura 45).

Figura 45. Difratogramas de raios-X das amostras (a) hidratadas, (b) tratadas com TEOF e (c) calcinadas de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas em presença de ácido cítrico.

Os difratogramas de raios-X das demais amostras sintetizadas de fosfatos de terras raras são apresentados na Figura 46. Como esperado, o luminóforo $\text{LaPO}_4:\text{Tm}^{3+}$ apresenta propriedades estruturais bastante similares às dos fosfatos de lantânio dopados com Eu^{3+} . As amostras contendo ítrio ou itérbio como principais componentes da matriz ($(\text{Y,Gd})\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{YPO}_4:\text{Tm}^{3+}$, e $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$) também são obtidas na forma hidratada com a estrutura $P6_222/P3_121$ do rabdofano, sendo, portanto, isoestruturais ao fosfato de ítrio hidratado hexagonal ($\text{YPO}_4 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$, JCPDS 420082). Nesses casos, não se observam contaminações da fase mais estável para os fosfatos dos lantanídeos de maior massa, a estrutura tetragonal de corpo centrado da xenotima (de grupo espacial $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}), n°141), após os tratamentos com TEOF; isso comprova uma alta seletividade do processo de síntese em microemulsões reversas em relação à obtenção de fosfatos hexagonais. Após as calcinações, esses fosfatos assumem a estrutura tetragonal da xenotima, com o qual as amostras de $\text{YPO}_4:\text{Tm}^{3+}$ e $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$ apresentam perfis de difração coerentes. Por outro lado, devido à alta concentração de íons Gd^{3+} a intensidade relativa de algumas reflexões é consideravelmente alterada no caso da amostra de $(\text{Y,Gd})\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Isso indica a ocorrência de crescimentos preferenciais bastante proeminentes nesse sólido, o que está de acordo com o observado em preparações anteriores (seção 2.3.2).^[70,77,78] No entanto, uma eficiente incorporação dos íons Gd^{3+} na matriz de YPO_4 é confirmada pela ausência de picos que não são relacionados à fase tetragonal.

Figura 46. Difrátogramas de raios-X das amostras de (a) $\text{LaPO}_4:\text{Tm}^{3+}$, (b) $(\text{Y,Gd})\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (c) $\text{YPO}_4:\text{Tm}^{3+}$ e (d) $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$.

3.3.5 Espectroscopia vibracional

Os espectros de infravermelho dos fosfatos estudados (Figuras 47-49) evidenciam a pureza dos compostos sintetizados, já que bandas relacionadas a hidrogenofosfatos em $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ (estiramento P-OH), que poderiam levar a contaminações de polifosfatos após as calcinações, estão ausentes. Além disso, a eficiência dos processos de lavagem é novamente confirmada devido à ausência de bandas atribuídas a moléculas do surfactante, tais como estiramento C-H (em $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$) e movimentos torcionais em grupos CH_2 (“scissoring”, em $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$). Nas amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidas na presença de ácido cítrico (Figura 48), bandas

adicionais de baixa intensidade em 2925 e 2853 cm^{-1} e em 1412 cm^{-1} são observadas, sendo relacionadas à presença de pequenas quantidades de espécies de citratos nas superfícies das partículas.^[100] Nas amostras hidratadas de $\text{LaPO}_4:\text{Ln}^{3+}$ (Figuras 47(a), 48(a) 49(a)), o perfil característico de grupos ortofosfato em simetria C_2 é observado, o que está de acordo com o grupo espacial dos sólidos na estrutura hexagonal.^[81,82,99] Nesses casos, três grupos de bandas de absorção são observados, um de baixa intensidade, relativo ao estiramento simétrico P-O em $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ (ν_1 , A); uma banda larga e intensa composta por pelo menos três componentes centrada em 1050 cm^{-1} , relacionada ao estiramento antissimétrico P-O (ν_3 , A+2B); e três bandas atribuídas à deformação antissimétrica O-P-O (ν_4 , A+2B) em 613 , 570 e 542 cm^{-1} .

Figura 47. Espectros de infravermelho das amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas na ausência de H_3cit com diferentes razões ω_0 : (a) hidratadas, (b) tratadas com TEOF e (c) calcinadas a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 48. Espectros de infravermelho das amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas em presença de H_3cit com diferentes razões ω_0 : (a) hidratadas, (b) tratadas com TEOF e (c) calcinadas a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Como as amostras a base de fosfato de ítrio também foram obtidas como sólidos hidratados com a estrutura do rabdofano, nesses materiais os íons ortofosfato também ocupam sítios C_2 , gerando um desdobramento de bandas similar aos anteriormente descritos. Como já mencionado, para os fosfatos de lantânio hexagonais, o tratamento com TEOF leva a uma conversão parcial da fase hexagonal à fase monoclinica. Isso é evidenciado pelo aparecimento de componentes adicionais nas bandas ν_4 , além da intensificação da banda de estiramento ν_1 ; o mesmo ocorre com as amostras hexagonais a base de fosfatos de ítrio. Após o tratamento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$, as amostras hexagonais

de $\text{LaPO}_4:\text{Ln}^{3+}$ são completamente convertidas em fosfatos monoclinicos. Nesses casos, os grupos PO_4^{3-} ocupam sítios de simetria C_s ou C_1 ; sob tais simetrias, todas as combinações de vibrações fundamentais são permitidas no infravermelho, levando a altos desdobramentos das bandas (Figuras 47(c), 48(c) e 49(a)). Nessas amostras, a banda de estiramento P-O (ν_1) ocorre em $\sim 950\text{ cm}^{-1}$; a banda de estiramento antissimétrico P-O (ν_3) apresenta cinco componentes observáveis, e a deformação antissimétrica (ν_4) aparece como um par de dubletos em frequências entre 610 e 545 cm^{-1} . Por outro lado, as amostras de $\text{YPO}_4:\text{Ln}^{3+}$ e $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$ são convertidas em fosfatos tetragonais após as calcinações, em que os grupos PO_4^{3-} ocorrem sob simetria D_{2d} . Assim, observam-se apenas as duas vibrações ativas no IV, relacionadas ao estiramento ν_3 em 1100 e 1025 cm^{-1} (B_2+E) e à deformação ν_4 em 635 e 530 cm^{-1} (B_2+E). Na amostra calcinada de $(\text{Y,Gd})\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$, a presença de bandas adicionais na região de ν_4 denota uma possível coexistência de uma outra fase de fosfato, que pode ser atribuída, como posteriormente discutido, a uma pequena quantidade de fase de GdPO_4 monoclinico.

Figura 49. Espectros de infravermelho das amostras de (a) $\text{LaPO}_4\text{:Tm}^{3+}$, (b) $(\text{Y,Gd})\text{PO}_4\text{:Eu}^{3+}$, (c) $\text{YPO}_4\text{:Tm}^{3+}$ e (d) $\text{YbPO}_4\text{:Eu}^{3+}$.

3.3.6 Espectroscopia de luminescência

3.3.6.1 $\text{LaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ e $(\text{Y,Gd})\text{PO}_4\text{:Eu}^{3+}$

Os espectros de emissão e excitação das amostras de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ obtidas em diferentes condições são mostrados nas Figuras 50 e 51. Como efeito da presença de grande quantidade de espécies supressoras (osciladores OH das moléculas de água, $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$), os sólidos hidratados apresentam apenas baixas intensidades de luminescência, devido a processos multifônon de decaimento não radiativo.^[15,33,34,38] Por outro lado, após o tratamento com TEOF e secagem, os sólidos passam a apresentar emissões mais significativas. O espectro de excitação das amostras de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ tratadas com TEOF (Figura 50(a)) é, para todas as razões ω_0 e independentemente da

presença de H₃cit, composto por uma banda larga que aparece como um ombro em 265 nm, atribuída à BTC $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$, além das absorções características $f-f$ do Eu^{3+} , sendo a transição ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$ a linha mais intensa. Não há deslocamento expressivo na posição da BTC com relação às diferentes razões ω_0 , o que significa que a estrutura de bandas dos sólidos não foi significativamente afetada pelas alterações morfológicas. Nesses casos, os espectros de emissão dos sólidos (Figura 51(a)) sob excitação na BTC ou no nível ${}^5L_6$ são compostos por bandas largas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ com um alto desdobramento, o que indica a ocupação de sítios de baixa simetria (Tabela 4). Isso é devido à coexistência das fases hexagonal e monoclinica nos fosfatos tratados com TEOF, além do baixo grau de cristalinidade das amostras, o que resulta na ocupação de múltiplos sítios com propriedades similares. Isso também é claramente indicado pela existência de duas bandas atribuídas à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em 577,0 e 577,5 nm. Além disso, a ocorrência de bandas alargadas leva a coordenadas de cromaticidade^[85] que estão relativamente distantes das desejáveis para um bom luminóforo vermelho^[34] (Tabela 14, Figura 52).

Nos espectros de excitação dos sólidos calcinados (Figura 50(b)), uma grande intensificação da BTC em 265 nm em comparação às absorções $f-f$ é observada, como consequência de um maior ordenamento cristalino dessas amostras. Mais uma vez, os sólidos obtidos em diferentes razões ω_0 e na presença ou ausência de ácido cítrico possuem essencialmente o mesmo perfil de emissão/excitação. Além disso, não se observam alterações na posição ou nas intensidades relativas das absorções $f-f$, revelando uma alta similaridade entre os sítios antes e depois das calcinações. Além disso, a ocupação de sítios com alto caráter centrossimétrico também é evidenciada pela baixa intensidade da transição ${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$ em 464 nm, que ocorre através de mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento vibrônico, sendo também hipersensível à

simetria sítial com relação ao centro de inversão ($\Delta J=2$).^[15,33] O espectro de emissão dos sólidos (Figura 51(b)) é composto pelas linhas $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ com seu máximo desdobramento $2J+1$ possível para um único sítio, o que atesta para a ocupação de um sítio de baixa simetria (C_1 , C_s , C_i), estando de acordo com os sítios disponíveis na estrutura monoclinica $P2_1/m$. Nesse caso, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ocorre como uma linha estreita ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ de largura de banda a 300 K) em 17316 cm^{-1} , indicando que o tratamento térmico resulta apenas na fase monoclinica, com um único sítio de simetria para os íons Eu^{3+} . Apesar da predominância das emissões alaranjadas oriundas das emissões $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ em relação às emissões vermelhas da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, o estreitamento das bandas de emissão após as calcinações e a alta intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ levam a purezas de cor vermelha muito altas ($x \sim 0,67$, $y \sim 0,33$, Tabela 14, Figura 52), que são exatamente os padrões NTSC.^[34]

Figura 50. Espectros de excitação ($\lambda_{em}=616 \text{ nm}$) das amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (a) após o tratamento com TEOF e (b) após calcinação a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (nesse caso, obtida com $\omega_0=50$). (Inserções: espectros de excitação sem correção da intensidade da lâmpada).

Figura 51. Espectros de emissão ($\lambda_{exc}=394$ nm) das amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (a) após o tratamento com TEOF e (b) após calcinação a $900\text{ }^\circ\text{C}$ (nesse caso, obtida com $\omega_0=50$).

Tabela 14. Coordenadas de cromaticidade^[85] das amostras de $\text{TRPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidas através das sínteses em microemulsões reversas

Coordenadas de cromaticidade (CIE 1931)		
	x	y
$\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Trat. c/ TEOF)		
$\omega_0 = 15$	0,637	0,360
$\omega_0 = 30$	0,636	0,362
$\omega_0 = 40$	0,639	0,358
$\omega_0 = 50$	0,638	0,359
$\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Calcinado)		
$\omega_0 = 15$	0,664	0,334
$\omega_0 = 30$	0,670	0,328
$\omega_0 = 40$	0,667	0,332
$\omega_0 = 50$	0,672	0,327
$(\text{Y,Gd})\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Trat. c/ TEOF)	0,668	0,331
$(\text{Y,Gd})\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Calcinado)	0,676	0,323

Figura 52. Diagrama de cromaticidade (CIE 1931) representando as cores das emissões dos diferentes fosfatos sintetizados pela metodologia de microemulsões reversas.

Os tempos de vida de luminescência dos sólidos sintetizados foram também investigados e são listados na Tabela 15; as curvas de decaimento são apresentadas no Apêndice. As amostras tratadas com TEOF apresentam um comportamento biexponencial, como resultado da coexistência das fases hexagonal e monoclinica, dando origem ao menos a dois centros emissores. A deconvolução das curvas de decaimento experimental resulta em tempos de vida de $\tau_1 \approx 3,9$ e $\tau_2 \approx 0,8$ ms, aproximadamente, para todos os casos, independente da composição da microemulsão inicial.

Tabela 15. Tempos de vida de luminescência, taxas de decaimento radiativo e não radiativo, eficiências quânticas (nível $^5D_0$) e parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt obtidos para os fosfatos dopados com Eu^{3+}

	Tempo de vida (ms)		A_{RAD} (s ⁻¹)	A_{NRAD} (s ⁻¹)	η (%)	Ω_2 (x10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4 (x10 ⁻²⁰ cm ²)
	τ_1	τ_2					
LaPO₄:Eu³⁺							
(Trat. c/ TEOF)							
$\omega_0 = 15$	3,9	0,79	233	142	62	--	--
$\omega_0 = 30$	3,9	0,75	231	143	62	--	--
$\omega_0 = 40$	3,9	0,90	234	144	62	--	--
$\omega_0 = 50$	3,7	0,70	226	145	61	--	--
LaPO₄:Eu³⁺							
(Calcinado)							
$\omega_0 = 15$	4,8	--	199	10	95	1,99	5,93
$\omega_0 = 30$	5,0	--	192	6	97	1,87	5,84
$\omega_0 = 40$	4,5	--	203	18	92	1,82	5,85
$\omega_0 = 50$	5,6	--	178	2	99	1,68	5,50
(Y,Gd)PO₄:Eu³⁺							
(Trat. c/ TEOF)							
(Y,Gd)PO₄:Eu³⁺	3,8	0,62	151	280	35	--	--
(Calcinado)							
(Y,Gd)PO₄:Eu³⁺	3,7	--	224	99	69	--	--

(Os tempos de vida de luminescência têm desvio intrínseco de $\pm 5\%$; os parâmetros calculados têm desvios de $\pm 10\%$).

Apesar de serem relativamente altos (o que está de acordo com a eliminação das águas de hidratação), esses tempos de vida são bastante baixos quando comparados àqueles observados após as calcinações (Tabela 15). Nesses casos, os sólidos apresentam claramente um decaimento monoexponencial do estado excitado $^5D_0$, com tempos de vida médios ao redor de 5,0 ms. Isso é de fato esperado, uma vez que a baixa cristalinidade das amostras no primeiro caso proporciona vários caminhos não radiativos de desativação dos estados excitados. No entanto, os tempos de vida observados para as amostras calcinadas de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ são bastante altos, o que é provavelmente relacionado tanto à cristalinidade das amostras quanto aos seu caráter nanoestrutural. A alta cristalinidade garante uma alta organização atômica, o que

propicia uma separação eficiente de íons ativadores (de modo a diminuir as taxas de supressão por concentração) e uma menor interação dos níveis emissores com supressores vibracionais. Por outro lado, o caráter nanoestrutural leva a maiores áreas superficiais e, conseqüentemente, a uma maior quantidade de defeitos de superfície, que podem atuar como “traps” para os centros luminescentes pela sua interação com os estados emissores, aumentando seu tempo de vida.

A Figura 53 mostra que o espectro de excitação do $(Y,Gd)PO_4:Eu^{3+}$ apresenta, além das linhas características do Eu^{3+} , linhas muito intensas atribuídas a absorções do Gd^{3+} (principalmente as transições $^6I_7 \leftarrow ^8S_{7/2}$ e $^6P_7 \leftarrow ^8S_{7/2}$ em 271 e 303-310 nm), que dominam o espectro, evidenciando uma eficiente ação sensibilizadora dos íons Gd^{3+} nesse composto. Contudo, não se observaram linhas de excitação correspondentes a processos de *downconversion* (com rendimentos quânticos maiores que a unidade) para esse luminóforo. Nessa amostra, as absorções *f-f* dos lantanídeos também são acompanhadas de uma BTC de intensidade relativamente baixa, centrada em 230 nm. A ocorrência da BTC em energias superiores às observadas para as amostras de $LaPO_4:Eu^{3+}$ é relacionada ao maior caráter iônico da matriz de YPO_4 , que leva ao posicionamento da BV em menores energias. Isso ocorre devido a um menor desdobramento dos níveis $4f^5 5d^1$ (os mais envolvidos na formação da BV e da BC) em virtude de uma menor covalência. Conseqüentemente, a separação da banda de valência e do estado divalente do európio (f^7 , formado no processo de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$) é aumentada, levando à ocorrência da BTC em maiores energias, de forma similar à ilustrada na Figura 24.

Figura 53. Espectros de excitação ($\lambda_{em}=590$ nm) da amostra de $(Y,Gd)PO_4:Eu^{3+}$ (a) após o tratamento com TEOF e (b) após calcinação a 900 °C. (*Linhas de excitação do Gd^{3+}).

No espectro de emissão da amostra de $(Y,Gd)PO_4:Eu^{3+}$ tratada com TEOF (Figura 54(a)), uma grande predominância da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ sobre a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ indica uma possível ocupação de sítios de alto caráter centrossimétrico, o que está de acordo com a ocupação de sítios D_2 na estrutura hexagonal. Essa alta intensidade das emissões alaranjadas não compromete a pureza de cor vermelha de emissão para essa preparação ($x \sim 0,67$ e $y \sim 0,33$). Nesse sólido, a coexistência de pelo menos dois sítios para os cátions é evidenciada pela ocorrência de uma transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ bastante alargada (~ 90 cm^{-1}), que pode ser decomposta em pelo menos duas componentes (Figura 54). Isso é uma consequência da coexistência de sítios D_2 e D_{2d} das estruturas hexagonal e tetragonal, como resultado de uma conversão parcial devido ao tratamento com TEOF. Além disso, os íons Gd^{3+} também podem dar origem a outra fase

monoclínica, já que o fosfato de gadolínio puro pode ocorrer com a estrutura da monazita.^[82] Embora a quantidade dessas fases secundárias seja baixa o bastante para não ser detectada por DRX, sua ocorrência é facilmente notada através de espectroscopia de Eu^{3+} devido à alta sensibilidade dessa técnica. O comportamento cinético de estado excitado dessa amostra pode ser aproximado por uma curva de decaimento biexponencial, o que corrobora com a ocorrência de dois centros emissores para os íons Eu^{3+} na matriz de $(\text{Y,Gd})\text{PO}_4$ (Figura 54(a)). A deconvolução das curvas experimentais forneceu tempos de vida de $\tau_1 \sim 3,84$ e $\tau_2 \sim 0,62$ ms.

O espectro de emissão da amostra calcinada de $(\text{Y,Gd})\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Figura 54(b)) apresenta uma forte intensificação da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com relação à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ em comparação à Figura 54(a), o que é uma consequência da ocupação dos sítios D_{2d} na estrutura tetragonal. Esse fato, em adição ao estreitamento das bandas de emissão e à alta intensidade das linhas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, leva a cromaticidades muito altas para esse composto ($x \sim 0,66$, $y \sim 0,34$). Assim como para as amostras tratadas com TEOF, os perfis de emissão não dependem do comprimento de onda de excitação (na BTC em 230 nm, nos níveis $^6\text{I}_J$ do Gd^{3+} em 271 nm, ou no nível $^5\text{L}_6$ do Eu^{3+} em 394 nm). No caso do sólido calcinado, a ocorrência de mais de um sítio de simetria para os íons Eu^{3+} também é evidenciada pela presença de duas componentes centradas em 579,6 e 580,0 nm, atribuídas à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. A ocorrência de dois sítios de Eu^{3+} pode ser associada, como previamente discutido, a uma pequena quantidade de GdPO_4 monoclínico coexistindo com a fase tetragonal de $(\text{Y,Gd})\text{PO}_4$. No entanto, apesar da presença de dois centros para íons Eu^{3+} , as curvas de decaimento de estado excitado dessa amostra podem sempre ser aproximadas por funções monoexponenciais, independentemente dos comprimentos de onda monitorados ($\lambda_{\text{em}} = 589,0 \pm 0,5$ nm, $591,0 \pm 0,5$ nm, 595 ± 10 nm, ou

612±10 nm) ou do mecanismo de excitação (^6I_J ou $^5L_6$). Isso caracteriza uma cinética de estado excitado de pseudoprimeira ordem, que pode ser resultado de um mecanismo de transferência de energia de um sítio para outro (diminuindo consideravelmente o tempo de vida de um dos centros emissores), ou do fato de que os dois centros possuem tempos de vida de luminescência bastante similares. A segunda explicação é aparentemente mais apropriada, uma vez que o monitoramento das componentes individuais da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ com 0,5 nm de resolução fornece tempos de vida similares que, dentro dos desvios experimentais, podem ser considerados iguais. (Apêndice)

Figura 54. Espectros de emissão ($\lambda_{exc}=271$ nm) da amostra (a) hexagonal (após o tratamento com TEOF) e (b) tetragonal (após calcinação a 900 °C) de $(Y,Gd)PO_4:Eu^{3+}$. (inserção: amplificação das faixas da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$).

As eficiências quânticas de estado excitado também foram calculadas para os fosfatos dopados com Eu^{3+} através da metodologia previamente descrita (seção 1.4.1.), como apresentado na Tabela 15. Nos casos em que dois centros emissores distintos de

Eu^{3+} coexistem, utilizou-se uma média dos tempos de vida, obtida aproximando-se as curvas por decaimentos monoexponenciais. As amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas com TEOF apresentam eficiências quânticas relativamente altas, ao redor de 60%, comprovando que, apesar das baixas temperaturas aplicadas nos processos de secagem, eficientes luminóforos vermelhos são obtidos. Nesses casos, a contribuição mais proeminente para a taxa de decaimento não radiativo é originada da baixa cristalinidade das amostras, o que proporciona caminhos multifônon para a desativação dos estados excitados. No luminóforo $(\text{Y,Gd})\text{PO}_4:\text{Eu}^{3+}$ esse efeito é mais pronunciado devido à provável existência de várias fases de fosfatos, resultado em uma alta taxa A_{NRAD} . Após a calcinação, esse efeito é consideravelmente reduzido, resultando em uma eficiência quântica de ~70%. Entretanto, o resultado mais interessante é observado para as amostras calcinadas de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ que, por possuírem um longo tempo de vida, apresentam eficiências quânticas próximas à unidade, como resultado de taxas não radiativas de desativação do estado excitado próximas a zero. Nesse sentido, a abordagem sintética permite a obtenção de luminóforos dopados com Eu^{3+} muito eficientes, cuja alta cristalinidade e caráter nanoestrutural propiciam uma luminescência de altos tempos de vida com eficiências quânticas bastante altas.

Os parâmetros de intensidade $\Omega_{(\lambda)}$ (Tabela 15) foram calculados apenas para as amostras que possuem um único sítio emissor de Eu^{3+} , uma vez que, nos outros casos, não é possível uma separação dos espectros de emissão para a realização desses cálculos. Os parâmetros calculados são praticamente independentes da razão ω_0 aplicada para a síntese, como resultado da grande similaridade dos espectros de emissão. Os parâmetros Ω_2 observados para os sólidos sintetizados oscilam entre 1,7 e $2,0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. Tomem-se para comparação os valores de Ω_2 encontrados para

preparações similares de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$: $\Omega_2 = 3,38 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para nanopartículas e $4,40 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para nanobastões,^[101] e $\Omega_2 = 0,99 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para partículas esféricas de diâmetro maior que 100 nm.^[102] Observando-se os valores encontrados, constata-se uma forte dependência do parâmetro Ω_2 com o caráter nanoestrutural do sólido, sendo que maiores valores são encontrados no caso das nanoestruturas. Pode-se, dessa forma, associar um maior grau de covalência nas ligações químicas a maiores porcentagens de átomos em superfície, bem como a um maior número de defeitos. Isso implica, por exemplo, em maiores taxas de transferência de energia ligante-metal e em menores energias para a BTC. Dessa forma, os sólidos com características mais massivas (*bulk*) têm tendência de apresentar caráter mais iônico em suas ligações químicas. No caso parâmetro Ω_4 , o valor encontrado para o sólido composto por partículas esféricas maiores que 100 nm é de $\Omega_4 = 1,73 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, sendo, portanto, maior que o parâmetro Ω_2 . Isso possivelmente é uma característica intrínseca da matriz de fosfato de lantânio devido à hipersensibilidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em relação ao caráter centrossimétrico do sítio ocupado, considerando-se que sítios C_i são possíveis na estrutura monoclinica $P2_1/m$. Nos sólidos sintetizados, o parâmetro Ω_4 assume valores consideravelmente maiores, entre $5,5$ e $5,9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, o que pode ser relacionado a um maior grau de rigidez estrutural.

3.3.6.2 $\text{LaPO}_4:\text{Tm}^{3+}$ e $\text{YPO}_4:\text{Tm}^{3+}$

A rota sintética proposta foi também aplicada para a síntese de fosfatos emissores de luz azul dopados com íons Tm^{3+} de estruturas tetragonal e monoclinica. Os espectros de excitação dos sólidos $\text{LaPO}_4:\text{Tm}^{3+}$ e $\text{YPO}_4:\text{Tm}^{3+}$ (Figuras 55(a) e 56(a)) são, em ambos os casos, compostos por uma banda larga em energias superiores a

33500 cm^{-1} (como resultado de transições de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Tm}^{3+}$) e pela principal absorção $f-f$ do Tm^{3+} em $\sim 360\text{ nm}$, atribuída à transição $^1\text{D}_2 \leftarrow ^3\text{H}_6$. Na amostra de $\text{YPO}_4:\text{Tm}^{3+}$, essa transição ocorre como uma banda mais estreita em relação à amostra de $\text{LaPO}_4:\text{Tm}^{3+}$, como resultado do menor desdobramento dos níveis $^{2S+1}\text{L}_J$ nos sítios D_{2d} da estrutura tetragonal; além disso, nesse caso, as absorções aos estados excitados de maiores energias do íon Tm^{3+} ($^3\text{P}_J \leftarrow ^3\text{H}_6$) também podem ser detectadas.

Figura 55. Espectros (a) de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 450\text{ nm}$) e (b) de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 358\text{ nm}$) da amostra de $\text{LaPO}_4:\text{Tm}^{3+}$ (calcinaada a $900\text{ }^\circ\text{C}$).

Figura 56. Espectros (a) de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 450\text{ nm}$) e (b) de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 358\text{ nm}$) da amostra de $\text{YPO}_4:\text{Tm}^{3+}$ (calcinaada a $900\text{ }^\circ\text{C}$).

Os espectros de emissão dos fosfatos dopados com Tm^{3+} sob excitação no nível $^1\text{D}_2$ (Figuras 55(b) e 56(b)) são dominados pela emissão $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ no azul (em 450 nm), e a sua luminescência, apesar de seu baixo brilho, é visível ao olho nu. Isso resulta em

uma alta pureza de cor de emissão azul para tais compostos ($x=0,17$, $y=0,07$ para o $\text{LaPO}_4:\text{Tm}^{3+}$ e $x=0,20$, $y=0,09$ para o $\text{YPO}_4:\text{Tm}^{3+}$), que são aceitáveis para aplicações como luminóforos azuis de acordo com os padrões NTSC ($x=0,14$ e $y=0,08$).^[34] As outras transições entre a configuração f^{12} do Tm^{3+} resultam em emissões de baixa intensidade nas faixas do visível e do infravermelho próximo, e a integração das emissões do $\text{LaPO}_4:\text{Tm}^{3+}$ resulta em uma cor praticamente monocromática, como visto no diagrama da Figura 52. Embora apresente bandas mais estreitas, a amostra de $\text{YPO}_4:\text{Tm}^{3+}$ apresenta uma menor pureza de cor de emissão azul devido à intensidade ligeiramente maior das outras transições no visível, oriundas dos níveis $^1\text{D}_2$, $^1\text{G}_4$ e $^3\text{F}_{2,4}$.

3.3.6.3 $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$

As Figuras 57 e 58 mostram os espectros de luminescência por conversão ascendente (*upconversion*) da amostra de $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$, sob excitação de laser em 980 nm. Intensidades mensuráveis de luminescência somente ocorrem após o tratamento térmico a 900 °C, uma vez que somente dessa forma uma alta cristalinidade é atingida, diminuindo as taxas de desativação não radiativa do nível intermediário $^4\text{I}_{11/2}$ e dos níveis emissores $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, e $^4\text{F}_{9/2}$ no par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Embora a matriz tetragonal pura de YbPO_4 seja conhecida por apresentar luminescência cooperativa por UC,^[33] espera-se que a eficiência de UC do par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nessa matriz seja bastante baixa, devido à maior energia de fônon dessa matriz ocorrer em $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$. Isso leva a intensas interações vibrônicas entre os íons envolvidos com seus vizinhos, diminuindo o tempo de vida dos níveis intermediários e reduzindo a eficiência global do luminóforo.

No entanto, nesse caso, isso é superado pela alta concentração de íons sensibilizadores Yb^{3+} , o que leva a uma alta absorção em $\sim 980\text{ nm}$, como resultado da

transição permitida por spin $^2F_{5/2} \leftarrow ^2F_{7/2}$, seguida pela transferência de energia $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$, que leva à população do estado excitado $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} . Outro fóton de infravermelho próximo é então transferido a partir dos íons Yb^{3+} , levando à população do nível $^4F_{7/2}$ do Er^{3+} e resultando em suas emissões verdes ($^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e vermelhas ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$). No presente caso, o espectro é dominado pela transição permitida por spin $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} , resultando em uma luminescência por UC predominantemente vermelha.

Figura 57. Espectro de luminescência por UC da amostra de $YbPO_4:Er^{3+}$ sob excitação de laser em 980 nm (500 mW).

Figura 58. (a) Variação do perfil emissão do $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$ com diferentes potências do laser de 980 nm e (b) curva bilogarítmica da intensidade integrada das transições monitoradas em função da potência do laser.

A variação da intensidade de luminescência por UC (computada como a área integrada da transição monitorada) em função da potência do laser (Figura 58(b)) resulta, como esperado, em um comportamento linear no gráfico do logaritmo da intensidade em função do logaritmo da potência, com coeficientes angulares de 2,4 e 1,8 para as transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente. Dentro dos desvios experimentais, esses valores corroboram com um esquema de excitação envolvendo dois fótons para o processo de UC nesse fosfato. Por outro lado, devido à sua alta intensidade, a transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ independe da potência do laser, indicando que uma saturação de fótons no infravermelho próximo ocorre mesmo a 500 mW. Isso é resultado de decaimentos não radiativos muito eficientes do estado poulado ${}^4\text{F}_{7/2}$ ao nível emissor ${}^4\text{F}_{9/2}$, como possível consequência da interação desses estados com fônons da matriz e defeitos (Figura 59). Por exemplo, bastam 5 osciladores P-O ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) para uma desativação multifônon do estado ${}^4\text{F}_{7/2}$ do Er^{3+} , sendo que se sabe que, na estrutura do YbPO_4 , cada cátion é coordenado por 8 átomos de oxigênio de grupos ortofosfato. Tais fatores tornam a transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ a mais proeminente no processo

de UC, de modo que sua dependência em relação à potência do laser só pode ser medida em valores inferiores a 500 mW.

Figura 59. Diagrama de níveis de energia simplificado representando o processo de *upconversion* do par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ no $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$, representando-se a via de decaimento multifônon para o estado $^4\text{F}_{9/2}$ do Er^{3+} .

3.4. Conclusões parciais

Em suma, uma rota sintética versátil em solução foi avaliada para a preparação de uma ampla gama de fosfatos de terras raras nanoestruturados. A abordagem sintética, baseada no conceito de nanorreatores, envolve a dispersão dos reagentes nos poços aquosos de microemulsões reversas (usando CTAB/n-butanol como mistura de surfactantes e n-heptano como fase contínua). Os procedimentos levam à produção de nanopartículas alongadas ou nanofios de espessura uniforme, cujo comprimento e grau de agregação podem ser controlados através da variação da razão água/surfactante ou pela adição de um agente complexante para íons TR^{3+} (ácido cítrico). Esse processo de crescimento é relacionado à dinâmica da microemulsão, em que a taxa de precipitação é maior do que a taxa de dissociação micelar, favorecendo o alongamento das partículas iniciais. Como esperado, a ação complexante do ácido cítrico retarda a velocidade de

precipitação inorgânica, estabilizando os nanobastões e diminuindo seu grau de agregação. O procedimento favorece a formação de fosfatos hexagonais tanto para os lantanídeos leves quanto para os pesados, com efeitos visíveis da ação direcionadora de estrutura dos sistemas de microemulsão nos padrões de DRX. As análises realizadas confirmam a pureza dos materiais sintetizados, cujo grau de hidratação é também dependente da morfologia observada. Apesar das baixas temperaturas empregadas, o tratamento com TEOF mostrou-se eficiente para a eliminação das águas de hidratação, resultando em luminóforos dopados com Eu^{3+} com eficiência quântica relativamente alta. No entanto, após as calcinações a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, esses fosfatos apresentam luminescências ainda mais intensas e eficiências quânticas próximas à unidade. Além disso, as amostras sintetizadas de $\text{LaPO}_4:\text{Tm}^{3+}$ e $\text{YPO}_4:\text{Tm}^{3+}$ apresentam eficientemente as emissões azuis com alta pureza de cor, e o luminóforo $\text{YbPO}_4:\text{Er}^{3+}$ apresenta intensa conversão ascendente (*upconversion*) vermelha sob excitação no IV próximo. Em conclusão, o método sintético proposto é bastante eficaz para a produção de vários fosfatos nanoestruturados luminescentes contendo TR^{3+} , cuja composição e morfologia podem ser modeladas para uma ampla gama de aplicações.

Capítulo 4: Precipitações coloidais

“En ekspert er en person der har gjort alle de fejl der kan gøres, på et meget snævert område.”

Niels Böhr

4.1. Introdução

4.1.1. Introdução à química dos coloides

Define-se como um coloide um sistema composto por ao menos duas fases, sendo uma contínua (dispersante) e uma ou mais fases descontínuas (partículas dispersas) que possui pelo menos uma de suas dimensões entre 1 nm e 1 μm , ou um sistema cujas discontinuidades encontram-se nessa faixa de tamanhos.^[14] Assim, grosso modo, o termo dispersão coloidal refere-se a sistemas intermediários entre as soluções (sistemas homogêneos cujas partículas dispersas têm dimensões moleculares) e as dispersões grosseiras (sistemas heterogêneos com tamanhos de partículas dispersas superiores a 10 μm).^[93] O termo “coloide” foi introduzido por Thomas Graham, considerado o pai da Química de Coloides, em 1861,^[103] significando “parecido com cola” (do grego “kolla” adicionado ao sufixo “oide”, de “similar a”); o termo referia-se originalmente a materiais em solução/suspensão aquosa que possuíam baixa difusibilidade e eram incapazes de atravessar uma membrana de diálise. Originalmente, no entanto, atribui-se a Michael Faraday a invenção do termo em 1857, durante a

apresentação de seu trabalho acerca dos efeitos da luz sobre suas famosas suspensões coloidais aquosas de ouro metálico.^[104]

Os diferentes sistemas coloidais possíveis são atualmente classificados de acordo com a natureza das fases dispersa/dispersante envolvidas. Por exemplo, um coloide sólido/líquido é comumente chamado de “sol” (como as tintas); sistemas líquido/líquido são designados como “emulsões” (como o leite ou as microemulsões já descritas); coloides do tipo líquido/sólido são chamados de “géis” ou “emulsões sólidas”; sistemas líquido/gás são conhecidos como “aerossóis”, entre outros.^[94] No que tange à síntese de nanopartículas inorgânicas, sistemas coloidais consistem em uma fase sólida, obtida por uma reação de precipitação, suspensa em uma fase contínua líquida, apresentando alto grau de dispersão das partículas e baixa taxa de aglomeração e sedimentação. Durante a síntese coloidal de nanopartículas, há dois processos, que ocorrem de maneira praticamente simultânea, a serem considerados: a nucleação (formação dos germes iniciais) e o crescimento das partículas. A primeira teoria a tratar da influência de tais processos na obtenção de suspensões coloidais é o modelo de La Mer,^[105,106] originalmente desenvolvido para suspensões aquosas de enxofre coloidal. Atualmente, sabe-se que tal modelo é muito particular a tais sistemas e não se aplica diretamente à maioria dos coloides. Contudo, por sua ideia central de separação temporal entre nucleação e crescimento, o modelo serve de base para a elaboração de outros modelos bem como para o desenvolvimento de várias metodologias para a obtenção de coloides monodispersos.

A Figura 60(a) ilustra o processo de precipitação segundo o modelo de La Mer com suas três etapas características: uma pré-nucleação, a nucleação e o crescimento. Inicialmente, partindo-se de uma solução insaturada em espécies precursoras do sólido,

a concentração do soluto é inferior à concentração de supersaturação crítica, de modo que não se observa a formação de qualquer precipitado. A aplicação de uma ativação apropriada ou uma etapa de geração dos agentes precipitantes (por exemplo, por hidrólise) leva ao aumento da concentração das espécies precursoras em valores acima da solubilidade de equilíbrio (S). Ao se atingir uma concentração de supersaturação mínima ($C_{\min}$), a fase de nucleação se inicia de maneira espontânea com a formação de germes iniciais (nucleação homogênea). Se a velocidade de nucleação for maior que a velocidade de geração das espécies precursoras, haverá uma queda rápida na concentração dos precursores abaixo de $C_{\min}$, cessando, assim, a nucleação. Nessas condições, a rápida etapa de nucleação é, então, seguida por uma etapa de crescimento uniforme dos germes formados. Tal etapa de crescimento é controlada pela difusão do soluto precursor em direção às partículas, podendo ser também controlada pela velocidade de geração dos precursores de modo a não se atingir novamente o valor de $C_{\min}$. Por fim, a etapa de crescimento tende a prosseguir até que a concentração do soluto atinja o valor da solubilidade de equilíbrio termodinâmico.

Figura 60. Ilustração de mecanismos de precipitações coloidais que levam a partículas monodispersas: (a) modelo de La Mer, (b) modelo de Ocaña e (c) modelo de Sugimoto.

Por considerar uma etapa de nucleação rápida e de curta duração, o modelo de La Mer é normalmente inadequado à maioria dos sistemas, sobretudo os que contêm espécies complexas. Nesse sentido, em tais casos a etapa de crescimento pode começar ao mesmo tempo em que a etapa de nucleação ainda ocorre, o que faz com que os diferentes germes formados experimentem diferentes tempos de crescimento. Tal diferença levará, em princípio, a um aumento da polidispersidade em relação ao tamanho das partículas, sendo que se desenvolveram vários modelos para se explicar o crescimento dos germes e a obtenção de coloides monodispersos.^[106] Alguns dos mais importantes são, por exemplo, os modelos de Ocaña^[107] e de Sugimoto.^[108] No modelo de Ocaña (Figura 60(b)), assume-se a ocorrência de um processo também rápido de nucleação, porém a geração das partículas finais ocorreria através da agregação dos germes iniciais e das partículas menores. No modelo de Sugimoto (Figura 60(c)), assume-se uma etapa muito lenta de nucleação, levando à formação de germes polidispersos. O crescimento é, então, explicado pela coalescência limitada por difusão dos germes menores (mais instáveis) em favor do aumento das partículas maiores, através do processo de *Ostwald ripening* (“maturação de Ostwald”).^[90,93] O processo de *Ostwald ripening* consiste em um fenômeno em que partículas pequenas em suspensão tendem a se redissolver e depositar sua massa em partículas maiores, minimizando a área interfacial para que se atinja um sistema de maior estabilidade termodinâmica.

Independentemente do modelo considerado para a formação do sólido, geralmente, uma reação de precipitação leva a um precipitado formado pela aglomeração não controlada das partículas. De maneira geral, o que diferencia uma precipitação comum de uma precipitação coloidal (de micro- ou nanopartículas bem dispersas) é uma etapa adicional de estabilização das partículas, de modo a se evitar seu

crescimento posterior e sua agregação em suspensão. Assim, a obtenção de uma suspensão coloidal estável exige que certas condições de estabilização sejam obedecidas, sendo elas sumarizadas pela chamada teoria DLVO (Deyarguin, Landau, Verwey e Overbeek),^[90,93] que trata do balanço entre forças atrativas e repulsivas entre as partículas em suspensão (Figura 61(a)). Um coloide será tão mais estável quanto mais intensas forem as forças repulsivas atuantes entre suas partículas.

Figura 61. (a) Balanço dos potenciais de repulsão (V_R) e atração (V_A) entre partículas de acordo com a teoria DLVO. (b) Diagrama representando as forças atrativas (abaixo do eixo das abscissas) e repulsivas (acima das abscissas) atuantes entre partículas em suspensão.

A teoria DLVO considera unicamente as forças de van der Waals (atrativas) e as forças eletrostáticas (repulsivas) para o tratamento da estabilidade coloidal. No entanto, deve-se ter em mente que várias outras interações podem estar presentes nos sistemas coloidais (Figura 61(b)), contribuindo com diferentes intensidades para a atração/repulsão de partículas. As forças atrativas, cuja tendência é a de agregar as partículas e de desestabilizar a suspensão coloidal, compreendem as forças de depleção, as interações hidrofóbicas e as forças de van der Waals. Forças de depleção são decorrentes da adição de um polímero não-adsorvente em suspensões concentradas,

como resultado do aumento do volume livre na fase contínua (e consequente diminuição do volume disponível às partículas, que tendem a ser “excluídas” da suspensão). As interações hidrofóbicas também possuem contribuição apreciável apenas na presença de tensoativos adsorvidos à superfície das partículas ou no caso de coloides com superfície consideravelmente hidrofóbica. Tais interações são de natureza entrópica, decorrentes da introdução de uma organização adicional às moléculas do solvente de modo a excluir a cauda apolar do surfactante ou a superfície da partícula, aumentando, assim, a energia livre do sistema. Consequentemente, há a tendência da minimização da área interfacial entre as superfícies apolares e o solvente através de sua agregação mútua, o que pode levar à coagulação das partículas em suspensão. Por fim, as principais interações atrativas entre partículas coloidais, e únicas a serem intrínsecas ao sistema (isto é, independentes da presença de polímeros ou surfactantes adsorvidos), são as interações de van der Waals. Tais interações provêm de forças eletrostáticas decorrentes de flutuações na distribuição de cargas ao redor dos átomos. No caso de uma interação entre dois átomos separados por uma distância r (o que corresponde, portanto, a uma interação do tipo dipolo induzido/dipolo induzido), a força atrativa entre ambos é inversamente proporcional a r^6 . Ao se considerarem duas partículas esféricas idênticas separadas por uma distância r , o potencial atrativo de van der Waals é dado por:

$$V_{vdW} = -A \frac{a}{12r}, \quad (30)$$

em que A é a constante de Hamaker (dependente da natureza das partículas e da composição do meio, assumindo valores entre 0,25 e 25 $k_B T$, sendo k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta) e a é o raio das partículas.

As forças repulsivas, que têm a tendência de manter as partículas coloidais isoladas em suspensão, compreendem as interações de solvatação, as interações

estéricas e as forças eletrostáticas. As interações de solvatação têm origem na repulsão causada pela presença de uma camada de moléculas de solvente nas proximidades da superfície da partícula. Contudo, por envolver as normalmente pouco volumosas moléculas de solvente, esse tipo de interação somente é efetivo quando se consideram superfícies altamente hidrofílicas e pequenas distâncias de separação entre partículas, resultando em uma baixa contribuição para a estabilidade coloidal. A estabilização coloidal por repulsões estéricas, por outro lado, é consideravelmente importante para o balanço das forças do sistema quando da presença de (macro)moléculas adicionais. Tais interações envolvem a adsorção ou ligação química de moléculas orgânicas à superfície das partículas, de modo que o impedimento estérico entre essas espécies limita a distância entre as partículas a separações em que as interações de van der Waals são desprezíveis. Para que as repulsões estéricas sejam, de fato, efetivas para a estabilização coloidal, é fundamental que as moléculas orgânicas adsorventes tenham, ao mesmo tempo, uma intensa interação com a superfície das partículas e uma alta afinidade pelas moléculas do solvente (de modo a se minimizarem as interações hidrofóbicas).

As mais importantes interações repulsivas são as interações eletrostáticas devidas à existência de uma carga líquida na superfície das partículas. A origem dessa carga líquida pode ser explicada através de diversos mecanismos, tais como reações com íons H_3O^+ e OH^- (protonação/desprotonação), dissociação/ionização de grupos de superfície, adsorção preferencial de íons reticulares, quimissorção de íons, adsorção de surfactantes iônicos ou polieletrólitos etc.. Como consequência, e a fim de se manter a neutralidade elétrica no sistema coloidal, os íons dissolvidos na fase contínua assumem uma organização preferencial nas proximidades das partículas, que pode ser descrita através de um modelo de duplas camadas elétricas (Figura 62).

Figura 62. Ilustração do modelo de dupla camada elétrica e evolução do potencial elétrico em função da distância à superfície da partícula coloidal.

A camada mais próxima da superfície da partícula (isto é, na vizinhança imediata da carga superficial) é conhecida como *camada de Stern*, sendo composta por moléculas de solvatação e por contra-íons fortemente adsorvidos. Nessa região, devido à presença desses íons de carga oposta, há uma queda brusca e linear no módulo do potencial elétrico em função da distância à superfície. Fundamentalmente, o diâmetro hidrodinâmico da partícula (medido, por exemplo, através de técnicas de espalhamento de luz)^[93,109] corresponde ao tamanho da partícula mais o tamanho da camada de Stern (isto é, soma das dimensões da partícula, da camada de solvatação por moléculas do solvente e de íons solvatados). O raio exterior da camada de Stern é conhecido como *plano de cisalhamento*, sendo que o potencial elétrico nesse plano corresponde ao potencial ζ obtido através de medidas de mobilidade eletroforética.^[93,110] A camada iônica exterior ao plano de cisalhamento é conhecida como *camada difusa*, sendo composta por contra-íons submetidos ao potencial elétrico gerado pela superfície da

partícula e à agitação térmica da própria solução. Nessa região, o potencial elétrico decai exponencialmente com a distância em relação à superfície carregada, com uma distância característica (κ^{-1} , o *comprimento de Debye*) que é inversamente proporcional à força iônica do meio. O raio exterior da camada difusa (com tamanho κ^{-1}) é chamado de *plano de Gouy*, a partir do qual a fase contínua apresenta propriedades isotrópicas (*bulk*).

Ao se considerar a interação entre duas partículas carregadas em suspensão, haverá a interpenetração das camadas difusas de ambas as partículas, resultando em um aumento local da concentração de contra-íons. O potencial repulsivo entre as partículas é dado por:

$$V_{EL} = 2\pi a \epsilon \left(\frac{4RT}{zF} \gamma \right)^2 e^{-\kappa r}, \quad (31)$$

em que a é o raio das partículas, ϵ é a constante dielétrica do meio, z é a carga dos contra-íons, F é a constante de Faraday, γ é o potencial reduzido de superfície ($\gamma = \tanh\left(\frac{zF\zeta}{4RT}\right)$), κ é o inverso do comprimento de Debye e r é a distância entre as partículas.

Em suma, a combinação das interações atrativas e repulsivas resulta em uma curva de potencial com o perfil apresentado na Figura 61(a), com um dois mínimos e uma barreira de potencial. Em curtas ou em longas distâncias, predominam as forças atrativas de van der Waals, que levam à ocorrência de um mínimo secundário e de um mínimo primário; esses pontos correspondem, respectivamente, aos pontos de floculação e coagulação do coloide. Nas proximidades do comprimento de Debye, no entanto, a repulsão eletrostática dá origem a um máximo de potencial, criando uma

barreira de energia de valor $V_{\text{máx}}$ para a coagulação do coloide. Assim, pode-se demonstrar que a estabilidade coloidal é de natureza cinética (já que o estado de equilíbrio termodinâmico corresponde ao mínimo primário), sendo dependente da relação entre a altura da barreira ($V_{\text{máx}}$) e da energia de ativação térmica $k_B T$. Dessa forma, a taxa de agregação de partículas é proporcional a $e^{-(V_A+V_R)/k_B T}$, sendo que a estabilidade coloidal é atingida quando $(V_A+V_R) \gg k_B T$. A altura da barreira $V_{\text{máx}}$ é, portanto, relacionada à carga superficial (potencial ζ) das partículas e à força iônica do meio, de modo que, desconsiderando-se a adição de outras espécies ao sistema coloidal, tais situações de estabilidade são atingidas com elevadas cargas superficiais ($|\zeta| > 30$ mV) ou de baixo valor de força iônica.^[93,106,110,111]

4.1.2. Sistemas *core@shell*

Nos mais diversos tipos de sólidos inorgânicos nanoestruturados, o crescimento de camadas adicionais sobre a superfície das nanopartículas iniciais tem importante impacto sobre as propriedades finais do sólido, atraindo grande atenção tanto do ponto de vista fundamental quanto em relação à sua aplicabilidade. Heteronanoestruturas desse tipo são conhecidas como materiais caroço@casca (*core@shell*), constituindo sistemas de imensa importância sobretudo na Química de semicondutores e de nanopartículas metálicas.^[112-114]

Em vista de sua alta razão superfície/volume, as propriedades físico-químicas de nanopartículas inorgânicas são intimamente ligadas ao seu estado de superfície e ao seu ambiente exterior, sendo normalmente necessário minimizar o efeito do meio dispersante através de uma camada protetora. Nesse sentido, os grandes desafios sintéticos relacionados a tais sistemas são a necessidade de se obter uma passivação adequada da superfície, ao passo que as propriedades iniciais dos nanocristais são

mantidas inalteradas (ou, preferencialmente, incrementadas). O efeito de passivação de superfície decorre da redução da quantidade de defeitos estruturais, intrínsecos a sistemas com altas áreas superficiais, o que normalmente leva a uma estabilização do sistema e a um aumento das propriedades de interesse (luminescência, ressonância de plasmons, magnetismo etc.). Além disso, a casca pode consistir em um importante meio de compatibilização entre a nanopartícula central e o meio dispersante, através da alteração da carga, da funcionalidade, da reatividade ou da toxicidade da superfície.^[114] Por outro lado, outra grande motivação para o desenvolvimento de sistemas *core@shell* é a possibilidade de combinar diferentes propriedades em uma única partícula com a diversificação das composições da casca e do caroço. Normalmente, as partículas do caroço possuem as propriedades relevantes, como em semicondutores, metais, óxidos magnéticos ou moléculas encapsuladas, enquanto a casca pode portar uma propriedade adicional, resultando em materiais multifuncionais.

Em nanocristais de semicondutores, por exemplo, cuja estrutura eletrônica pode ser controlada através da forma e do tamanho das partículas, a passivação da superfície com outro semicondutor isoestrutural é praticamente obrigatória para a obtenção de partículas mais eficientes e estáveis, sobretudo para aplicações em sistemas biológicos.^[115,116] No caso de nanocristais de CdSe, por exemplo, realiza-se o crescimento epitaxial de outros semicondutores de alta E_g (como ZnS, CdS e ZnSe),^[112] sendo possível, ainda, o crescimento de várias camadas de composição distinta sobre a superfície da nanopartícula. O controle das propriedades eletrônicas nessas heteronanoestruturas também é possível através da mudança da posição relativa entre elétrons e buracos, isto é, separando-se espacialmente os elétrons e os buracos no caroço e na casca; isto gera um efeito de confinamento quântico essencialmente diferente do

comumente observado em *quantum dots* tradicionais.^[112] Com relação a nanopartículas de metais nobres, sobretudo de prata e ouro, o recobrimento das superfícies metálicas com uma camada dielétrica (normalmente sílica) permite uma melhor dispersibilidade das partículas, além de conferir a possibilidade de imobilização covalente de grupos de interesse.^[114,116] Nanopartículas magnéticas, tais como, por exemplo, de magnetita ou maghemita, podem ser igualmente recobertas com camadas diamagnéticas de SiO₂ para a obtenção de materiais com alta área superficial acessível^[117] ou de materiais resistentes a tratamentos térmicos em altas temperaturas.^[118]

No que tange ao seu mecanismo de formação, ao se misturarem as nanopartículas iniciais (caroço) e os precursores da fase da casca para a síntese de sistemas *core@shell*, diferentes produtos de reação são possíveis, como ilustrado na Figura 63.

Figura 63. Diferentes produtos de reação possíveis na síntese de sistemas *core@shell* a partir da mistura das nanopartículas iniciais e dos precursores solúveis da casca.

Em um caso ideal, a fase da casca cresce (com ou sem epitaxia) sobre as partículas precursoras, levando a um recobrimento completo da superfície. No entanto, é também possível que a superfície não seja completamente recoberta pela nova fase, que pode se fracionar em nódulos sobre o caroço. No caso em que as nanopartículas iniciais são sujeitas a processos de redissolução parcial e em que a fase da casca possui a mesma estrutura que o caroço, pode haver a formação de um gradiente de concentração entre as duas fases ou, em um caso extremo, a solução sólida entre o caroço e a casca. Por fim, outra possibilidade é a cristalização de partículas da casca separadamente dos nanocristais iniciais, em um processo de nucleação homogênea independente.

A formação da casca ao redor das nanopartículas iniciais pode ocorrer seja por uma precipitação direta em superfície, seja pela agregação de pequenas partículas primárias formadas anteriormente na suspensão. A nucleação heterogênea da casca sobre as partículas do caroço é geralmente favorecida por altas concentrações das nanopartículas iniciais, sendo também facilitada se os precursores solúveis tiverem tendência a uma adsorção preferencial sobre a superfície das partículas do caroço. Normalmente, o grau de supersaturação de precursores necessário para a nucleação heterogênea é menor que o requerido para a nucleação homogênea (isto é, na ausência de germes do caroço). Considerando-se o diagrama de La Mer na Figura 60, é de se esperar que o crescimento efetivo de uma casca para a obtenção de uma estrutura *core@shell* ocorra mantendo-se o valor concentração dos precursores entre a solubilidade de equilíbrio e a concentração de supersaturação mínima de nucleação (isto é, $S < C < C_{\min}$). Nessa situação, favorece-se o crescimento dos germes sem que haja a nucleação homogênea da fase da casca, o que torna mais provável o recobrimento completo das partículas iniciais. Esse controle de concentração pode ser realizado

através da adição lenta dos precursores à mistura reacional ou por um controle cinético adequado da formação da nova fase. Evidentemente, a nucleação heterogênea é favorecida nos casos em que os materiais da casca e do caroço têm estruturas similares.

4.1.2.1. Luminóforos de ultravioleta de vácuo

Com relação a materiais luminescentes, no caso particular fosfatos de Terras Raras, demonstrou-se recentemente que a passivação das nanopartículas através de uma casca inorgânica é consideravelmente benéfica para a luminescência de tais materiais.^[119-124] Além disso, sistemas *core@shell* desse tipo podem se tornar particularmente interessantes pela possibilidade de observação de processos de transferência de energia entre as duas fases constituintes das nanopartículas, tal com ilustrado na Figura 64. Características multifuncionais também podem ser conferidas a esse tipo de nanopartículas através da combinação de diferentes íons lantanídeos como dopantes das fases do caroço e da casca. Por exemplo, nanoestruturas *core@shell* podem apresentar emissão bicolor no verde e no vermelho pela combinação das emissões de Eu^{3+} e Tb^{3+} presentes em fases separadas^[119] (tal combinação é dificilmente eficiente quando ambos os íons encontram-se na mesma fase devido à supressão mútua de suas luminescências).^[133] Outra possibilidade é a obtenção diferentes emissões através de mecanismos de excitação distintos em duas fases, como, por exemplo, um caroço com luminescência excitável por radiação UV e uma casca com luminescência por UC excitável no NIR.^[120]

Figura 64. Ilustração de uma nanoestrutura *core@shell* e das possibilidades de transferência de energia e emissão bicolor.

Sistemas com essas características são bastante promissores quando se considera uma excitação com radiação na região do UVV. Como já mencionado, em virtude da baixa penetrabilidade dessa radiação, altas eficiências no UVV são possíveis, em princípio, apenas quando se utilizam luminóforos nanoestruturados que apresentam, portanto, altas áreas superficiais. Por outro lado, nesses casos, a alta razão superfície/volume acarreta inexoravelmente em uma maior quantidade de defeitos de superfície, que atuam no sentido contrário tendendo a suprimir os processos de luminescência. Se a eficiência global do sólido é limitada pelo balanço desses dois fatores, a passivação da superfície das partículas internas nos sistemas *core@shell* seria muito interessante por diminuir a influência dos defeitos de superfície. O problema da baixa penetrabilidade do UVV pode ser contornado ao se adaptar a composição da casca para que ela possa atuar não só como uma proteção, mas como um sensibilizador para a luminescência do caroço.^[120] A casca sensibilizadora ideal deveria, além de possuir uma apreciável absorvidade no UVV, ser capaz de gerar mais de um fóton de emissão para cada fóton de excitação, resultando em rendimentos quânticos maiores que a unidade (processos conhecidos como *quantum cutting* ou *downconversion*).^[34,125] Tal

característica não é apenas desejável em se tratando de luminóforos de UVV, tratando-se, na verdade, de uma real necessidade frente à grande perda energética ao se emitir apenas um fóton de luz visível para cada fóton de UVV incidido. A Figura 65 mostra um simples cálculo que comparando a eficiência de uma lâmpada fluorescente convencional a base de Hg (com excitação em $\lambda_{exc}=254$ nm, no UV) e uma lâmpada fictícia baseada em plasma de Xe (com $\lambda_{exc}=172$ nm, no UVV).

Figura 65. Comparação entre eficiências teóricas de uma lâmpada fluorescente convencional (a base de Hg) e uma lâmpada a base de plasma de Xe em condições similares.

Supondo-se que as eficiências da descarga de Xe e do luminóforo sejam as mesmas das lâmpadas fluorescentes convencionais atuais (o que não é verdade em ambos os casos, pois as eficiências são menores), a eficiência global de conversão energética na lâmpada no UVV seria praticamente 1,5 vezes menor do que a da lâmpada convencional. Por mais que se aumente a eficiência da descarga de Xe, a eficiência do luminóforo sempre será um fator limitante, de modo que uma lâmpada baseada em plasma de Xe será realmente eficaz somente com luminóforos com rendimento quântico

maior que 100%. Os candidatos mais promissores para o desenvolvimento de tais materiais são, evidentemente, os íons lantanídeos, que podem possuir estrutura eletrônica adequada para a geração de dois fótons no visível a partir de um fóton de alta energia, além de poderem apresentar altas absorptividades no UVV devido a absorções do tipo $4f-5d$. Dois dos exemplos mais conhecidos de QC são os do íon Pr^{3+} e do par $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ (Figura 66).

Figura 66. Diagramas de níveis de energia representando os processos de *quantum-cutting* (a) nos íons Pr^{3+} e (b) no par $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$.^[34]

No caso do íon Pr^{3+} (Figura 66(a)), o processo de QC inicia-se com a absorção de banda larga de fótons no UVV através da transição $4f-5d$. Uma vez excitado, o sistema pode decair não-radiativamente populando o estado $^1\text{S}_0$, que é relativamente isolado dos demais níveis $4f$ do Pr^{3+} . Assim, o decaimento do nível $^1\text{S}_0$ aos níveis intermediários do Pr^{3+} ($^3\text{P}_J$, $^1\text{I}_6$) leva à emissão do primeiro fóton no visível em ~400

nm. A emissão do segundo fóton se dá pelo decaimento dos níveis intermediários aos níveis de menor energia do Pr^{3+} , podendo gerar uma emissão no azul ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_{4,5}$) ou no vermelho ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_6, ^3\text{F}_2$). Embora o primeiro decaimento radiativo ($^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_J, ^1\text{I}_6$) seja favorecido pelo relativo isolamento energético do estado emissor, o grande número de níveis intermediários do Pr^{3+} em energias menores que 20000 cm^{-1} resulta em intensos decaimentos competitivos no infravermelho, o que reduz a eficiência do processo de QC. No caso do par $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, o processo se inicia através de uma absorção estreita $f-f$ do Gd^{3+} em aproximadamente 200 nm, que leva à população dos níveis $^6\text{G}_J$. Este nível pode levar à população do estado emissor do Eu^{3+} através de um processo de relaxação cruzada ($\text{Eu}^{3+}(^7\text{F}_0) + \text{Gd}^{3+*}(^6\text{G}_J) \rightarrow \text{Eu}^{3+*}(^5\text{D}_0) + \text{Gd}^{3+*}(^6\text{P}_J)$, em que “*” denota uma espécie eletronicamente excitada). O nível intermediário excitado do Gd^{3+} ($^6\text{P}_J$) possui energia próxima aos estados $^5\text{H}_J$ do Eu^{3+} , o que pode resultar em um segundo processo de transferência de energia ressonante $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Assim, para cada fóton de ~200 nm absorvido pelos íons Gd^{3+} , podem-se formar dois íons Eu^{3+} eletronicamente excitados, de modo que é possível observar-se um rendimento quântico maior que 1 para as emissões $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$.^[34,125] Os processos de QC são fortemente suprimidos por interações dos estados eletrônicos envolvidos com os osciladores vibracionais da matriz, sendo que, tanto para o íon Pr^{3+} quanto para o par $\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, intensidades apreciáveis são apenas observáveis em matrizes baseadas em fluoretos. Contudo, em vista dos potenciais aumentos de eficiência global, a aplicação de processos de QC para sistemas *core@shell* mostra-se bastante promissora para contornarem-se os problemas relativos à absortividade e ao tamanho de partícula em luminóforos de UVV.

Dessa forma, tendo em vista as potenciais vantagens de estruturas *core@shell* para o aprimoramento de luminóforos de ultravioleta de vácuo, a presente etapa do

trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de metodologias de precipitação coloidal^[65,111,119,126] para a síntese de heteronanoestruturas do tipo $\text{TRVO}_4@\text{TRPO}_4$, buscando-se, ainda, a caracterização estrutural e espectroscópica dos compostos obtidos para a confirmação da obtenção das estruturas *core@shell*, bem como o estudo de processos de transferência de energia e de cinética de precipitação dos diferentes sistemas.

4.2. Procedimento experimental

Embora fosfatos e vanadatos de TR apresentem altas similaridades estruturais, favoráveis à obtenção de estruturas *core@shell*, processos de obtenção de sistemas do tipo $\text{TRPO}_4@\text{TRVO}_4$ e $\text{TRVO}_4@\text{TRPO}_4$ são escassamente descritos na literatura. Por exemplo, Buisette^[119] descreve com sucesso a obtenção de sistemas $\text{TRPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}@\text{TRPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, porém a confirmação da obtenção de nanopartículas do tipo $\text{YVO}_4@\text{TRPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ é limitada a algumas evidências espectroscópicas. Zhu e Zuo^[123] relatam a obtenção de estruturas $\text{YVO}_4\cdot\text{Eu}^{3+}@\text{YPO}_4$ através de precipitações hidrotermais que, embora não apresentem clara epitaxia ou diferenciação de fases por microscopia eletrônica, são confirmadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Zhou *et al.*^[124] também confirmam a obtenção de estruturas do tipo $\text{YP}_x\text{V}_{1-x}@\text{GdPO}_4$ através de métodos hidrotérmicos. Em suma, não foram encontradas na literatura descrições acerca do preparo de sólidos $\text{TRVO}_4@\text{TRPO}_4$ através de precipitações coloidais e de sólidos $\text{TRPO}_4@\text{TRVO}_4$ através de quaisquer metodologias. Assim, prefere-se descrever os procedimentos sintéticos aplicados juntamente com os resultados obtidos para uma melhor compreensão das metodologias propostas.

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Sistemas TRVO₄@TRVO₄

O preparo das nanopartículas coloidais de TRVO₄ é realizado de acordo com o método descrito por Huignard *et al.*,^[126] através da adição gota a gota (0,5 mL min⁻¹) de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de TR(NO₃)₃ (pH~6,5, preparada a partir da dissolução dos nitratos hidratados sólidos) sobre uma solução de 0,1 mol L⁻¹ Na₃VO₄ com pH ajustado a 12,5. O sistema é mantido sob agitação constante em temperatura ambiente por 30 min, sendo que o coloide resultante é centrifugado (25000 rpm, 10 min), ressuspenso em água desionizada e dialisado contra água desionizada por 24 h. A condutividade final do coloide é de ~300 mS cm⁻¹.

As imagens de MET das nanopartículas de YVO₄ para a composição do *core* são apresentadas na Figura 67. Observam-se partículas de baixa cristalinidade (como se pode observar na Figura 67(d)) e com um alto grau de dispersão, isto é, com uma baixa taxa de agregação. Isso é resultado das condições de síntese, em que o pH de 12,5 garante uma velocidade ideal de precipitação da fase de vanadato (sem haver a contaminação por hidróxidos), além de conferir uma alta carga superficial negativa às partículas ($\zeta \sim -30$ mV). O diâmetro médio das partículas é de ~50 nm, sendo que, após estabilização com PAA, obtêm-se coloides praticamente transparentes, ainda que com concentrações de ~50 mmol L⁻¹.

Figura 67. Imagens de MET das nanopartículas de YVO_4 obtidas através de precipitação coloidal.

O difratograma de raios-X (Figura 68(a)) confirma a obtenção de um sólido de baixa cristalinidade, sendo que, embora se observe o perfil de difração do YVO_4 tetragonal, observam-se picos consideravelmente alargados além da presença de um halo de difração, que condiz com a presença de grande volume de material amorfo. O tamanho de cristalito obtido através da equação de Scherrer (Eq. 19) é, nesse caso, de ~ 15 nm. A Figura 68(b) mostra o perfil de espalhamento dinâmico de luz do coloide estabilizado com PAA, que está condizente com o tamanho observado nas imagens de microscopia, evidenciando, contudo, estruturas consideravelmente maiores que os cristalitos componentes das partículas.

Figura 68. (a) Difratoograma de raios-X do sólido YVO_4 obtido por precipitação coloidal e (b) perfil de DLS do coloide de YVO_4 estabilizado com PAA.

Após o preparo de nanopartículas de YVO_4 adequadas para a obtenção de estruturas *core@shell*, diferentes tentativas de recobrimento com uma camada de TRPO_4 foram realizadas, e diferentes abordagens espectroscópicas para o estudo desse sistema foram desenvolvidas. Em suma, tais abordagens se baseiam na premissa de que, mesmo havendo uma separação de fases em um sistema *core@shell*, a proximidade entre ambos os materiais permite a ocorrência de processos de transferência de energia normalmente observados para materiais na mesma fase, como, por exemplo, no processo $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Em se tratando de sistemas *core@shell* contendo a fase de YVO_4 , a observação do mesmo processo de transferência de energia mesmo sem haver íons Eu^{3+} na fase de vanadato (como no caso de estruturas $\text{YVO}_4 @ \text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ ou $\text{YPO}_4 : \text{Eu}^{3+} @ \text{YVO}_4$) seria uma indicação de uma intensa interação entre as fases e a possível ocorrência de uma estrutura *core@shell*.

Para a realização da segunda etapa de síntese, correspondente ao crescimento da camada de TRPO_4 sobre as partículas iniciais de YVO_4 , utilizaram-se precursores do tipo $\text{TR}^{3+} / \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$. Em todos os casos testados, a razão $[\text{TR}^{3+}]_{\text{shell}} / \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ deve ser de 1/2, uma vez que, ao se testarem razões de 1/1, ocorre a floculação do coloide de YVO_4 ,

impossibilitando o crescimento adequado da segunda camada. O procedimento que gerou os melhores resultados consistiu na adição de um equivalente de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ao coloide precursor de YVO_4 (50 mmol L^{-1}) (i.e., $[\text{TR}^{3+}]_{\text{core}}/[\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}]=1/1$), sendo que tal solução é aquecida a 100°C ou a 70°C em banho de óleo. Nessa etapa, ocorre a adsorção dos íons $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ à superfície das partículas de vanadato, de modo a facilitar o crescimento da fase de fosfato sobre os precursores. À mistura aquecida contendo $\text{YVO}_4/\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, adiciona-se gota a gota ($0,5 \text{ mL min}^{-1}$) 0,5 equivalente de $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (i.e. $[\text{TR}^{3+}]_{\text{core}}/[\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}]/[\text{TR}^{3+}]_{\text{shell}}=2/2/1$). O sistema é mantido em agitação por 1 h. O crescimento subsequente de camadas adicionais de TRPO_4 pode ser realizado através da centrifugação do produto da reação anterior, ressuspensão do sólido em água desionizada e repetição do mesmo protocolo mencionado. A Figura 69 mostra as imagens de MET dos sólidos obtidos através desse procedimento aplicando-se diferentes temperaturas para o aquecimento do sistema, com uma razão final $\text{TRVO}_4/\text{TRPO}_4$ de 1/1 (isto é, após a adição de duas camadas). Observa-se que, nesse caso, há a obtenção de estruturas *core@shell*, confirmando a eficácia do método.

Figura 69. Imagens de MET dos sólidos $\text{YVO}_4@\text{YPO}_4$ obtidos (a-c) a 100 °C e (d-f) a 70 °C.

As imagens mostram que, ao se realizar a síntese a 100 °C, não ocorre o recobrimento completo das partículas iniciais, sendo que parece haver a ocorrência da formação de nódulos sobre a superfície do YVO_4 (Figura 69(a-c)). Isso é uma indicação

de que, nesse caso, houve uma precipitação de maneira rápida e pouco controlada da casca de YPO_4 sobre as partículas de vanadato. Contudo, devido à maior temperatura de síntese, a casca de YPO_4 nesses sólidos aparentemente possui uma maior cristalinidade que no caso da síntese a 70°C (Figura 69(d-f)). Com a síntese a uma temperatura mais baixa, a formação da casca ocorre de uma maneira mais lenta e homogênea, levando a um recobrimento mais uniforme das partículas precursoras de YVO_4 e a uma fase de YPO_4 com baixa densidade e cristalinidade.

As curvas de DLS confirmam que, após o procedimento para o crescimento da casca de YPO_4 , há um aumento no tamanho médio das partículas e considerável alteração do pH de ponto isoelétrico (Figura 70).

Figura 70. (a) Distribuições de tamanhos e (b) variação do potencial ζ em função do pH para os sólidos YVO_4 e $\text{YVO}_4@YPO_4$ sintetizados em diferentes temperaturas.

Observa-se que o sólido obtido a 70°C , como já mencionado, possui maior homogeneidade de recobrimento, apresentando um maior diâmetro médio de partículas. A alteração do pH de ponto isoelétrico observada na Figura 70(b) é resultado da adsorção de grupos $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ às partículas de YVO_4 e posterior crescimento da camada de fosfato (que também mantém grupos tripolifosfato adsorvidos à superfície). A presença das espécies aniônicas de polifosfato resulta na necessidade uma maior quantidade de

íons H_3O^+ no meio aquoso para que a soma das cargas superficiais das partículas seja zero, diminuindo, assim, o pH de ponto isoelétrico. Observa-se, ainda, que as partículas finais de $\text{YVO}_4@\text{YPO}_4$ apresentam considerável estabilidade coloidal mesmo nas proximidades de um pH neutro ($\zeta \sim -30$ mV em pH=7), o que é muito importante para suas eventuais utilizações em suspensão.

O difratograma de raios-X dos compostos obtidos nas condições descritas (Figura 71) confirmam que a casca de YPO_4 formada sobre os núcleos de YVO_4 consiste em material praticamente amorfo. Observa-se que, em relação às partículas precursoras, não há alteração da posição dos picos de difração, que correspondem unicamente ao padrão do vanadato de ítrio. Por outro lado, há uma considerável intensificação do halo de difração no difratograma do $\text{YVO}_4@\text{YPO}_4$, revelando um aumento da quantidade de material amorfo. Constata-se, assim, que a casca formada não assume a estrutura tetragonal padrão do YPO_4 , possuindo uma estrutura amorfa ou cristalizando com estrutura similar à dos núcleos de YVO_4 , gerando uma sobreposição de picos no difratograma.

Figura 71. Difrátogramas de raios-X das partículas precursoras de YVO₄ e do sólido YVO₄@YPO₄ obtido através da síntese *core@shell* (a 70 °C, com YVO₄/YPO₄=1/1) e comparação com os padrões de vanadato de ítrio e fosfato de ítrio.

A cristalização de sucessivas camadas de YPO₄ sobre as nanopartículas de vanadato de ítrio pode ser acompanhada através de espectroscopia de luminescência, adicionando-se íons Eu³⁺ apenas na fase de fosfato. Como já mencionado, a ocorrência da banda de transferência de carga VO₄³⁻→Eu³⁺ no sistema YVO₄@YPO₄:Eu³⁺, ainda que com as duas espécies em fases separadas, confirma um contato íntimo entre os núcleos de YVO₄ e a casca de YPO₄ e a formação de um sistema *core@shell*. Além disso, a efetividade do recobrimento pode ser também analisada através de espectroscopia de absorção no UV-Vis: os núcleos de vanadato, por serem apenas parcialmente cristalizados, são suscetíveis à dissolução com ácido concentrado, levando à formação de diferentes espécies de vanadato em solução (H_xVO₄^{x-3}, H_xV₁₀O₂₈^{6-x} etc.). Em presença de H₂O₂, tais espécies formam peroxocomplexos de vanádio(V), que possuem uma absorção característica no visível.^[127] Por outro lado, mesmo em solução

ácida concentrada, a fase de fosfato não é atacada, de modo que a concentração dos peroxocomplexos é inversamente proporcional à quantidade de YPO_4 depositada sobre as partículas iniciais. Assim, realizou-se, por meio de espectroscopias de luminescência e de absorção no UV-Vis, um acompanhamento da cinética de precipitação da fase de YPO_4 sobre as partículas de YPO_4 . As análises foram realizadas coletando-se alíquotas de 0,5 mL das misturas reacionais da síntese *core@shell* a cada 15 min de reação após a adição de 0,5 equivalente de $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}/(\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})(\text{NO}_3)_3$. A concentração das partículas foi regulada a $\sim 12 \text{ mmol L}^{-1}$ (em YVO_4) através da adição de água desionizada, medindo-se posteriormente seus espectros de emissão e excitação. Após as leituras de luminescência, adicionam-se 300 μL de $\text{HCl}_{(\text{conc.})}$ e 200 μL de H_2O_2 5% às suspensões, levando à formação de um complexo de coloração castanha. A mistura é centrifugada (14000 rpm, 90 s) e submetida a leituras de absorção no UV-Vis em cubeta de caminho óptico de 0,2 cm. Os resultados são apresentados nas Figuras 72-75.

Figura 72. Espectros (a) de excitação ($\lambda_{em}=616\text{ nm}$), (b) de emissão ($\lambda_{exc}=300\text{ nm}$), (c) intensidades de emissão em 612 nm em função do tempo, ilustrando a evolução do crescimento de sucessivas camadas no sistema $\text{YVO}_4@\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (5% Eu^{3+}) e (d) ilustração do processo de luminescência no sistema *core@shell* sob estudo.

Observa-se, na Figura 72(a), que mesmo que as espécies Eu^{3+} e VO_4^{3-} estejam em fases separadas, há o aparecimento de uma banda intensa associada à transferência de energia $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, confirmando uma efetiva interação entre as fases do sistema *core@shell*. Ocorre, ainda, uma progressiva intensificação da intensidade de luminescência do Eu^{3+} sob excitação na banda de transferência de energia. Contudo, o aumento relativo das intensidades de emissão como consequência da adição de maiores quantidades de Eu^{3+} no sistema torna-se cada vez menos significativo após o crescimento de sucessivas camadas de $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Figura 72(c)). Isso ocorre pois, sob excitação nos grupos VO_4^{3-} , apenas os íons Eu^{3+} próximos ao núcleo de YVO_4 são

excitados, sendo que os íons presentes nas camadas mais externas (após, por exemplo, o crescimento de 3 ou 4 camadas) são pouco suscetíveis à transferência de energia $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ em virtude de grandes distâncias de separação entre tais espécies, como esquematizado na Figura 72(d).

Para fins de comparação, realizou-se um experimento similar monitorando-se a evolução da luminescência da fase de $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ na ausência dos núcleos de YVO_4 (Figura 73).

Figura 73. Espectros (a) de excitação ($\lambda_{\text{em}}=616$ nm), (b) de emissão ($\lambda_{\text{exc}}=240$ nm), (c) intensidades de emissão em 612 nm em função do tempo para a fase de $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ na ausência dos núcleos de YVO_4 .

No espectro de excitação, observa-se claramente a ausência da banda de transferência de energia $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, observando-se apenas a banda de transferência de

carga $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ em maiores energias (~ 240 nm) e com menores intensidades. Além disso, a evolução da luminescência em função do tempo de reação é praticamente linear durante os tempos monitorados, enquanto, no caso da síntese *core@shell*, há a tendência de que a intensidade de luminescência atinja um patamar após alguns minutos de reação. Como a intensidade de luminescência sob excitação na BTC ou na banda $VO_4^{3-} \rightarrow Eu^{3+}$ é proporcional à quantidade formada da fase sólida correspondente, a diferença nos perfis é uma clara indicação de que, na presença dos núcleos iniciais de YVO_4 , a cristalização da fase de $YPO_4:Eu^{3+}$ é cineticamente favorecida, levando à formação das estruturas $YVO_4@YPO_4:Eu^{3+}$. Por outro lado, na ausência dos núcleos iniciais, a cristalização da fase de $YPO_4:Eu^{3+}$ é essencialmente lenta e aparentemente não se completa no período de tempo monitorado.

Ainda para comparações em relação às intensidades de emissão/excitação, realizaram-se, também, misturas das partículas separadas de $YPO_4:Eu^{3+}$ e YVO_4 , em diferentes proporções, as quais foram submetidas a leituras de luminescência (Figura 74).

Figura 74. Espectros (a) de excitação ($\lambda_{em}=616$ nm), (b) de emissão ($\lambda_{exc}=260$ nm) de nanopartículas separadas de $YPO_4:Eu^{3+}$ e YVO_4 e em diferentes proporções $YPO_4:Eu^{3+}/YVO_4$.

Embora haja o aparecimento da banda de transferência de energia $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ em comprimentos de onda superiores a 280 nm, sua intensidade relativa é consideravelmente baixa em comparação aos espectros do sistema *core@shell* na Figura 72(a). A ocorrência da banda confirma que, mesmo com nanopartículas separadas, a interação entre as duas fases em suspensão é possível e, de fato, acontece. Contudo, a baixa intensidade desse processo de transferência de energia evidencia que a interação entre as fases no sistema *core@shell* é muito mais efetiva, o que está de acordo com as observações anteriores.

O acompanhamento da eficiência de recobrimento das partículas precursoras, através do monitoramento da intensidade de absorção das espécies de peroxovanadatos após ataque ácido e adição de peróxido, também evidencia a obtenção do sistema *core@shell* $\text{YVO}_4@\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Os resultados das medidas por espectrofotometria no UV-Vis são apresentados na Figura 75. Os espectros mostram uma redução progressiva da quantidade de vanadato em solução, o que é resultado de um recobrimento mais e mais efetivo das partículas de YVO_4 com as camadas de $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Com o progredir da reação, a casca de $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ formada, ainda que possua baixa densidade e cristalinidade, é capaz de proteger o *core* de YVO_4 do ataque ácido, confirmando, assim, que o processo de recobrimento é eficiente.

Figura 75. (a) Espectros de absorção no UV-Vis e (b) absorvância em 455 nm em função do tempo de reação para as alíquotas da reação de formação do $\text{YVO}_4@\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ após o tratamento com ácido e peróxido.

Após confirmar-se a obtenção de um sistema *core@shell* através tanto de medidas espectroscópicas quanto de técnicas de microscopia, depara-se com o fato de que o procedimento leva a partículas coloidais de baixa cristalinidade. Embora isso não seja essencialmente um problema para a utilização desses compostos como marcadores,^[128] com relação ao seu uso como luminóforos a baixa cristalinidade é um

fator limitante, reduzindo consideravelmente suas eficiências de luminescência e praticamente impossibilitando seu uso sob excitação no UVV. Assim, era necessária a aplicação de um método que permitisse a obtenção de sólidos de maior cristalinidade e que conservasse o caráter nanoestrutural e a estrutura *core@shell* dos materiais sintetizados. Para isso, aplicou-se uma metodologia similar à descrita por Mialon *et al.*^[111,129] que consiste no tratamento térmico dos sólidos em uma matriz de sílica mesoporosa. A realização do tratamento térmico do sólido disperso nessa matriz permite que se aumente a cristalinidade através do efeito da temperatura ao passo que a própria estrutura da sílica evita a agregação das partículas. A matriz de sílica pode ser finalmente eliminada através de tratamento com ácido fluorídrico, que não ataca fosfatos ou vanadatos de TR (devido à insolubilidade dos fluoretos de TR). Assim, os coloides de $\text{TRVO}_4@ \text{TRPO}_4$ (50 mmol L^{-1} em TRVO_4) são inicialmente tratados em ultrassom com $50 \mu\text{L mL}^{-1}$ de solução de PAA, 80 mmol L^{-1} (pH=8,5). A essa mistura é adicionado um sol de tetraetoxissilano (preparado pela hidrólise/condensação TEOS em EtOH e $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ $1,2 \text{ mol L}^{-1}$, na proporção molar de 1/4/9, respectivamente, a 60°C por 1 h) na presença do copolímero Pluronic® PE6800 em solução etanólica 40 g L^{-1} (PE6800/Si=1/100). A mistura final é seca em estufa a 90°C *overnight* e posteriormente calcinada em duas etapas de 2 h, a 500°C e a 900°C . Por fim, o sólido resultante é tratado com ácido fluorídrico 2% ($\text{HF/Si}=9/1$) por 3 h em temperatura ambiente a fim de se dissolver a matriz de sílica e finalmente obter-se o sólido $\text{TRVO}_4@ \text{TRPO}_4$ com maior cristalinidade.

A Figura 76 ilustra os protocolos finalmente adotados para a obtenção dos sólidos *core@shell*.

Figura 76. Esquema de preparação dos sistemas $\text{TRVO}_4@ \text{TRPO}_4$ através de precipitações coloidais. (a) preparo das partículas precursoras de TRVO_4 ; (b) processo de recobrimento com TRPO_4 ; e (c) tratamento térmico em SiO_2 mesoporoso.

A realização do tratamento térmico em matriz de sílica mesoporosa resultou, como esperado, na obtenção de sólidos com alta cristalinidade e com baixo grau de agregação de partículas. As imagens de MET (Figura 77) mostram, contudo, que o procedimento levou à formação de estruturas alongadas (~200 nm) a partir dos sólidos *core@shell* iniciais, como possível resultado de uma ação direcionadora da estrutura do SiO_2 . Observa-se que as fases de YPO_4 e YVO_4 são claramente distinguíveis e cristalizam-se epitaxialmente após o tratamento térmico, como pode ser visualizado nas imagens de alta resolução (Figura 77(e-f)), sendo que há uma provável formação de uma solução sólida (Y(P,V)O_4) ou gradiente de concentração na interface entre as duas fases.

Figura 77. Imagens de MET dos sólidos YVO₄@YPO₄ após o tratamento térmico em matriz de SiO₂ mesoporoso.

A Figura 78(a) mostra os difratogramas de raios-X dos sólidos obtidos após o tratamento térmico em sílica mesoporosa. Observa-se um aumento expressivo da

cristalinidade, com uma considerável redução da largura dos picos de difração. Além disso, a epitaxia entre as fases é confirmada, já que, nesse caso, observa-se apenas a fase correspondente ao fosfato de ítrio. Conclui-se, dessa forma, que o tratamento térmico, além de levar a um crescimento preferencial das partículas iniciais, resultou na organização da fase de YVO_4 com a estrutura característica da casca de YPO_4 .

Figura 78. (a) Difratoograma de raios-X e (b) diagrama de Williamson-Hall dos sólidos YVO_4 precursor e $\text{YVO}_4@YPO_4$ obtido após o tratamento térmico.

O diagrama de Williamson-Hall (Figura 78(b)) construído a partir dos difratogramas das amostras de YVO_4 precursor e da amostra *core@shell* após o tratamento térmico mostra um grande aumento do comprimento de coerência (isto é, da região de ordenamento cristalino), indicado por um menor valor de intercepto no caso do $\text{YVO}_4@ \text{YPO}_4$. Além disso, o sólido YVO_4 precursor apresenta um baixo coeficiente de correlação com uma reta no diagrama, além de possuir uma inclinação positiva; tais observações são relacionadas com a ocorrência de um sólido com alto grau de distorção estrutural, o que está de acordo com a baixa cristalinidade já mencionada. Por outro lado, após o tratamento térmico, o sólido *core@shell* mostra uma excelente correlação com o comportamento linear, além de uma inclinação de reta negativa. Tais fatores estão associados a um baixo grau de distorção estrutural, confirmando que o procedimento adotado levou a um grande aumento de ordenamento cristalino.

Com a obtenção de tais estruturas, algumas propriedades luminescentes adicionais poderiam ser exploradas, como por exemplo, sob excitação no ultravioleta de vácuo (como descrito na seção seguinte) ou sob excitação no infravermelho próximo para a observação de UC. Sintetizaram-se, assim, aplicando-se a metodologia desenvolvida, sólidos do tipo $(\text{Y}_{0,95}\text{Er}_{0,05})\text{VO}_4$ e $(\text{Y}_{0,95}\text{Er}_{0,05})\text{VO}_4:\text{Er}^{3+}@ \text{YbPO}_4$ (ambos tratados a 900 °C na matriz de sílica) com o intuito de se observar uma possível transferência de energia entre a casca e o caroço. Sob excitação no ultravioleta (Figura 79) o sólido $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ apresenta intensa luminescência no verde e alta excitabilidade em função da transferência de energia $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Er}^{3+}$. Já o sólido $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}@ \text{YbPO}_4$, que se esperava possuir características similares sob excitação no UV, não apresenta luminescência observável nessas condições.

Figura 79. Espectro (a) de excitação ($\lambda_{em}=550$ nm) e (b) de emissão ($\lambda_{exc}=300$ nm) do sólido $YVO_4:Er^{3+}$ após o tratamento térmico em sílica mesoporosa.

As diferenças entre as características espectrais nos dois casos pode ser atribuída a um processo de transferência de energia entre os íons Er^{3+} do *core* e os íons Yb^{3+} do *shell*, levando a emissões no infravermelho (transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do Yb^{3+}) em detrimento das emissões no visível do Er^{3+} . Assim, é de se esperar que o processo inverso, isto é, de sensibilização da luminescência dos íons Er^{3+} do *core* através da absorção dos íons Yb^{3+} no NIR seja igualmente eficiente. De fato, a luminescência do sólido $YVO_4:Er^{3+}@YbPO_4$ sob excitação em 980 nm é claramente visível a olho nu mesmo com baixas potências de laser (~ 100 mW) devido à ação sensibilizadora dos íons Yb^{3+} . Por outro lado, a luminescência do $YVO_4:Er^{3+}$ puro é consideravelmente fraca, pois depende da absorção de 2 fótons unicamente pelos íons Er^{3+} (Figura 80).

Figura 80. (a) Mecanismos de *upconversion* para o íon Er^{3+} e para o par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sob excitação em 980 nm (b) Esquemática do processo de sensibilização pela casca de YbPO_4 no sólido $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}@\text{YbPO}_4$ após o tratamento térmico.

Assim, obtiveram-se os espectros de UC sob excitação com laser em 980 nm em diferentes potências, como se observa na Figura 81. Ambos os espectros apresentam o perfil característico de emissão do Er^{3+} , porém no $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$, observa-se uma baixa intensidade das emissões no vermelho (em $\sim 650 \text{ nm}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e uma alta intensidade das emissões em comprimentos de onda maiores que 700 nm. No caso do $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}@\text{YbPO}_4$, além da alta intensidade de UC, observa-se uma intensificação das transições no vermelho em relação às transições no verde, o que é característico para a emissão de Er^{3+} em matriz de YbPO_4 (seção 3.3.6.3). Isso é uma indicação de que, durante o tratamento térmico do sistema *core@shell* inicial, há a formação de uma solução sólida entre fosfato e vanadato na interface dos dois materiais, ou seja, forma-se uma composição interfacial do tipo $(\text{Yb},\text{Er})(\text{P},\text{V})\text{O}_4$. A dependência das emissões dos dois materiais em relação à potência do laser é mostrada na Figura 81(b), estando de

acordo com um mecanismo de excitação envolvendo dois fótons para o $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ (com inclinações de reta de 1,7 em todos os casos). Já para o $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}@\text{YbPO}_4$ o processo de sensibilização *shell*→*core*, além da possível ocorrência de uma solução sólida interfacial leva a uma maior variação dos valores de inclinação de reta, confirmando, contudo, a ocorrência de um processo de sensibilização de dois fótons envolvendo duas espécies diferentes.

Figura 81. (a) Espectros de UC dos sólidos $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ e $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}@\text{YbPO}_4$ sob excitação de laser em 980 nm a 200 mW. (b) Dependência da intensidade integrada de emissão por UC para as diferentes emissões dos sólidos sintetizados.

4.3.2. Espectroscopia de luminescência no UVV

Após o tratamento térmico, os sólidos apresentam um expressivo aumento de intensidade de luminescência, além de linhas espectrais mais estreitas e definidas. Por possuírem maiores cristalinidades, tais sólidos apresentam menor número de defeitos estruturais e de supressores de luminescência em comparação às partículas coloidais iniciais, de modo que suas propriedades sob excitação no UVV foram avaliadas (Figuras 82-86).

Prepararam-se amostras do tipo $\text{TRVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{TRPO}_4$, visando à possível observação de um aumento da absortividade no UVV devido à presença da casca de fosfato e à possível ocorrência de processos de QC. Os espectros de excitação das amostras dopadas com Eu^{3+} (Figura 82) mostram que apenas o sistema *core@shell*, em comparação às nanopartículas de vanadato puro, apresenta excitabilidade nas regiões de interesse do UVV (entre 147 e 172 nm). Observa-se um alargamento da banda de excitação em regiões abaixo de 200 nm, como resultado da maior absortividade da fase de fosfato. Além disso, não foi possível observarem-se bandas relativas à transferência de energia $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, indicando que não há a ocorrência de processos de QC.

Figura 82. Espectros de excitação dos sistemas $(Y_{0,95}Eu_{0,05})VO_4:Eu^{3+}$, $(Y_{0,65}Gd_{0,30}Eu_{0,05})VO_4$ e $(Y_{0,65}Gd_{0,30}Eu_{0,05})VO_4@YPO_4$ sintetizados pela metodologia de precipitação coloidal.

Quando comparada com as amostras compostas apenas por vanadatos, a amostra $(Y_{0,65}Gd_{0,30}Eu_{0,05})PO_4@YPO_4$ apresenta, em seu espectro de emissão sob excitação no UVV (Figura 83), uma considerável desintensificação da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação à $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, como resultado da provável incorporação de grupos PO_4^{3-} na fase de YVO_4 (formação de solução sólida). Com isso, as emissões desse luminóforo consistem em uma cor vermelha ($x=0,608$, $y=0,377$) menos pura que o ideal, isto é, com alta intensidade de emissões no laranja (Figura 84).

Figura 83. Espectros de emissão dos sistemas $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $(\text{Y,Gd})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e $(\text{Y,Gd})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{YPO}_4$ sintetizados pelas metodologias de precipitação coloidal.

Figura 84. Diagrama e coordenadas de cromaticidade representando as cores de emissão dos sólidos TRVO_4 e $\text{TRPO}_4@\text{TRVO}_4$ dopados com Eu^{3+} e Tm^{3+} sob excitação no UV e no UVV.

As mesmas observações são válidas para os sistemas $(\text{Gd}_{0,99}\text{Tm}_{0,01})\text{VO}_4$ e $(\text{Gd}_{0,99}\text{Tm}_{0,01})\text{VO}_4@\text{YPO}_4$ (Figuras 85 e 86). A amostra composta apenas pelo vanadato apresenta baixa excitabilidade nas regiões do UVV, enquanto o sistema *core@shell*, pela presença da fase de fosfato, apresenta pronunciada excitabilidade entre 147 e 172 nm.

Figura 85. Espectros de excitação e das amostras de $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}$ e $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}@\text{YPO}_4$.

Figura 86. Espectros de emissão das amostras de $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}$ e $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}@\text{YPO}_4$.

Embora o $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}$ apresente uma intensa emissão azul sob excitação no UV, que é praticamente monocromática ($x=0,107$, $y=0,098$, Figura 84) devido à presença unicamente da transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ do Tm^{3+} , sob excitação no UVV tal sólido praticamente não apresenta luminescência. Por outro lado, a amostra $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}@\text{YPO}_4$ apresenta claramente a emissão azul do Tm^{3+} sob excitação em 147 nm, juntamente a uma intensa banda de emissão do VO_4^{3-} (que passa a ocorrer devido à diluição parcial dos grupos vanadato na interface entre as fases do sistema *core@shell*), diminuindo, assim, a pureza de cor de emissão desse composto ($x=0,149$, $y=0,12$, Figura 84). Assim, embora parte da energia de excitação não seja convertida em luz visível (pois parte das emissões dos grupos VO_4^{3-} ocorrem no UV), esse luminóforo é um sistema bastante promissor para a geração de luz azul em dispositivos baseados em excitação no UVV.

4.4. Conclusões parciais

Buscou-se a síntese de estruturas $\text{TRVO}_4@\text{TRPO}_4$, sendo possível a obtenção das heteronanoestruturas *core@shell* através de duas etapas de precipitação coloidal. Conclui-se que as melhores condições de síntese compreendem a adição controlada de solução de $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$ sobre um coloide de YVO_4 contendo grupos $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ como estabilizadores/precusores. A temperatura desempenha importante papel no produto de síntese, uma vez que, a 100 °C, obtém-se um recobrimento apenas parcial, com a formação de nódulos sobre as partículas precursoras. A 70 °C, por outro lado, realiza-se um recobrimento mais homogêneo e completo das nanopartículas do *core*, embora a casca formada apresente-se praticamente amorfa e com baixa densidade. É possível aplicarem-se métodos espectroscópicos (observação da transferência de energia $\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e absorção de peroxocomplexos de vanádio(V) em solução) para o acompanhamento da cinética de precipitação dos produtos. Tais métodos permitem a confirmação de um recobrimento efetivo das nanopartículas precursoras e da obtenção de um sistema *core@shell*. Para a obtenção de materiais de maior cristalinidade, o tratamento térmico proposto (em estrutura de sílica mesoporosa, com posterior eliminação da matriz por ataque com ácido fluorídrico) mostrou-se bastante eficiente para a produção de sólidos de alta cristalinidade e baixo grau de agregação. Contudo, essa metodologia levou a uma alteração da morfologia dos cristais (obtenção de nanobastões) e a uma cristalização epitaxial das fases de fosfato e vanadato, ambas apresentando unicamente a estrutura tetragonal do YPO_4 . Tais fatores, bem como os mecanismos de formação dessas estruturas, merecem o desenvolvimento de estudos a parte para a elucidação de suas propriedades. Por fim, alguns dos materiais cristalinos obtidos após a etapa de tratamento térmico foram submetidos a análises de

luminescência no UVV. Embora não tenha sido possível a constatação de processos de QC, observa-se que, com as estruturas *core@shell* é possível conferir uma intensa excitabilidade no UVV às nanopartículas de TRVO_4 (que originalmente não são excitáveis em tais comprimentos de onda), em decorrência da alta absortividade da fase de fosfato. Contudo, nesses casos, o tratamento térmico leva à provável formação de uma solução sólida entre as duas fases na interface da estrutura *core@shell*, o que resulta em uma diminuição da pureza de cor de emissão sob excitação no UVV para os luminóforos estudados.

Capítulo 5: Considerações finais e conclusão

“On ne fait jamais attention à ce qui a été fait; on ne voit que ce qui reste à faire.”

Marie Curie

Em suma, aplicaram-se diferentes metodologias *bottom-up* para a obtenção de fosfatos e vanadatos de terras raras nanoestruturados de composições variadas, que dão origem a uma ampla gama de materiais luminescentes. Avaliaram-se as propriedades morfológicas, estruturais e espectroscópicas das diferentes composições baseadas em fosfatos (TRPO₄), fosfovanadatos (TR(P,V)O₄), e sistemas *core@shell* (TRVO₄@TRPO₄) obtidos através do método dos precursores poliméricos organico-inorgânicos, de precipitações em microemulsões reversas e precipitações coloidais. A adaptação do método Pechini permite a obtenção de fosfatos e fosfovanadatos de alta pureza com alto grau de controle estequiométrico, cujas propriedades luminescentes foram intimamente correlacionadas às características (covalência, polarizabilidade) dos sítios ocupados pelos íons Eu³⁺. O processo de síntese em microemulsões reversas permite o controle do tamanho e do grau de agregação dos nanobastões através da variação da razão água/surfactante e através da adição de ácido cítrico, sendo possível, ainda, a realização de um processo de secagem brando o bastante para conservar a estrutura inicial dos fosfatos estudados. Por fim, os processos de precipitação coloidal permitem a obtenção de nanoestruturas do tipo TRVO₄@TRPO₄, que são bastante promissores como luminóforos de UVV e como possíveis marcadores biológicos.

Embora se obtenha um controle da morfologia dos materiais, observam-se apenas efeitos sutis do caráter nanoestrutural sobre as propriedades luminescentes dos sólidos. Isso é consequência tanto da faixa de tamanhos (maiores que, 10 nm, limite em que normalmente se observam os efeitos em nanoescala), quanto pela própria natureza das transições envolvidas (pouco afetadas pelo ambiente químico) nos compostos sintetizados. Contudo, as diferentes metodologias estudadas permitem uma adaptação das propriedades dos sólidos com relação a eventuais necessidades de aplicação sob diferentes aspectos, como controle estequiométrico, morfologia, grau de agregação e grau de hidratação etc. Com relação à utilização dos sólidos como luminóforos de UVV, mostra-se que a aplicabilidade dos materiais desenvolvidos reside na possibilidade de se combinarem as características de emissão favoráveis dos vanadatos de TR (já conhecidas e aplicadas comercialmente), com a estabilidade e a excitabilidade no UVV dos fosfatos de TR, sobretudo nas composições do tipo $\text{TR}(\text{P},\text{V})\text{O}_4:\text{Ln}^{3+}$ e $\text{TRVO}_4@\text{TRPO}_4$. Entretanto, as características intrínsecas das matrizes de TRPO_4 e TRVO_4 impossibilitaram a observação de processos de *quantum-cutting* entre íons Eu^{3+} e Gd^{3+} .

Assim, considera-se que o presente trabalho contribui com importantes resultados acerca da síntese de fosfatos e vanadatos de TR, trazendo informações úteis e bastante elucidativas sobre os aspectos estruturais e espectroscópicos básicos desses materiais. Os estudos realizados certamente agregam contribuições às temáticas de interesse do grupo de pesquisa, abrindo possibilidade para o desenvolvimento futuro de diversos outros estudos relacionados a aspectos básicos, tanto teóricos quanto experimentais, e aplicados de nanopartículas luminescentes de fosfatos e vanadatos de TR.

Referências bibliográficas

- [1] - Connelly, N.G.; Damhus, T.; Hartshorn, R.M.; Hutton, A.T.; *Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations 2005*, RSC Publishing, Cambridge, **2005**.
- [2] - Abrão, A.; *Química e Tecnologia das Terras-Raras*, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, **1994**.
- [3] - Cotton, S.; *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley, Chichester, **2006**.
- [4] - Zongsen, Y.; Minbo, C.; *Rare Earth Elements and their Applications*, Metallurgical Industry Press, Beijing, **1995**.
- [5] - Saez-Puche, R.; Caro, P. (Eds.); *Rare Earths*, Editorial Complutense, Madrid, **1998**.
- [6] - Sastri, V.R.; Bünzli, J.-C.G.; Rao, V.R.; Rayudu, G.V.S.; Perumareddi, J.R.; *Modern Aspects of Rare Earth and their Complexes*, Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- [7] - Gschneidner, Jr., K.A.; Capellen, J. (Eds.); *1787-1987: Two hundred years of Rare Earths*, Rare-earth Information Center/North-Holland, Ames/Amsterdam, **1987**.
- [8] - Werts, M.H.V.; “Making sense of lanthanide luminescence”; *Science Progress* **2005**, 88, 101.
- [9] - Pesquisa realizada no portal *ISI Web of Knowledge*® para as palavras “*Rare Earth OR lanthanide*” para os anos de 1990 a 2012; consultado em 11.04.2013.
- [10] - Weeks, M.E.; *Discovery of the Elements* 6th Ed., Journal of Chemical Education, Easton, **1956**.

- [11] - Leone, M.; Robotti, N.; “Are the elements elementary? Nineteenth Century Chemical and Spectroscopical Answers”; *Phys. Perspec.* **2003**, 5, 360.
- [12] - James, C.; “Thulium I.”; *J. Am. Chem. Soc.* **1911**, 33, 1332.
- [13] - Castor, S.B.; Hedrik, J.B.; *in*: Kogel, J.E.; Trivedi, N.C.; Barker, M.J. (Eds.); *Industrial Minerals and Rocks: Commodities, Markets, and Uses*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME), Littleton, **2006**. (Capítulo 58).
- [14] - McNaught, A.D.; Wilkinson, A.; *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (“*Gold Book*”) 2nd Ed. (online), Blackwell Scientific Publications, Oxford; **2006**. (<http://goldbook.iupac.org>, consultado em 11.04.2013).
- [15] - Bünzli, J.-C.G.; Choppin, G.R. (Eds.); *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [16] - http://www.lynascorp.com/SiteCollectionDocuments/Fact%20Sheets/Rare_Earth_Applications.pdf; consultado em 11.04.2013.
- [17] - de Sousa Filho, P.C.; Gomes, L.F.; de Oliveira, K.T.; Neri, C.R.; Serra, O.A.; “Amphiphilic cerium(III) β -diketonate as a catalyst for reducing diesel/biodiesel soot emissions”; *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, 360, 210.
- [18] - Silva, R.F.; DeOliveira, E.; de Sousa Filho, P.C.; Neri, C.R.; Serra, O.A.; “Diesel/Biodiesel Soot Oxidation with CeO_2 and $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ -modified cordierites: a facile way of accounting for their catalytic ability in fuel combustion processes”; *Quim. Nova* **2011**, 34, 759.
- [19] - Niinistö, L.; Leskelä, M.; *in*: Gschneidner, Jr., K.A.; Eyring, L. (Eds.); *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, Amsterdam, **1987**, Capítulo 59.

- [20] - Serra, O.A.; *Trimetafosfatos de elementos lantanídicos*, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, **1969**.
- [21] - Giesbrecht, E; *Contribuição ao estudo de alguns trifosfatos de uranilo e metais alcalinos*, Tese de Cátedra em Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, **1961**.
- [22] - Lucas, S.; *Synthèse et comportement thermique (stabilité et frittage) de phosphates de terres rares cériques ou yttriques*, Tese de Doutorado, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges, **2003**.
- [23] - Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the elements* 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam, **1997**, Capítulo 12.
- [24] - Gupta, G.K.; Krishnamurthy, N.; *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press, Boca Raton, **2005**. Capítulos 1,2.
- [25] - Ni, Y.; Hughes, J.M.; Mariano, A.N.; “Crystal chemistry of monazite and xenotime structures”; *Am. Mineral.* **1995**, 80, 21.
- [26] - Beall, G.W.; Boatner, L.A.; Mullica, D.F.; Milligan, W.O.; “The structure of cerium phosphate, a synthetic analogue of monazite”; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, 43, 101.
- [27] - Mullica, D.F.; Milligan, W.O.; Grossie, D.A.; “Ninefold coordination in LaPO₄: pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron”; *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 95, 231.
- [28] - Mullica, D.F.; Grossie, D.A.; Boatner, L.A.; “Coordination geometry and structural determinations on SmPO₄, EuPO₄ and GdPO₄”; *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 109, 105.

- [29] - Romero, B.; Bruque, S.; Aranda, M.A.G; Iglesias, J.E.; “Syntheses, Crystal Structures, and Characterization of Bismuth Phosphates”; *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1869.
- [30] - Finch, R.J.; Hanchar, J.M.; “Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-Group Minerals”; *Rev. Mineral. Geochem.* **2003**, 53, 1.
- [31] - Carron, M.K.; Mrose, M.E.; Murata, K.J.; “Relation of Ionic Radius to structures of rare-earth phosphates, arsenates, and vanadates”; *Am. Mineral.* **1958**, 43, 985.
- [32] - Harvey, E.N.; *A History of Luminescence: From the Earliest Times Until 1900*, The American Philosophical Society, Philadelphia, **1957**.
- [33] - Blasse, G.; Grabmaier, B.C.; *Luminescent Materials*; Springer-Verlag, Berlin, **1994**.
- [34] - Yen, W.M.; Shinoya, S.; Yamamoto, H. (Eds); *Phosphor Handbook* 2nd Ed., CRC Press, Boca Raton, **2007**.
- [35] - Lakowicz, J.R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York, **1983**.
- [36] - Cotton, F.A.; *Chemical Applications of Group Theory* 3rd Ed, Wiley, New York, **1990**.
- [37] - Constantino, M.G.; *Química Orgânica* Vol. 3, LTC, Rio de Janeiro, **2008**.
- [38] - Ronda, C.; *Luminescence: From theory to applications*, Wiley, Weinheim, **2008**.
- [39] - Dieke, G.H.; *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*; Wiley, New York, **1968**.
- [40] - van Vleck, J.H.; “The puzzle of rare-earth spectra in solids”; *J. Phys. Chem.* **1937**, 41, 67.

- [41] - Judd, B.R.; “Optical absorption intensities of rare-earth ions”; *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 750.
- [42] - Ofelt, G.S.; “Intensities of crystal spectra of rare earth ions”; *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 511.
- [43] - Caro, P.; *Structure électronique des éléments de transition*, Presses Universitaires de France, Paris, **1976**.
- [44] - Lowther, J.E.; “Spectroscopic transition probabilities of rare earth ions”; *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **1974**, *7*, 4393.
- [45] - Porcher, P.; Caro, P.; “Influence of J-mixing on the phenomenological interpretation of the Eu³⁺ ion spectroscopic properties”; *J. Lumin.* **1980**, *21*, 207.
- [46] - Malta, O.L.; Carlos, L.D.; “Intensities of 4f-4f transitions in glass materials”; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 889.
- [47] - Mason, S.F.; Peacock, R.D.; Stewart, B.; “Dynamic coupling contributions to the intensity of hypersensitive lanthanide transitions”; *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 149.
- [48] - Feldmann, C.; Jüstel, T.; Ronda, C.; Schmidt, P.; “Inorganic Luminescent Materials: 100 years of research and application”; *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 511.
- [49] - Jüstel, T.; Nikol, H.; Ronda, C.; “New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays”; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3084.
- [50] - Ronda, C. R.; Jüstel, T.; Nikol, H.; “Rare earth phosphors: fundamentals and applications”; *J. All. Compd.* **1998**, *275-277*, 669.

- [51] - Serra, O. A.; *Algumas informações estruturais de compostos de Eu^{3+} através do estudo de espectros de fluorescência*; Tese de livre-docência, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, **1976**.
- [52] - Kodaira, C.A.; Brito, H.F.; Malta, O.L.; Serra, O.A.; “Luminescence and energy transfer of the europium(III) tungstate obtained via the Pechini method”; *J. Lumin.* **2001**, *101*, 11.
- [53] - Jüstel, T.; “Luminescent Nanomaterials”; *Nanoscale* **2011**, *3*, 1947.
- [54] - Höppe, H.A.; “Recent Developments in the Field of Inorganic Phosphors”; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3572.
- [55] - Moine, B.; Bizarri, G.; “Rare earth phosphors: oldies or goldies?”; *Mater. Sci. Eng. B.* **2003**, *105*, 2.
- [56] - Toda, K.; “Recent research and development of VUV phosphors for a mercury-free lamp”; *J. All. Compd.* **2006**, *408-412*, 665.
- [57] - Jüstel, T.; Nikol, H.; “Optimization of Luminescent Materials for Plasma Display Panel”; *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 527.
- [58] - Zhang, J.; Wang, Y.; Guo, L.; Zhang, F.; Wen, Y.; Liu, B.; Huang, Y.; “Vacuum ultraviolet and near-infrared excited luminescence properties of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2:\text{RE}^{3+}, \text{Na}^+$ (RE=Tb, Yb, Er, Tm and Ho)”; *J. Sol. State Chem.* **2011**, *184*, 2178.
- [59] - Khan, N.; Abas, N.; “Comparative study of energy saving light sources”; *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2011**, *15*, 296.
- [60] - Wu, X.; You, H.; Cui, H.; Zeng, X.; Hong, G.; Kim, C.-H.; Pyun, C.-H.; Yu, B.-Y.; Park, C.-H.; “Vacuum ultraviolet optical properties of $(\text{La}, \text{Gd})\text{PO}_4:\text{RE}^{3+}$ (RE=Eu, Tb)”; *Mater. Res. Bull.* **2002**, *37*, 1531.

- [61] - Zeng, X.; Im, S.-J.; Jang, S.-H.; Kim, Y.-M.; Park, H.-B.; Son, S.-H.; Hatanaka, H.; Kim, G.-Y.; Kim, S.-G.; “Luminescent properties of (Y,Gd)BO₃:Bi³⁺,RE³⁺ (RE=Eu,Tb) phosphor under VUV/UV excitation”; *J. Lumin.* **2006**, *121*, 1.
- [62] - Ozin, G.A.; Arsenault, A.C.; *Nanochemistry – A chemical approach to Nanomaterials*, RSC Publishing, Cambridge, **2005**.
- [63] - Buissette, V.; Moreau, M.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; Chane-Ching, J.-Y.; Le Mercier, T.; “Colloidal synthesis of luminescent rhabdophane LaPO₄:Ln³⁺·xH₂O (Ln=Ce, Tb, Eu; x~0,7) nanocrystals”; *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3767.
- [64] - Riwotzki, K.; Meyssamy, H.; Kornowski, A.; Haase, M.; “Liquid-phase synthesis of doped nanoparticles: colloids of luminescing LaPO₄:Eu and CePO₄:Tb particles with a narrow size distribution”; *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2824.
- [65] - He, F.; Yang, P.; Niu, N.; Wang, W.; Gai, S.; Wang, D.; Lin, J.; “Hydrothermal synthesis and luminescence properties of YVO₄:Ln³⁺ (Ln=Eu,Dy, and Sm) microspheres”; *J. Coll. Int. Sci.* **2010**, *343*, 71.
- [66] - Lin, C.; Kong, D.; Liu, X.; Wang, H.; Yu, M.; Lin, J.; “Monodisperse and Core-Shell Structure SiO₂@YBO₃:Eu³⁺ Spherical Particles: Synthesis and Characterization”; *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2674.
- [67] - Lu, C.-H.; Hsu, W.-T.; Hsu, C.-H.; Lu, H.-C.; Cheng, B.-M.; “Structural analysis and vacuum ultraviolet excited luminescence properties of sol-gel derived Y₃Al₅O₁₂:Eu³⁺ phosphors”; *J. All. Compd.* **2008**, *456*, 57.
- [68] - Ghosh, P.; Oliva, J.; de la Rosa, E.; Haldar, K.K.; Solis, D.; Patra A.; “Enhancement of Upconversion Emission of LaPO₄:Er@Yb Core–Shell Nanoparticles/Nanorods”; *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9650.

- [69] - de Sousa Filho, P.C.; Serra, O.A.; “Red, green, and blue lanthanum phosphate phosphors obtained via surfactant controlled hydrothermal synthesis”; *J. Lumin.* **2009**, *129*, 1664.
- [70] - de Sousa Filho, P.C.; Serra, O.A.; “Reverse microemulsion synthesis, structure and luminescence of nanosized REPO₄:Ln³⁺ (RE = La, Y, Gd, or Yb and Ln = Eu, Tm, or Er)”; *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 636.
- [71] - Lyle, S.J.; Rahman, M.M.; “Complexometric titration of yttrium and the lanthanons-I: A comparison of direct methods”; *Talanta* **1963**, *10*, 1177.
- [72] - Morita, T.; Assumpção, R.M.V.; *Manual de soluções, reagentes e solventes – padronização, preparação e purificação* 2^a Ed., Edgard Blücher Ltda., São Paulo, **1988**.
- [73] - Holzwarth, U.; Gibson, N.; “The Scherrer equation versus the ‘Debye-Scherrer’ equation”; *Nature Nanotech.* **2011**, *6*, 534.
- [74] - Pechini, M.P.; U.S. Patent 3,330,697, July 11, **1967**.
- [75] - Brinker, C.J.; Scherer, G.W.; *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- [76] - Cushing, B.L.; Kolesnichenko, V.L.; O’Connor, C.J.; “Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles”; *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893.
- [77] - de Sousa Filho, P.C.; Serra, O.A.; “Tripolyphosphate as precursor for REPO₄:Eu³⁺ (RE = Y,La,Gd) by a polymeric method”; *J. Fluoresc.* **2008**, *18*, 329.

- [78] - Batista, J.C.; de Sousa Filho, P.C.; Serra, O.A.; “Effect of the vanadium(V) concentration on the spectroscopic properties of nanosized europium-doped yttrium phosphates”; *Dalton Trans.* **2012**, 41, 6310.
- [79] - Serra, O.A.; Cicillini, S.A.; Ishiki, R.R.; “A new procedure to obtain Eu^{3+} -doped oxide and oxosalt phosphors”; *J. All. Compd.* **2000**, 303-304, 316.
- [80] - Serra, O.A.; Severino, V.P.; Calefi, P.S.; Cicillini, S.A.; “The blue phosphor Sr_2CeO_4 synthesized by Pechini’s method”; *J. All. Compd.* **2001**, 323-324, 667.
- [81] - Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* 4th Ed., John Wiley & Sons, New York, **1986**.
- [82] - Kijkowska, R.; Cholewka, E.; Duszak, B.; “X-Ray diffraction and Ir-absorption characteristics of lanthanide orthophosphates obtained by crystallization from phosphoric acid solutions”; *J. Mat. Sci.* **2003**, 38, 223.
- [83] - Begun, G.M.; Beall, G.W.; Boatner, L.A.; Gregor, W.J.; “Raman Spectra of the Rare Earth Orthophosphates”; *J. Raman Spec.* **1981**, 11(4), 273.
- [84] - Li, L.; Zhang, S.; “Dependence of Charge Transfer Energy on Crystal Structure and Composition in Eu^{3+} -Doped Compounds”; *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 21438.
- [85] - Santa-Cruz, P.A.; Teles, F.S.; *Spectra Lux Software v.2.0*, Ponto Quântico Nanodispositivos/RENAMI (Brasil), **2003**.
- [86] - Rosa, I.L.V.; de Sousa Filho, P.C.; Neri, C.R.; Serra, O.A.; Figueiredo, A.T.; Varela, J.A.; Longo, E.; “Synthesis and study of the photophysical properties of a new Eu^{3+} complex with 3-hydroxypicolinamide”; *J. Fluoresc.* **2011**, 21, 1575.

- [87] - de Sá, G.F.; Malta, O.L.; de Mello Donegá, C.; Simas, A.M.; Longo, R.L.; Santa-Cruz, P.A.; Silva, Jr., E.F.; “Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes”; *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 165.
- [88] - Brito, H.F.; Malta, O.L.; Felinto, M.C.F.C.; Teotônio, E.E.S.; in: Zabicky, J. (Ed.); *The Chemistry of Metal enolates*, Wiley-Blackwell, West Sussex, **2009**. Capítulo 3.
- [89] - Divya, V.; Freire, R.O.; Reddy, M.L.P.; “Tuning the excitation from UV to visible region in Eu^{3+} beta-diketonate complexes: Comparison of theoretical and experimental photophysical properties”; *Dalton Trans.* **2011**, 40, 3257.
- [90] - Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B.; *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions* 2nd Ed., John Wiley & Sons, Chichester, **2002**.
- [91] - Danielsson, I.; Lindman, B.; “The definition of microemulsion”; *Coll. Surf.* **1981**, 3, 391.
- [92] - McClements, D.J.; “Nanoemulsions *versus* microemulsions: terminology, differences, and similarities”; *Soft Matter* **2012**, 8, 1719.
- [93] - Goodwin, J.; *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction*; John Wiley & Sons, Chichester, **2004**.
- [94] - Schwuger, M.-J.; Stickdornt, K.; Schoemäcker, R.; “Microemulsions in Tecnical Processes”; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 849.
- [95] - Pileni, M.-P.; “Reverse Micelles as Microreactors”; *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6961.
- [96] - Pileni, M.-P.; “Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies”; *Langmuir* **1997**, 13, 3266.

- [97] - Pileni, M.-P.; “The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals”; *Nature Mater.* **2003**, 2, 145.
- [98] - Hopwood, J.D.; Mann, S.; “Synthesis of Barium Sulfate Nanoparticles and Nanofilaments in Reverse Micelles and Microemulsions”; *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1819.
- [99] - Mooney, R.L.C.; “X-ray Diffraction Study of Cerous Phosphate and Related Crystals. I. Hexagonal Modification”; *Acta Cryst.* **1950**, 3, 337.
- [100] - Li, C.; Hou, Z.; Zhang, C.; Yang, P.; Li, G.; Xu, Z.; Fan, Y.; Lin, J.; “Controlled synthesis of Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Dy}$) and V^{5+} ion-doped YPO_4 nano-/Microstructures with Tunable Luminescent Colors”; *Chem. Mater.* **2009**, 21, 4598.
- [101] - Ghosh, P., Kar, A., Patra, A.; “Structural and photoluminescence properties of doped and core-shell $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals”; *J. Appl. Phys.* **2010**, 108, 113506.
- [102] - de Sousa Filho, P.C.; Serra, O.A.; *Espectroscopia eletrônica de íons európio(III) em matriz de fosfato de lantânio*, 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Livro de Resumos, Fortaleza, **2009**.
- [103] - Graham, T.; “Liquid difusions applied to analysis”; *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1861**, 151, 183.
- [104] - Faraday, M.; “The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light”; *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1857**, 147, 145.
- [105] - La Mer, V.K.; Dinegar, R.H.; “Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols”; *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847.

- [106] - Viswanatha, R.; Sarma, D.D.; in: Rao, C.N.R.; Müller, A.; Cheetham, A.K. (Eds.); *Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions*, Wiley, Weinheim, **2007**. (Capítulo 4).
- [107] - Ocaña, M.; Rodriguez, C.; Serna, C.J.; “Uniform colloidal particles in solution: formation mechanisms”; *Adv. Mater.* **1995**, 7, 212.
- [108] - Sugimoto, T.; “Preparation of monodispersed colloidal particles”; *Adv. Coll. Int. Sci.* **1987**, 28, 65.
- [109] - Schmitz, K.S.; *An Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules*, Academic Press, San Diego, **1990**.
- [110] - Hunter, R.J.; *The Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press, London, **1981**.
- [111] - Mialon, G.; *Monocristaux YVO₄:Ln à l'échelle nanométrique: mécanismes de fluorescence et 'upconversion'*, Tese de Doutorado, École Polytechnique, Palaiseau, **2009**.
- [112] - Farias, G.A.; de Sousa, J.S.; in: Sattler, K.D. (Ed.); *Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots*, CRC Press, **2010**. Capítulo 35.
- [113] - Reiss P.; Protière, M.; Li, L.; “Core/Shell Semiconductor Nanocrystals”; *Small* **2009**, 5, 154.
- [114] - Kotov, N.A. (Ed.); *Nanoparticle Assemblies and Superstructures*, CRC Press, Boca Raton, **2006**.
- [115] - Zhang, G.; Zhang, K.; Yu, Y.; Yang, B.; in: Schwarz, J.A.; Contescu, C.I. (Eds.); *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, CRC Press, **2004**. Capítulo 319.

- [116] - Mazumder, S.; Dey, R.; Mitra, M.K.; Mukherjee, S.; Das, G.C.; “Biofunctionalized Quantum Dots in Biology and Medicine”; *J. Nanomater.* **2009**, 815734.
- [117] - Deng, Y.; Qi, D.; Deng, C.; Zhang, X.; Zhao, D.; “Superparamagnetic High-Manetization Microspheres with na Fe₃O₄@SiO₂ Core and Perpendicularly Aligned Mesoporous SiO₂ Shell for Removal Microcystins”; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 28.
- [118] - Vichery, C.; Maurin, I.; Bonville, P.; Boilot, J.-P.; Gacoin, T.; “Influence of Protected Annealing on the Magnetic Properties of γ -Fe₂O₃ Nanoparticles”; *J. Phys. Chem. C.* **2012**, *116*, 16311.
- [119] - Buissette, V.; *Nanoluminophores d'oxydes dopés par des lanthanides*, Tese de Doutorado, École Polytechnique, Palaiseau, **2004**.
- [120] - Lezhnina, M.M.; Jüstel, T.; Kätker, H.; Wiechert, D.U.; Kynast, U.H.; “Efficient Luminescence from Rare-Earth Fluoride Nanoparticles with Optically Functional Shells”; *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 935.
- [121] - Kömpe, K.; Borchert, H.; Storz, J.; Lobo, A.; Adam, S.; Möller, T.; Haase, M.; “Green-Emitting CePO₄:Tb/LaPO₄ Core-Shell Nanoparticles with 70% Photoluminescence Quantum-Yield”; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5113.
- [122] - Stouwdam, J.W.; van Veggel, F.C.J.M.; “Improvement in the Luminescence Properties and Processability of LaF₃/Ln and LaPO₄/Ln Nanoparticles by Surface Modification”; *Langmuir* **2004**, *20*, 11763.
- [123] - Zhu, H.; Zuo, D.; “Highly Enhanced Photoluminescence from YVO₄:Eu³⁺@YPO₄ Core/Shell Heteronanostructures”; *J. Phys. Chem. C.* **2009**, *113*, 10402.

- [124] - Zhou, J.-C.; Sun, L.-D.; Shen, J.; Gu, J.-Q.; Yan, C.-H.; “Fluorescent-magnetic nanocrystals: synthesis and property of $Y P_x V_{1-x} O_4 @ GdPO_4$ core/shell structure”; *Nanoscale* **2011**, 3, 1977.
- [125] - Wegh, R.T.; Donker, H.; Oskam, K.D.; Meijerink, A.; “Visible quantum cutting in Eu^{3+} -doped gadolinium fluorides via downconversion”; *J. Lumin.* **1999**, 82, 93.
- [126] - Huignard, A.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; “Synthesis and luminescent properties of colloidal $YVO_4:Eu$ phosphors”; *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1090.
- [127] - Telep, G.; Boltz, D.F.; “Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Vanadium”; *Anal. Chem.* **1951**, 23, 901.
- [128] - Casanova, D.; Bouzigues, C.; Nguyễn, T.-L.; Ramodiharilafy, R.O; Bouzhir-Sima, L.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; Tharaux, P.-L.; Alexandrou, A.; “Single europium-doped nanoparticles measure temporal pattern of reactive oxygen species production inside cells”; *Nature Nanotech.* **2009**, 4, 581.
- [129] - Mialon, G.; Türkcan, S.; Dantelle, G.; Collins, D.P.; Hadjipanayi, M.; Taylor, R.A.; Gacoin, T.; Alexandrou, A.; Boilot, J.-P.; “High Up-Conversion Efficiency of $YVO_4:Yb,Er$ Nanoparticles in Water down to the Single-Particle Level” ; *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 22449.

Apêndice

A) Fichas cristalográficas

A1. Fosfato de ítrio/xenotima (YPO₄)

PeakList

h	k	l	d	I
1	0	1	4.5367	199
2	0	0	3.4390	999
2	1	1	2.7406	71
1	1	2	2.5644	614
2	2	0	2.4317	108
2	0	2	2.2684	89
3	0	1	2.1433	139
1	0	3	1.9311	67
3	2	1	1.8189	126
3	1	2	1.7645	373
4	0	0	1.7195	122
2	1	3	1.6838	45
4	1	1	1.6079	16
4	2	0	1.5380	71
3	0	3	1.5122	5
0	0	4	1.5090	10
4	0	2	1.4940	5
3	3	2	1.4282	87
2	0	4	1.3818	58
4	2	2	1.3703	3
4	3	1	1.3412	35
4	1	3	1.2842	23
2	2	4	1.2822	77
5	2	1	1.2495	2
3	1	4	1.2398	1
5	1	2	1.2315	71
4	4	0	1.2159	18
1	0	5	1.1890	3
6	0	0	1.1463	26
5	0	3	1.1356	13
4	0	4	1.1342	21
2	1	5	1.1237	12
6	1	1	1.1114	4
5	3	2	1.0986	49

Card Information

Names: Yttrium Phosphate
Xenotime (Y)
Formula: Y P O₄
PDF Number: 74-2429
Quality: calculated
Subfiles: inorganic mineral FIZ

Cell and Symmetry Information

System: tetragonal
a: 6.87800
Density (Dm): 4.680
Space Group: I41/amd (no. 141)
c: 6.03600
Density (Dx): 4.276
Z: 4

Instrument Information

Radiation: CuKα1
Instrument(d): calculated
Instrument(l): calculated
I_{cor}: 4.93
Wavelength: 1.54060
Cut Off: 17.7
I type: peak heights

Comments and Additional Information

ICSD Number: 028554
TT At least one TF missing.
Source: Specimen from Hitteroe, Norway.
Pattern: See PDF 11-254.
TT Calc. density unusual but tolerable.
Literature References
General: Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)
Structure: Krstanovic, I. Z. *Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **121** 315 (1965)

A2. Fosfato de ítrio hidratado (YPO₄·0,8H₂O)

PeakList

h	k	l	d	I
1	0	0	5.9200	83
1	0	1	4.3100	35
1	1	0	3.4200	50
1	1	1	2.9590	100
2	0	0	2.9590	100
1	0	2	2.7780	98
1	1	2	2.3150	16
2	1	0	2.2380	7
2	0	2	2.1550	3
2	1	1	2.1060	53
1	0	3	1.9750	5
3	0	0	1.9750	5
3	0	1	1.8810	13
2	1	2	1.8230	55
2	0	3	1.7100	18
2	2	0	1.7100	18
3	0	2	1.6710	23
3	1	0	1.6410	18
1	0	4	1.5200	8
3	1	2	1.4550	7
1	1	4	1.4280	5
4	1	0	1.2880	18
2	1	4	1.2880	18
3	2	2	1.2460	8
1	0	5	1.2300	7
3	0	4	1.2300	7
4	1	2	1.1950	5
3	2	3	1.1370	7
3	3	0	1.1370	7

Card Information

Name: Yttrium Phosphate Hydrate
Formula: Y P O₄ 0.8 H₂ O
PDF Number: 42-82
Quality: indexed
Subfiles: inorganic

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal   **Space Group:** (no. 0)
a: 6.833   **c:** 6.291

Instrument Information

Radiation: CuKα   **Wavelength:** 1.5418
Instrument(d): diffractometer
Instrument(l): diffractometer **l type:** unknown

Literature References

General: Hikichi, Y., Sasaki, T., Murayama, K., NomuraT., Miyamoto, M. *J. Am. Ceram. Soc.* **72** 1073 (1989)

A3. Vanadato de ítrio (YVO₄)

PeakList				
h	k	l	d	I
1	0	1	4.7110	8
2	0	0	3.5590	100
2	1	1	2.8310	2
1	1	2	2.6680	45
2	2	0	2.5180	12
2	0	2	2.3570	6
3	0	1	2.2200	12
1	0	3	2.0120	6
3	2	1	1.8840	6
3	1	2	1.8300	45
4	0	0	1.7800	14
2	1	3	1.7510	2
4	1	1	1.6660	2
4	2	0	1.5915	8
0	0	4	1.5722	4
4	0	2	1.5485	2
3	3	2	1.4805	12
2	0	4	1.4381	8
4	3	1	1.3884	4
2	2	4	1.3334	8
3	1	4	1.2894	1
5	1	2	1.2761	8
4	4	0	1.2586	2
6	0	0	1.1865	6
4	0	4	1.1783	4
2	1	5	1.1699	2
6	1	1	1.1507	2
5	3	2	1.1383	8
6	2	0	1.1255	4
4	2	4	1.1189	6
3	2	5	1.0609	2
6	3	1	1.0466	2
1	1	6	1.0262	2
6	1	3	1.0218	2
4	1	5	1.0164	2

Card Information

Names: Yttrium Vanadium Oxide
Wakefieldite-(Y), syn
Formula: Y V O₄
PDF Number: 17-341
Quality: indexed
Subfiles: inorganic mineral NBS CP COR

Cell and Symmetry Information

System: tetragonal **Space Group:** I4₁/amd (no. 141)
a: 7.1192 **c:** 6.2898
Density (Dx): 4.247 **Z:** 4

Instrument Information

Radiation: CuKα1 **Wavelength:** 1.5405 **Filter:** Ni
Instrument(d): diffractometer
Instrument(l): diffractometer **I type:** unknown
I/cor: 3.60

Comments and Additional Information

Optical: B=1.98, G=2.05, Sign=+
Colour: Yellow-white
Temperature: Pattern taken at 25 C.
Source: Sample obtained from Gen. Telephone and Electronics Lab., Bayside, New York, USA.
Analysis: Their analysis showed no impurity >0.005%.

Literature References

General: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25 5 59 (1967)

A4. Óxido de ítrio (Y₂O₃)

PeakList

h	k	l	d	I
2	0	0	5.2990	3
2	1	1	4.3267	127
2	2	0	3.7470	1
2	2	2	3.0594	999
3	2	1	2.8325	5
4	0	0	2.6495	244
4	1	1	2.4980	48
4	2	0	2.3698	10
3	3	2	2.2595	54
4	2	2	2.1633	8
1	3	4	2.0785	77
1	2	5	1.9349	24
4	4	0	1.8735	384
4	3	3	1.8176	20
6	0	0	1.7664	4
6	1	1	1.7192	46
0	2	6	1.6757	10
5	4	1	1.6353	36
6	2	2	1.5977	250
1	3	6	1.5626	53
4	4	4	1.5297	41
5	4	3	1.4988	17
0	4	6	1.4697	10
7	2	1	1.4422	27
6	4	2	1.4162	12
7	3	2	1.3460	17
8	0	0	1.3248	36
8	1	1	1.3045	29
8	2	0	1.2852	15
3	5	6	1.2667	17
8	2	2	1.2490	10
8	3	1	1.2320	26
6	6	2	1.2157	59
7	5	2	1.2000	1
0	4	8	1.1849	38
8	3	3	1.1704	8
2	4	8	1.1564	8
7	6	1	1.1428	17
6	6	4	1.1298	1
1	5	8	1.1171	18
7	6	3	1.0931	19

Card Information

Names: Yttrium Oxide
Formula: Y₂O₃
PDF Number: 86-1326
Quality: calculated
Subfiles: inorganic alloy FZ

Cell and Symmetry Information

System: cubic
a: 10.5981
Density (Dx): 5.039
Space Group: Ia-3 (no. 206)
Z: 16

Instrument Information

Radiation: CuKα1
Instrument(d): calculated
Instrument(l): calculated
Wavelength: 1.54060
Cut Off: 17.7
I type: peak heights

Comments and Additional Information

ICSD Number: 082420
Temperature factor: ATF
RM REM DEN.
TI A synchrotron X-ray study of the electron density in C-type rare earth oxides

Literature References

General: Calculated from ICSD using POWD-12++ ( )
Structure: Maslen, E.N., Strellsov, V.A., Ishizawa, N. Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science 52 414 (1996)

A5. Fosfato de lantânio/monazita (LaPO₄)

PeakList																			
h	k	l	d	I	h	k	l	d	I										
-1	0	1	5.2084	149	3	1	3	1.3504	75										
1	1	0	4.8376	103	1	2	4	1.3504	75										
0	1	1	4.7041	229	4	0	2	1.3479	97										
-1	1	1	4.1907	429	3	3	2	1.3479	97										
1	0	1	4.1287	172	-3	2	4	1.3421	14										
1	1	1	3.5636	155	2	4	2	1.3421	14										
0	2	0	3.5285	206	-4	3	2	1.3399	26										
2	0	0	3.3222	635	-5	1	1	1.3399	26										
0	0	2	3.1552	64	-3	4	2	1.3361	55										
1	2	0	3.1163	999	1	5	1	1.3361	55										
0	2	1	3.0798	58	-1	3	4	1.3345	56										
2	1	0	3.0058	173	2	3	2	1.3321	25										
-2	1	1	2.9618	46	4	1	2	1.3244	27										
-1	2	1	2.9213	10	-2	4	3	1.3217	24										
0	1	2	2.8804	694	2	0	4	1.3135	33										
-1	1	2	2.8703	553	0	3	4	1.3097	24										
1	2	1	2.6824	4	-2	3	4	1.3059	21										
-2	0	2	2.6042	206	5	1	0	1.3059	21										
2	1	1	2.5190	6	-4	0	4	1.3021	11										
1	1	2	2.4620	93	-2	5	1	1.2954	11										
-2	1	2	2.4632	161	-2	5	1	1.2954	11										
2	2	0	2.4188	61	-1	0	5	1.2894	52										
-2	2	1	2.3957	15	0	5	2	1.2884	52										
-1	2	2	2.3465	43	-1	5	2	1.2884	52										
-3	0	1	2.2572	21	-4	1	4	1.2805	51										
1	3	0	2.2175	16	-1	1	5	1.2741	19										
0	3	1	2.2042	213	-5	0	3	1.2611	13										
-1	0	3	2.1499	332	-2	1	5	1.2611	13										
-3	1	1	2.1499	332	-5	2	2	1.2519	42										
-1	3	1	2.1426	258	-4	3	3	1.2519	42										
2	2	1	2.1426	258	5	0	1	1.2443	27										
1	3	0	2.1132	20	1	5	2	1.2443	27										
1	2	2	2.1072	12	-5	1	3	1.2409	45										
-2	2	2	2.0953	10	-2	5	2	1.2409	45										
2	0	2	2.0644	1	-3	4	3	1.2375	23										
-1	1	3	2.0583	3	-3	3	4	1.2321	58										
1	3	1	2.0439	13	-4	4	1	1.2254	3										
0	1	3	2.0159	7	5	1	1	1.2254	3										
2	1	2	1.9813	299	-3	0	5	1.2234	6										
-3	1	2	1.9650	21	-3	1	5	1.2054	7										
3	0	1	1.9549	62	3	4	2	1.2030	5										
-2	1	3	1.9198	8	3	4	2	1.1967	22										
2	3	0	1.9198	8	-3	5	1	1.1934	25										
-2	3	1	1.9082	135	-1	4	4	1.1903	11										
-3	2	1	1.9014	76	3	5	0	1.1903	11										
3	1	1	1.8831	285	3	3	3	1.1875	2										
-1	3	2	1.8831	285	-5	2	3	1.1875	2										
3	2	0	1.8759	166	-5	3	1	1.1802	1										
-1	2	3	1.8372	19	-1	5	3	1.1802	1										
1	1	3	1.8214	13	0	4	0	1.1762	35										
0	2	3	1.8068	86	0	4	4	1.1762	35										
-2	2	2	1.7818	7	1	1	5	1.1744	23										
-3	2	2	1.7699	170	5	2	1	1.1733	30										
0	4	0	1.7643	110	-2	4	4	1.1733	30										
1	3	2	1.7524	195	2	5	2	1.1651	38										
-2	2	3	1.7368	87	4	1	3	1.1630	22										
-3	0	3	1.7368	87	-3	5	2	1.1630	22										
3	2	1	1.7100	17	5	3	0	1.1570	38										
1	4	0	1.7052	103															

Card Information
Names: Lanthanum Phosphate
Formula: La P O₄
PDF Number: 84-600
Quality: calculated
Subfiles: inorganic FZ

Cell and Symmetry Information
System: monoclinic
a: 6.82500
b: 103.210
c: 5.110
Space Group: F21/n (no. 14)
b: 6.48200
Z: 4

Instrument Information
Radiation: CuKα1
Instrument(d): calculated
Instrument(f): calculated
Wavelength: 1.54060
Cut Off: 17.7
I type: peak heights
I log: 3.27

Comments and Additional Information
ICSD Number: 201479
SD ICSD SG: P121/N1 IT # is: 14 SG short form: P21/n
Temperature factor: ATF
TI Ninefold coordination in La P O₄. Pentagonal interpenetrating tetrahedral polyhedron

Literature References
General: Calculated from ICSD using POWD-12++ (1967)
Structure: Mullica, D.F., Milligan, W.O., Grossie, D.A., Beall, G.W., Boatner, L.A. Inorg Chim. Acta 95 231 (1984)

A6. Fosfato de lantânio hemi-hidratado/rabdofano (LaPO₄·0,5H₂O)

PeakList				
h	k	l	d	i
1	0	0	6.1149	40
1	0	1	4.4593	51
1	1	0	3.5464	45
2	0	0	3.0725	78
1	0	2	2.8680	100
1	1	2	2.3949	16
2	1	0	2.3235	7
2	0	2	2.2320	9
2	1	1	2.1876	39
0	0	3	2.1625	26
1	0	3	2.0396	4
3	0	1	1.9528	15
2	1	2	1.8892	48
1	1	3	1.8488	7
2	0	3	1.7704	14
3	0	2	1.7338	18
3	1	0	1.7063	16
3	1	1	1.6499	4
2	1	3	1.5845	4
1	0	4	1.5693	10
2	2	2	1.5576	4
3	1	2	1.5101	4
1	1	4	1.4759	4
2	0	4	1.4358	1
4	0	2	1.3893	5
3	2	1	1.3785	7
2	2	3	1.3725	7
3	1	3	1.3403	10
2	1	4	1.3309	14
4	1	1	1.3136	4
3	2	2	1.2942	9
3	0	4	1.2723	8
0	1	5	1.2723	8
4	1	2	1.2410	5
2	2	4	1.1984	2
3	3	0	1.1840	4
3	1	4	1.1767	3
5	0	2	1.1510	3
2	1	5	1.1347	2
4	0	4	1.1169	2
5	1	0	1.1051	4
4	2	2	1.0947	4
0	0	6	1.0829	2
3	2	4	1.0656	3
1	1	6	1.0354	3
1	4	4	1.0354	3
2	0	6	1.0218	2
4	3	0	1.0117	1
4	3	1	0.9994	1
2	5	0	0.9852	2
1	5	3	0.9852	2
2	1	6	0.9815	3
0	5	4	0.9815	3
4	3	2	0.9663	2
2	3	5	0.9563	1
4	2	4	0.9460	2
3	1	6	0.9146	3
1	6	2	0.9020	1
0	7	0	0.8798	2

Card Information

Names: Lanthanum Phosphate Hydrate
Rhabdophane-(La), syn
Formula: La P O₄ 10.5 H₂ O
PDF Number: 46-1439
Quality: indexed
Subfiles: inorganic mineral

Cell and Symmetry Information

System: hexagonal Space Group: P (no. 0)
a: 7.100 c: 6.494
Z: 3

Instrument Information

Radiation: CuKα Wavelength: 1.5418
Instrument(d): diffractometer
Instrument(l): diffractometer I type: unknown

Comments and Additional Information

Colour: White
Preparation: Precipitated with excess concentrated phosphoric acid from strong lanthanum nitrate solution, filtered, washed and dried in air.
General: Water content (believed to be zeolitic) is approximately 0.5 by analogy with related compounds.
General: Space group is either 'P6222' or 'P3121'.

Literature References

General: Morgan, P., Rockwell Science Center, Thousand Oaks, CA, USA. *Private Communication* (1995)
Unit Cell: Romero, B., Bruque, S., Aranda, M., Iglesias, J. *Inorg. Chem.* 33 186 (1994)

A7. Fosfato de gadolínio (GdPO₄)

PeakList

h	k	l	d	I
-1	0	1	5.1400	10
-1	1	0	4.7200	9
0	1	1	4.6000	30
-1	1	1	4.1100	50
1	0	1	4.0000	20
1	1	1	3.4500	20
0	2	0	3.4300	20
2	0	0	3.2300	70
0	0	2	3.0800	9
1	2	0	3.0300	100
2	1	0	2.9200	17
-2	1	1	2.9000	7
0	1	2	2.8100	90
-2	0	2	2.5600	25
1	1	2	2.4000	20
-2	2	0	2.3500	5
-1	2	2	2.2900	5
-3	0	1	2.2000	3
0	3	1	2.1400	25
-3	1	1	2.1000	30
2	2	1	2.0800	20
1	2	2	2.0500	2
1	3	1	1.9800	3
-3	1	2	1.9200	55
3	0	1	1.8950	6
-2	3	1	1.8590	15
-1	3	2	1.8340	25
-3	2	0	1.8240	15
0	2	3	1.7600	9
2	2	2	1.7320	17
-2	3	2	1.7010	30
1	4	0	1.6560	9
-4	1	1	1.6160	5
-4	0	2	1.5980	7
4	1	0	1.5740	6
-3	3	0	1.5690	6
-4	1	2	1.5520	4
-1	1	4	1.5460	3
0	0	4	1.5410	4
2	4	0	1.5140	3
-3	3	2	1.5060	8

Card Information

Names: Gadolinium Phosphate
Formula: Gd P O₄
PDF Number: 26-660
Quality: unknown
Subfiles: inorganic

Cell and Symmetry Information

System: monoclinic Space Group: P2₁/n (no. 14)
a: 6.653 b: 6.856 c: 6.341
β: 103.50
Density (D_x): 5.960 Z: 4

Instrument Information

Radiation: CuKα1 Wavelength: 1.54056 Filter: Ni
Instrument(d): unknown
Instrument(l): diffractometer I type: unknown

Comments and Additional Information

Colour: White
Preparation: Prepared by heating Gd₂O₃ with (NH₄)₂HPO₄ at 1100 C.
Pattern: To replace 18-523.
Deleted by: Deleted by 32-386.

Literature References

General: Mayer, Hebrew University, Jerusalem, Israel. ICDD Grant-in-Aid ( )
Unit Cell: Ibid. ICDD Grant-in-Aid ( )
Optical: Ibid. ICDD Grant-in-Aid ( )

A8. Fosfato de itérbio (YbPO₄)

PeakList

h	k	l	d	I
1	0	1	4.4925	40
2	0	0	3.4091	100
2	1	1	2.7156	22
1	1	2	2.5385	60
2	2	0	2.4107	19
2	0	2	2.2461	4
3	0	1	2.1239	20
1	0	3	1.9109	12
3	2	1	1.8027	19
3	1	2	1.7480	50
4	0	0	1.7044	14
2	1	3	1.6669	8
4	1	1	1.5935	5
4	2	0	1.5244	10
3	0	3	1.4973	2
0	0	4	1.4930	2
3	3	2	1.4150	13
3	2	3	1.3709	2
2	0	4	1.3675	8
4	3	1	1.3292	7
4	1	3	1.2719	3
2	2	4	1.2692	8
5	2	1	1.2384	2
5	1	2	1.2202	10
4	4	0	1.2051	2
1	0	5	1.1763	1
6	0	0	1.1362	4
4	3	3	1.1248	3
4	0	4	1.1230	3
2	1	5	1.1121	3
6	1	1	1.1016	1
5	3	2	1.0886	8
6	2	0	1.0779	40
5	2	3	1.0682	2
4	2	4	1.0666	7
5	4	1	1.0482	1
3	2	5	1.0098	1
6	3	1	1.0018	2
6	1	3	0.9766	2
1	1	6	0.9747	4
4	1	5	0.9682	1
7	0	1	0.9612	1
6	4	0	0.9454	3
4	4	4	0.9378	5
7	2	1	0.9251	1
5	5	2	0.9174	5
3	1	6	0.9037	9
5	0	7	0.8984	1
6	2	4	0.8739	8
5	2	5	0.8688	2
8	0	0	0.8521	2

Card Information

Names: Ytterbium Phosphate
Formula: Yb P O₄
PDF Number: 45-530
Quality: star
Subfiles: inorganic

Cell and Symmetry Information

System: tetragonal Space Group: I41/amd (no. 141)
a: 6.81711 c: 5.9720
Density (Dx): 6.414 Z: 4

Instrument Information

Radiation: CuKα1 Wavelength: 1.5405981 Filter: Ni
Instrument(d): diffractometer Standard: Si
Instrument(l): diffractometer l type: integrated intensities
I/cor: 5.2

Comments and Additional Information

Preparation: Stoichiometric mixture of Yb₂O₃ (Heraeus, 99.9%) and N H₄ H₂ P O₄ (Aldrich, 99.999 %) was annealed in an open Pt crucible at 300 C for 1 hour, at 600 C for 2 hours, then ground, pressed into pellets and annealed at 1100 C for 9 hours. An amount of N H₄ H₂ P O₄ corresponding to the loss of weight was added and the mixture annealed again at 1100 C for 8 hours.
Colour: White
Pattern: To replace 26-998.

Literature References

General: Hermann, J., Eysel, W., Mineral.-Petrogr.Inst., Univ. Heidelberg, Germany. ICDD Grant-in-Aid (1994)

B) Espectros de luminescência

Seção 2.3.4

(Obs.: Os espectros de excitação apresentados são corrigidos em relação à intensidade da lâmpada de xenônio através da leitura por um fotodiodo de referência e correção por meio do software do equipamento utilizado. A correção é possível apenas em comprimentos de onda maiores que 250 nm. As inserções nos espectros de excitação mostram as aquisições reais (sem correção)).

B1. Espectros (em temperatura ambiente) de (a) excitação ($\lambda_{em}=616$ nm) e (b) emissão ($\lambda_{exc}=394$ nm) da amostra de $YPO_4:Eu^{3+}$. (c) Espectro de emissão ($\lambda_{exc}=394$ nm) a 77 K.

B2. Espectros (em temperature ambiente) de (a) excitação ($\lambda_{em}=616$ nm) e (b) emissão ($\lambda_{exc}=290$ nm) da amostra de $Y(P_{0,99}V_{0,01})O_4:Eu^{3+}$. (c) Espectro de emissão ($\lambda_{exc}=290$ nm) a 77 K.

B3. Espectros (em temperature ambiente) de (a) excitação ($\lambda_{em}=616$ nm) e (b) emissão ($\lambda_{exc}=300$ nm) da amostra de $Y(P_{0,95}V_{0,05})O_4:Eu^{3+}$. (c) Espectro de emissão ($\lambda_{exc}=300$ nm) a 77 K.

B4. Espectros (em temperature ambiente) de (a) excitação ($\lambda_{em}=616$ nm) e (b) emissão ($\lambda_{exc}=300$ nm) da amostra de $Y(P_{0,90}V_{0,10})O_4:Eu^{3+}$. (c) Espectro de emissão ($\lambda_{exc}=300$ nm) a 77 K.

B5. Espectros (em temperature ambiente) de (a) excitação ($\lambda_{em}=616$ nm) e (b) emissão ($\lambda_{exc}=300$ nm) da amostra de $Y(P_{0,80}V_{0,20})O_4:Eu^{3+}$. (c) Espectro de emissão ($\lambda_{exc}=300$ nm) a 77 K.

B6. Espectros (em temperature ambiente) de (a) excitação ($\lambda_{em}=616$ nm) e (b) emissão ($\lambda_{exc}=305$ nm) da amostra de $Y(P_{0,50}V_{0,50})O_4:Eu^{3+}$. (c) Espectro de emissão ($\lambda_{exc}=305$ nm) a 77 K.

B7. Espectros (em temperature ambiente) de (a) excitação ($\lambda_{em}=616$ nm) e (b) emissão ($\lambda_{exc}=310$ nm) da amostra de $YVO_4:Eu^{3+}$. (c) Espectro de emissão ($\lambda_{exc}=310$ nm) a 77 K.

Seção 3.3.6

B8. Espectros (a) de emissão ($\lambda_{\text{exc}}=394$ nm) e (b) de excitação ($\lambda_{\text{em}}=616$ nm) das amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas com TEOF sintetizadas na ausência de H_3cit

B9. Espectros (a) de emissão ($\lambda_{\text{exc}}=394$ nm) e (b) de excitação ($\lambda_{\text{em}}=616$ nm) das amostras calcinadas de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas na ausência de H_3cit

B10. Espectros (a) de emissão ($\lambda_{\text{exc}}=394$ nm) e (b) de excitação ($\lambda_{\text{em}}=616$ nm) das amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas com TEOF sintetizadas na presença de H_3cit

B11. Espectros (a) de emissão ($\lambda_{\text{exc}}=394$ nm) e (b) de excitação ($\lambda_{\text{em}}=616$ nm) das amostras calcinadas de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizadas na presença de H_3cit

C) Curvas de decaimento de luminescência

Seção 2.3.4

C1. Curva de decaimento de luminescência da amostra de $\text{YPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{exc}}=394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=616 \text{ nm}$) em temperature ambiente.

C2. Curva de decaimento de luminescência da amostra de $\text{Y(P}_{0,99}\text{V}_{0,01}\text{)O}_4\text{:Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{exc}}=290 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=616 \text{ nm}$) em temperature ambiente.

C3. Curva de decaimento de luminescência da amostra de $\text{Y}(\text{P}_{0,95}\text{V}_{0,05})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{exc}}=300\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=616\text{ nm}$) em temperature ambiente.

C4. Curva de decaimento de luminescência da amostra de $\text{Y}(\text{P}_{0,90}\text{V}_{0,10})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{exc}}=300\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=616\text{ nm}$) em temperature ambiente.

C5. Curva de decaimento de luminescência da amostra de $\text{Y}(\text{P}_{0,80}\text{V}_{0,20})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{exc}}=300\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=616\text{ nm}$) em temperature ambiente.

C6. Curva de decaimento de luminescência da amostra de $\text{Y}(\text{P}_{0,50}\text{V}_{0,50})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{exc}}=305\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=616\text{ nm}$) em temperature ambiente.

C7. Curva de decaimento de luminescência da amostra de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{exc}}=310$ nm, $\lambda_{\text{em}}=616$ nm) em temperature ambiente.

Seção 3.3.6

C8. Curvas de tempo de vida de luminescência das amostras de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ tratadas com TEOF e calcinadas, obtidas na ausência de H_3cit com $\omega_0=15$ ($\lambda_{\text{exc}}=394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=616\pm 10 \text{ nm}$).

C9. Curvas de tempo de vida de luminescência das amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas com TEOF e calcinadas, obtidas na ausência de H_3cit com $\omega_0=30$ ($\lambda_{\text{exc}}=394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=616\pm 10 \text{ nm}$).

C10. Curvas de tempo de vida de luminescência das amostras de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ tratadas com TEOF e calcinadas, obtidas na ausência de H_3cit com $\omega_0=40$ ($\lambda_{\text{exc}}=394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=616\pm 10 \text{ nm}$).

C11. Curvas de tempo de vida de luminescência das amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas com TEOF e calcinadas, obtidas na ausência de H_3cit com $\omega_0=50$ ($\lambda_{\text{exc}}=394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=616\pm 10 \text{ nm}$).

C12. Curvas de tempo de vida de luminescência das amostras de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ tratadas com TEOF e calcinadas, obtidas na presença de H_3cit com $\omega_0=15$ ($\lambda_{\text{exc}}=394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=616\pm 10 \text{ nm}$).

C13. Curvas de tempo de vida de luminescência das amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas com TEOF e calcinadas, obtidas na presença de H_3cit com $\omega_0=30$ ($\lambda_{\text{exc}}=394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=616\pm 10 \text{ nm}$).

C14. Curvas de tempo de vida de luminescência das amostras de $\text{LaPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ tratadas com TEOF e calcinadas, obtidas na presença de H_3cit com $\omega_0=40$ ($\lambda_{\text{exc}}=394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=616\pm 10 \text{ nm}$).

C15. Curvas de tempo de vida de luminescência das amostras de $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas com TEOF e calcinadas, obtidas na presença de H_3cit com $\omega_0=50$ ($\lambda_{\text{exc}}=394 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=616\pm 10 \text{ nm}$).

C16. Curvas de tempo de vida de luminescência das amostras de (Y,Gd)PO₄:Eu³⁺ tratadas com TEOF e calcinadas, sob diferentes comprimentos de onda de excitação e monitorando-se diferentes emissões.

D) Súmula Curricular

Nome: Paulo Cesar de Sousa Filho

Data de Nascimento: 22.10.1987

1. Formação

Ano	Título ou atividade	Instituição
2005-2008	Graduação	Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo
2009-2013 (em conclusão)	Doutorado	Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo

2. Histórico profissional

2.1 Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP - FFCLRP-USP.

Ribeirão Preto, SP, Brasil.

2009 - 2013 Vínculo: Pós-graduação (Doutorado), Enquadramento funcional: Pós-graduando, Carga horária: 40, Regime: Dedicção exclusiva

2005 - 2008 Vínculo: Estágio - Iniciação científica, Enquadramento funcional: Estagiário, Carga horária: 12, Regime: Dedicção exclusiva

Atividades

02/2013 -07/2013 Graduação, Bacharelado em Química
Atividade de ensino:
Estágio em docência na disciplina de FÍSICO-QUÍMICA EXPERIMENTAL
(responsável: Prof^a Maria Elisabete Darbello Zaniquelli)

03/2011 - 07/2011 Graduação, Bacharelado em Química
Atividade de ensino:
Estágio em docência na disciplina de QUÍMICA ANALÍTICA I
(responsável: Prof^a Márcia Andreia Mesquita Silva da Veiga)

08/2010 - 12/2010 Extensão Universitária, FFCLRP-USP
Especificação:
Monitoria voluntária no curso de difusão "APLICAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS DE ANÁLISE E CERTIFICAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS"
(Responsável: Prof.^a Yassuko Iamamoto)

03/2010 - 07/2010 Graduação, Bacharelado em Química
Atividade de ensino:
Estágio em docência na disciplina de QUÍMICA ANALÍTICA I
(responsável: Prof^a Márcia Andreia Mesquita Silva da Veiga)

08/2009 - 12/2009 Extensão Universitária, FFCLRP-USP
Especificação:
Monitoria voluntária no curso de difusão "APLICAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS DE ANÁLISE E CERTIFICAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS"
(Responsável: Prof. Osvaldo A. Serra)

03/2009 - 08/2009 Graduação, Bacharelado em Química
Atividade de ensino:
Monitoria na disciplina de QUÍMICA GERAL (responsável: Prof. Osvaldo A. Serra)

Estudos sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de terras raras para aplicações como luminóforos de ultravioleta de vácuo

- 01/2009 - Atual** Pesquisa e Desenvolvimento, FFCLRP-USP
Linhas de pesquisa:
Síntese de oxossais de Terras Raras para aplicações como luminóforos de ultravioleta de vácuo.
- 01/2009 - Atual** Pesquisa e Desenvolvimento, FFCLRP-USP
Linhas de pesquisa:
Incorporação de porfirinas e ftalocianinas em matrizes de sílica para aplicações em fotocatalise heterogênea
- 08/2008 - 12/2008** Extensão Universitária, FFCLRP-USP
Especificação:
Monitoria voluntária no curso de difusão "APLICAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS DE ANÁLISE E CERTIFICAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS" (Responsável: Prof. Osvaldo A. Serra).
- 03/2007 - 08/2007** Graduação, Bacharelado em Química
Atividade de ensino:
Monitoria na disciplina de QUÍMICA GERAL (Responsável: Prof. Osvaldo Antonio Serra)
- 09/2005 - 12/2008** Pesquisa e Desenvolvimento, FFCLRP-USP
Linhas de pesquisa:
Síntese, caracterização estrutural e espectroscópica de fosfatos de Terras Raras com propriedades luminescentes

2.2 Laboratoire de Physique de la Matière Condensée - École Polytechnique/CNRS.

Palaiseau/Paris, França.

2012 - 2012 Vínculo: Colaborador , Enquadramento funcional: Pós-graduando (Doutorado) ,
Carga horária: 40, Regime: Dedicação exclusiva

Atividades

- 01/2012 - 07/2012** Pesquisa e Desenvolvimento, Groupe de Chimie du Solide
Linhas de pesquisa:
Desenvolvimento de metodologias de síntese coloidal para sistemas core@shell de fosfatos/vanadatos de terras raras com potenciais aplicações como luminóforos de UVV e como sondas biológicas.

2.3 Instytut Niskich Temperatur i Badan Strukturalnych – Polska Akademia Nauk.

Wrocław, Polônia.

2012 - 2012 Vínculo: Colaborador , Enquadramento funcional: Pós-Graduando (Doutorado) ,
Carga horária: 40, Regime: Dedicação exclusiva

Atividades

- 07/2012 - 07/2012** Pesquisa e Desenvolvimento, INTiBS-PAN
Linhas de pesquisa:
Caracterização de luminóforos $TRVO_4@TRPO_4$ por espectroscopia de luminescência na região do ultravioleta de vácuo (UVV).

2.4 .Revisor de periódicos

- **2012-atual: RSC Advances** (ISSN 2046-2069, RSC, Inglaterra)
- **2012-atual: New Journal of Chemistry** (ISSN 1144-0546, RSC, Inglaterra)
- **2012-atual: CrystEngComm** (ISSN 1466-8033, RSC, Inglaterra)

3. Financiamentos à pesquisa vigentes e/ou concluídos

- Bolsa de Doutorado Direto (em conclusão) – FAPESP (Proc. 2008/09266-5)
- Bolsa de Iniciação Científica (concluída) – FAPESP (Proc. 2006/02698-1)

4. Participação em eventos

- 3ª Reunião Geral - Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia - Nanotecnologia para marcadores integrados (inct-INAMI), Recife, PE, 2010.
- XVI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Florianópolis, SC, 2012.
- FINELUMEN International Summer School: "Advanced Methods for Organic, Inorganic, and Hybrid Materials", Łochów, PL, 2011.
- 4º Encontro Nacional sobre Terras Raras, Aracaju, SE, 2010.
- 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, 2010.
- XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Angra dos Reis, RJ, 2010.
- 2ª Reunião Geral - Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia - Nanotecnologia para marcadores integrados (inct-INAMI), Gravatá, PE, 2010.
- 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, CE, 2009.
- 1ª Reunião Geral - Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia - Nanotecnologia para marcadores integrados (inct INAMI), Recife, PE, 2009.
- XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Foz do Iguaçu, PR, 2008.
- 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, 2008.
- 15º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2007.
- 16º Encontro da SBQ - Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, Franca, SP, 2007.
- 30ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, 2007.
- I Escola de Inverno do Departamento de Química da FFCLRP-USP, Ribeirão Preto, SP, 2006.
- Mini-Reunião de Terras Raras / Renami, Araraquara, SP, 2006.
- Encontro Paulista de Professores de Química/ III Fórum de Professores de Química do Ensino Médio, Araraquara, SP, 2005.

5. Indicadores quantitativos

Tipo	Quantidade
Publicações em Periódicos (com seletiva política editorial)	11
Total de Citações (Web of Science) (em 11.04.2013)	47
Fator H (em 11.04.2013)	5
Total de Citações (Scopus) (em 11.04.2013)	56
Resumos em anais de congressos	36

6. Link para a página MyResearcherID (ISI) ou MyCitations (Google Scholar).

<http://www.researcherid.com/rid/B-3062-2013>

E) Produção bibliográfica

E1. Resumos publicados em anais de eventos

1. Batista, J.C., de Sousa Filho, P.C., Serra, O.A.
“Controle das propriedades espectroscópicas de fosfovanadatos de ítrio e európio através da variação da concentração de íons VO_4^{3-} ” In: 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia, SP. Livro de Resumos (INO 116), 2012.
2. Zanatta, L.D., Zanardi, F.B., Marques, A.C., de Sousa Filho, P.C., Ramos, A.P., Serra, O.A., Iamamoto, Y.
“Covalent immobilization of ZnF_{16}Pc in $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ systems: a new promising magnetic photocatalyst” In: XVI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2012, Florianópolis, SC. Book of Abstracts. , 2012.
3. de Sousa Filho, P.C., Batista, J.C., Serra, O.A.
“Effect of the vanadium(V) concentration on the spectroscopic properties of Eu^{3+} -doped yttrium "phosphates obtained via polymeric precursors” In: Materials Research Society Spring Meeting, 2012, San Francisco, US. Book of Abstracts, 2012.
4. de Sousa Filho, P.C., Gacoin, T., Serra, O.A.
“Synthesis and luminescent properties of $\text{REPO}_4\text{-REVO}_4$ core@shell nanostructures” In: XVI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2012, Florianópolis, SC. Book of Abstracts, 2012.
5. Pereira, P.F.S., de Moura, A.P., Longo, E., de Sousa Filho, P.C., Serra, O.A., Nassar, E.J., Rosa, I.L.V.
Effect of the annealing time on the luminescent properties of $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ prepared by a non-hydrolytic sol-gel route In: X Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2011, Gramado, RS.
Livro de Resumos. , 2011.
6. de Sousa Filho, P.C., Serra, O. A.
“Luminescence and solution route synthesis of nanosized rare earth phosphates” In: 2nd International Conference on Rare Earth Materials - Advances in Synthesis, Studies and Applications, 2011, Wrocław, PL. Book of Abstracts (P40) , 2011.
7. Batista, J.C., de Sousa Filho, P.C., Serra, O.A.
“Luminescência de nanopartículas de $\text{Y(P,V)O}_4:\text{Eu}^{3+}$ preparadas por alteração do método Pechini” In: Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2011, São Carlos, SP.
Livro de Resumos, 2011.
8. Lima, J.F., de Sousa Filho, P.C., Serra, O.A.
“Óxidos de cério sintetizados por microemulsão reversa com aplicação na absorção da radiação UV” In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis, SC. Livro de Resumos, 2011.
9. de Sousa Filho, P.C., Serra, O.A.
“Reverse microemulsion and solvothermal synthesis of rare earth phosphate phosphors” In: FINELUMEN International Summer School: "Advanced Methods for Organic, Inorganic, and Hybrid Materials", 2011, Łochów, PL. Book of Abstracts, 2011.

10. Suzuki, L.N., de Sousa Filho, P.C., Serra, O.A.
“Síntese em microemulsões reversas e hidrofobização de nanopartículas luminescentes de fosfatos de terras raras” In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis, SC. Livro de Resumos, 2011.
11. Pereira, P.F.S., de Moura, A.P., Nogueira, I.C., Longo, E., de Sousa Filho, P.C., Serra, O.A., Nassar, E.J., Rosa, I.L.V.
“Study of the effect of processing time on the structural and luminescent properties of $\text{SrWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ phosphors prepared by a microwave hydrothermal method (MH)” In: X Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2011, Gramado, RS. Livro de Resumos, 2011.
12. Marques, A. C., de Sousa Filho, P.C., Bolzon, L.B., Granado J.G., Neri, C. R., Serra, O. A., Yamamoto, Y.
“Ação fotocatalítica de ftalocianina de zinco imobilizada em sílica hexagonal mesoporosa na degradação de corantes” In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia, SP.
Livro de Resumos (INO-164), 2010.
13. Lima, J.F., de Sousa Filho, P.C., Serra, O. A.
“Cerium phosphate obtained through reverse-microemulsion synthesis: efficient inorganic UV absorbers for sunscreen formulations” In: 4º Encontro Nacional sobre Terras Raras, 2010, Aracaju, SE. Livro de Resumos, 2010.
14. Januário, E.R., de Sousa Filho, P.C., Lima, J.F., Neri, C. R., Serra, O.A.
“Complexos de Tb^{3+} como marcadores luminescentes para etanol combustível” In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia, SP. Livro de Resumos (INO-089), 2010.
15. de Sousa Filho, P.C., Batista, J.C., Serra, O. A.
“Efeito da concentração de íons ativadores nas emissões dos luminóforos azuis $\text{LaPO}_4\text{:Tm}^{3+}$ e $\text{YPO}_4\text{:Tm}^{3+}$ ” In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia, SP. Livro de Resumos (INO-077), 2010.
16. de Sousa Filho, P.C., Serra, O. A.
“Luminescence of Ln^{3+} -doped REPO_4 nanopowders obtained through reverse microemulsion synthesis” In: XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2010, Angra dos Reis, RJ. Book of Abstracts (PO 141), 2010.
17. Batista, J.C., de Sousa Filho, P.C., Serra, O.A.
“Síntese de nanopartículas de $\text{LaPO}_4\text{:Tm}^{3+}$ e $\text{YPO}_4\text{:Tm}^{3+}$ por alteração do método Pechini” In: 18º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2010, São Paulo, SP.
Livro de Resumos, 2010.
18. Liberatori, J. W. C., de Sousa Filho, P.C., Serra, O. A.
“Study of CeO_2 and ZnO/CeO_2 -modified cordierites for soot oxidation in automotive catalysis” In: XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2010, Angra dos Reis, RJ. Book of Abstracts (PO 84), 2010.

19. Figueira, A.C.B., de Sousa Filho, P.C., Polo, A. S., de Oliveira, K. T., Serra, O. A.
“Study of the interactions of substituted 1,10-phenantrolines with Eu^{3+} ions: effects on the lanthanide luminescence and on the ligand phosphorescence” In: 4º Encontro Nacional sobre Terras Raras, 2010, Aracaju, SE. Livro de Resumos, 2010.
20. de Sousa Filho, P.C., Suzuki, L.N., Serra, O. A.
“Utilização de microemulsões reversas para a síntese controlada de nanopartículas luminescentes de fosfatos de terras raras” In: 2ª Reunião Geral - Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia - Nanotecnologia para marcadores integrados (inct-INAMI), 2010, Gravatá, PE. Livro de Resumos, 2010.
21. Marques, A. C., DeOliveira, E., Neri, C. R., de Sousa Filho, P.C., Serra, O. A., Iamamoto, Y.
“A novel approach for zinc phthalocyanine anchoring in nanostructured hexagonal mesoporous silica” In: International Workshop on Nanomaterials and Functional Materials, 2009, Campinas, SP. Book of abstracts, 2009.
22. de Sousa Filho, P.C., Serra, O. A.
“Espectroscopia eletrônica de íons Eu^{3+} em matriz de fosfato de lantânio” In: 32ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza, CE. Livro de Resumos, 2009.
23. Marques, A. C., DeOliveira, E., Neri, C. R., de Sousa Filho, P.C., Serra, O. A., Iamamoto, Y.
“Imobilização de ftalocianina de zinco em sílica hexagonal mesoporosa nanoestruturada” In: 32ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza, CE. Livro de Resumos, 2009.
24. Zeber, A. P., de Sousa Filho, P.C., de Oliveira, K. T., Neri, C. R., Serra, O. A.
“Propriedades luminescentes do complexo anfifílico $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{hdbipy})_2$ ” In: 17º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2009, São Carlos, SP. Livro de Resumos, 2009.
25. Zeber, A. P., de Sousa Filho, P.C., Neri, C. R., de Oliveira, K. T., Serra, O. A.
“Síntese e caracterização do $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{hdbipy})_2$: um novo complexo anfifílico luminescente” In: 32ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza, CE. Livro de Resumos, 2009.
26. de Sousa Filho, P.C., Serra, O. A.
“A reverse micelle approach for hydrothermal syntheses of rare earth orthophosphates” In: XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2008, Foz do Iguaçu, PR. Book of Abstracts (PB-75), 2008.
27. Pereira, C. F. V. S., Gomes, L. F., de Sousa Filho, P.C., Neri, C. R., Serra, O. A.
“Aplicação de análises térmicas para a avaliação do potencial catalítico de complexos de cério(III) para a oxidação de fuligem” In: 16º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2008, São Paulo, SP. Livro de Resumos, 2008.
28. Gomes, L. F., Pereira, C. F. V. S., de Sousa Filho, P.C., de Oliveira, K. T., Neri, C. R., Serra, O. A.
“ β -dicetonato anfifílico de cério(III) como redutor da emissão de fuligem por motores a diesel/biodiesel” In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia, SP. Livro de Resumos (QI-114), 2008.

29. de Sousa Filho, P.C., Marques, A. C., Serra, O. A., Demets, G. J.-F.
“Propriedades luminescentes de complexos entre európio(III) e cucurbit[6]urilas” In: 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia, SP. Livro de Resumos (QI-113). , 2008.
30. de Sousa Filho, P.C., Serra, O. A.
“Red, green and blue lanthanum phosphate phosphors obtained via surfactant controlled hydrothermal synthesis” In: 15th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, 2008, Lyon, FR. Book of Abstracts (We-P-113) , 2008.
31. de Sousa Filho, P.C., Serra, O. A.
“Caracterização estrutural e espectroscópica de fosfatos de Terras Raras obtidos por métodos hidrotérmicos” In: 15º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2007, São Carlos, SP. Livro de Resumos. , 2007.
32. Pereira, C. F. V. S., Gomes, L. F., Neri, C. R., de Sousa Filho, P.C., Serra, O. A.
“Complexos de cério como catalisadores na queima de biocombustíveis” In: 15º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2007, São Carlos, SP. Livro de Resumos, 2007.
33. de Sousa Filho, P.C., Serra, O.A.
“Eu³⁺-doped Rare Earth orthophosphates obtained by a polymeric method” In: 10th Conference on Methods and Applications of Fluorescence: Spectroscopy, Imaging, and Probes, 2007, Salzburg, AU. Book of Abstracts (MATR-10), 2007.
34. de Sousa Filho, P.C., Serra, O. A.
“Fosfatos de Terras Raras obtidos por métodos hidrotérmicos: síntese, caracterização estrutural e espectroscópica do luminóforo YPO₄:Eu³⁺” In: 16º Encontro da SBQ - Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2007, Franca, SP. Livro de Resumos (QI-12), 2007.
35. de Sousa Filho, P.C., Serra, O.A.
“Método Pechini modificado para a obtenção de nanopartículas de fosfatos de Terras Raras com propriedades luminescentes” In: 30ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia, SP. Livro de Resumos (QI-090), 2007.
36. Dal Bianco, M. J., Gomes, L. F., Neri, C. R., de Sousa Filho, P.C., Serra, O. A.
“Síntese da 3-hexadecil-2,4-pentanodiona: um novo ligante anfifílico para íons lantanídeos” In: 15º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2007, São Carlos, SP. Livro de Resumos, 2007.

E2. Trabalhos completos publicados em periódicos

Dalton
TransactionsDynamic Article Links Cite this: *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 6310

www.rsc.org/dalton

PAPER

Effect of the vanadium(v) concentration on the spectroscopic properties of nanosized europium-doped yttrium phosphates†

Jonathan Carvalhaes Batista, Paulo Cesar de Sousa Filho* and Osvaldo Antonio Serra

Received 17th February 2012, Accepted 26th March 2012

DOI: 10.1039/c2dt30380a

Nanosized rare earth phosphovanadate phosphors ($\text{Y}(\text{P,V})\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$) have been prepared by applying the organic–inorganic polymeric precursors methodology. Luminescent powders with tetragonal structure and different vanadate concentrations (0%, 1%, 5%, 10%, 20%, 50%, and 100%, with regard to the phosphate content) were then obtained for evaluation of their structural and spectroscopic properties. The solids were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffractometry, vibrational spectroscopy (Raman and infrared), and electronic spectroscopy (emission, excitation, luminescence lifetimes, chromaticity, quantum efficiencies, and Judd–Ofelt intensity parameters). The solids exhibited very intense $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J \text{Eu}^{3+}$ transitions, and it was possible to control the luminescent characteristics, such as excitation maximum, lifetime and emission colour, through the vanadium(v) concentration. The observed luminescent properties correlated to the characteristics of the chemical environments around the Eu^{3+} ions with respect to the composition of the phosphovanadates. The Eu^{3+} luminescence spectroscopy results indicated that the presence of larger vanadium(v) amounts in the phosphate host lattice led to more covalent and polarizable chemical environments. So, besides allowing for control of the luminescent properties of the solids, the variation in the vanadate concentration in the obtained $\text{YPO}_4\text{:Eu}^{3+}$ phosphors enabled the establishment of a strict correlation between the observable spectroscopic features and the chemical characteristics of the powders.

Introduction

For almost a half of a century, rare earth (RE)-based phosphors have by far been the most important luminescent materials with application in many technological fields.^{1,2} Since lanthanoid ions present partially filled 4f orbitals protected from the chemical environment by the outer 5s and 5p electrons, their unique line-type f–f electronic transitions, mainly in their trivalent state, result in practically monochromatic emissions, which has enabled their use for light generation in several high-performance devices.² For example, RE-compounds are still the best phosphors for the generation of the three primary colours (red, green, and blue, RGB) in illumination (such as compact fluorescent lamps) and visualization (cathode ray tubes, field emission displays, and plasma display panels) technologies.^{3,4}

Particularly, oxosalt phosphors such as phosphates, vanadates, borates, and niobates, among others, are quite important within the luminescent materials field. This is because they display very high physico-chemical stability, especially against high-temperatures or high-excitation energies, not to mention

their very high luminescence efficiencies.⁴ Such properties make these compounds applicable as vacuum ultraviolet phosphors (VUV, $\lambda_{\text{exc}} < 200$ nm), as they can exhibit very high excitabilities around 142 and 172 nm, which are the main lines provided by the xenon plasma employed in such devices. Therefore, these properties enable their application in Hg-free fluorescent lamps, by using rare gas mixtures instead of mercury, or in the development of large high-resolution plasma display panels.⁵ On the other hand, the luminescence processes in such matrices can be considerably complex. This is because, although the optical transitions are only weakly affected by the occupied chemical environment, the non-radiative transitions are quite dependent on the characteristics of the matrix, such as composition, electronic structure, and particle size.⁶ Moreover, in these cases vibrational energies of the matrix are relatively high (>800 cm^{-1}), which can lead to effective vibronic interactions with the metal states, thereby resulting in intense quenching processes. In this way, the viability of applying an oxosalt-based phosphor containing RE ions depends on the study of several spectroscopic, compositional and structural parameters, so that the advantages and disadvantages of their use as light emitters can be weighted.

In this sense, RE phosphate and vanadate phosphors have been widely applied and studied as commercial luminescent materials, as in the case of the utilization of the classic green and red phosphors $\text{LaPO}_4\text{:Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ and $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ in cathode ray tubes and fluorescent lamps. RE vanadates are quite relevant in the lighting field, since they have been used as phosphors in

Rare Earth Laboratory, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, University of São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brazil. E-mail: pcsfilho@usp.br; Fax: +55 16 3602 4838; Tel: +55 16 3602 4376

† Electronic supplementary information (ESI) available: Additional luminescence spectra, luminescence lifetime decay curves, and additional SEM micrographs. See DOI: 10.1039/c2dt30380a

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

Formation of thin luminescent Eu^{3+} -LB films by *in situ* coordination with 2,3,5,6-tetra(2'-pyridyl)pyrazine and 1-octadecanol in pure and mixed Langmuir monolayers

Fernanda P. Fugisawa, Ana P. Ramos*, Paulo C. de Sousa Filho, Osvaldo A. Serra, Maria E.D. Zaniquelli

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 5 September 2011
Received in revised form
21 December 2011
Accepted 28 December 2011
Available online 4 January 2012

Keywords:
Luminescent LB films
Europium
1-Octadecanol
tppz
In situ complexation

ABSTRACT

The *in situ* complexation between 2,3,5,6-tetra(2'-pyridyl)pyrazine (tppz) molecules and europium ions at the air-liquid interface by means of mixed 1-octadecanol Langmuir films is reported. These films were transferred to solid supports by means of the Langmuir-Blodgett (LB) technique. The EDS maps attested the homogeneity of the LB films as well as the presence of the europium ions. The mixed alcohol/tppz LB film contained a larger amount of europium ions as compared to the pure octadecanol LB film. This work reports the production of a thin luminescent Eu^{3+} film containing europium ions using only alcohol molecules as ligands—an unexpected result, since it is well known that there is an occurrence of non-radiative deactivation of excited europium by hydroxyl groups. Europium ion multiple binding sites were detected from lifetime decay measurements of these films in the presence of tppz molecules.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Complexes formed between metals and nitrogen heterocyclic ligands play an important role in the supramolecular chemistry field [1,2]. The large interest in this kind of molecules stems from their notable magnetic and conducting properties [3–5]. Moreover, the use of polynuclear complexes formed between metals and aromatic nitrogen heterocycles as bridging ligands has long been attractive for the study of photoinduced electron and energy transfer [6,7]. Thin films containing rare earth complexes have been employed in electroluminescent devices due to their particular spectroscopic features like the presence of narrow bands in the luminescence spectra with the possibility of energy transfer [8]. On the other hand, polypyridine-type ligands are particularly interesting because they form very stable complexes with a wide range of transition metals in multiple oxidation states [9,10]. One of these ligands is the multi-ring heterocycle 2,3,5,6-tetra(2'-pyridyl)pyrazine (tppz), which was first reported by Goodwin and Lions [11]. Fig. 1 shows the chemical structure of tppz.

The synthesis and characterization of complexes formed between transition metals and tppz have been reported [12–16]. In fact, steric difficulties have been noted in earlier reports, but it

has been demonstrated that tppz can act as a bis(tridentate) bridging ligand between identical or different metal centers, resulting in fascinating electronic and magnetic materials. Works on complexes formed between tppz and with rare earth ions are still lacking [17–19], but the stepwise formation of a complex between tppz and a series of metal ions (M^{n+}) including some rare earths has been described in acetonitrile solution [17], and it has been demonstrated that tppz forms a 2:1 complex $[(\text{tppz})_2-\text{M}^{n+}]$ and a 1:1 complex $[\text{tppz}-\text{M}^{n+}]$ with M^{n+} at low and high concentrations of metal ions, respectively. Quasi-stoichiometric 2:1 $[(\text{tppz})_2-\text{M}^{n+}]$ complexes have been detected in the case of trivalent metal ions as well as in the case of the divalent metal ions Zn^{2+} , Mg^{2+} , and Ca^{2+} , and it has been shown that they act as strong Lewis acids. The intensity of tppz fluorescence becomes noticeable at high concentrations of metal ions, because the 2:1 $(\text{tppz})_2-\text{M}^{n+}$ species are converted into the fluorescent 1:1 $\text{tppz}-\text{M}^{n+}$ complex. These systems are regarded as an “OFF-OFF-ON” fluorescence sensor for metal ions depending on the stepwise formation of the tppz-metal ion complex.

Initial experiments carried out by our group have attempted the isolation of tppz-lanthanide complexes from solution, but tppz segregation occurred in all cases. This has prompted us to use the Langmuir monolayers for production of tppz-lanthanide complexes *in situ* at the air/water interface, which should enable their subsequent transfer to solid supports by means of the LB technique. In fact, the reactivity of small amounts of metal ions with monolayer forming compounds is not new. Perhaps the first

* Corresponding author. Tel.: +551636023828; fax: +551636024838.
E-mail address: anapr@frcrp.usp.br (A.P. Ramos).

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jallcom

Study of the annealing temperature effect on the structural and luminescent properties of SrWO₄:Eu phosphors prepared by a non-hydrolytic sol–gel process

P.F.S. Pereira^a, A.P. de Moura^a, I.C. Nogueira^a, M.V.S. Lima^a, E. Longo^b, P.C. de Sousa Filho^c, O.A. Serra^c, E.J. Nassar^d, I.L.V. Rosa^{a,*}

^a Universidade Federal de São Carlos/UFSCar, Via Washington Luís, Km 235, ZIP 13565-905, São Carlos, SP, Brazil

^b Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho/UNESP, R. Francisco Degni, S/N, ZIP 14801-907, Araraquara, SP, Brazil

^c Universidade de São Paulo/FFCLRP-USP, Via Bandeirantes, 3900, ZIP 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brazil

^d Universidade de Franca/UNIFRAN, Via Dr. Armando Salles de Oliveira, 207, ZIP 14404-600, Franca, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 October 2011

Received in revised form 18 January 2012

Accepted 13 February 2012

Available online 24 February 2012

Keywords:

Non-hydrolytic sol–gel

Strontium tungstate

Scheelite

Europium

ABSTRACT

In this paper, we investigate the influence of temperature on the structural and luminescent properties of Eu³⁺-doped strontium tungstate oxide (SrWO₄) prepared by the non-hydrolytic sol–gel route. X-ray diffraction (XRD) analyses showed that the SrWO₄:Eu scheelite type structure was formed in a unique phase at 900 and 1000 °C over 2 h. Raman spectra indicated only one type of [WO₄] tetrahedron. The optical properties were investigated by ultraviolet–visible (UV–vis) absorption spectroscopy and photoluminescence (PL) measurements at room and liquid N₂ temperatures. PL study showed ⁵D₀ → ⁷F₂ electric dipole transition is dominant when Eu³⁺ occupies a non centrosymmetric environment. The (FEG SEM) images indicated that an increase in the annealing temperature contributed to the coalescence process which promoted the growth of aggregated particles of a polydisperse nature. A qualitative analysis of the powders obtained by dispersive X-ray detector (EDS) indicated that the samples are composed of Sr, W and O while Eu³⁺ ion was not observed due to its low concentration.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Optical properties of trivalent rare earth (RE³⁺) ions in tungstate materials with a scheelite structure have been widely investigated [1]. There has been significant interest in studying the interactions between (RE³⁺) ions in solids. This research is attributed in part to the importance of rare earth doped materials in optical system applications and also to advances in experimental techniques which allow the investigation of the properties of the interactions in greater detail than was previously possible [2]. The motivation for these studies is based on: (i) their technological applications as phosphor materials in fluorescent lamps, cathode ray tubes and X-ray intensifying screens [1]; (ii) stimulated Raman scattering (SRS) operations which have been thoroughly studied to develop laser devices emitting in new spectral regions [3]; and (iii) display devices, transparent luminescence layers or markers on metal, ceramics and plastics as well as biomaterials [4].

Trivalent RE ions are used to dope inorganic oxides as a probe to investigate local centers and energy promoting changes in optical behavior or improving the capacitance response of these materials

which facilitates their use as high frequency ultrasonic transducers [5]. Eu³⁺ is one of the most interesting ions to study with site selection spectroscopy techniques because its optical properties are very sensitive to its local environment. The intensities and splitting of the spectral lines provide useful information concerning the local site symmetry, sizes of cations and properties of the chemical bonding [2]. Eu³⁺ is a preferable choice as an activator ion with red emission via a ⁵D₀ → ⁷F₂ transition at 616 nm when the ion is present in a non-centrosymmetric site which has been used in most commercial red phosphors. The intensities of Eu³⁺ emissions at around 394 and 465 nm are improved in these materials as compared with most other Eu³⁺ doped phosphors [6]. Some Eu³⁺ activated tungstates and molybdates with a scheelite structure have efficient red-light emission in the near-UV region [7,8]. These phosphors are relatively stable and have strong absorption in the near-UV region; therefore, they are promising candidates as a red component for white LED emission devices (WLEDs) [7].

However, most of these materials were prepared by a traditional solid-state method which usually requires high temperatures, a lengthy heating process and subsequent grinding. The grinding process usually damages the phosphor surfaces which results in the loss of emission intensity [6]. In addition, aggregation and inhomogeneous shapes are also unavoidable and can inhibit the absorption of the excitation energy and thereby reduce the emission intensity. Therefore, a simple and economical method for

* Corresponding authors at: Department of Chemistry, UEC-UFSCar, Caixa Postal 676, 13560-905 São Carlos, SP, Brazil. Tel.: +55 16 3351 9308; fax: +55 16 3351 8214. E-mail address: ilvrosa@ufscar.br (I.L.V. Rosa).

Quim. Nova, Vol. 34, No. 5, 759-763, 2011

DIESEL/BIODIESEL SOOT OXIDATION WITH CeO_2 AND CeO_2 - ZrO_2 -MODIFIED CORDIERITES: A FACILE WAY OF ACCOUNTING FOR THEIR CATALYTIC ABILITY IN FUEL COMBUSTION PROCESSES

Rodrigo F. Silva, Edimar DeOliveira, Paulo C. de Sousa Filho, Cláudio R. Neri* e Osvaldo A. Serra

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901 Ribeirão Preto – SP, Brasil

Recebido em 23/4/10; aceito em 22/11/10; publicado na web em 9/2/11

CeO_2 and mixed CeO_2 - ZrO_2 nanopowders were synthesized and efficiently deposited onto cordierite substrates, with the evaluation of their morphologic and structural properties through XRD, SEM, and FTIR. The modified substrates were employed as outer heterogeneous catalysts for reducing the soot originated from the diesel and diesel/biodiesel blends incomplete combustion. Their activity was evaluated in a diesel stationary motor, and a comparative analysis of the soot emission was carried out through diffuse reflectance spectroscopy. The analyses have shown that the catalyst-impregnated cordierite samples are very efficient for soot oxidation, being capable of reducing the soot emission in more than 60%.

Keywords: ceria-zirconia catalysts; diesel/biodiesel soot; automotive catalysis.

Artigo

INTRODUCTION

Nowadays, a large number of urban centers suffer from the effects due to the air pollution, which results mainly from the fossil fuel burning, as in the case of mineral coal and petroleum derivatives (gasoline and diesel) combustion.¹ These two feedstocks are responsible for generating the energy that moves the electrical, industrial and transport sectors, which comprise a large part of the world economy. In particular, the current widespread use of diesel can be explained by its energetic efficiency compared with other fuels, durability of engines, and its relatively low cost in some countries.²

Nevertheless, the well-known environmental problems associated to non-renewable fuels has stimulated scientists around the world to substitute them and to develop sustainable technological processes. In this context, bio-fuels appear as a viable alternative to the substances commonly employed in the industry and in the transport sector, notably to diesel.^{3,4} Thus, the partial or complete replacement of diesel by biodiesel means to deliver sustainability, once the biodiesel production is viable, its use is environmentally advantageous compared with diesel, it promotes the creation of new job vacancies, and leads to high energy yields.⁴

Even in the situations where biodiesel replaces large volumes of diesel in the fuel composition (percentages as high as 40% in some countries), some environmental effects still must be carefully evaluated. For example, it is well known that the particulate matter (PM) generated from diesel/biodiesel combustions is highly toxic and has been classified as probably carcinogenic to humans.^{5,6} The large degree of soot generation is due to the fact that the defining feature of the diesel engine is the use of compression ignition to burn the fuel. So, a high level of incomplete diesel/biodiesel combustion occurs, thus producing undesirable byproducts such as nitrogen oxides, carbon monoxide, aromatic polycyclic hydrocarbons, as well as large amounts of PM.⁷

Due to the strictness of the laws regarding the reduction of soot emission by vehicles, there is a tendency for the technological update

of more efficient engines, improvement of the fuel characteristics, and treatments aiming at reducing the emissions of air pollutants.^{8,9} In this context, cerium compounds (mainly cerium(IV) oxide and its precursors) have gained importance since they participate in several catalytic reactions, especially those concerning the reduction of automobile exhaust emissions. The growing interest in cerium stems from its redox properties, its high oxygen mobility, and its ability to thermally stabilize the catalytic substrates,¹⁰⁻¹³ which is applied, for example, in the widely diffused three-way catalysts (TWC).¹⁴ The role of the catalytic converters is to eliminate the gases generated from the incomplete combustion of the fuel in explosion engines (alcohol or gasoline) or compression (diesel) by converting them into less aggressive substances.¹⁵ In compression engines with an oscillating air/fuel ratio, CeO_2 favors the transformation of products arising from the incomplete fuel burning because it is capable of releasing and absorbing O_2 during these oscillations.^{10,13,16,17}

Thus, aiming at the development of anti-pollution processes, two cerium-based catalysts in the oxide form (CeO_2 and CeO_2 - ZrO_2) were synthesized and deposited onto ceramic substrates made of cordierite. These catalysts were then used to control the emission of PM formed during the burning of diesel and diesel/biodiesel blends in a stationary engine, and a subsequent comparative evaluation of the degree of soot emission through diffuse reflectance spectroscopy was performed.

EXPERIMENTAL

Catalyst preparation

Firstly, 0.10 mol L⁻¹ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ stock solutions were prepared by dissolving appropriate amounts of cerium(IV) oxide (99.995%, Aldrich) and zirconium(IV) oxychloride octahydrate ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, >99.0% Riedel de Haën) in concentrated nitric acid under mild heating. In the case of the $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ solution, hydrogen peroxide (30% v. solution) was eventually added in order to promote the $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ reduction. The pH of the solutions was adjusted to ~3.5 through evaporation of the excess acid.

*e-mail: crneri@usp.br

Reverse Microemulsion Synthesis, Structure, and Luminescence of Nanosized REPO₄:Ln³⁺ (RE = La, Y, Gd, or Yb, and Ln = Eu, Tm, or Er)

Paulo C. de Sousa Filho and Osvaldo A. Serra*

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, SP, Brazil

Received: October 18, 2010; Revised Manuscript Received: November 22, 2010

A surfactant-mediated solution route for the obtainment of nanosized rare-earth orthophosphates of different compositions (LaPO₄:Eu³⁺, (Y,Gd)PO₄:Eu³⁺, LaPO₄:Tm³⁺, YPO₄:Tm³⁺, and YbPO₄:Er³⁺) is presented, and the implications of the morphology control on the solids properties are discussed. The solids are prepared in water-in-heptane microemulsions, using cetyltrimethylammonium bromide and 1-butanol as the surfactant and cosurfactant; the alteration of the starting microemulsion composition allows the obtainment of ~30 nm thick nanorods with variable length. The morphology and the structure of the solids were evaluated through scanning electron microscopy and through powder X-ray diffractometry; dynamic light scattering and thermal analyses were also performed. The obtained materials were also characterized through vibrational (FTIR) and luminescence spectroscopy (emission/excitation, luminescence lifetimes, chromaticity, and quantum efficiency), where the red, blue, and upconversion emissions of the prepared phosphors were evaluated.

1. Introduction

The use of rare-earth (RE)-based phosphors began around the 1970s, aiming at the generation of the three primary colors in cathode ray tubes and fluorescent lamps. Since then, the evolution and diversification of RE-bearing inorganic phosphors have followed the development of new visualization/lighting technologies, in the sense that they must be compatible in terms of stability and efficiency with the excitation source and the working method of each particular system.^{1–5} The great interest in trivalent lanthanoid cations arises from their unique intrac-configurational f–f transitions, which can occur as sharp and intense emission lines. For example, the Eu³⁺ red and the Tb³⁺ green emissions are extensively employed in many luminescent devices, besides finding many analytical applications.³ In addition, due to its chemical stability and high emission color purity, and although it normally has very low emission intensities, Tm³⁺ remains a very promising candidate for generation of the blue color in such systems, to substitute for the unstable Eu²⁺ ions that are currently used.^{3,4,6}

Within the wide range of applications of RE-containing phosphors, the rare-earth orthophosphates (REPO₄) have a prominent role in most of these technological fields, because of their physicochemical inertia (stability under high temperatures, high-energy excitations, and chemical decomposition).^{7–9} For example, these compounds are very suitable phosphors for vacuum ultraviolet (VUV; $\lambda_{\text{exc}} < 200$ nm) applications, such as plasma display panels and Hg-free fluorescent lamps. In these cases, their applicability arises from their excitability in the VUV range, high visible light reflectivity, and resistance under operational conditions and against annealings for deposition.^{4–9} Moreover, besides conventional linear processes, REPO₄ phosphors can also efficiently present near-infrared (NIR) upconversion luminescence, thus being applicable as NIR detectors, lasers, and imaging agents.^{10–12} In particular, the expected low toxicity and the photochemical stability of luminescent or

upconverting RE-bearing phosphates allow their use as biolabels in noninvasive medical diagnostic procedures after a proper biofunctionalization process.^{13–15} In most of these examples, the morphology of the solids is a limiting factor for their usefulness, and high surface-to-volume ratios are required for good efficiencies to be achieved. Under VUV excitation, for instance, the low penetrability of this radiation implies that most of the luminescence phenomena occur on the surface atoms, so that nanosized solids are preferred.^{4,5} On the other hand, particle size distribution must be narrow and with a mean value that is compatible with the expected biological role in the case of biolabeling applications, so that an efficient targeting is attained.¹⁵

In summary, all of these applications are limited by a delicate balance among morphological, compositional (purity, activator/sensitizer concentrations, and stability), and structural-spectroscopic (appropriate site symmetry for activator ions) properties. Thus, to attain control of these properties at the molecular level, efficient synthetic procedures that are clean and inexpensive and that consume low energy are required. Because routes involving reactions in solution are preferred to fulfill these requirements, much attention is currently being paid to wet-chemical methods for the production of nanosized REPO₄, such as colloidal syntheses¹⁶ and solvothermal^{17–19} and hydrothermal^{20–22} precipitations. In this sense, surfactant-mediated processes,^{9,11,23,24} mainly those based on reverse microemulsions, are also being widely explored since they allow a bottom-up control of the molecular organization of the nanostructure design, the so-called “zeptoliter chemistry”.

Therefore, this work deals with the establishment of a synthetic route for the preparation of REPO₄ in water-in-oil microemulsions, with the evaluation of the effect of the starting composition of the microemulsions on the morphology of the materials. It has been possible to demonstrate that REPO₄ of controllable morphology and with several compositions can be obtained via a simple procedure carried out in solution, showing that highly stable phosphors with different luminescent behavior can be prepared for a wide range of applications.

* To whom correspondence should be addressed. Phone: +55-16-3602-3746 or +55-16-3602-4376. E-mail: osaserra@usp.br.

J Fluoresc (2011) 21:1575–1583
DOI 10.1007/s10895-011-0846-y

ORIGINAL PAPER

Synthesis and Study of the Photophysical Properties of a New Eu^{3+} Complex with 3-Hydroxypicolinamide

Ieda Lucia Viana Rosa · Paulo Cesar de Sousa Filho · Claudio Roberto Neri ·
Osvaldo Antonio Serra · Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo · José Arana Varela ·
Elson Longo

Received: 1 December 2010 / Accepted: 10 January 2011 / Published online: 28 January 2011
© Springer Science+Business Media, LLC 2011

Abstract This work reports on the synthesis and characterization of a new complex of Eu^{3+} with the 3-hydroxypicolinamide ligand (Hhpa). Here we present an approach for obtaining bis[2-carbamoyl(κO)pyridin-3-olato ($\kappa\text{O}'$)] lanthanide complexes, which were characterized through elemental analysis, thermal analysis, infrared and photoluminescence spectroscopies (emission, excitation, luminescence lifetimes, quantum efficiencies, Judd-Ofelt parameters and quantum yields). Although hpa can act as a bidentate ligand in different conformations, the results attest for the occurrence of a unique coordination site of low symmetry for the Eu^{3+} ions, in which two anionic hpa ligands coordinate the cations through an O/O chelating system. The phosphorescence of the synthesized gadolini-

um complex provides the energy of the triplet state, which is determined to be at $20,830\text{ cm}^{-1}$ over the ground state. This makes the Hhpa ligand very adequate for sensitizing the Eu^{3+} luminescence, which leads to a very efficient antenna effect and opens a wide range of applications for the complex in light emitting organic-inorganic devices.

Keywords Europium · 3-hydroxypicolinamide · Luminescence · Lanthanide · Coordination compounds

Introduction

Luminescent rare earth complexes have been subject of several studies due to their important properties and applications. Since these compounds can be applied as phosphors and as starting materials with laser properties, their luminescence behavior has become an important area of research [1, 2]. The possibility of design novel photoluminescent materials has impelled numerous investigations dealing with new lanthanide complexes. The optical and photoluminescent properties of lanthanide(III) complexes with different kind of aromatic ambidentate ligands were already reported by several authors [3–5]. Moreover, a series of europium compounds having different coordination numbers was also studied through its photoluminescent and optical properties, which were correlated to their structures [1, 6–11]. Luminescent complexes bearing Eu^{3+} ions are very special for the coordination chemistry of the rare earth metals, once these cation present unique spectroscopic properties within the trivalent lanthanides. The understanding of this special luminescent behavior can provide much valuable information about the structural (site symmetry, coordination geometry) and electronic (nephelauxetic and crystal field parameters, energy transfer mechanisms) properties of the complexes [1, 2, 6, 7].

I. L. V. Rosa (✉)
Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica,
Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos,
Via Washington Luis, km 235,
ZIP 13565-905, São Carlos, SP, Brazil
e-mail: ilvrosa@ufscar.br

P. C. de Sousa Filho · C. R. Neri · O. A. Serra
Laboratório de Terras Raras, Departamento de Química,
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto,
Universidade de São Paulo,
Av. Bandeirantes, 3900,
ZIP 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brazil

J. A. Varela · E. Longo
Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho,
R. Francisco Degni S/N,
ZIP 14801-907, Araraquara, SP, Brazil

A. T. de Figueiredo
Universidade Federal de Goiás,
Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, 1120,
ZIP 75704-020, Catalão, GO, Brazil

Springer

ESTUDOS FOTOLUMINESCENTES EM COMPOSTOS DE ÍONS TERRAS RARAS COORDENADOS POR UM DERIVADO CARBAZÓLICO*

Renata Figueredo Martins, Cláudio Roberto Neri, Paulo Cesar de Sousa Filho e Osvaldo Antonio Serra*

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, 14040-901 Ribeirão Preto - SP, Brasil

Kleber Thiago de Oliveira

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luís, km 235, 13565-905 São Carlos - SP, Brasil

Recebido em 30/6/10; aceito em 6/10/10; publicado na web em 3/11/10

PHOTOLUMINESCENCE STUDIES IN RARE EARTH IONS COORDINATED BY A CARBAZOLIC DERIVATIVE. [RE(czb)₃(H₂O)₂] complexes (where RE = Eu³⁺, Tb³⁺, Gd³⁺; and czb = 4-(9H-carbazol-9-yl)benzoato) have been synthesized and characterized. The Gd³⁺ complex was used to determine the triplet state energy of the czb ligand. Photoluminescence measurements of the complexes have been carried out under UV excitation. The Tb³⁺ complex exhibited a strong green luminescence indicating an efficient antenna effect, whereas the Eu³⁺ complex showed low red luminescence and the Gd³⁺ complex a blue-green luminescence from the ligand. The luminescence lifetimes and quantum yields have also been measured for the evaluation of the spectroscopic behavior of the complexes.

Keywords: rare earth; luminescence; carbazolic ligand.

INTRODUÇÃO

Luminóforos de terras raras (TR) vêm sendo intensamente estudados e utilizados para produzir luz visível monocromática ou branca nas chamadas lâmpadas “fluorescentes”. Destaca-se ainda seu uso em vários dispositivos de visualização como em computadores, telefones celulares, radares, detectores de radiação, dentre outros.¹ Os íons de terras raras complexados a ligantes orgânicos podem apresentar a intensificação das emissões características nos estados 4f. O ligante cromóforo absorve luz como resultado de uma transição eletrônica do estado singlete fundamental (S₀) para estados singlete excitados (S_n). Em determinadas situações dos estados S_n, geralmente do S₁, o ligante relaxa de forma não radiativa passando para um estado triplete excitado (T₁). A partir deste estado o ligante pode emitir energia (fosforescência) ou transferir energia para os níveis 4f do íon TR³⁺, o que, em condições apropriadas, aumenta consideravelmente a intensidade das emissões f-f do lantanídeo.² Weissman, em 1942, foi o primeiro a descrever as características de emissão de luz de complexos de íons TR³⁺ coordenados a ligantes orgânicos, os β-dicetonatos e os salicilatos.³ Desde então, outros estudos envolvendo as propriedades espectroscópicas de íons lantanídeos coordenados a diferentes β-dicetonas têm sido relatados.⁴⁻⁸ Estudos do efeito da natureza de outros ligantes orgânicos, como carboxilatos e derivados de ácidos carboxílicos também são consideravelmente explorados.^{9,10}

Recentemente, uma nova classe de ligantes orgânicos, os derivados carbazólicos, passaram a ser estudados como bons transferidores de energia para íons TR³⁺.¹¹⁻¹⁴ Bo *et al.*¹² estudaram o comportamento luminescente de complexos de [Tb(czb)₃(H₂O)₂] e [Eu(czb)₃(H₂O)₂] (em que czb corresponde ao ligante aniônico 4-(9H-carbazol-9-il) benzoato), observando uma eficiente transferência de energia do czb para o Tb³⁺. Nesse caso, a obtenção da energia do estado triplete do ligante foi realizada utilizando o benzoato de sódio.

Em sistemas contendo íons TR³⁺, frequentemente se utilizam os espectros de emissão dos complexos de gadolínio, normalmente

a baixa temperatura (minimizando efeitos vibracionais), para a determinação do estado triplete T₁ de ligantes.¹⁰ O nível excitado de mais baixa energia do Gd³⁺ (⁶P_{7/2}, ~32000 cm⁻¹) apresenta energia mais elevada do que o estado T₁ de grande maioria dos ligantes. Por apresentar elevado paramagnetismo (S=7/2) e efeito de átomo pesado, o Gd³⁺ pode induzir um forte cruzamento intersistema singlete/triplete em seus ligantes e, consequentemente, uma maior taxa de população do estado triplete. Pelo acoplamento spin-órbita, o estado triplete adquire um caráter singlete parcial e as regras de seleção não são obedecidas completamente, resultando em uma intensificação da fosforescência.¹⁵⁻¹⁸ Neste trabalho, estudos envolvendo a determinação da energia do estado triplete T₁ do ligante czb foram realizados a partir do complexo [Gd(czb)₃(H₂O)₂]. Medidas cinéticas da emissão do ligante no complexo [Gd(czb)₃(H₂O)₂] e dos estados excitados ⁵D₀ e ⁵D₁ dos íons Eu³⁺ e Tb³⁺ nos complexos [Eu(czb)₃(H₂O)₂] e [Tb(czb)₃(H₂O)₂] foram realizadas.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese dos compostos

A preparação do ácido 4-(9H-carbazol-9-il)benzoico (Hczb) foi realizada em duas etapas reacionais através do método reportado por Wu *et al.* (Esquema 1).¹⁹

Síntese do 4-(9H-carbazol-9-il)benzaldeído (3)

Carbazol (1) (8,71 g, 50 mmol) e *tert*-butoxido de potássio (6,61 g, 52 mmol) foram adicionados a 200 mL de *N,N*-dimetil-formamida (DMF) (previamente destilada na presença de CaH₂) sob atmosfera de argônio. A mistura foi aquecida a 110 °C por 30 min e então 4-fluorobenzaldeído (2) (5,27 mL, 50 mmol) foi adicionado gota a gota; a reação permaneceu sob agitação por 36 h sob aquecimento. A seguir, a mistura foi esfriada até a temperatura ambiente, vertida sobre gelo e filtrada. O produto foi recristalizado com acetona/água (10:1) obtendo-se um sólido amarelo (8,96 g; 33 mmol; 66%). RMN de ¹H (500,13 MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 7,32 (t,

*e-mail: osaserra@usp.br

*Artigo em homenagem ao Prof. Hans Viertler

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

Red, green, and blue lanthanum phosphate phosphors obtained via surfactant-controlled hydrothermal synthesis

Paulo C. de Sousa Filho, Osvaldo A. Serra*

Laboratório de Terras Raras, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Brazil

ARTICLE INFO

Available online 8 May 2009

Keywords:
Luminescence
Phosphates
Hydrothermal
Europium
Terbium
Thulium

ABSTRACT

A new solution route for the obtaining of highly pure luminescent rare-earth orthophosphates in hydrothermal conditions was developed. By starting from soluble precursors (lanthanide tripolyphosphato complexes, i.e. with $P_3O_{10}^{3-}$ as a complexing agent and as an orthophosphate source) and by applying surfactants in a water/toluene medium, the precipitations are confined to reverse micelle structures, thus yielding nanosized and homogeneous orthophosphates. The method was employed to obtain lanthanide-activated lanthanum phosphates, which can be applied as red ($LaPO_4:Eu^{3+}$), green ($LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$) and blue ($LaPO_4:Tm^{3+}$) phosphors. The produced materials were analyzed by powder X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and luminescence spectroscopy (emission, excitation, lifetimes and chromaticity coordinates).

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Inorganic luminescent materials are nowadays widely employed in many quotidian devices and, for this, studies on their obtainment, spectroscopic behaviour and applications have been remarkable [1,2]. In particular, rare-earth orthophosphates ($REPO_4$) are a very interesting class of host lattices for activator ions due to their physico-chemical inercy (high insolubility, stability against high temperatures or against high energy excitations), thus providing durable phosphors [3]. Moreover, these materials can present high excitabilities in the vacuum ultraviolet region (VUV, at ~ 170 nm), which enables them an applicability in plasma display panels (PDPs) and in new generation fluorescent lamps (without mercury) [4,5]. The luminescent properties of rare-earth phosphates can be conferred by the presence of lanthanide(III) ions as activators due to their intense and narrow emission bands arising from $f-f$ transitions, which are proper for the generation of individual colours in multiphosphor devices [6–8]. So, the red $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~ 610 nm), green $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (~ 545 nm) and blue $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (~ 450 nm) emissions of Eu^{3+} , Tb^{3+} and Tm^{3+} , respectively, can be used for the design of novel phosphors. Thus, $LaPO_4:Eu^{3+}$, $LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ and $LaPO_4:Tm^{3+}$ can be considered as very promising examples of luminescent materials [9]. Specially, thulium(III)-activated lantha-

num phosphate is a strong candidate for applications in PDPs, since it is one of the few examples of quite stable blue phosphors with high emission colour purity [10]. However, the applicability of these phosphates as phosphors is limited by their light output, quantum yield and emission profile, so their synthesis might allow a fine control of their morphology, purity and stoichiometry, which directly affects these properties. In this way, solution-based methods are preferred and widely employed for the synthesis of these materials [11–15], once they allow a homogeneous distribution of the precursors in the initial mixture and allow the development of bottom-up approaches for the obtaining of nanostructures. Moreover, they are of low cost, simple, secure, relatively fast and of low energetic consumption. This work reports on a new type of hydrothermal synthesis for nanosized and highly pure rare-earth orthophosphates.

Here, we present a reverse micelle approach for the control of the morphological properties of the solids, based on the action of surfactants in mixtures of aqueous and non-aqueous media, thus confining the precipitations in small reactional volumes (and stabilizing the particles against growth and redissolution). The homogeneity of the starting solution is ensured by utilizing soluble lanthanide tripolyphosphato complexes as precursors for the solids [15,16].

2. Experimental

Rare-earth nitrate solutions (0.10 mol L^{-1}) were prepared through dissolution of the previously calcinated oxides (La_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_4O_7 and Tm_2O_3 99.99% Rhône-Poulenc/Rhodia, and

* Correspondence to: Laboratório de Terras Raras, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, CEP 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brazil. Tel.: +55 16 3602 4376, +55 16 3602 3746.

E-mail address: osaserra@usp.br (O.A. Serra).

Amphiphilic cerium(III) β -diketonate as a catalyst for reducing diesel/biodiesel soot emissions

Paulo. C. de Sousa Filho, Luciano F. Gomes, Kleber T. de Oliveira, Cláudio R. Neri, Osvaldo A. Serra *

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo Av. Bandeirantes, 3900, ZIP 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 December 2008

Received in revised form 14 March 2009

Accepted 19 March 2009

Available online 27 March 2009

Keywords:

β -Diketonates

Cerium

Diesel

Biodiesel

Soot

ABSTRACT

This work reports on the synthesis, characterization and applications of the new cerium(III) β -diketonate $\text{Ce}(\text{hdacac})_3 \cdot (\text{Hhdacac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (where hdacac and Hhdacac denote, respectively, the hexadecylpentane-2,4-dionate and hexadecylpentane-2,4-dione ligands) as catalyst for the reduction of automotive emissions. Due to its amphiphilic character, this complex can be solubilized in non-polar fuels, thus generating cerium(IV) oxide particles, which efficiently catalyze the oxidation of diesel/biodiesel soot.

The synthesized complex was characterized by microanalysis (C, H), thermal analysis, and infrared spectroscopy. Scanning electron microscopy, X-ray diffractometry, and specific surface area measurements attested that the complex can act as a soluble precursor of homogeneous CeO_2 spherical nanoparticles. The efficiency of this compound as catalyst for the reduction of soot emission was evaluated through static studies (comprising carbon black oxidation), which confirmed that increasing concentrations of the complex result in lower carbon black oxidation temperatures and lower activation Gibbs free energies. Dynamic studies, which embraced the combustion of diesel/biodiesel blends containing different amounts of the solubilized complex in a stationary motor, allowed a comparative evaluation of the soot emission through diffuse reflectance spectroscopy. These analyses provided very emphatic evidences of the efficiency of this new cerium complex for the control of soot emission in diesel/biodiesel motors.

© 2009 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Diesel is, by far, the most commonly employed fuel for energy generation in high potency motors. This is due to its efficiency compared with other conventional fuels and to the durability of the diesel-operated motors [1]. However, its limited availability (non-renewable fuel) and the environmental problems associated with its use have led to the development/introduction of biodiesel as a potential substitute for diesel [2–7].

On the other hand, one of the main problems related to the use of diesel or diesel/biodiesel blends in compression motors is the high degree of generation of particulate material, composed basically by soot derived from incomplete combustion. So, current research involving the building of more efficient motors, the development of better fuels, and the treatment of exhaust effluents is widely impelled by environmental concerns and increasingly stricter legislations. In this sense, cerium-based catalysts have received evergrowing attention from researchers in this field [1,8–11]. The commonest of these catalysts is based on the action of

cerium(IV) oxide (ceria), which is a remarkable material due to its redox properties arising from a non stoichiometric behaviour [1]. For example, ceria is an important component of the commercial TWC's (three-way catalysts, consisting of a ceramic substrate doped with Pt/ CeO_2 sites), which has a short lifetime but high catalytic efficiency in diesel motors [12]. In compression motors, where there is high oscillation in the air/fuel ratio, this compound favors oxidation of the effluents resulting from incomplete combustion, acting as an oxygen regulator. Eqs. (1)–(3) show its activity in a simplified way:

In addition, the presence of CeO_2 can promote the conversion of CO into hydrocarbons and water, besides converting nitrogen oxides into N_2 , showing very promising results [1,8–14]. In most of these cases, the contact between CeO_2 and the effluents is obtained by adequate supporting of this oxide on porous ceramic substrates (through which the combustion products flow) or by addition of the catalyst to the fuel in the form of an additive (an organometallic

* Corresponding author. Tel.: +55 16 3602 3746/4376; fax: +55 16 3602 4838.
E-mail address: osaserra@usp.br (O.A. Serra).

Luminescent Langmuir–Blodgett film of a new amphiphilic Eu^{3+} β -diketonate

Luciano F. Gomes, Kleber T. de Oliveira, Cláudio R. Neri*, Paulo C. de Sousa Filho, Marcos J. Dal Bianco, Ana P. Ramos, Maria E.D. Zaniquelli, Osvaldo A. Serra*

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Avenida dos Bandeirantes, 3900, CEP 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brazil

Received 12 September 2007; received in revised form 7 December 2007; accepted 4 January 2008
Available online 10 January 2008

Abstract

This work reports on the synthesis and characterization of the ligand 3-hexadecylpentane-2,4-dione (Hhdacac) and its Eu^{3+} complexes $\text{Eu}(\text{hdacac})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{hdacac})_6 \cdot \text{phen}$ and $\text{Eu}(\text{hdacac})_6 \cdot \text{tta}$, where phen and tta denote 1,10-phenanthroline and thenoyltrifluoroacetone, respectively. These new compounds present long carbon chains and their expected miscibility into non-polar ambients is confirmed by the emission spectra of $\text{Eu}(\text{hdacac})_6 \cdot \text{tta}$ in hexane. Moreover, the amphiphilic properties of $\text{Eu}(\text{hdacac})_6$ complexes allow the obtaining of thin luminescent films by the Langmuir–Blodgett technique. In both cases (solids and films), the typical antenna effect of β -diketonates is observed. The alluring characteristics of these compounds raise great interest in many fields of Materials Science, like photo- and electro-luminescent materials (mainly thin “organic” films), metal catalysts or probes in non-polar solutions, and Langmuir–Blodgett films of several compositions. For the characterization of these products, nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR), thermogravimetric analysis, elementary analyses (C, H), scanning electron microscopy (energy dispersive X-ray spectroscopy), absorption (UV–vis/FT–IR) and photoluminescence spectroscopies were used.
© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Europium; Langmuir–Blodgett; β -Diketonates; Amphiphilic compounds; Luminescent films

1. Introduction

Europium (III)-containing complexes have attracted more and more attention due to their unique f–f electronic transitions, which result in narrow and intense emission bands via an effective intramolecular energy transfer from the ligands to the ion. This phenomenon, called the antenna effect [1–4], bypasses the weak absorption of free lanthanide ions and improves their luminescence yields. Among several types of ligands, β -diketonates (1,3-diketones) give rise to very attractive absorption bands not to mention their many other particular properties. The β -diketonates are known for being able to chelate with >60 metals, for their high stabilities, they can be stored for a

long time, and for their miscibility in organic solvents (alcohol, ether, benzene, carbon tetrachloride, chloroform, xylene, and others) [5,6]. The complexation of rare-earth ions with these ligands have been widely studied in several aspects [7–12], and, therefore, these compounds have found numerous applications in optical devices (liquid crystal displays, “organic” light-emitting diodes, and chelate lasers) and in Analytical Chemistry (NMR shift reagents, chemical sensors, and stationary phases in gas chromatography), for example [7]. Moreover, some successfully fabricated and investigated Eu^{3+} , Sm^{3+} , and Tb^{3+} luminescent complexes with long aliphatic chains (on the carbonyl groups) and with amphiphilic behavior have been remarkable [13–15].

The development of optical devices requires the synthesis and characterization of luminescent compounds with different characteristics, and that can be processed, for example, in the form of solid films [13–19]. In this sense,

*Corresponding authors. Tel.: +55 16 3602 3746/55 16 3602 4376;

fax: +55 16 3602 4838.

E-mail address: crneri@usp.br (C.R. Neri).

Tripolyphosphate as Precursor for REPO₄: Eu³⁺ (RE = Y, La, Gd) by a Polymeric Method

Paulo C. de Sousa Filho · Osvaldo A. Serra

Received: 26 July 2007 / Accepted: 16 October 2007 / Published online: 10 November 2007
© Springer Science + Business Media, LLC 2007

Abstract A modification of the Pechini method was applied to obtain luminescent rare earth orthophosphates. The developed synthetic route is based on the ability of the tripolyphosphate anion ($P_3O_{10}^{5-}$) to act both as a complexing agent and as an orthophosphate precursor. Heating of aqueous solutions containing RE³⁺, Eu³⁺, $P_3O_{10}^{5-}$, citric acid, and ethylene glycol led to polymeric resins. The ignition of these resins at different temperatures yielded luminescent orthophosphates. The produced nanosized phosphors (YPO₄:Eu³⁺, (Y,Gd)PO₄:Eu³⁺, and LaPO₄:Eu³⁺) were analyzed by infrared and luminescence spectroscopies, X-ray diffractometry, and scanning electron microscopy.

Keywords Luminescence · Rare earth · Phosphates · Europium · Pechini

Introduction

The obtainment of phosphors and the improvement of their quality are widely explored themes in many branches of Chemistry, Physics, and Materials Science. Since 1896, when the first fluorescent lamp was developed by Edison, the synthesis and the improvement of inorganic luminescent materials have helped our daily lives in many ways [1]. Cathode ray tubes (CRT), X-ray detectors, projection televisions (PTV), fluorescent lamps, and plasma display

panels (PDP) are some of their applications. Nowadays, properties like particle size and morphology, efficiency, luminosity, and colour purity are the main objectives of the great volume of works related to luminescent materials.

These trends were consolidated in the early 70s, when the tricolor concept was introduced with the initial aim of reproducing daylight in fluorescent lamps. This quickly led to the use of rare earth elements (RE) in luminescent materials: the employment of their unique “line-type” f-f transitions improved the phosphors colour rendering and light output considerably. The excitation and emission bands in some lanthanide ions are results of electronic transitions in the inner 4f orbitals, protected from external influences by 5s and 5p electrons. This feature leads to narrow and intense emission bands, which are applied as sources of individual colours in multiphosphor devices. So the blue (450 nm), green (545 nm), and red (610 nm) emissions of Eu²⁺, Tb³⁺, and Eu³⁺ have been extensively used in many commercial phosphors [1, 2].

Aiming at developing these applications, some rare earth phosphates have been studied as hosts for activator centres. For a long time, ortho-, meta-, and ultraphosphates of the rare earth elements have been the object of structural, thermal, and spectroscopic characterizations [3–8]. Their high insolubility, high chemical and physical stability, and excitation from VUV (~170 nm) to 270 nm [8] raise great interest from researches in the field of luminescent materials, mainly lamps without Hg. Nowadays, several techniques are applied for the obtainment of these materials, like colloidal synthesis [9, 10], sonochemical methods [11], spray pyrolysis [12], and high temperature solid-state reactions [8, 13].

Red phosphors are widely studied, especially those bearing the Eu³⁺ as activator. The spectroscopic behavior of this ion in different hosts has been investigated for a long

P. C. de Sousa Filho · O. A. Serra (✉)
Laboratório de Terras Raras, Departamento de Química,
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto,
Universidade de São Paulo,
Av. dos Bandeirantes, 3900,
CEP 14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brazil
e-mail: osaserra@usp.br