AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido misto de estanho/titânio dopadas com lantanídeos para marcação biológica

Paula Pinheiro Paganini

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

**Orientadora:
Profa. Dra. Maria Claudia França da Cunha
Felinto**

**São Paulo
2012**

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido misto de estanho/titânio dopadas com lantanídeos para marcação biológica

Paula Pinheiro Paganini

**Tese apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:

**Profa. Dra. Maria Cláudia França da Cunha
Felinto**

**São Paulo
2012**

A minha família que sempre esteve ao meu lado incentivando e ajudando na realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus simplesmente por tudo.

A Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto pela amizade, incentivo, confiança e orientação.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) pela oportunidade de poder desenvolver este trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

Ao suporte financeiro fornecido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Nanotecnologia para Marcadores Integrados (inct-INAMI).

Ao Dr. Hermi Felinto de Brito, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP), pela obtenção dos espectros de emissão e excitação e colaboração em todo o trabalho.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (CCTM) e Laboratório de Polímeros (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), pelas caracterizações.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton, LNLS, pelos experimentos de espectroscopia de absorção.

Aos professores Dra. Vera Lúcia R. Salvador e Dr. Marcos Antonio Scapin, pela oportunidade na realização da monitoria.

A Dra. Claudia Akemi Kodaira e Dra. Jacinete Lima dos Santos pelas contribuições no exame de qualificação e seminário de área que aprimoraram este trabalho.

Aos amigos do Laboratório dos elementos do bloco-f pela ajuda, contribuição e descontração durante todo o doutorado.

Ao amigo Dr. José Oscar William Vega Bustillos pelo incentivo.

Aos amigos Edison e Heloísa pelas caronas de idas e vindas que facilitaram minha vida.

Aos amigos do CQMA, que não citarei nomes por serem muitos, nestes anos todos, mas que sem cada um deles não teria sido tão divertido. Agradeço pela convivência, descontração, alegria, incentivo e discussões que tornaram toda esta jornada muito mais prazerosa.

A toda minha família e amigos pessoais, pelo apoio incondicional, incentivo, compreensão, paciência e ajuda não apenas no decorrer de todo este trabalho, mas também em toda minha vida.

A todas as pessoas que de alguma forma auxiliaram na realização deste trabalho.

*“É preciso que você se torne a
mudança que deseja ver no mundo.”*

Mahatma Gandhi

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO MISTO DE ESTANHO/TITÂNIO DOPADAS COM LANTANÍDEOS PARA MARCAÇÃO BIOLÓGICA

Paula Pinheiro Paganini

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese, caracterização e estudo fotoluminescente de nanopartículas à base de óxido misto de estanho e titânio dopadas com európio, térbio e neodímio visando à utilização como marcadores luminescentes em sistemas biológicos. As sínteses foram feitas pelos métodos de coprecipitação, sol-gel proteico e Pechini e as partículas foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X e espectroscopia de absorção de raios X. Os estudos das propriedades fotoluminescentes foram realizados para os luminóforos dopados com európio, térbio e neodímio, sintetizados pelo método de coprecipitação. Para o luminóforo dopado com európio foi possível calcular os parâmetros de intensidade e o rendimento quântico e este apresentou resultados satisfatórios. Tratando-se de uma marcação em sistemas biológicos fez-se necessário a funcionalização destas partículas para que as mesmas se liguem à parte biológica a ser estudada. Sendo assim, funcionalizou-se as nanopartículas pelos métodos de microondas e Stöber e caracterizou-se por espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia por dispersão de energia e difração de raios X, obtendo-se resposta qualitativa da eficácia da funcionalização. O método espectroscópico da ninidrina foi utilizado para a quantificação da funcionalização dos luminóforos. Os estudos fotoluminescentes das partículas funcionalizadas demonstram a viabilidade do uso destes luminóforos como marcadores luminescentes.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TIN / TITANIUM MIXED OXIDE NANOPARTICLES DOPED WITH LANTHANIDE FOR BIOMARKING

Paula Pinheiro Paganini

ABSTRACT

This work presents the synthesis, characterization and photoluminescent study of tin and titanium mixed oxide nanoparticles doped with europium, terbium and neodymium to be used with luminescent markers on biological systems. The syntheses were done by co-precipitation, protein sol-gel and Pechini methods and the nanoparticles were characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy. The photoluminescent properties studies were conducted for luminophores doped with europium, terbium and neodymium synthesized by co-precipitation method. For luminophore doped with europium it was possible to calculate the intensity parameters and quantum yield and it showed satisfactory results. In the case of biological system marking it was necessary the functionalization of these particles to allow them to bind to the biological part to be studied. So the nanoparticles were functionalized by microwave and Stöber methods and characterized by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffraction obtaining qualitative response of functionalization efficacy. The ninhydrin spectroscopic method was used for quantification of luminophores functionalization. The photoluminescent studies of functionalized particles demonstrate the potential applying of these luminophores as luminescent markers.

SUMÁRIO

	Página
1	
INTRODUÇÃO.....	22
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	25
2	
OBJETIVOS.....	26
2.1	Contribuições Originais..... 27
3	
REVISÃO DA LITERATURA.....	28
3.1	Materiais luminescentes, fósforos ou luminóforos..... 29
3.2	A Matriz..... 32
3.2.1	Semicondutores..... 32
3.2.2	Estanho..... 34
3.2.3	Titânio..... 36
3.2.4	Estanho-titânio..... 38
3.3	As terras raras..... 40
3.31	Európio, térbio e neodímio..... 43
3.4	Marcadores Luminescentes..... 45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50
4	
PARTE EXPERIMENTAL.....	55
4.1	Síntese dos luminóforos..... 56
4.1.1	Método de coprecipitação..... 56
4.1.2	Método sol-gel proteico..... 59
4.1.3	Método precursor polimérico (Método Pechini) 62
4.2	Funcionalização dos luminóforos..... 64
4.2.1	Técnica do aquecimento em micro-ondas..... 64

4.2.2	Método de Stöber.....	66
4.3	Caracterizações	70
4.3.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR).....	70
4.3.2	Análise termogravimétrica (TG).....	70
4.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia (EDS).....	71
4.3.4	Difração de raios X (DRX).....	72
4.3.5	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	73
4.3.6	Espectroscopia de luminescência.....	74
4.3.7	Determinação de aminas primárias.....	75
4.3.7.1	Procedimento do método.....	75
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
5.1	Método por sol-gel proteico.....	82
5.1.1	Síntese dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACDP.....	82
5.1.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACDP.....	83
5.1.3	Análise termogravimétrica (TG) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACDP.....	86
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACDP	88
5.1.5	Difração de raios X (DRX) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACDP.....	90
5.2	Método Pechini.....	93
5.2.1	Síntese do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$	93
5.2.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR) do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$	94

5.2.3	Análise termogravimétrica (TG) do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$.	95
5.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$	97
5.2.5	Difração de raios X (DRX) do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$	97
5.3	Método por coprecipitação.....	99
5.3.1	Síntese dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$	99
5.3.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$	100
5.3.3	Análise termogravimétrica (TG) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$...	103
5.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$	107
5.3.5	Difração de raios X (DRX) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$	109
5.3.6	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$	113
5.4	Espectroscopia de luminescência.....	118
5.4.1	Luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$	118
5.4.1.1	Espectros de excitação do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$	120
5.4.1.2	Espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$	123
5.4.1.3	Tempo de vida de luminescência do nível emissor $^5\text{D}_0$ e parâmetros de intensidade experimentais do íon Eu^{3+}	129
5.4.2	Luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$	133
5.4.2.1	Espectros de excitação do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$	135
5.4.2.2	Espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$	137
5.4.3	Diagrama de cromaticidade (CIE).....	140
5.4.4	Luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$	142
5.4.4.1	Espectro de absorção do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$	143
5.4.4.2	Espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$	144

5.4.5	Influência da temperatura de calcinação nas propriedades luminescentes do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$	147
5.4.5.1	Espectros de excitação do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$ calcinado.....	149
5.4.5.2	Espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$ calcinado.....	151
5.4.5.3	Tempo de vida de luminescência do nível emissor $^5\text{D}_0$ e parâmetros de intensidade experimentais do íon Eu^{3+}	153
5.5	Funcionalização dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$	155
5.5.1	Preparação das partículas contendo os luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ incorporados na sílica aminofuncionalizada: método micro-ondas.....	156
5.5.2	Partículas de sílica contendo o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}$ incorporado na sílica aminofuncionalizada: método Stöber.....	157
5.5.3	Determinação de aminas primárias.....	159
5.5.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ aminofuncionalizados.....	160
5.5.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ aminofuncionalizados.....	163
5.5.6	Difração de raios X (DRX) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ aminofuncionalizados.....	165
5.5.7	Espectroscopia de luminescência do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ aminofuncionalizado.....	167
5.5.8	Investigação da luminescência do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}$ aminofuncionalizado pelo método micro-ondas.....	174
5.5.9	Investigação da luminescência do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Nd}^{3+}$ aminofuncionalizado pelo método micro-ondas.....	180
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	182
6	CONCLUSÕES	192
	PERSPECTIVAS FUTURAS	196

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1	Algumas propriedades do elemento estanho [3].....	35
TABELA 3.2	Algumas propriedades do elemento titânio [3].....	37
TABELA 3.3	Algumas considerações sobre Nd, Eu e Tb [3, 34, 38].....	43
TABELA 4.1	Lista de reagentes utilizados nas etapas do trabalho.....	55
TABELA 5.1	Eventos de perda relacionados aos intervalos de temperaturas dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ACAP e ACDP, sintetizados pelo método sol-gel proteico.....	88
TABELA 5.2	Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para os luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP e ACDP nas diferentes temperaturas e tempos de calcinação, sintetizados pelo método sol-gel proteico.....	92
TABELA 5.3	Eventos de perda de massa relacionados aos intervalos de temperaturas do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizado pelo método Pechini e calcinado a 300 e 750 °C.....	96
TABELA 5.4	Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizados pelo método Pechini e calcinado a 300, 750 e 900 °C.....	99
TABELA 5.5	Eventos de perda de massa relacionados aos intervalos de temperaturas e dopagem do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$, sintetizados pelo método de coprecipitação.....	106
TABELA 5.6	Eventos de perda de massa relacionados aos intervalos de temperaturas e dopagens dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$, sintetizados pelo método de coprecipitação.....	107
TABELA 5.7	Dados resumidos da análise dos difratogramas dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$	112
TABELA 5.8	Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para os luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$, nas diferentes dopagens, sintetizados pelo método de coprecipitação.....	112
TABELA 5.9	Energias de transição dos níveis $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_J$, $^5\text{L}_J$ (em cm^{-1}) observados no espectro de excitação do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ a 298 K.....	122
TABELA 5.10	Energias de transição dos níveis $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_J$, $^5\text{L}_J$ (em cm^{-1}) observados no espectro de excitação dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ a 77 K.....	123

TABELA 5.11	Energias de transição dos níveis $^5D_J \rightarrow ^7F_J$ (em cm^{-1}) observados no espectro de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ a 298 K.....	128
TABELA 5.12	Energias de transição dos níveis $^5D_J \rightarrow ^7F_J$ (em cm^{-1}) observados no espectro de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ a 77 K.....	129
TABELA 5.13	Tempos de vida (τ), parâmetros de intensidade (Ω_λ), taxa radiativa (A_{rad}), taxa não-radiativa (A_{nrad}) e eficiência quântica (η) de emissão do nível emissor 5D_0 determinado para o luminóforo dopado com európio em 298 K.....	133
TABELA 5.14	Energias de transição dos níveis $^5D_{3,4} \rightarrow ^7F_{J'}$ ($J' = 0-6$) (em cm^{-1}) observados no espectro de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ a 77 K.....	139
TABELA 5.15	Valores aproximados das coordenadas de cores dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (298K) e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ (77K).....	142
TABELA 5.16	Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizado pelo método de coprecipitação e calcinado em diferentes temperatura.....	148
TABELA 5.17	Tempos de vida (τ), parâmetros de intensidade (Ω_λ), taxa radiativa (A_{rad}), taxa não-radiativa (A_{nrad}) e eficiência quântica (η) de emissão do nível emissor 5D_0 em 298 K, determinado para o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$ para diferentes temperaturas de calcinação.....	154
TABELA 5.18	Quantidade em μmol de amina por miligrama de luminóforo para os diferentes luminóforos.....	160
TABELA 5.19	Tempos de vida (τ), parâmetros de intensidade (Ω_λ), taxa radiativa (A_{rad}), taxa não-radiativa (A_{nrad}) e eficiência quântica (η) de emissão do nível emissor 5D_0 determinado em 298 K para o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, funcionalizado pelo método micro-ondas (Mic) e Stöber (Sto).....	172
TABELA 5.20	Valores aproximados das coordenadas de cores dos materiais funcionalizados.....	174
TABELA 5.21	Tempos de vida calculados a partir do registro da curva de decaimento da luminescência do nível emissor 5D_4 do íon Tb^{3+}	179

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1	Dimensões representativas de algumas espécies típicas, em suas várias escalas [4].....	22
FIGURA 3.1	Diagrama ilustrando a energia absorvida por um luminóforo (esquerda), que então é transformada em luz emitida de menor energia (direita) [1].....	29
FIGURA 3.2	Ilustração em duas dimensões de alguns defeitos pontuais que ocorrem em sólidos [1].....	30
FIGURA 3.3	Diagrama de coordenadas configuracionais de um luminóforo. Excitação do estado fundamental (A) para o estado excitado (B), relaxação para uma energia de estado de excitação menor (C) e retorno ao estado fundamental com emissão de luz [1].....	31
FIGURA 3.4	Diagrama representativo do processo de luminescência: a) excitação direta no ativador (A) dopado na rede hospedeira (H) b) excitação no sensibilizador (S) que transfere ao ativador [7].....	32
FIGURA 3.5	Representação esquemática das bandas de valência e condução em condutores, semicondutores e isolantes.....	33
FIGURA 3.6	Representação de semicondutor intrínseco com elétrons ocupando a banda superior e extrínseco tipo n (a) e tipo p (b).....	33
FIGURA 3.7	Célula unitária do <i>bulk</i> da estrutura rutilo, com duas unidade de SnO ₂ na célula unitária [13].....	35
FIGURA 3.8	Esquema representativo da fase do SnO ₂ -TiO ₂ [11].....	39
FIGURA 3.9	Mecanismo de transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo (III) [33].....	41
FIGURA 3.10	Diagrama parcial dos níveis de energia de alguns íons trivalentes de lantanídeos [35].....	42
FIGURA 3.11	Ilustração do princípio de medidas de luminescência com resolução no tempo [48].....	46
FIGURA 3.12	Representação esquemática da partícula funcionalizada....	47
FIGURA 4.1	Fluxograma da síntese dos luminóforos SnO ₂ /TiO ₂ :TR ³⁺ pelo método de coprecipitação.....	58

FIGURA 4.2	Fluxograma da síntese do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ pelo método sol-gel proteico.....	61
FIGURA 4.3	Fluxograma da síntese do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ pelo método Pechini.....	63
FIGURA 4.4	Fluxograma da funcionalização dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{TR}^{3+}$ pelo método de micro-ondas.....	65
FIGURA 4.5	Estrutura molecular do a) TMOS e b) TEOS.....	66
FIGURA 4.6	Mecanismos de reação de hidrólise/condensação catalisadas por ácido ou base [27,28].....	67
FIGURA 4.7	Fluxograma da funcionalização do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ pelo método de Stöber.....	69
FIGURA 5.1	Luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ obtidos pela síntese de sol-gel proteico com adição da água de coco antes da precipitação (ACAP) e depois da precipitação (ACDP).....	83
FIGURA 5.2	Luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ calcinados nas temperaturas de 300, 500, 800 e 1100 °C, sintetizados pelo método sol-gel proteico com adição da água de coco antes da precipitação (ACAP) e depois da precipitação (ACDP).....	83
FIGURA 5.3	Espectros de absorção na região do infravermelho dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP sintetizados pelo método sol-gel proteico, para diferentes temperatura de calcinação.....	85
FIGURA 5.4	Espectros de absorção na região do infravermelho dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACDP sintetizados pelo método sol-gel proteico, para diferentes temperatura de calcinação.....	85
FIGURA 5.5	Curvas de TG e DTG dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ACAP e ACDP, sintetizados pelo método sol-gel proteico...	87
FIGURA 5.6	Micrografias dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ (a) ACAP (b) ACDP nas temperatura de 300 °C, 500 °C, 800 °C e 1100 °C.....	89
FIGURA 5.7	Difratogramas de raios X do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP com tratamento térmico e variação de tempo de calcinação.....	91

FIGURA 5.8	Difratogramas de raios X do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACDP com tratamento térmico e variação de tempo de calcinação.....	91
FIGURA 5.9	Foto do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ sintetizado pelo método Pechini e calcinado a 300 e 750 °C.....	93
FIGURA 5.10	Espectros de absorção na região do infravermelho do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizado pelo método Pechini e calcinado a 300, 750 e 900 °C.....	94
FIGURA 5.11	Curvas TG e DTG do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizado pelo método Pechini e calcinado a 300 e 750 °C.....	95
FIGURA 5.12	Micrografias do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizados pelo método Pechini e calcinados a 300, 750 e 900 °C com ampliação de 125x, 120x, 1000x e 1500x.....	97
FIGURA 5.13	Difratogramas de raios X do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ sintetizado pelo método Pechini e calcinado a 300, 750 e 900 °C.....	98
FIGURA 5.14	Fotos dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ obtidos pelo método de coprecipitação, dopados com európio (A), térbio (B) e neodímio (C), com concentrações 0,5; 1 e 3% em TR, antes e depois de serem pulverizados.....	100
FIGURA 5.15	Fotos dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\%\text{Eu}^{3+} = 4; 5$ e 10 respectivamente) não exposto (A) e exposto (B) a radiação ultravioleta 364 nm.....	100
FIGURA 5.16	Espectros de absorção na região do infravermelho dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\%\text{Eu}^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5$ e 10), sintetizados pelo método de coprecipitação.....	101
FIGURA 5.17	Espectros de absorção na região do infravermelho dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ ($\%\text{Tb}^{3+} = 0,5; 1$ e 3), sintetizados pelo método de coprecipitação.....	102
FIGURA 5.18	Espectros de absorção na região do infravermelho dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ ($\%\text{Nd}^{3+} = 0,5; 1$ e 3), sintetizados pelo método de coprecipitação.....	103
FIGURA 5.19	Curvas de TG e DTG dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\%\text{Eu}^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5$ e 10), sintetizados pelo método de coprecipitação.....	104
FIGURA 5.20	Curvas de TG e DTG dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ ($\%\text{Tb}^{3+} = 0,5; 1$ e 3), sintetizados pelo método de coprecipitação.....	104

FIGURA 5.21	Curvas de TG e DTG dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ ($\%\text{Nd}^{3+} = 0,5; 1$ e 3), sintetizados pelo método de coprecipitação.....	105
FIGURA 5.22	Micrografias do $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\%\text{Eu}^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5$ e 10) com aumento de $2000\times$, sintetizados pelo método de coprecipitação.....	108
FIGURA 5.23	Micrografias do $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ ($\%\text{Tb}^{3+} = 0,5; 1$ e 3) com aumento de $2000\times$, sintetizados pelo método de coprecipitação.....	108
FIGURA 5.24	Micrografias do $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ ($\%\text{Nd}^{3+} = 0,5; 1$ e 3) com aumento de $2000\times$, sintetizados pelo método de coprecipitação.....	108
FIGURA 5.25	Difratograma de raios X do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ sintetizados pelo método de coprecipitação e padrões SnO_2 (cassiterita), TiO_2 (anatase), $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e Eu_2O_3	109
FIGURA 5.26	Difratogramas de raios X dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ dopados com diferentes concentrações de Eu^{3+} ($\%\text{Eu}^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5$ e 10), sintetizados pelo método de coprecipitação.....	110
FIGURA 5.27	Difratogramas de raios X dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ dopados com diferentes concentrações de Tb^{3+} ($\%\text{Tb}^{3+} = 0,5; 1$ e 3), sintetizados pelo método de coprecipitação.....	111
FIGURA 5.28	Difratogramas de raios X dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ dopados com diferentes concentrações de Nd^{3+} ($\%\text{Nd}^{3+} = 0,5; 1$ e 3), sintetizados pelo método de coprecipitação.....	111
FIGURA 5.29	Esquema ilustrativo da perda de um elétron interno pela absorção de raios X [32].....	113
FIGURA 5.30	Esquema da interferência de ondas no átomo central: a) construtiva e b) destrutiva [32].....	114
FIGURA 5.31	Espectros de absorção de raios X na região XANES monitorando a borda L_{III} do Eu, do sistema $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ sintetizado pelo método de coprecipitação.....	115
FIGURA 5.32	Espectros de absorção de raios X na região XANES monitorando a borda L_{III} do Tb, do sistema $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ sintetizado pelo método de coprecipitação.....	116
FIGURA 5.33	Espectros de absorção de raios X na região XANES monitorando a borda L_{III} do Nd, do sistema $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ sintetizado pelo método de coprecipitação.....	117

FIGURA 5.34	Espectros de absorção de raios X na região XANES monitorando a borda L_{III} do Sn, da matriz SnO_2/TiO_2 sintetizado pelo método de coprecipitação.....	117
FIGURA 5.35	Espectros de excitação com emissão monitorada em 614nm e 298 K dos luminóforos $SnO_2/TiO_2:Eu^{3+}$ (% Eu^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5 e 10), sintetizados pelo método de coprecipitação.....	121
FIGURA 5.36	Espectros de excitação com emissão monitorada em 614 nm e: (a) 77 K dos luminóforos $SnO_2/TiO_2:Eu^{3+}$ (% Eu^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5 e 10) e (b) 298 K do SnO_2/TiO_2 [43], sintetizados pelo método de coprecipitação.....	121
FIGURA 5.37	Espectros de emissão com excitação monitorada em 394 nm e 298 K dos luminóforos $SnO_2/TiO_2:Eu^{3+}$ (% Eu^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5 e 10), sintetizado pelo método de coprecipitação.....	124
FIGURA 5.38	Espectros de emissão com excitação monitorada em 394 nm e 77 K dos luminóforos $SnO_2/TiO_2:Eu^{3+}$ (% Eu^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5 e 10), sintetizados pelo método de coprecipitação.....	124
FIGURA 5.39	Razão entre a área integrada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em função da dopagem de európio, sintetizados pelo método de coprecipitação.....	128
FIGURA 5.40	Diagrama parcial de nível de energia para o íon Tb^{3+}	134
FIGURA 5.41	Espectros de excitação com emissão monitorada em 544 nm e 298 K dos luminóforos $SnO_2/TiO_2:Tb^{3+}$ (% Tb^{3+} = 0,5; 1 e 3), sintetizados pelo método de coprecipitação.....	136
FIGURA 5.42	a) Espectros de excitação com emissão monitorada em 544 nm e 77 K dos luminóforos $SnO_2/TiO_2:Tb^{3+}$ (% Tb^{3+} = 0,5; 1 e 3), sintetizados pelo método de coprecipitação. b) % Tb^{3+} em função do baricentro das bandas de LMCT, sintetizados pelo método de coprecipitação.....	136
FIGURA 5.43	Espectros de emissão com excitação monitorada em 376,6 nm e 298K dos luminóforos $SnO_2/TiO_2:Tb^{3+}$ (% Tb^{3+} = 0,5; 1 e 3), sintetizados pelo método de coprecipitação.....	138
FIGURA 5.44	Espectros de emissão com excitação monitorada em 376,6 nm e 77K dos luminóforos $SnO_2/TiO_2:Tb^{3+}$ (% Tb^{3+} = 0,5; 1 e 3), sintetizados pelo método de coprecipitação.....	138

FIGURA 5.45	Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$	140
FIGURA 5.46	Diagramas de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores emitidas pelos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (298K) e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ (77K) nas diferentes concentrações dos íons TR: a) 0,5%; b) 1%; c) 3%; d) 4%; e) 5% e f) 10% [65].....	141
FIGURA 5.47	Diagrama parcial de nível de energia para o íon Nd^{3+}	143
FIGURA 5.48	Espectros de absorção com emissão monitorada em 1,07 μm e 298 K do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$, sintetizado pelo método de coprecipitação.....	144
FIGURA 5.49	a) Espectros de emissão com excitação monitorada em 514 nm e 298 K do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ ($\%\text{Nd}^{3+} = 0,5; 1$ e 3) e b) intensidade de emissão em função da $\%\text{Nd}^{3+}$, sintetizados pelo método de coprecipitação.....	145
FIGURA 5.50	Curvas de decaimento de luminescência do nível emissor $^4\text{F}_{3/2}$ dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ ($\%\text{Nd}^{3+} = 0,5; 1$ e 3), registradas a 298 K.....	146
FIGURA 5.51	Micrografias do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$ calcinado em diferentes temperatura, com aumento de 1000x, sintetizados pelo método de coprecipitação.....	147
FIGURA 5.52	Difratogramas de raios X do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizado pelo método de coprecipitação e calcinado em diferentes temperaturas.....	148
FIGURA 5.53	Espectros de excitação com emissão monitorada em 614 nm e 298 K do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizado pelo método de coprecipitação e calcinado em diferentes temperaturas.....	150
FIGURA 5.54	Espectros de excitação com emissão monitorada em 614 nm e 77 K do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizado pelo método de coprecipitação e calcinado em diferentes temperatura.....	150
FIGURA 5.55	Espectros de emissão com excitação monitorada em 394 nm e 298 K do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizado pelo método de coprecipitação e calcinado em diferentes temperaturas.....	152
FIGURA 5.56	Espectros de emissão com excitação monitorada em 394 nm e 77 K do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizado pelo método de coprecipitação e calcinado em diferentes temperaturas.....	152

FIGURA 5.57	Representação esquemática de uma nanopartícula de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ funcionalizada (adaptação da ref. [90]).....	156
FIGURA 5.58	Representação esquemática do processo para a preparação de partículas de sílica aminofuncionalizadas incorporando o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ utilizando o método por micro-ondas.....	157
FIGURA 5.59	Representação esquemática do processo para a preparação de partículas de sílica incorporando o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, pelo o método Stöber.....	158
FIGURA 5.60	Representação esquemática da aminofuncionalização das partículas de sílica contendo o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, utilizando o método Stöber.....	158
FIGURA 5.61	Espectros de absorção na região do infravermelho do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ funcionalizado pelo método Stöber (Sto) e Micro-ondas (Mic) comparados ao luminóforo sem funcionalização (s/ Func).....	161
FIGURA 5.62	Espectros de absorção na região do infravermelho do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}$ funcionalizado pelo método Micro-ondas (Mic) comparados ao luminóforo sem funcionalização (s/ Func).....	162
FIGURA 5.63	Espectros de absorção na região do infravermelho do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Nd}^{3+}$ funcionalizado pelo método Micro-ondas (Mic) comparados ao luminóforo sem funcionalização (s/ Func).....	162
FIGURA 5.64	Micrografias dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{TR}^{3+}$ funcionalizados: (A) $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ /Sto; (B) $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ /Mic; (C) $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}$ /Mic e (D) $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Nd}^{3+}$ /Mic.....	163
FIGURA 5.65	Fotos de EDS para os luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{TR}^{3+}$ (TR: Eu, Tb e Nd) funcionalizados pelo método de Stöber (Sto) e Micro-ondas (Mic). Distribuição geral dos elementos (a) e distribuição do Si (b).....	164
FIGURA 5.66	Difratogramas dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{TR}^{3+}$ (TR: Eu, Tb e Nd) funcionalizados pelo método de Stöber (Sto) e Micro-ondas (Mic).....	166
FIGURA 5.67	Comparação dos difratogramas dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{TR}^{3+}$ (TR: Eu, Tb e Nd) funcionalizados e não funcionalizados.....	166

FIGURA 5.68	Espectros de excitação do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, funcionalizado pelo método micro-ondas (Mic) e Stöber (Sto), registrados em 298 K com emissão monitorada em 614 nm.....	167
FIGURA 5.69	Espectros de excitação do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, funcionalizado pelo método micro-ondas (Mic) e Stöber (Sto) registrados em 77 K com emissão monitorada em 614 nm.....	168
FIGURA 5.70	Espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, funcionalizado pelo método micro-ondas (Mic) e Stöber (Sto), registrados em 298 K com excitação monitorada em 394 nm.....	170
FIGURA 5.71	Espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, funcionalizado pelo método micro-ondas (Mic) e Stöber (Sto), registrados em 77 K com excitação monitorada em 394 nm.....	171
FIGURA 5.72	Diagramas de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores emitidas pelos materiais funcionalizados (298K).....	173
FIGURA 5.73	Espectros de excitação do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}$, funcionalizado pelo método micro-ondas (Mic) registrado em 298 K com emissão monitorada em 544 nm.....	175
FIGURA 5.74	Espectros de excitação do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, funcionalizado pelo método micro-ondas (Mic) registrado em 77 K com emissão monitorada em 544 nm.....	176
FIGURA 5.75	Espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, funcionalizado pelo método micro-ondas (Mic) registrado em 298 K com excitação monitorada em 376 nm.....	177
FIGURA 5.76	Espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, funcionalizado pelo método micro-ondas (Mic) registrado em 77 K com excitação monitorada em 376 nm.....	178
FIGURA 5.77	Espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Nd}^{3+}$, funcionalizado pelo método micro-ondas (Mic), registrado em 298 K com excitação monitorada em 514 nm.....	181

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é um conjunto de procedimentos para manipulação da matéria, como: design, caracterização, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas controlando forma e tamanho em escala nanométrica para fins práticos [1, 2].

Um material é considerado nanométrico quando suas dimensões apresentam-se na escala de 1 a 100 nm, recebendo a denominação de nanomaterial ou nanopartículas. Quando se trata de escalas nanométricas, as propriedades dos materiais mudam consideravelmente, exigindo estudos específicos. Devido a isso, surge o termo nanociência referente ao estudo destas novas propriedades da matéria [1,3].

FIGURA 1.1 – Dimensões representativas de algumas espécies típicas, em suas várias escalas [4].

As nanopartículas podem ser constituídas de diferentes materiais, tais como: polímeros orgânicos, lipossomas, ouro, carbono, semicondutores, silício, óxido de ferro, dentre outros, possuindo aplicações em diferentes campos. Apresentando grande desenvolvimento científico, principalmente, nas áreas de óptica, catálise heterogênea, magnetismo e marcadores clínicos [5].

Dentre os marcadores com propósito para aplicação na área clínica, os desenvolvidos para ensaios biomoleculares são de grande importância nos campos da química, biologia e ciência médica. Estes ensaios são usados no estudo de funções biológicas e como métodos de detecções ultrasensíveis de espécies biológicas, responsáveis por inúmeras doenças. A exigência por sistemas altamente sensíveis, análise não isotópica (como sequência de DNA) e diagnóstico clínico, trouxe os nanomateriais para o campo biomédico e biotecnológico. As proteínas, por exemplo, possuem tamanho médio de 5 nm, comparável com dimensões de nanopartículas sintetizadas, dando-nos uma ideia de como estas nanopartículas podem ser usadas como sondas biológicas sem causar grande interferência nos sistemas biomoleculares [6].

Paralelo a isso têm-se o desenvolvimento de materiais luminescentes, não tóxicos e biocompatíveis, que estão sendo utilizados para marcação e visualização de células em biologia celular e imunoensaios ultrasensíveis. Esses materiais luminescentes são sintetizados com íons lantanídeos, que apresentam inúmeras vantagens para utilização como marcadores luminescente, visto que: é um método seguro, de baixo custo, apresenta maior especificidade, os ensaios são mais sensíveis que os de radioimunoensaios e a luminescência pode ser medida rapidamente, com alto grau de sensibilidade e exatidão [7].

Recentes avanços em nanocristais semicondutores abriram um campo promissor em direção ao desenvolvimento de uma nova geração de marcadores luminescentes. Acredita-se que estes materiais sejam melhores que os marcadores orgânicos (geralmente usados). Entretanto, ainda não são largamente usados como sondas ópticas devido à baixa solubilidade em água (quando não são modificados), aglutinação, propriedades descontínuas e rendimento quântico moderado [6].

Estes nanocristais luminescentes são funcionalizados à biomoléculas, pois moléculas biológicas não são acopladas diretamente às partículas luminescentes, sendo necessário um prévio tratamento químico. Portanto, para acoplar anticorpos covalentemente ao marcador, uma série de modificações na superfície da nanopartícula marcadora deve ser feita. Além disso, particularmente, as partículas de óxidos de terras raras (TR) são insolúveis em água e são facilmente dissolvidas por ácido durante ativação e conjugação, perdendo as propriedades ópticas desejáveis. O revestimento protege as partículas de serem dissolvidas por ácido e fornece grupos funcionais para a conjugação biológica [8].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; OVERTON, T.L.; ROURKE, J.P.; WELLE, M.T.; ARMSTRONG, F.A. tradução: FARIA, R.B.; SANTOS, C.M.P. **Química Inorgânica**. 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. cap 24, nanomateriais, nanociência e nanotecnologia. p. 665-701.
2. WILLIAMS, L.; ADAMS V. **Nanotechnology Demystified**. 1.ed. New York: McGraw-Hill, 2007.
3. RAMPAZZO, E.; BONACCHI, S.; GENOVESE, D.; JURIS, R.; MARCACCIO, M.; MONTALTI, M.; PAOLUCCI, F.; SGARZI, M.; VALENTI, G.; ZACCHERONI, N.; PRODI, L. Nanoparticles in metal complexes-based electrogenerated chemiluminescence for highly sensitive applications. **J. Coord. Chem. Rev.**, doi:10.1016/j.ccr.2012.03.021, 2012.
4. TOMA, H.E. **O Mundo nanométrico: A dimensão do novo século**. 2.ed. São Paulo: Oficina de textos, 2009. Disponível em: <http://www.ofitexto.com.br/conteudo/deg_230778.htm>. Acesso em: 06 jul. 2012.
5. CHÁFER-PERICÁS, C.; MAQUIEIRA, A.; PUCHADES, R. Functionalized inorganic nanoparticles used as labels in solid-phase immunoassays. **Trends Anal. Chem.**, v. 31, p. 144-156, 2012.
6. SANTRA, S.; ZHANG, P.; WANG, K.; TAPEC, R.; TAN, W. Conjugation of biomolecules with luminophore-doped silica nanoparticles for photostable biomarkers. **Anal. Chem.**, v. 73, n. 20, p. 4988-4993, 2001.
7. MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
8. FENG, J.; SHAN, G.; MAQUIEIRA, A.; KOIVUNEN, M. E.; GUO, B.; HAMMOCK, B. D.; KENNEDY, I. M. Functionalized europium oxide nanoparticles used as a fluorescent label in an immunoassay for atrazine. **Anal. Chem.**, v. 75, n. 19, p. 5282-5286, 2003.

2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar materiais baseados em óxido misto de estanho e titânio dopados com terras raras, mais especificamente (Eu, Tb e Nd), para obtenção de luminóforos, visando à obtenção de marcadores luminescentes eficientes para utilização em ensaios biológicos.

Os estudos propostos são parte das metas do grupo de pesquisa, em fluoroimunoensaio do IPEN, vinculados ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Nanotecnologia para Marcadores Integrados (INCT-INAMI), que vem desenvolvendo competência tecnológica na preparação de nanomarcadores biológicos.

Objetivos específicos:

- ✓ Síntese dos luminóforos baseados em óxidos mistos de estanho e titânio dopados com terras raras, por diferentes técnicas de sínteses (coprecipitação, sol-gel proteico e Pechini) e diferentes dopagens das terras raras.
- ✓ Caracterização destes luminóforos usando as técnicas de espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR), análise térmica (TG), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) e espectroscopia de luminescência.
- ✓ Funcionalização dos luminóforos através do processo de revestimento da superfície com grupos amino visando proteger as nanopartículas de ataques químicos tais como a dissolução por ataque ácido e servindo como sítios para conjugação de reagentes biológicos.

- ✓ Estudo das propriedades fotoluminescentes dos luminóforos preparados e nanopartículas funcionalizadas, a partir dos espectros de excitação emissão e tempos de vida do nível emissor (τ), cálculo dos parâmetros de intensidade experimentais (Ω_λ , onde $\lambda = 2$ e 4), coeficientes de emissão espontânea (A_{rad} e A_{nrad}) e eficiência quântica de emissão (η).

2.1 Contribuições originais

As contribuições originais deste trabalho são: a utilização do óxido misto $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ como nanopartícula hospedeira para utilização em marcadores; a síntese deste óxido misto pelo método de coprecipitação (uma adaptação feita pelo nosso grupo), sol-gel proteico e precursores poliméricos (Pechini) e a funcionalização destas nanopartículas com organosilanos para aplicação como marcadores em sistemas biológicos (estudos realizados atualmente pelo grupo).

3 REVISÃO DA LITERATURA

Luminescência é o fenômeno relacionado à capacidade de alguns materiais em converter certos tipos de energia em emissão de luz. Esta energia de excitação (energia absorvida) pode ser obtida de diferentes fontes: fótons geralmente na região ultravioleta do espectro eletromagnético (emissão chamada de fotoluminescência), energia elétrica (eletroluminescência), feixe de elétrons (catodoluminescência), impacto físico (dá origem à triboluminescência) e o aquecimento do luminóforo (resulta na termoluminescência) [1-3].

A luminescência é a emissão de luz por uma substância e ocorre a partir de estados eletronicamente excitados. É formalmente dividida em duas categorias: fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado. A fluorescência é o decaimento radioativo de um estado excitado singlete (mesma multiplicidade que o estado fundamental), no qual o elétron de um orbital excitado está emparelhado (por spins opostos) ao elétron no orbital do estado fundamental. Consequentemente, o retorno do elétron excitado ao estado fundamental é permitido por spin e ocorre rapidamente através da emissão de um fóton. A velocidade em que esse fenômeno de fluorescência ocorre (taxa de emissão de fluorescência) é tipicamente da ordem de 10^{-8} s^{-1} , sendo, portanto, um tempo de vida típico da ordem de 10 ns. Já a fosforescência é o decaimento radioativo de um estado excitado tripleto, no qual o elétron no orbital excitado tem a mesma orientação de spin que o estado fundamental eletrônico. Transições para o estado fundamental são proibidas por spin e as taxas de decaimento de emissão são lentas, da ordem de 10^3 a 10^0 s^{-1} , portanto, os tempos de vida são da ordem de milissegundos a segundos [3-5].

3.1 Materiais luminescentes, fósforos ou luminóforos

Os materiais fotoluminescentes são frequentemente chamados de fósforos ou luminóforos (FIG. 3.1) [1,3]. Os requisitos para um luminóforo eficiente são: absorção eficiente de luz em uma região espectral adequada; estabilidade química do estado eletrônico excitado populado depois da absorção de luz; alta eficiência de conversão para o estado excitado luminescente; tempo de vida longo da luminescência do estado excitado; alta eficiência luminescente [6].

FIGURA 3.1 – Diagrama ilustrando a energia absorvida por um luminóforo (esquerda), que então é transformada em luz emitida de menor energia (direita) [1].

Nos seus primórdios (início de 1896) os fósforos eram usados como conversores de raios X em luz. Posteriormente (início dos anos 40), foram usados em tintas fosforescentes, telas de raios X e principalmente iluminação fluorescente que permitiu maior avanço no desenvolvimento de telas de televisores (que exige que os materiais fluoresçam em regiões específicas do espectro visível) e lâmpadas mais eficientes (lâmpadas fluorescentes) [4].

Os materiais fotoluminescentes necessitam de uma matriz cristalina hospedeira, por exemplo, ZnS , Al_2O_3 , CaWO_4 e YTaO_4 , bem como de um íon ativador, Mn^{2+} , Sn^{2+} , Eu^{3+} e Ti^{4+} . Os ativadores são dopantes, geralmente, metais de transição ou íons terras raras, que criam defeitos substanciais na estrutura da rede hospedeira. Os defeitos estruturais influenciam as propriedades dos sólidos tais como resistência mecânica, condutividade elétrica e reatividade química. Estes defeitos podem ser intrínsecos, extrínsecos, pontuais e estendidos, sendo o mais comum o defeito pontual que ocorrem em sítios isolados [1,3]. Por exemplo, um átomo pode desaparecer da rede hospedeira (vacância) ou, como é o caso dos ativadores, um átomo diferente (dopante ou impureza) pode substituir um átomo da rede (FIG. 3.2) [1].

FIGURA 3.2 – Ilustração em duas dimensões de alguns defeitos pontuais que ocorrem em sólidos [1].

O ativador absorve a energia de excitação convertendo-a em radiação com comprimento de onda diferente.

Como podemos observar na FIG. 3.3, o elétron do ativador é excitado do estado fundamental (A) para um nível de maior energia (B). Parte desta

energia absorvida é perdida para a matriz na forma de calor e o elétron decai para um estado de menor energia (C). O elétron, então, volta para o estado fundamental (A) emitindo energia em forma de luz. Note que a energia de excitação é maior que a de emissão e este decréscimo de energia ou aumento de comprimento de onda é denominado deslocamento Stokes [1].

FIGURA 3.3 – Diagrama de coordenadas configuracionais de um luminóforo. Excitação do estado fundamental (A) para o estado excitado (B), relaxação para uma energia de estado de excitação menor (C) e retorno ao estado fundamental com emissão de luz [1].

O ativador pode absorver a energia de excitação diretamente (FIG. 3.4 a) ou quando o ativador não apresenta absorção significativa para determinada energia de excitação, a energia pode ser transferida pela matriz hospedeira. Neste caso, a matriz possui um íon sensibilizador que transfere a energia de excitação para o ativador (FIG. 3.4 b) [7].

FIGURA 3.4 – Diagrama representativo do processo de luminescência:
a) excitação direta no ativador (A) dopado na rede hospedeira (H)
b) excitação no sensibilizador (S) que transfere ao ativador [7].

3.2 A matriz

A matriz estudada neste trabalho baseia-se nos metais estanho e titânio, bem como no princípio de semicondutores, portanto, neste tópico serão apresentadas algumas considerações sobre estes assuntos.

3.2.1 Semicondutores

Materiais semicondutores apresentam resistividade maior que a dos condutores e menor que a dos isolantes [8] (FIG. 3.5). Isso devido à região entre a banda de valência e a de condução do elemento constituinte, denominada banda proibida ou *band gap*, que define o comportamento elétrico do material. Quanto maior a banda proibida, maior a quantidade de energia necessária para levar o elétron da banda de valência para a de condução [8,9].

FIGURA 3.5 – Representação esquemática das bandas de valência e condução em condutores, semicondutores e isolantes.

A separação energética entre as bandas em um semicondutor implica na dependência da condutividade em relação à temperatura, isso faz com que, de um modo geral, tenhamos semicondutores intrínsecos e extrínsecos (FIG. 3.6).

FIGURA 3.6 – Representação de semicondutor intrínseco com elétrons ocupando a banda superior e extrínseco tipo n (a) e tipo p (b).

Semicondutores intrínsecos possuem a separação energética, das bandas, tão pequena que a energia térmica faz com que alguns elétrons passem para a banda de condução provocando a produção de buracos positivos (ausência de elétrons) na banda de valência, fazendo com que o sólido comporte-se como condutor.

Semicondutores extrínsecos são substâncias semicondutoras devido à presença de impurezas adicionadas intencionalmente (dopagem). Deste modo, formam-se semicondutores do tipo p e n. Semicondutores tipo n são sólidos dopados com átomos que fornecem elétrons para a banda de condução (FIG. 3.6 a) e semicondutores do tipo p são sólidos dopados com átomos que removem elétrons da banda de valência (FIG. 3.6 b) [8].

3.2.2 Estanho

O elemento estanho tem número atômico 50, pertence ao quinto período da família 14 (bloco *p*), é um metal, com estados de oxidação 2+ e 4+, sendo 4+ o mais comum (TAB. 3.1). A fase cúbica do estanho, chamada estanho cinza ou estanho α (α -Sn), não é estável à temperatura ambiente, converte-se na fase comum, mais estável, estanho branco ou estanho β (β -Sn). Um átomo de estanho na forma alotrópica branca tem seis vizinhos mais próximos num arranjo octaédrico altamente distorcido. Quando o estanho branco é resfriado a 13,2 °C, ele converte-se em estanho cinza. A separação em energia entre as bandas de condução e de valência diminui regularmente do diamante (considerado isolante) até o estanho cinza, que se comporta como um metal abaixo da sua temperatura de transição [3].

TABELA 3.1 – Algumas propriedades do elemento estanho [3].

Propriedade	Estanho
Raio atômico / pm (picômetros)	162
Raio iônico, $r(M^{n+})$ / pm	112 (2+) {6}
Número de coordenação mais comum { }	69 (4+) {6}
Primeira energia de ionização, I / (eV)	7,34
Eletronegatividade de Pauling	1,80
Afinidade eletrônica, E_a / (eV)	+1,20
Potencial Padrão, $E^\circ(M^{4+}, M^{2+})$ / V	+0,15
$E^\circ(M^{2+}, M)$ / V	-0,14

O estanho é obtido pela redução do minério cassiterita, SnO_2 , com coque em forno elétrico [3]. O SnO_2 tem estrutura cristalina tetragonal (simetria D_{4h}) [10] similar com a estrutura do rutilo [11], classe bipiramidal ditetragonal [3,12]. A FIG. 3.7 representa uma célula unitária do SnO_2 sendo a constante de rede $a, b = 4,593 \text{ \AA}$ e $c = 2,959 \text{ \AA}$ [13].

FIGURA 3.7 – Célula unitária do *bulk* da estrutura rutilo, com duas unidades de SnO_2 na célula unitária [13].

O óxido de estanho (IV) é um óxido anfótero, semicondutor tipo-n, com diversos campos de aplicação que incluem células solares, eletrodos condutores, suportes catalíticos, *display* de cristal líquido, dispositivos opto-eletrônicos, construção de nariz eletrônico e sua principal aplicação como sensores de gás [14]. Isto se deve as suas propriedades como: alta condutividade elétrica, alta transparência na região do visível, alta estabilidade térmica, mecânica e química [15].

O SnO_2 é conhecido como semicondutor de banda larga, com banda de valência composta principalmente de orbitais O_{2p} e banda de condução de orbitais Sn_{5s} e Sn_{6s} . A energia de *gap* intrínseca é de ~3,6 eV e é observada alta condutividade tipo-n pela introdução de dopantes. Vacâncias de oxigênio ou estanho intersticial são sítios doadores e o dopante pode ser uma impureza, ou um átomo diferente de Sn ou O, que pode ser doador ou receptor [16,17].

Partículas de SnO_2 nanoestruturadas são preparadas por diferentes métodos químicos como: precipitação, hidrotermal, sol-gel, gel-combustão e pirólise *spray* [17].

3.2.3 Titânio

O elemento titânio tem número atômico 22, está no quarto período da família 4 (bloco d), é um metal de transição, com estados de oxidação 2+, 3+ e 4+, este último o mais comum (TAB. 3.2). O titânio é um metal de brilho prateado, mais leve que o ferro, quase tão resistente mecanicamente quanto o aço, e quase tão resistente à corrosão quanto a platina. No campo industrial o titânio é usado principalmente na forma de óxido, cloreto e metal [18].

Os óxidos de titânio que apresentam interesse econômico são a ilmenita (FeTiO_2), o leucoxênio (produto de alteração, contendo geralmente acima de 60% de TiO_2), o rutilo (TiO_2), o anatásio (TiO_2) e a perovskita (CaTiO_3) [18].

TABELA 3.2– Algumas propriedades do elemento titânio [3].

Propriedade	Titânio
Raio atômico / pm (picômetros)	147
	86 (2+) {6}
	67 (3+) {6}
Raio iônico, $r (M^{n+})$ / pm	42 (4+) {4}
Número de coordenação mais comum { }	61 (4+) {6}
	74 (4+) {8}
Primeira energia de ionização, I / (eV)	6,82
Eletronegatividade de Pauling	1,50
Afinidade eletrônica, E_a / (eV)	–
Potencial Padrão, $E^\circ (M^{4+}, M^{3+})$ / V	0,1
$E^\circ (M^{3+}, M^{2+})$ / V	-0,37
$E^\circ (M^{2+}, M)$ / V	-1,63

Existem três formas cristalinas do TiO_2 na natureza: rutilo tetragonal, anatase e bruquita ortorrômbica [19]. O rutilo é dos três óxidos de titânio, o mais abundante [20].

O óxido de titânio (IV) é transparente à luz visível e possui uma banda proibida de energia de ~3 eV, necessitando de luz ultravioleta para gerar pares de elétrons-buracos [19]. A forma anatase é um semicondutor tipo-n enquanto que a forma rutilo é um semicondutor tipo-p. Quando a forma anatase é calcinada a altas temperaturas (próximas a 1000 °C) sua estrutura torna-se rutilo [21].

Compostos de titânio com estados de oxidação mais baixos são prontamente oxidados a 4+. O Ti_2O_3 é um óxido violeta-escuro com estrutura coríndon, obtido pela reação de Ti_2O_3 e Ti metálico a 1600 °C e é geralmente inerte, resistente à maioria dos reagentes, com exceção de ácidos oxidantes. Em

soluções aquosas Ti^{3+} pode ser obtido pela redução do Ti^{4+} , ou eletroliticamente com Zn e ácido diluído e em ácidos diluídos existe como íon octaédrico violeta $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Embora este esteja sujeito a certa quantidade de hidrólise [22], os sais normais, tais como halogenados e sulfatos podem ser separados.

Quatro polimorfos de $TiCl_3$ são conhecidos (α , β , δ e γ) e apresentam esferas de coordenação octaédrica. Soluções aquosas de TiX_3 ($X = Cl, Br, I$) são estáveis se mantidas em atmosfera inerte. Hexahidratados, $TiX_3 \cdot 6H_2O$, são muito conhecidos e o cloreto possui isômeros hidratados existindo como $[Ti(H_2O)_6]^{3+}Cl_3^-$ (violeta) e $[TiCl_2(H_2O)_4]^+Cl^- \cdot 2H_2O$ (verde). A maioria dos complexos de Ti^{3+} são octaédricos e são produzidos por reação de $TiCl_3$ com excesso de ligante, obtendo-se espécies estequiometrias como: $[TiL_6]X_3$, $[TiL_4X_2]X$, $[TiL_3X_3]$ e $M_3[TiX_6]$ (L = ligante neutro unidentado, X = ânion monovalente) junto com complexos correspondentes envolvendo ligantes multidentados [22].

3.2.4 Estanho-titânio

A eficiência fotocatalítica de materiais semicondutores pode ser acrescida quando se acopla dois semicondutores que possuem condução apropriada e potenciais bandas de valência. Entre os acoplamentos de semicondutores, o TiO_2 com SnO_2 é o mais estudado. Os *band gaps* do SnO_2 e TiO_2 são 3,88 e 3,2 eV respectivamente, sendo a banda de condução do SnO_2 ~0,5 V mais positiva que a do TiO_2 . Devido a isso, quando as duas partículas dos semicondutores são acopladas, a banda de condução do SnO_2 atua como um dissipador de elétrons foto gerados. Uma vez que buracos foto gerados movem-se na direção oposta, eles acumulam na banda de valência do TiO_2 , aumentando assim a eficiência de separação de cargas [23].

As propriedades cristalográficas e termodinâmicas de sistemas SnO_2 - TiO_2 vem sendo investigadas para determinar o diagrama de fase e para estudar o grau de decomposição espinodal (processo de não-equilíbrio de relaxação de fases). A FIG. 3.8 apresenta um esquema representativo do diagrama de fase

para a composição binária do estado sólido $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$. O sistema possui um intervalo miscível quase simétrico. Após o arrefecimento da solução sólida (SS) a partir de uma alta temperatura, no intervalo miscível, uma estrutura composta de lamelas finamente divididas alternadamente ricas em Sn e Ti, é formada no interior do grão policristalino [11].

FIGURA 3.8 – Esquema representativo da fase do $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ [11].

Os óxidos precipitados a partir de sistemas aquosos são chamados de óxidos hidrosos [4]. Óxidos deste tipo são sólidos e caracterizam-se por possuírem uma estrutura semelhante aos óxidos cerâmicos, porém, com um sistema óxido-água, onde as moléculas de água estão fortemente ligadas à superfície do material, através dos grupos hidroxila do metal [24]. Entretanto, não há evidências de hidratos definitivos e óxidos hidrosos de composição estequiométrica são escassos [25]. Os óxidos dos elementos tetravalentes: Th, Ce, Pb, Zr, Sn, Ti, Ge, Mn, Si, são obtidos por adição em excesso de base na solução de seus sais. Os precipitados gelatinosos obtidos, embora frequentemente representados por SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ThO_2 e ZrO_2 , não são por definição exatamente sólidos. Suas composições químicas e propriedades dependem do método de preparação, bem como, do tratamento do precipitado gelatinoso. Produtos amorfos são mais comumente obtidos dessas precipitações, mas é também possível, em alguns casos, obter formas cristalinas [26].

3.3 As terras raras

Os ativadores estudados são de terras raras, mais especificamente európio, térbio e neodímio. Neste tópico apresentam-se considerações sobre as terras raras e cada um destes elementos.

Terras raras é um termo utilizado quando se refere aos lantanídeos e aos elementos escândio (Sc) e ítrio (Y). Os lantanídeos pertencem ao sexto período do grupo 3 (bloco f) da tabela periódica, sendo compostos pelos elementos do lantânio ($Z = 57$) ao lutécio ($Z = 71$) [27]. São caracterizados pelo preenchimento gradativo da sub-camada 4f, a qual é protegida do ambiente químico pelas sub-camadas 5s e 5p [28]. Esse efeito de blindagem faz com que as bandas de emissão sejam extremamente finas e bem definidas na região do visível, tornando-se uma das maiores vantagens da utilização de terras raras em luminóforos. As terras raras possuem várias aplicações devido às suas propriedades ímpares, principalmente as espectroscópicas e magnéticas [27]. Óxidos de terras raras são usualmente utilizados como: luminóforos para iluminação [29]; dispositivos eletroluminescentes com alta eficiência [30]; marcadores luminescentes em ensaios bioanalíticos [31], etc.

Os íons lantanídeos não têm absorvidades molares altas, então luminescência por excitação direta do íon lantanídeo é pouco eficiente. Portanto, utiliza-se um ligante que absorve luz e este transfere energia para o íon lantanídeo, que emite sua luminescência. Deste modo, ocorre uma transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico central (efeito antena). A eficiência da transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo depende da natureza química do ligante coordenado ao íon lantanídeo [32,33].

Durante o processo de absorção na região do ultravioleta, o ligante é excitado para o estado singleto (S_1) de alta energia que decai não radiativamente para o estado tripleto (T_1), que pode decair de forma radiativa ou não radiativa para o estado fundamental (S_0) ou transferir a energia, de forma não radiativa, para o íon lantanídeo que emite na região do visível. As transições radiativas que ocorrem sem mudança de multiplicidade, $S_1 \rightarrow S_0$, referem-se à fluorescência,

enquanto que aquelas com mudança de multiplicidade, $T_1 \rightarrow S_0$, estão relacionadas à fosforescência (FIG. 3.9) [28,34].

FIGURA 3.9 – Mecanismo de transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo (III) [33].

Considerando-se o fenômeno de luminescência, pode-se classificar os íons trivalentes de terras raras em quatro grupos [8,34]:

- 1) Emissores fortes (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}): possuem luminescência na região do visível, pois a diferença de energia entre os níveis eletrônicos excitados e fundamentais, destes íons, corresponde à energia da radiação visível.
- 2) Emissores fracos (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}): possuem pequenas diferenças de energia entre seus níveis eletrônicos favorecendo processos de decaimentos não-radiativos através de acoplamentos com modos vibracionais dos ligantes.
- 3) Não emissores (Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+}): não exibem luminescência, devido a esses íons não apresentarem elétrons opticamente ativos, pois apresentam configuração com subcamada 4f cheia ou vazia.

- 4) Gd^{3+} : por apresentar a subcamada $4f^7$ semipreenchida e, por isso, mais estável, seu primeiro nível excitado ($^6P_{7/2}$) apresenta energia cerca de 32000 cm^{-1} acima de seu nível fundamental ($^8S_{7/2}$), fazendo com que este íon apresente luminescência apenas na região do ultravioleta.

A FIG. 3.10 representa um diagrama parcial dos níveis de energia de alguns íons trivalentes de lantanídeos, apresentando em destaque os íons que serão abordados.

FIGURA 3.10 – Diagrama parcial dos níveis de energia de alguns íons trivalentes de lantanídeos [35].

3.3.1 Európio, térbio e neodímio

Os íons lantanídeos são conhecidos por possuírem luminescência característica (alta pureza de cor) baseada na transição eletrônica 4f. Dentre os lantanídeos, os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , são os mais utilizados como sondas espectroscópicas, devido às suas propriedades espectroscópicas eletrônicas intrínsecas na região visível sob excitação na região ultravioleta, além disso, têm sido estudados por suas aplicações práticas em fósforos [31, 36]. Em contra partida, compostos contendo os íons Nd^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} são relativamente inexplorados devido a esses íons apresentarem intensidade de luminescência fraca na região do infravermelho próximo (800 nm – 2500 nm), porém, novas tecnologias de detecção desenvolvidas na última década vêm possibilitando o estudo para esses íons [31] que possuem potencial aplicação em análises bioquímicas [37].

Na TAB. 3.3 são apresentadas algumas considerações sobre os lantanídeos: neodímio, európio e térbio.

TABELA 3.3 – Algumas considerações sobre Nd, Eu e Tb [3, 34, 38].

	NEODÍMIO	EURÓPIO	TÉRBIO
Z	60	63	65
Nome	neodímio	európio	térbio
Símbolo	Nd	Eu	Tb
Configuração (M^{3+})	$[\text{Xe}]4f^3$	$[\text{Xe}]4f^6$	$[\text{Xe}]4f^8$
E° / V	-2,32	-1,99	-2,31
$r(\text{M}^{3+}) / \text{pm}$	111	107	104
Número de oxidação	2*, 3	2, 3	3,4
Estado Fundamental	$^4\text{I}_{9/2}$	$^7\text{F}_0$	$^7\text{F}_6$
Principais bandas de absorção / Å	3540, 5218, 5745, 7395, 7420, 7975, 8030, 8680	3755, 3941	2844, 3503, 3677, 4872

*Indica estado estável em condições não aquosa; negrito indica estados mais estáveis.

Compostos com íons trivalentes de európio e térbio são emissores de luz vermelha e verde, respectivamente, com espectros de emissão de bandas finas oriundas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~614 nm) para o európio e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (~545 nm) para o térbio [8].

O íon Eu^{3+} possui transições de dipolo-magnético, $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,3}$, e de dipolo-elétrico, $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$, sendo estas últimas transições, sensíveis ao campo local em torno do íon európio. A razão entre as intensidades das transições dipolo-elétrico e dipolo-magnético é utilizada no estudo da ligação química entre os ânions e o íon de terra rara [39].

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ quando observada indica que o íon Eu^{3+} , para o sistema estudado, está contido em um sítio de simetria pertencente aos grupos pontuais S_n , C_n , C_{nh} ou C_{nv} , e sua intensidade caracterizada como sendo devido à mistura do estado 7F_2 dentro do estado 7F_0 . A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é usada como padrão de referência interna, pois sua intensidade varia pouco com o ambiente químico. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é hipersensível ao ambiente químico ao redor do íon central, pode variar sua intensidade em função da simetria ao redor do íon, porém é proibida para sistemas com centro de inversão (regra de Laporte). As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{3,5}$, quando observadas, apresentam baixas intensidades. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ apresenta considerável sensibilidade ao ambiente químico, porém, menor que a apresentada pela transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e também é proibida em compostos centrossimétricos [4,8].

O íon Tb^{3+} possui uma diferença maior de energia entre o nível emissor de mais baixa energia (5D_4) e os níveis fundamentais ($^7F_{0-6}$), quando comparado ao íon Eu^{3+} , diminuindo a probabilidade de transições não-radiativas por acoplamento com modos vibracionais intermediários. As transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ apresentam maior número de picos quando comparadas as transições do íon európio, isso devido ao estado emissor do íon Tb^{3+} (5D_4) apresentar degenerescência, ou seja, desdobrar-se em até nove subníveis dificultando a interpretação de seus níveis de energia a partir dos desdobramentos de suas bandas de emissão. As transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{0-2}$ normalmente são de baixa

intensidade e a transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ é a mais intensa e a responsável pela emissão na cor verde visto que sua faixa espectral é de $545 - 555 \text{ cm}^{-1}$ [8].

O íon Nd^{3+} é muito empregado como meio ativo de lasers na região do infravermelho e como fonte de sinal para fibras de sílicas. Sua distribuição simplificada de níveis (quatro níveis atômicos) facilita em muito a inversão de população [40, 41]. Possui absorção na região de 800 nm (${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$) e as emissões de maior interesse tecnológico são em torno de 1060 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) e 1340 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$). A primeira emissão citada encontra várias aplicações médicas e odontológicas (lasers de baixa potência), em espectroscopia óptica e processamento de materiais (lasers de média e alta potência), e a segunda foi originalmente estudada com o intuito de se expandir a janela de amplificação óptica de telecomunicações, em associação com amplificadores de érbio. Porém, estas emissões podem ser comprometidas por absorções de estado excitado (AEEs), que constituem canais de perda para o nível metaestável ${}^4F_{3/2}$ [41].

Pelo fato dos níveis finais encontrarem-se energeticamente muito próximos uns dos outros, os íons podem retornar ao nível metaestável através de decaimento multifônon, para matrizes com alta energia de fônons (tipo de vibração quântica em um retículo cristalino rígido), sendo este retorno acompanhado pela geração de calor no material (característica desfavorável para uma aplicação em laser), já para matrizes de baixa energia de fônons, observa-se também emissão radiativa na região do verde e amarelo, através do processo de *Upconversion* [41].

3.4 Marcadores luminescentes

O interesse em aplicar as terras raras (TR) na investigação das propriedades e funções de sistemas bioquímicos e na determinação de substâncias biologicamente ativas, tem aumentado. Neste segmento, as terras raras são usadas principalmente como sondas espectroscópicas no estudo de

biomoléculas [42]; em traçadores biológicos para acompanhar o caminho percorrido pelos medicamentos no homem e em animais; como marcadores em imunologia (fluoroimunoensaios) [43, 44] e também, como agentes de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos por imagem de ressonância magnética nuclear (RMN) [45].

Luminóforos derivados de terras raras são uma boa alternativa para serem utilizados como marcadores fluorescentes. Diferente dos marcadores orgânicos aromáticos [46] que podem apresentar problemas usuais de perfis espectrais largos, tempo de vida curto, fotodescoramento e toxicidade potencial às células, os luminóforos de terras raras apresentam: tempo de vida mais longo, deslocamento Stokes grande, além de fotoestabilidade [47].

FIGURA 3.11 – Ilustração do princípio de medidas de luminescência com resolução no tempo [48].

O tempo de vida longo permite medições resolvidas no tempo, no qual o princípio é mostrado na FIG. 3.11, para o íon Eu^{3+} . Depois da excitação com um pulso de luz, normalmente de uma lâmpada de xenônio ou um laser, o tempo de medida é feito com atraso (0 – 400 μs) a fim de permitir o decaimento (quase) completo da dispersão da luz de excitação e da fluorescência de fundo das

moléculas orgânicas, tipicamente exibindo tempos de vida na faixa de nanosegundos. Depois, a fluorescência de vida longa dos complexos de lantanídeos é seletivamente medida (400 – 800 μ s). Por estas razões, medidas de fluorescência resolvida no tempo, de quelatos de lantanídeos são frequentemente mais sensíveis e mais seletivas que métodos convencionais de detecção de fluorescência [32].

Entre os métodos mais empregados na obtenção de nanocristais pode-se citar: coprecipitação, sol-gel, microemulsão, micro-ondas, precursor polimérico, rotas hidrotérmicas, entre outras [49].

A coprecipitação e o sol-gel são de fácil execução e obtêm-se bons resultados. Nos últimos anos, os métodos de precursor polimérico (Pechini) e de combustão estão sendo utilizados com maior ênfase devido à corrida pela obtenção de compostos nanoparticulados, com o intuito de melhorar o desempenho dos materiais luminescentes com aplicação na área de nanotecnologia.

FIGURA 3.12 – Representação esquemática da partícula funcionalizada.

As partículas de luminóforos não são diretamente acopladas às moléculas biológicas, necessitando de um tratamento químico na superfície da

partícula do luminóforo FIG. 3.12 [50]. Estas modificações possibilitam a introdução de grupos funcionais apropriados para conjugação biológica, fornecem estabilidade às partículas de sílica em solução, aumentam a dispersão em água, preservam a estabilidade e atividade das biomoléculas (anticorpos, proteínas, enzimas, etc.) imobilizadas na superfície das partículas e estabelecem um procedimento fácil e reprodutivo para a funcionalização [51].

Tratar as partículas de luminóforos com um organosilano é um meio de funcionalizá-las, visto que, nanopartículas de sílica dopadas com luminóforos são marcadores que apresentam forte luminescência [52] e altíssima fotoestabilidade quando comparado a marcadores orgânicos. A superfície do SiO_2 é facilmente conjugada com várias biomoléculas (pode ser modificada para incorporar essas biomoléculas), é solúvel em água, possui fotoestabilidade em bioanálise, biocompatibilidade, [53] além de ter tamanho pequeno e poder ser facilmente separada em solução [54].

Um dos métodos de síntese desses marcadores é o método via micro-ondas. A química de micro-ondas tem sido usada na exploração de novas sínteses químicas [50]. Em particular, a absorção de micro-ondas por lantanídeos tem sido demonstrada e utilizada em várias aplicações. No presente caso, o 3-amino-propiltrietoxissilano (APTES) é transparente às micro-ondas enquanto que os óxidos de terras raras absorvem a energia das micro-ondas, devido a uma absorção intrínseca ou possivelmente como resultado de moléculas de água ou de hidroxilas ligadas à superfície das partículas [50,55].

A absorção diferenciada na suspensão das partículas leva a um aquecimento que pode ser confinado às regiões locais sem a necessidade de aquecimento da solução *bulk*. A reação entre o APTES e a partícula está concentrada na superfície da partícula. Uma reação na interface sólido-líquido apresenta uma camada de $\text{Si-O-(CH)}_x\text{-NH}_2$ que é ligada covalentemente às partículas de TR_2O_3 . Outro motivo para a utilização do APTES se justifica porque a matriz de Si que pode revestir as partículas de TR_2O_3 diretamente, oferecendo uma maneira melhor de preservar as propriedades ópticas das nanopartículas dos

luminóforos e ao mesmo tempo fornecer grupos biologicamente funcionais [50,55].

Outro método de funcionalização é o método de Stöber, que consiste na hidrólise e condensação de um precursor alcóxido em etanol e amônia em meio aquoso. É um método simples que pode ser realizado tanto para compostos orgânicos como inorgânicos e também, é possível incorporar luminóforos em sílica utilizando a sua interação direta com o reagente silano [51].

Devido à versatilidade da química do silício, vários grupos funcionais ($-NH_2$, $-COOH$, $-SH$, etc.) podem ser introduzidos na superfície das partículas, no entanto, o processo requer outra camada de sílica. A funcionalização é geralmente realizada com alquilsilanos, podendo-se adicionar um grupo apropriado para acoplamento espontâneo com biomoléculas ou adicionar um grupo nucleofílico, como amina ou carboxilato. Para funcionalização com grupo amina é necessário utilizar apenas amina primária que em bioensaios realiza imobilização com interação covalente, o que não é possível com aminas secundárias e terciárias [51].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ISSLER, S.L.; TORARDI, C.C. Solid state chemistry and luminescence of X-ray phosphors. **J. Alloys Compd.**, v. 229, p. 54-65, 1995.
2. CICILLINI, S.A. **Síntese e caracterização de compostos de terras raras com potencial aplicação na detecção de radiação ionizante**. 2006. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
3. SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; OVERTON, T.L.; ROURKE, J.P.; WELLE, M.T.; ARMSTRONG, F.A. tradução: FARIA, R.B.; SANTOS, C.M.P. **Química Inorgânica**. 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.
4. PAGANINI, P.P. **Síntese e caracterização de trocadores iônicos inorgânicos a base de óxidos mistos estanho-titânio para utilização na recuperação de cádmio e níquel e estudos fotoluminescentes**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
5. LAKOWICZ, J.R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3.ed. New York, NY: Springer, 2006.
6. CHIORBOLI, C. Chromophore-luminophore complexes based on intramolecular energy transfer. **J. Photochem. Photobiol., B: Biology**, v. 4, n. 4, p. 429, 1990.
7. DELUCA, J.A. An introduction to luminescence in inorganic solids. **J. Chem. Educ.**, v. 57, n. 8, p. 541-545, 1980.
8. GIBELLI, E.B. **Preparação e caracterização de dispositivos eletroluminescentes de complexos de β -dicetonatos de íons Tb^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} com ligantes macrocíclicos e filmes de UO_2^{2+}** . 2010. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
9. CALLISTER JR, W.D. **Fundamentals of materials science and engineering: an interactive e. text**. 5.ed. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., 2000.
10. NAGASAWA, M.; SHIONOYA, S. Second class exciton structure in stannic oxide. **J. Phys. Soc. Jpn.**, v. 30, n. 1, p. 158-167, 1971.

11. BUENO, P.R.; LEITE, E.R.; BULHÕES, L.O.S.; LONGO, E.; PAIVA-SANTOS, C.O. Sintering and mass transport features of (Sn,Ti)O₂ polycrystalline ceramics. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 23, p. 887-896, 2003.
12. MINERAIS: **banco de dados** preparado por Fábio B. Machado. Museu de Minerais e Rochas Heinz Ebert. UNESP/ Rio Claro. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/grm.html>>. Acesso em: 25 mai. 2012.
13. SENSATO, F.R.; CUSTODIO, R.; LONGO, E.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J. Electronic and structural properties of Sn_xTi_{1-x}O₂ solid solutions: a periodic DFT study. **Catal. Today**, v. 85, p. 145-152, 2003.
14. STRAUSS, M.; DESTEFANI, T.A.; SIGOLI, F.A.; MAZALI, I.O. Crystalline SnO₂ nanoparticles size probed by Eu³⁺ luminescence. **Cryst. Growth Des.**, v. 11, p. 4511-4516, 2011.
15. MACIEL, A.P.; PARO, F.; LEITE, E.R.; LONGO, E. Dióxido de estanho nanoestruturado como sensor de NO_x. **Cerâmica**, v. 49, p. 163-167, 2003.
16. SENTANIN, F.C. **Preparação e caracterização de filmes finos de SnO₂:Sb pelo processo sol-gel**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos.
17. GNANAM, S.; RAJENDRAN, V. Luminescence properties of eg-assited SnO₂ nanoparticles by sol-gel process. **Digest J. Nanom. Biostruct.**, v. 5, n. 3, p. 699-704, 2010.
18. MAIA, A. **Titânio**. Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/titanio.pdf>>. Acesso em: 25 mai. 2012.
19. AGNALDO, J.S.; BASTOS, J.B.V.; CRESSONI, J.C.; VISWANATHAN, G.M. Células solares de TiO₂ sensibilizado por corante. **Revis. Bras. Ens. Fis.**, v. 28, n. 1, p. 77-84, 2006.
20. PEIXOTO, E.M.A. Titânio. **Quim. Nov. Esc.**, n. 23, 2006.
21. AFUYONI, M.; NASHED, G.; NASSER, I.M. TiO₂ doped with SnO₂ and studing its structurail and electrical properties. **Energy Procedia**, v. 6, p. 11-20, 2011.
22. GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. 2.ed. Boston: Oxford Butterworth-Heinemann, 1997.
23. AKURATI, K.; VITAL, A.; HANY, R.; BOMMER, B.; GRAULE, T.; WINTERER, M. One-step flame sunthesis of SnO₂/TiO₂ composite nanoparticles for photocatalytic applications. **Int. J. Photoenergy**, v. 7, p. 153-161, 2005.

24. CLEARFIELD, A. Inorganic ion exchangers: a technology ripe for development. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. v. 34, p. 2865-2872, 1995.
25. KOIVULA, R. *Inorganic ion exchangers for decontamination of radioactive wastes generated by the nuclear power plants*. 2003. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Helsinki, Helsinki.
26. CLEARFIELD, A. *Inorganic Ion Exchange Materials*, Boca Raton, FL: CRC Press, 1982.
27. MARTINS, T. S.; ISOLANI, P.C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, v.28, n.1, p.111-117, 2005.
28. SOUZA, A.P.T. *Uma investigação teórica e experimental das propriedades luminescentes de novos complexos de lantanídeos com β -cetoésteres*. 2005. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife.
29. JÜSTEL, T.; NIKOL, H.; RONDA, C. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, v. 37, n. 22, p. 3085-3103, 1998.
30. CAPECCHI, S.; RENAULT, O.; MOON, D. G.; HALIM, M.; ETCHELLS, M.; DOBSON, P. J.; SALATA, O. V.; CHRISOU, V. High-efficiency organic electroluminescent devices using an organoterbium emitter. *Adv. Mater.*, v. 12, n. 21, p. 1591-1594, 2000.
31. KODAIRA, C.A.; LOURENÇO, A.V.S.; FELINTO, M.C.F.C.; SANCHEZ, E.M.R.; RIOS, F.J.O.; NUNES, L.A.O.; GIDLUND, M.; MALTA, O.L.; BRITO, H.F. Biolabeling with nanoparticles based on $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ and luminescence detection in the near-infrared. *J. Lumin.*, v. 131, p. 727-731, 2011.
32. MOELLER, T.; *The Chemistry of the Lanthanides*, Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry; Pergamon Press: New York, 1975, vol. 26.
33. STEINKAMP, T.; KARST, U. Review: Detection strategies for bioassays based on luminescent lanthanide complexes and signal amplification. *Anal. Bioanal. Chem.*, v.380, p.24-30, 2004.
34. BRITO, H.F.; MALTA, O.M.L.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTÔNIO, E.E.S. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: ZABICKY, J. (Ed.). *The chemistry of metal enolates*. 1.ed. Chichester: Wiley, 2009, v. 1, p. 131-184.
35. CARNALL, W.T.; GOOGMAN, G.L.; RAJNAK, K.; RANA, R.S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystals of LaF_3 . *J. Chem. Phys.*, v. 90, n. 7, p. 3443-3457, 1989.

36. BIAN, L.; XI, H.; QIAN, X.; YIN, J.; ZHU, Z.; LU, Q. Synthesis and luminescence property of rare earth complex nanoparticles dispersed within pores of modified mesoporous silica. *Mater. Res. Bull.*, v.37, p.2293-2301, 2002.
37. SHAVALEEV, N.M.; SCOPELLITI, R.; GUMY, F.; BÜNZLI, J.C.G. Modulating the near-infrared luminescence of neodymium and ytterbium complexes with tridentate ligands based on benzoxazole-substituted 8-hydroxyquinolines. *Inorg. Chem.*, v. 48, n. 7, p. 2908-2918, 2009.
38. MATOS, J.R. **Estudo comparativo dos compostos de adição entre metanossulfonatos de lantanídeos (III) e aminóxidos aromáticos como ligantes**. 1989. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
39. XIA, H.; ZHANG, J.; WANG, J.; ZHANG, Y. Optical spectra and local structure of Eu^{3+} ions doped in $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ glasses. *Chin. Chem. Lett.*, v. 4, n. 8, p. 476-479, 2006.
40. CRISTOVAN, F.H.; EIRAS, S.P.; CRUZ, W.O.; MARLETTA, A.; BALOGH, D.; LAURETO, E.; DUARTE, J.L.; DIAS, I.F.L. Preparação e caracterização óptica de filmes de poli(estireno sulfonados) dopados com neodímio. *Quim. Nova*, v. 28, n. 6, p. 964-967, 2005.
41. CAMARGO, A.S.S.; NUNES, L.A.O. Técnica de bombeio e prova para medidas de absorção de estado excitado e de emissão estimulada, em materiais sólidos dopados com íons terras raras. *Quim. Nova*, v. 31, n. 8, p. 2083-2090, 2008.
42. YAM, V.W.W.; LO, K.K.W.; Recent advances in utilization of transition metal complexes and lanthanides as diagnostic tools. *Coord. Chem. Rev.*, v. 184, p. 157-240, 1999.
43. PARKER, D.; Luminescent lanthanide sensors for pH, pO_2 and selected anions. *Coord. Chem. Rev.*, v. 205, p. 109-130, 2000.
44. HAMILLA, I.I.; STAHLBERG, T.; MOTTRAM, P.; **Bioanalytical Applications of Labeling Technologies**, Wallac Oy, Turku, 1995.
45. CARAVAN, P.; ELLISON, J.J.; MCMURRY, T.J.; LAUFFER, R.B. Gadolinium(III) chelates as MRI contrast agents: Structure, dynamics, and applications. *Chem. Rev.*, v. 99, n. 9, p. 2293-2352, 1999.
46. SUN, B.; YI, G.; ZHAO, S.; CHEN, D.; ZHOU, Y. Solid substrate phosphorescent immunoassay based on bioconjugated nanoparticles. *Anal. Lett.*, v. 34, n. 10, p. 1627-1637, 2001.
47. KODAIRA, C.A.; TOMIYAMA, C.S.; FELINTO, M.C.F.C.; STEFANI, R.; LOURENÇO, A.V.S.; BRITO, H.F.; REIS, F.J.O.; GIDLUND, M.A. Nanopartículas de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ funcionalizadas para atuarem como

marcadores luminescentes em imunoensaio para a LDL. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 30, 31 maio a 03 junho, 2007, Água de Lindóia. **Livro de resumos**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2007.

48. LÖVGREN, T. **The Poultry-check project**. 2002. Disponível em: <<http://research.utu.fi/residues/methods.html>>. Acesso em: 14 mar. 2012.
49. MACIEL, A.P.; LONGO, E.; LEITE, E.R. Dióxido de estanho nanoestruturado: Síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Quim. Nova**, v.26, n.6, p.855-862, 2003.
50. FENG, J.; SHAN, G.; MAQUIEIRA, A.; KOIVUNEN, M.E.; GUO, B.; HAMMOCK, B.D.; KENNEDY, I.M. Functionalized europium oxide nanoparticles used as a fluorescent label in an immunoassay for atrazine. **Anal. Chem.**, v.75, n.19, p. 5282-5286, 2003.
51. LOURENÇO, A.V.S. **Partículas de sílica funcionalizadas contendo complexos de TR^{3+} para aplicação como marcadores em ensaios biológicos**. 2010. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
52. JI, X.L.; LI, B.; JIANG, S.; DONG, D.; ZHANG, H.J.; JING, X.B.; JIANG, B. Z. Luminescent properties of organic-inorganic hybrid monoliths containing rare-earth complexes. **J. Non-Cryst. Solids**, v.275, p.52-58, 2000.
53. CHEN, Y.; CHI, Y.; WEN, H.; LU, Z. Sensitized luminescent terbium nanoparticles: preparation and time-resolved fluorescence assay for DNA. **Anal. Chem.**, v.79, p.960-965, 2007.
54. YE, Z.; TAN, M.; WANG, G.; YUAN, J. Novel fluorescent europium chelate-doped silica nanoparticles: preparation, characterization and time-resolved fluorometric application. **J. Mater. Chem.**, v.14, p.851-856, 2004.
55. LOURENÇO, A.V.S.; KODAIRA, C.A. SOUZA, E.R.; FELINTO, M.C.F.C; MALTA, O.L.; BRITO, H.F. Preparation and photoluminescence properties of functionalized silica materials incorporating europium complexes. **Opt. Mater.**, v. 33, p.1548-1552, 2011.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Nesta sessão o trabalho está dividido em três partes distintas: sínteses dos luminóforos, funcionalização e caracterizações.

Os reagentes utilizados foram empregados sem tratamento prévio. Na TAB 4.1 encontra-se a relação das substâncias usadas nas sínteses, bem como suas procedências.

TABELA 4.1 – Lista de reagentes utilizados nas etapas do trabalho.

SUBSTÂNCIA	FÓRMULA	PROCEDÊNCIA
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Synth (PA)
Ácido clorídrico 37%	HCl	Caal (PA)
Ácido nítrico 65%	HNO_3	Synth (PA)
Água de coco verde (natural)	–	Oba Hortifruti
Cloreto de estanho(II)	$SnCl_2$	Synth (PA)
Cloreto de titânio(III)	$TiCl_3$	VETEC (PA)
EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético)	$C_{10}H_{16}N_2O_8$	Synth (PA)
Estanho (granulado mesh 20)	Sn	Synth (PA)
Etilenoglicol	$C_2H_4(OH)_2$	Synth (PA)
Hidróxido de amônio 27%	NH_4OH	Caal (PA)
Óxido de európio 99,99%	Eu_2O_3	Sigma (PA)
Óxido de neodímio 99,99%	Nd_2O_3	Sigma (PA)
Óxido de térbio 99,99%	Tb_4O_7	Sigma (PA)
Peróxido de hidrogênio 35%	H_2O_2	Synth (PA)
Tetraisopropoxido de titânio $\geq 97\%$	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	Aldrich (PA)
Ninidrina	$C_9H_6O_4$	Merck (PA)
3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) 98%	$C_9H_{23}NO_3Si$	Sigma-Aldrich
Tetraetilortosilicato (TEOS) 98%	$C_8H_{20}O_4Si$	Sigma-Aldrich
Fosfato de potássio monobásico (anidro)	KH_2PO_4	Synth (PA)
Etanol (absoluto)	C_2H_5OH	Emsure (PA)

4.1 Sínteses dos luminóforos

As partículas foram sintetizadas por três rotas diferentes: coprecipitação, sol-gel proteico e precursor polimérico (Pechini) visando otimização do tamanho das partículas e variações nas propriedades espectroscópicas das mesmas.

4.1.1 Método de coprecipitação

Na área de ciências e engenharia de materiais, o termo coprecipitação é utilizado para designar o método de síntese de pós precursores, no qual a solução com a mistura de cátions é condicionada para que estes precipitem juntos. Sendo assim, podemos dizer que o método de coprecipitação é o da precipitação simultânea [1].

Este método pode ser empregado de duas formas diferentes: por coprecipitação em pH constante e por coprecipitação em pH variável. Para a síntese por coprecipitação a pH constante adiciona-se ao mesmo tempo a solução dos sais dos cátions e a solução alcalina [2].

O método de coprecipitação a pH variável, consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions divalente e trivalente sobre uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. Neste método deve-se controlar: a concentração das soluções, a velocidade de adição de uma solução sobre a outra, o pH final da suspensão formada, o grau de agitação (normalmente vigorosa) e a temperatura da mistura (geralmente realizada à temperatura ambiente, sendo que a maioria dos métodos encontrados na literatura utiliza temperaturas inferiores a 35 °C). Esta precipitação, a temperaturas relativamente baixas, é necessária para prevenir a formação de outras fases, como por exemplo, a precipitação dos hidróxidos simples. Assim, normalmente se opta por uma precipitação a baixa temperatura seguida de um tratamento hidrotérmico para cristalização do material [2].

A produção de óxidos metálicos por reações de precipitação entre um sal metálico e uma base não é direta. Acredita-se que ocorram reações complexas onde os cátions metálicos inicialmente precipitam na forma de hidróxidos poliméricos (gel) e com o passar do tempo, estes hidróxidos sofrem desidratação para formar estruturas cristalinas de óxidos metálicos. O período de digestão é necessário para induzir a recristalização durante a coprecipitação. As duas reações que especificamente levam os sais metálicos para óxidos metálicos são a hidrólise e a desidratação [3].

Os luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ dopados com európio, térbio e neodímio foram preparados, em um reator tipo batelada, por neutralização, com hidróxido de amônio 7 mol L^{-1} (até pH 7), partindo-se de uma solução mista de cloreto de estanho(IV), cloreto de titânio(III) e cloreto da terra rara correspondente (Eu^{3+} , Tb^{3+} ou Nd^{3+}).

As composições molares das soluções contendo os metais foram de 0,126 mol de estanho, 0,015 mol de titânio e dopagens das terras raras de 0,5; 1,0 e 3,0% molar em relação à molaridade do estanho. Para o composto com európio, também se variou a dopagem em 4, 5 e 10% molar.

As partículas foram deixadas na solução licor mãe, para envelhecimento, por 48 h. O precipitado obtido, por ser muito fino e de difícil liberação destes íons, foi lavado com água destilada utilizando-se membranas de celofane para migração de íons cloreto. O processo utiliza o gradiente de concentração dos íons Cl^- em solução para separação.

Para controle analítico dos íons cloretos utilizou-se o teste turbidimétrico com nitrato de prata. Após a eliminação dos íons cloreto, secou-se o material a 110°C . O esquema de preparação está representado na FIG. 4.1.

FIGURA 4.1 – Fluxograma da síntese dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ pelo método de coprecipitação.

4.1.2 Método sol-gel proteico

O processo sol-gel proteico foi descoberto em 1998 através da observação da cinética de envelhecimento da água de coco [4], e tem sido utilizado desde então na síntese de materiais óxidos nanoestruturados [5-8]. Trata-se de um processo sol-gel modificado, no qual a água de coco é utilizada em substituição aos alcóxidos convencionais [9].

A composição química da água de coco é bastante complexa, alguns dos principais constituintes são açúcares e minerais e, em menores quantidades, lipídeos e compostos nitrogenados. A formação do sol-gel com a água de coco se dá quando os sais metálicos (cloretos, nitratos e sulfetos) ligam-se quimicamente às proteínas presentes na água de coco, formando uma cadeia polimérica. As proteínas são formadas por cadeias de aminoácidos que apresentam simultaneamente os grupos amina (NH_2) e o grupo carboxilato (COOH), que são os principais responsáveis pela complexação do metal.

Os aminoácidos possuem propriedades compatíveis com as necessidades do processo sol-gel, pois são solúveis em água, reagem tanto com uma base quanto com um ácido (caráter anfótero) para formar sais orgânicos, não são voláteis e sofrem reação de polimerização. O aminoácido que está presente em grande quantidade na água de coco é a alanina, e esta possui átomos de oxigênio carregados negativamente que podem se ligar ao cátion metálico. O nitrogênio do aminoácido possui um par de elétrons livres prontos para receber o íon H^+ do grupo carboxílico, de modo que a alanina adquire um terminal positivo e um negativo, podendo desta forma solvatar tanto cátions quanto ânions [9].

A possibilidade da polimerização de outros componentes envolvidos na solução, ou a formação do *sol* pode ser através da união do metal de cada sal aos aminoácidos, ou, de preferência, em apenas um dos aminoácidos, de cada uma das proteínas contidas na água de coco [10]. Devido à água de coco ser composta por diversas proteínas e gorduras, até o momento não se conhece claramente como o *sol-gel* protéico se forma e como ele se estabiliza. O mais provável é que o metal se ligue quimicamente com as proteínas, porque quando

um sal é dissolvido na água de coco, o seu tempo de estabilidade aumenta em até 50 vezes. A presença do íon metálico impede a decomposição da proteína e a formação de fungos e bactérias [11].

As principais vantagens de se utilizar água de coco, como precursor molecular, são: sua baixa toxicidade comparada aos alcóxidos convencionais; abundância, baixo custo; simplicidade de produção e não poluição do meio ambiente. Além disso, a água de coco verde possui a característica de diminuir o tamanho da partícula, tornando-a nanométrica [12].

No entanto, é preciso lembrar que a água de coco possui sais minerais dissolvidos, cuja natureza e concentração variam de acordo com a origem e grau de maturação do coco. Portanto, constitui um desafio da técnica determinar a influência destas impurezas nas propriedades físicas do material preparado [5,7-9].

Baseado nesse processo de síntese [10,12-14] adaptou-se o método ao nosso tipo de material. O luminóforo, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2\text{:Eu}^{3+}$, foi preparado por neutralização de uma solução mista de cloreto de estanho(IV), cloreto de titânio(III), e cloreto de európio(III) com hidróxido de amônio até pH 7, sob forte agitação (~6000 rpm) em um reator tipo *batch*. Desenvolveram-se duas formas de síntese levando-se em conta o momento da adição da água de coco:

1) adição da água de coco antes da precipitação (ACAP) e

2) adição da água de coco depois da precipitação (ACDP).

As partículas foram envelhecidas na solução licor por 48 h e calcinadas a 300, 500, 800 e 1100 °C. O esquema de preparação encontra-se apresentado na FIG. 4.2.

FIGURA 4.2 – Fluxograma da síntese do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ pelo método sol-gel proteico.

4.1.3 Método precursor polimérico (Método Pechini)

O método Pechini tem sido largamente estudado para síntese de nanopartículas. Também conhecido como método dos precursores poliméricos, foi patenteado por Pechini em 1967 [15] e consiste na formação de um quelato utilizando a dissolução de cátions metálicos em uma solução aquosa de ácido carboxílico, geralmente ácido cítrico [16, 17]. A resina polimérica intermediária é produzida pela poliesterificação do ácido policarboxílico e um álcool polihidróxido, geralmente etilenoglicol. O sistema polimérico tem uma distribuição uniforme dos cátions por toda a rede [18] e a segregação destes durante a decomposição térmica é mínima, devido à formação de poliéster de alta viscosidade.

A viscosidade da solução está relacionada à razão entre ácido cítrico / etilenoglicol, sendo que quanto menor a razão entre eles maior a viscosidade da solução [19]. Desta forma os cátions metálicos no polímero tem menor mobilidade em termos da distribuição espacial destes íons e do empacotamento das cadeias macromoleculares. A alta densidade de empacotamento de íons metálicos facilita a formação do óxido à baixa temperatura, portanto, o composto somente será formado após a remoção da parte orgânica, o que pode influenciar na temperatura de cristalização do óxido [16].

A FIG. 4.3 apresenta a síntese do óxido misto dopado com 3% de európio, que foi baseada na rota de síntese desenvolvida por Kodaira [16] e também por trabalhos de síntese de óxido de titânio obtidos pelo método Pechini [20,21].

Primeiramente, dissolveu-se cloreto de estanho(II) em ácido cítrico e adicionou-se ácido nítrico (1:1) v/v sob agitação, permanecendo assim por 70 min [22]. Paralelamente, preparou-se uma solução de tetraisopropóxido de titânio em ácido cítrico (AC) na proporção de 1 mol Ti^{3+} para 3 mol AC sob baixa agitação a 85 °C. À esta solução adicionaram-se as soluções de cloreto de estanho(II) e nitrato de európio hexahidratado. Agitou-se por 60 min a 85 °C com adição de água. Posteriormente, adicionou-se o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) na razão molar 1 $Eu(NO_3)_3$:3 EDTA, para permitir que todos os íons

permanecessem em solução [16]. À mistura formada adicionou-se etilenoglicol (EG) na razão molar (1 AC:4 EG), sob agitação de 200 rpm e aquecimento em banho-maria para formação da resina polimérica. A resina foi aquecida a 300 °C por 2 horas e posteriormente macerada. Porções desta massa de resina foram calcinadas a 750 °C e 900 °C por 4 horas e maceradas.

FIGURA 4.3 – Fluxograma da síntese do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ pelo método Pechini.

4.2 Funcionalização dos luminóforos

Para obtenção dos luminóforos funcionalizados utilizou-se dois métodos modificados de síntese: micro-ondas e Stöber.

4.2.1 Técnica do aquecimento em micro-ondas

Como apresentado no capítulo 3, a química de micro-ondas tem sido usada em novas sínteses químicas [23]. A técnica de micro-ondas assistida utilizando 3-aminopropiltietoxissilano (APTES) é um método simples, elimina a utilização de solventes orgânicos tóxicos e agentes tensoativos, além de ser eficiente na modificação da superfície de sílica envolvendo a incorporação de partículas. O APTES fornece um terminal amina que permite a conjugação do marcador com moléculas biológicas [24], além disso, tratar-se de uma matriz de sílica que reveste diretamente as partículas de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2: \text{TR}^{3+}$, preservando as propriedades ópticas das partículas dos luminóforos.

A reação entre o APTES e a partícula está relacionada com a absorção diferencial na suspensão da partícula, uma vez que, os óxidos de TR, Ti e Sn absorvem a energia das micro-ondas enquanto que o APTES é transparente a esta energia. A reação ocorre na interface sólido-líquido apresentando uma camada de $\text{Si-O-(CH)}_x\text{-NH}_2$ que é ligada covalentemente às partículas de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2: \text{TR}^{3+}$, portanto, a reação entre o APTES e a partícula está concentrada na superfície da partícula [23,24].

No processo por micro-ondas desenvolvido neste trabalho (FIG. 4.4) 100 mg dos luminóforos ficaram em contato com 10 mL de APTES, (3-aminopropiltietoxissilano) alternando entre 5 min de ultrassom e 1 min de micro-ondas (potência máxima) até obter-se uma mistura viscosa. Após repouso de 15 h aqueceu-se a mistura a 150 °C por 30 min e dispersou-se em água destilada, centrifugou-se, lavou-se com água destilada e secou-se ao ar [25].

FIGURA 4.4 – Fluxograma da funcionalização dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{TR}^{3+}$ pelo método de micro-ondas.

4.2.2 Método de Stöber

Nanopartículas podem ser obtidas pelo método de Stöber [26], no qual ocorre a hidrólise/policondensação de precursores de silicatos. A reação de hidrólise/policondensação pode envolver catálise ácida ou básica. No entanto, no método de Stöber uma base como amônia aquosa, é usualmente empregada.

Dentre os alcoxissilanos utilizados no processo sol-gel, pode-se destacar o tetraetilortosilicato (TEOS) e o tetrametilortosilicato (TMOS), cujas estruturas moleculares estão representadas na FIG. 4.5.

FIGURA 4.5 – Estrutura molecular do a) TMOS e b) TEOS.

O tamanho e a morfologia das partículas dependem do controle de fatores como: temperatura, razão molar entre os reagentes (água, precursor, catalisador e também o surfactante, no caso, de micelas reversas) e o tipo de precursor.

A utilização de ácido ou base interfere nas taxas de hidrólise e condensação, que devem ser controladas. Em meio ácido a taxa de hidrólise é maior do que a taxa de condensação. A taxa de condensação diminui com o aumento do número de ligações Si-O. Desta forma são geradas redes altamente ramificadas. As reações de hidrólise e condensação ocorridas em meio alcalino são apresentadas na FIG. 4.6

CATÁLISE ÁCIDA

Hidrólise

Condensação

CATÁLISE BÁSICA

Hidrólise

Condensação

FIGURA 4.6 – Mecanismos de reação de hidrólise/condensação catalisadas por ácido ou base [27,28].

Neste trabalho no processo por Stöber (FIG. 4.7) 100 mg dos luminóforos foram dispersos em 100 mL de etanol e 0,32 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) na presença de 1 mL de hidróxido de amônio, como

catalisador, por 15 h em agitação vigorosa. Centrifugou-se e lavou-se com etanol por quatro vezes, obtendo-se as partículas com sílica. Para a inserção do grupo amino, adicionou-se APTES, que tem como função revestir as partículas com sílica, fornecendo o grupo amino que é biologicamente funcional, permanecendo em agitação por 5 h, então centrifugou-se a mistura e lavou-se quatro vezes com etanol e uma vez com água para posterior secagem ao ar [25].

A adição de ligante adicional envolve uma modificação da superfície externa da camada nanopartícula-ligante sem a remoção de qualquer ligante pré-existente. As quatro abordagens para ligante adicional são: (1) adição de ligante nas nanopartículas inicialmente preparadas com nenhum agente de recobrimento; (2) adição indireta do ligante; crescimento de uma camada de material inorgânico (como um SiO_2 amorfo ou mesoporoso, ouro, óxido de ferro, carbono) na superfície da nanopartícula com subsequente adsorção da espécie ligante diretamente acima desta superfície por uma interação iônica ou uma interação não específica; (3) exploração da “força de atração hidrofóbica” intercalando espécies hidrofóbicas com a camada hidrocarbônica das nanopartículas (4) formação da ligação covalente entre o ligante existente e o ligante adicionado [29].

FIGURA 4.7 – Fluxograma da funcionalização do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ pelo método de Stöber.

4.3 Caracterizações

Os luminóforos estudados foram caracterizados por diferentes técnicas visando uma melhor compreensão das partículas sintetizadas.

4.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR)

Os luminóforos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho visando identificar a presença do óxido de estanho, óxido de titânio e óxidos de terras raras. Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos em um espectrômetro de absorção na região do infravermelho Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR, Smart Orbit, Diamond 30,000 – 400 cm^{-1} ; *Class 1 laser product*, por Refletância Total Atenuada (ATR). As amostras foram processadas sem tratamento prévio.

4.3.2 Análise termogravimétrica (TG)

Para melhor compreensão da estabilidade térmica do luminóforo caracterizou-se o material aqui estudado por termogravimetria. As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em uma termobalança SDTA-822 (Mettler Toledo) usando amostras de aproximadamente 10 mg em cadinho de alumina, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As curvas DTG foram obtidas a partir da derivatização do sinal eletrônico da curva TG.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

O detector de raios X e o MEV são concepções alternativas de projeto do mesmo instrumento básico, isto é, partem do mesmo princípio físico para resultados diferenciados. O feixe de elétrons é suficientemente energético para ionizar camadas profundas dos átomos e produzir também a emissão de raios X, além da emissão de outras partículas como os elétrons retroespalhados utilizados na formação da imagem [30].

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para determinar a distribuição das partículas, bem como as características superficiais destas. Para obtenção das micrografias utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura marca Philips modelo XR-30. As amostras após serem cominuidas foram depositadas sobre um suporte metálico adequado e foram recobertas com ouro pela técnica de "*sputtering*" [3]. Para a amostra sintetizada pelo método Pechini e calcinada a 900 °C utilizou-se um MEV de bancada da marca Hitachi High Technologies modelo TM3000, e a amostra foi pulverizada em um suporte metálico sobre fita de carbono. Neste tipo de equipamento não é necessário o recobrimento metálico das amostras.

Podem ser utilizados dois tipos de detectores que captam raios X característicos: por dispersão de energia (EDS) ou por dispersão em comprimento de onda (WDS). O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe, tornando possível traçar um histograma onde a abscissa determina a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens). Através da análise dos picos obtidos no espectro pode-se determinar os elementos presentes na amostra.

Neste trabalho utilizou-se a técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) para uma análise semi-quantitativa da distribuição dos elementos nas partículas funcionalizadas. Utilizou-se o mesmo equipamento de MEV, já mencionado, exceto para as amostras de európio/Stöber e neodímio/micro-ondas que foram realizadas no MEV de bancada Hitachi High Technologies.

4.3.4 Difração de raios X (DRX)

A caracterização por difração de raios X possibilitou a análise dos luminóforos quanto à cristalinidade e também o cálculo do tamanho do cristalito. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X, marca Rigaku modelo MiniFlex II. Utilizou-se fonte de radiação CuK_α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e filtro de Ni. As amostras foram dispersas em lâminas de quartzo e medidas com ângulo de varredura de $5 - 80^\circ$ e velocidade de $0,05^\circ \text{ s}^{-1}$. Para as amostras do luminóforo dopado a 1% com európio e utilizadas no estudo da influência da temperatura, o equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X Bruker-AXS modelo D8 Advance, com fonte de radiação CuK_α e as amostras foram dispersas em silicone em lâminas de quartzo.

Através desta técnica também é possível calcular o diâmetro do cristalito pela equação de Scherrer (equação 4.3) [3,31], que está relacionado com a largura de um pico de difração de uma amostra na forma de pó com a dimensão média dos cristalitos da mesma:

$$\Phi = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.3)$$

Onde: K é a constante que depende da forma das partículas (igual a 0,94 para partículas esféricas), λ é o comprimento de onda da radiação em nm, β é a largura a meia altura da linha em radianos na escala 2θ (FWHM) e θ é o ângulo de difração. O parâmetro β foi corrigido para a largura instrumental usando a equação 4.4:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{inst}}^2} \quad (4.4)$$

Onde β_{exp} é a largura experimental e β_{inst} é a largura instrumental extraída de uma amostra padrão de NaCl ou KCl [32]. É importante lembrar que o tamanho do cristalito não é o tamanho do agregado policristalino. Geralmente, um

crystal, ou cristalito refere-se à um domínio de difração discreto que coerentemente dispersa raios X.

4.3.5 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) compreende duas técnicas: XANES e EXAFS, as quais envolvem princípios físicos e tratamentos matemáticos distintos, além de fornecerem diferentes informações. Um espectro de XAS fornece informações a respeito das transições eletrônicas.

XAS e XAFS (*X-ray absorption fine structure*) são muitas vezes usados como sinônimos, XAS é um termo geral, XAFS é específico para a modulação do coeficiente de absorção do ambiente químico. A sigla XAFS foi posteriormente introduzida para indicar a soma dos espectros de XANES e EXAFS.

A região de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) está compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES trabalha na região onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor.

Na região de EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) a absorção de energia ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a

respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região, o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis [33].

Os espectros de absorção raios X dos íons TR^{3+} foram estudados pela técnica XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) em temperatura ambiente na linha de luz XAFS2 no LNLS em Campinas, SP. Os espectros foram registrados na região das linhas L_{III} dos íons TR utilizando um monocromador de cristal duplo de Si(111) no modo de fluorescência com um detector de estado sólido (Ge-15).

4.3.6 Espectroscopia de luminescência

Os espectros de excitação e emissão à temperatura ambiente (~298 K) e do nitrogênio líquido (77 K) foram obtidos em um espectrofluorímetro SPEX FLUOROLOG 2 com monocromadores duplos 0,22 m do tipo SPEX 1680, utilizando-se lâmpada de xenônio contínua de 450 W como fonte de radiação. Todo este aparato é totalmente controlado por um sistema do tipo DM3000F. A curva de decaimento radiativo foi obtida usando-se um fosforímetro (SPEX 1934D) acoplado ao espectrofluorímetro à 298 K.

Para os luminóforos de európio e térbio funcionalizados os espectros de excitação e emissão foram registrados a temperatura ambiente (~298 K) e do nitrogênio líquido (77 K) utilizando-se um espectrofluorímetro FLUOROLOG 3 da HORIBA, com monocromadores duplos SPEX 1692 e uma lâmpada de xenônio contínua de 450 W como fonte de excitação.

Para as nanopartículas dopadas com neodímio, as medidas de absorção óptica foram obtidas em 298 K, utilizando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 900, entre 800 – 1470 nm. As medidas de emissão foram realizadas utilizando-se como fonte de excitação um laser de Ar^+ modelo Innova 400CR da Coherent (em 514 nm), com monocromador simples e detector EG&G

InGaAs. A curva de decaimento radiativo foi obtida usando-se um Continuum OPO pulsado por um laser Continuum Q-Switch Nd:YAG com detector InGaAs e osciloscópio digital Tektronix TDS380.

4.3.7 Determinação de aminas primárias

A fim de comprovar quantitativamente a eficácia da funcionalização, ou seja, a determinação dos grupamentos de aminas primárias livres, realizou-se um estudo espectroscópico de determinação destas aminas primárias, utilizando-se o método da ninidrina (2,2,-dihidroxi-1,3-indanodiona) que consiste na reação colorimétrica entre aminas primárias e a ninidrina com a formação de complexo colorido (roxo) em pH 5,5 – 6,4 [25, 34].

As leituras foram obtidas em um espectrofotômetro SHIMADZU, modelo Multispec 1501 e realizadas em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico.

A curva de calibração foi construída utilizando-se glicina como material padrão, que forma um complexo de cor roxa com um máximo de absorção em 570 nm.

4.3.7.1 Procedimento do método

Em um tubo de ensaio adicionou-se 2,5 mL de solução tampão de fosfato 0,1 mol L⁻¹, 0,5 mL de solução etanólica de ninidrina 5% (m/v) e 1 mL de solução de glicina 1x10⁻² mol L⁻¹. O sistema foi aquecido em banho-maria a 70 °C por 1 h. Após resfriamento até temperatura ambiente, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e seu volume foi completado com água bidestilada. A curva foi construída a partir desta solução variando-se a concentração de glicina de 5x10⁻⁴ a 1x10⁻² mol L⁻¹. Para a preparação do branco o processo foi o mesmo apenas com a ausência da glicina.

Para a determinação das aminas nas partículas colocou-se em um tubo de ensaio ~5 mg das partículas funcionalizadas, 0,5 mL de solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6,4) e 0,1 mL de solução etanólica de ninidrina 5% (m/v). O sistema foi aquecido em banho-maria a 70 °C por 1 h. Após resfriamento a temperatura ambiente o sobrenadante foi transferido para um balão volumétrico de 10 mL. Adicionou-se, ao material sólido, água bidestilada a 70 °C e a mistura foi novamente aquecida a 70 °C por 10 min. O sobrenadante foi transferido outra vez para o balão contendo o sobrenadante inicial, este procedimento de lavagem foi repetido até o desaparecimento da cor roxa do sobrenadante. O volume do balão foi aferido com água bidestilada e a medida de absorbância realizada em 570 nm contra prova com branco. As amostras foram analisadas em triplicatas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CAMILO, R.L. ***Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriethoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia***. 2006. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
2. CREPALDI, E.L.; VALIM, J.B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. ***Quim. Nova***. v. 21, n. 3, p. 300-311, 1998.
3. PAGANINI, P.P. ***Síntese e caracterização de trocadores iônicos inorgânicos a base de óxidos mistos estanho-titânio para utilização na recuperação de cádmio e níquel e estudos fotoluminescentes***. 2007. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
4. MACÊDO, M.A.; SASAKI, J.M. ***Processo de fabricação de pós nanoparticulados***. Patente: Privilégio de Inovação. BR n. PI 0203876-5, 24 set., 2002 (Depósito).
5. SANTOS, J.V.A.; MACÊDO, M.A.; CUNHA, F.; SASAKI, J.M.; DUQUE, J.G.S. BaFe₁₂O₁₉ thin film grown by an aqueous sol-gel process. ***Microelectron. J.***, v. 34, n. 5-8, p. 565-567, 2003.
6. MONTES, P.J.R.; MACÊDO, M.A.; CUNHA, F.G.C.; MACEDO, Z.S.; VALERIO, M.E.G. Synthesis of yttria nanopowders doped with rare earth via a coconut waterbased sol-gel process. ***J. Metastable Nanocryst. Mater.***, v. 20-21, p. 247-252, 2004.
7. MONTES, P.J.R.; MACÊDO, M.A.; CUNHA, F.; SASAKI, J.M.; VALERIO, M.E.G. Yttria thin films doped with rare earth for applications in radiation detectors and thermoluminescent dosimeters, ***Microelectron. J.***, v. 34, n. 5-8, p. 557-559, 2003.
8. DUQUE, J.G.S.; MACÊDO, M.A.; MORENO, N.O.; LOPEZ, J.L.; PFANES, H.-D. Magnetic and structural properties of CoFe₂O₄ thin films synthesized via a sol-gel process. ***J. Magn. Magn. Mater.***, v. 226, p. 1424-1425, 2001.
9. DE JESUS, F.A.A. ***Desenvolvimento de detectores cerâmicos nanoestruturados de germanato de bismuto***. 2007. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

10. DANTAS, N.O. ***A influência da pressão e da temperatura na emissão de luz do ZnO***. 2008. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.
11. MAIA, A.O.G. ***Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível***. 2005. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
12. ALCÂNTARA, M.C.; MACEDO, Z.S. Síntese e análise de cerâmicas nanoestruturadas de Y_2O_3 dopadas com európio e térbio. ***Scientia Plena***, v. 2, n. 7, p. 82-87, 2006.
13. GOMES, M.A.; ABREU, C.M.; MACEDO, Z.S.; VALÉRIO, M.E.G. Produção e caracterização das propriedades luminescentes do composto aluminato de estrôncio. ***Scientia Plena***, v.3, n.8, p.307-312, 2007.
14. TEIXEIRA, J.D. ***Estudos espectroscópicos de ferritas de níquel preparadas com água de coco in natura (cocos nucifera)***. 2007. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
15. PECHINI, M.P. ***Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor***. U.S. Patent, US n. 3 330 697, 11 jul, 1967.
16. KODAIRA, C.A. ***Síntese e espectroscopia de sistema envolvendo tungstatos e íons terras raras***. 2003. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
17. BERGER, D. ***Estudo da substituição de titânio por estanho em sistema $Sn_xTi_{1-x}O_2$*** . 2009. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa.
18. LOPES, K.P. ***Desenvolvimento de pigmentos nanométricos encapsulados***. 2004. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
19. LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F.; DELOGET, C.; GAUDON, M.; ROUSSET, A. Powder synthesis of nanocrystalline ZrO_2 –8% Y_2O_3 via a polymerization route. ***Mater. Res. Bull.***, v. 36, n. 12, p. 2083-2101, 2001.
20. CHO, W.S.; HAMADA, E. Planar defects and luminescence of BaTiO particles synthesized by a polymerized complex method. ***J. Alloys Compd.***, v. 268, p. 78-82, 1998.
21. PARIS, E.C.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Synthesis of PbTiO by use of polymeric precursors. ***Mater. Lett.***, v. 37, p. 1-5, 1998.
22. SMITH, T.D. The effect of nitrate on the autooxidation of tin (II) in citric acid solutions. ***Aust. J. Chem.***, v. 20, p. 16-19, 1967.

23. FENG, J.; SHAN, G.; MAQUIEIRA, A.; KOIVUNEN, M.E.; GUO, B. HAMMOCK, B.D.; KENNEDY, I.M. Functionalized Europium Oxide Nanoparticles Used as a Fluorescent Label in an Immunoassay for Atrazine. **Anal. Chem.**, v. 75, n. 19, p. 5282-5286, 2003.
24. LOURENÇO, A.V.S.; KODAIRA, C.A. SOUZA, E.R.; FELINTO, M.C.F.C; MALTA, O.L.; BRITO, H.F. Preparation and photoluminescence properties of functionalized silica materials incorporating europium complexes. **Opt. Mater.**, v. 33, p.1548-1552, 2011.
25. LOURENÇO, A.V.S. **Partículas de sílica funcionalizadas contendo complexos de TR^{3+} para aplicação como marcadores em ensaios biológicos**. 2010. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
26. STÖBER, W.; FIN, A. Controlled growth of monodispersesilica spheres in the micron size ranger. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 26, p. 62-69, 1968.
27. BUCKLEY, A.M.; GREENBLATT, M. The sol-gel preparation of silica gels. **J. Chem. Educ.**, v. 71, p. 599-602, 1994.
28. NASSAR, E.J.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S.J.L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Quim. Nova**, v. 25, n. 1, p. 27-31, 2002.
29. THANH, N.T.K.; GREEN L.A.W. Functionalisation of nanoparticles for biomedical applications. **Nano Today**, v. 5, p. 213-230, 2010.
30. DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; GIOVANNA, M. **Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras. Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: ediPUCRS, 2007.
31. BURTON, A.W.; ONG, K.; REA, T.; CHAN, I.Y. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. **Microp. Mesop. Mat.**, v. 117, p. 75-90, 2009.
32. MEDEIROS, A.M.L.; SILVA, E.B.; FLORES, W.H.; SASAKI, J.M. Obtenção de Cr_2O_3 nanoparticulado através do método sol-gel proteico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17º, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais eletrônicos...** Foz do Iguaçu: 17º CBECIMat, 2006. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17Cbecimat-309-010.pdf>> Acesso em: 11 out. 2012.
33. MAZALL, I.O. **EXAFS como técnica de caracterização estrutural de materiais: fundamentos teóricos e aplicações**. 1998. Monografia – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

-
34. TAYLOR, I.; HOWARD, A.G. Measurement of primary amine groups on surface-modified and their role in metal binding. ***Anal. Chim. Acta***, v. 271, p. 77-82, 1993.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A busca por materiais *smarts* tem conduzido a pesquisa científica à nanociência, tendo como principal objetivo conhecer, entender e modificar estes materiais em nanoescala para direcionar suas aplicações, os seus alvos. Para tanto o conhecimento de suas propriedades tanto na escala macro quanto nano são de grande importância. O que vem se notando durante estes anos de experiência na área de pesquisa de materiais é que estas propriedades são na maioria das vezes afetadas pelos métodos de obtenção destes materiais, como propriedades que são susceptíveis a mudanças devido a rota de síntese com evidência da morfologia, da cristalinidade, das propriedades físicas etc. Levando-se em consideração estas variações nas propriedades, neste trabalho sintetizou-se os marcadores luminescentes $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ por três métodos de síntese diferentes e os resultados obtidos são apresentados a seguir.

Dividiu-se este capítulo em três partes: a síntese (rotas de sínteses sol-gel proteico, Pechini e coprecipitação) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ e suas caracterizações, estudo das propriedades luminescentes dos materiais e obtenção das partículas funcionalizadas para marcação biológica. A síntese pelo método de coprecipitação já era de conhecimento do grupo devido a trabalhos anteriores, portanto, optou-se pela realização desta síntese em primeiro lugar. A partir da caracterização das partículas, obtidas por este método, foi possível determinar a melhor dopagem a ser utilizada nas demais sínteses para se fazer um estudo comparativo.

As sínteses pelos métodos sol-gel proteico e Pechini foram tentativas de se obter partículas mais esféricas uma vez que, pelo método de coprecipitação, as partículas apresentam-se em forma de aglomerados. Todas as sínteses foram caracterizadas e, por fim, escolheu-se o melhor método para dar continuidade aos estudos de luminescência e funcionalização.

Para melhor distribuição dos dados neste capítulo, a síntese escolhida para a continuação dos estudos (coprecipitação) é apresentada ao final da parte de síntese do material, seguida dos estudos de suas propriedades luminescentes e da funcionalização dos luminóforos que foram escolhidos para atuarem como marcadores biológicos. As partículas funcionalizadas foram também caracterizadas e as propriedades luminescentes destas partículas funcionalizadas foram avaliadas.

5.1 Método por sol-gel proteico

5.1.1 Síntese dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACDP

A síntese pelo método sol-gel proteico foi realizada visando à obtenção de partículas do luminóforo mais esféricas e foi sintetizada com dopagem de 3% de európio. Os luminóforos obtidos por este método apresentaram-se como uma mistura viscosa escura (FIG. 5.1) que não solidificou após aquecimento a 110 °C, portanto, optou-se por fazer um tratamento térmico nas temperaturas de 300, 500, 800 e 1100 °C com tempo de calcinação inicialmente de 1 h para as temperaturas 300 e 500 °C e de 2 h para as temperaturas de 800 e 1100 °C. Os luminóforos após o tratamento térmico apresentaram-se rígidos e de coloração escura para os calcinados a 300 e 500 °C. Já os tratados termicamente a 800 e 1100 °C resultaram em materiais menos rígidos (formação de pó) e mais claros conforme o aumento de temperatura de calcinação (FIG. 5.2).

FIGURA 5.1 – Luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ obtidos pela síntese de sol-gel proteico com adição da água de coco antes da precipitação (ACAP) e depois da precipitação (ACDP).

FIGURA 5.2 – Luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ calcinados nas temperaturas de 300, 500, 800 e 1100 °C, sintetizados pelo método sol-gel proteico com adição da água de coco antes da precipitação (ACAP) e depois da precipitação (ACDP).

5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACDP

Os espectros de absorção na região do infravermelho do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP (adição da água de coco antes da precipitação) são apresentados na FIG. 5.3; e do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACDP (adição da água de coco depois da precipitação) na FIG. 5.4.

Quando se analisa os perfis dos dois conjuntos de espectros de absorção na região do infravermelho dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP (FIG. 5.3) e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACDP (FIG. 5.4) pode-se notar que estes apresentam espectros com perfis muito semelhantes.

A parte orgânica característica da água de coco é observada nos espectros dos materiais como preparados e secos a 110 °C. Com o aumento da temperatura do tratamento térmico observam-se mudanças significativas nos espectros, sugerindo que mudanças de fases estruturais estão ocorrendo nos materiais em decomposição e que serão comprovadas com os resultados obtidos nas análises de difração de raios X.

As bandas largas na região de 3400-2500 cm^{-1} presente nos espectros de infravermelho dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACDP termicamente tratados a temperatura de 300 °C, FIG. 5.3 e 5.4 foram atribuídas ao estiramento O-H da água e hidroxilas ligadas aos diferentes metais [1,2]. Os três picos em 2956, 2929 e 2870 cm^{-1} , observados nos espectros dos luminóforos como preparados (aquecidos a 110 °C), foram atribuídos ao estiramento assimétrico dos grupos CH_3 e CH_2 e ao estiramento simétrico do grupo CH_3 , do material orgânico pertencente a composição da água de coco respectivamente [3].

Para o luminóforo ACDP como preparado, (aquecido a 110 °C) observa-se uma banda de baixa intensidade em 2365 cm^{-1} atribuída ao estiramento N-H que são característicos dos aminoácidos presentes na água de coco [4]. Uma banda de intensidade média em ~1726 cm^{-1} para ACAP e ~1730 cm^{-1} para ACDP, para os materiais como preparados aquecidos a temperatura de 110 °C, foi atribuída ao estiramento C=O [5,6].

O luminóforo ACAP termicamente tratado a temperatura de 800 °C apresenta uma banda de baixa intensidade em ~1629 cm^{-1} atribuída ao estiramento de grupo carbonila característico de amidas secundárias e outros componentes contendo grupos C=O [7].

FIGURA 5.3 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP sintetizados pelo método sol-gel proteico, para diferentes temperaturas de calcinação.

FIGURA 5.4 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACDP sintetizados pelo método sol-gel proteico, para diferentes temperaturas de calcinação.

Os luminóforos como preparados (aquecidos a 110 °C) apresentam uma banda de baixa intensidade em 1457 cm⁻¹ para ACAP e 1452 cm⁻¹ para ACDP atribuídas ao estiramento C-H [8]. Uma banda de intensidade média é observada para os luminóforos aquecidos a 800 °C em ~1413 cm⁻¹ para ACAP e ~1430 cm⁻¹ para ACDP atribuída a deformação CH₂ [9]. Bradley *et al.* [10] estudaram espectros de infravermelho para alcóxidos de alguns metais (alumínio, titânio, zircônio, háfnio, nióbio e tantalio) e tentaram atribuir as bandas de estiramento (C-O)_M e (M-O). As bandas na região de 1100–800 cm⁻¹ são atribuídas a $\nu_{(C-O)_M}$. Bandas de baixa intensidade na região de 1230 cm⁻¹ e em 1155 cm⁻¹ observadas para os espectros dos materiais aquecidos a 110 °C, foram atribuídas a ν_{C-O} [11,12]. Uma banda de alta intensidade foi observada na região de ~1027 cm⁻¹ para os luminóforos que foram aquecidos a 1100 °C e 800 °C e foram atribuídas ao estiramento Sn-O [11]. A banda larga na região de 800-400 cm⁻¹ é característica da sobreposição das bandas em ~603 cm⁻¹ e ~470 cm⁻¹ relacionadas à deformação Sn-O-Sn [13] e ao estiramento Ti-O [14] respectivamente.

5.1.3 Análise termogravimétrica (TG) dos luminóforos SnO₂/TiO₂:3%Eu³⁺ ACAP e SnO₂/TiO₂:3%Eu³⁺ ACDP

Mudanças de temperatura em uma amostra são ocasionadas pelas transições entálpicas (endotérmicas ou exotérmicas) devido a mudanças de fase, fusão, inversões de estruturas cristalinas, sublimação, vaporização, reações de desidratação, reações de dissociação ou decomposição, oxidação, reações de redução e outras reações químicas. Geralmente, transições de fase, desidratações, reduções e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalização, oxidação e outras reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos [15].

Para obterem-se informações sobre o comportamento térmico dos materiais sintetizados estudou-se a decomposição térmica dos mesmos. As condições das análises de decomposição foram obtidas nas mesmas condições

para todas as amostras e estão descritas no item 4.3.2. Na FIG. 5.5 são apresentadas as curvas de TG e DTG dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP (adição da água de coco antes da precipitação) e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACDP (adição da água de coco depois da precipitação), sintetizados pelo método sol-gel proteico e obtidas a partir das amostras líquidas.

Os luminóforos apresentam perfis semelhantes com quatro eventos de perda de massa. O primeiro evento, referente à desidratação das amostras, apresenta duas etapas de perda de massa para o luminóforo ACAP, e apenas uma etapa para o luminóforo ACDP. Os demais eventos de perda de massa são semelhantes para ambos os luminóforos sendo atribuídos à perda de água de cristalização (até $\sim 400^\circ\text{C}$), desidroxilação da matriz e decomposição dos constituintes orgânicos (até $\sim 740^\circ\text{C}$) e degradação oxidativa com formação do óxido (acima de $\sim 740^\circ\text{C}$). Estes resultados estão em concordância com os dados de Andrade *et al.* [16,17].

FIGURA 5.5 – Curvas de TG e DTG dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ACAP e ACDP, sintetizados pelo método sol-gel proteico.

Na TAB. 5.1 são apresentados os intervalos de temperatura e as respectivas perdas de massa para os luminóforos ACAP e ACDP. Observa-se que além do primeiro evento apresentar duas etapas de desidratação para o luminóforo ACAP, este ainda apresenta pequeno aumento de perda de massa quando comparado ao luminóforo ACDP, nos quatro eventos de perda, sugerindo que a mudança na síntese afetou a distribuição das moléculas de água e hidroxilas na estrutura da matriz. Além disso, no material $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP as temperaturas finais nos intervalos que representam os eventos são maiores, o que leva a uma maior estabilidade térmica do material.

TABELA 5.1 – Eventos de perda de massa relacionados aos intervalos de temperaturas dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ACAP e ACDP, sintetizados pelo método sol-gel proteico.

Evento	ACAP		ACDP	
	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
1°	84 – 152	21,1	85 – 233	41,6
	144 – 262	32,0		
2°	234 – 392	12,5	232 – 349	12,2
3°	500 – 731	6,9	478 – 674	5,8
4°	875 – 1126	5,9	870 – 1039	5,4

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACDP

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter visual, pois o que é observado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao

contrário da radiação de luz, a qual se está habitualmente acostumado a obter [18].

Pela análise de microscopia eletrônica de varredura pode-se avaliar de forma qualitativa a morfologia dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACDP. As micrografias dos luminóforos, sintetizados via método sol-gel proteico, são apresentadas na FIG. 5.6, nos aumentos de 2500x e 1000x, para as diferentes temperaturas de calcinação (300, 500, 800 e 1100 °C) e as duas variáveis de síntese (ACAP e ACDP).

Observa-se, pela FIG. 5.6, morfologia diferente nas temperaturas de calcinação, porém, quando comparadas as diferentes sínteses (ACAP e ACDP) na mesma temperatura a variação na morfologia não é significativa. Os luminóforos apresentam-se em forma de aglomerados com superfícies homogêneas adquirindo aspecto mais cristalino à medida que a temperatura de calcinação aumenta. Também se observou a formas aciculares com diâmetro nanométrico para as amostras dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACDP tratadas termicamente a 800 e 1100 °C, além dos aglomerados de nanopartículas.

FIGURA 5.6 – Micrografias dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ (a) ACAP (b) ACDP nas temperatura de 300 °C, 500 °C, 800 °C e 1100 °C.

5.1.5 Difração de raios X (DRX) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACDP

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada como ferramenta na caracterização dos materiais $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ preparados pelo método sol-gel proteico. O objetivo principal foi investigar a formação das fases e a presença de impurezas nos materiais luminescentes, através da comparação dos picos de reflexão registrados com aqueles dos padrões da literatura (ICDD – JCPDS) [19]. Ademais, a fórmula de Scherrer foi utilizada para estimar o tamanho médio do cristalito de alguns materiais. Os difratogramas de raios X foram registrados utilizando-se radiação CuK_α (1,5406 Å) com 2θ entre 10 e 80 °, à temperatura ambiente (298 K).

Nas FIG. 5.7 e 5.8 são apresentados os difratogramas dos luminóforos sintetizados pelo método sol-gel proteico via ACAP e ACDP, respectivamente. Observa-se que não há diferenças significativas entre os difratogramas ACAP e ACDP, ambos apresentam picos finos sugerindo estrutura cristalina. Observam-se mudanças estruturais com a variação da temperatura de calcinação, apresentando três fases estruturais distintas: uma fase inicial para a temperatura de 300 °C, fase intermediária para as temperaturas de 500 e 800 °C e uma fase final para 1100 °C na qual é possível observar a presença majoritária da fase cassiterita (SnO_2) do luminóforo e o aparecimento da fase cristalina $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (2θ : 29; 49 e 58). Observa-se também o desaparecimento dos picos em 2θ : 28; 40; 50 e 73,8 (representados por * na figura); presentes para as outras temperaturas de calcinação. A fase final (em 1100 °C) corrobora com os dados da análise termogravimétrica que apresentou formação do óxido em ~1000 °C.

O estudo do tempo de calcinação foi realizado visando à obtenção da mesma estrutura obtida a 1100 °C em uma menor temperatura de calcinação. Pode-se observar que a 300 °C mesmo por 4 horas de calcinação, não existem mudanças estruturais. A 500 °C por 4 horas observa-se picos mais intensos quando comparados a calcinação por apenas 1 hora e semelhante ao luminóforo a 800 °C. Na calcinação a 800 °C por 4h observa-se apenas mudança na intensidade dos picos.

FIGURA 5.7 – Difratoigramas de raios X do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP com tratamento térmico e variação de tempo de calcinação.

FIGURA 5.8 – Difratoigramas de raios X do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACDP com tratamento térmico e variação de tempo de calcinação.

Os luminóforos em todas as temperaturas de calcinação apresentaram tamanhos de cristalitos nanométricos, que podem ser comprovados pelos cálculos dos cristalitos obtidos através da equação de Scherrer e que estão apresentados na TAB. 5.2. Quanto ao tempo de calcinação, observa-se um aumento no tamanho do cristalito para os dois materiais quando calcinados a 300°C por quatro horas, e nos demais casos de tratamento térmico, os dados concordam com uma redução de tamanho do cristalito. Vale ressaltar que o tamanho médio do cristalito (D) foi calculado levando-se em consideração o plano cristalográfico (110) e como os tamanhos dos cristalitos obtidos foram menores do que 200 nm os dados foram corrigidos tomando-se como padrão o difratograma do KCl, para o plano (110), como citado no capítulo 4 seção 4.3.4.

TABELA 5.2 – Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para os luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ ACAP e ACDP nas diferentes temperaturas e tempos de calcinação, sintetizados pelo método sol-gel proteico.

Temperatura (°C) / tempo (h)	Tamanho do Cristalito (nm)	
	ACAP	ACDP
300 / 1	26	30
300 / 4	42	40
500 / 1	55	53
500 / 4	41	35
800 / 2	46	60
800 / 4	48	49
1100 / 2	69	62

5.2 Método Pechini

5.2.1 Síntese do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$

A grande vantagem de se utilizar o método de Pechini é permitir a distribuição atômica dos cátions por toda a estrutura do polímero garantindo uma grande homogeneidade do material obtido. A viscosidade associada à resina contribui para evitar a segregação de componentes. Na obtenção do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ por este método, utilizou-se dopagem de 3% molar de európio que teve como objetivo comparar o método com os demais métodos estudados neste trabalho. O aquecimento em banho-maria formou uma resina polimérica com coloração marrom que após calcinação a 300 °C por 2h e maceração resultou em pó de granulometria fina e coloração escura. A porção calcinada a 750° por 4h resultou em pó de granulometria fina e coloração branca. Após os dados de análise térmica observou-se a necessidade de mais uma calcinação a 900 °C e esta apresentou aparência semelhante à calcinação a 750°C. A FIG 5.9 apresenta a foto dos óxidos mistos após calcinação a 300 °C e a 750 °C.

FIGURA 5.9 – Foto do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ sintetizado pelo método Pechini e calcinado a 300 e 750 °C.

5.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR) do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos luminóforos sintetizados pelo método Pechini e calcinados a 300, 750 e 900 °C são apresentados na FIG. 5.10. Observa-se uma banda larga entre 3500 e 2500 cm^{-1} para o luminóforo calcinado a temperatura de 300 °C, atribuída ao estiramento O-H da água e das hidroxilas ligadas aos diferentes metais. Nesta mesma temperatura observa-se também uma banda de intensidade média em $\sim 1602 \text{ cm}^{-1}$ atribuída ao estiramento simétrico (COO^-) [20] e bandas de baixa intensidade no intervalo de 1300-1000 cm^{-1} atribuídas ao estiramento C-O [21]. Na região de 598 cm^{-1} e 477 cm^{-1} aparecem picos largos sobrepostos, relacionados à deformação Sn-O-Sn [13] e ao estiramento Ti-O respectivamente [14]. Os luminóforos termicamente tratados a 750 e 900 °C não apresentaram as bandas relacionadas à fase orgânica, apenas aquelas atribuídas aos estiramentos Ti-O e relacionados à deformação Sn-O-Sn em 474 e 603 cm^{-1} respectivamente.

FIGURA 5.10 – Espectros de absorção na região do infravermelho do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizado pelo método Pechini e calcinado a 300, 750 e 900 °C.

5.2.3 Análise termogravimétrica (TG) do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$

Na FIG. 5.11 são apresentadas as curvas TG e DTG do luminóforo sintetizado pelo método Pechini e calcinado em 300 °C e 750 °C.

O luminóforo a 300 °C apresenta cinco eventos de perda de massa: o primeiro evento atribuído à desidratação; o segundo evento correspondendo à perda de água de cristalização e a decomposição do resíduo orgânico em consequência da quebra das unidades C-H, provenientes das ligações entre polímeros (ligações cruzadas), o terceiro evento foi atribuído à desidroxilação [22-25] e também à decomposição das cadeias de citratos com ligações C-C juntamente com o quarto evento, pois segundo dados da literatura isso ocorre entre 470 °C a 740 °C [16]. O quinto evento foi atribuído à degradação oxidativa do polímero e à mineralização do material com a formação dos óxidos [16].

FIGURA 5.11 – Curvas TG e DTG do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizado pelo método Pechini e calcinado a 300 e 750 °C.

O luminóforo a 750 °C apresenta perdas de massa insignificantes como demonstradas na TAB. 5.3. É possível observar, na FIG. 5.11, apenas o evento atribuído à desidratação, sugerindo que o luminóforo mesmo depois de calcinado a 750 °C adsorve água do meio. Os eventos referentes à decomposição dos constituintes orgânicos quase não são observados, pois segundo dados da literatura, calcinação a 600 °C elimina todo material orgânico e combina quimicamente os óxidos [26].

TABELA 5.3 – Eventos de perda de massa relacionados aos intervalos de temperaturas do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2\cdot 3\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizado pelo método Pechini e calcinado a 300 e 750 °C.

Evento	300 °C		750 °C	
	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
1°	29 – 195	4,68	39 – 152	0,19
			150 – 292	0,03
2°	194 – 448	7,11	292 – 437	0,01
3°	448 – 619	10,36	435 – 521	0,01
4°	618 – 792	11,64	518 – 641	0,02
			623 – 822	0,07
5°	791 – 881	5,09	822 – 1058	0,20

Observa-se na curva TG para o luminóforo a 300 °C (FIG. 5.11) que este apresenta estabilidade térmica em aproximadamente 900 °C, devido a isto, optou-se por mais uma calcinação nesta temperatura.

5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$

Na FIG. 5.12 são apresentadas as fotos de MEV do luminóforo sintetizado via método Pechini com tratamento térmico em 300, 750 e 900 °C nos aumentos de 125x e 1000x para 300 e 750 °C e 120x e 1500x para 900 °C. Nos aumentos de 125x e 120x observa-se formação de aglomerados que se distribuem de forma heterogênea para todas as temperaturas de calcinação estudadas. Já no aumento de 1000x e 1500x pode-se notar que os aglomerados de nanopartículas apresentam porosidade e superfície homogênea e que o luminóforo a 750 °C apresenta maior deposição de partículas na superfície destes aglomerados do que a 300 e 900 °C.

FIGURA 5.12 – Micrografias do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizados pelo método Pechini e calcinados a 300, 750 e 900 °C com ampliação de 125x, 120x, 1000x e 1500x.

5.2.5 Difração de raios X (DRX) do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$

A FIG. 5.13 apresenta os difratogramas de raios X para o luminóforo sintetizado pelo método Pechini e calcinado em 300, 750 e 900 °C.

FIGURA 5.13 – Difratogramas de raios X do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ sintetizado pelo método Pechini e calcinado a 300, 750 e 900 °C.

Observa-se que para todas as temperaturas os luminóforos encontram-se na fase cassiterita e os tamanhos de cristalitos são nanométrico, o que pode ser comprovado pelos cálculos dos cristalitos obtidos através da equação de Scherrer com correção feita pelo padrão NaCl no plano (110) e que estão apresentados na TAB. 5.4. Observa-se também que, com o aumento da temperatura de calcinação, ocorre um aumento da cristalinidade do luminóforo e um aumento no tamanho da partícula para o luminóforo termicamente tratado a 750°C. Este aumento no diâmetro do cristalito pode ser atribuído a rearranjos estruturais com o processo térmico depois da partícula fundir.

TABELA 5.4 – Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizados pelo método Pechini e calcinado a 300, 750 e 900 °C.

Temperatura (°C)	Tamanho do Cristalito (nm)
300	2,3
750	24
900	11

5.3 Método por coprecipitação

5.3.1 Síntese dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$

A síntese pelo método de coprecipitação foi efetiva. Após obtenção e secagem a 110 °C, os luminóforos mostraram aparência vítrea, com boa transparência e cor amarelada, exceção feita ao luminóforo dopado com neodímio 3% que apresentou tonalidade lilás. Já as amostras trituradas apresentaram-se em forma de pó de cor branca e sem transparência (FIG. 5.14).

O luminóforo de európio também foi obtido nas dopagens 4%, 5% e 10%, para os estudos de luminescência, e apresentaram aparência semelhante aos da FIG. 5.14A. Por possuírem uma concentração maior de Eu^{3+} , foi possível observar a luminescência de modo qualitativo quando expostos a radiação ultravioleta em uma lâmpada com comprimento de onda igual a 364 nm (FIG. 5.15).

FIGURA 5.14 – Fotos dos luminóforos, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ obtidos pelo método de coprecipitação, dopados com európio (A), térbio (B) e neodímio (C), com concentrações de 0,5; 1 e 3% em TR, antes e depois de serem pulverizados.

FIGURA 5.15 – Fotos dos luminóforos, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\%\text{Eu}^{3+} = 4; 5$ e 10 respectivamente) não exposto (A) e exposto (B) a radiação ultravioleta 364 nm.

5.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$

Neste item serão apresentados os espectros de infravermelho para os luminóforos dopados com európio, térbio e neodímio.

A FIG.5.16 apresenta os espectros de infravermelho para os luminóforos dopados com európio em diferentes porcentagens. Os espectros estão apresentados em um mesmo gráfico para melhor comparação dos mesmos.

FIGURA 5.16 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\%\text{Eu}^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5$ e 10), sintetizados pelo método de coprecipitação.

Observa-se banda larga na região de $3600\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento O-H da água e hidroxilas ligadas aos diferentes metais. A banda de intensidade média em $\sim 1633\text{ cm}^{-1}$ foi atribuída à deformação angular H-O-H [13], e estiramento do grupo hidroxila [27]. A banda de intensidade média em $\sim 1446\text{ cm}^{-1}$ foi atribuída ao modo deformação de íons amônio, não eliminados totalmente na evaporação [27]. No intervalo de $1238\text{--}1059\text{ cm}^{-1}$ as bandas convoluídas de baixa intensidade foram atribuídas ao estiramento Sn-O [13]. Na região de 668 cm^{-1} e 489 cm^{-1} aparecem picos largos sobrepostos, relacionados à deformação Sn-O-Sn [13] e ao estiramento Ti-O [14] respectivamente. Observa-se também que, a banda atribuída ao estiramento Sn-O-Sn desloca-se para regiões de menor energia, devido à substituição dos íons Sn^{4+} por Eu^{3+} .

A FIG. 5.17 apresenta os espectros de infravermelho dos luminóforos dopados com térbio. Os perfis das bandas observadas são semelhantes às

apresentadas pelo luminóforo dopado com európio diferenciando apenas na banda em $\sim 2350\text{ cm}^{-1}$ referente à adsorção de dióxido de carbono, pois segundo Parkyns *et al.* [28], alguns sistemas óxidos como: titânia, óxido de manganês, óxido de berílio, dentre outros, apresentam adsorção de CO_2 nesta região espectral.

FIGURA 5.17 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ ($\%\text{Tb}^{3+} = 0,5; 1$ e 3), sintetizados pelo método de coprecipitação.

Na FIG. 5.18 são apresentados os espectros de infravermelho para os luminóforos dopados com neodímio. Observam-se os mesmos picos já apresentados para dopagem com európio e térbio demonstrando que a mudança do íon ou a variação da dopagem, não influenciaram nos perfis espectrais.

FIGURA 5.18 – Espectros de absorção na região do infravermelho dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ ($\%\text{Nd}^{3+} = 0,5; 1$ e 3), sintetizados pelo método de coprecipitação.

5.3.3 Análise termogravimétrica (TG) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$

Nas FIG. 5.19 a 5.21 são apresentadas as curvas termogravimétricas (TG) bem como suas derivadas (DTG), para os luminóforos dopados com európio (FIG. 5.19), térbio (FIG. 5.20) e neodímio (FIG. 5.21), em diferentes porcentagens de dopante.

Observam-se, para todas as dopagens, boa estabilidade térmica dos luminóforos com dois eventos de perda de massa, os quais foram atribuídos à desidratação e à perda de água de cristalização, respectivamente [14]. Um terceiro evento de perda de massa também foi observado para todos os luminóforos, com exceção do luminóforo dopado com 0,5% de európio, este evento foi atribuído a desidroxilação da matriz [29,30].

FIGURA 5.19 – Curvas de TG e DTG dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\%\text{Eu}^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5$ e 10), sintetizados pelo método de coprecipitação.

FIGURA 5.20 – Curvas de TG e DTG dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ ($\%\text{Tb}^{3+} = 0,5; 1$ e 3), sintetizados pelo método de coprecipitação.

FIGURA 5.21 – Curvas de TG e DTG dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ ($\%\text{Nd}^{3+} = 0,5; 1 \text{ e } 3$), sintetizados pelo método de coprecipitação.

Na TAB. 5.5 são apresentados os intervalos de temperatura e as respectivas perdas de massa para o luminóforo dopado com európio. Observa-se que no primeiro evento, referente à desidratação, a porcentagem de perda de massa para as dopagens 0,5; 1 e 3% são maiores que para as dopagens de 4, 5 e 10%, com a maior desidratação ocorrendo no luminóforo dopado com 3% de európio. No segundo evento, referente à água de cristalização, a perda de massa é praticamente constante, sendo que o luminóforo dopado com 3% de európio apresenta a menor perda de massa, provavelmente devido ao fato de ter perdido a maior parte da massa de água na desidratação. O terceiro evento, referente à desidroxilação da matriz, a perda de massa foi imperceptível para a dopagem de 0,5% de európio, porém, para as outras dopagens observa-se uma diminuição da perda de massa com o aumento da dopagem da matriz.

TABELA 5.5 – Eventos de perda de massa relacionados aos intervalos de temperaturas e dopagem do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$, sintetizados pelo método de coprecipitação.

	1º Evento		2º Evento		3º Evento	
Dopagem	Intervalo de Temperatura / Perda de massa		Intervalo de Temperatura / Perda de massa		Intervalo de Temperatura / Perda de massa	
(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)
0,5	30 – 169	10,4	165 – 418	5,5	–	–
1	29 – 176	10,1	176 – 420	4,7	420 – 573	1,2
3	33 – 192	10,8	182 – 396	4,1	427 – 566	1,1
4	32 – 152	8,3	154 – 434	4,8	434 – 566	0,8
5	35 – 159	8,8	161 – 438	4,8	437 – 567	0,8
10	33 – 165	8,9	163 – 467	4,9	448 – 545	0,5

Na TAB. 5.6 são apresentados os intervalos de temperatura e as respectivas perdas de massa para aos luminóforos dopados com térbio e neodímio. Observa-se que para ambas as terras raras, a desidratação, caracterizada pelo primeiro evento, aumenta com o aumento da dopagem, logo o segundo evento referente à água de cristalização diminui com o aumento das dopagens de térbio e de neodímio. A desidroxilação, representada pelo terceiro evento, mostra-se relativamente constante com o aumento de dopagem de térbio e neodímio.

Ao compararem-se as três terras raras nas mesmas dopagens, observamos que a mudança do íon dopante não altera significativamente os eventos de perda de massa.

TABELA 5.6 – Eventos de perda de massa relacionados aos intervalos de temperaturas e dopagens dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$, sintetizados pelo método de coprecipitação.

TR	Dopagem	1º Evento		2º Evento		3º Evento	
		Intervalo de Temperatura / Perda de massa		Intervalo de Temperatura / Perda de massa		Intervalo de Temperatura / Perda de massa	
		(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)
Tb	0,5	29 – 155	9,3	155 – 417	5,2	417 – 566	1,1
	1	31 – 176	9,9	176 – 420	4,9	420 – 551	0,8
	3	30 – 186	10,6	178 – 420	4,5	412 – 540	1,1
Nd	0,5	31 – 169	9,8	167 – 349	4,8	349 – 454	1,2
	1	30 – 194	10,0	160 – 415	4,8	427 – 560	0,9
	3	29 – 189	10,4	170 – 409	4,4	411 – 553	1,2

5.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$

Na FIG. 5.22 são apresentadas as imagens de MEV dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ dopados com diferentes concentrações de Eu^{3+} ($\%\text{Eu}^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5$ e 10) com aumento de 2000 vezes. Observam-se aglomerados de superfície homogênea, com distribuição de tamanho de grão heterogêneo e em sua maioria e com tamanhos maiores que $10\ \mu\text{m}$, para todas as dopagens.

As imagens de MEV apresentadas nas FIG.5.23 e 5.24 são dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$, respectivamente, nas dopagens de 0,5%, 1% e 3% e aumento de 2000 vezes. Assim como no luminóforo dopado com európio, estes luminóforos também se apresentam na forma de aglomerados de superfície homogênea e distribuição granulométrica heterogênea. É possível observar que a variação da dopagem não influencia no aspecto dos aglomerados, bem como o tipo de íon terra rara dopante. Também não foi observado segregação de fases.

FIGURA 5.22 – Micrografias do $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (% Eu^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5 e 10) com aumento de 2000x, sintetizados pelo método de coprecipitação.

FIGURA 5.23 – Micrografias do $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ (% Tb^{3+} = 0,5; 1 e 3) com aumento de 2000x, sintetizados pelo método de coprecipitação.

FIGURA 5.24 – Micrografias do $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ (% Nd^{3+} = 0,5; 1 e 3) com aumento de 2000x, sintetizados pelo método de coprecipitação.

5.3.5 Difração de raios X (DRX) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$

Na FIG. 5.25 é apresentado o difratograma do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, bem como os padrões característicos deste luminóforo, a fim de uma melhor comparação, visto que todos os difratogramas apresentam perfis semelhantes. Observa-se que a fase cassiterita do SnO_2 é predominante, sendo assim, apenas este padrão será apresentado nos demais difratogramas.

FIGURA 5.25 – Difratograma de raios X do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ sintetizado pelo método de coprecipitação e padrões SnO_2 (cassiterita), TiO_2 (anatase), $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e Eu_2O_3 .

Os difratogramas de raios X dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ dopados com Eu^{3+} (FIG. 5.26), Tb^{3+} (FIG. 5.27) e Nd^{3+} (FIG. 5.28), mostram picos largos atribuídos a fase cassiterita do SnO_2 [31] de acordo com os dados de padrões ICDD (SnO_2 – 002-1340) e sem nenhuma indicação de subprodutos como TR_2O_3 ou $\text{TR}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (FIG. 5.25), o que é indicativo da substituição de um dos cátions da estrutura cristalina pela terra rara.

Também pode-se observar a partir dos difratogramas das FIG. 5.26 a 5.28 que a variação da terra rara e da porcentagem de dopagem das mesmas, não apresentam mudanças significativas nos difratogramas, ou seja, a estrutura cristalográfica do luminóforo não se altera. Na TAB. 5.7 são mostradas as linhas de difração em 2θ da cassiterita, obtidas nesse trabalho.

FIGURA 5.26 – Difratogramas de raios X dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ dopados com diferentes concentrações de Eu^{3+} ($\%\text{Eu}^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5$ e 10), sintetizados pelo método de coprecipitação.

O tamanho médio dos cristalitos dos luminóforos foi calculado usando-se o plano de difração (110), pico em $2\theta = 27$ e a equação de Scherrer. Os dados foram corrigidos utilizando-se um padrão de NaCl e os resultados estão apresentados na TAB. 5.8. Embora as partículas sejam cristalinas, como observado nos difratogramas, elas apresentam tamanhos de cristalitos nanométricos (TAB. 5.8).

FIGURA 5.27 – Difractogramas de raios X dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ dopados com diferentes concentrações de Tb^{3+} ($\%\text{Tb}^{3+} = 0,5; 1$ e 3), sintetizados pelo método de coprecipitação.

FIGURA 5.28 – Difractogramas de raios X dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ dopados com diferentes concentrações de Nd^{3+} ($\%\text{Nd}^{3+} = 0,5; 1$ e 3), sintetizados pelo método de coprecipitação.

TABELA 5.7 – Dados resumidos da análise dos difratogramas dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$.

2 θ (graus)	Plano	Fase
27	(110)	Cassiterita
34	(101)	Cassiterita
38	(200)	Cassiterita
52	(211)	Cassiterita
65	(112)	Cassiterita

TABELA 5.8 – Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para os luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$, nas diferentes dopagens, sintetizados pelo método de coprecipitação.

Dopagem (%)	Tamanho do Cristalito (nm)		
	Európio	Térbio	Neodímio
0,5	2,3	1,9	1,9
1	1,9	2,0	1,9
3	2,0	1,9	2,1
4	2,2	-	-
5	2,1	-	-
10	1,9	-	-

De uma maneira geral a partir da análise dos dados cristalográficos observou-se dois fatos interessantes: as partículas muito provavelmente são revestidas por SnO_2 e não se tem formação de outra fase, além disso, o tamanho do cristalito não é alterado quando se varia a concentração do dopante ou mesmo o próprio dopante.

5.3.6 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$

A espectroscopia de absorção de raios X ou Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X – XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) baseia-se no efeito fotoelétrico por raios X, onde um elemento após absorver um fóton de energia, na região dos raios X, libera um elétron de um orbital interno (ex: orbital 1s) (Figura 5.29). Um espectro típico XAFS apresenta uma borda de absorção e oscilações que podem ocorrer na região de energia até 2 keV acima da borda [32].

FIGURA 5.29 – Esquema ilustrativo da perda de um elétron interno pela absorção de raios X [32].

A região da borda é chamada de Estrutura de alta resolução da borda de absorção - XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Nessa região espectral, o fotoelétron é ejetado com baixa energia cinética, sendo mais sensível a detalhes da estrutura eletrônica do átomo e fornece informações importantes sobre o estado de oxidação do elemento [32,33]. A técnica de XANES é, portanto, uma sonda espectroscópica importante para o estudo de elementos com diferentes estados de oxidação.

A região do espectro que contém as oscilações é chamada de Estrutura fina de absorção de raios X estendida - EXAFS (*Extended X-ray*

Absorption Fine Structure). Nessa região, o elétron sai do átomo absorvedor com alta energia cinética. Esse elétron pode então ser tratado como uma onda que pode atingir um átomo vizinho e depois ser espalhada para todas as direções [32,33]. Quando a onda retroespalhada retorna ao átomo absorvedor com uma diferença de fase, gera uma interferência que pode ser construtiva ou destrutiva (FIG. 5.30), produzindo as oscilações observadas no espectro. Essas oscilações carregam informações a respeito da ordem local ao redor do átomo absorvedor, como por exemplo, a distância entre esse átomo e seus vizinhos mais próximos. A interpretação do sinal depende de uma série de tratamentos matemáticos envolvendo o vetor de onda do fotoelétron e transformadas de Fourier [32,33].

FIGURA 5.30 – Esquema da interferência de ondas no átomo central: a) construtiva e b) destrutiva [32].

Com o intuito de se estudar os estados de oxidação e a vizinhança dos íons dopantes (TR^{3+}), os espectros de absorção de raios X dos materiais $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$, foram registrados na linha XAFS2 do LNLS [34] em Campinas-SP, Brasil. Para tal, utilizou-se o modo de fluorescência monitorando tanto a absorção das terras raras como do estanho. O titânio não foi possível monitorar, pois as energias de borda eram muito baixas, aquém do limite de energia da linha XAFS 2 do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, V 4 keV – 17 keV.

Os espectros de todos os íons terras raras dopantes exibem a banda referente ao estado trivalente (TR^{3+}) nas seguintes energias (eV): Nd^{3+} (LIII: 6208), Eu^{3+} (LIII: 6977), e Tb^{3+} (LIII: 7525).

A FIG. 5.31 mostra os espectros de absorção na região XANES da borda L_{III} do Eu dos luminóforos dopado com európio em 0,5%, 3%, 5% e 10% preparados pelo método de coprecipitação. Eles foram registrados para se obter dados sobre o estado de oxidação do európio. Os espectros exibem uma única banda de absorção centrada em torno de 6983 eV, atribuídas ao estado final $2p4f^65d^*$ (Eu^{3+}), (FIG. 5.31). Ressalta-se que $2p$ denota um buraco na camada 2p e $5d^*$ denota um elétron excitado na banda 5d [35,36]. Os dados espectrais indicam que o estado de oxidação do európio é o trivalente.

FIGURA 5.31 – Espectros de absorção de raios X na região XANES monitorando a borda L_{III} do Eu, do sistema $SnO_2/TiO_2:Eu^{3+}$ sintetizado pelo método de coprecipitação.

Nas FIG. 5.32 e 5.33 apresentam-se os espectros de absorção na região XANES da borda L_{III} do Tb e do Nd respectivamente, para os luminóforos dopados com 3% dos respectivos lantanídeos. Os espectros foram comparados aos padrões de cada terra rara e foi possível observar a existência de apenas uma banda referente ao estado de oxidação 3+ para os íons TR, em todos os luminóforos estudados, inclusive para o luminóforo dopado com térbio que no padrão Tb_4O_7 observa-se os estados de oxidação 3+ e 4+ [35-37], sugerindo que a matriz hospedeira SnO_2/TiO_2 , não contribui para a oxidação dos íon térbio trivalente para seu estado tetravalente.

Na FIG. 5.34 apresenta-se os espectros de absorção dos padrões de estanho 2+ e IV e da matriz $SnO_2/TiO_2:TR^{3+}$, onde foram usados como padrões o óxido de estanho e o dióxido de estanho. Embora os espectros não estejam muito bem definidos devido a grande quantidade de ruídos eles mostram que o Sn permanece no estado de oxidação IV.

FIGURA 5.32 – Espectros de absorção de raios X na região XANES monitorando a borda L_{III} do Tb, do sistema $SnO_2/TiO_2:Tb^{3+}$ sintetizado pelo método de coprecipitação.

FIGURA 5.33 – Espectros de absorção de raios X na região XANES monitorando a borda L_{III} do Nd, do sistema SnO₂/TiO₂:Nd³⁺ sintetizado pelo método de coprecipitação.

FIGURA 5.34 – Espectros de absorção de raios X na região XANES monitorando a borda L_{III} do Sn, da matriz SnO₂/TiO₂ sintetizada pelo método de coprecipitação.

5.4 Espectroscopia de luminescência

Os estudos de luminescência das matrizes sintetizadas pelo método de coprecipitação, estão separados de acordo com o íon terra rara (európio, térbio e neodímio). Os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} foram escolhidos por possuírem uma luminescência característica com emissão no vermelho e verde, respectivamente, e são muito utilizados como marcadores biológicos, principalmente usando as técnicas de luminescência resolvida no tempo (FIA). Já o neodímio possui excitação no infravermelho próximo (NIR), região que os materiais biológicos não são excitados. Além disto, possui intensidade de emissão luminescente em torno de 1060 nm não sendo necessário o uso de técnicas de resolução no tempo para detectar a luminescência, uma vez que, a intensidade pode ser registrada para concentrações muito baixas de Nd^{3+} . A matriz também não apresenta emissão luminescente no NIR e assim não interfere na análise.

5.4.1 Luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$

Os compostos contendo o íon Eu^{3+} (configuração $[\text{Xe}]4f^6$) têm sido extensivamente estudados por apresentarem alta luminescência monocromática de cor vermelha. Além disso, a partir de seus espectros de emissão pode-se obter informações sobre o desdobramento do campo ligante, processos de transferência de energia e eficiência quântica do estado emissor [38].

Os espectros exibidos pelos compostos de Eu^{3+} apresentam, principalmente, bandas oriundas das transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6). As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ apresentam intensidade muito baixa e dificilmente são observadas nos espectros dos compostos, principalmente, em compostos de coordenação. O principal nível emissor $^5\text{D}_0$ é não degenerado e não se desdobra em qualquer simetria em torno do íon metálico [39], ao contrário, por exemplo, do estado emissor do Tb^{3+} ($^5\text{D}_4$) que tem uma degenerescência igual a nove. Portanto, o número máximo de bandas resultantes de uma transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ é dado pela regra de $(2J+1)-$

componentes. O número de bandas associado a cada transição depende da simetria pontual ao redor do íon TR^{3+} e pode ser facilmente determinada usando a teoria de grupos [40].

Quando um espectro apresenta número de picos maior do que da regra $(2J+1)$ –componentes, evidencia ou a presença de mais de um sítio de simetria para o íon metálico ou que o composto está impuro, por exemplo, em sistemas dinucleares sem centro de inversão, ou mistura de isômeros, ou ainda o aparecimento de transições vibrônicas devido à interação dos níveis eletrônicos e estados de densidade fônons. Este último fenômeno resulta na presença de “bandas satélites” e é observado principalmente nas transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, considerando que o nível ${}^7\text{F}_2$ encontra-se na região espectral correspondente as frequências de estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{N}=\text{O})$ presentes nos ligantes orgânicos [38].

As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,3,5}$ são proibidas pelas regras de seleção de dipolo-elétrico forçado e dipolo-magnético. No entanto, a primeira regra pode ser relaxada pelo campo ligante, conduzindo aos efeitos de misturas dos J's e, conseqüentemente, apesar de pequeno, existe um momento de transição diferente de zero. A intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ tem sido caracterizada como sendo, principalmente, devido à mistura do estado ${}^7\text{F}_2$ dentro do estado ${}^7\text{F}_0$, e essa mistura é expressa em termos do parâmetro R_{02} , definido como a razão entre as intensidades das bandas oriundas das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Por outro lado, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ é permitida somente por dipolo-magnético e sua intensidade é praticamente insensível ao ambiente químico nas vizinhanças do íon Eu^{3+} , por conseguinte, essa transição tem sido tomada como uma referência interna [41].

As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,4}$ são permitidas por dipolo-elétrico forçado, sendo que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (~612 nm), hipersensível ao ambiente químico do íon central, é geralmente dominante em compostos não-centrossimétricos. Estas transições fornecem informações se o grupo pontual em torno do íon Eu^{3+} apresenta centro de inversão, considerando que em compostos centrossimétricos

as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ são estritamente proibidas por mecanismo de dipolo elétrico [38].

Uma vez que as bandas de emissão do íon Eu^{3+} na região do visível são de fácil interpretação, devido à estrutura dos seus níveis de energia, este íon tem sido utilizado como sonda espectroscópica na obtenção de valiosas informações em sistemas bioinorgânicos, tais como: i) a determinação do número de ambientes químicos ao redor do íon Eu^{3+} através do número de bandas relativo à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$; ii) Constante de ligação dos íons biomolécula- Eu^{3+} , determinada por curvas de titulação e iii) distância doador-receptor (R), normalmente assumindo o mecanismo de acoplamento dipolo-dipolo fraco [42].

5.4.1.1 Espectros de excitação do luminóforo $SnO_2/TiO_2:Eu^{3+}$

Os espectros de excitação dos luminóforos dopados com európio foram registrados no intervalo de 240 a 594 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~ 614 nm) (FIG. 5.35 e 5.36).

Para o espectro a 298 K (FIG. 5.35) observou-se uma banda de baixa intensidade na região de 298 a 350 nm atribuída à Transferência de Carga do Ligante para o Metal (LMCT) do $O \rightarrow Sn$ e $O \rightarrow Eu^{3+}$, respectivamente. As bandas fixas em aproximadamente 361; 375, 393, 414, 464, 533, 525 e 578 nm correspondem às transições $^7F_0 \rightarrow ^5D_J$, 5L_J , do íon Eu^{3+} .

Nos espectros registrados a 77 K (FIG 5.36a) observou-se a intensificação da banda larga centrada em ~311 nm atribuída a banda de condução do SnO_2 [43]. O espectro de excitação da matriz sem dopagem, obtido em 298 K, nas mesmas condições, está representado na figura FIG 5.36b.

FIGURA 5.35 – Espectros de excitação com emissão monitorada em 614 nm e 298 K dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\%\text{Eu}^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5$ e 10), sintetizados pelo método de coprecipitação.

FIGURA 5.36 – Espectros de excitação com emissão monitorada em 614 nm e: (a) 77 K dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\%\text{Eu}^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5$ e 10) e (b) 298 K do $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ [43], sintetizados pelo método de coprecipitação.

Comparando-se os espectros a 298 K e 77 K observa-se que a 77 K algumas bandas, oriundas da configuração 4f-4f do íon európio, diminuem de intensidade, como é o caso das linhas em 414 nm que foram atribuídas à ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$, devido ao rearranjo estrutural [44] e observa-se também que as bandas associadas às transições ${}^7F_1 \rightarrow {}^{2S+1}L_J$ são mais intensas nos espectros a 298 K refletindo a maior população do primeiro nível excitado 7F_1 do íon Eu^{3+} nesta temperatura. Isso ocorre devido à pequena diferença de energia entre os níveis 7F_0 e 7F_1 que é da ordem de kT (onde k é a constante de Boltzman e T é a temperatura). Deste modo, em temperaturas baixas (77 K) a população desse nível excitado tende a zero e consequentemente, as transições a partir dele desaparecem [45]. A banda intensa ao redor de 314 nm mostra um aumento da intensidade da transição LMCT em relação às transições intraconfiguracionais 4f-4f, com a redução da temperatura até 77 K (FIG 5.36), sugerindo uma transferência de energia mais eficiente desses estados de LMCT para o íon Eu^{3+} .

TABELA 5.9 – Energias de transição dos níveis ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_J$, 5L_J (em cm^{-1}) observados no espectro de excitação do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ a 298 K.

Transição	Dopagem de európio (%molar)					
	0,5	1	3	4	5	10
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	28298	28267	27686	27701	27716	27685
	27670	27671	27383	27382	27397	
	27361	27352				
${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$	26636	26625	26636	26652	26638	26553
			26094	26205	26192	26150
${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	25407	25415	25420	25419	25445	25291
	25082	25140	25094			
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	24111	24111	24127	24178	24178	24085
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	21535	21548	21558	21561	21570	21505
	21152		21142			
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	19044	19039	19051	19048	19048	19011
	18731	18739	18775	18762	18776	18904
						18720
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	17289	17289	17303	17030	17307	16995
					17036	

Nas TAB. 5.9 e 5.10 apresentam-se as atribuições das transições dos espectros de excitação do sistema $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\%\text{Eu}^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5$ e 10) nas temperaturas de 298K e 77K .

TABELA 5.10 – Energias de transição dos níveis ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_J$, ${}^5\text{L}_J$ (em cm^{-1}) observados no espectro de excitação do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ a 77K .

Transição	Dopagem de európio (%molar)					
	0,5	1	3	4	5	10
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$	27673	27660	27680	27686	27670	27488
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$	26655	26644	26663	26681	26652	26553
	26315	26330	26320	26357	26274	26343
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$	25405	25403	25418	25458	25445	25471
	25028	25035	25020			25265
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	21535	21551	21551	21561	21570	21468
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$	19036	19025	19040	19040	19033	19048
	18757					18932
${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$	17283	17289	17296	17313	17289	17277

5.4.1.2 Espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$

Nas FIG.5.37 e 5.38 apresentam-se os espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\%\text{Eu}^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5$ e 10), a 298K e 77K . Os espectros de emissão foram obtidos com excitação monitorada no íon Eu^{3+} ($\sim 394\text{nm}$) e foram registrados na região do visível, no intervalo de 420 a 750nm .

Na região do espectro em aproximadamente $570\text{-}750\text{nm}$ observam-se picos correspondentes às transições intraconfiguracionais ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$. Estes espectros apresentam bandas provenientes dos níveis emissores ${}^5\text{D}_J$ ($J = 0$ e 1) sendo que o espectro registrado a temperatura do nitrogênio líquido embora tenha um mesmo perfil apresenta uma melhor resolução.

FIGURA 5.37 – Espectros de emissão com excitação monitorada em 394 nm e 298 K dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\%\text{Eu}^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5$ e 10), sintetizado pelo método de coprecipitação.

FIGURA 5.38 – Espectros de emissão com excitação monitorada em 394 nm e 77 K dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\%\text{Eu}^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5$ e 10), sintetizados pelo método de coprecipitação.

O perfil das bandas é característico de matrizes vítreas, dopadas com lantanídeos e a banda de condução do SnO_2 desaparece comprovando a eficiência do processo de transferência de energia. Exceção no caso do luminóforo dopado com 10% de európio a 298 K onde bandas de fosforescência da matriz aparecem na região de 420-550 nm, evidenciando que esta não transfere efetivamente a energia para o ion Eu^{3+} .

Quatro grupos de linhas centradas em ~580, ~593, 614 e 700 nm correspondendo às transições dentro da configuração 4f entre o estado $^5\text{D}_0$ para os níveis de energia mais baixos $^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 4$). O pico em ~580 nm é proibido por dipolo elétrico e magnético e está presente em simetrias do tipo C_{nv} , C_n e C_s devido à mistura dos estados eletrônicos J ($J - \text{mixing}$). Nos espectros também são observadas transições provenientes do primeiro nível excitado de emissão $^5\text{D}_1$ para os níveis $^7\text{F}_{1,2}$, com intensidade da ordem de 10^5 nas regiões de 537 nm e 556 nm, respectivamente. Estas bandas são suprimidas devido, provavelmente, aos processos de relaxação cruzada ($^5\text{D}_J \rightarrow ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$).

A presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é atribuída ao efeito de mistura dos J's através da componente de paridade par do campo cristalino. Segundo este efeito participam da composição do estado $|^7\text{F}_0\rangle$ os septetos $|^7\text{F}_2\rangle$, $|^7\text{F}_4\rangle$ e $|^7\text{F}_6\rangle$, sendo que a maior contribuição é dada pelo $|^7\text{F}_2\rangle$. Assim, são assumidas as seguintes condições: a mistura dos J's somente ocorre dentro do $^7\text{F}_J$ e apenas o termo com $J=2$ é considerado. Desta forma o $|^7\text{F}_0\rangle$ passa a ser representado pela equação 5.1:

$$|^7\text{F}_0\rangle = C_{00}|^7\text{F}_{00}\rangle + \sum_{M_J} C_2 M_J |^7\text{F}_2 M_J\rangle \quad (5.1)$$

A dependência entre a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ sugere que a primeira pode ser considerada como pseudo-hipersensível. Da relação entre estas transições define-se o parâmetro R_{02} que pode ser usado na análise da intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e na avaliação do efeito de mistura dos J's (Equação 5.2).

$$R_{02} = \frac{I(0,0)}{I(0,2)} = \frac{S(0,0)}{S(0,2)} = \frac{\sigma_{0,0}A(0,0)}{\sigma_{0,2}A(0,2)} \cong \frac{A(0,0)}{A(0,2)} \quad (5.2)$$

Onde S é a área sob a curva da transição correspondente e σ é a energia média da transição.

As bandas em 593 nm são atribuídas à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que é permitida por dipolo magnético e o coeficiente de transição para esta transição não se altera com a modificação no sítio de simetria (a probabilidade de ocorrer transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ não é afetada pela simetria porque é permitida por regra de seleção de paridade). Sendo assim, a simetria do sítio cristalino em que os íons Eu^{3+} estão localizados, pode ser determinada pela razão entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Em um sítio com centro de inversão a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ de dipolo magnético é a transição dominante no espectro [46].

A banda mais proeminente no espectro de emissão centrada em ~614 nm e responsável pela emissão no vermelho é atribuída a transição permitida por dipolo elétrico $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Esta banda geralmente é muito mais intensa que a referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ quando a simetria em redor do íon Eu^{3+} não possui centro de inversão. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é muito sensível a pequenas alterações no ambiente químico dos íons Eu^{3+} . A intensidade desta transição de dipolo elétrico é significativamente afetada pelo grau de simetria do ambiente ao redor dos íons Eu^{3+} . A alta intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ reflete a diferença entre os dois tipos de vizinhos próximos do íon Eu, que são, Ti^{4+} e Sn^{4+} , relacionada as suas configurações eletrônicas diferentes, que são, “ d^0 ” e d^{10} , respectivamente, uma vez que os seus raios iônicos são semelhantes. Isso resulta em uma ligação química, em que o íon Eu^{3+} está rodeado por ânions de oxigênio de modo que: alguns estão ligados à íons Ti^{4+} , outros à íons Sn^{4+} . Essas pequenas diferenças são responsáveis por um forte aumento da intensidade de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ [47].

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ centrada em ~ 700 nm está relacionada aos parâmetros de intensidade de quarta ordem. Suas intensidades são menos afetadas por regra de seleção de simetria do que as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Pode-se observar também a partir dos espectros de emissão que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ apresenta uma intensidade não comum em espectros de íons európio com baixa simetria. É bem conhecido que, em uma simetria local que apresenta centro de inversão, as contribuições do mecanismo estático de dipolo elétrico forçado (DEF) e do mecanismo de acoplamento dinâmico (AD), dependente da polarizabilidade do ligante, para as intensidades 4f-4f, são ambas canceladas. Isto é devido à anulação dos componentes de contribuição ímpar na interação entre íon lantanídeo e a simetria local. Também em certos grupos pontuais com altas simetrias, mesmo na ausência de um centro de inversão, como na simetria D_{4d} , somente as componentes de *rank* ímpar estão presentes. Para o íon Eu^{3+} (configuração 4f⁶), a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ é, na maioria dos casos, no máximo tão intensa quanto a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, na ausência de um centro de inversão. Estas duas intensidades de transição são regidas pelos mecanismos DEF e AD [48].

A FIG. 5.39 mostra a razão entre a área integrada das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ para o luminóforo dopado com európio em diferentes porcentagens. Observa-se que a dopagem de 3% provavelmente é uma composição de transição entre duas micro simetrias distintas para os íons Eu^{3+} . Vale salientar que estes íons não encontram-se segregados nos nanocristais da matriz [46].

A relação entre as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ diminui com o aumento da concentração de Eu^{3+} na matriz e é acompanhado por uma diminuição na intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

FIGURA 5.39 – Razão entre a área integrada da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em função da dopagem de európio, sintetizados pelo método de coprecipitação.

Nas TAB. 5.11 e 5.12 apresentam-se as atribuições das transições dos espectros de emissão do sistema $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\%\text{Eu}^{3+} = 0,5; 1; 3; 4; 5$ e 10) nas temperaturas de 298 K e 77 K .

TABELA 5.11 – Energias de transição dos níveis ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$ (em cm^{-1}) observados no espectro de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ a 298 K .

Transição	Dopagem de európio (%molar)					
	0,5	1	3	4	5	10
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$	18968	18946	18946	-	-	-
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$	18580	18574	18587	-	-	18587
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$	17934	17953	17992	-	-	17973
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	17235	17230	17218	17271	17277	17295
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	16841	16841	16846	16846	16858	16869
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	16276	16276	16276	16223	16218	16239
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	15347	15314	15295	15281	15295	15304
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	14253	14273	14265	14278	14265	14273

TABELA 5.12 – Energias de transição dos níveis $^5D_J \rightarrow ^7F_J$ (em cm^{-1}) observados no espectro de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ a 77 K.

Transição	Dopagem de európio (%molar)					
	0,5	1	3	4	5	10
$^5D_3 \rightarrow ^7F_1$	-	-	23485	23441	-	-
$^5D_3 \rightarrow ^7F_2$	-	23063	23095	23073	23052	-
$^5D_3 \rightarrow ^7F_3$	22563	22862	22873	22655 22311	22645 22282	22758 22252
		22594	22635			
		22104	22193			
$^5D_2 \rightarrow ^7F_0 +$ $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$	-	21368	21598 21441	21758 21331	21552 21340	-
$^5D_2 \rightarrow ^7F_1$	21160	21097	20859	21133 21035	-	20947
$^5D_2 \rightarrow ^7F_2$	20251	20243	20408	-	-	-
$^5D_2 \rightarrow ^7F_3$	19433	-	-	-	-	-
$^5D_1 \rightarrow ^7F_0$	18961	18947	18947	19026	19048	19019
$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$	18608	18657	18650	18657	18664	18664
$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$	17999	17973	17960	17999	17940	17947
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	17218	17218	17223	17289	17301	17283
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	16920	16909 16841	16909	16898 16852	16898	16903
	16835		16852		16824	16801
	16773		16767		16850	16745
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	16276	16260	16260	16287	16287	16255
	16186	16155	16165		16119	16202
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	15333	15323	15333	15323	15295	15309
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	14265	14261	14265	14290	14277	14286

5.4.1.3 Tempo de vida de luminescência do nível emissor 5D_0 e parâmetros de intensidade experimentais do íon Eu^{3+}

O estado excitado populado tende a relaxar ao estado fundamental através de decaimentos radiativos e não radiativos. O tempo médio em que o sistema permanece no estado excitado é denominado tempo de vida (τ) do estado emissor e é determinado experimentalmente através do decaimento da intensidade de emissão, $I(t)$, ao longo do tempo, t , usando-se a aproximação de

dois níveis [49,50]. Em um sistema com comportamento mono-exponencial, a variação da população com o tempo do nível emissor é dada pela equação 5.3, onde $\eta_{emissor}$ é a população do nível emissor e K_T representa as taxas radiativas e não radiativas.

$$\frac{d\eta_{emissor}}{dt} = -K_T \eta_{emissor} \quad (5.3)$$

Integrando-se a equação 5.3 obtém-se o tempo necessário para a população do nível emissor decair a 1/e da população inicial, ou seja, resulta no decaimento exponencial da luminescência. Quando se trata de um sistema com comportamento bi-exponencial, aproximam-se os perfis de decaimento somando-se duas funções exponenciais (equação 5.4) [51].

$$I(t) = A_1 \exp(-t / \tau_1) + A_2 \exp(-t / \tau_2) \quad (5.4)$$

Onde, τ_1 e τ_2 são os tempos de vida curto e longo que correspondem aos coeficientes de intensidade A_1 e A_2 , respectivamente. Usando estes parâmetros, os tempos médios de decaimento são calculados pela equação 5.5:

$$\langle \tau \rangle = (A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2) / (A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2) \quad (5.5)$$

A intensidade de luminescência (I) das transições provenientes do nível emissor 5D_0 para os níveis 7F_J , ($J= 0-4$) do íon Eu^{3+} , pode ser expressa pela equação 5.6, onde: $\hbar\omega_0$ é a energia da transição (em cm^{-1}), $A_{0 \rightarrow J}$ é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein e N_0 é a população do nível emissor (5D_0).

$$I_{0 \rightarrow J} = \hbar\omega_{0 \rightarrow J} A_{0 \rightarrow J} N_0 \quad (5.6)$$

A determinação experimental do coeficiente de emissão espontânea ($A_{0 \rightarrow J}$), é feita a partir dos espectros de emissão utilizando-se a transição

permitida por dipolo magnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que formalmente é insensível ao ambiente do campo ligante do composto de Eu^{3+} , podendo ser usada como uma transição de referência [50]. O valor de $A_{0 \rightarrow J}$ para transições de dipolo elétrico forçado é dado pela equação 5.7:

$$A_{JJ'} = \frac{4e^2 \omega^3}{3\hbar c^3} \frac{1}{2J+1} \chi \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \left\langle ^5D_0 \left\| U^{(\lambda)} \right\| ^7F_J \right\rangle^2 \quad (5.7)$$

Onde: ω é a frequência angular da transição $\alpha J \rightarrow \alpha' J'$, e é a carga do elétron, c é a velocidade da luz, χ é o fator de correção de campo local de Lorentz, dado por $[\eta_0 (\eta_0^2 + 2)^2 / 9]$ em que η_0 é o índice de refração do meio (no sistema estudado utilizou-se $\eta_0 = 2,0$ que é o índice de refração do SnO_2) [52-55]. O termo $\left\langle ^5D_0 \left\| U^{(\lambda)} \right\| ^7F_J \right\rangle^2$ representa os elementos de matriz reduzido ao quadrado e são tabelados na literatura, cujo os valores são 0,0032 para $J = 2$; 0,0023 para $J = 4$ e 0,0002 para $J = 6$ [49].

Os parâmetros de intensidade experimentais Ω_{λ} ($\lambda = 2, 4$ e 6), também chamados de parâmetros de Judd-Ofelt, e que este ano completam 50 anos da teoria, possuem contribuições dos mecanismos de dipolo elétrico e acoplamento dinâmico [56,57]. Estes parâmetros são determinados experimentalmente por meio das intensidades das respectivas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon Eu^{3+} [50].

Os coeficientes $A_{0 \rightarrow J}$ apresentam uma relação direta com os elementos de matriz reduzidos, consequentemente, os parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 também podem ser determinados a partir dos respectivos valores de coeficientes de emissão espontânea (A) de acordo com a equação 5.8:

$$\Omega_{\lambda} = \frac{4e^2 \omega^3 A_{0 \rightarrow \lambda}}{3\hbar c^3 \chi \left\langle ^7F_{\lambda} \left\| U^{(\lambda)} \right\| ^5D_0 \right\rangle^2} \quad (5.8)$$

Neste trabalho, não será considerado o valor de Ω_6 , uma vez que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ não foi registrada.

O tempo de vida e as taxas de decaimento não radiativos (A_{nrad}) e radiativos (A_{rad}) se relacionam através da equação 5.9, onde A_{rad} é obtido pela somatória das taxas radiativas A_{0J} para cada transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($A_{rad} = \sum_J A_{0J}$).

$$A_{total} = \frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (5.9)$$

A eficiência quântica do nível emissor 5D_0 pode ser obtida através da equação 5.10:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \quad (5.10)$$

Com base nos dados espectrais e nas equações 5.5, 5.8, 5.9 e 5.10 foram determinados os tempos de vida (τ), os parâmetros de intensidade experimentais (Ω_2 e Ω_4), as taxas radiativas e não-radiativas (A_{rad} e A_{nrad}) e a eficiência quântica (η) do nível emissor 5D_0 , determinado para o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ em 298 K e estão representados na TAB. 5.13. Como pode ser observado, os valores do parâmetro de intensidade Ω_2 são menores do que para as outras matrizes estudadas pelo grupo ou para complexos [43]. Esses dados indicam que o íon Eu^{3+} nessa matriz encontra-se em um ambiente químico menos polarizável.

Os valores de Ω_4 apresentam-se maiores do que os de Ω_2 , mostrando que as interações de quarta ordem são importantes no sistema utilizado. Esse fato foi extensivamente discutido por de Sá Ferreira *et al.* [48], onde se atribui a uma distorção da micro simetria D_{4d} para alguma simetria próxima a C_{4v} , em torno do íon Eu^{3+} , em vez de uma micro simetria C_{4v} . Neste caso os parâmetros Ω_4 são duas vezes maiores que os Ω_2 .

Foi dada ênfase à interpretação da intensidade anormalmente elevada da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ como uma consequência do comportamento dos parâmetros de intensidade Ω_λ em um ambiente químico com simetria local correspondente a uma coordenação de poliedro ligeiramente distorcido do D_{4d} .

Em contraste com os resultados de Sugeta e Yamase [58], e concordando com os dados discutido por de Sá Ferreira *et al.* [48], a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, como é observada no presente caso, é ainda mais intensa do que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

Os valores de eficiência quântica do estado emissor 5D_0 (η) encontram-se na TAB. 5.13. De um modo geral os valores de eficiência quântica (η) do nível emissor 5D_0 se apresentam em uma mesma faixa de valores sendo que o do luminóforo dopado com 4% de Eu^{3+} apresenta o maior valor, no caso, 28%. Já os luminóforos com concentração maior que 4%, tem esta eficiência suprimida devido aos processos de relaxação cruzada.

TABELA 5.13 – Tempos de vida (τ), parâmetros de intensidade (Ω_λ), taxa radiativa (A_{rad}), taxa não-radiativa (A_{nrad}) e eficiência quântica (η) de emissão do nível emissor 5D_0 determinado para o luminóforo dopado com európio em 298 K.

Dopagem (%)	$\tau_{\text{médio}}$ (ms)	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	R_{02}	R_{04}	A_{RAD} (s^{-1})	A_{NRAD} (s^{-1})	A_{tot} (s^{-1})	η (%)
0,5	0,294	3,711	7,287	0,027	0,033	697	2704	3401	21
1	0,299	3,803	7,373	0,029	0,035	708	2636	3344	21
3	0,286	3,625	6,511	0,021	0,030	686	2811	3497	20
4	0,332	4,937	7,235	0,018	0,029	836	2176	3012	28
5	0,313	4,585	7,603	0,022	0,032	807	2388	3195	25
10	0,323	5,006	6,923	0,018	0,032	800	2296	3096	26

5.4.2 Luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$

O íon térbio trivalente tem a configuração eletrônica $4f^8$ e contém os níveis Stark do íon Eu^{3+} ($4f^6$), invertidos. Por exemplo, o nível fundamental é 7F_6 e seu primeiro estado emissor é o nível 5D_4 (FIG. 5.40). Devido à grande degenerescência desses níveis, ambas as atribuições das transições $^7F_6 \rightarrow ^5D_J$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, a partir dos espectros de excitação e emissão do íon Tb^{3+} , tendem a ser

mais complicados quando comparados àsquelas do íon Eu^{3+} [17, 59, 60]. Portanto, o estudo das propriedades espectroscópicas dos compostos derivados do íon Tb^{3+} , do ponto de vista teórico, tem atraído uma atenção modesta quando comparado com o íon Eu^{3+} .

FIGURA 5.40 – Diagrama parcial de nível de energia para o íon Tb^{3+} .

O intervalo de energia entre os níveis ${}^7\text{F}_0$ e o ${}^5\text{D}_4$ e ${}^5\text{D}_3$ (14000 e 20000 cm^{-1} , respectivamente) coloca quase todas as transições ${}^5\text{D}_{3,4} \rightarrow {}^7\text{F}_{0-6}$ na região visível do espectro (com exceção da transição ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ situada na região do UV próximo). Todas as transições são relativamente fortes, em contraste com as transições ${}^5\text{D}_J \rightarrow {}^7\text{F}_{5-6}$ do íon Eu^{3+} que geralmente são muito fracas e situadas na região do infravermelho. Em geral, os processos de sensibilização para os complexos de Tb^{3+} pela irradiação ultravioleta são semelhantes àquelas dos complexos de Eu^{3+} . Entretanto, é necessário que o estado tripleto do ligante se localize em região de maior energia ou em ressonância com o primeiro nível de emissão ${}^5\text{D}_4$ ($\sim 20400 \text{ cm}^{-1}$) do íon térbio [41,42,59].

De acordo com a regra empírica de Reinholdt [60], o processo de cruzamento intersistema (CIS) será mais efetivo quando o *gap* de energia entre

os estados singletos e tripletos do ligante, $\Delta E [S(^1\pi\pi) - T(^3\pi\pi)]$, for da ordem de magnitude de 5000 cm^{-1} . Além disso, Latva *et al.* [61] reportaram que a transferência intramolecular de energia de um ligante para o íon Tb^{3+} é mais favorecida quando a diferença de energia entre o estado **T** do ligante e o primeiro nível emissor 5D_4 do Tb^{3+} for maior que 2000 cm^{-1} . No caso contrário pode existir o fenômeno de retro-transferência de energia partido do íon Tb^{3+} para o estado tripleto do ligante, $^5D_4 \rightarrow T$, que atua como um processo não radiativo, e consequentemente, diminui a eficiência de luminescência [59,62].

Os estudos fotoluminescentes dos luminóforos dopados com térbio também foram obtidos com base nos espectros de excitação e emissão registrados a temperatura ambiente ($\sim 298 \text{ K}$) e a 77 K .

5.4.2.1 Espectros de excitação do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$

Os espectros de excitação foram registrados no intervalo de 250 a 520 nm, com emissão monitorada na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ($\sim 544 \text{ nm}$). Diferenças significativas foram observadas entre os espectros de excitação registrados a 298 K (FIG. 5.41) e 77 K (FIG. 5.42). Para os espectros a 77 K verificou-se uma banda larga na região de 250 a 344 nm com máximo em $\sim 308 \text{ nm}$, atribuída à banda de condução do SnO_2 e cujo baricentro se deslocou para região de menor energia com o aumento da concentração de Tb^{3+} (FIG. 5.42b). As bandas fixas em 340,9; 350,8; 357,7; 368,5; 377,1; 467 e 485,6, aproximadamente, correspondem às transições $^7F_6 \rightarrow ^5G_J$, 5L_J e 5D_J do íon Tb^{3+} . A dopagem do material apresentou diferença significativa nas intensidades apenas para os espectros a 298 K.

Para os espectros de excitação na temperatura de 77K (FIG. 5.42a) além de se observar a banda referente à transição do SnO_2 , aquelas oriundas das transições intraconfiguracionais $4f^8-4f^8$ foram convoluidas por estas. Observa-se também no espectro de excitação que a intensidade da banda LMCT é

inversamente proporcional a concentração de Tb^{3+} , corroborando com a ideia que a matriz transfere energia para o Tb^{3+} eficientemente.

FIGURA 5.41 – Espectros de excitação com emissão monitorada em 544 nm e 298 K dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ ($\%\text{Tb}^{3+} = 0,5; 1$ e 3), sintetizados pelo método de coprecipitação.

FIGURA 5.42 – a) Espectros de excitação com emissão monitorada em 544 nm e 77 K dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ ($\%\text{Tb}^{3+} = 0,5; 1$ e 3),

sintetizados pelo método de coprecipitação. b) %Tb³⁺ em função do baricentro das bandas de LMCT, sintetizados pelo método de coprecipitação.

5.4.2.2 Espectros de emissão do luminóforo SnO₂/TiO₂:Tb³⁺

As FIG. 5.43 e 5.44 apresentam os espectros de emissão com excitação monitorada em 376,6 nm, em 298 K e 77 K, respectivamente, apresentando transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ ($J' = 0-6$) na região entre 400 e 475 nm e transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J' = 0-6$) no intervalo entre 480 e 720 nm.

A relaxação não-radiativa entre os estados eletrônicos dos íons TR³⁺ nos sólidos, ocorre geralmente, por emissão multi-fóton ou por processo de relaxação cruzada, que envolve a interação entre um íon ativador excitado e um íon do estado fundamental vizinho, que tenha transições aproximadamente ressonantes com o intervalo pelo qual a relaxação poderia ocorrer.

O fenômeno de relaxação cruzada tem sido usado para explicar o “*self-quenching*” da emissão do íon Tb³⁺, $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$, em sistemas concentrados com íons térbio. A ocorrência de relaxação cruzada é explicada pelo fato de existir um grande número de transições entre os componentes do campo cristalino do estado fundamental 7F_6 do íon Tb³⁺ e os estados 7F_1 e 7F_0 , que são quase ressonantes com a transição $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ [17].

As transições $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ são de intensidades bem menores e só aparecem quando se aumenta a escala na região de 400 a 480 nm nos espectros registrados a temperatura do nitrogênio líquido. Observa-se que estas se apresentam convoluídas com as bandas de fosforescência do luminóforo em questão. Na TAB. 5.14 apresentam-se as transições atribuídas a estes materiais.

FIGURA 5.43 – Espectros de emissão com excitação monitorada em 376,6 nm e 298K dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ ($\%\text{Tb}^{3+} = 0,5; 1$ e 3), sintetizados pelo método de coprecipitação.

FIGURA 5.44 – Espectros de emissão com excitação monitorada em 376,6 nm e 77K dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ ($\%\text{Tb}^{3+} = 0,5; 1$ e 3), sintetizados pelo método de coprecipitação.

TABELA 5.14 – Energias de transição dos níveis $^5D_{3,4} \rightarrow ^7F_{J'}$ ($J' = 0-6$) (em cm^{-1}) observados no espectro de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ a 77 K.

Transição	Dopagem de térbio (%molar)		
	0,5	1	3
$^5D_3 \rightarrow ^7F_5$	24582	24343	24495
	24331	24120	24284
	24190	23992	24096
	24096	23935	23798
	23730	23730	23596
	23452	23223	23397
	23202	23137	23288
$^5D_3 \rightarrow ^7F_4$	22967	22978	22862
	22311	22748	22758
	22095	22502	22624
		22302	22391
$^5D_3 \rightarrow ^7F_3$	21863	21863 21468	21413
	21673		
	21617		
$^5D_3 \rightarrow ^7F_2$	21386	21249 20973	21322 21008
	21304		
	21061		
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6 +$	20425	20408	20391
$^5D_3 \rightarrow ^7F_{0,1}$	20276	20276	20342
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	18355	18328	18369
		18044	18103
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	17117	17123	17117
	16932	16920	16938
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	16108	16108	16077
		16000	16020
$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$	15328	15404	15370
	15230	15244	15216
$^5D_4 \rightarrow ^7F_1$	14952	14930	14948
	14868	14881	14868
$^5D_4 \rightarrow ^7F_0$	14671	14650	14667

5.4.3 Diagrama de cromaticidade (CIE)

As cores na região do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação de três componentes monocromáticos. A Comissão Internacional de *l'Eclairage* (CIE) tem adotado um colorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional. Os vetores cartesianos deste diagrama tridimensional são derivados dos estímulos espectrais $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ (FIG. 5.45) gerados no olho humano devido à incidência de luz. A curva $y(\lambda)$, por exemplo, corresponde à resposta fotônica da cor verde do olho e também compreende toda a região do visível, esta curva é normalizada em um pico em 550 nm [63].

FIGURA 5.45 – Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.

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

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

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

$$X = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) \quad Y = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) \quad Z = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda)$$

Onde $\phi(\lambda)$ neste trabalho corresponde à curva de emissão eletroluminescente.

Geralmente, identificam-se apenas os valores de x e y, já que z pode ser determinado a partir de x e y. Em outras palavras, o mapa de cor pode ser expresso como uma projeção bidimensional em um plano xy. Este plano é definido como o diagrama de cromaticidade padrão CIE (FIG. 5.46). Todas as cores do espectro visível podem ser representadas neste diagrama através da determinação dos valores de x e y. Para dispositivos como *fullcolour display* é necessário que os pontos calculados a partir da emissão se encontrem nos vértices do triângulo CIE, que correspondem às cores primárias vermelho, verde e azul [63,64].

A FIG. 5.46 apresenta o diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores emitidas pelos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ registrados à temperatura ambiente e N_2 líquido, respectivamente.

FIGURA 5.46 – Diagramas de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores emitidas pelos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (298K) e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ (77K) nas diferentes concentrações dos íons TR: a) 0,5%; b) 1%; c) 3%; d) 4%; e) 5% e f) 10% [65].

Estes sistemas apresentam alta intensidade de emissão vermelha e verde e possibilitam sua percepção a olho nu (FIG. 5.46). Já na TAB. 5.15 tem-se as coordenadas de cromaticidade dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ com a variação da concentração do dopante. Pode-se afirmar que, embora se visualize as cores vermelha e verde na emissão destes compostos elas não são puras, pois se apresentam fora dos vértices do diagrama.

TABELA 5.15 – Valores aproximados das coordenadas de cores dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (298K) e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ (77K).

Luminóforo	Coordenada	Dopagem da TR (%)					
		0,5	1	3	4	5	10
$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (298K)	x	0,615	0,635	0,654	0,605	0,578	0,524
	y	0,321	0,321	0,314	0,312	0,311	0,278
$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ (77K)	x	0,354	0,325	0,372	-	-	-
	y	0,422	0,390	0,534	-	-	-

5.4.4 Luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$

O interesse pelo íon Nd^{3+} está atrelado ao fato deste elemento possuir uma configuração eletrônica envolvendo o nível 4f com transições de alta eficiência quântica e emissão de luz aproximadamente em 1060 nm (atribuída à transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, FIG. 5.47).

Baseado nestas características, o neodímio é considerado um dos elementos de maior interesse na produção de materiais aplicados à fabricação de dispositivos para emissão laser. Outra característica importante deste material é sua distribuição simplificada de níveis (quatro níveis atômicos), o que facilita em muito a inversão de população 4.

FIGURA 5.47 – Diagrama parcial de nível de energia para o íon Nd^{3+} .

O íon neodímio trivalente Nd^{3+} ($[\text{Xe}]4f^3$) tem configuração com número de elétrons ímpar, e de acordo com a regra de Kramer, os seus estados são no mínimo duplamente degenerados em qualquer perturbação do campo ligante [62,66]. Consequentemente, um estado oriundo do número quântico J-semi-inteiro se desdobrará em no máximo (J+1/2)-componentes Stark.

A degenerescência de Kramer é somente removida por meio de uma interação adicional que quebre a invariância tempo-reverso do Hamiltoniano do íon com configuração ímpar, tal como, as interações magnéticas entre os átomos nos compostos [67].

5.4.4.1 Espectro de absorção do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$

O espectro de absorção foi registrado a 298 K no intervalo de 450 - 1000 nm, como mostrado na FIG.5.48.

As bandas de absorção do íon Nd^{3+} são característica das transições: $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{9/2} + ^4\text{G}_{7/2} + ^2\text{K}_{13/2}$ (513 e 524 nm) [68,69], $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$ (582 nm), $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ (626 nm), $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$ (685 nm), $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$ (736 e 747 nm), $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ (802 nm), $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{3/2}$ (871 nm) [70].

FIGURA 5.48 – Espectros de absorção com emissão monitorada em $1,07 \mu\text{m}$ e 298 K do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$, sintetizado pelo método de coprecipitação.

5.4.4.2 Espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$

Os espectros de emissão no infravermelho próximo foram obtidos a 298 K no intervalo de 800 – 1500 nm com excitação por um laser de argônio em 514 nm (FIG. 5.49a). Observa-se emissão do nível $^4\text{F}_{3/2}$ para os níveis $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$, 900, 1067 e 1320 nm respectivamente, sendo que a transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (1067 nm) é a mais intensa e aparece na “janela de transparência” das moléculas de água, onde água e tecido biológico não absorve. O luminóforo com dopagem de 3% de neodímio é o que apresenta maior intensidade [70]. Inserido na FIG. 5.49 pode-se observar a linearidade da intensidade da transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$

(1067 nm) com a concentração molar de Nd^{3+} na matriz $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ (FIG. 5.49b).

FIGURA 5.49 – a) Espectros de emissão com excitação monitorada em 514 nm e 298 K do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ ($\%\text{Nd}^{3+} = 0,5; 1$ e 3) e b) intensidade de emissão em função da $\%\text{Nd}^{3+}$, sintetizados pelo método de coprecipitação.

As transições radiativas na região do infravermelho, de interesse para a emissão deste material, são apresentadas na FIG. 5.49. Observam-se três bandas características do Nd^{3+} , tal como em sistemas amorfos (vidros) e cristalinos [71]. A presença dos grupos O-H devido a hidrólise no processo de precipitação, pode suprimir a luminescência do Nd^{3+} devido à absorção de fônons com energia entre 3000 a 4000 cm^{-1} , que é da ordem de $1/3$ da energia de emissão da transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (9488 cm^{-1}) [72,73]. Entretanto, para o $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ este efeito não é significativo, pois observando-se a emissão intensa em 1061 nm (FIG. 5.49) referente à transição eletrônica $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ do neodímio, ela é (da ordem de) 5 vezes maior que as transições $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ e

${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Ao se comparar com resultados da literatura para materiais cristalinos [71], esta transição também é, aproximadamente, cerca de 5 vezes mais intensa que as transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (900 nm) e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (1320nm), como no caso de sistemas poliméricos dopados com íon Nd [74,75].

As curvas de decaimento de luminescência do nível emissor ${}^4F_{3/2}$ do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ ($\%\text{Nd}^{3+} = 0,5; 1 \text{ e } 3$) estão apresentadas na figura (FIG. 5.50) Os valores de tempo de vida (τ) do nível emissor ${}^4F_{3/2}$ do íon Nd^{3+} são similares, $\sim 12 \mu\text{s}$, para todas as concentrações de dopagem estudadas 3,0, 1,0 e 0,5 %. Este valor de tempo de vida é relativamente curto e seria justificável para matrizes com concentrações maiores de neodímio, onde a desativação seria explicada pela proximidade dos íons Nd^{3+} . Porém, como não houve alteração dos valores de tempo de vida com a variação da dopagem, acredita-se que este fato está relacionado com o aglomertamento das partículas e a densidade do pó, pois, segundo estudos de Christensen *et al.* [76], o decaimento é mais lento para partículas menores, menos densas e para índice de refração menor.

FIGURA 5.50 – Curvas de decaimento de luminescência do nível emissor ${}^4F_{3/2}$ dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ ($\%\text{Nd}^{3+} = 0,5; 1 \text{ e } 3$), registradas a 298 K.

5.4.5 Influência da temperatura de calcinação nas propriedades luminescentes do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$

Com o intuito de melhorar as propriedades luminescentes dos luminóforos através do aumento de cristalinidade do material fez-se um estudo sobre a influência do tratamento térmico nas propriedades luminescentes dos mesmos. Para este estudo escolheu-se o fluoróforo, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$, para o desenvolvimento deste estudo. Após o processo de calcinação das partículas em quatro temperaturas distintas: 300, 500, 800 e 1200 °C, os materiais foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de luminescência, para avaliação das modificações nas suas propriedades.

A FIG. 5.51 apresenta as imagens de MEV para o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$ calcinado em 300, 500, 800 e 1200 °C, com aumento de 1000x. Observa-se que em todas as temperaturas de calcinação estudadas, o luminóforo apresenta-se em forma de aglomerado, porém com o aumento da temperatura a superfície das partículas torna-se mais heterogêneas e na temperatura de 1200 °C os aglomerados estão recobertos de pequenas partículas.

FIGURA 5.51 – Micrografias do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$ calcinado em diferentes temperatura, com aumento de 1000x, sintetizados pelo método de coprecipitação.

Na FIG. 5.52 são apresentados os difratogramas de raios X do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$, calcinado em 300, 500, 800 e 1200 °C. Observa-se que o processo de calcinação nas temperaturas em 300, 500, 800 e 1200 °C não alterou os perfis dos difratogramas e confirmou a estrutura do luminóforo, onde este apresenta como fase majoritária a cassiterita, e tamanho de cristalito de aproximadamente 2,5 nm para todas as temperaturas de calcinação (TAB. 5.16).

FIGURA 5.52 – Difratogramas de raios X do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizado pelo método de coprecipitação e calcinado em diferentes temperaturas.

TABELA 5.16 – Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizado pelo método de coprecipitação e calcinado em diferentes temperaturas.

Temperatura de calcinação (°C)	Tamanho do Cristalito (nm)
300	2,5
500	2,4
800	2,7
1200	2,4

5.4.5.1 Espectros de excitação do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$ calcinado

O estudo da fotoluminescência do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ após tratamento térmico foi realizado através dos espectros de excitação e emissão, registrados a temperatura ambiente (~ 298 K) e do nitrogênio líquido (77 K). As FIG. 5.53 e 5.54 apresentam os espectros de excitação para o luminóforo dopado em 0,5% de európio e calcinado em 300, 500, 800 e 1200 °C, monitorados com emissão em 614 nm à temperatura de 298 K e 77 K na região de 250 a 580 nm.

É importante ressaltar, que os perfis espectrais não apresentaram mudanças significativas para as diversas temperaturas de calcinação quando registrados a temperatura de 298 K, e estes espectros quando comparados aos espectros do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ com diferentes proporções de Eu^{3+} , são idênticos. No entanto, foi observado que para os espectros de excitação dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ calcinados a 300, 500, 800 e 1200 °C e registrados a 77 K, várias modificações no perfil espectral foram detectadas: aparecimento das bandas de transferência de carga LMCT do estanho, $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$, o desaparecimento das transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ e algumas bandas que estavam duplicadas devido a contribuição vibrônica desapareceram por causa da despopulação do primeiro nível excitado do luminóforo com a diminuição da temperatura.

São observadas bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais $4f^6$ do íon Eu^{3+} presentes nos espectros de excitação atribuídas aos seguintes níveis de energia: ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (394 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (463 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (525 nm) e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ (578 nm) [44, 77].

Observa-se que as bandas finas atribuídas às transições intraconfiguracionais ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$ do íon Eu^{3+} apresentam-se sobrepostas com as bandas largas da matriz $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ tanto em 298 K quanto em 77 K. Pode-se também observar um deslocamento batocrômico (deslocamento da banda de absorção para regiões de maior λ) do máximo de absorção das bandas de LMCT da matriz com o aumento da temperatura de calcinação.

FIGURA 5.53 – Espectros de excitação com emissão monitorada em 614 nm e 298 K do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0.5\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizado pelo método de coprecipitação e calcinado em diferentes temperaturas.

FIGURA 5.54 – Espectros de excitação com emissão monitorada em 614 nm e 77 K do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0.5\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizado pelo método de coprecipitação e calcinado em diferentes temperaturas.

5.4.5.2 Espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$ calcinado

As FIG. 5.55 e 5.56 apresentam os espectros de emissão para o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$ calcinado em 300, 500, 800 e 1200 °C, com excitação monitorada em 394 nm e nas temperaturas em 298 e 77 K, respectivamente. Estes espectros foram registrados na faixa de 420 a 750 nm sob excitação na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} . Os espectros de emissão exibem bandas finas atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3$ e 4), nos quais apresentam a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ como a banda mais proeminente. Nota-se também a ausência das bandas largas compreendidas entre 420 e 500 nm, referente à fosforescência da matriz, que indicam uma eficiente transferência de energia. Exceção feita para o espectro do luminóforo calcinado a 300 °C, registrado a temperatura de 77 K.

Assim, como foi observado para os luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ preparados variando-se a concentração de Eu, neste caso também observa-se um alargamento das bandas de emissão (FIG. 5.55 e 5.56) das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$. Este alargamento das bandas das transições 4f foi atribuído ao comportamento das nanopartículas e ou amorficidade dos materiais vítreos, corroborando com os dados obtidos com a técnica de difração de raios X. Deve-se ressaltar que Malta e Carlos [78] relataram em seus estudos que um dos efeitos da distribuição de diferentes sítios de simetria ocupados pelo íon terra rara em materiais vítreos é o alargamento de linhas espectrais não homogêneas.

É importante ressaltar que os materiais estudados depois do processo de calcinação em várias temperaturas, não perdem o perfil observado para o material como preparado. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ incommumente intensa, sugere que íon Eu^{3+} ocupa um ambiente químico com simetria próxima de um ambiente centrossimétrico [79]. Estes resultados corroboram com os dados de raio X e pode-se supor que o íon Eu^{3+} esteja substituindo o Ti e o SnO_2 apenas reveste esta partícula. Esta suposição também está em acordo com o fato da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, que aparece devido as relaxações das regras de seleção, não ser desdobrada.

FIGURA 5.55 – Espectros de emissão com excitação monitorada em 394 nm e 298 K do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizado pelo método de coprecipitação e calcinado em diferentes temperaturas.

FIGURA 5.56 – Espectros de emissão com excitação monitorada em 394 nm e 77 K do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$, sintetizado pelo método de coprecipitação e calcinado em diferentes temperaturas.

5.4.5.3 Tempo de vida de luminescência do nível emissor 5D_0 e parâmetros de intensidade experimentais do íon Eu^{3+}

Os parâmetros de intensidade experimentais Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4) foram determinados para os compostos luminóforo $SnO_2/TiO_2:1\%Eu^{3+}$ a partir dos dados espectrais de emissão.

Os Ω_λ também chamados de parâmetros de Judd-Ofelt [80,81], são determinados por meio das intensidades das respectivas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 2$ e 4) do íon Eu^{3+} [39,82,83], onde os mecanismos de dipolo elétrico forçado (DEF) e acoplamento dinâmico (AD) são considerados simultaneamente, como discutido no item 5.4.1.3.

Por exemplo, para complexos contendo ligantes β -dicetonatos geralmente estes parâmetros apresentam altos valores de Ω_2 e possuem uma maior contribuição do mecanismo de acoplamento dinâmico, devido a polarizabilidade dos átomos vizinhos oriundos do ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} [50]. Portanto, a intensidade de luminescência (I) é expressa em termos da área sob as transições provenientes do nível 5D_0 para os níveis 7F_J ($J = 2$ e 4) da curva de emissão do íon Eu^{3+} . No caso deste trabalho, estes parâmetros são menores do que os parâmetros para complexos [38] ou mesmo para matrizes dopadas como é o caso de tungstatos de terras raras [17].

Os valores dos parâmetros de intensidade experimental Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4), tempos de vida, coeficiente de emissão radiativa, coeficiente de emissão não radiativa e eficiência quântica de emissão para luminóforo $SnO_2/TiO_2:Eu^{3+}$ são apresentados na TAB. 5.17. Como mencionado anteriormente, os valores de Ω_6 não foram determinados, uma vez que as bandas referentes a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ não são observadas nos espectros de emissão.

Na TAB. 5.17 é verificado um decréscimo nos valores dos parâmetros Ω_2 e um aumento incomum nos valores de Ω_4 dos materiais, quando se compara com os valores de complexos da literatura ou mesmo de matrizes inorgânicas centro simétricas e seus respectivos complexos, devido a diminuição da

intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, indicando um maior caráter centrossimétrico. Consequentemente, os íons Eu^{3+} nesta matriz está em um ambiente químico menos polarizável do que nos complexos ou outras matrizes citadas acima, sugerindo uma menor contribuição do mecanismo de acoplamento dinâmico.

Os altos valores dos parâmetros de intensidade Ω_4 , para o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,05\%\text{Eu}^{3+}$ termicamente tratado à 300, 500, 800 e 1200 °C, comparados com os valores de Ω_2 refletem a intensidade extremamente alta da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ observada nos espectros de emissão. De modo geral, os valores para eficiência quântica (η) do estado emissor 5D_0 dos materiais são praticamente estáveis nesses luminóforos. Vale ressaltar, que estes valores foram calculados usando o índice de refração de 2,0, valor atribuído a matriz de estanho.

TABELA 5.17 – Tempos de vida (τ), parâmetros de intensidade (Ω_λ), taxa radiativa (A_{rad}), taxa não-radiativa (A_{nrad}) e eficiência quântica (η) de emissão do nível emissor 5D_0 em 298 K, determinado para o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:0,5\%\text{Eu}^{3+}$ para diferentes temperaturas de calcinação.

$T_{\text{calcinação}}$ (°C)	$\tau_{\text{médio}}$ (ms)	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	R_{02}	R_{04}	A_{RAD} (s^{-1})	A_{NRAD} (s^{-1})	A_{tot} (s^{-1})	η (%)
110	0,320	4,806	7,613	0,013	0,019	800	2325	3125	26
300	0,328	4,903	8,117	0,013	0,018	827	2222	3049	27
500	0,320	4,703	7,591	0,012	0,018	791	2334	3125	25
800	0,319	4,774	7,767	0,012	0,018	803	2332	3135	26
1200	0,289	4,656	7,602	0,013	0,019	788	2672	3460	23

5.5 Funcionalização dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$

Os estudos sobre partículas esféricas de sílica começou com os trabalhos de Stober *et al.* em 1968. Nos anos 70, técnicas para modificação de silanos atrelaram grupos funcionais na superfície da partícula de sílica [84]. Deste modo, partículas de sílica modificadas passaram a ser utilizadas em todas as áreas de bioaplicações [85,86].

Há dois métodos principais para a síntese de partículas de sílica. O primeiro é o método de Stöber, que consiste na hidrólise e condensação de um precursor alcóxido em etanol e amônia em meio aquoso [87,88]. Outro método que vem sendo utilizado é a síntese por micro-ondas e que foi abordada nesse trabalho. As partículas contendo na sua superfície um grupo funcional amina primária podem ser utilizadas em bioensaios, realizando imobilização com interação covalente. Vale ressaltar que aminas secundárias e terciárias não são reativas nestes sistemas.

As principais finalidades da modificação de superfícies são: a) introduzir grupos funcionais apropriados para conjugação com a parte biológica ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SH}$ etc.); b) fornecer estabilidade para as partículas de sílica em solução e aumentar a dispersão em água; c) preservar a estabilidade e atividade das biomoléculas (anticorpos, proteínas, enzimas etc.) quando imobilizadas na superfície das partículas; d) estabelecer um procedimento fácil e reprodutivo para a funcionalização das partículas [50,89].

Neste trabalho a funcionalização foi realizada para os luminóforos sintetizados pelo método de coprecipitação com dopagem de 3% em európio, térbio e neodímio utilizando-se o método de Stöber e de Micro-ondas, dando continuidade aos trabalhos do grupo de fluorimunoensaios do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Nanotecnologia para Marcadores Integrados (inct-INAMI).

5.5.1 Preparação das partículas contendo os luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ incorporados na sílica aminofuncionalizada: método micro-ondas

As partículas do composto de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ foram protegidas com o 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), utilizando-se a técnica de micro-ondas. O APTES tem a função de revestir as partículas de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ diretamente, oferecendo a melhor maneira de preservar as propriedades ópticas das nanopartículas dos luminóforos e fornecer possibilidades de ligações à grupos biologicamente funcionais ao mesmo tempo [50]. A FIG. 5.57 ilustra a representação esquemática de uma nanopartícula de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ funcionalizada.

FIGURA 5.57 – Representação esquemática de uma nanopartícula de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ funcionalizada (adaptação da ref. [90]).

Trabalhos recentes [91-93] têm reportado e demonstrado a eficiência da reação de polimerização utilizando irradiação de micro-ondas. Deste modo, o meio reacional que envolve o luminóforo no estado sólido e o aminosilano no estado líquido. A FIG. 5.58 ilustra a preparação das partículas de sílica aminofuncionalizadas incorporadas com o luminóforo pelo uso da reação micro-ondas.

FIGURA 5.58 – Representação esquemática do processo para a preparação de partículas de sílica aminofuncionalizadas incorporando o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ utilizando o método por micro-ondas.

Dados da literatura [94] indicam que o composto APTES não é susceptível à radiação de micro-ondas, portanto o complexo de TR absorve esta energia. A energia eletromagnética absorvida desencadeia a reação de polimerização. A transmissão de energia é dada por perda dielétrica, diferentemente do aquecimento convencional observado pelos processos de condução e convecção, e distribuída para o meio reacional [50, 95-97]. A reação de polimerização do aminosilano ocorre na interface sólido-líquido, onde a camada de sílica liga-se covalentemente ao luminóforo de TR^{3+} [94].

5.5.2 Partículas de sílica contendo o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}$ incorporado na sílica aminofuncionalizada: método Stöber

A utilização de uma rota alternativa para as reações de hidrólise e condensação dos luminóforos foi a reação pelo método de Stöber modificado [50,87,98]. A reação envolveu a hidrólise e a condensação do ortosilicato de tetraetila (TEOS) na presença do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}$. A reação utiliza como catalisador o hidróxido de amônio, NH_4OH , em meio alcoólico e está esquematicamente representada na FIG. 5.59.

FIGURA 5.59 – Representação esquemática do processo para a preparação de partículas de sílica incorporando o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, pelo o método Stöber.

Em seguida, as partículas de sílica incorporadas com o luminóforo (na forma de pó) foram aminofuncionalizadas (FIG. 5.60) utilizando o APTES, através da reação de silanização [99,100]. Esta reação compreende a hidrólise do grupo $\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ do reagente APTES, seguida pela reação de condensação do grupo Si-OH da superfície (FIG. 4.6) com o grupo Si-OH oriundo do APTES hidrolisado levando a formação do marcador luminescente $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR-Si}$ (FIG. 5.60).

FIGURA 5.60 – Representação esquemática da aminofuncionalização das partículas de sílica contendo o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, utilizando o método Stöber.

Nas reações de hidrólise há a formação de grupos silanóis a partir de grupos alcóxidos como visto no capítulo 4. Na condensação, ocorre o ataque nucleofílico do grupo silanol do alcoxissilano hidrolisado ao átomo de silício do alcoxissilano, tendo como resultado álcool ou o ataque do grupo silanol ao átomo de silício de outro grupo silanol, produzindo água (FIG. 4.6) [101,102]. A reação de condensação produzindo água ou álcool forma uma rede de sílica tridimensional resultante.

Neste trabalho a funcionalização foi realizada pelos métodos de micro-ondas e Stöber para o luminóforo dopado $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, visando a comparação destes dois métodos. Para os luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Nd}^{3+}$ a funcionalização foi feita apenas pelo método micro-ondas.

A síntese inicialmente mostrou-se efetiva pelos dois métodos, porém, a comprovação da formação da capa de sílica nos luminóforos para a obtenção dos marcadores foi alcançada com os dados da análise de determinação de amina.

5.5.3 Determinação de aminas primárias

Visando a determinação quantitativa da funcionalização dos luminóforos, realizou-se a caracterização destes pela técnica espectrofotométrica utilizando-se o método da ninidrina.

Os luminóforos funcionalizados reagiram com a ninidrina, apresentando cor violeta indicando a presença de aminas primárias, portanto, pode-se afirmar que a funcionalização foi efetiva e que a rede de sílica do revestimento contém grupamentos de aminas primárias na superfície, possibilitando a aplicação destes luminóforos como marcadores luminescentes para espécies biológicas [50].

A TAB. 5.18 apresenta a quantidade de amina em μmol por massa de luminóforo. Observa-se que a funcionalização foi efetiva para os dois métodos, porém, o método de recobrimento usando a técnica de micro-ondas apresentou maior quantidade de amina por miligrama de luminóforo em sua superfície quando

comparado com o método de recobrimento Stöber feito para o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$. Em relação aos diferentes luminóforos funcionalizados por micro-ondas, o método apresentou em média $3,7 \mu\text{mol}_{\text{NH}_2} \text{mg}^{-1}$, sendo que o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Nd}^{3+}$ apresentou maior quantidade de amina por miligrama de luminóforo.

TABELA 5.18 – Quantificação em μmol de amina por miligrama de luminóforo para os diferentes luminóforos.

Luminóforo (dopante/método)	$\mu\text{mol}_{\text{NH}_2} \text{mg}^{-1}$	Desvio padrão
Eu / Micro-ondas	2,730846	0,260575
Eu / Stöber	0,686359	0,184694
Tb / Micro-ondas	3,663959	0,143729
Nd / Micro-ondas	4,632363	0,134920

5.5.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ aminofuncionalizados

Os luminóforos funcionalizados foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho visando à detecção de bandas de absorção referentes aos modos vibracionais da rede de sílica para, mais uma vez, confirmar a funcionalização. Os espectros de infravermelho dos luminóforos e dos sistemas funcionalizados foram registrados por Refletância Total Atenuada (ATR) na região de 4000 a 400 cm^{-1} , à temperatura ambiente (298 K), sem prévio tratamento das amostras.

As FIG. 5.61, 5.62 e 5.63 apresentam os espectros de infravermelho para os luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Nd}^{3+}$ e suas partículas funcionalizadas, respectivamente. Para o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ são apresentados os espectros das partículas funcionalizadas

pelo método micro-ondas e pelo método Stöber já para os luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Nd}^{3+}$ são apresentados apenas os espectros das partículas funcionalizadas pelo método micro-ondas. Todos os espectros foram comparados aos luminóforos sem funcionalização.

Na FIG. 5.61 é possível observar a presença dos modos vibracionais da rede de sílica nos dois métodos de síntese (estiramento assimétrico e simétrico da ligação Si-O-Si), sendo que a intensidade do sinal para o método Stöber é menor que para o método micro-ondas corroborando com os resultados de quantificação de aminas primárias. Os espectros de absorção no infravermelho das amostras $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (Sto) e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (Mic) (FIG. 5.61) apresentam dois picos em 1222 e 1153 cm^{-1} , respectivamente, atribuídos ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si (observado apenas no luminóforo funcionalizado pelo método Stöber) e em 931 e 896 cm^{-1} referentes ao estiramento simétrico de Si-O-Si. Estes modos vibracionais indicam que a rede de sílica foi incorporada ao luminóforo.

FIGURA 5.61 – Espectros de absorção na região do infravermelho do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ funcionalizado pelo método Stöber (Sto) e Micro-ondas (Mic) comparados ao luminóforo sem funcionalização (s/ Func).

Nas FIG. 5.62 e 5.63 observam-se a presença dos modos vibracionais da rede de sílica sendo que para o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}$ (FIG. 5.62) observa-se apenas o estiramento simétrico da ligação Si-O-Si, enquanto no luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Nd}^{3+}$ (FIG. 5.63) observa-se o estiramento assimétrico e simétrico da ligação Si-O-Si. Também é possível observar um pequeno deslocamento das bandas na região de 1500 cm^{-1} para ambos os luminóforos.

FIGURA 5.62 – Espectros de absorção na região do infravermelho do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}$ funcionalizado pelo método Micro-ondas (Mic) comparados ao luminóforo sem funcionalização (s/ Func).

FIGURA 5.63 – Espectros de absorção na região do infravermelho do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Nd}^{3+}$ funcionalizado pelo método Micro-ondas (Mic) comparados ao luminóforo sem funcionalização (s/ Func).

5.5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ aminofuncionalizados

Na FIG. 5.64 são apresentadas as fotos de MEV das nanopartículas funcionalizadas com APTES pelo método de micro-ondas (Mic) para os luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{TR}^{3+}$ (TR: Eu, Tb e Nd) e com APTES e TEOS pelo método de Stöber (Sto) para o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ com aumento apresentado de 2000x. Observa-se que as partículas apresentam-se em forma de aglomerados menores e mais rugosos que as sem funcionalização, porém não é possível afirmar a efetividade da funcionalização apenas observando as imagens.

FIGURA 5.64 – Micrografias dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{TR}^{3+}$ funcionalizados: (A) $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ /Sto; (B) $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ /Mic; (C) $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}$ /Mic e (D) $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Nd}^{3+}$ /Mic.

Para uma melhor comprovação qualitativa da funcionalização, caracterizou-se esses luminóforos por EDS (Espectroscopia por dispersão de energia). Esta técnica permitiu a observação da distribuição dos elementos constituintes da matriz do luminóforo, bem como a presença do silício, comprovando a efetividade da funcionalização.

FIGURA 5.65 – Fotos de EDS para os luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{TR}^{3+}$ (TR: Eu, Tb e Nd) funcionalizados pelo método de Stöber (Sto) e Micro-ondas (Mic). Distribuição geral dos elementos (a) e distribuição do Si (b).

Na FIG. 5.65 apresentam-se as fotos de EDS para o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, funcionalizado por micro-ondas e Stöber e para os luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Nd}^{3+}$, funcionalizados por micro-ondas. Para cada luminóforo são apresentadas as fotos da distribuição de todos os elementos constituintes (a) e separadamente a distribuição apenas do silício (b). É possível notar em todas as fotos de EDS, uma boa distribuição dos elementos que compõe a matriz, bem como do silício que compõe a camada da funcionalização.

5.5.6 Difração de raios X (DRX) dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ aminofuncionalizados

A FIG. 5.66 mostra os difratogramas dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{TR}^{3+}$ (TR: Eu, Tb e Nd) funcionalizados pelos métodos de Stöber (Sto) e Micro-ondas (Mic), comparados ao padrão ICDD: SnO_2 – 002-1340, característico da fase cassiterita. É possível observar que os luminóforos funcionalizados apresentam difratogramas semelhantes aos luminóforos sem funcionalização, com fase majoritária cassiterita.

Na FIG. 5.67 são apresentados os mesmo difratogramas, porém comparados aos luminóforos não funcionalizados. É possível observar um alargamento dos picos na região de 2θ 15 – 30°, devido a banda de difração da sílica amorfa ser nesta região [50]. É possível observar também a diminuição da intensidade dos picos para os luminóforos funcionalizados, provavelmente pelo fato da rede de sílica absorver parte da radiação incidente.

FIGURA 5.66 – Difratomogramas dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{TR}^{3+}$ (TR: Eu, Tb e Nd) funcionalizados pelo método de Stöber (Sto) e Micro-ondas (Mic).

FIGURA 5.67 – Comparação dos difratogramas dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{TR}^{3+}$ (TR: Eu, Tb e Nd) funcionalizados e não funcionalizados.

5.5.7 Espectroscopia de luminescência do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ aminofuncionalizado

O estudo da fotoluminescência das partículas de sílica aminofuncionalizadas incorporando o luminóforo foi realizado através dos espectros de excitação e emissão, registrados à temperatura ambiente ($\sim 298\text{ K}$) e do nitrogênio líquido (77 K).

FIGURA 5.68 – Espectros de excitação do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, funcionalizado pelo método micro-ondas (Mic) e Stöber (Sto), registrados em 298 K com emissão monitorada em 614 nm .

As FIG. 5.68 e 5.69 mostram os espectros de excitação do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ e das partículas $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}@\text{Si}$ a temperatura ambiente e do nitrogênio líquido (77 K), registrados no intervalo de 270 a 590 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Os espectros a temperatura ambiente (FIG. 5.68) apresentam um mesmo perfil tanto do luminóforo quanto das partículas funcionalizadas.

FIGURA 5.69 – Espectros de excitação do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, funcionalizado pelo método: micro-ondas (Mic) e Stöber (Sto) registrados em 77 K com emissão monitorada em 614 nm.

Na temperatura do nitrogênio líquido (FIG. 5.69) a banda atribuída à banda de condução do SnO_2 (centrada em ~ 311 nm) [43] apresenta-se intensificada e desloca-se para o UV nos espectros das nanopartículas funcionalizadas. Além do mais, são observadas bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais $4f^6$ do íon Eu^{3+} presentes nos espectros de excitação atribuídas aos seguintes níveis de energia: ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (393 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (463 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (525 nm) e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ (578 nm) [94,95]. De forma geral, a intensidade das bandas no espectro de excitação, é intensificada de uma ordem de 100 vezes para as partículas funcionalizadas.

As diferenças entre as bandas de absorção nos espectros de excitação (FIG. 5.68 e 5.69) e as bandas de emissão nos espectros de emissão (FIG. 5.70 e 5.71), dos luminóforos dopados com Eu^{3+} e do material $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}@\text{Si}$, sugerem que houve uma interação entre a rede de sílica e o luminóforo de terra rara, sendo que esta interação é mais efetiva nas partículas funcionalizadas pelo método Stöber. Este resultado evidencia alteração no ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} .

No estudo da fotoluminescência a partir dos dados de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ e dos materiais $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}@\text{Si}$ Mic e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}@\text{Si}$ Sto (FIG. 5.70 e 5.71), foram registrados os espectros na faixa de 420 a 750 nm, sob excitação na transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} . Estes espectros de emissão exibem bandas atribuídas às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (onde $J=0, 1, 2, 3$ e 4), nos quais a transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ aparece como a banda mais proeminente. No entanto, a intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em relação à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ aumenta nos espectros de emissão para os materiais $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}@\text{Si}$ Mic quando comparados com o $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ indicando uma diminuição do caráter centrossimétrico. Observou-se também que a relação entre as bandas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ aumentou para o material $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}@\text{Si}$ Mic mostrando que a distorção de simetria diminuiu.

FIGURA 5.70 – Espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, funcionalizado pelo método micro-ondas (Mic) e Stöber (Sto), registrados em 298 K com excitação monitorada em 394 nm.

Vale salientar que, as bandas alargadas atribuídas às transições 4f são típicas de nanomaterial, corroborando com os dados obtidos com a técnica de difração de raios X e os estudos de Malta e Carlos [78], onde estes relataram que um dos efeitos da distribuição de diferentes sítios de simetria ocupados pelo íon terra rara em materiais vítreos é a presença do alargamento de linhas não homogêneas.

FIGURA 5.71 – Espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, funcionalizado pelo método micro-ondas (Mic) e Stöber (Sto), registrados em 77 K com excitação monitorada em 394 nm.

Os valores dos parâmetros de intensidade experimental Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4), tempos de vida, coeficiente de emissão radiativa, coeficiente de emissão não radiativa e eficiência quântica de emissão para o luminóforo e partícula funcionalizada são apresentados na TAB. 5.19.

É verificado um aumento nos valores dos parâmetros Ω_2 do material $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}@\text{Si Mic}$ quando se compara com o do seu respectivo luminóforo, devido ao aumento da intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, indicando uma

diminuição da distorção de simetria local do Eu^{3+} para um maior caráter centrossimétrico. Os altos valores dos parâmetros de intensidade Ω_4 para os sistemas, quando comparados com os valores de Ω_2 , reflete a intensidade extremamente alta da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ observada nos espectros de emissão.

TABELA 5.19 – Tempos de vida (τ), parâmetros de intensidade (Ω_λ), taxa radiativa (A_{rad}), taxa não-radiativa (A_{nrad}) e eficiência quântica (η) de emissão do nível emissor $^5\text{D}_0$ determinado em 298 K para o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, funcionalizado pelo método micro-ondas (Mic) e Stöber (Sto).

Metodo	$\tau_{\text{médio}}$ (ms)	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	R_{02}	R_{04}	A_{RAD} (s^{-1})	A_{NRAD} (s^{-1})	A_{tot} (s^{-1})	η (%)
s/ func	0,286	3,9	6,6	0,021	0,030	686	2811	3497	20
Mic	0,350	4,4	5,2	0,031	0,062	682	2176	2857	24
Sto	0,289	3,7	5,4	0,030	0,049	635	2825	3460	18

Os valores para eficiência quântica (η) do estado emissor $^5\text{D}_0$ dos materiais são menor para o sistema funcionalizado pelo método Stöber e levemente maior para o sistema funcionalizado por micro-ondas do que o determinado para o luminóforo. Esta tendência é refletida nos valores das contribuições radiativas (A_{rad}) e não radiativas (A_{nrad}).

O efeito de mistura dos J's, responsável pelo surgimento da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ quando a transição é permitida por simetria, é devido a mistura dos componentes $|^7\text{F}_0\rangle$ e $|^7\text{F}_2\rangle$, principalmente, com maior contribuição dos parâmetros do campo cristalino de posto 2, B_q^2 [103]. A TAB. 5.19 apresenta de forma comparativa os valores dos parâmetros R_{02} e R_{04} para os compostos de Eu^{3+} , o qual é definido como a razão entre a intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ pela intensidade da transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$. Esses parâmetros são uma medida da mistura de estados de acoplamento intermediário $^7\text{F}_0$

componentes do estado 7F_2 e 7F_4 . Como pode ser observado, os maiores valores de R_{02} e de R_{04} foram obtidos para os sistemas funcionalizados, evidenciando a maior intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, resultante da mistura dos J's, e demonstrando que nesse caso o operador de posto 4 também contribui na mistura dos Js.

A FIG. 5.72 apresenta o diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores emitidas pelos materiais $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}@\text{Si Mic}$ e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}@\text{Si Sto}$, registrados a 297 K.

FIGURA 5.72 – Diagramas de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores emitidas pelos materiais funcionalizados (298K).

Observa-se que com o resvestimento de sílica, a emissão na cor vermelha é menos pura quando comparadas ao luminóforo sem funcionalizar, sendo que isto é mais evidente para a funcionalização com o método Stöber. Na TAB. 5.20 são apresentadas as coordenadas aproximadas destes luminóforo.

TABELA 5.20 – Valores aproximados das coordenadas de cores dos materiais funcionalizados.

Material	x	y
$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$	0,654	0,314
$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}@\text{Si Mic}$	0,523	0,317
$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}@\text{Si Sto}$	0,450	0,295

5.5.8 Investigação da luminescência do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}$ aminofuncionalizado pelo método micro-ondas

Como mencionado anteriormente o intervalo de energia entre os níveis $^7\text{F}_0$ e o $^5\text{D}_4$ e $^5\text{D}_3$ (14000 e 20000 cm^{-1} , respectivamente) coloca quase todas as transições $^5\text{D}_{3,4} \rightarrow ^7\text{F}_{0-6}$ na região visível do espectro (com exceção da transição $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ situada na região do UV próximo). Todas as transições são relativamente fortes, em contraste com as transições $^5\text{D}_J \rightarrow ^7\text{F}_{5-6}$ do íon Eu^{3+} que geralmente são muito fracas e situadas na região do infravermelho [104].

As FIG. 5.73 e 5.74 apresentam os espectros de excitação do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}@\text{Si Mic}$ na faixa espectral de 270 a 520 nm, a temperatura ambiente e do nitrogênio líquido, respectivamente, sob emissão na transição hipersensível do íon Tb^{3+} em 544 nm.

Os espectros a temperatura ambiente são praticamente idênticos excessão feita à banda atribuída ao $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$, que aparece na região de 270 a 330 e que intensifica as transições em 303, 317,5 e 326 nm quando comparados ao luminóforo sem funcionalização. Além disso, estes espectros mostram bandas finas correspondentes às transições oriundas da configuração $4f^8-4f^8$ do íon Tb^{3+} : $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$ (485 nm), $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$ (377,2 nm), $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$ (368,4 nm), $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_5$ (357,6 nm), $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_9$ (351 nm) e $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_8$ (341,4 nm) [105, 56].

FIGURA 5.73 – Espectros de excitação do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}$, funcionalizado pelo método micro-ondas (Mic) registrado em 298 K com emissão monitorada em 544 nm.

Ademais, no espectro de excitação registrado a 77K, da partícula funcionalizada, observa-se uma maior intensidade da banda larga referente ao $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ em relação às bandas intraconfiguracionais 4f do íon Tb^{3+} , sugerindo que o processo de excitação indireta do íon Tb^{3+} é mais eficiente [50]. Fazendo-se uma ampliação dessa região do espectro (FIG. 5.74b) foi possível observar estas bandas.

FIGURA 5.74 – Espectros de excitação do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}$, funcionalizado pelo método micro-ondas (Mic) registrado em 77 K com emissão monitorada em 544 nm.

A fim de investigar as propriedades luminescentes do marcador à base de Tb preparado pelo método por micro-ondas, foram registrados os espectros de emissão (FIG. 5.75 e 5.76) no intervalo de 400 a 720 nm, na temperatura ambiente (298 K) e na temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

As FIG. 5.75 e 5.76 mostram os espectros de emissão para os luminóforos e as nanopartículas recobertas com sílica (77 K). Podem-se observar bandas de emissão finas características das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3, 2, 1$ e 0), atribuídas: $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (488,2 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (542 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (582 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (621,2 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ (650,6 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ (669 nm) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ (682 nm). Vale ressaltar que os espectros apresentam perfis semelhantes tanto em 298 K quanto em 77 K.

FIGURA 5.75 – Espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, funcionalizado pelo método micro-ondas (Mic) registrado em 298 K com excitação monitorada em 376 nm.

A FIG. 5.76b ilustra a ampliação do espectro de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}$ a 77 K, na faixa de 640 a 690 nm com o intuito de atribuir as transições oriundas de baixos valores de momento angular total $J = 0,1$ e 2. A transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ é predominante nos espectros de emissão, portanto, os materiais $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}@\text{Si Mic}$ exibem uma emissão monocromática da cor verde sob irradiação UV.

FIGURA 5.76 – Espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$, funcionalizado pelo método micro-ondas (Mic) registrado em 77 K com excitação monitorada em 376 nm.

Ademais, observou-se que há um deslocamento dos baricentros das bandas $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ para menor comprimento de onda do material recoberto com sílica (efeito hipsocrômico). Para o espectro à 77K do $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}@ \text{Si Mic}$, na região entre 420 a 520 nm, observa-se uma banda larga atribuída a fosforescência da matriz, que intensifica as bandas da configuração $4f^8$ em $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$ (432,4; 440; 448,8; 453 nm), $^5D_3 \rightarrow ^7F_3$ 459,8 nm e $^5D_3 \rightarrow ^7F_2$ (469,4 e 476,4 nm).

A ocorrência de relaxação cruzada como visto anteriormente para a matriz $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:x\%\text{Tb}^{3+}$, é explicada pelo fato de existir um grande número de transições entre os componentes do campo cristalino do estado fundamental 7F_6 do íon Tb^{3+} e os estados 7F_1 e 7F_0 , que são quase ressonantes com a transição $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$.

Os tempos de vida calculados a partir do registro da curva de decaimento da luminescência do nível emissor 5D_4 do íon Tb^{3+} para os materiais $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}@ \text{Si Mic}$, são apresentados na TAB. 5.21. As curvas de decaimento da luminescência foram ajustadas para um comportamento biexponencial para todos os materiais. Vale lembrar que o tempo de vida médio $\tau_{\text{médio}}$ do nível emissor do íon Tb^{3+} foi determinado pela fórmula $\tau_{\text{médio}} = (A_1\tau_1^2) + (A_2\tau_2^2) / (A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$ [51].

TABELA 5.21 – Tempos de vida calculados a partir do registro da curva de decaimento da luminescência do nível emissor 5D_4 do íon Tb^{3+} .

Material	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)	$\tau_{\text{médio}}$ (ms)
$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}$	0,56	0,17	0,52
$\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Tb}^{3+}@ \text{Si mic}$	0,16	0,69	0,64

A pequena diferença nos valores de τ do nível emissor 5D_4 do íon Tb^{3+} nos sistemas com sílica, em comparação com o luminóforo, indica que a incorporação deste composto de térbio na rede de sílica aminofuncionalizada pouco alterou o processo de decaimento da luminescência.

5.5.9 Investigação da luminescência do luminóforo $SnO_2/TiO_2:3\%Nd^{3+}$ aminofuncionalizado pelo método micro-ondas

Os espectros de luminescência das matrizes $SnO_2/TiO_2:3\%Nd^{3+}$ e $SnO_2/TiO_2:3\%Nd^{3+}@Si$ Mic registrados a temperatura ambiente, estão apresentados na FIG. 5.77. Ambos os espectros apresentam as bandas típicas do íon Nd^{3+} entre 800 e 1450nm, correspondente às transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (906,6nm), $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (1066 nm) e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (1334 nm). A transição para o nível $^4I_{15/2}$ não é observada por estar fora da faixa espectral medida. Os espectros de luminescência na FIG. 5.77, foram obtido por excitação em 514 nm, dos níveis $^4I_{9/2} \rightarrow ^7G_{9/2} + ^4G_{7/2} + ^2K_{13/2}$, cujos coeficientes de absorção são pelo menos quatro vezes maiores do que no $^4F_{3/2}$, como se pode observar no espectro de absorção.

A transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (~1,06 μm) do íon Nd^{3+} é a mais intensa e encontra-se na janela de transparência da água, que traz o benefício de se poder utiliza-lo como sonda luminescente para alvos biológicos na região do infravermelho próximo.

Como já dito anteriormente, as vantagens de se usar íons Nd^{3+} em imunoenaios são: ele pode ser excitado no infravermelho próximo sem excitar os materiais biológicos, apresenta luminescência intensa em 1066 nm, e não é necessário usar técnicas resolvidas no tempo para detectar a sua luminescência que pode ser registrada em concentrações muito baixa.

FIGURA 5.77 – Espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Nd}^{3+}$, funcionalizado pelo método micro-ondas (Mic), registrado em 298 K com excitação monitorada em 514 nm.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PARKER, D.; Luminescent lanthanide sensors for pH, pO₂ and selected anions. **Coord. Chem. Rev.**, v. 205, p. 109-130, 2000.
2. HAMILLA, I.I.; STAHLBERG, T.; MOTTRAM, P.; **Bioanalytical Applications of Labeling Technologies**, Wallac Oy, Turku, 1995.
3. ANDREAS, B.; PARVEZ, I. H. **Biological Biomedical Infrared Spectroscopy: Advances in Biomedical Spectroscopy**. Amsterdam: IOS Press, 2009.
4. CHAVES, A.C.; SALES, L.L.M.; MELO, D.M.A.; SOUZA, A.G. Síntese e caracterização do cobaltato de cério através do método de combustão. In: 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005, São Pedro. **Anais eletrônicos...** São Pedro: CBC, 2005. Disponível em: <<http://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbc/2005/artigos/49cbc-4-31.pdf>>. Acesso em: 30 jul. 2012.
5. SOUZA, M.L.; CORIO, P.; TEMPERINI, M.L.A. Aplicação de espectroscopia Raman e infravermelho na identificação e quantificação de plastificantes em filmes comerciais de PVC esticável. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1452-1456, 2009.
6. LIMA, F.F.; ANDRADE, C.T. Síntese e caracterização de copolímeros do tipo aba para encapsulação de hemoglobina bovina. **Quim. Nova**, v. 35, n. 5, p. 956-961, 2012.
7. RAMAMURTHY, N.; KANNAN, S. Fourier transform infrared spectroscopic analysis of a plant (*Calotropis Gigantea* Linn) from an industrial village, cuddalore Dt, Tamilnadu, India. **Romanian J. Biophys**, v. 17, n. 4, p. 269-276, 2007.
8. PASQUALOTTO, S.; CEBIM, M.A.; DAVOLOS, M.R. Associação de filtros inorgânicos-orgânico (ZnO:Ti⁴⁺ -Eusolex 9020®) para protetores solares. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindoia. **Anais eletrônicos...** Águas de Lindoia: SBQ, 2010. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/33ra/resumos/T1920-1.pdf>> Acesso em: 30 jul. 2012.
9. NISHIKIDA, K.; COATES, J. **Infrared and Raman analysis of polymers**. In: LOBO, H. and BONILLA, J. V. (Ed.). Handbook of plastics analysis. New York, N.Y.: Marcel Dekker, 2003. p.200-340.

10. BRADLEY, D.C.; MEHROTRA, R.C.; ROTHWELL I. P.; SINGH, A. ***Alkoxo and aryloxo derivatives of metals***. San Diego, California: Academic Press, 2001.
11. FRANCIOSO, O.; GIOACCHINI, P.; TUGNOLI, V.; MONTECCHIO, D.; CIAVATTA, C. ***Effect of manure and crop residues continuous application on humic C in a cultivated soil***. In: LIU, T. X. (Ed.). Soil ecology research developments. New York, N.Y.: Science Publishers, 2008. p.216-231.
12. WONG, P.T.T.; WONG, R.K.; CAPUTO, T.A.; GODWIN, T.A.; RIGAS, B. Infrared spectroscopy of exfoliated human cervical cells: Evidence of extensive structural changes during carcinogenesis. ***Proc. Natl. Acad. Sci. USA***, v. 88, p. 10988-10992, 1991.
13. CARDOSO, W.S. ***Óxido misto de SiO₂/SnO₂, SiO₂/SnO₂/Fosfato: propriedades e aplicações***. 2005. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
14. COSTA, A.C.F.M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R.H.G.A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. ***Cerâmica***, v. 52, p. 255-259, 2006.
15. PICCOLI, R.; MEXIAS, A.; FIGUEIRA, R.; MONTEDO, O.; BERTAN, F. Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17º, 2006, Foz do Iguaçu. ***Anais eletrônicos...*** Foz do Iguaçu: 17º CBECIMat, 2006. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17cbecimat-102-028.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2012.
16. ANDRADE, I.M. ***Síntese pelo método Pechini e caracterização de zircônia-céria e zircônia-céria-neodímio***. 2006. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
17. KODAIRA, C.A. ***Síntese e espectroscopia de sistema envolvendo tungstatos e íons terras raras***. 2003. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
18. GOSDSTEIN, J.I.; NEWBURY, D.E.; ECHLIN, P.; JOY, D.C.; LYMAN, C.E.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J.R. ***Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis***. 3 Ed. New York, N.Y.; Kluwer Academic, 2003.
19. PDXL Rigaku: DB Card software. [S.I.]: Rigaku Corporation, 2007 – 2011. Banco de dados: The international centre for diffraction data - ICDD. Joint Committee on Powder Diffraction Standards - JCPDS, entradas: 00-002-1340 (SnO₂-Cassiterita), 00-021-1272 (TiO₂-Anatase), 00-019-0463 (Eu₂O₃), 00-013-0182 (Eu₂Sn₂O₇).

20. SUN, D.W, ***Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control***. 1.ed. New York, N.Y.: Elsevier Inc. 2009.
21. LOPES, W.A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. ***Quim. Nova***, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.
22. WENDLANDT, W.W. ***Thermal analysis***. 3. ed. New York, N.Y.: John Wiley, 1986.
23. BROWN, M.E. ***Introduction to thermal analysis techniques and applications***. Company and Hall, London, 1988.
24. HAINES, P.J. ***Thermal methods of analysis principles, applications and problems***. Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1995
25. CHARSLEY, E.O.; WARRINGTON, S.B.; ***Thermal analysis techniques and applications***. Hart Noll Ltda., boodnim, Cambridge, 1992.
26. PECHINI, M.P. ***Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor***. U.S. Patent, US n. 3 330 697, 11 jul, 1967.
27. PILLAI, S.C.; PERIYAT, P.; GEORGE, R.; McCORMACK, D.E.; SEERY, M.K.; HAYDEN, H.; COLREAVY, J.; CORR, D.; HINDER, S.J. Synthesis of high-temperature stable anatase TiO₂ photocatalyst. ***J. Phys. Chem. C***, v. 111, p. 1601-1611, 2007.
28. PARKYNS, N.D. The Surface Properties of Metal Oxides. Part II. An Infrared Study of the Adsorption of Carbon Dioxide on γ -Alumina. ***J. Chem. Soc. (A)***, p. 410-417, 1969.
29. FROST, R.L.; DING, Z.; KLOPROGGE, J.T.; MARTENS, W.N. Thermal stability of azurite and malachite in relation to the formation of mediaeval glass and glazes. ***Thermochim. Acta***, v. 390, n.1-2, p. 133-144, 2002.
30. FROST, R.L.; PALMER, S.J.; POGSON, R. Thermal stability of crandallite CaAl₃(PO₄)₂(OH)5•(H₂O) – a ‘cave’ mineral from the Jenolan Caves. ***J. Therm. Anal. Calorim.***, v. 107, n. 3, p. 905-909, 2012.
31. TROTOCHAUD, L.; BOETTCHER, S.W. Synthesis of rutile-phase Sn_xTi_{1-x}O₂ solid-solution and (SnO₂)_x/(TiO₂)_{1-x} core/shell nanoparticles with tunable lattice constants and controlled morphologies. ***Chem. Mater.*** v. 23, p. 4920-4930, 2011.
32. RODRIGUES, L.C.V. ***Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras***. 2012. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

33. BUNKER, G. **Introduction to XAFS: A practical guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy**. New York, N.Y.: Cambridge University Press, 2010, p.260.
34. LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. XAFS 2. Disponível em: <www.lnls.br/xafs/beamlines/xafs2/>. Acesso em: 29/02/2012.
35. BRITO, H.F.; CARVALHO, J.M.; CHERNIKOV, R.; FELINTO, M.C.F.C.; HÖLSÄ, J.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; MALKAMÄKI, M.; NUNES, L.A.O.; RODRIGUES, L.C.V.; WELTER, E. Dopant valences in ZrO₂ based persistent luminescence materials, HASYLAB Annual Report 2011, **Mater. Sci.**, 2012.
36. RODRIGUES, L.C.V.; STEFANI, R.; BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C.; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M.; LAAMANEN, T.; MALKAMÄKI, M. Thermoluminescence and synchrotron radiation studies on the persistent luminescence of BaAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺. **J. Solid State Chem.** v. 183, p. 2365-2371, 2010.
37. RICCI, A.; JOSEPH, B.; POCCIA, N.; XU, W.; CHEN, D.; CHU, W.S.; WU, Z.Y.; MARCELLI, A.; SAINI, N.L. e BIANCONI, A. On the possibility of a new multiband heterostructure at the atomic limit made of alternate CuO₂ and FeAs superconducting layers. **Supercond. Sci. Technol.** v. 23, p. 1-7, 2010.
38. TEOTONIO, E.E.S. **Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas**. 2004. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
39. MALTA, O.L.; BRITO, H.F.; MENEZES, J.F.S.; GONÇALVES E SILVA, F.R.; ALVES Jr, S.; FARIAS Jr, F.S.; ANDRADE, A.V.M. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃ 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **J. Lumin.**, v. 75, n. 3, p. 255-268, 1997.
40. COTTON, F.A. **Chemical Application of Group Theory**, New York, N.Y.: Wiley-Interscience, 1971.
41. BÜNZLI, J.-C.G.; CHOPPIN, G.R. **Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences – Theory and Practice**, Amsterdam: Elsevier, 1989.
42. RICHARDSON, F.S. Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems. **Chem. Rev.**, v. 82, n. 5, p. 541-552, 1982.
43. PAGANINI, P.P. **Síntese e caracterização de trocadores iônicos inorgânicos a base de óxidos mistos estanho-titânio para utilização na**

- recuperação de cádmio e níquel e estudos fotoluminescentes.** 2007. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
44. 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.*, v. 101, p. 11-21, 2003.
45. SILVA, H.R.M. **Complexos luminescentes de európio trivalente imobilizados em vermiculitas modificadas com 1-metil-imidazol.** 2012. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
46. ZHAO, D.; QIAO, X.; FAN, X.; WANG, M. Local vibration around rare earth in $\text{SiO}_2\text{-PbF}_2$ glass and glass ceramics using Eu^{3+} probe. *Physica B*, v. 395, p. 10-15, 2007.
47. BLASSE, G. The Eu^{3+} luminescence as a measure for chemical bond differences in solids. *Chem. Phys. Lett.* v. 20, n. 6, p. 573-574, 1973.
48. SÁ FERREIRA, R.A.; NOBRE, S.S.; GRANADEIRO, C.M.; NOGUEIRA, H.I.S.; CARLOS, L.D.; MALTA, O.L. A theoretical interpretation of the abnormal $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ polyoxometalate. *J. Lumin.*, v. 121, p. 561-567, 2006.
49. DE SÁ, G.F.; MALTA, O.L.; MELLO DONEGÁ, C.; SIMAS, A.M.; LONGO, R.L.; SANTA-CRUZ, P.A.; DA SILVA JR, E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coord. Chem. Rev.*, v.196, p.165-195, 2000.
50. LOURENÇO, A.V.S. **Partículas de sílica funcionalizadas contendo complexos de TR^{3+} para aplicação como marcadores em ensaios biológicos.** 2010. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
51. MURAKAMI, S.; HERREN, M.; RAU, D.; MORITA, M. Photoluminescence and decay profiles of undoped and Fe^{3+} , Eu^{3+} -doped PLZT ceramics at low temperatures down to 10 K. *Inorg. Chim. Acta*, v. 300-302, p. 1014-1021, 2000.
52. BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; OLIVEIRA, A.P.N. Pigmentos Inorgânicos: Projeto, produção e Aplicação Industrial. *Ceram. Industrial*, v. 3, p. 13-17, 1998.
53. BANERJEE, A.N. The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO_2 - based nanostructures. *Nanotechnol Sci Appl.*, v. 4, p. 35-65, 2011.

54. OREL, Z.C.; OREL, B.; HODOSCEK, M.; KAUCIC, V. Conductive SnO₂/Sb powder: preparation and optical properties. **J. Mater. Sci.**, v. 27, p. 313-318, 1992.
55. YANG, H.Y.; YU, S.F.; LAU, S.P.; TSANG, S.H.; XING, G.Z.; WU, T. Ultraviolet coherent random lasing in randomly assembled SnO₂ nanowires. **Appl. Phys. Lett.**, v. 94, n. 241121, p. 1-3, 2009.
56. CARNALL, W.T.; CROSSWITHE, H.; CROSSWITHE, H.M. **Energy Level Structure and transition probabilities of the Trivalent Lanthanide in LaF₃**. Argonne National Lab. Argonne Illinois, p. 4493, 1977.
57. JUDD, B.R. Ionic transitions hypersensitive to environment. **J. Chem. Phys.** v. 70, n. 11, p. 4830-4833, 1979.
58. SUGETA, M.; YAMASE, T. Crystal Structure and Luminescence Site of Na₉(EuW₁₀O₃₆)·32 H₂O. **Bull. Chem. Soc. Japan**, v. 66, n. 2, p. 444-449, 1993.
59. KAI, J. **Desenvolvimento de sistemas luminescentes à base dos polímeros PHB e PMMA dopados com complexos de terras raras**. 2009. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
60. STEEMERS, F.J.; VERBOON, W.; REINHOUDT, D.N.; VANDER TOL, E.B.; VERHOEVEN, J.W. New Sensitizer-Modified Calix[4]arenes Enabling Near-UV Excitation of Complexed Luminescent Lanthanide Ions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 117, p. 9408-9414, 1995.
61. LATVA, M.; TAKALO, H.; MUKALLA, V.M.; MATACHESCU, C.; RODRÍGUEZ-UBIS, J.C.; KANAKARE, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. **J. Lumin.**, v. 75, p. 149-169, 1997.
62. BIJU, S.; REDDY, M.L.P.; FREIRE, R.O. 3-phenyl-4-aryl-5-isoxazolonate complexes of Tb³⁺ as promising light-conversion molecular devices. **Inorg. Chem. Commun.**, v. 10, p. 393-396, 2007.
63. JAGER-VEENIS, W.; BRIL, A. Vacuum ultraviolet excitation and quantum efficiencies of luminescent powders, mainly rare-earth activated borates. **Philips J. Res.**, v. 33, p. 124-132, 1978.
64. RACK, P.D.; NAMAN, A.; HOLLOWAY, P.H.; SUN, S-S; TUENGE, R.T. Materials used in electroluminescent displays. **MRS Bull.**, v. 21, p.49-58, 1996.
65. SPECTRA LUX Software v.1.0, Ponto Quântico Nanodispositivos / RENAMI, 2003, P.A. Santa-Cruz, F.S. Teles.

66. MARTEL, J.F.; JANDL, S.; VIANA, B.; VIVIEN, D. Crystal-field study of Sm^{3+} ions in Sm_2O_3 , $\text{Sm}^{3+}:\text{Gd}_2\text{O}_3$ and $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 61, n. 9, p. 1455-1463, 2000.
67. GRIFFITH, J.S.; **The theory of transition-metal ions**. Londres: Cambridge at the University Press, 1961.
68. BAZZI, R.; BRENIER, A.; PERRIAT, P.; TILLEMENT, O. Optical properties of neodymium oxides at the nanometer scale. **J. Lumin.**, v. 113, p. 161-167, 2005.
69. KUMAR, G.A.; LU, J.; KAMINSKII, A.A.; UEDA, K.; YAGI, H.; YANAGITANI, T. Spectroscopic and stimulated emission characteristics of Nd^{3+} in transparent Y_2O_3 ceramics. **IEEE J. Quantum Electronics**, v. 42, n. 7, p. 643-650, 2006.
70. KODAIRA, C.A.; LOURENÇO, A.V.S.; FELINTO, M.C.F.C.; SANCHEZ, E.M.R.; RIOS, F.J.O.; NUNES, L.A.O.; GIDLUND, MAGNUS, MALTA, O.L. e BRITO, H.F. Biolabeling with nanoparticles based on $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ and luminescence detection in the near-infrared. **J. Lumin.**, v. 131, p. 727-731, 2011.
71. QIN, L.J.; MENG, X.L.; ZHU, L.; LIU, J.H.; XU, B. C.; XU, H.Z.; JIANG, F.Y.; DU, C.L.; WANG, X.Q.; SHAO, Z.S. Influence os the different Gd/Y ration on the properties of $\text{Nd}:\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x}\text{VO}_4$ mixed crystals. **Chem. Phys. Lett.**, v. 380, n. 3-4, p.273-278, 2003.
72. PECORARO, E.; NUNES, L.A.O.; SAMPAIO, J.A.; GAMA, S.; BAESO, M.L. **Quim. Nova**, v. 23, n. 2, p. 161-166, 2000.
73. NOVA, S.P.V.; PEREIRA, G.A.L.; SÁ, G.F.; ALVES JR., S.; BAZIN, H.; AUTIRO, H.; MATHIS, G.; **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 709-714, 2004.
74. LIN, S.; FERREURESTEIN, R.J.; MICKELSON, A.R. A study of neodymium-chelate-doped optical polymer waveguides. **J. Appl. Phys.**, v. 79, n. 6, p. 2868-2874, 1996.
75. SLOOFF, L.H.; POLMAN, A.; KLINK, S.I.; HEBBINK, G.A.; GRAVE, L.; VAN VEGGEL, F.C.J.M.; REINHOUDT, D.N.; HOFSTRAAT, J.W. Optical properties of lissamine functionalized Nd^{3+} complexes in polymer waveguides and solution. **Opt. Mater.**, v. 14, n. 2, p. 101-107, 2000.
76. CHRISTENSEN, H.P.; GABBE, D.R.; JENSSEN, H.P. Fluorescence lifetimes for neodymium-doped yttrium aluminum garret and yttrium oxide powders. **Phys. Rev. B: Condens. Matter.**, v. 25, n. 3, p. 1467-1473, 1982.
77. CARNALL, W.T.; GOODMAN, G.L.; RAJNAK, K.; RANA, R.S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . **J. Chem. Phys.**, v. 90, p. 3443-3457, 1989.

78. MALTA, O.L.; CARLOS, L.D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Quim. Nova**, v. 26, n. 6, p. 889-895, 2003.
79. CARLOS, L.D.; MESSADDEQ, Y.; BRITO, H.F.; FERREIRA, R.A.S.; BERMUDEZ, V.Z.; RIBEIRO, S.J.L. Full-color phosphors from europium(III)-based organosilicates. **Adv. Mater.**, v. 12, n. 8, p. 594-598, 2000.
80. OFELT, G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **J. Chem. Phys.**, v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962.
81. JUDD, B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Phys. Rev.**, v. 127, n. 3, p. 750-761, 1962.
82. BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTONIO, E.E.S. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: ZABICKY, J. (Ed.). **The chemistry of metal enolates**. England: John Wiley & Sons Ltd., 2009. cap. 5, p.131-184.
83. FAUSTINO, W.M.; JUNIOR, S.A.; THOMPSON, L.C.; de SÁ, G.F.; MALTA, O.L.; SIMAS, A.M. Theoretical and experimental luminescence quantum yields of coordination compounds of trivalent europium. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 103, p. 572-579, 2005.
84. REGNIER, F.E.; NOEL, R. Glycerolpropylsilane bonded phases in steric exclusion chromatography of biological macromolecules. **J. Chromatogr. Sci.**, v. 14, n. 7, p. 316-320, 1976.
85. SCHIEL, J.E.; MALLIK, R.; SOMAN, S.; JOSEPH, K.S.; HAGE, D.S. Applications of silica supports in affinity chromatography. **J. Sep. Sci.**, v. 29, n. 6, p. 719-737, 2006.
86. HERMANSON, G.T. **Bioconjugate Techniques**. 2.ed. Amsterdam: Elsevier, 2008, 1202p.
87. STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **J. Colloid Interface Sci.**, v.26, p.62-69, 1968.
88. ENRICHI, F.; RICCÒ, R.; SCOPECE, P.; PARMA, A.; MAZAHARI, A.R.; RIELLO, P.; BENEDETTI, A. Comparison of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Eu}(\text{acac})_3$ precursors for doping luminescent silica nanoparticles. **J. Nanopart. Res.**, v. 12, p.1925-1931, 2010.
89. DOSEV, D.; NICHKOVA, M.; KENNEDY, I.M. Inorganic lanthanide nanophosphors in biotechnology. **J. Nanosci. Nanotech.**, v.8, p.1052-1067, 2008.
90. GIAUME, D.; BUISSETTE, V.; LAHLIL, K.; GACON, T.; BOILLOT, J.-P.; CASANOVA, D.; BEAUREPAIRE, E.; SAUVIAT, M.-P.; MERCURI, A.

- ALEXANDROU, A. New biological labels based on functionalized YVO₄: Eu nanoparticles. **Mater. Res. Soc. Proc.**, v. 845, AA6.2, p. 131-136, 2004.
91. BACCILE, N.; BABONNEAU, F.; THOMAS, B.; CORADIN, T. Introducing ecodesign in silica sol-gel materials. **J. Mater. Chem.**, v. 19, p. 8537-8559, 2009.
92. XU, Z.-S.; DENG, Z.-W.; HU, X.-X.; LI, L.; YI, C.-F. Monodisperse polystyrene microspheres prepared by dispersion polymerization with microwave irradiation. **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.**, v. 43, n. 11, p. 2368-2376, 2005.
93. GALEMA, S. A. Microwave chemistry. **Chem. Soc. Rev.**, v. 26, n. 3, p. 233-238, 1997.
94. FENG, J.; SHAN, G.; MAQUIEIRA, A.; KOIVUNEN, M.E.; GUO, B.; HAMMOCK, B.D.; KENNEDY, I.M. Functionalized europium oxide nanoparticles used as a fluorescent label in an immunoassay for atrazine. **Anal. Chem.**, v. 75, n. 19, p. 5282-5286, 2003.
95. LIDSTRÖM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WETSMAN, J. Microwave assisted organic synthesis – a review. **Tetrahedron**, v. 57, n. 45, p. 9225-9283, 2001.
96. CADDICK, S.; FITZMAURICE, R. Microwave enhanced synthesis. **Tetrahedron**, v. 65, n. 17, p. 3325-3355, 2009.
97. GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, E.H.; HALSTEAD, B.S.J.; MINGOS, D.M.P. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. **Chem. Soc. Rev.**, v. 27, n. 3, p. 213-223, 1998.
98. JIN, Y.; LI, A.; HAZELTON, S.G.; LIANG, S.; JOHN, C.L.; SELID, P.D.; PIERCE, D.T.; ZHAO, J.X. Amorphous silica nanohybrids: Synthesis, properties and applications. **Coord. Chem. Rev.**, v. 253, n. 23/24, p. 2998-3014, 2009.
99. AN, Y.; CHEN, M.; XUE, Q.; LIU, W. Preparation and self-assembly of carboxylic acid-functionalized silica. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 311, n. 2, p. 507-513, 2007.
100. KNOPP, D.; TANG, D.; NIESSNER, R. Bioanalytical applications of biomolecule-functionalized nanometer-sized doped silica particles. **Anal. Chim. Acta**, v. 647, n. 1, p. 14-30, 2009.
101. COLTRAIN, B.K.; KELTS, L.W. **Colloidal sílica: fundamentals and applications**. Boca Raton, FL: CRC, 2006. cap. 48, the chemistry of hydrolysis and condensation of silica sol-gel precursors p. 637-644.

102. BAGWE, R.P.; HILLIARD, L.R.; TAN, W. Surface modification of silica nanoparticles to reduce aggregation and nonspecific binding. **Langmuir**, v. 22, n. 9, p. 4357-4362, 2006.
103. SOUZA, A.P.; RODRIGUES, L.C.V.; BRITO, F.F.; JUNIOR, S.A.; MALTA, O.L. Photoluminescence study of new lanthanide complexes with benzeneseleninic acids. **J. Lumin.**, v. 130, p. 181-189, 2010.
104. HÖLSÄ, J.; PORCHER, P. Crystal field analysis of REOCl:Tb³⁺. **Chem. Phys.** v. 76, n. 6, p. 2798-2803, 1982.
105. TEOTONIO, E.E.S.; FETT, G.M.; BRITO, H.F.; TRINDADE, A.C.; FELINTO, M.C.F.C. Novel unexpected Tb³⁺ coordination polymer containing two carboxilato ligands: synthesis, structure and photoluminescent properties. **Inorg. Chem. Commun.**, v.10, p.867-872, 2007.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta a preparação, caracterização e estudo das propriedades ópticas dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ (onde $\text{TR}^{3+} = \text{Eu}, \text{Tb}$ e Nd) e de partículas de sílica aminofuncionalizadas incorporando estes luminóforos visando a sua potencial aplicação em ensaios biológicos.

A utilização dos íons európio e térbio permitiram uma comparação com dados já presentes na literatura sobre marcadores biológicos, uma vez que estes possuem grande atuação nesta área. Os estudos de marcadores dopados com neodímio são mais recentes, mas apresentam a vantagem de possuir excitação na região do infravermelho próximo (NIR), usando uma janela na qual a água não interfere na emissão dos materiais biológicos, fazendo com que não seja necessária a fonte pulsada de excitação para aquisição de dados resolvido no tempo, visto que não há a interferência no sinal.

Os luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ foram preparados com sucesso pelos métodos de coprecipitação, Pechini e sol-gel proteico.

Ao comparar-se os três métodos de síntese dos luminóforos (coprecipitação, sol-gel proteico e Pechini) observou-se que as partículas obtidas possuem propriedades morfológicas semelhantes.

A síntese do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{Eu}^{3+}$ pelo método sol-gel proteico foi efetiva. A ordem de adição da água de coco no processo de síntese para formação da fase gel e obtenção das partículas não influenciou nas propriedades finais das mesmas. Embora, o objetivo de se obter partículas mais esféricas através deste método não ter sido alcançado, foi possível sintetizar partículas de tamanho nanométrico na forma de aglomerados com superfícies homogêneas e aspecto cristalino. Além disso, para as temperaturas de calcinação

mais altas pode-se observar a formação de fios micrométricos com diâmetro nanométrico.

O método Pechini utilizado na síntese do luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ mostrou-se efetivo, com obtenção de partículas em forma de aglomerados cristalinos, de superfícies homogêneas e porosas, com cristalitos de tamanhos nanométricos e estrutura cristalina da cassiterita.

O método de coprecipitação foi o escolhido para dar continuidade aos estudos, pois dentre os métodos estudados, foi o que apresentou metodologia de síntese mais simples e de baixo custo operacional. Além disso, trata-se de um método reprodutível, uma vez que, estudos realizados anteriormente pelo grupo variando a dopagem e o dopante presente na matriz de estanho, mostraram características semelhantes, com predominância da fase cassiterita do estanho, indicando que este atua como um revestimento dos íons que compõe a estrutura.

O método de coprecipitação mostrou-se eficaz para as três terras raras estudadas, sendo que a mudança do íon dopante não alterou as características da matriz. Os luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}$ apresentaram-se em forma de aglomerados de superfície homogênea, com tamanhos de cristalitos nanométricos, estrutura cristalina característica da fase cassiterita do SnO_2 e boa estabilidade térmica.

Os dados de absorção na região do infravermelho dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{TR}^{3+}$ corroboram com formação de partículas de titânia incorporadas por dióxido de estanho, apenas as bandas dos estiramentos Sn-O e deformação Sn-O-Sn foram observadas. As micrografias mostraram que os luminóforos apresentam-se na forma de aglomerados com superfícies homogêneas adquirindo aspecto mais cristalino à medida que a temperatura de calcinação aumenta.

Os dados de XANES dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{TR}^{3+}$ confirmam apenas o estado de oxidação trivalente (TR^{3+}) para as terras raras estudadas e estado de oxidação tetravalente (Sn^{4+}) para o estanho presente na matriz. Este

fato comprova a eficácia da síntese referente à oxidação do estanho metálico inicialmente utilizado.

Os difratogramas de raios X sugerem que as terras raras estão internas a estrutura da matriz substituindo o Ti, uma vez que a mudança de parâmetros tais como: a porcentagem de dopagem, a temperatura de calcinação, ou mesmo a mudança do íon terra rara utilizado, não influenciam na fase cristalina, nem na segregação de fases. Além do mais, os diâmetros dos cristalitos são da ordem de ~3 nm.

As curvas termogravimétricas (TG) dos luminóforos sintetizados pelo método de coprecipitação apresentaram 3 eventos de decomposição térmica enquanto que as curvas para obtenção dos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{TR}^{3+}$ pelo método de Pechini e proteico apresentaram 5 e 4 eventos, respectivamente até a formação do produto final.

A funcionalização dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{TR}^{3+}$ foi efetiva para os dois métodos utilizados (micro-ondas e Stöber). Embora, a análise de determinação de amina tenha comprovado que o método de micro-ondas apresenta maior quantidade de NH_2 por mg de luminóforo do que o método de Stöber, não se descarta a possibilidade do uso deste método.

Os espectros de infravermelho comprovaram a funcionalização dos luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{TR}^{3+}$, pois mostraram bandas de absorção referentes aos modos vibracionais da rede de sílica. Foi possível comprovar através da caracterização por MEV e EDS, que o recobrimento de sílica está distribuído uniformemente pela superfície das nanopartículas, porém pelas fotos de MEV não se observa mudanças na superfície dos aglomerados.

Os dados de difração de raios X das partículas $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:3\%\text{TR}^{3+}@\text{Si}$ também evidenciaram a presença da sílica, uma vez que, mostraram um alargamento dos picos de difração quando comparados com os luminóforos sem funcionalização, na região de 2θ 15 – 30° característico da banda de difração da sílica amorfa, mostrando a interação partícula-sílica.

Os estudos das propriedades luminescentes para os luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$, mostraram que todos podem ser utilizados como marcadores luminescentes. Os espectros de excitação dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ evidenciaram a banda de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT) do $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ e $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ a temperatura do nitrogênio líquido e o efeito de confinamento quântico. Os espectros de emissão apresentaram as transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$ e $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2-13/2}$ características dos íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Nd^{3+} , respectivamente. O perfil das bandas é característico de matrizes vítreas dopadas com lantanídeos e a banda de condução do SnO_2 desaparece, comprovando a eficiência do processo de transferência de energia no caso dos espectros do Tb e Eu.

Os dados de eficiências quânticas de emissão experimental (η), tempos de vida dos estados emissores (τ), estrutura dos níveis de energia e parâmetros de intensidade (Ω_λ) evidenciaram que o íon Eu^{3+} atuou como sonda espectroscópica, indicando alterações em seu ambiente químico após a incorporação de sílica aminofuncionalizada. Além do mais, a ausência das bandas de emissão $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ e $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$ indicam que ocorreu eficiente transferência de energia intramolecular nos luminóforos e nos materiais aminofuncionalizados. Portanto, estes materiais preparados são fortes candidatos a atuarem como marcadores luminescentes em ensaios biológicos.

As nanopartículas dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{TR}^{3+}@\text{Si}$ apresentaram eficiência quântica igual (no caso do Stöber) e até maior (no caso do micro-ondas) que o luminóforo não funcionalizado, indicando a viabilidade da utilização dos luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ como marcadores luminescentes. Os luminóforos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$ também apresentaram redução da intensidade de emissão, porém, o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Tb}^{3+}$ funcionalizado, mostrou tempo de decaimento muito próximo ao não funcionalizado, indicando que a incorporação deste na rede de sílica aminofuncionalizada pouco alterou o processo de decaimento da luminescência e o luminóforo $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2:\text{Nd}^{3+}$, tem a vantagem de poder ser excitado no infravermelho próximo sem excitar os materiais biológicos, servindo como uma sonda luminescente.

PERSPECTIVAS FUTURAS

- ✓ Realizar os estudos sobre as propriedades luminescentes dos luminóforos sintetizados pelos métodos sol-gel proteico e Pechini.
- ✓ Variar a dopagem de titânio em relação a estanho na matriz do luminóforo e a temperatura do tratamento térmico.
- ✓ Testar as nanopartículas dos luminóforos funcionalizados em reconhecimento de sistemas biológicos.