



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

Controle de tamanho de nanopartículas de óxido de gadolínio dopado com európio(III).

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Química Inorgânica.

Aluno: Rafael Di Lazaro Gaspar

Orientador: Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli

Campinas, Fevereiro de 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

G213c	<p>Gaspar, Rafael Di Lazaro. Controle de tamanho de nanopartículas de óxido de gadolínio dopado com európio (III) / Rafael Di Lazaro Gaspar. – Campinas, SP: [s.n], 2010.</p> <p>Orientador: Fernando Aparecido Sígoli.</p> <p>Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Luminescência. 2. Morfologia de partículas. 3. Precipitação homogênea. 4. Óxido de gadolínio. I. Sígoli, Fernando Aparecido. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	--

Título em inglês: Nanoparticles size control of europium(III)-doped gadolinium oxide

Palavras-chaves em inglês: Luminescence, Particles morphology, Homogeneous precipitation, Gadolinium oxide

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Fernando Aparecido Sígoli (orientador), Inez Valéria Pagotto Yoshida (IQ-UNICAMP), Ana Maria Pires (FCT-UNESP)

Data de defesa: 26/02/2010

Agradecimentos

Deus pela paciência e por sempre iluminar o meu caminho e guiar os meus passos.

Aos meus pais Carlos e Rosa e ao meu irmão Ricardo pelo suporte e carinho e pela confiança incondicional depositada em mim.

Ao Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli pela orientação sempre focada na excelência em formação profissional, amizade, companheirismo e pelo aprendizado pessoal proporcionado nestes anos de convívio.

Ao Prof. Dr. Italo Odone Mazali pela ajuda sempre presente, pelas discussões e pelos conselhos que nunca faltaram.

À Profa. Dra. Elizabeth Berwerth Stucchi e à Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos por enriquecer a minha formação tanto profissional como pessoal.

Aos amigos do laboratório D-250: Mathias, Elias, Luiz, Juliana, Fernando, Ernesto, André, Danilo, Diego, Emille, Cristine, Renata, Nathália, Tábita, Gabriela, pelo excelente convívio e espírito de união demonstrado nestes anos, pelas risadas, brincadeiras e conselhos e pela ajuda prestada, que foi de fundamental importância na realização deste trabalho.

Aos amigos do Labec: Aline, Eduardo, Marcelo Leite e Marcelo Reis pelo bom convívio e pela amizade sincera.

Aos amigos do laboratório de Materiais Luminescentes do IQ-UNESP/Araraquara: Flávia, Higor, Jorge, Marco Aurélio, Renata e Sheila pelas risadas, amizade e o ótimo convívio durante todos estes anos. A nossa amizade continuou a crescer apesar da distância.

Ao amigo e companheiro Paulo Roberto Aparecido Bueno de Toledo e a sua esposa Livia Ribeiro Bueno de Toledo pela ótima convivência e relacionamento, e pela oportunidade de aprender o verdadeiro significado da amizade.

Ao Prof. Dr. Pedro Paulo Corbi e ao Prof. Dr. André Barbosa Formiga pelos momentos de descontração e pela amizade.

Aos técnicos do Instituto de Química da UNICAMP Raquel, Claudia, Fabiana, Priscila, Márcia pelas análises realizadas.

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito do IQ-USP/SP e ao Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro do IQ-UNESP/Araraquara pelas facilidades concedidas para a obtenção de medidas de luminescência e de tempo de vida.

Ao Leo Ricardo Bedore dos Santos, ao Ronaldo Nascimento e a Darlene Félix pelas medidas de viscosidade.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura.

À Comissão de Pós-Graduação e aos seus funcionários Bel, Izabel e Miguel pela ajuda prestada e pela dedicação.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Currículo

1. Dados pessoais

Nome: Rafael Di Lazaro Gaspar
Data de nascimento: 08/05/1985
Nacionalidade: Brasileiro
Naturalidade: Araraquara/SP
Endereço residencial: Av Dr. Romeu Tórtima 1522 apto 10, Barão Geraldo, Campinas-SP. CEP:13083-970
Av 7 de Setembro 1631, Centro, Matão-SP. CEP 15990-232
Telefone: 16 3382-3445 / 16 8148-2997 / 19 3521-0183
e-mail: gaspar.rafael@gmail.com, rgaspar@iqm.unicamp.br

2. Formação Acadêmica (Graduação e Pós-Graduação)

Graduação em Química - Mar. 2003 – Dez. 2007.
Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho" – UNESP/Araraquara.
Monografia: "Síntese e caracterização de complexos de terras raras com α -hidroxicarboxilatos, precursores para obtenção de filmes luminescentes."
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elizabeth Berwerth Stucchi.
Bolsista: Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP.

Mestrado em Química – Mar. 2008 – Fev. 2010.
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Projeto: "Controle de tamanho de nanopartículas de óxido de gadolínio dopado com európio(III)."
Orientador: Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli.
Bolsista: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico- CNPq

3. Produção científica

3.1. Iniciação científica

Iniciação científica – Abr. 2005 – Dez. 2007.
Projeto: "Síntese e caracterização de complexos de terras raras com α -hidroxicarboxilatos, precursores para obtenção de filmes luminescentes."
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elizabeth Berwerth Stucchi.
Agencia Financiadora: FAPESP – Proc. 04/15443-6

3.2. Resumo do trabalho científico apresentado em congresso

Título: Nanopartículas de hidroxicarbonato e de óxido de lantânio dopados com európio(III) obtidos via precipitação homogênea em misturas de solventes.
Autores: RODRIGUES, Emille Martinazzo, BELINI, Tabita Cristina, GASPAR, Rafael Di Lazaro, SIGOLI, Fernando Aparecido.
Evento: XVII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp.
Local: Campinas – São Paulo.
Divulgação: Paineis.
Período: 23 a 24 de setembro de 2009.

Título: Nanopartículas de óxido de gadolínio, de lantânio e de ítrio dopadas com európio(III) passivadas por trioctilfosfinóxido.

Autores: GASPAR, Rafael Di Lazaro; BELINI, Tabita Cristina; RODRIGUES, Emille, Martinazzo; SIGOLI, Fernando Aparecido.

Evento: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

Local: Fortaleza - Ceará.

Divulgação: Paineis.

Período: 30 de maio a 02 de junho de 2009.

Título: Preparação de óxido de lantânio via precipitação homogênea em mistura de solventes.

Autores: RODRIGUES, Emille Martinazzo, BELINI, Tabita Cristina, GASPAR, Rafael Di Lazaro, SIGOLI, Fernando Aparecido.

Evento: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

Local: Fortaleza - Ceará.

Divulgação: Paineis.

Período: 30 de maio a 02 de junho de 2009.

Título: Propriedades estruturais e espectroscópicas de filmes de PMMA contendo partículas nanométricas de Gd_2O_3 dopadas com Eu^{3+} .

Autores: GASPAR, Rafael Di Lazaro; OLIVEIRA, Higor Henrique de Souza; CEBIM, Marco Aurélio, SIGOLI, Fernando Aparecido, DAVOLOS, Marian Rosaly.

Evento: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

Local: Fortaleza – Ceará.

Divulgação: Paineis.

Período: 30 de maio a 02 de junho de 2009.

Título: Size tailoring of rare earth doped gadolinium oxide obtained from homogeneous precipitation.

Autores: GASPAR, Rafael Di Lazaro; BELINI, Tabita Cristina; SIGOLI, Fernando Aparecido.

Evento: XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry.

Local: Foz do Iguaçu – Paraná.

Divulgação: Paineis.

Período: 31 de agosto a 04 de setembro de 2008.

Título: Synthesis, characterization and photoluminescent properties of europium α -hydroxycarboxylates complexes.

Autores: GASPAR, Rafael Di Lazaro; STUCCHI, Elizabeth Berwerth; MASSABNI, Antonio Carlos.

Evento: XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry.

Local: Foz do Iguaçu – Paraná.

Divulgação: Paineis.

Período: 31 de agosto a 04 de setembro de 2008.

Título: Síntese e caracterização de complexos de lantânio, európio e neodímio com ácido tartárico.

Autores: GASPAR, Rafael Di Lazaro; STUCCHI, Elizabeth Berwerth; MASSABNI, Antonio Carlos.

Evento: II Congresso de Iniciação Científica do Centro Universitário de Araraquara – UNIARA.

Local: Araraquara – São Paulo.

Divulgação: Paineis.

Período: 06 de novembro de 2007.

Título: Complexos de neodímio com ácidos α -hidroxicarboxílicos - síntese e propriedades ópticas.

Autores: GASPAR, Rafael Di Lazaro; STUCCHI, Elizabeth Berwerth; MASSABNI, Antonio Carlos.

Evento: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

Local: Águas de Lindóia – São Paulo.

Divulgação: Paineis.

Período: 31 de maio a 03 de junho de 2007.

Título: Complexos de európio ou lantânio com alguns ácidos α -hidroxicarboxílicos - síntese e propriedades luminescentes.

Autores: GASPAR, Rafael Di Lazaro; STUCCHI, Elizabeth Berwert; MASSABNI, Antonio Carlos.

Evento: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
Local: Águas de Lindóia – São Paulo.
Divulgação: Paineis.
Período: 19 de maio a 23 de maio de 2006.

Título: Síntese e caracterização do complexo de lantânio com ácido tartárico.
Autores: GASPAR, Rafael Di Lazaro; STUCCHI, Elizabeth Berwerth; MASSABNI, Antonio Carlos.
Evento: XVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP
Local: Araraquara – SP
Divulgação: Paineis.
Período: 08 e 09 de novembro de 2005.

3.3. Publicação

3.3.1. Artigo submetido

Título: Particle size tailoring of europium(III)-doped gadolinium oxide obtained by homogeneous precipitation method: dielectric constant and counter anion effects.
Autores: GASPAR, Rafael Di Lazaro; SIGOLI, Fernando Aparecido.
Periódico: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.

Resumo

Neste trabalho, foram estudadas a síntese e a caracterização de nanopartículas de óxido de gadolínio dopado com európio(III). Os óxidos de gadolínio foram obtidos pela termodecomposição dos precursores hidroxicarbonatos de gadolínio sintetizados a partir do método da precipitação homogênea, utilizando-se a termólise da uréia como fonte de íons OH^- e CO_3^{2-} . Modificou-se o método da precipitação homogênea através do uso de misturas água/etanol, água/etilenoglicol e água/terc-butanol nas proporções 80:20 e 60:40% v/v, e utilizou-se nitrato e cloreto como fonte das terras raras. As amostras de hidroxicarbonato e óxido obtidas foram caracterizadas pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise elementar, difração de raios X, termogravimetria, espectroscopia de luminescência e microscopia eletrônica de varredura. Pela espectroscopia vibracional na região do infravermelho, observa-se que o íon carbonato está coordenado de forma bidentada ao metal, além da presença de moléculas de água nos precursores de hidroxicarbonato. A difratometria de raios X sugere indícios de mistura entre as composições $(\text{Gd}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ e $(\text{Gd}(\text{OH})(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O})$ nos precursores, e os dados de análise térmica e a análise elementar corroboram estas observações. A termodecomposição dos precursores se dá através de uma reação topotática, resultando nas amostras de óxido de gadolínio com a manutenção da morfologia. Os óxidos cristalizam em uma estrutura cúbica de grupo espacial Ia-3, e os espectros vibracionais na região do infravermelho mostram que ocorre absorção de moléculas de CO_2 e H_2O na superfície. As propriedades luminescentes das amostras de óxido de gadolínio preparadas são atribuídas às transições intraconfiguracionais do íon európio(III). O tamanho médio de partícula das amostras de óxido varia em função do tamanho médio dos respectivos precursores. Parâmetros como a constante dielétrica do meio, a taxa de termodecomposição da uréia, a estabilização dos núcleos de precipitação e a viscosidade das soluções atuam conjuntamente na precipitação das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio.

Abstract

This work reports on the synthesis and characterization of europium(III)-doped gadolinium oxide and its particle size control. The europium(III)-doped gadolinium oxide samples were obtained by thermodecomposition of the hydroxycarbonate precursors prepared by the homogeneous precipitation method. Water/alcohol mixtures, in the ratio of 80:20 and 60:40% v/v, were used to modify the reaction media where the precipitation occurs. Gadolinium and europium nitrate and chloride were used as rare earth sources. Characterization of both, the precursor gadolinium hydroxycarbonate, and the gadolinium oxide were performed by infrared spectroscopy, elemental analysis, X ray diffractometry, thermogravimetry, luminescence spectroscopy and scanning electron microscopy. Infrared spectra show that the carbonate ion is bidentate when coordinating the gadolinium ions and that water molecules are present in the hydroxycarbonate samples. A mixture of $(\text{Gd}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ and $(\text{Gd}(\text{OH})(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O})$ in the precursors is suggested by X ray diffractometry, in agreement with the elemental analysis and thermo gravimetric data. The thermodecomposition of the precursors occurs through a topotactical reaction, resulting in the gadolinium oxide samples with similar morphology to the precursor. The gadolinium oxide crystallizes in the cubic phase with spatial group Ia-3. The infrared spectra of the oxides indicate a possible absorption of water and carbon dioxide molecules on the oxide nanoparticles surface. The luminescent properties of the oxide samples were attributed to intraconfigurational transitions of the europium(III) ion. The oxide mean particle size is function of the mean particle size of its respective precursor. It was observed that reaction parameters such as dielectric constant of the reaction media, the urea thermodecomposition rate, the stabilization of the nuclei during the precipitation and the reaction media viscosities seem to control the particle mean size of europium(III)-doped gadolinium oxide.

Sumário

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xviii
1 - Introdução.	1
1.1 - Luminescência e terras raras.....	1
1.2 - Compostos luminescentes inorgânicos.....	5
1.3 - Matrizes hospedeiras.	7
1.4 - Precipitação homogênea.....	10
2 - Objetivos.....	21
3 - Parte experimental.....	22
3.1 - Preparação do precursor hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio(III)....	22
3.2 - Obtenção do óxido de gadolínio dopado com európio(III).	24
3.3 - Nanopartículas de óxido de gadolínio, lantânio e ítrio dopado com európio(III) passivadas por trioctilfosfinóxido.....	24
3.4 - Caracterização das amostras.....	25
3.4.1 - Análise elementar (EA).	25
3.4.2 - Difractometria de raios X (XRD).	25
3.4.3 - Análise térmica (TGA).....	25
3.4.4 - Microscopia eletrônica de varredura (FE-SEM).	26
3.4.5 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	26
3.4.6 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR).	26
3.4.7 - Espectroscopia de luminescência (LS).....	27
3.4.8 - Viscosidade das soluções	28
4 - Resultados e discussão.	29
4.1 - Hidroxicarbonatos de gadolínio dopados com európio(III).	29
4.2 - Óxido de gadolínio dopado com európio(III).	36
4.3 - Morfologia das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio e de óxido de gadolínio dopadas com európio(III).	47
4.3.1 - Taxa de nucleação e de crescimento	58
4.3.2 - Efeito da coordenação dos alcoóis e dos contra anions.....	59
4.3.3 - Estabilização do núcleo de precipitação formado	60
4.3.4 - Viscosidade das soluções	61

4.4 - Nanopartículas de óxido de gadolínio, lantânio e ítrio dopados com európio(III) e passivadas por trioctilfosfinóxido.....	65
5 – Conclusões.	72
6 – Perspectivas.	73
Referências Bibliográficas.....	74

Lista de Figuras

Figura 1: Distribuição radial representativa dos íons lantanídeos trivalentes (4).....	3
Figura 2: Representação esquemática dos níveis de energia do íon európio trivalente.....	4
Figura 3: Representação esquemática dos processos envolvidos na emissão de um material luminescente: a) emissão do íon ativador; b) excitação da matriz seguida de transferência de energia ao íon ativador e posterior emissão; c) excitação do íon sensibilizador e transferência ao íon ativador e posterior emissão; d) excitação da matriz e emissão radiativa da mesma.	6
Figura 4: Mudança da energia livre de volume e de superfície em função do raio dos núcleos. Adaptado da referência (24).....	12
Figura 5: Dependência da energia crítica em função da temperatura de síntese. $T_E > T_1 > T_2 > T_3$, onde T_E é a temperatura de equilíbrio. Adaptado da referência (24).....	13
Figura 6: Representação esquemática dos processos de nucleação e de crescimento. Adaptado da referência (24).	14
Figura 7: Representação esquemática das taxas de nucleação e de crescimento. Adaptado da referência (24).	14
Figura 8: Ilustração esquemática da diferença de tamanho de partículas em função do raio de partícula para os mecanismos de crescimentos discutidos. Adaptado da referência (24).	17
Figura 9: Ilustração esquemática da diferença de tamanho de partículas em função do tempo de reação para os mecanismos de crescimentos discutidos.....	18
Figura 10: Espectros vibracionais I.V. das amostras de hidroxicarbonato obtidas em: a) água; b) mistura água/etanol 80:20 e 60:40 v/v.	29
Figura 11: Espectros vibracionais I.V. das amostras de hidroxicarbonato obtidas em: a) mistura água/etilenoglicol 80:20 e 60:40 v/v; b) mistura água/terc-butanol 80:20 e 60:40 v/v.	29
Figura 12: Difratoogramas de raios X das amostras de hidroxicarbonato obtidas em: a) água; b) mistura água/etanol 80:20 e 60:40 v/v; c) mistura água/etilenoglicol 80:20 e 60:40 v/v; d) mistura água/terc-butanol 80:20 e 60:40 v/v. As fichas cristalográficas JCPDF 24-421, JCPDF 46-373 e JCPDF 37-559 são referentes aos compostos $Gd_2(OH)_2(CO_3)_2 \cdot H_2O$, $Gd(OH)(CO_3) \cdot H_2O$ e $Gd_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$, respectivamente.	32
Figura 13: Curvas termogravimétricas das amostras de hidroxicarbonato HCH2O-1M, HCEtOH20-1M, HCEG20-1M e Hct-ButOH20-1M.....	35
Figura 14: Espectros vibracionais I.V. das amostras de óxidos de gadolínio dopado com európio(III) resultantes da termodecomposição dos precursores obtidos em: a) água; b) mistura água/etanol 80:20 e 60:40 v/v.....	36

Figura 15: Espectros vibracionais I.V. das amostras de óxidos de gadolínio dopado com európio(III) resultantes da termodecomposição dos precursores obtidos em: c) mistura água/etilenoglicol 80:20 e 60:40 v/v; d) mistura água/terc-butanol 80:20 e 60:40 v/v.	37
Figura 16: Difractogramas de raios X das amostras de óxido de gadolínio dopado com európio(III) resultantes da termodecomposição dos precursores obtidos em: a) água; b) mistura água/etanol 80:20 e 60:40 v/v; c) mistura água/etilenoglicol 80:20 e 60:40 v/v; d) mistura água/terc-butanol 80:20 e 60:40 v/v. A ficha cristalográfica JCPDF 12-797 é referente ao composto Gd_2O_3 com grupo espacial Ia-3.	38
Figura 17: Espectros de excitação (com emissão fixada em $\lambda_{em} = 613$ nm) das amostras de óxido de gadolínio dopados com európio(III) resultantes da termodecomposição dos precursores hidroxicarbonato obtidos em: a) água; b) mistura água/etanol 80:20 e 60:40 v/v.	39
Figura 18: Espectros de excitação (com emissão fixada em $\lambda_{em} = 613$ nm) das amostras de óxido de gadolínio dopados com európio(III) resultantes da termodecomposição dos precursores hidroxicarbonato obtidos em: a) mistura água/etilenoglicol 80:20 e 60:40 v/v; b) mistura água/terc-butanol 80:20 e 60:40 v/v.	40
Figura 19: Espectros de excitação obtidos a temperatura ambiente e à 77K (com emissão fixada em $\lambda_{em} = 613$ nm) das amostras $GdOH_2O$ -1M no intervalo de 240 a 500 nm.	40
Figura 20: Espectros de excitação obtidos à temperatura ambiente e à 77K (com emissão fixada em $\lambda_{em} = 613$ nm) das amostras $GdOH_2O$ -1M no intervalo de 290 a 500 nm.	41
Figura 21: Espectros de emissão com $\lambda_{ex} = 240$ nm das amostras de óxido de gadolínio dopado com európio(III) resultantes da termodecomposição dos precursores obtidos em: a) água; b) mistura água/etanol 80:20 e 60:40 % v/v.	42
Figura 22: Espectros de emissão com $\lambda_{ex} = 240$ nm das amostras de óxido de gadolínio dopado com európio(III) resultantes da termodecomposição dos precursores obtidos em a) mistura água/etilenoglicol 80:20 e 60:40 % v/v; b) mistura água/terc-butanol 80:20 e 60:40 % v/v.	42
Figura 23: Espectros de emissão da amostra $GdOH_2O$ -1M obtidos à temperatura ambiente e à temperatura de 77K com $\lambda_{ex} = 240$ nm. Destaque: espectro de emissão na região das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1}$	43
Figura 24: Espectro de emissão da amostra $GdOH_2O$ -1M obtido com $\lambda_{ex} = 240$ nm em 77K detalhando a região das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1}$ do íon európio(III).	43
Figura 25: Diagrama esquemático do desdobramento do nível 7F_1 do európio nos sítios de simetria C_2 e S_6	45
Figura 26: Curva de decaimento de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon európio(III) da amostra $GdOH_2O$ -1M, excitada em 250 nm, obtida à temperatura ambiente.	46
Figura 27: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidroxicarbonato de gadolínio precipitado em água utilizando-se nitrato de gadolínio e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia (HCH_2O -1M).	47
Figura 28: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidroxicarbonato de gadolínio precipitado em mistura água/etanol 80:20% v/v utilizando-se cloreto de gadolínio e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia ($HCEtOH$ -1M).	48

Figura 29: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidroxicarbonato de gadolínio precipitado em mistura água/etanol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 2,0 mol.L ⁻¹ de uréia (HCEtOH20-2M).....	48
Figura 30: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidroxicarbonato de gadolínio precipitado em mistura água/etanol 60:40% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 1,0 mol.L ⁻¹ de uréia (HCEtOH40-1M).....	48
Figura 31: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidroxicarbonato de gadolínio precipitado em mistura água/etanol 60:40% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 2,0 mol.L ⁻¹ de uréia (HCEtOH40-2M).....	49
Figura 32: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidroxicarbonato de gadolínio precipitado em mistura água/etilenoglicol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 1,0 mol.L ⁻¹ de uréia (HCEG20-1M).....	49
Figura 33: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidroxicarbonato de gadolínio precipitado em mistura água/etilenoglicol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 2,0 mol.L ⁻¹ de uréia (HCEG20-2M).....	49
Figura 34: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidroxicarbonato de gadolínio precipitado em mistura água/etilenoglicol 60:40% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 1,0 mol.L ⁻¹ de uréia (HCEG40-1M).....	50
Figura 35: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidroxicarbonato de gadolínio precipitado em mistura água/etilenoglicol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 2,0 mol.L ⁻¹ de uréia (HCEG40-2M).....	50
Figura 36: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidroxicarbonato de gadolínio precipitado em mistura água/terc-butanol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 1,0 mol.L ⁻¹ de uréia (HCT-ButOH20-1M)	50
Figura 37: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em água utilizando-se nitrato de gadolínio e 1,0 mol.L ⁻¹ de uréia (GdOH ₂ O-1M).	51
Figura 38: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em água utilizando-se cloreto de gadolínio e 1,0 mol.L ⁻¹ de uréia (GdOH ₂ O-1MCl).	51
Figura 39: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/etanol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 1,0 mol.L ⁻¹ de uréia (GdOEtOH20-1M).....	52
Figura 40: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/etanol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 2,0 mol.L ⁻¹ de uréia (GdOEtOH20-2M).....	52

Figura 41: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/etanol 60:40% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 1,0 mol.L ⁻¹ de uréia (GdOEtOH40-1M).....	52
Figura 42: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/etanol 60:40% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 2,0 mol.L ⁻¹ de uréia (GdOEtOH40-2M).....	53
Figura 43: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/etilenoglicol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 1,0 mol.L ⁻¹ de uréia (GdOEG20-1M).....	53
Figura 44: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/etilenoglicol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 2,0 mol.L ⁻¹ de uréia (GdOEG20-2M).....	53
Figura 45: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/etilenoglicol 60:40% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 1,0 mol.L ⁻¹ de uréia (GdOEG40-1M).....	54
Figura 46: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/terc-butanol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 1,0 mol.L ⁻¹ de uréia (GdOT-ButOH20-1M).	54
Figura 47: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/terc-butanol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 2,0 mol.L ⁻¹ de uréia (GdOT-ButOH20-2M).	54
Figura 48: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/terc-butanol 60:40% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 1,0 mol.L ⁻¹ de uréia (GdOT-ButOH40-1M).	55
Figura 49: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/terc-butanol 60:40% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 2,0 mol.L ⁻¹ de uréia (GdOT-ButOH40-2M).	55
Figura 50: Distribuição de tamanho médio em função da constante dielétrica para as misturas: a) água/etanol 80:20 e 60:40% v/v; b) água/etilenoglicol 80:20 e 60:40% v/v; c) água/terc-butanol 80:20 e 60:40% v/v; d) todas as misturas utilizadas. Partiu-se de nitrato de gadolínio e európio em todas as amostras preparadas, exceto para a amostra GdOH ₂ O-1MCl.	62
Figura 51: Distribuição de tamanho médio das amostras GdOH ₂ O-1M, GdOEG40-1M, GdOEtOH40-1M, GdOEG20-1M e GdOEtOH40-2M.	64
Figura 52: Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras: a) trietilfosfinóxido (topo); b) Ytopo; c) Latopo e d) Gdtopo.	65
Figura 53: Difractogramas das amostras: a) Gdtopo; b)Latopo; c)Ytopo. As fichas JCPDF 20-1412 e JCPDF 71-49 são referentes ao composto Y ₂ O ₃ de fase hexagonal e cúbica, respectivamente.....	67

Figura 54: Fotomicrografias de transmissão da amostra Gdtopo.	68
Figura 55: Fotomicrografias de transmissão da amostra Latopo.	68
Figura 56: Fotomicrografias de transmissão da amostra Ytopo.	68
Figura 57: Espectros de luminescência das amostras: a) espectro de excitação da amostra Gdtopo; b) espectro de emissão da amostra Gdtopo; c) espectro de excitação da amostra Latopo; d) espectro de emissão da amostra Latopo; e) espectro de excitação da amostra Ytopo; f) espectro de emissão da amostra Ytopo. Os espectros de excitação foram obtidos monitorando-se a emissão na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 614 nm, enquanto os espectros de emissão foram adquiridos excitando-se na transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ do íon európio(III).	70

Lista de Tabelas

Tabela 1: Parâmetros de síntese para obtenção das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio dopado com o íon európio(III).....	23
Tabela 2: Atribuição dos modos vibracionais do íon carbonato livre (D_{3h}).	30
Tabela 3: Atribuição dos modos vibracionais do íon carbonato bidentado (C_{2v}).	31
Tabela 4: Resultados de análise elementar obtidos para os precursores.	33
Tabela 5: Valores de tempo de vida obtidos para as amostras de óxido de gadolínio.	46
Tabela 6: Valores de tamanho médio das partículas de hidroxicarbonato e de óxido de gadolínio, constante dielétrica e viscosidade do meio de reação.	57
Tabela 7: Atribuições das bandas observadas nos espectros vibracionais na região do I.V. do trioctilfosfinóxido e das amostras Ytopo, Latopo e Gdtopo.....	66
Tabela 8: Distância entre os planos observados nas fotomicrografias de transmissão obtidas.	69

1 - Introdução.

1.1 - Luminescência e terras raras.

Luminescência é o fenômeno de emissão de radiação eletromagnética por parte de algum átomo, íon ou molécula cujo aquecimento não é responsável por tal emissão (1) (2). Esta radiação está situada geralmente na região do visível do espectro eletromagnético, porém também pode estar na região do ultravioleta ou do infravermelho. Para que a emissão ocorra, é necessário que haja absorção de algum tipo de energia, num processo chamado de excitação e sua posterior conversão em radiação eletromagnética. Em função de diferentes tipos de excitação classificam-se os diferentes tipos de luminescência. A emissão por meio da excitação por fótons é denominada de fotoluminescência, por corrente elétrica é chamada de eletroluminescência, por raios catódicos é chamada de catodoluminescência, entre outros (2). Também se pode classificar a luminescência de acordo com o tempo de vida do estado emissor de uma determinada transição entre: i) fluorescência, quando o tempo de vida é menor do que 10^{-8} segundos e ii) fosforescência, quando o tempo de vida é maior do que este valor temporal (3). Fluorescência também pode ser definida como a emissão atribuída a uma transição permitida por spin entre dois estados singletos, e a fosforescência como a emissão atribuída a uma transição proibida por spin entre um estado tripleto e um estado singleto (3).

Os níveis eletrônicos moleculares, os termos espectroscópicos de íons livres e átomos, a banda de valência e a banda de condução de sólidos são alguns dos estados responsáveis pelas transições eletrônicas que ocorrem a emissão (1) (2). Sendo assim, uma grande variedade de compostos como moléculas orgânicas, sólidos inorgânicos e complexos metálicos podem apresentar propriedades luminescentes. Uma classe de elementos que possuem propriedades luminescentes interessantes são os lantanídeos (4). Estes elementos são os da primeira transição interna e quando se acrescenta os elementos ítrio e escândio este conjunto de elementos é denominado de terras raras (5).

Os lantanídeos apresentam configuração eletrônica geral $[\text{Xe}]4f^n6s^2$ sendo a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^16s^2$ mais estável para os átomos de cério, gadolínio e lutécio. Ao longo da série lantanídica há o preenchimento seqüencial dos orbitais 4f do átomo de cério para o átomo de lutécio. Esse subsequente preenchimento de elétrons em uma mesma subcamada leva a uma baixa repulsão intereletrônica dos elétrons entre si, e a um fraco efeito de blindagem (5). A carga nuclear efetiva dos átomos aumenta ao longo da série da esquerda para direita numa proporção maior do que a repulsão intereletrônica, provocando um decréscimo do raio iônico com o aumento do número atômico. De fato o raio iônico dos elementos lantanídeos decresce de 1,061 Å para o íon La^{3+} para 0,848 Å no íon Lu^{3+} (5) e este efeito é denominado de contração lantanídica.

O estado de oxidação trivalente é o mais estável nos íons terras raras, porém o estado divalente é encontrado para o európio e o estado tetravalente é encontrado para o cério e térbio. Estes estados de oxidação são relativamente estáveis, pois levam a uma configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^7$ com a subcamada 4f semi-preenchida no caso do íon Eu^{2+} e Tb^{4+} , e a uma configuração $[\text{Xe}]4f^0$ com a subcamada 4f não ocupada no íon Ce^{4+} . Assim, os íons terras raras possuem uma alta razão carga/raio, pois apresentam um elevado número de oxidação e o seu raio iônico decresce ao longo da série lantanídica, sendo denominados de ácidos duros de acordo com o conceito de Pearson (5) (6). A contração do raio iônico provoca grande influência nas propriedades químicas dos elementos terras raras. Observa-se que com a diminuição do raio iônico, o número de coordenação das terras raras e a temperatura de decomposição de sais de terras raras contendo oxiníons decrescem e a acidez destes íons aumenta (5).

A configuração eletrônica dos lantanídeos também apresenta características singulares. Como descrito acima a distribuição eletrônica destes elementos é $[\text{Xe}]4f^n6s^2$ com exceção dos elementos cério, gadolínio e lutécio onde a distribuição estável é $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^16s^2$ com “n” variando ao longo da série de 0 para lantânio até 14 para o lutécio. Como pode-se observar pela Figura 1 os orbitais 4f desses elementos são blindados pelos orbitais 5s e 5p provenientes da distribuição eletrônica do caroço, pois possuem o máximo de distribuição radial mais interna, sendo assim pouco perturbados pelo ambiente

químico em que se encontram (7). Portanto, os orbitais 4f não tem participação efetiva na ligação química em compostos contendo estes íons e, aliado com a alta razão carga/raio que estes elementos apresentam, a ligação química possui alto caráter iônico na maioria dos compostos contendo as terras raras (6) (5).

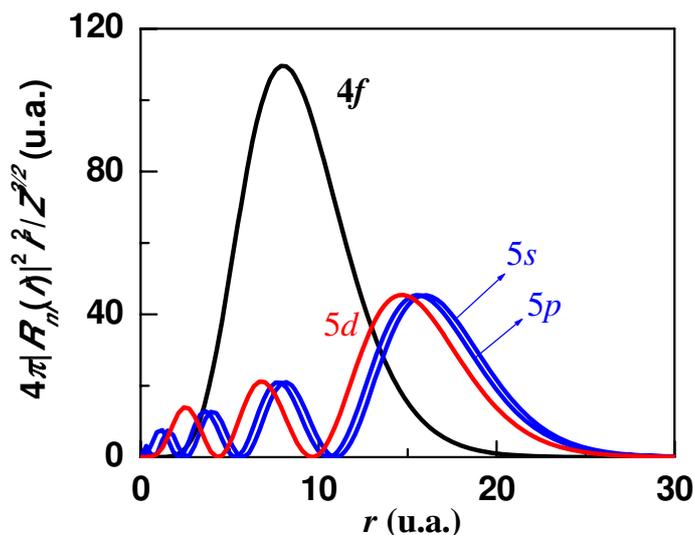


Figura 1: Distribuição radial representativa dos íons lantanídeos trivalentes (4).

A blindagem dos orbitais 4f também é responsável pelas propriedades espectroscópicas destes íons (4) (7). Uma vez que os elétrons que ocupam este orbital não são fortemente perturbados pelo ambiente químico, os níveis responsáveis pelas transições eletrônicas são predominantemente provenientes da repulsão intereletrônica. Nas terras raras, os espectros de absorção e de emissão apresentam bandas estreitas que se assemelham a linhas espectrais. Estas transições são provenientes da quebra de degenerescência da configuração $4f^n$ pela repulsão intereletrônica, acoplamento spin órbita e pela interação de campo ligante. A energia dos estados dos íons terras raras livres podem ser descritos pelo Hamiltoniano de íon livre (H_{il}) que é composto pelas contribuições descritas como:

$$H_{il} = H_{cc} + H_{re} + H_{so} + H_{cl} \tag{Eq. 01}$$

Aonde H_{cc} é o Hamiltoniano de campo central, que considera a interação do núcleo com cada elétron do orbital 4f e com os (n-1) elétrons deste orbital. O H_{re} é o Hamiltoniano de repulsão intereletrônica, que descreve as interações entre os elétrons 4f, enquanto o Hamiltoniano de acoplamento spin-orbital H_{so} descreve a interação entre os momentos angulares de spin e orbital. O Hamiltoniano H_{cl} é devido às interações entre os níveis de energia resultante das interações de repulsão intereletrônica e de spin-orbital com o ambiente químico ao redor do íon terra rara em um composto.

A repulsão intereletrônica entre os elétrons 4f também é chamada de acoplamento Russel-Saunders (ou acoplamento $l-l$) dando origem aos termos ^{2S+1}L . Como os íons lantanídeos são relativamente pesados, a contribuição do acoplamento do spin destes elétrons com o momento angular orbital dos termos resultantes passa a ser importante. Este acoplamento é denominado de acoplamento spin-orbital ou acoplamento L-S, originando os níveis espectroscópicos $^{2S+1}L_J$ que são atribuídos na luminescência destes elementos. Na Figura 2 é apresentado de forma esquemática as interações que levam aos níveis eletrônicos do íon európio trivalente.

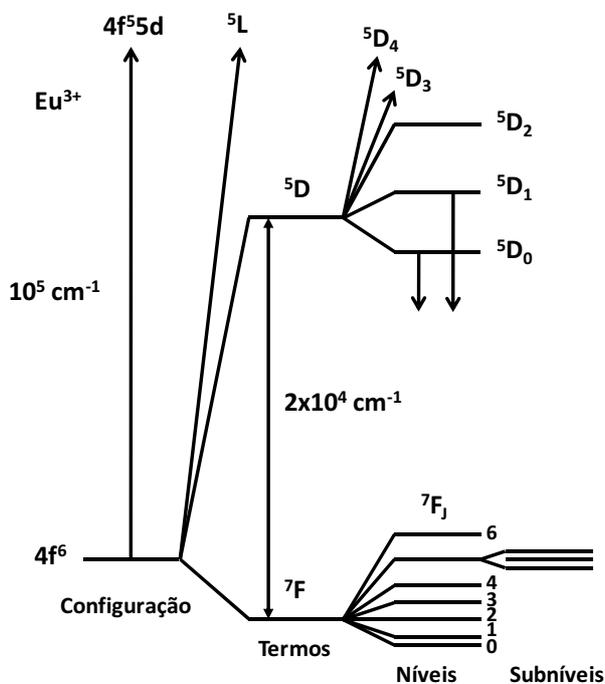


Figura 2: Representação esquemática dos níveis de energia do íon európio trivalente.

Os níveis espectroscópicos dos lantanídeos não sofrem grande perturbação do ambiente químico em que se encontram, devido à blindagem das subcamadas $5s^25p^6$ preenchidas. Portanto, o desdobramento destes níveis pelo campo ligante é de baixa magnitude, na ordem de 100 cm^{-1} . Porém a simetria pontual em que estes íons terras raras se encontram influencia em algumas características nos espectros de emissão.

As transições presentes nos íons lantanídeos são proibidas pela regra de seleção de Laporte, uma vez que são transições intraconfiguracionais. Entretanto a regra de Laporte pode ser relaxada pela interação do ambiente químico com os níveis espectroscópicos que promovem uma mistura de configuração entre os orbitais 4f e 5d. Isto também traz conseqüências na absorvidade molar dos lantanídeos. O valor de absorvidade molar para os metais de transição é de 10 a 100 vezes maior do que os dos lantanídeos. Isto é atribuído pela menor interação do ambiente químico com os níveis espectroscópicos dos lantanídeos, pois o grau de combinação dos orbitais 4f com os demais em um composto é menor do que em relação aos orbitais 3d dos metais de transição (4).

Em suma, as características químicas e ópticas dos íons terras raras são de grande interesse em diversas aplicações, como materiais luminescentes, materiais com funcionalidades magnéticas, catálise, materiais isolantes, entre outros. Dentre estas aplicações citadas, os íons terras raras são comumente empregados na síntese de novos materiais luminescentes, seja como constituintes do sólido inorgânico ou como responsável pela propriedade óptica do material.

1.2 - Compostos luminescentes inorgânicos.

A maioria dos compostos luminescentes é constituída por matrizes isolantes ou semicondutoras, chamadas de matriz hospedeira, dopadas com íons que absorvem energia e emitem em uma região de interesse do espectro eletromagnético (8). Este íon que desempenha tal função é denominado de íon ativador. Nos materiais fotoluminescentes, o íon ativador absorve radiação eletromagnética e, sendo excitado a estados de maior energia decai radiativamente. No caso dos íons terras raras, o íon

ativador pode não ser capaz de absorver com eficiência a radiação incidida em virtude da baixa absorvidade molar. Nestes casos, a matriz hospedeira pode absorver e transferir a energia incidida para o íon ativador. Quando isso não acontece, há a necessidade de inserção de um segundo íon na matriz para que este absorva tal radiação e a transfira não radiativamente para o íon ativador. Este segundo íon é chamado de sensibilizador. Ele absorve a radiação incidente e a transfere não radiativamente para o íon ativador, e este por sua vez emite radiativamente (1) (2) (8). Há também a possibilidade da matriz hospedeira absorver a radiação eletromagnética e emitir radiativamente. A Figura 3 representa os quatro processos descritos anteriormente.

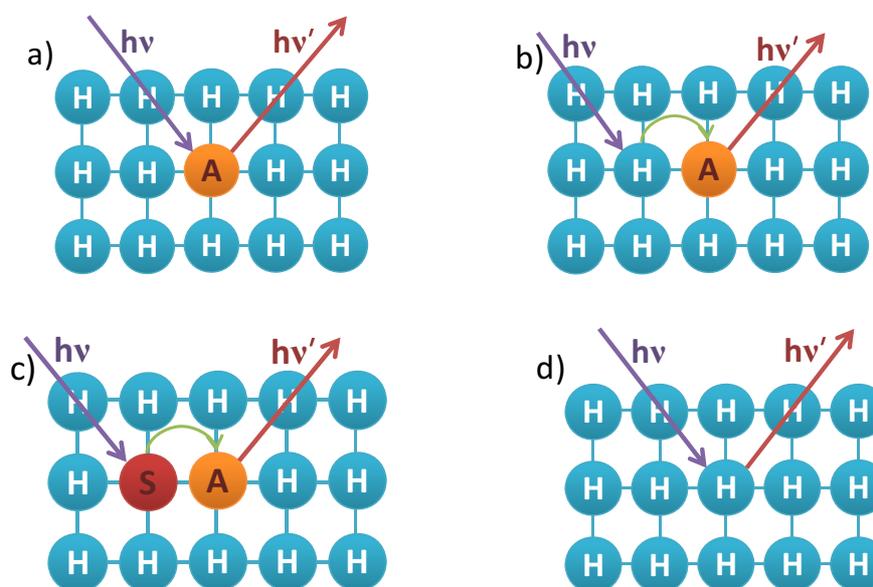


Figura 3: Representação esquemática dos processos envolvidos na emissão de um material luminescente: a) emissão do íon ativador; b) excitação da matriz seguida de transferência de energia ao íon ativador e posterior emissão; c) excitação do íon sensibilizador e transferência ao íon ativador e posterior emissão; d) excitação da matriz e emissão radiativa da mesma.

Em compostos luminescentes inorgânicos, a transferência de energia se dá pela interação multipolar entre os estados dos íons sensibilizadores (ou da matriz) e entre os estados dos íons ativadores. Nesse tipo de transferência de energia, o íon sensibilizador retorna ao estado fundamental e a sua energia é transferida para o íon ativador, excitando-o. Este mecanismo é conhecido como mecanismo de Förster (3). Um outro

mecanismo possível é a transferência de energia por meio de mecanismos de troca. O elétron do estado excitado do íon sensibilizador é transferido para o estado excitado do íon ativador, e o elétron do estado fundamental do íon ativador é transferido para o estado fundamental do íon sensibilizador. No entanto, para que ocorra este tipo de mecanismo de transferência de energia, é necessário que haja uma sobreposição das funções de onda dos estados fundamentais e excitados dos íons sensibilizadores e dos íons ativadores. Este mecanismo é denominado de mecanismo de Dexter (3).

Muitas vezes o íon sensibilizador empregado pode transferir a energia absorvida da excitação para o íon ativador ou emití-la radiativamente. Pode-se citar o composto $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{1-x}\text{Cl}_x:\text{Mn}^{2+},\text{Sb}^{3+}$ como exemplo, no qual o íon Sb^{3+} atua como sensibilizador e ativador (1). Este material é utilizado em lâmpadas fluorescentes, pois a emissão do material é larga o suficiente para cobrir o espectro eletromagnético visível, resultando em uma cor branca (1).

1.3 - Matrizes hospedeiras.

Os materiais luminescentes em geral constituem uma classe de materiais amplamente utilizados para gerar luz. Em particular, no caso de dispositivos visuais de informação, são empregados materiais que emitem radiação na região do espectro eletromagnético detectável pelo olho humano. O fenômeno responsável pela emissão de luz nestes materiais está relacionado com as propriedades de micro e macroestrutura, no qual os íons terras raras estão inseridos. As características ópticas dependem fundamentalmente da composição, da morfologia (forma e tamanho) e da estrutura cristalina do material luminescente.

Matrizes a base de óxidos são de grande interesse devido principalmente à estabilidade térmica. Os óxidos mais indicados para serem utilizados como matrizes hospedeiras de íons terras raras são os de ítrio (Y_2O_3), de lantânio (La_2O_3), de gadolínio (Gd_2O_3), de lutécio (Lu_2O_3), entre outros. Esses compostos mostram-se interessantes, pois apresentam energia de vibração de rede relativamente baixa, na ordem de 600 a 400 cm^{-1} .

Também não possuem absorção nas regiões do visível e do infravermelho próximo, e seus cátions possuem raios similares aos dos íons terras raras. Desta forma tais matrizes possibilitam a dopagem substitucional e a diminuição de processos de supressão de emissão do íon ativador, pois o baixo fônon de rede diminui a contribuição de perdas vibracionais no processo de emissão dos íons ativadores. Por sua vez a similaridade dos cátions destas matrizes favorece a dopagem por íons terras raras.

A morfologia das partículas que constituem tais matrizes tem grande importância nas propriedades luminescentes e, também, é um parâmetro importante a ser considerado na aplicação tecnológica destes materiais (9) (10). De acordo com a forma e o tamanho de partícula, o mesmo material pode ser utilizado para mais de uma aplicação. Fluoroimunoensaios (11), sensores (12) (13), catálise (14), dispositivos emissores de luz como FED's (9) e displays de plasma (15) são algumas aplicações de nanopartículas de óxidos de terras raras dopados com íons ativadores. Partículas esféricas são desejáveis para a preparação de filmes luminescentes usados na fabricação de displays, pois permitem um empacotamento denso, são opticamente isotrópicas e levam a um menor efeito de supressão da luminescência dos íons dispostos na superfície das nanopartículas, pois esta forma de partícula apresenta a menor relação área/volume.

Há vários métodos discutidos na literatura sobre a obtenção de compostos luminescentes constituídos por partículas com forma e tamanho variados. Um método muito utilizado é o método Pechini (16), que se baseia na formação de quelatos entre cátions metálicos, dissolvidos em solução aquosa, com um ácido hidroxicarboxílico, como por exemplo, o ácido cítrico. Após a preparação da solução do complexo de citrato adiciona-se um poliálcool como o etilenoglicol, para promover a polimerização pela reação de poliesterificação entre o citrato do íon metálico e o etilenoglicol. Esta solução é aquecida até formação de uma resina, sendo posteriormente calcinada, originando partículas nanométricas de óxido do respectivo metal (16).

Outro método utilizado é o método da combustão (17). Neste método, a glicina é adicionada como combustível em uma solução aquosa contendo cátions metálicos, que em seguida é concentrada através de aquecimento até a ignição, resultando em

nanopartículas do óxido do metal empregado. Outros compostos além da glicina podem ser utilizados como combustíveis, como por exemplo, uréia e ácido cítrico¹⁰.

O método sol-gel (18) também é utilizado na preparação de compostos luminescentes, que consiste em reações de hidrólise e de condensação de alcoóxidos catalisadas por ácido ou base. Quando catalisado por ácido, na fase de condensação há a formação de redes levando à formação do gel, que quando secos apresentam alta área específica, resultando em nanopartículas quando calcinadas.

Uma diferente forma de obtenção de nanopartículas esféricas e monodispersas é pelo método spray pyrolysis (19), onde uma solução do precursor é nebulizada e após o tratamento térmico das gotas, nanopartículas esféricas do óxido em questão são obtidas.

O controle morfológico dos óxidos de gadolínio, de ítrio e de lantânio pode ser obtido pela precipitação homogênea via termólise da uréia tendo como produto hidroxicarbonatos destes íons. Vários trabalhos foram realizados no sentido de explorar a morfologia destes compostos para a utilização em materiais luminescentes e aplicações em filmes finos. Pires e colaboradores (20) obtiveram com sucesso óxido e oxissulfeto de gadolínio com controle morfológico de partículas utilizando o hidroxicarbonato de gadolínio como precursor.

Apesar da variedade de métodos existentes para a obtenção de partículas esféricas destes óxidos, observa-se que a distribuição de tamanho destas se encontra na faixa de 100 a 300 nm. Recentemente, desenvolveu-se um método de precipitação de nanopartículas fazendo uso da mistura de solventes, como por exemplo, água/alcoóis. Chang e colaboradores (21) prepararam nanopartículas da ordem de 10 nm de óxido de cério utilizando misturas álcool/água (etanol, metanol, etilenoglicol, terc-butanol e isopropanol) em diferentes concentrações e hidróxido de amônio como agente precipitante. Bazzi e colaboradores (22) publicaram resultados obtidos para a formação de nanopartículas de óxido de terras raras utilizando-se do aquecimento até ebulição de uma mistura contendo polietilenoglicol, água e nitrato, ou acetato, ou cloreto ou alcoóxido de terras raras. A precipitação se dá num meio não aquoso sendo a água presente evaporada durante o aquecimento, minimizando as possibilidades de formação de hidróxidos,

tornando a suspensão coloidal resultante estável por semanas. Yoo e colaboradores (23) desenvolveram a preparação de nanopartículas de óxidos de ítrio dopado com európio(III) a partir da termólise da uréia combinada a modificação da constante dielétrica do meio de reação, ajustada pela mistura de diversas proporções de água/2-propanol. A distribuição de tamanho de partícula obtido neste método encontra-se na faixa de 100 a 200 nm.

1.4 - Precipitação homogênea.

O método da precipitação homogênea mostra-se interessante, pois permite a obtenção de partículas com morfologia esférica e com estreita distribuição de tamanho, levando algumas vezes a partículas quase monodispersas. A utilização deste método leva à formação de hidroxicarbonato de íons metálicos, produtos da precipitação homogênea via termólise da uréia, que podem ser utilizados como precursores para a obtenção de diversos compostos. Os hidroxicarbonatos são precursores versáteis, pois controlando-se a atmosfera de termod decomposição pode-se obter tanto óxidos de íons metálicos quando se utiliza uma atmosfera oxidante, como oxissulfetos quando a termod decomposição é realizada sob atmosfera de enxofre. Via de regra, as partículas obtidas após a termod decomposição possuem a mesma morfologia inicial dos precursores. Este processo de decomposição com a manutenção da morfologia de partículas do precursor é chamada de reação topotática (20).

A precipitação homogênea se baseia no princípio de precipitação pela liberação controlada de agentes precipitantes na solução. Esta liberação controlada se dá através da termólise em meio aquoso de algumas moléculas orgânicas, como por exemplo, uréia, tiouréia e tioacetamida.

No caso da uréia, a sua termólise libera íons hidroxila e carbonatos, resultando na precipitação de hidroxicarbonatos de íons metálicos. Esta reação depende do pH do meio, onde em pH ácido a reação pode ser descrita como:



A precipitação pode ser dividida em dois processos fundamentais, a formação de pequenos núcleos do sólido e o crescimento dos mesmos. Estes dois processos estão diretamente ligados, uma vez que a cinética de um processo influencia a do outro (24). A condição principal para que ocorra uma precipitação é a supersaturação dos solutos em solução. Uma solução que possui concentração de solutos que excedem a solubilidade ou a supersaturação possui alta energia livre de Gibbs, e para diminuir esta energia é necessária a segregação dos solutos da solução, ocorrendo à precipitação (24). Esta redução da energia livre é responsável pelos processos de nucleação e de crescimento. A energia livre de Gibbs por unidade de volume da fase sólida, ou seja, da fase precipitada é descrita como:

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{\Omega} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\frac{kT}{\Omega} \ln(1 + \sigma) \quad (\text{Eq. 03})$$

Onde C é a concentração do soluto, C₀ é a solubilidade, k é a constante de Boltzman, T é a temperatura em Kelvin, Ω é o volume atômico dos solutos e σ é a supersaturação definida por (C-C₀)/C₀. Quando a concentração do soluto for maior que a solubilidade, ΔG_v é negativo e a nucleação ocorre espontaneamente.

Quando ocorre a precipitação, e assumindo-se que o núcleo possui forma esférica de raio r, a redução da energia livre de Gibbs ou a energia de volume é descrita como:

$$\Delta\mu_v = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (\text{Eq. 04})$$

Essa redução de energia é contrabalanceada pela introdução da energia livre de superfície, através da formação da nova fase. A energia livre de superfície é representada como:

$$\Delta\mu_s = 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{Eq. 05})$$

Aonde γ é a energia superficial por unidade de área. Então, a energia livre de Gibbs total para o sistema é dado por:

$$\Delta G = \Delta\mu_v + \Delta\mu_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (\text{Eq. 06})$$

A Figura 4 mostra o comportamento da mudança da energia livre de volume $\Delta\mu_v$ e da energia livre de superfície $\Delta\mu_s$, em função do raio do núcleo.

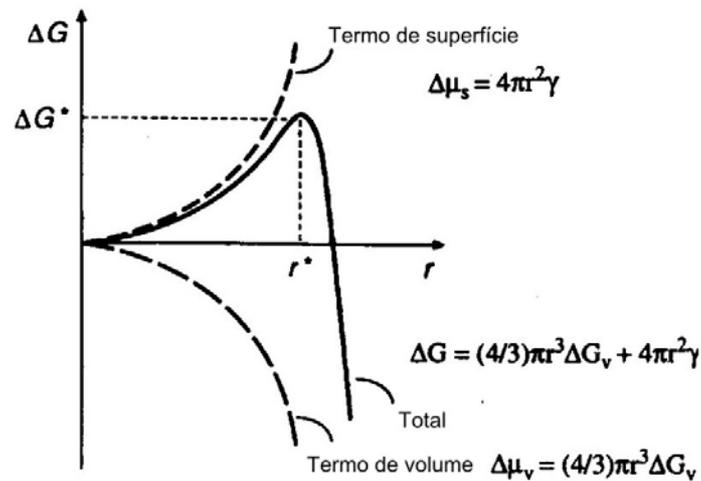


Figura 4: Mudança da energia livre de volume e de superfície em função do raio dos núcleos. Adaptado da referência (24).

Pode-se observar que o núcleo formado é estável somente quando o seu raio é maior do que um certo valor crítico. Os núcleos que possuem raio menor do que o raio crítico se dissolve na solução para diminuir a energia livre total, enquanto os núcleos que possuem raio maior que o raio crítico são estáveis e continuam a crescer. No raio crítico, $d\Delta G/dr = 0$, a energia neste ponto é definida como:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma}{(3\Delta G_v)^2} \quad (\text{Eq. 07})$$

Esta energia é a barreira que o processo de nucleação deve superar, e o raio crítico r^* é o menor tamanho que o núcleo estável pode assumir. Na preparação de nanopartículas este raio crítico é um fator limitante, sendo necessário que a energia livre inerente a este raio seja diminuída. Isto é possível aumentando a contribuição da energia livre de volume ou diminuindo a energia livre de superfície da fase formada. Uma das maneiras de favorecer a contribuição da energia livre de volume dos núcleos é pelo aumento da supersaturação do sistema. Este ajuste pode ser feito pela mudança da temperatura de síntese, sendo que temperaturas menores levam a um maior valor de supersaturação. A Figura 5 ilustra a dependência da barreira energética crítica em função da temperatura de síntese. Outra forma de diminuir a barreira crítica é pela adição de solventes no meio reacional, o que leva ao aumento da supersaturação do sistema. Esta abordagem será discutida posteriormente.

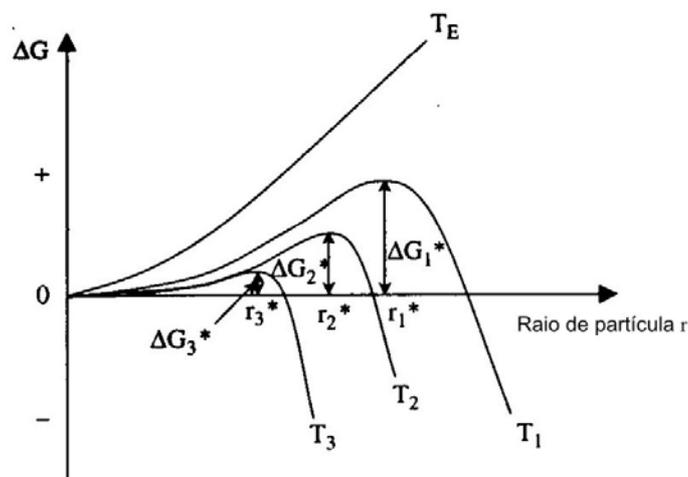


Figura 5: Dependência da energia crítica em função da temperatura de síntese. $T_E > T_1 > T_2 > T_3$, onde T_E é a temperatura de equilíbrio. Adaptado da referência (24).

A Figura 6 ilustra os processos de nucleação e de crescimento de núcleos em uma precipitação. Na região I da Figura 6, à medida que a concentração dos solutos aumenta, não há a nucleação abaixo da concentração de solubilidade (C_s).

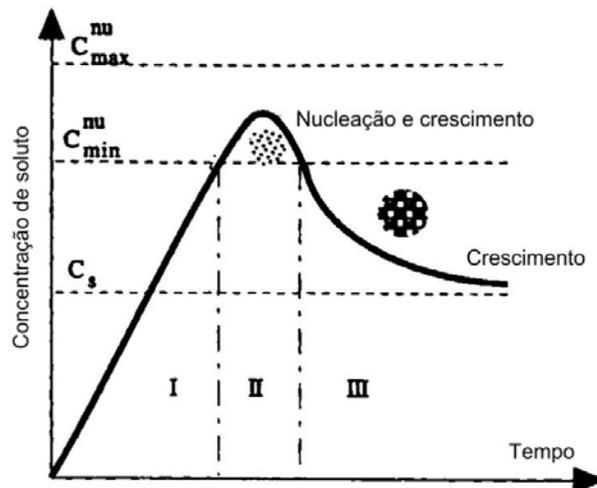


Figura 6: Representação esquemática dos processos de nucleação e de crescimento. Adaptado da referência (24).

Quando se atinge a concentração crítica de nucleação, ocorre a formação de núcleos do sólido, como observado na região II da Figura 6. A partir do momento em que há a formação dos núcleos, o processo de crescimento destes é iniciado, pois a concentração dos solutos diminui para valores inferiores à concentração crítica de nucleação, cessando a formação de núcleos.

Outra forma de expor estes processos é exibida na Figura 7. Nesta Figura, as taxas de nucleação e crescimento são ilustradas.

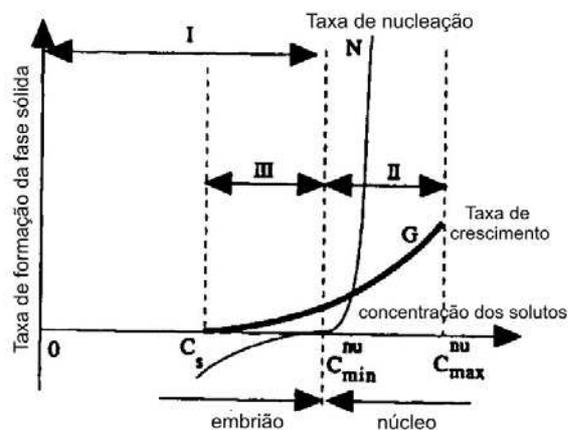


Figura 7: Representação esquemática das taxas de nucleação e de crescimento. Adaptado da referência (24).

À medida que a concentração dos solutos ultrapassa a concentração crítica de nucleação, a taxa de nucleação aumenta rapidamente. Como o crescimento não pode ocorrer quando não existem núcleos, a taxa de crescimento é nula quando a concentração dos solutos é menor do que a sua solubilidade. Uma vez que os núcleos são formados o crescimento ocorre simultaneamente ao processo de nucleação, porém a taxas distintas. Para obter nanopartículas com tamanho uniforme é essencial que a taxa de nucleação seja favorecida, ou seja, todos os núcleos devem ser formados ao mesmo tempo. Assim a concentração dos solutos diminui a valores inferiores à concentração crítica de nucleação, favorecendo o crescimento. Quanto mais abrupta for esta redução da concentração dos solutos, menor será a taxa de crescimento dos núcleos.

O processo de crescimento das partículas pode ocorrer por dois processos. Um deles é o crescimento por difusão dos solutos. Neste tipo de crescimento, a difusão dos solutos até a superfície dos núcleos determina o crescimento dos mesmos. A Equação 08 descreve o crescimento do tamanho das partículas em função do tempo de reação:

$$r^2 = k_D t + r_0^2 \quad (\text{Eq. 08})$$

Onde r é o raio da partícula, r_0 é o raio inicial dos núcleos e k_D é uma constante que expressa a difusão dos solutos na solução. Observa-se que o crescimento da partícula tem dependência direta com o tempo de reação. Conforme a reação se processa, a diferença de tamanho entre as partículas diminui, e esta diminuição é descrita pela Equação 09:

$$\delta r = \frac{r_0 \delta r_0}{\sqrt{k_D t + r_0^2}} \quad (\text{Eq. 09})$$

O parâmetro δr é a diferença de tamanho entre duas partículas, e o termo δr_0 é a diferença de tamanho inicial entre dois núcleos. Ao longo da reação, a diferença entre estes núcleos diminui com o passar do tempo, resultando em um crescimento homogêneo, levando a uma distribuição de tamanho de partículas monomodal.

O outro processo de crescimento é por processos de superfície. Neste crescimento, a difusão dos solutos através da solução é rápida, porém o que determina o tamanho das partículas é o crescimento por alguns mecanismos que ocorrem na superfície do núcleo. Existem dois tipos de mecanismos de como os solutos podem ser incorporados na superfície do núcleo: i) mecanismo mononuclear e ii) mecanismo polinuclear.

No mecanismo mononuclear, o crescimento se dá pela incorporação de camadas consecutivas. Uma camada somente é incorporada quando o crescimento da camada anterior for totalmente completo e há tempo suficiente para que os solutos migrem da solução para a superfície da partícula. Portanto, a taxa de crescimento é proporcional à área superficial das partículas. A Equação 10 expressa este tipo de mecanismo:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} - k_m t \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde r é o raio da partícula, r_0 é o raio inicial do núcleo, k_m é uma constante de proporcionalidade que depende da concentração dos solutos. A diferença entre o tamanho de duas partículas nesse mecanismo é expressa como:

$$\delta r = \frac{\delta r_0}{(1 - k_m r_0 t)^2} \quad (\text{Eq. 11})$$

Este tipo de crescimento não favorece uma distribuição de tamanho de partículas monodispersas, pois após um longo período de reação a diferença entre os tamanhos de partículas não diminui, como é possível observar pela Equação 11.

O mecanismo polinuclear de crescimento ocorre quando a concentração de solutos na superfície dos núcleos é alta. Assim, antes que a primeira camada de solutos seja incorporada na superfície do núcleo, uma segunda camada começa a crescer. Neste mecanismo, a taxa de crescimento cresce linearmente com o tempo:

$$r = k_p t + r_0 \quad (\text{Eq. 12})$$

A partir da Equação 12 pode-se obter a diferença do tamanho de partículas para este mecanismo. Esta diferença é expressa na Equação 13:

$$\delta r = \delta r_0 \quad (\text{Eq. 13})$$

Este tipo de crescimento leva a uma distribuição de tamanho monomodal, pois este crescimento é independente do tempo de reação ou do tamanho do núcleo a ser crescido. A Figura 8 e a Figura 9 mostram a diferença do raio em função do tamanho de partícula e do tempo de reação, respectivamente para os três mecanismos discutidos.

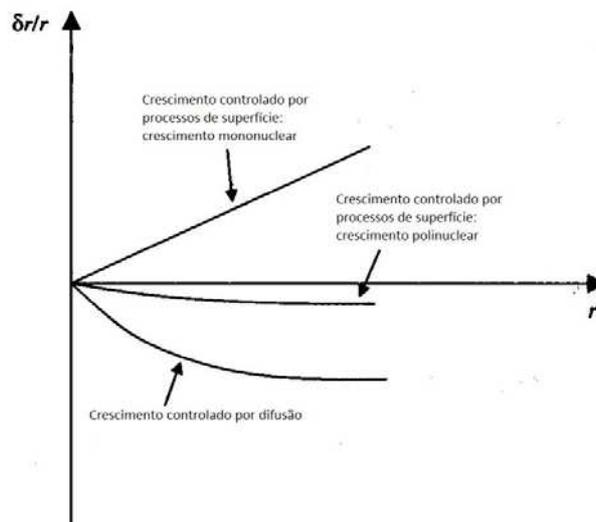


Figura 8: Ilustração esquemática da diferença de tamanho de partículas em função do raio de partícula para os mecanismos de crescimentos discutidos. Adaptado da referência (24).

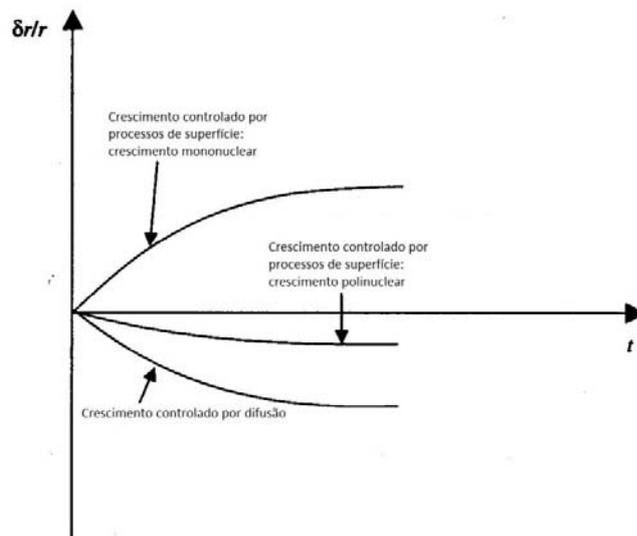


Figura 9: Ilustração esquemática da diferença de tamanho de partículas em função do tempo de reação para os mecanismos de crescimentos discutidos.

Para obter partículas com estreita distribuição de tamanho, o crescimento pelo processo de difusão é desejado, porém em uma precipitação todos os mecanismos de crescimento acontecem. Quando o núcleo é pequeno, o mecanismo de crescimento mononuclear pode dominar, enquanto o mecanismo de crescimento polinuclear pode dominar quando o núcleo se torna grande, devido a sua alta área de superfície. Já quando as partículas são relativamente grandes, o mecanismo de crescimento por difusão se torna mais importante.

Mecanismos de crescimento podem ser favorecidos de acordo com as condições de síntese empregadas na precipitação homogênea. Por exemplo, quando a concentração de solutos é liberada lentamente na solução, o crescimento dos núcleos ocorre predominantemente pelo mecanismo de difusão. Aumentar a viscosidade da solução ou adicionar agentes que passavam a superfície do núcleo são outras opções de controlar os processos de crescimento.

Uma forma de alterar a taxa de nucleação e a taxa de crescimento é a introdução de solventes orgânicos miscíveis em água a fim de modificar a constante dielétrica do meio de reação. A mudança da constante dielétrica da solução (ϵ) altera a solubilidade dos solutos (C_1), conforme descrito pela Equação 14:

$$C_l \approx \exp \left[- \frac{z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT(r^+ + r^-)} \right] \quad (\text{Eq. 14})$$

Os símbolos z^+ e z^- são as cargas dos íons que possuem raio r^+ e r^- respectivamente, ϵ_0 é a permissividade no vácuo, ϵ_r é a constante dielétrica do solvente, k é a constante de Boltzman e T é a temperatura em Kelvin. Pode-se observar pela Equação 14 que a solubilidade de um dado soluto diminui com o diminuição da constante dielétrica do meio de reação. A diminuição da solubilidade tem consequência direta na taxa de nucleação, pois com o decréscimo da solubilidade a concentração crítica de nucleação também é diminuída. Assim a taxa de nucleação é favorecida, em detrimento à taxa de crescimento, favorecendo a formação de pequenas partículas.

A preparação de hidroxicarbonato de gadolínio via precipitação homogênea já é reportada na literatura. Matijevic e colaboradores (25) estudaram extensivamente a síntese de hidroxicarbonatos de terras raras. Os autores investigaram a dependência do tamanho de partícula de hidroxicarbonato de gadolínio em função da concentração de uréia e dos reagentes iniciais. O menor tamanho médio de partícula obtido foi de 160 nm, porém o rendimento da reação é prejudicado pela diminuição do tempo de reação para obter tal tamanho.

Como citado anteriormente, Yoo e colaboradores (23) preparam partículas com estreita distribuição de tamanho de óxido de ítrio dopados com európio(III) por meio do método da precipitação homogênea modificado pela adição de isopropanol. O tamanho das partículas diminuíram com o aumento da concentração do álcool na solução, indicando o efeito da constante dielétrica na solubilidade dos solutos. Porém os autores não abordaram o efeito de ânions sobre a forma e o tamanho dos precursores obtidos a partir deste método e tão pouco o efeito da natureza química de diferentes alcoóis empregados na solução.

Portanto, baseando-se na lacuna de estudos deste gênero na literatura, neste trabalho estudou-se a precipitação homogênea de hidroxicarbonato de gadolínio alterando-se a natureza dos alcoóis utilizados e dos ânions presentes em solução a fim de

estudar o comportamento morfológico das nanopartículas de óxido de gadolínio dopado com európio(III) resultantes da termodecomposição dos precursores preparados em diversos valores de constante dielétrica do meio de reação. Para estudar o efeito da natureza química dos alcoóis, propôs-se o uso de misturas de água/etanol, água/etilenoglicol e água/terc-butanol em diferentes concentrações na precipitação do hidroxicarbonato de gadolínio e a utilização de cloreto ou de nitrato de gadolínio e de európio para investigar o efeito dos ânions em solução sobre as partículas obtidas.

2 - Objetivos.

O objetivo deste trabalho consiste no controle de tamanho de partículas de óxido de gadolínio dopado com o íon európio(III). Para tal, utilizou-se o método da precipitação homogênea via termólise da uréia, que tem como produto de reação hidroxicarbonato de gadolínio. A partir da termodecomposição dos precursores, obtém-se os óxidos de gadolínio. Para a síntese dos precursores, empregou-se como meio de reação água e misturas de água e alcóois. Também investigou-se a utilização do trioctilfosfinóxido (TOPO) como agente passivante para a obtenção de nanopartículas de óxido de gadolínio, lantânio e ítrio dopados com európio(III).

A morfologia dos precursores e dos óxidos de gadolínio dopados com európio(III) foi estudada de acordo com os parâmetros de síntese como o álcool utilizado, a proporção das misturas e os ânions dos sais de partida. Também foi investigada as propriedades luminescentes dos óxidos de gadolínio dopados com európio(III). As etapas propostas para este trabalho foram as seguintes:

- 1 - Preparação e caracterização de nanopartículas de hidroxicarbonato e de óxido de gadolínio dopadas com o íon európio(III);
- 2 - Estudo morfológico das nanopartículas sintetizadas;
- 3 - Estudo espectroscópico das nanopartículas de óxido de gadolínio dopadas com o íon európio(III).

Para o cumprimento destas etapas, as amostras obtidas foram analisadas por análise elementar (EA), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (FE-SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR), e espectroscopia de luminescência (LS).

3 - Parte experimental.

3.1 - Preparação do precursor hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio(III).

O hidroxicarbonato de gadolínio dopado com o íon európio(III) foi preparado a partir do método da precipitação homogênea. Preparou-se 100 ml de solução estoque contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrato de gadolínio pela dissolução de $5,0 \cdot 10^{-3}$ mols de óxido de gadolínio (procedência Aldrich, 99,99%) em aproximadamente 25 mL de uma solução aquosa de HNO_3 $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$. O mesmo procedimento foi seguido para a preparação de 50 mL de solução estoque de nitrato de európio(III) $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Foram dissolvidos $2,5 \cdot 10^{-4}$ mols de óxido de európio (procedência Aldrich, 99,99%) em aproximadamente 2,5 mL de uma solução aquosa de HNO_3 $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$. A concentração de lantanídeo das soluções foi determinada por titulação complexiométrica utilizando uma solução contendo $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de EDTA como agente complexante, alaranjado de xilenol 5% m/m em KCl como indicador e 20 mL de tampão ácido acético/acetato de sódio ajustado em pH=6. A análise foi realizada em triplicata e a concentração foi determinada a partir da média dos valores obtidos. Repetiu-se o mesmo procedimento para a preparação de soluções estoque de cloreto de terras raras pela troca de HNO_3 por HCl.

O precursor $\text{Gd}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{OH}(\text{CO}_3)$ foi preparado transferindo-se 7,13 mL de solução de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ e 4,84 mL de solução de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ para um balão volumétrico de 250,00 mL, a fim de obter-se uma solução $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ dopado com európio(III) a 3% em mol. Em seguida adicionou-se uréia em concentrações de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em relação a 250 mL, e modificou-se o meio de reação utilizando-se razões volumétricas água/álcool 80:20 e 60:40, sendo os alcoóis utilizados etanol (EtOH), etilenoglicol (EG) e terc-butanol (t-ButOH) afim de ajustar a constante dielétrica do meio de reação. Também preparou-se uma amostra de hidroxicarbonato em água utilizando as soluções estoques de cloretos de gadolínio e európio. O pH inicial do meio de reação foi ajustado em 6,0 e 7,0 para as misturas água/álcool e para solução aquosa respectivamente. Realizou-se a

precipitação dos hidroxicarbonatos através do aquecimento das soluções em um sistema de refluxo a 80 °C por 2h. As reações foram realizadas em rotaevaporador, porém não observou-se diferença entre as amostras preparadas. Os sólidos resultantes foram filtrados em membrana 0,2 µm (SeS), lavados com água destilada e caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (FE-SEM), difração de raios X (XRD), análise elementar (EA) e análise termogravimétrica (TGA). A Tabela 1 descreve as condições de síntese das amostras preparadas.

Tabela 1: Parâmetros de síntese para obtenção das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio dopado com o íon európio(III).

Meio de reação % v/v	pH inicial	pH final	Temperatura / ° C	[uréia] / mol.L ⁻¹	Tempo / h	Amostra / Nomenclatura
Água	6,94	9,4	80	1,0	2	HCH ₂ O-1M
	6,87	9,48	80	1,0	2	HCH ₂ O-1MCl
	6,96	9,80	80	2,0	2	HCH ₂ O-2M
	6,97	9,12	80	1,0	24	HCH ₂ O-1M24h
Água/EtOH 80:20	5,80	8,92	80	1,0	2	HCEtOH20-1M
	5,95	8,10	80	2,0	2	HCEtOH20-2M
Água/EtOH 60:40	5,83	9,03	80	1,0	2	HCEtOH40-1M
	5,85	8,14	80	2,0	2	HCEtOH40-2M
Água/EG 80:20	5,50	8,47	80	1,0	2	HCEG20-1M
	5,90	8,78	80	2,0	2	HCEG20-2M
Água/EG 60:40	6,20	8,31	80	1,0	2	HCEG40-1M
	6,05	8,75	80	2,0	2	HCEG40-2M
Água/t-ButOH 80:20	6,04	8,73	80	1,0	2	HCt-ButOH20-1M
	6,01	8,92	80	2,0	2	HCt-ButOH20-2M
Água/t-ButOH 60:40	5,90	8,41	80	1,0	2	HCt-ButOH40-1M
	6,05	8,21	80	2,0	2	HCt-ButOH40-2M

3.2 - Obtenção do óxido de gadolínio dopado com európio(III).

A partir dos respectivos precursores, preparou-se as amostras de $Gd_{1,94}Eu_{0,06}O_3$ pelo tratamento térmico dos sólidos a 800 °C por 30 min em forno mufla EDG 3000 sob atmosfera de ar. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR), difratometria de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (FE-SEM) e espectroscopia de luminescência (LS). Para designar as amostras de óxido de gadolínio, foi utilizada o mesmo padrão de sigla, trocando somente as letras HC no início de cada sigla por GdO, para indicar os óxidos de gadolínio provenientes dos respectivos precursores de hidroxicarbonatos.

3.3 - Nanopartículas de óxido de gadolínio, lantânio e ítrio dopado com európio(III) passivadas por trioctilfosfinóxido.

Primeiramente preparou-se os cloretos de gadolínio, de lantânio, de ítrio e de európio reagindo-se aproximadamente $4,7 \cdot 10^{-3}$ mol de Ln_2O_3 (Aldrich 99,99%) e $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol de Eu_2O_3 (Aldrich 99,99%) com 2,8 mL e 1,2 mL de ácido clorídrico concentrado respectivamente, sob agitação e aquecimento a 90°C. Em seguida, adicionou-se metanol à solução resultante e evaporou-se até quase securo, sendo novamente adicionado metanol e evaporada a solução, até a troca total do solvente. Ao final deste processo, evaporou-se a solução para a formação de cloreto de terra rara. A concentração de terra-rara foi determinada por titulação complexiométrica, sendo utilizado EDTA em solução $0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ como agente complexante, alaranjado de xilenol 5% m/m em KCl como indicador e 20 mL de tampão ácido acético/acetato ajustado em pH=6.

A 10 mL de solução metanólica contendo $15,0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ de trioctilfosfinóxido (TOPO) adicionou-se 10 mL de solução metanólica contendo $5,0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ de $Ln_{0,9}Eu_{0,1}Cl_3$ ($Ln = Gd^{3+}, La^{3+}$ e Y^{3+}). Em seguida adicionou-se 17,4 μL de NH_4OH concentrado. Após 10 minutos de agitação, a solução resultante foi evaporada lentamente resultando em um sólido branco, que foi lavado e filtrado com álcool etílico e caracterizado por

espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR) e difração de raios X (XRD). A partir da solução foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM - 200 KV) e espectroscopia de luminescência (LS). As amostras foram denominadas de Gdtopo, Latopo e Ytopo para se referir às nanopartículas obtidas de óxido de gadolínio, lantânio e ítrio respectivamente.

3.4 - Caracterização das amostras.

3.4.1 - Análise elementar (EA).

As porcentagens relativas de carbono e de hidrogênio das amostras de hidroxicarbonato foram obtidas através do analisador elementar Perkin Elmer 2400. A massa pesada para as análises foram consideradas secas.

3.4.2 - Difractometria de raios X (XRD).

Os difratogramas dos compostos foram obtidos no difratômetro Shimadzu XRD-700, utilizando o método do pó. As medidas foram realizadas no intervalo 2θ de 4 a 70° com passo de $2,0^\circ/\text{min}$, fendas de 1,0 mm e radiação $\text{CuK}\alpha$.

3.4.3 - Análise térmica (TGA).

As curvas TG e DTA foram obtidas no aparelho TA SDT Q600 com aquecimento até 800°C . As análises foram feitas em cadinho de α -alumina, em atmosfera dinâmica de ar sintético a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.4.4 - Microscopia eletrônica de varredura (FE-SEM).

As fotomicrografias das amostras foram obtidas utilizando-se o microscópio eletrônico FE-SEM JSM 6330F do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron. Os sólidos foram suspensos em água, e dispersos em banho de ultrassom por 30 min. Uma pequena quantidade desta suspensão foi novamente dispersa em água, e agitou-se por 30 min em banho de ultrassom. Algumas gotas da suspensão resultante foram adicionadas a um substrato de silício e deixou-se secar em dessecador sob sílica gel.

As distribuições de tamanho de partículas foram realizadas pela contagem de aproximadamente 100 partículas de cada amostra a partir das fotomicrografias obtidas das amostras. Calculou-se o tamanho médio de partículas, o desvio padrão e a confiança da média pelo programa Origin versão 8.0.

3.4.5 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

As fotomicrografias de microscopia eletrônica de transmissão das amostras passivadas por trioctilfosfinóxido foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão Jeol 2100 do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron. A solução contendo as nanopartículas foi diluída em metanol e algumas gotas desta solução foram gotejadas em uma grade de carbono.

3.4.6 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR).

Os espectros vibracionais dos compostos foram obtidos no espectrofotômetro FT-IR Bomem FTLA 2000, no intervalo espectral de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4,0 cm^{-1} , utilizando pastilha de KBr preparadas em uma prensa Carver .

3.4.7 - Espectroscopia de luminescência (LS).

Utilizou-se o equipamento Cary Eclipse para a obtenção dos espectros de emissão e de excitação das amostras de óxido de gadolínio dopadas com európio(III). Foi utilizado um *spectral bandwidth* (largura de banda espectral) de excitação e de emissão de 1,5 nm, sendo este o menor valor disponível no equipamento para a aquisição dos espectros. O porta amostras usado foi uma placa metálica de alumínio posicionado a 22,5° do feixe incidente. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, sendo que os espectros de excitação foram realizados com emissão fixa na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon európio em 611 nm e no intervalo de 210 a 500 nm. Os espectros de emissão foram obtidos na região de 550 a 720 nm, com excitação fixa na transição de transferência de carga ($O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$) em 240 nm. Também foram obtidos espectros de excitação e de emissão à temperatura ambiente e a temperatura de nitrogênio líquido em um equipamento SPEX Fluorolog 2, utilizando uma lâmpada de xenônio de 450 W e monocromadores de emissão e excitação duplos SPEX 1680 do Instituto de Química USP-SP. Utilizou-se um capilar de quartzo como porta amostras. As fendas de emissão e de excitação foram ajustadas de modo a obter a máxima relação resolução/intensidade. Para a obtenção dos espectros de excitação à temperatura ambiente, utilizou-se fendas de excitação e emissão de 0,5 mm e de 1,5 mm, respectivamente. Na temperatura de nitrogênio líquido, as fendas utilizadas foram de 0,1 mm para a excitação e de 2,0 mm na emissão. Os espectros de emissão foram obtidos utilizando-se as fendas de excitação e emissão de 2,0 mm e 0,5 mm, respectivamente, enquanto nos espectros obtidos à temperatura de nitrogênio líquido a fenda de excitação utilizada foi de 3,0 mm e de emissão foi de 0,3 mm. Os espectros excitação foram registrados no modo S & R, e os espectros de emissão foram obtidos utilizando a correção MRECT. Os espectros das amostras precipitadas utilizando trioctilfosfinóxido como agente passivador também foram realizados no equipamento SPEX Fluorlog 2. Para a aquisição dos espectros em solução, utilizou-se uma cubeta de quartzo. Os espectros de emissão foram obtidos excitando-se a transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ em 393 nm utilizando-se fendas de excitação e emissão de 2,0 e 1,0 mm, respectivamente. Os espectros de excitação

foram realizados monitorando-se a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em 614 nm, utilizando-se fendas de excitação e emissão de 1,0 e 2,0 mm.

Para a obtenção das medidas cinéticas de emissão dos óxidos preparados, utilizou-se o equipamento Cary Eclipse utilizando-se janela de 0,1 ms, atraso de 0,02 ms. A excitação foi realizada na banda de transferência de carga em 250 nm, e monitorou-se a emissão na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em 611 nm.

Também se obteve curvas de decaimento radiativo para a amostra GdOH₂O-1M no equipamento SPEX Fluorolog 2 do Instituto de Química da UNESP / Araraquara. O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 250 nm e monitorou-se a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon európio(III) em 611 nm. A janela utilizada na obtenção das curvas de decaimento foi de 1,0 ms e atraso de 0,04 ms. As fendas de emissão e excitação foram ajustadas de modo a obter uma largura de banda espectral de 1,5 nm.

3.4.8 - Viscosidade das soluções

A viscosidade das misturas água/álcool utilizadas foram determinadas pelo reômetro TA Instruments AR1000 do CPP-Rhodia/Paulínia.

4 - Resultados e discussão.

4.1 - Hidroxicarbonatos de gadolínio dopados com európio(III).

As amostras de hidroxicarbonato obtidas foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Na Figura 10 e na Figura 11 são mostrados os espectros vibracionais.

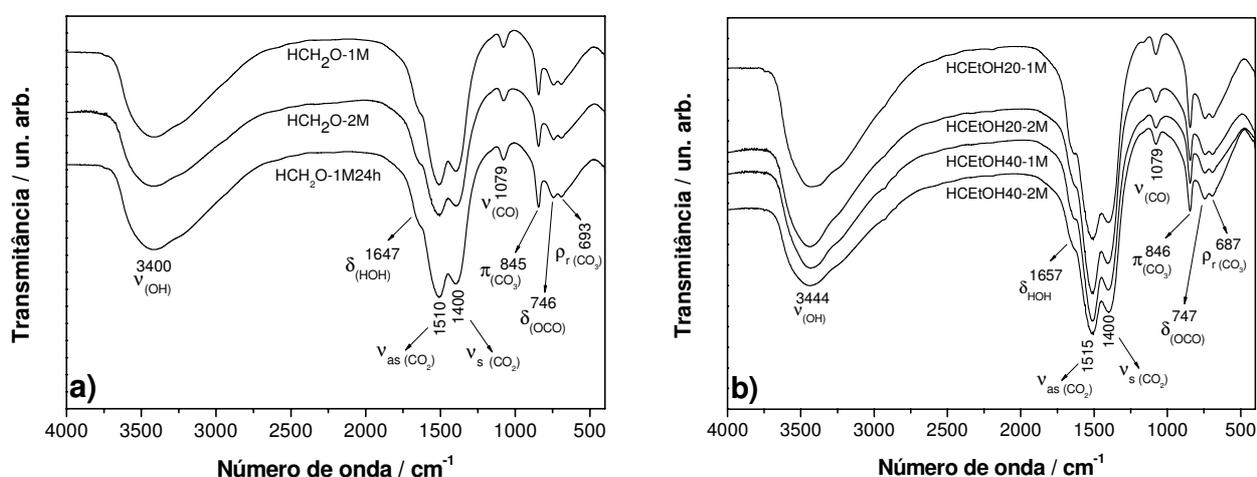


Figura 10: Espectros vibracionais I.V. das amostras de hidroxicarbonato obtidas em: a) água; b) mistura água/etanol 80:20 e 60:40 v/v.

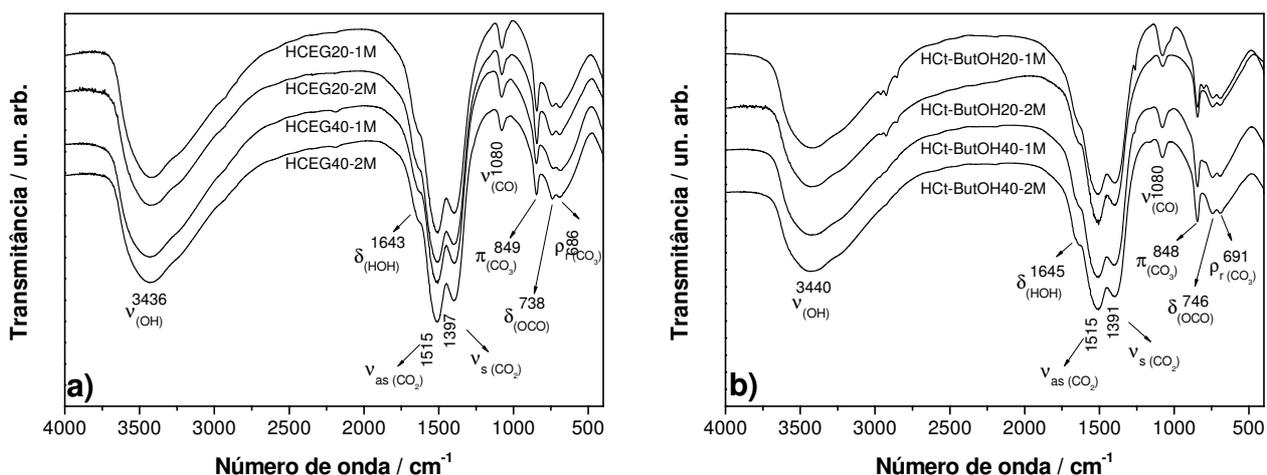


Figura 11: Espectros vibracionais I.V. das amostras de hidroxicarbonato obtidas em: a) mistura água/etilenoglicol 80:20 e 60:40 v/v; b) mistura água/terc-butanol 80:20 e 60:40 v/v.

Observa-se que todas as amostras de hidroxicarbonato preparadas apresentam o mesmo perfil espectral. A banda larga entre 3700 a 2900 cm^{-1} é atribuída ao estiramento OH do íon hidroxila constituinte do composto, e de moléculas de água adsorvidas ou de cristalização nos sólidos. A existência de ligações de hidrogênio entre os grupos OH e átomos de oxigênio do carbonato ou das moléculas de água provoca uma variação da constante de força da ligação O-H do íon hidroxila, alargando esta banda. Também é possível observar um ombro em 1640 cm^{-1} , atribuído a deformação HOH de moléculas de água presentes nas amostras.

O íon carbonato em um composto pode estar na forma iônica, ou coordenado de maneira monodentada e/ou bidentada. Na forma iônica a simetria pontual é D_{3h} , enquanto na forma monodentada e/ou bidentada são C_s e C_{2v} , respectivamente. Na literatura podem ser encontradas atribuições do íon carbonato na forma livre e em complexos de cobalto (26) e em carbonatos básicos (27). A Tabela 2 mostra os modos normais ativos do ânion carbonato em simetria D_{3h} .

Tabela 2: Atribuição dos modos vibracionais do íon carbonato livre (D_{3h}) (27).

Representação irredutível da vibração (D_{3h})	Vibração	Número de onda / cm^{-1}	Atribuição (27)
E'	ν_3	1415	$\nu_{as}(\text{CO}_2)$
A_1' (inativo)	ν_1	1063	$\nu(\text{CO})$
A_2''	ν_2	879	$\pi(\text{CO}_3^{2-})$
E''	ν_4	680	$\rho_r(\text{CO}_3^{2-})$
Representação irredutível da vibração (D_{3h})	Vibração	Número de onda / cm^{-1}	Atribuição (26)
E'	ν_3	1504-1492	$\nu_{as}(\text{CO}_2)$
A_1' (inativo)	ν_1	1080	$\nu(\text{CO})$
A_2''	ν_2	852	$\pi(\text{CO}_3^{2-})$
E''	ν_4	711-706	$\rho_r(\text{CO}_3^{2-})$

Quando o íon carbonato se coordena de forma bidentada, a sua simetria passa de D_{3h} para C_{2v} . As representações irreduzíveis E' e E'' atribuídas as vibrações ν_3 e ν_4 são desdobradas pela quebra de simetria dando origem às vibrações ν_1 e ν_5 . Estas atribuições são mostradas na Tabela 3 referentes ao carbonato em carbonatos básicos.

Tabela 3: Atribuição dos modos vibracionais do íon carbonato bidentado (C_{2v}) (27).

Representação irreduzível da vibração (C_{2v})	Vibração	Número de onda / cm^{-1}	Atribuição (27)
B_1	ν_4	1515-1470	$\nu_{as} (CO_2)$
A_1	ν_1	1338-1260	$\nu_s (CO_2)$
A_1	ν_2	1082-1021	$\nu (CO)$
B_2	ν_6	889-824	$\pi (CO_3^{2-})$
A_1	ν_3	809-738	$\delta (OCO)$
B_1	ν_5	-	$\rho_r (CO_3^{2-})$

É possível notar nos espectros infravermelho bandas de alta intensidade em aproximadamente 1510 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo CO_2 do íon carbonato, sugerindo que o modo de coordenação deste ânion ao metal seja bidentado (27). Estas bandas são referentes às vibrações ν_4 e ν_1 exibidas na Tabela 3. É interessante notar que com a redução de simetria, a vibração $C=O$ passa ser ativa como verificada na banda em 1080 cm^{-1} . Em 848 cm^{-1} a banda fina observada é atribuída à deformação fora do plano do íon carbonato. As bandas em 746 cm^{-1} e 691 cm^{-1} são atribuídas à deformação da ligação OCO e a vibração rock planar do íon carbonato. Estas duas vibrações são provenientes da quebra de degenerescência da vibração ν_3 do íon carbonato livre ao se coordenar de forma bidentada a um centro metálico. De um modo geral, os espectros vibracionais dos sólidos obtidos indicam a formação do hidroxicarbonato de gadolínio.

As amostras dos precursores foram analisadas pela técnica de difratometria de raios X para a investigação da estruturação cristalina das amostras. Na Figura 12 são apresentados os difratogramas obtidos dos precursores.

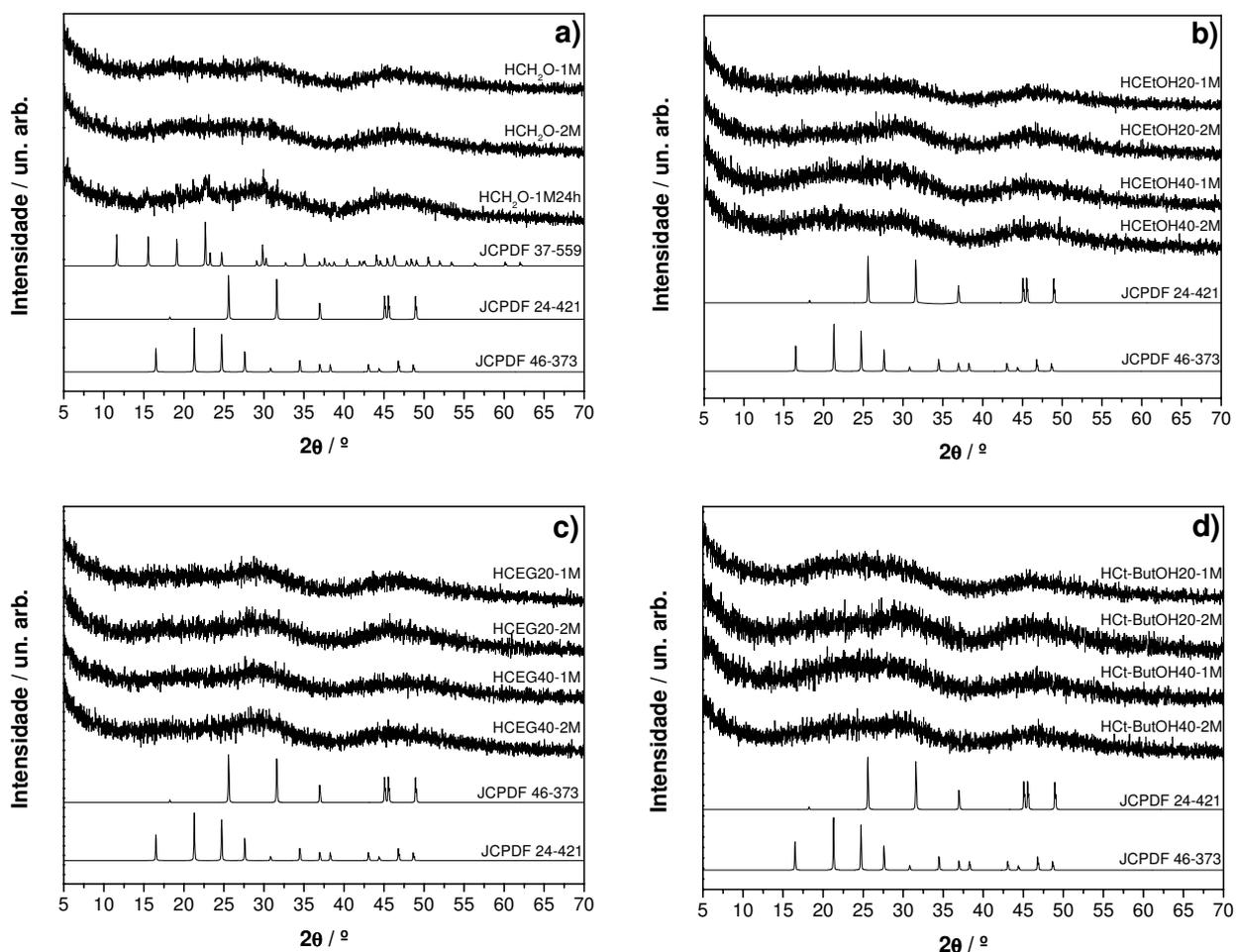


Figura 12: Difratogramas de raios X das amostras de hidroxicarbonato obtidas em: a) água; b) mistura água/etanol 80:20 e 60:40 v/v; c) mistura água/etilenoglicol 80:20 e 60:40 v/v; d) mistura água/terc-butanol 80:20 e 60:40 v/v. As fichas cristalográficas JCPDF 24-421, JCPDF 46-373 e JCPDF 37-559 são referentes aos compostos $Gd_2(OH)_2(CO_3)_2 \cdot H_2O$, $Gd(OH)(CO_3) \cdot H_2O$ e $Gd_2(CO_3)_3 \cdot xH_2O$, respectivamente.

Os difratogramas de raios X da Figura 12 em geral exibem o mesmo comportamento de baixa contagem e presença de halos, indicando que os sólidos não são cristalinos do ponto de vista desta técnica. Os difratogramas apresentam halos de difração indicando certa organização estrutural das amostras preparadas. Estes halos coincidem com os picos mais intensos de difração dos compostos $(Gd_2(OH)_2(CO_3)_2 \cdot H_2O)$ e $(Gd(OH)(CO_3) \cdot H_2O)$

indicado pelas fichas JCPDF 24-421 e JCPDF 46-373, respectivamente. Tal observação pode indicar uma possível mistura destas duas composições nas amostras de hidroxicarbonato preparadas, porém não é possível quantificar a proporção dessas fases nas amostras. Na tentativa de obter uma amostra de hidroxicarbonato cristalina, realizou-se a precipitação da amostra HCH₂O-1M24h com tempo de reação de 24 h (Figura 12a). Apesar da baixa contagem apresentada, é possível observar alguns picos de difração discretos neste difratograma, sendo a amostra identificada como carbonato de gadolínio (ficha JCPDF 37-559).

Para avaliar a composição química e a estequiometria das amostras preparadas, foram realizadas medidas de análise elementar. Os dados obtidos são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados de análise elementar obtidos para os precursores.

Composição esperada		
Amostra	% de carbono	% de hidrogênio
Gd(OH)(CO ₃).H ₂ O	4,76	1,2
Gd ₂ (OH) ₂ (CO ₃) ₂ .H ₂ O	4,93	0,82
Composição das amostras		
Amostra	% de carbono	% de hidrogênio
HCH ₂ O-2M	5,70	0,65
HCH ₂ O-1M24h	5,22	0,51
HCEtOH20-2M	5,81	0,65
HCEtOH40-1M	5,50	0,60
HCEtOH40-2M	5,66	0,66
HCEG20-2M	5,62	0,66
HCEG40-1M	4,67	0,86
HCEG40-2M	4,80	0,68
HCt-ButOH20-2M	7,06	0,75
HCt-ButOH40-1M	5,64	0,63
HCt-ButOH40-2M	5,30	0,67

Na Tabela 4, observa-se variação nos valores de carbono e de hidrogênio entre as composições esperadas propostas e os resultados experimentais. Nota-se que os valores obtidos não são similares aos valores esperados para os compostos $Gd(OH)(CO_3) \cdot H_2O$ e $Gd_2(OH)_2(CO_3)_2 \cdot H_2O$, e a mistura dessas fases resultaria em valores de porcentagem de carbono e hidrogênio no intervalo dos valores esperados para as duas composições. A falta de concordância dos resultados pode indicar uma não estequiometria dos compostos, pois íons hidroxila podem ser substituídos por íons carbonatos. Esta troca pode ser favorecida quando o sólido não é cristalino. Outro fator que pode influenciar na composição química das amostras de hidroxicarbonato é a mistura água/álcool empregada. Esta mistura pode mudar a estequiometria, como de fato acontece quando se compara amostras precipitadas em diferentes sistemas água/álcool. Por exemplo, nas amostras HCETOH40-1M e HCEtOH40-2M, a porcentagem de hidrogênio é diferente das amostras HCEG40-1M e HCEG40-2M. Porém, comparando as amostras precipitadas na mesma mistura, esta variação é pequena. A única exceção é observada na amostra HCT-ButOH20-2M, no qual a porcentagem de carbono é bem superior aos dados esperados, indicando que há contaminação de terc-butanol como observado nos espectros vibracionais destas amostras (Figura 11b).

A técnica de análise termogravimétrica pode fornecer informações importantes sobre a composição química dos precursores. Na Figura 13 estão exibidas as curvas termogravimétricas dos hidroxicarbonatos HCH2O-1M, HCEtOH20-1M, HCEG20-1M e HCT-ButOH20-1M.

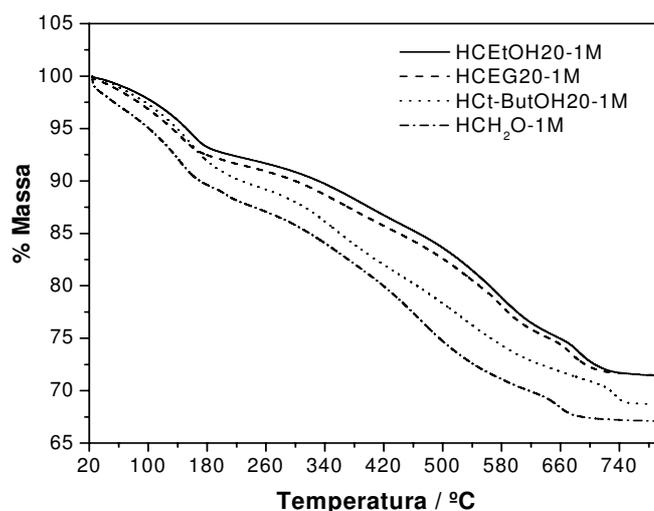
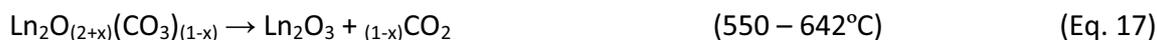


Figura 13: Curvas termogravimétricas das amostras de hidroxicarbonato HCH2O-1M, HCEtOH20-1M, HCEG20-1M e HCT-ButOH20-1M.

Nas curvas termogravimétricas das amostras analisadas, é possível notar que não há patamares definidos referente a compostos intermediários durante a decomposição das amostras de hidroxicarbonato. É possível distinguir apenas um evento entre 20 °C e 180 °C, relativa à perda de água adsorvida nos hidroxicarbonatos. Segundo D'Assunção e colaboradores (28), a decomposição do carbonato básico de gadolínio segue algumas etapas que são descritas pelas Equações 15, 16 e 17:



A primeira etapa é a perda de água de cristalização e de uma molécula de CO₂, resultando como produto oxicarbonato de gadolínio. Este composto se decompõe em seguida, produzindo oxicarbonato de lantanídeo não estequiométrico e moléculas de dióxido de carbono. Na terceira e última etapa, o oxicarbonato de gadolínio não estequiométrico se decompõe a óxido do lantanídeo e dióxido de carbono. Entretanto, não foi possível observar nenhum patamar referente a esses compostos intermediários. Uma das possíveis causas para este comportamento é a falta de cristalinidade dos

precursores, como pode ser observado pela técnica de difratometria de raios X. Tal fato também pode ser responsável pela ocorrência simultânea de perda de água e decomposição dos grupos hidroxila e carbonato para originar os produtos intermediários sem a presença de um patamar de estabilidade térmica. Nas curvas termogravimétricas, estas reações podem estar ocorrendo no intervalo de 180 °C a 800 °C, com a formação do óxido de gadolínio como produto final.

As curvas exibem porcentagens de massa residual e temperaturas de formação do óxido de gadolínio diferentes. Esta situação pode ser explicada pela formação de composições estequiométricas distintas, provocadas por uma possível influência dos meios de reação. Este resultado corrobora com a variação da porcentagem de carbono e hidrogênio obtidos na análise elementar quando se compara os valores obtidos entre sistemas de misturas diferentes.

4.2 - Óxido de gadolínio dopado com európio(III).

Nas Figura 14 e 15 estão exibidos os espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras de óxido de gadolínio dopado com európio(III) obtidas a partir da termodecomposição das amostras de hidroxicarbonato precipitados utilizando nitrato de terras raras.

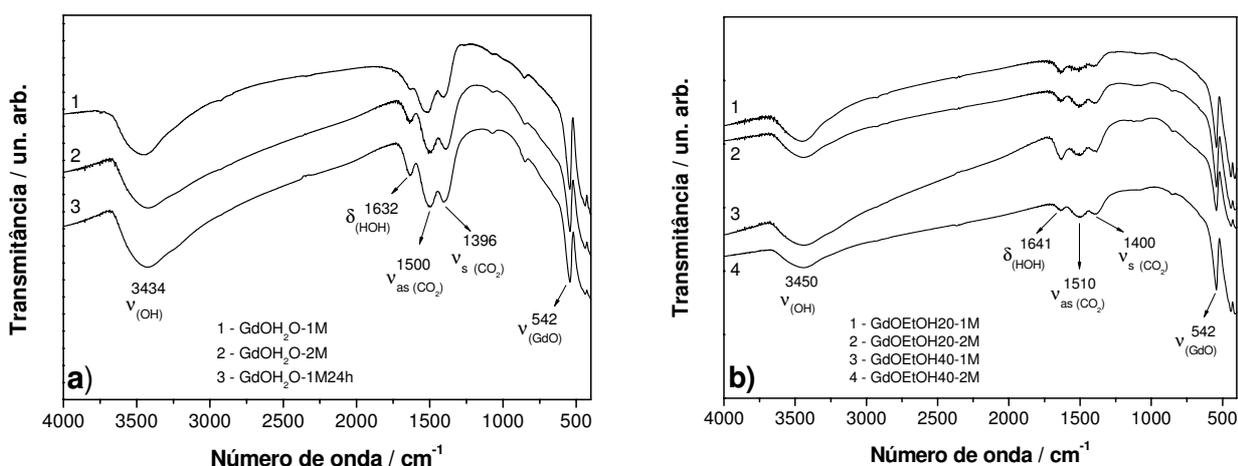


Figura 14: Espectros vibracionais I.V. das amostras de óxidos de gadolínio dopado com európio(III) resultantes da termodecomposição dos precursores obtidos em: a) água; b) mistura água/etanol 80:20 e 60:40 v/v.

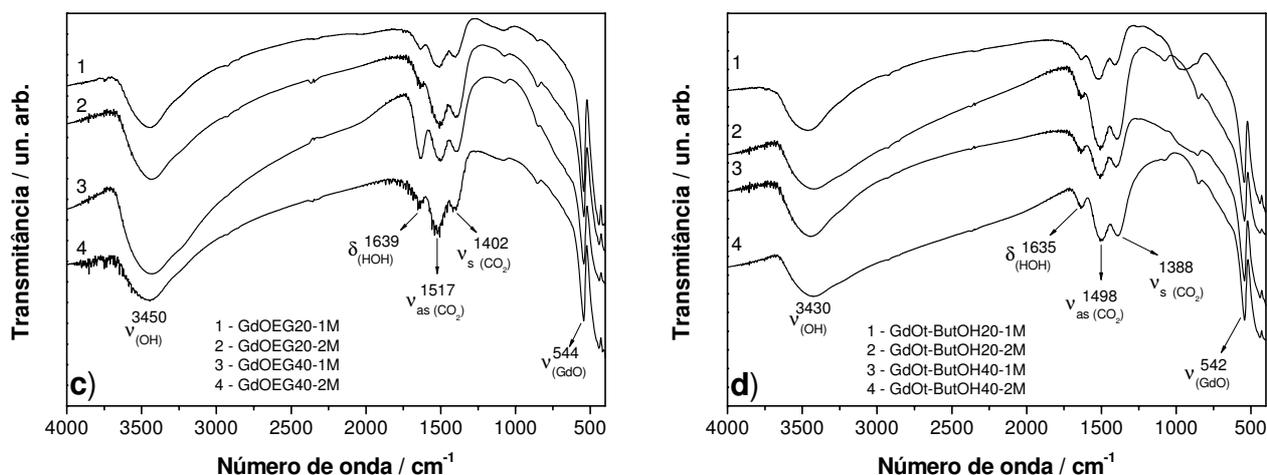


Figura 15: Espectros vibracionais I.V. das amostras de óxidos de gadolínio dopado com európio(III) resultantes da termodecomposição dos precursores obtidos em:c) mistura água/etilenoglicol 80:20 e 60:40 v/v; d) mistura água/terc-butanol 80:20 e 60:40 v/v.

As Figura 14 e 15 mostram que todos os óxidos apresentam espectros similares. A banda entre 3700 a 3200 cm^{-1} é atribuída ao estiramento OH de moléculas de água adsorvidas na superfície dos óxidos. A ligação de hidrogênio entre estas moléculas leva ao alargamento desta banda, como discutido anteriormente. Na região de 1630 cm^{-1} a banda observada é atribuída à deformação da ligação HOH das moléculas de água. É possível notar a presença de íons carbonato nas amostras de óxido de gadolínio pela presença de duas bandas na região de 1500 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} , atribuídas respectivamente aos estiramentos do carbonato. A presença destes íons se deve ao fato que após o tratamento térmico, moléculas de CO_2 são absorvidas na superfície dos óxidos e em combinação com as moléculas de H_2O , se dá a formação do íon carbonato. Como discutido nos resultados referentes às amostras de hidroxicarbonato, as frequências de vibração atribuídas ao íon CO_3^{2-} presente nos óxidos sugere que o íon carbonato está ligado na forma bidentada aos íons gadolínio da superfície do óxido. Em 540 cm^{-1} observa-se uma banda intensa atribuída ao estiramento da ligação Gd-O, evidenciando a formação dos óxidos a partir do tratamento térmico dos precursores.

A formação do óxido de gadolínio é comprovada pela análise de difratometria de raios X. Os difratogramas dos óxidos obtidos a partir da termodecomposição dos precursores estão mostrados na Figura 16.

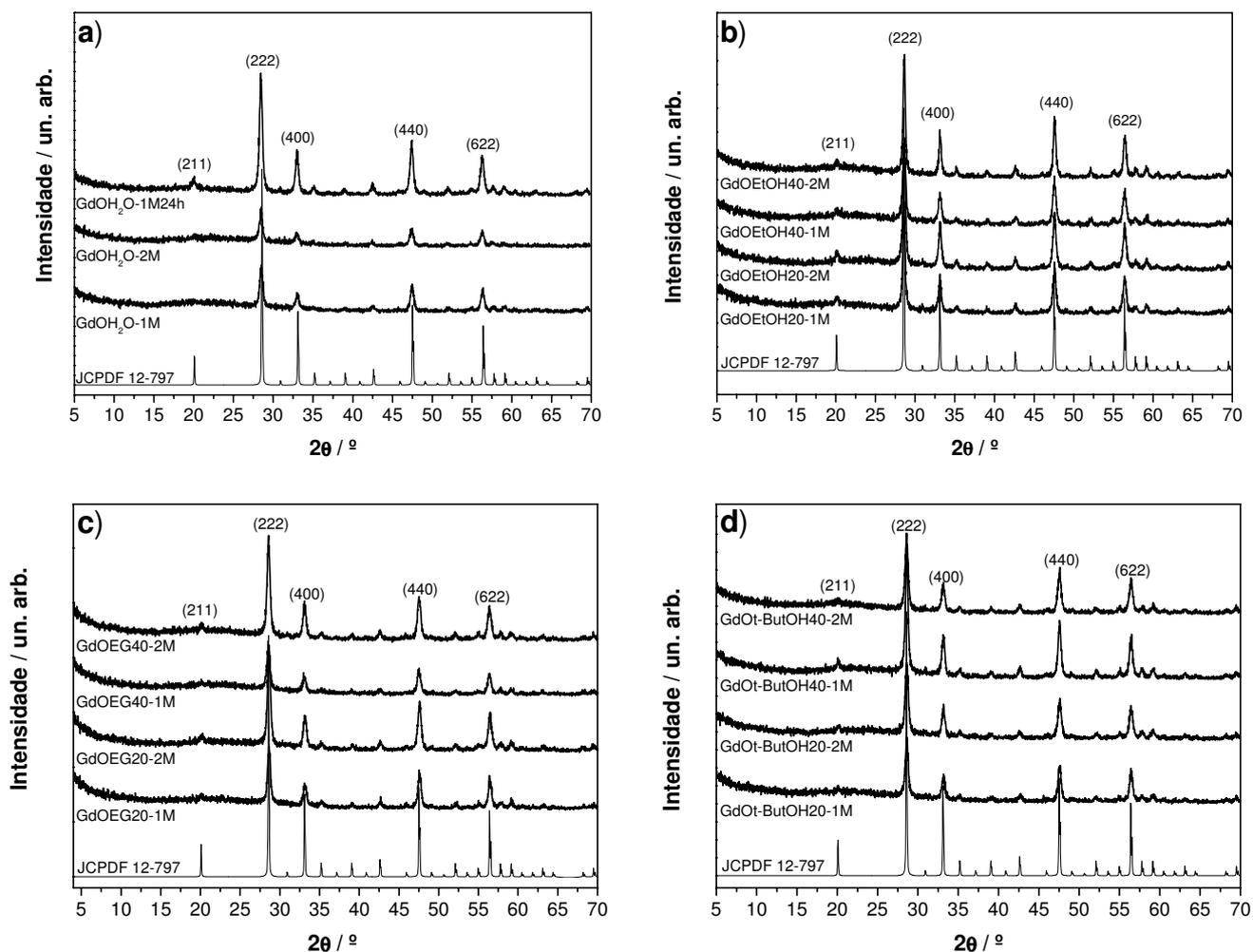


Figura 16: Difratoigramas de raios X das amostras de óxido de gadolínio dopado com európio(III) resultantes da termodecomposição dos precursores obtidos em: a) água; b) mistura água/etanol 80:20 e 60:40 v/v; c) mistura água/etilenoglicol 80:20 e 60:40 v/v; d) mistura água/terc-butanol 80:20 e 60:40 v/v. A ficha cristalográfica JCPDF 12-797 é referente ao composto Gd_2O_3 com grupo espacial Ia-3.

A partir dos difratogramas de raios X apresentados, observa-se que a decomposição dos precursores resulta em amostras cristalinas de óxido de gadolínio dopadas, com grupo espacial Ia-3 de estrutura cúbica, sem que ocorra a formação do óxido de európio, indicando a dopagem substitucional. A amostra $GdOH_2O-1M24h$ possui maior cristalinidade em comparação às demais obtidas em água, podendo ser relacionada com a cristalinidade do precursor hidroxicarbonato, como observado na Figura 16a. No grupo espacial Ia-3 os íons gadolínio(III) ocupam os sítios de Wyckoff de simetria C_2 e S_6 em uma razão $C_2:S_6$ de 3:1, sendo que numa dopagem substitucional, o íon európio(III) ocupa estes

dois sítios. Tais sítios de simetria têm grande influência nas propriedades espectroscópicas do íon európio(III), pois cada sítio de simetria produz uma perturbação única que leva a desdobramentos diferentes nas transições intraconfiguracionais do íon terra rara observada pela espectroscopia de emissão. Outra implicação na luminescência é a relaxação da regra de seleção por paridade, pois proporciona a mistura configuracional f-d do íon európio(III) quando o íon európio(III) está presente em um sítio sem centro de inversão.

Para estudar estes efeitos foram realizadas medidas de luminescência, sendo que estas consistem na obtenção de espectros de emissão e de excitação à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido. Nas Figuras 17 e 18 estão apresentados os espectros de excitação das amostras à temperatura ambiente e na Figura 19 estão apresentados os espectros obtidos à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido (77K) obtidos no IQ-USP/SP.

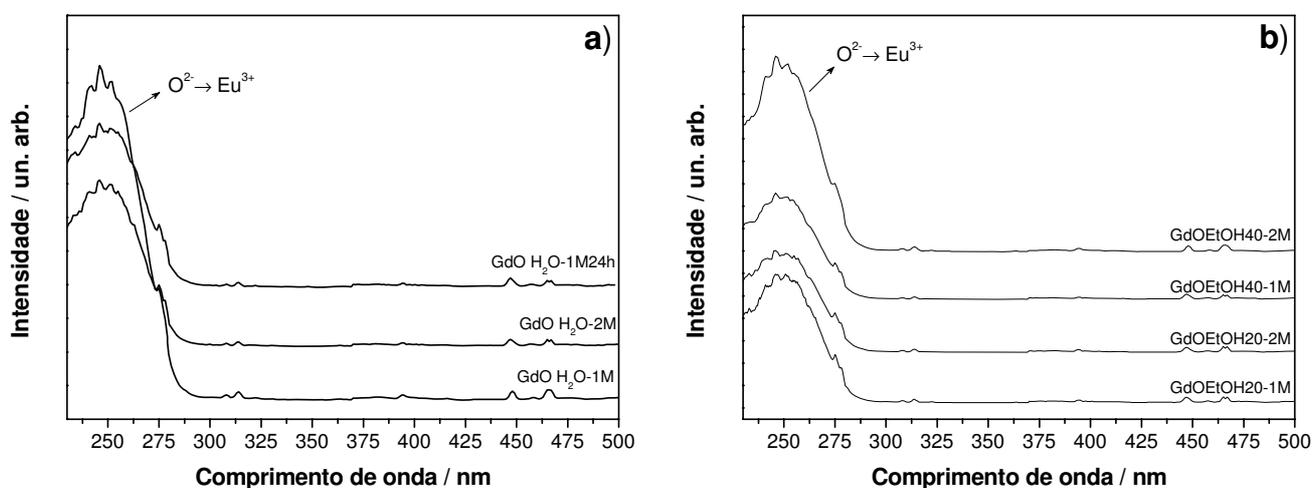


Figura 17: Espectros de excitação (com emissão fixada em $\lambda_{em} = 613$ nm) das amostras de óxido de gadolínio dopados com európio(III) resultantes da termodecomposição dos precursores hidroxicarbonato obtidos em: a) água; b) mistura água/etanol 80:20 e 60:40 v/v.

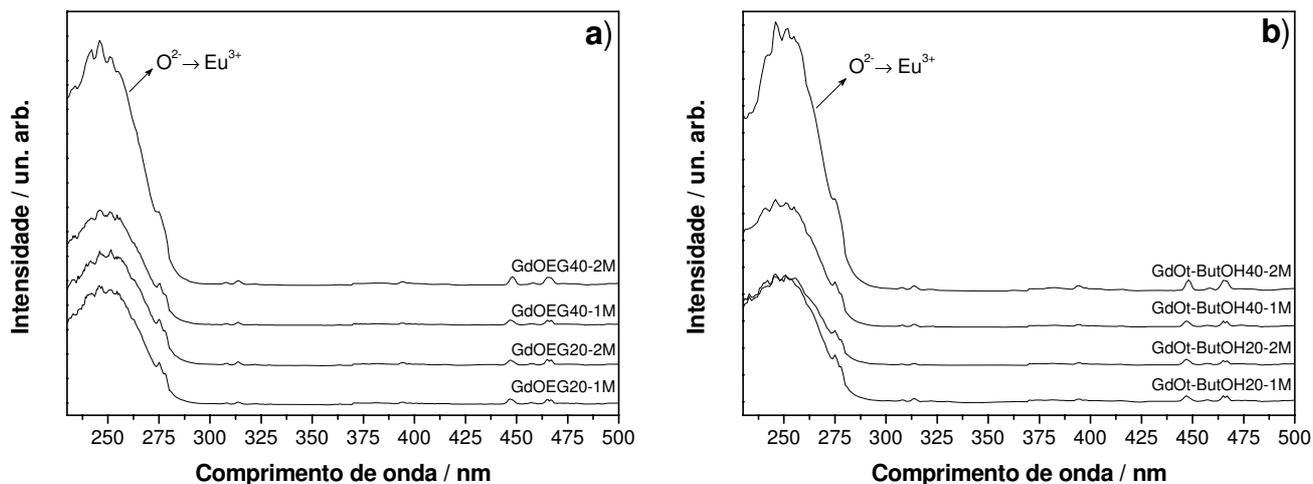


Figura 18: Espectros de excitação (com emissão fixada em $\lambda_{em} = 613$ nm) das amostras de óxido de gadolínio dopados com európio(III) resultantes da termodecomposição dos precursores hidroxicarbonato obtidos em: a) mistura água/etilenoglicol 80:20 e 60:40 v/v; b) mistura água/terc-butanol 80:20 e 60:40 v/v.

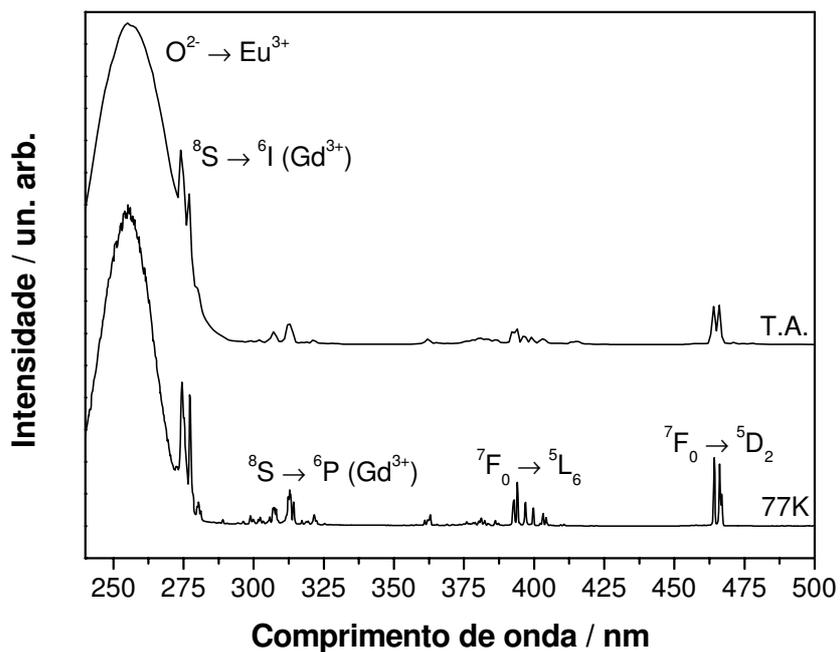


Figura 19: Espectros de excitação obtidos a temperatura ambiente e à 77K (com emissão fixada em $\lambda_{em} = 613$ nm) das amostras GdOH₂O-1M no intervalo de 240 a 500 nm.

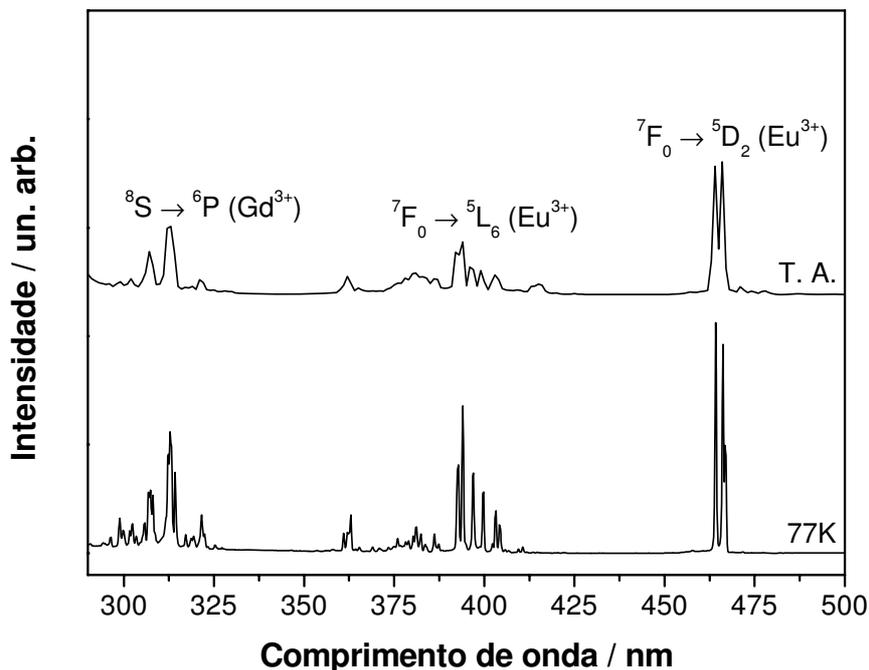


Figura 20: Espectros de excitação obtidos à temperatura ambiente e à 77K (com emissão fixada em $\lambda_{em} = 613$ nm) das amostras GdOH₂O-1M no intervalo de 290 a 500 nm.

Os espectros de excitação dos óxidos obtidos monitorando-se a emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ mostram uma banda larga em torno de 250 nm, atribuída à transição de transferência de carga entre $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$. No destaque da Figura 19a, pode-se observar picos de excitação atribuídos às transições intraconfiguracionais dos íons gadolínio(III) e európio(III). O conjunto de picos observado na região de 300 a 325 nm é atribuído as transições $^8S \rightarrow ^6P$ dos íons gadolínio(III). Tais picos indicam que há transferência de energia dos íons gadolínio(III) para os íons európio(III), visto que na aquisição dos espectros de excitação a emissão está sendo fixada em 613 nm, que corresponde a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ atribuída ao íon európio(III). Os picos observados na região de 394 nm e 464 nm são atribuídos, respectivamente, às transições $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ e $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ do íon európio(III).

É possível observar os desdobramentos dos níveis de energia da transição $^8S \rightarrow ^6P$ do íon Gd^{3+} e das transições e do íon Eu^{3+} quando se compara os espectros de excitação da Figura 19 e Figura 20, pois o primeiro espectro foi adquirido à temperatura ambiente enquanto o último foi medido a 77 K. O desdobramento destas transições

intraconfiguracionais é devido à população dos níveis vibracionais mais fundamentais dos subníveis Stark dos níveis espectroscópicos.

Conhecendo-se as transições passíveis de excitação a partir da espectroscopia de excitação, foram adquiridos os espectros de emissão dos óxidos à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido. Os espectros de emissão obtidos à temperatura ambiente são exibidos nas Figuras 20 e 21 e na Figura 22 os espectros obtidos à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido para a amostra GdOH₂O-1M.

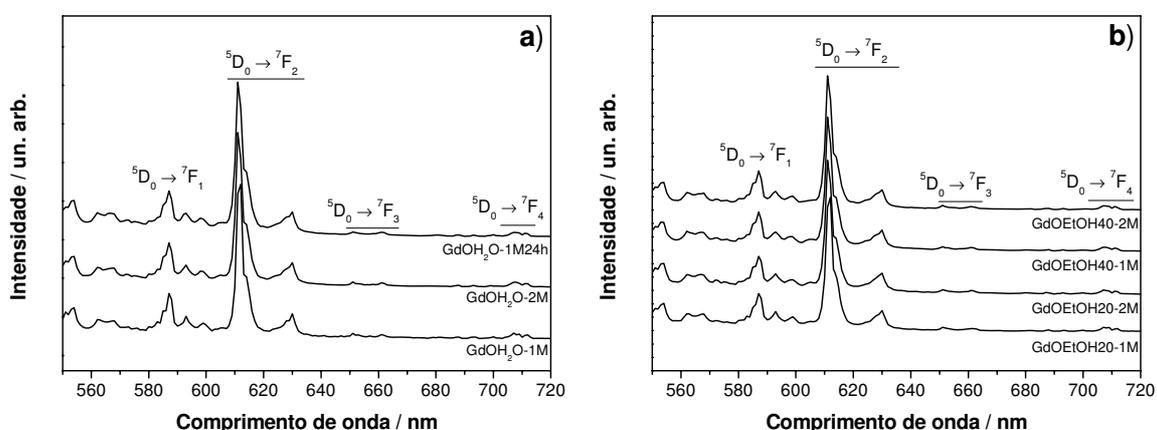


Figura 21: Espectros de emissão com $\lambda_{ex} = 240$ nm das amostras de óxido de gadolínio dopado com európio(III) resultantes da termodecomposição dos precursores obtidos em: a) água; b) mistura água/etanol 80:20 e 60:40 % v/v.

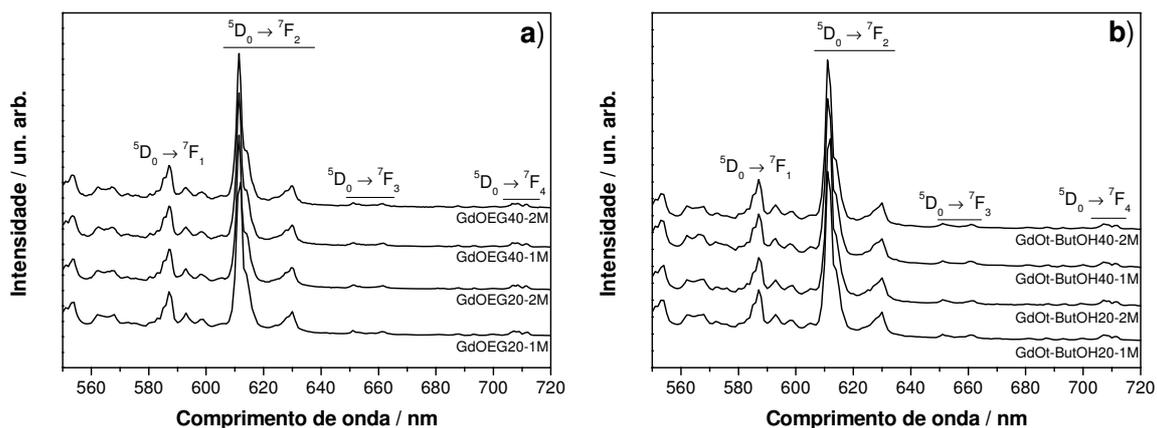


Figura 22: Espectros de emissão com $\lambda_{ex} = 240$ nm das amostras de óxido de gadolínio dopado com európio(III) resultantes da termodecomposição dos precursores obtidos em a) mistura água/etilenoglicol 80:20 e 60:40 % v/v; b) mistura água/terc-butanol 80:20 e 60:40 % v/v.

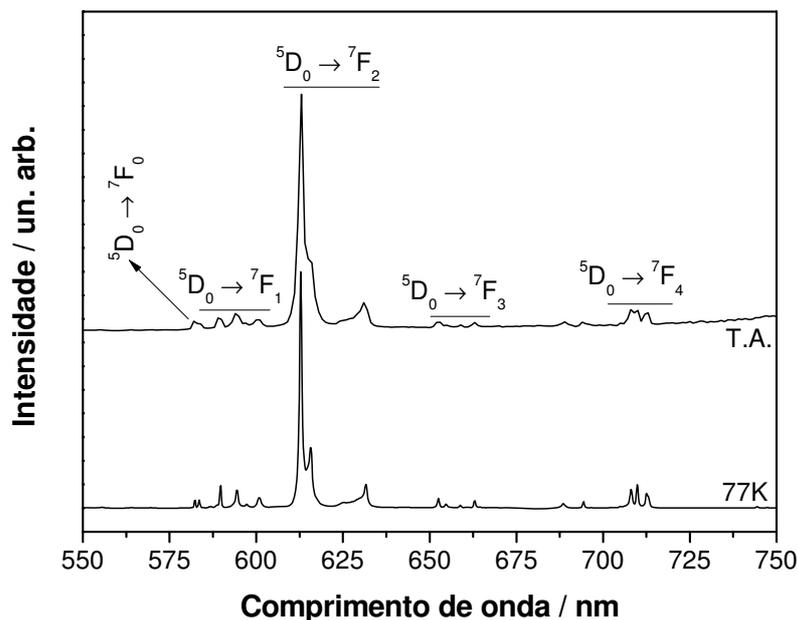


Figura 23: Espectros de emissão da amostra GdOH₂O-1M obtidos à temperatura ambiente e à temperatura de 77K com $\lambda_{ex} = 240$ nm. Destaque: espectro de emissão na região das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1}$.

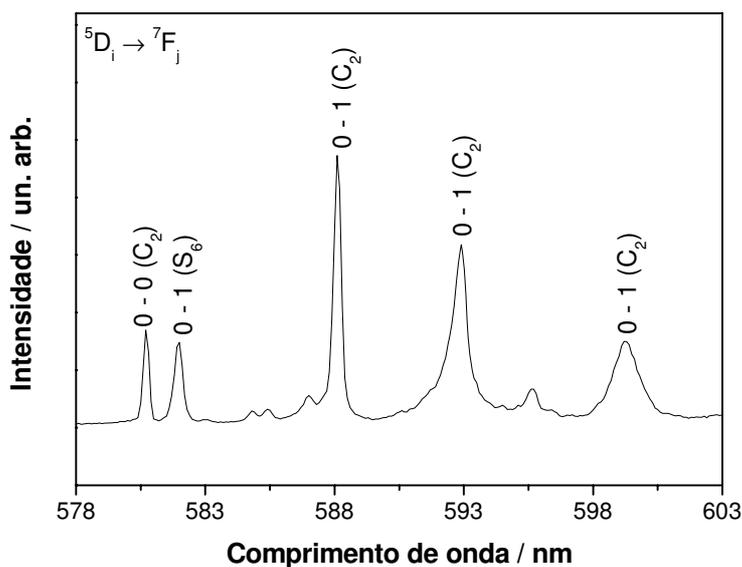


Figura 24: Espectro de emissão da amostra GdOH₂O-1M obtido com $\lambda_{ex} = 240$ nm em 77K detalhando a região das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1}$ do íon európio(III).

Os espectros de emissão dos óxidos exibem o mesmo comportamento espectral, sendo os picos de emissão características do íon európio(III). O pico de emissão de maior intensidade é atribuído à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 611 nm. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ possui

menor intensidade em relação à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, indicando que a simetria pontual ao redor do íon európio(III) não possui centro de inversão. As transições de dipolo elétrico ($\Delta J = 0, \pm 2$) são proibidas quando o íon európio(III) ocupa um sítio centrossimétrico, sendo permitidas apenas transições de dipolo magnético (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$). A regra de seleção de Laporte pode ser relaxada quando este íon ocupa um sítio de simetria que não possui centro de inversão, como o sítio C_2 encontrado na estrutura cristalina do óxido de gadolínio, resultando em transições de dipolo elétrico. Como a razão dos sítios $C_2:S_6$ é de 3:1, e o íon európio ocupa indiscriminadamente os sítios, a transição de dipolo elétrico (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) se torna a mais intensa do espectro, e a presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, sendo atribuída somente ao sítio C_2 . Analisando-se a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, é possível notar um grande número de picos (Figura 24). Isso acontece porque esta transição é governada por dipolo magnético e para ambos os sítios C_2 e S_6 essa transição é permitida. Buijs e colaboradores (29) estudaram o efeito de cada sítio de simetria na luminescência do íon európio(III) em matrizes de óxido de gadolínio e de óxido de ítrio, atribuindo os desdobramentos a seus respectivos sítios. Esta atribuição é mostrada na Figura 24 e na Figura 25 é exibido uma representação esquemática do desdobramento dos níveis 7F_1 nos dois sítios de simetria C_2 e S_6 (29).

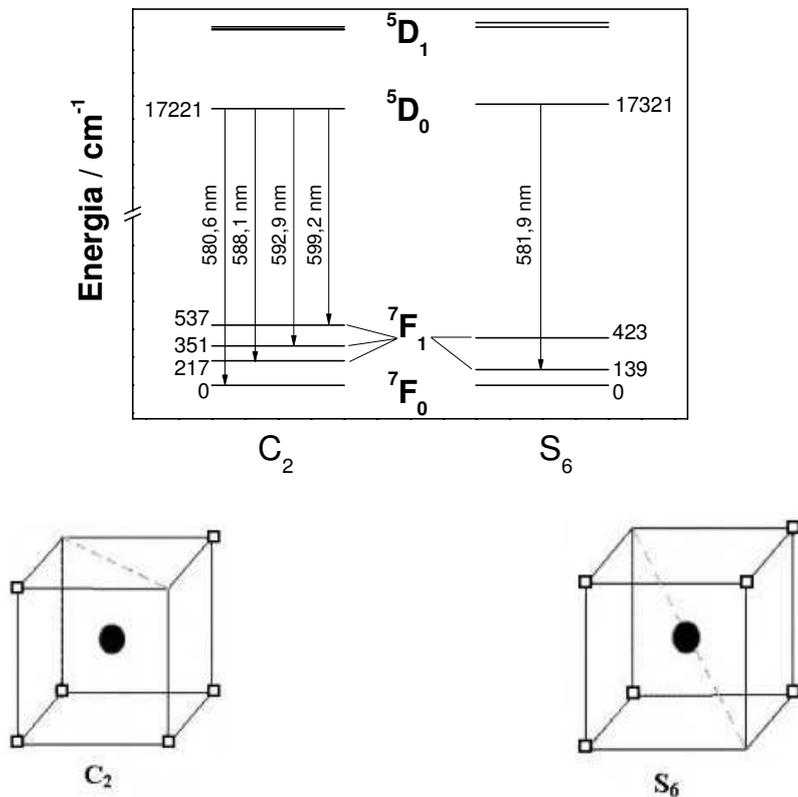


Figura 25: Diagrama esquemático do desdobramento do nível 7F_1 do európio nos sítios de simetria C_2 e S_6 .

Cabe salientar que a resolução dos espectros obtidos à temperatura ambiente não permite a diferenciação dos desdobramentos das transições do íon európio(III) provocados pelos sítios de simetria, pois à temperatura ambiente os subníveis Stark de maior energia são populados, não possibilitando a separação das transições provenientes do nível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ dos dois sítios.

A curva de decaimento de emissão da amostra de óxido de gadolínio dopado com o íon európio(III) obtida em água é mostrada na Figura 26. Esta curva de decaimento é representativa para todas as amostras sintetizadas. A curva foi obtida excitando-se na transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ e monitorando-se a emissão em 611 nm, atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon európio(III).

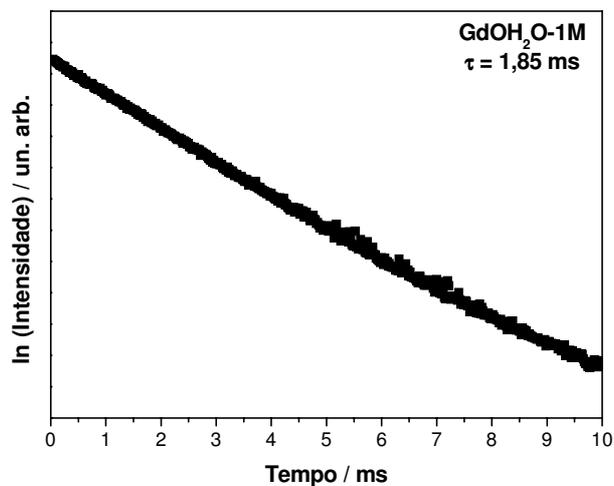


Figura 26: Curva de decaimento de emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon európio(III) da amostra GdOH₂O-1M, excitada em 250 nm, obtida à temperatura ambiente.

Tabela 5: Valores de tempo de vida de emissão do estado 5D_0 obtidos para as amostras de óxido de gadolínio.

Amostra	Tempo de vida / ms
GdOH ₂ O-1M	1,46
GdOH ₂ O-2M	1,46
GdOEtOH20-1M	1,52
GdOEtOH40-1M	1,46
GdOEtOH20-2M	1,43
GdOEtOH40-2M	1,53
GdOEG20-1M	1,52
GdOEG40-1M	1,37
GdOEG20-1M	1,30
GdOEG40-2M	1,30
GdOT-ButOH20-1M	1,48
GdOT-ButOH40-1M	1,42
GdOT-ButOH20-2M	1,51
GdOT-ButOH40-2M	1,43

Pode-se observar que o tempo de vida de emissão segue um decaimento de primeira ordem, e o seu valor está de acordo com os valores encontrados na literatura (30). Na Tabela 5 observa-se uma variação entre os valores obtidos para as diferentes amostras sintetizadas. A variação destes valores não é significativa, não sendo possível observar uma dependência do tempo de vida com as condições de síntese utilizadas. Cabe também salientar que os valores mostrados na Tabela 5 foram obtidos no equipamento Cary Eclipse do IQ-UNICAMP, podendo explicar a diferença encontrada quando se compara os valores de tempo de vida obtidos nos dois equipamentos.

4.3 - Morfologia das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio e de óxido de gadolínio dopadas com európio(III).

Nas Figuras 25 a 34 estão exibidas as fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura e as distribuições de tamanho médio de partículas para as amostras de hidroxicarbonato de gadolínio sintetizadas.

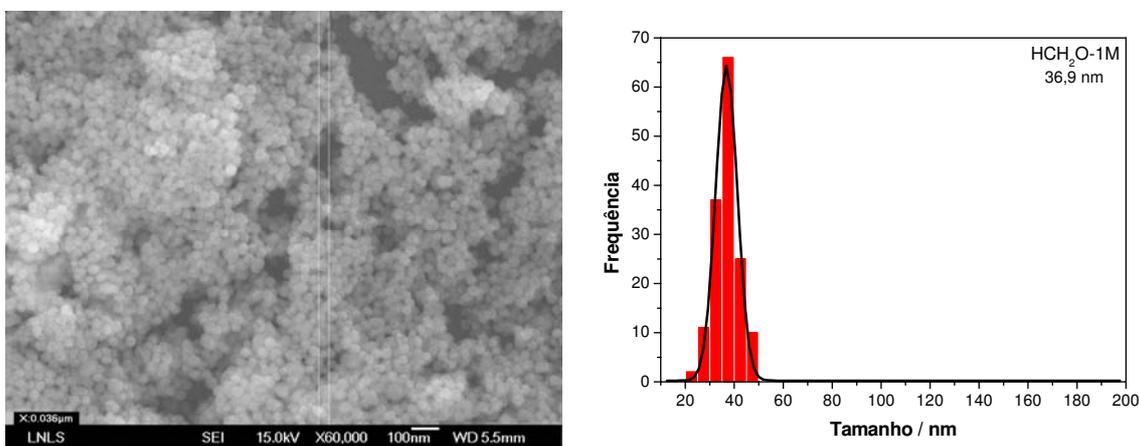


Figura 27: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidroxicarbonato de gadolínio precipitado em água utilizando-se nitrato de gadolínio e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia (HCH₂O-1M).

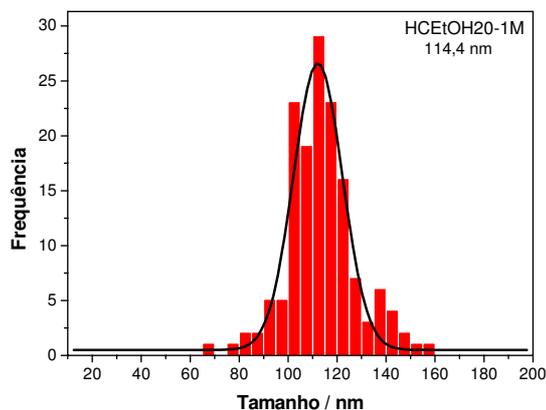
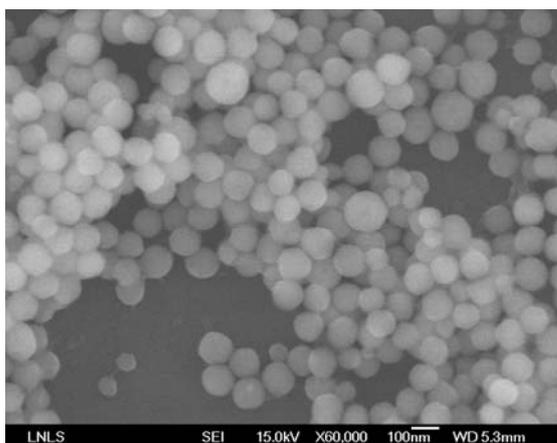


Figura 28: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidroxicarbonato de gadolínio precipitado em mistura água/etanol 80:20% v/v utilizando-se cloreto de gadolínio e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia (HCEtOH20-1M).

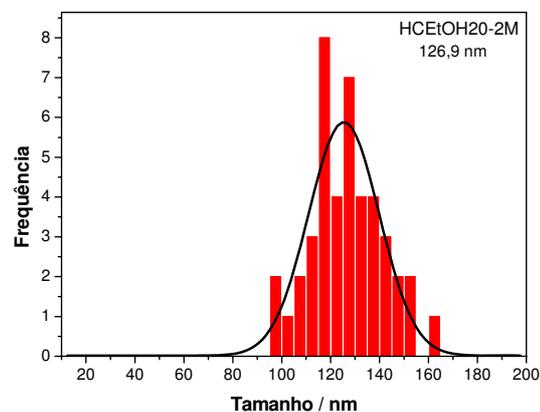
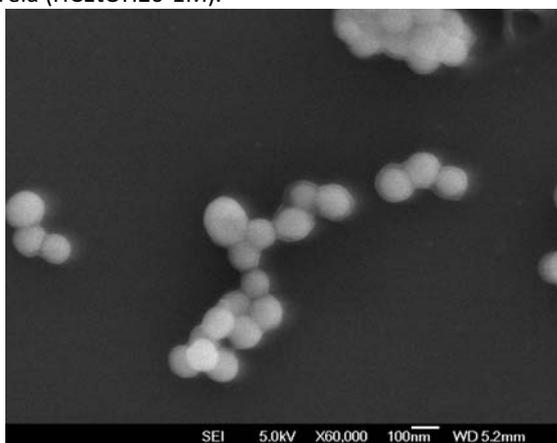


Figura 29: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidroxicarbonato de gadolínio precipitado em mistura água/etanol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia (HCEtOH20-2M).

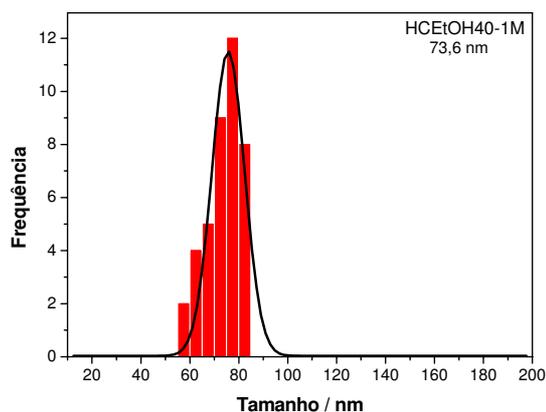
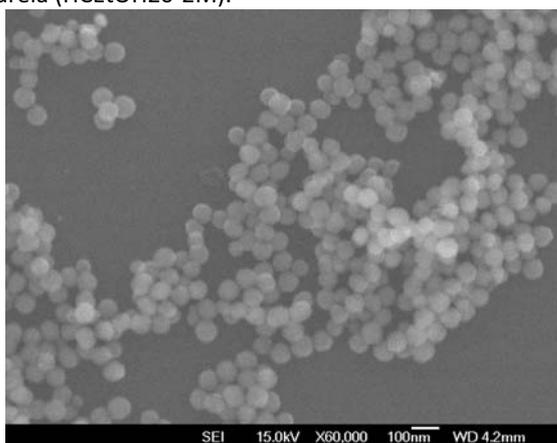


Figura 30: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidroxicarbonato de gadolínio precipitado em mistura água/etanol 60:40% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia (HCEtOH40-1M).

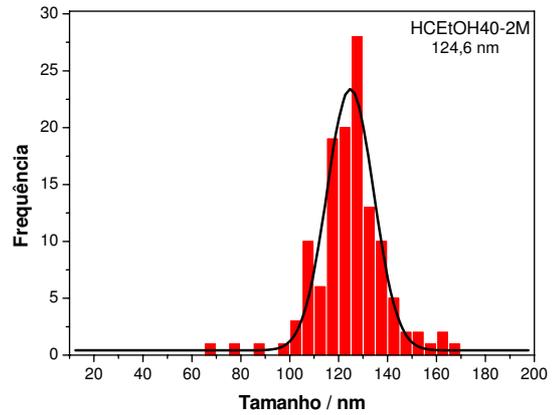
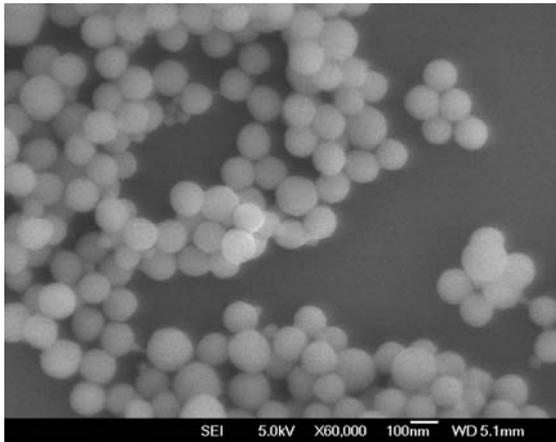


Figura 31: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidroxicarbonato de gadolínio precipitado em mistura água/etanol 60:40% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 2,0 mol.L⁻¹ de uréia (HCEtOH40-2M).

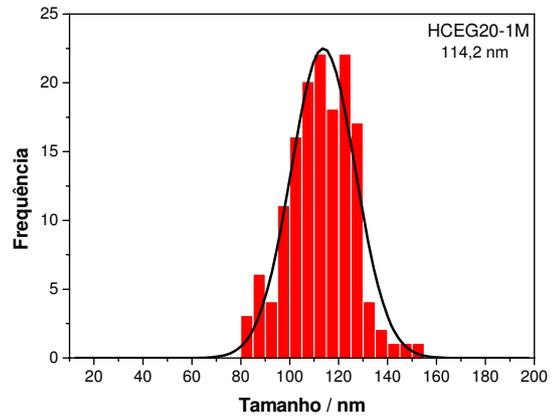
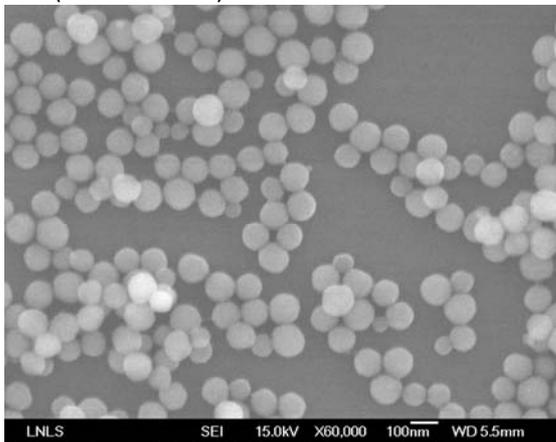


Figura 32: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidroxicarbonato de gadolínio precipitado em mistura água/etilenoglicol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 1,0 mol.L⁻¹ de uréia (HCEG20-1M).

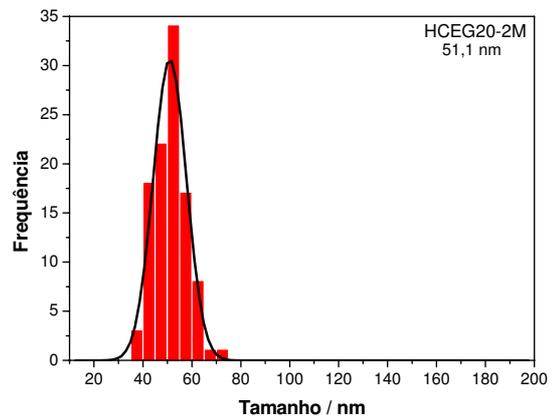
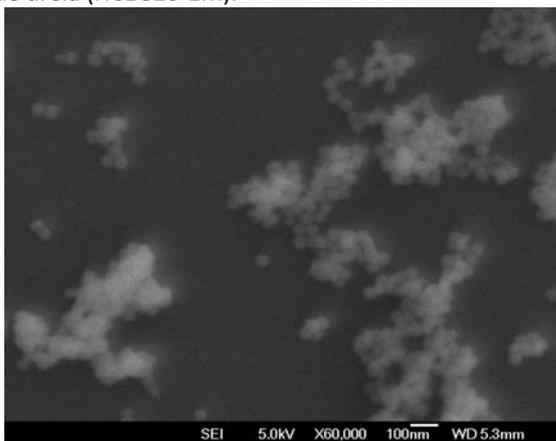


Figura 33: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidroxicarbonato de gadolínio precipitado em mistura água/etilenoglicol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 2,0 mol.L⁻¹ de uréia (HCEG20-2M).

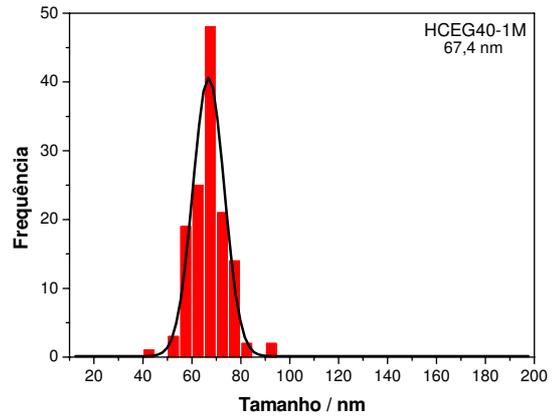
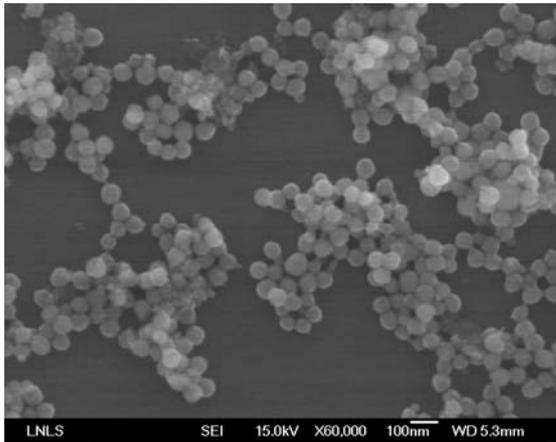


Figura 34: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidróxido de gadolínio precipitado em mistura água/etilenoglicol 60:40% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia (HCEG40-1M).

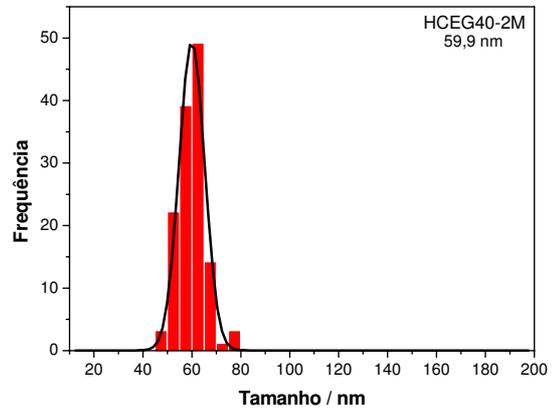
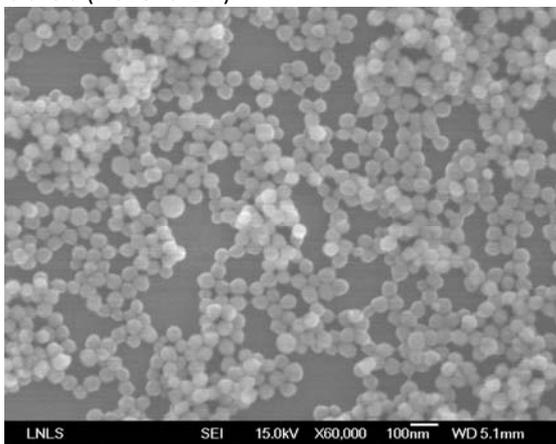


Figura 35: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidróxido de gadolínio precipitado em mistura água/etilenoglicol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia (HCEG40-2M).

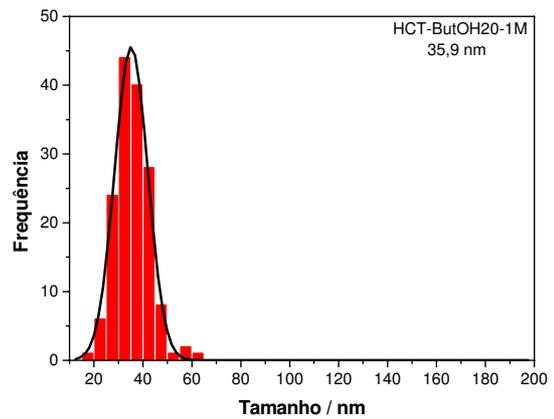
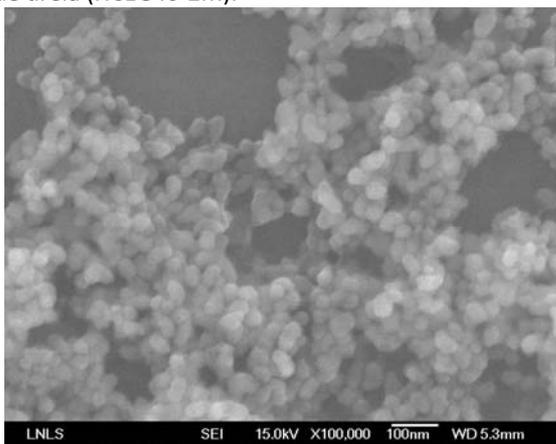


Figura 36: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de hidróxido de gadolínio precipitado em mistura água/terc-butanol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia (HCT-ButOH20-1M).

Nas Figuras de 35 a 47 são exibidas as fotomicrografias e as distribuições de tamanho médio de partículas das amostras de óxido de gadolínio dopadas com európio(III) obtidas através da termodecomposição dos precursores.

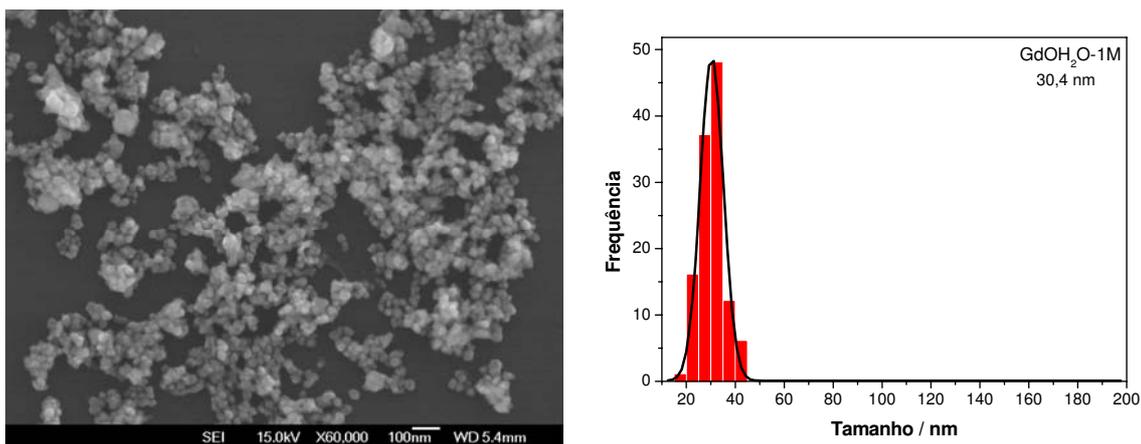


Figura 37: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em água utilizando-se nitrato de gadolínio e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia (GdOH₂O-1M).

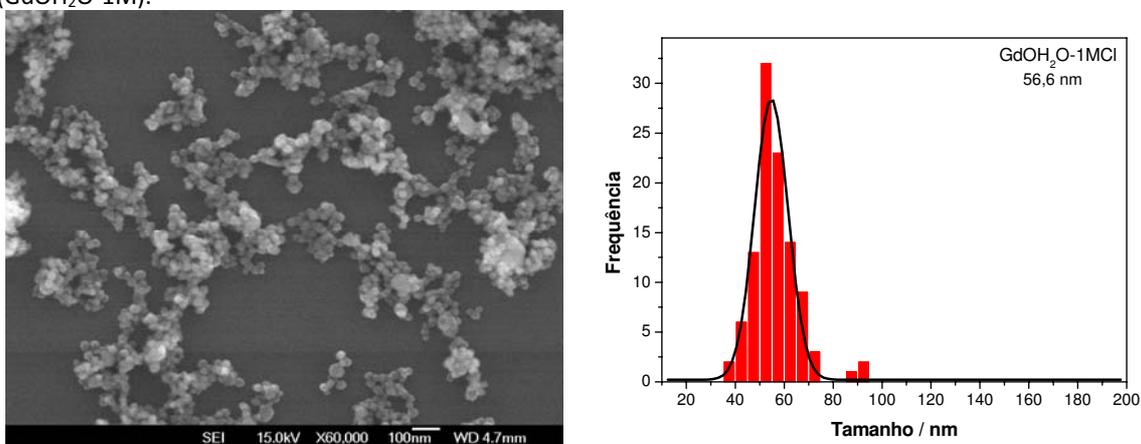


Figura 38: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em água utilizando-se cloreto de gadolínio e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia (GdOH₂O-1MCl).

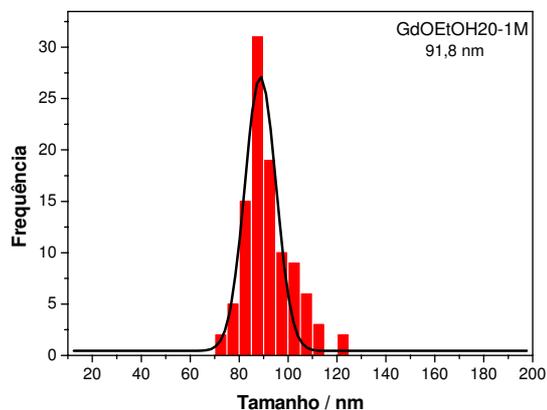
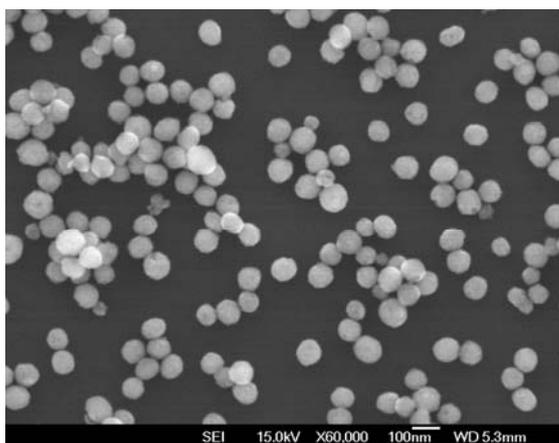


Figura 39: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/etanol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 1,0 mol.L⁻¹ de uréia (GdOEtOH20-1M).

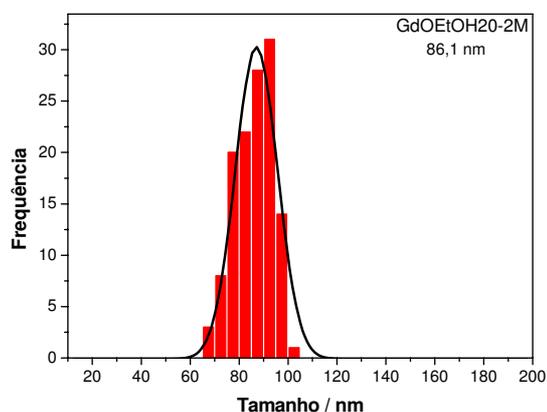
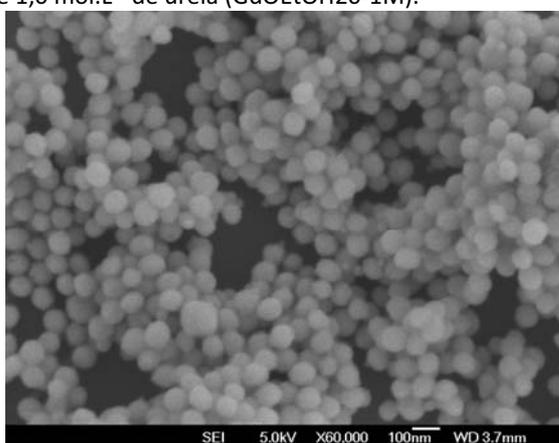


Figura 40: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/etanol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 2,0 mol.L⁻¹ de uréia (GdOEtOH20-2M).

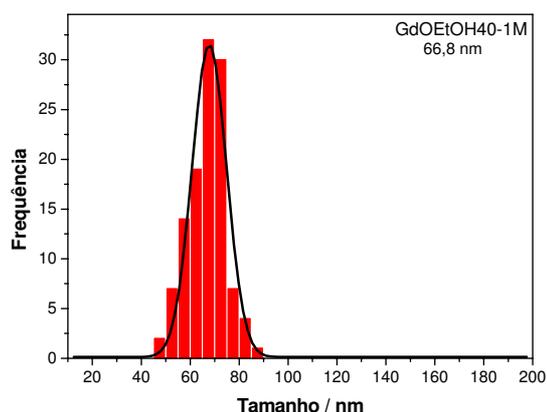
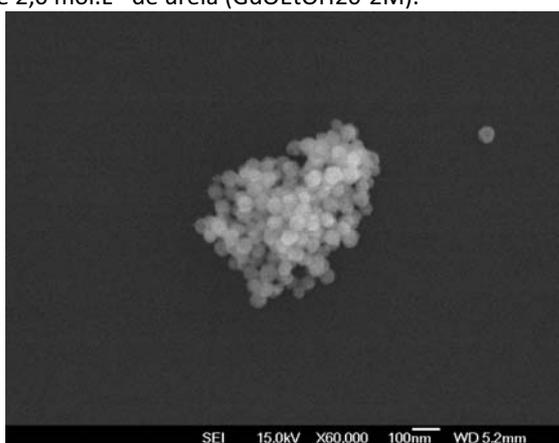


Figura 41: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/etanol 60:40% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e 1,0 mol.L⁻¹ de uréia (GdOEtOH40-1M).

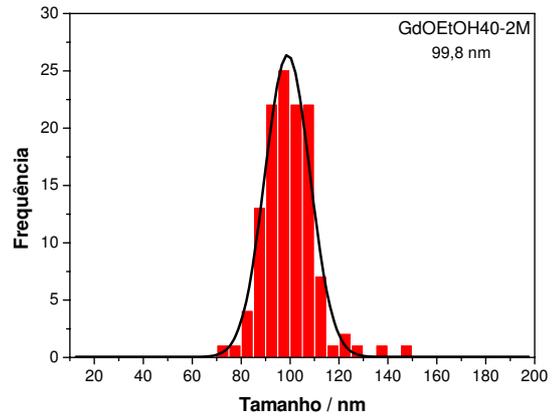
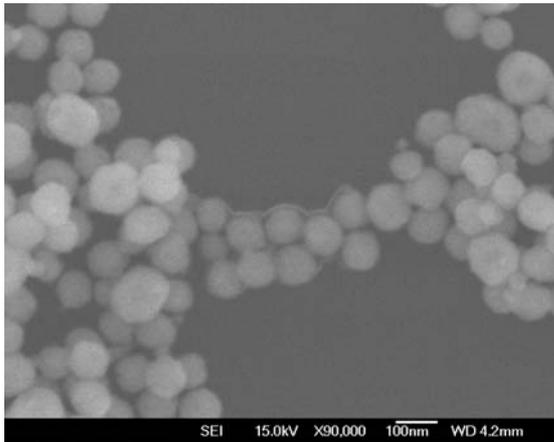


Figura 42: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/etanol 60:40% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia (GdOEtOH40-2M).

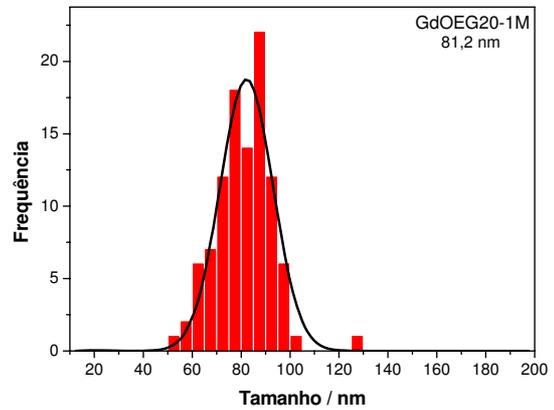
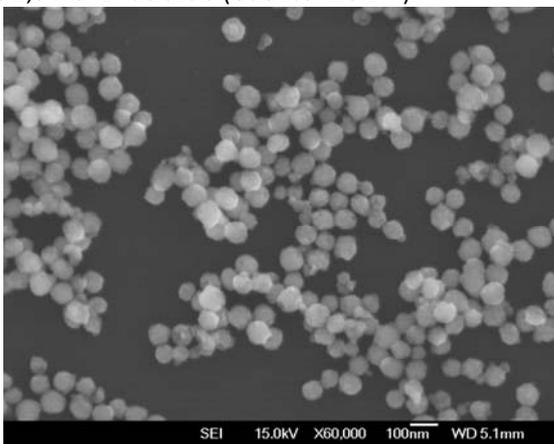


Figura 43: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/etilenoglicol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia (GdOEG20-1M).

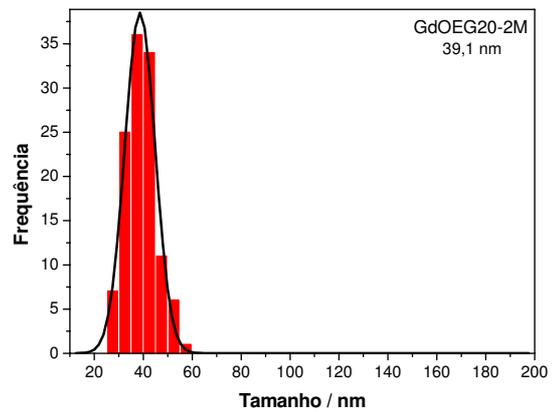
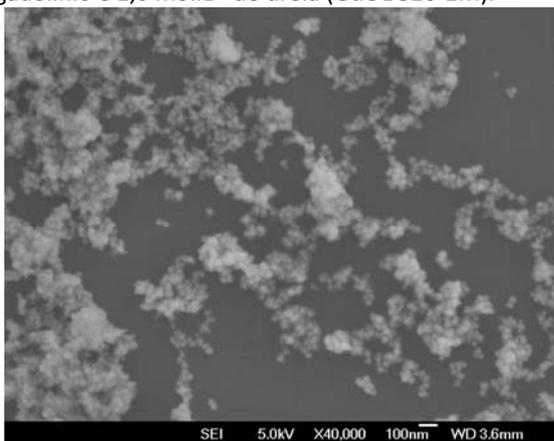


Figura 44: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/etilenoglicol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia (GdOEG20-2M).

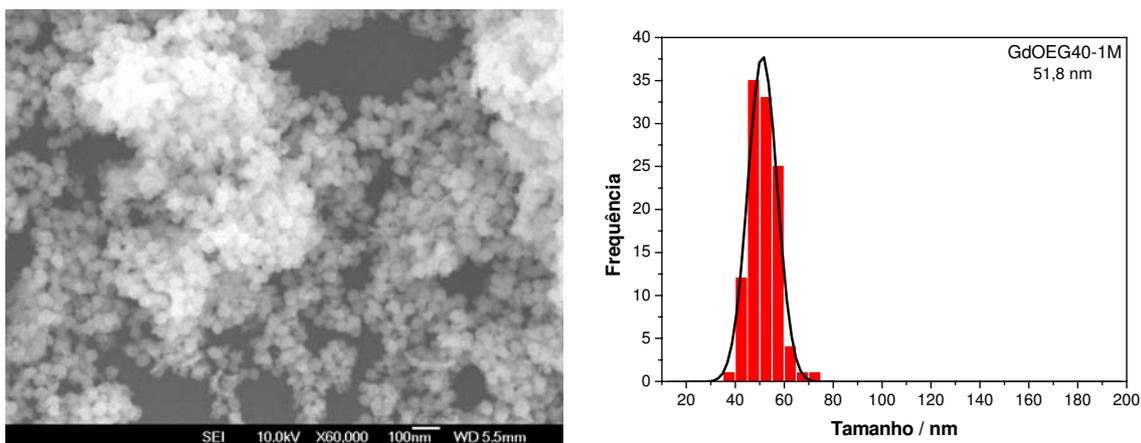


Figura 45: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/etilenoglicol 60:40% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia (GdOEG40-1M).

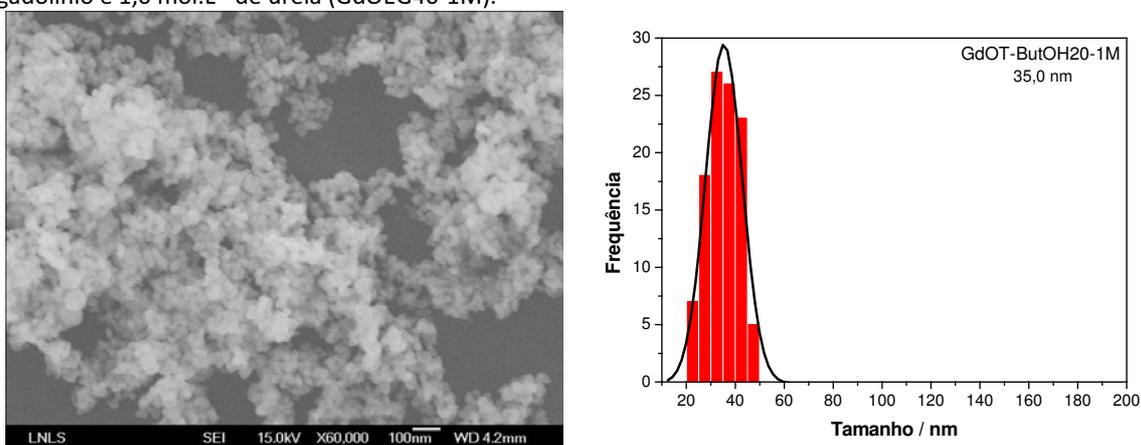


Figura 46: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/terc-butanol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia (GdOT-ButOH20-1M).

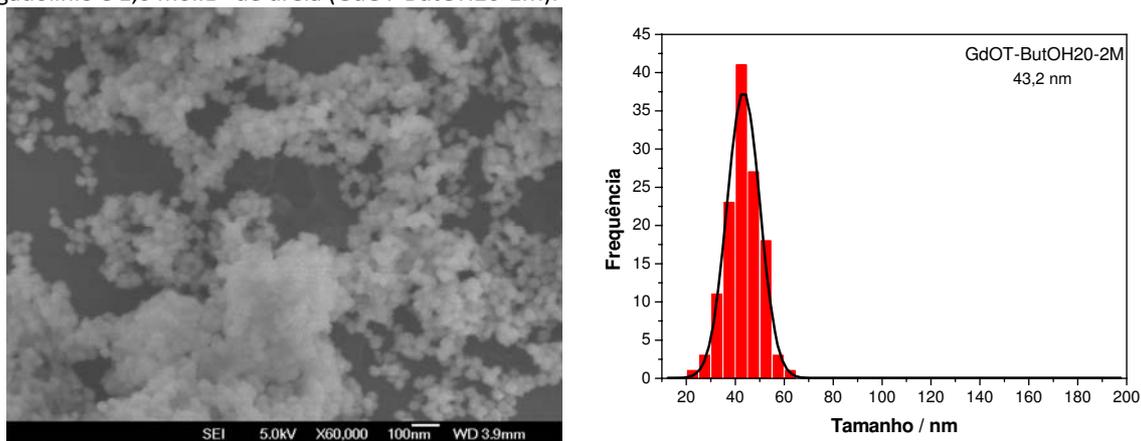


Figura 47: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/terc-butanol 80:20% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia (GdOT-ButOH20-2M).

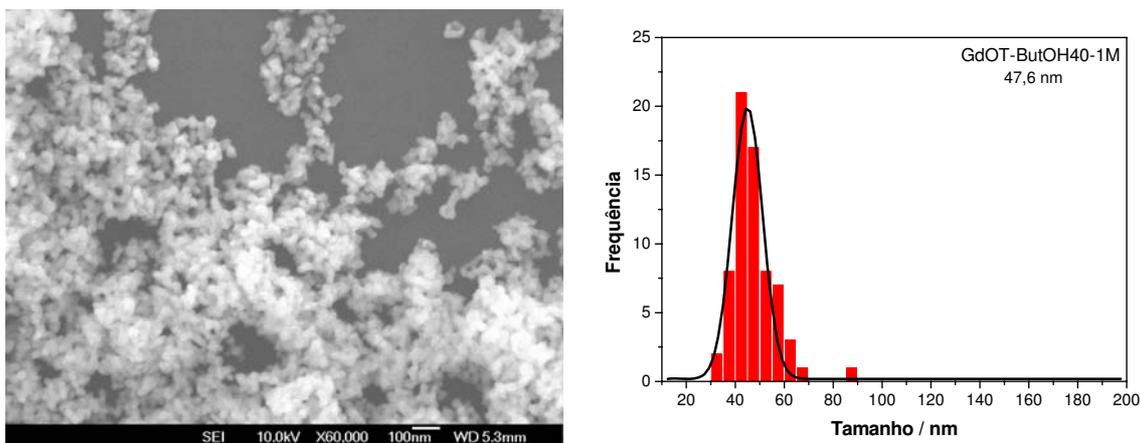


Figura 48: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/terc-butanol 60:40% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia (GdOT-ButOH40-1M).

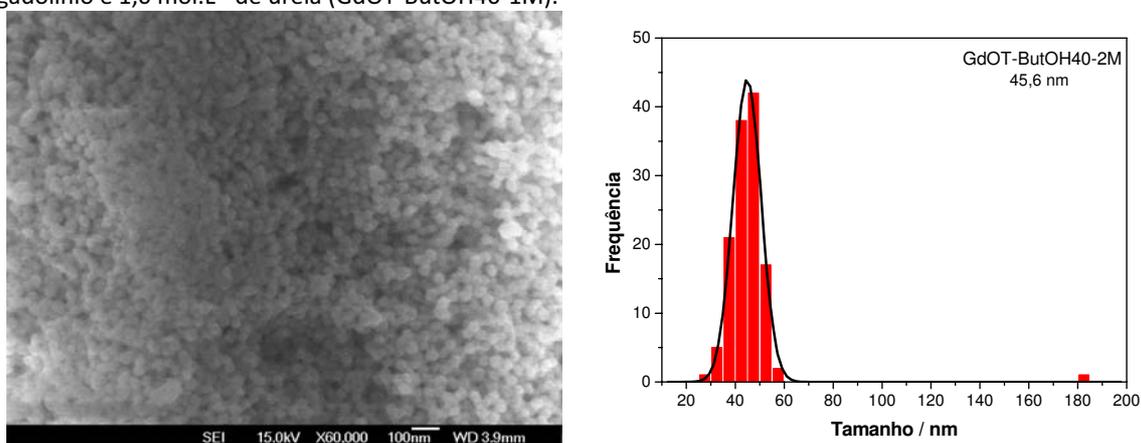


Figura 49: Fotomicrografia e distribuição de tamanho médio de partículas da amostra de óxido de gadolínio obtido a partir do precursor precipitado em mistura água/terc-butanol 60:40% v/v utilizando-se nitrato de gadolínio e $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia (GdOT-ButOH40-2M).

A partir das fotomicrografias nota-se que as partículas são esféricas ou possuem forma esferoidal para todas as amostras sintetizadas. A manutenção da forma no processo de termod decomposição dos precursores para obtenção dos óxidos é evidente, e esta reação de termod decomposição pode ser classificada como uma reação topotática. Em algumas amostras, as partículas se apresentam na forma de aglomerados. Esta característica está mais presente nas amostras de óxido de gadolínio, uma vez que a termod decomposição dos precursores pode levar à aglomeração das partículas. Também nota-se que quanto menor o tamanho médio de partícula do precursor há maior probabilidade que as partículas do respectivo óxido se aglomerem. Ainda com relação à

aglomeração, as partículas da amostra HCT-ButOH20-1M estão aglomeradas, bem como as amostras HCH₂O-1M e HCH₂O-1MCl. No caso do sistema terc-butanol as partículas resultantes são pequenas o suficiente para que ocorra tal aglomeração. Esta segunda hipótese pode ser utilizada para explicar a aglomeração das partículas obtidas em água usando sais de nitrato ou de cloreto.

Observando-se as micrografias e as distribuições de tamanho médio de partículas dos hidroxicarbonatos e dos óxidos obtidos, nota-se que o tamanho médio de partícula varia em função da quantidade e do tipo álcool empregado na precipitação dos precursores. Para sistematização e entendimento do comportamento morfológico das amostras, são listados na Tabela 6 o tamanho médio de partícula dos precursores e dos óxidos obtidos, o desvio padrão da distribuição de tamanho, a confiança da média calculada para um intervalo de 95% de confiança, o valor da constante dielétrica e de viscosidade das misturas utilizadas.

Tabela 6: Valores de tamanho médio das partículas de hidroxicarbonato e de óxido de gadolínio, constante dielétrica e viscosidade do meio de reação.

Amostra hidroxicarbonatos	Tamanho médio / nm	Desvio padrão / nm	Confiança da média / nm	Amostra óxidos	Tamanho médio / nm	Desvio padrão / nm	Confiança da média / nm	Constante dielétrica (ϵ) (31)	Viscosidade / cP
HCH ₂ O-1M	36,9	5,1	0,8	GdOH ₂ O-1M	30,4	4,8	0,9	60,6	0,89
HCH ₂ O-1MCl	---	---	---	GdOH ₂ O-1MCl	56,6	9,5	1,8	60,6	0,89
HCEtOH20-1M	114,4	18,2	2,9	GdOEtOH20-1M	91,8	9,7	1,9	52,8	1,16
HCEtOH20-2M	126,9	14,5	4,4	GdOEtOH20-2M	86,1	7,7	1,9	52,8	1,16
HCEtOH40-1M	73,6	7,3	2,3	GdOEtOH40-1M	66,8	7,9	1,4	45,1	1,71
HCEtOH40-2M	124,6	14,3	2,5	GdOEtOH40-2M	99,8	11,1	2,0	45,1	1,71
HCEG20-1M	114,2	18,1	3,0	GdOEG20-1M	81,2	11,5	2,3	54,6	2,14
HCEG20-1M	51,1	6,5	1,3	GdOEG20-2M	39,1	5,9	1,1	54,6	2,14
HCEG40-2M	67,4	7,2	1,2	GdOEG40-1M	51,8	5,6	1,0	48,6	2,45
HCEG40-2M	59,9	5,5	1,0	GdOEG40-2M	---	---	---	48,6	2,45
HCT-ButOH20-1M	35,9	7,0	1,2	GdOT-ButOH20-1M	35,0	6,3	1,2	49,0	1,92
HCT-ButOH20-2M	---	---	---	GdOT-ButOH20-2M	43,2	6,8	1,2	49,0	1,92
HCT-ButOH40-1M	---	---	---	GdOT-ButOH40-1M	47,6	9,0	2,2	37,6	2,92
HCT-ButOH40-2M	---	---	---	GdOT-ButOH40-2M	45,5	13,5	2,4	37,6	2,92

A partir dos resultados da Tabela 6, pode-se observar algumas tendências nos valores de tamanho médio das partículas de óxido de gadolínio. Para facilitar o entendimento, a discussão será centrada no tamanho médio das partículas de óxido de gadolínio, uma vez que estas provêm da termodecomposição dos precursores, sendo o tamanho médio de partículas dos óxidos uma

conseqüência do tamanho médio de partícula dos precursores. Portanto, os possíveis efeitos que influenciam a precipitação e o tamanho médio dos precursores acarretam uma mudança direta no tamanho médio dos óxidos.

Como citado anteriormente, Yoo e colaboradores (23) estudaram o efeito da constante dielétrica na precipitação homogênea de hidroxicarbonato de ítrio dopado com európio(III). Neste trabalho, o tamanho médio de partícula dos precursores e, conseqüentemente, do óxido de ítrio dopado com európio(III) têm dependência direta com a constante dielétrica do meio de reação. Com a diminuição da constante dielétrica, o tamanho médio de partícula do óxido diminui, e este efeito segundo os autores é explicado pelo aumento da taxa de nucleação provocado pela diminuição da solubilidade dos solutos nos meios de reação. Quando se compara os valores de tamanho médio das partículas (Tabela 6) obtidas utilizando as misturas água/etanol ou água/etilenoglicol com $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia, o tamanho médio das partículas diminuem, de acordo com as observações feitas por Yoo e colaboradores (23). Porém, analisando-se os sistemas água/etanol e água/etilenoglicol utilizando $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia e água/terc-butanol com $1,0$ ou $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia, este comportamento não é observado. Algumas hipóteses podem ser feitas para explicar estes fenômenos, como: i) a variação das taxas de nucleação e de crescimento dos precursores nos sistemas utilizados; ii) o efeito de coordenação dos álcoois e dos contra ânions nos íons terras raras; iii) a estabilização do núcleo formado pelos álcoois e pelos contra ânions; iv) a viscosidade das soluções.

4.3.1 - Taxa de nucleação e de crescimento

Quando se compara na Tabela 6 os valores de tamanho médio de partícula obtidos para os sistemas água/etanol e água/etilenoglicol 80:20% v/v com o valor de tamanho médio de partícula obtido do óxido proveniente do precursor precipitado em água utilizando $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de uréia em todos os casos, o tamanho médio de partícula aumenta com a adição destes álcoois. A adição de etanol ou de etilenoglicol em uma solução aquosa de uréia pode diminuir a taxa de sua decomposição levando a uma liberação lenta

de íons OH^- e CO_3^{2-} na solução em relação a uma solução aquosa de uréia. Como observado na Figura 7 (página 16) a liberação lenta destes solutos resulta numa taxa de nucleação baixa, pois demora-se a atingir a concentração crítica de supersaturação. Conseqüentemente se a taxa de nucleação é pequena há uma grande quantidade de solutos a ser liberados na solução, o que eleva-se a taxa de crescimento. Deste modo, partículas com tamanho médio maior são formadas em relação á aquelas obtidas em solução aquosa.

A concentração de uréia também pode mudar a taxa de nucleação e de crescimento. Em uma concentração maior de uréia, mesmo que a decomposição seja lenta, um número maior de íons OH^- e CO_3^{2-} serão liberados em solução, o que pode aumentar a taxa de nucleação. Porém a adição de alcoóis numa solução aquosa de uréia pode mudar este efeito, diminuindo a taxa de decomposição da uréia. Esta variação depende do tipo de álcool empregado e da concentração utilizada. Entretanto, outros efeitos começam a ter participação na precipitação destes sistemas. A discussão dos sistemas variando-se a razão água/álcool conjuntamente com a concentração de uréia será feita posteriormente.

4.3.2 - Efeito da coordenação dos alcoóis e dos contra anions

As moléculas dos alcoóis empregados, e os contra ânions presentes em solução podem fazer parte da esfera de solvatação dos íons terras raras. Analisando a capacidade coordenante destas moléculas e os resultados de tamanho médio de partículas, é possível afirmar que o íon nitrato tem um poder coordenante maior, seguido das moléculas de etilenoglicol, etanol, terc-butanol e por fim pelo íon cloreto. Pode-se dizer que a solvatação do íon terra rara por íons nitrato é a mais estável entre os sistemas.

Quando se compara o tamanho médio de partícula do óxido proveniente dos precursores precipitados em água utilizando nitrato e cloreto de gadolínio ($\text{GdOH}_2\text{O}-1\text{M}$ e $\text{GdOH}_2\text{O}-1\text{MCl}$, respectivamente), observa-se que os primeiros têm tamanho médio de partícula menor do que os últimos. Na precipitação em solução aquosa partindo do sal de nitrato de gadolínio e de európio, a concentração crítica de supersaturação a ser atingida

para a precipitação deve ser maior do que uma precipitação realizada em solução aquosa com sal de cloreto de gadolínio e de európio, pois o sistema é mais estável quando os íons terras raras estão solvatados pelo ânion nitrato, necessitando de uma concentração de íons OH^- e CO_3^{2-} maior para ocorrer a precipitação. Além disto, a estabilização dos núcleos formados é maior no sistema contendo o íon nitrato do que o íon cloreto, pois a interação da superfície do núcleo é mais efetiva. A adição de alcoóis desloca o íon nitrato da esfera de solvatação, pois a concentração de álcool é muito maior que a concentração de íons nitrato. Essa alteração pode trazer uma diminuição da estabilização do sistema, fazendo com que a concentração crítica de supersaturação diminua, favorecendo o processo de crescimento, pois a taxa de formação de núcleos é diminuída (Tabela 6 e Figura 7).

4.3.3 - Estabilização do núcleo de precipitação formado

A energia livre de formação do núcleo consiste em uma contribuição da energia livre de superfície ($\Delta\mu_s$) e da energia livre de volume do núcleo ($\Delta\mu_v$), como pode ser observado na Equação 06 e na Figura 4. Se a energia de superfície do núcleo for diminuída, a energia livre crítica (ΔG^*) para a formação do núcleo decresce. A diminuição da energia livre crítica favorece a taxa de nucleação levando a partículas menores.

Analisando-se os alcoóis empregados, pode-se propor que o etilenoglicol seja a molécula que oferece a maior estabilização da superfície do núcleo formado (menor energia livre de superfície, $\Delta\mu_s$), seguido do etanol e do terc-butanol. Esta proposição pode ser racionalizada da seguinte forma: o etilenoglicol é um diol, o que aumenta o seu poder de coordenação e de interação com a superfície do núcleo. O terc-butanol é um álcool com alto impedimento estérico propiciado pelo radical terc-butil, o que diminui a sua interação com a superfície do núcleo. O etanol é um álcool que não possui impedimento estérico, mas também não é um diol como o etilenoglicol, então a interação entre a superfície do núcleo e o etanol deve ser intermediária.

Em solução aquosa, o íon nitrato teria uma maior interação com os núcleos das partículas formadas do que o íon cloreto, pela sua maior capacidade coordenante. Já nas

misturas água/álcool, o álcool adicionado altera a estabilização do núcleo, aumentando a energia livre de superfície quando comparada ao nitrato, aumentando o tamanho médio de partículas. Cabe lembrar que o etilenoglicol influencia significativamente a energia livre de superfície em soluções contendo nitrato.

4.3.4 - Viscosidade das soluções

A viscosidade das soluções tem papel importante no processo de crescimento das partículas. Quanto maior a viscosidade, maior a barreira imposta pela solução à difusão dos íons. Nesta condição, a concentração de íons OH^- e CO_3^{2-} na superfície dos núcleos é baixa, diminuindo ou eliminando os mecanismos de crescimento mononuclear e polinuclear, pois tais processos dependem de uma alta concentração de solutos na superfície dos núcleos. Tal condição favorece o aumento dos núcleos pelo processo de difusão sendo interessante para a precipitação de nanopartículas com estreita distribuição de tamanho e/ou monomodal (Tabela 6).

Analisando-se a Tabela 6 e a Figura 50a, pode-se observar que o tamanho de partículas do óxido de gadolínio diminui com o aumento da concentração de uréia de 1,0 para 2,0 mol.L^{-1} na mistura água/etanol 80:20 v/v. Tal observação pode ser explicada pelo aumento do número de íons OH^- e CO_3^{2-} , ou seja, pelo aumento da taxa de nucleação. Aumentando-se a proporção água/etanol para 60:40 v/v ocorre o inverso, com o aumento da concentração de uréia, o tamanho médio de partículas também aumenta. Neste caso, pode-se propor que há uma contribuição da viscosidade das soluções, pois a solução de proporção 60:40 v/v tem uma maior viscosidade, o que favorece o crescimento dos núcleos pelo processo de difusão.

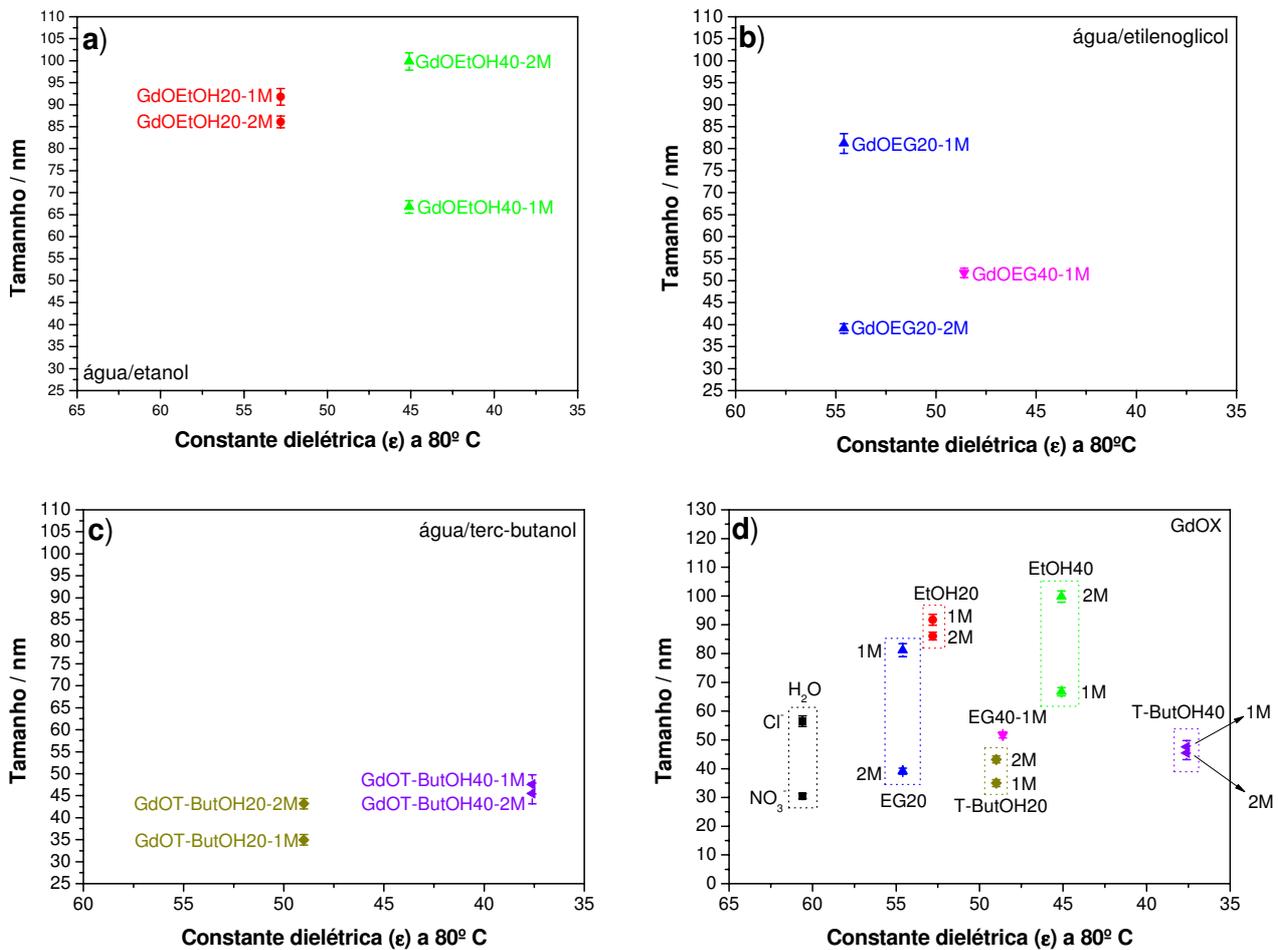


Figura 50: Distribuição de tamanho médio em função da constante dielétrica para as misturas: a) água/etanol 80:20 e 60:40% v/v; b) água/etilenoglicol 80:20 e 60:40% v/v; c) água/terc-butanol 80:20 e 60:40% v/v; d) todas as misturas utilizadas. Partiu-se de nitrato de gadolínio e európio em todas as amostras preparadas, exceto para a amostra GdOH₂O-1MCl.

Ainda analisando-se a Tabela 6 e a Figura 50b, observa-se no sistema água/etilenoglicol que aumentando-se a concentração de uréia nas soluções 80:20 e 60:40 v/v, os tamanhos médios de partículas diminuem em ambos os meios de reação. Entretanto, cabe ressaltar que a maior diminuição de tamanho é observada para a razão 80:20% v/v. O aumento da taxa de nucleação pode ser responsável pela diminuição do tamanho médio de partícula. Entretanto, na proporção 60:40 v/v a diminuição do tamanho médio de partículas das amostras de hidroxicarbonato (Tabela 6) obtidos não é tão acentuada, o que pode indicar a influência do aumento da viscosidade, passando de 2,14 cP na razão 80:20% v/v para 2,45 cP na proporção 60:40% v/v. A diminuição ou o

aumento do tamanho médio de partícula observado para os sistemas água/etanol e água/etilenoglicol com o aumento da proporção da mistura e da concentração de uréia não podem ser explicados exclusivamente pela viscosidade, uma vez que a natureza dos alcoóis também pode mudar a decomposição da uréia nestes sistemas.

A variação da razão água/terc-butanol e o aumento da concentração de uréia não exerceram grande influência na precipitação dos precursores, pois o tamanho médio de partículas destas amostras é relativamente semelhante (Tabela 6 e Figura 50c). Estes resultados podem indicar que a adição de terc-butanol na solução não promove modificações significativas na taxa de termodecomposição da uréia e na solvatação dos íons terras raras presentes em solução e na superfície dos núcleos. A diminuição da constante dielétrica em virtude do aumento da concentração de terc-butanol também não promove uma diminuição sistemática do tamanho médio de partículas. O sistema água/terc-butanol mostra claramente a influência da viscosidade na precipitação dos precursores podendo ser correlacionada com o favorecimento do processo de crescimento por difusão, pois aumentando-se a proporção de terc-butanol 80:20 para 60:40% v/v e a concentração de uréia, há um pequeno aumento de tamanho de partículas. Este sistema também indica que a termodecomposição da uréia não é grandemente afetada, e também revela a sua baixa interação seja com os íons terras raras em solução ou com os núcleos formados durante a precipitação. O grupo terc-butil provavelmente impede que haja uma forte interação de ligações de hidrogênio seja com as moléculas de água ou de uréia na solução. O sistema água/terc-butanol também possibilitou o entendimento das interações que podem acontecer nos sistemas água/etanol e água/etilenoglicol através da comparação da natureza química destes alcoóis.

Pela Figura 51 é possível observar que pelo método utilizado pode-se obter nanopartículas de óxido de gadolínio dopados com európio(III) na faixa de 100 a 30 nm, com uma distribuição de tamanho relativamente estreita.

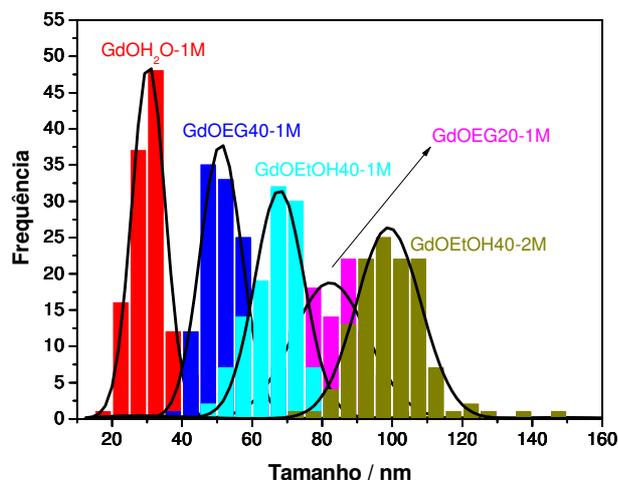


Figura 51: Distribuição de tamanho médio das amostras GdOH₂O-1M, GdOEG40-1M, GdOEtOH40-1M, GdOEG20-1M e GdOEtOH40-2M.

De modo geral, não é possível destacar um mecanismo predominante na precipitação das amostras de hidróxido de gadolínio. O tamanho médio de partícula dos óxidos obtidos a partir dos precursores precipitados na mistura água/etanol e água etilenoglicol pode sugerir que a taxa de termod decomposição da uréia é alterada nestes sistemas, seja pela adição dos respectivos alcoóis ou pela variação da concentração de uréia utilizada. Essa alteração na taxa de termod decomposição da uréia leva a uma mudança na taxa de nucleação e de crescimento, resultando na variação do tamanho médio de partícula. A estabilidade dos íons terras raras em solução também parece influenciar o tamanho de partícula, pois o tamanho médio de partícula para os óxidos provenientes dos precursores precipitados em água utilizando nitrato e cloreto de gadolínio é diferente. Os alcoóis e contra ânions empregados podem diminuir a energia livre de superfície dos núcleos formados durante a precipitação facilitando a formação dos mesmos. Por último, a viscosidade do meio é um aspecto importante a ser considerado, pois pode favorecer o crescimento das partículas por difusão, o que é interessante do ponto de vista da distribuição do tamanho de partículas.

4.4 - Nanopartículas de óxido de gadolínio, lantânio e ítrio dopados com európio(III) e passivadas por trioctilfosfinóxido.

As amostras foram analisadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Na Figura 52 estão exibidos os espectros vibracionais das amostras Gdtopo, Latopo e Ytopo, bem como o espectro vibracional do trioctilfosfinóxido. Na Tabela 7 estão as atribuições das bandas observadas.

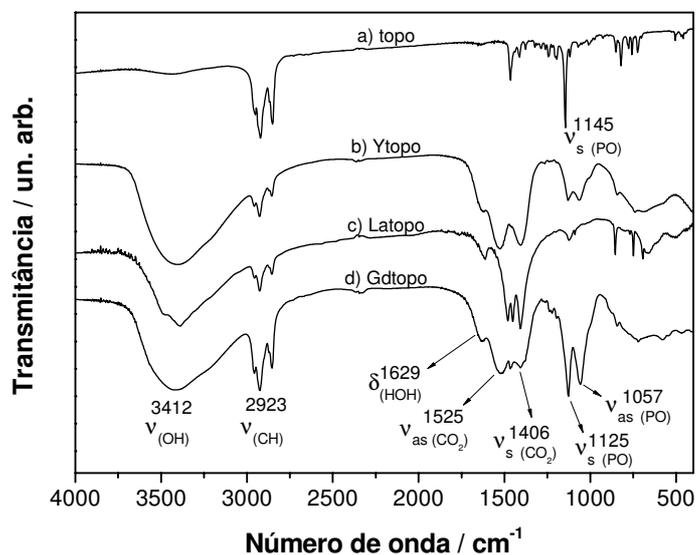


Figura 52: Espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras: a) trioctilfosfinóxido (topo); b) Ytopo; c) Latopo e d) Gdtopo.

Tabela 7: Atribuições das bandas observadas nos espectros vibracionais na região do I.V. do trioctilfosfinóxido e das amostras Ytopo, Latopo e Gdtopo.

Número de onda / cm-1	Atribuição (26) (32)	Íon / Molécula
3600 – 3100 (mf)	vOH	OH ⁻ , H ₂ O
2900 (mf)	vCH	topo
1630 (f)	δ(HOH)	H ₂ O
1522 (mf)	v _{as} (CO ₂)	CO ₃ ²⁻
1466 (mf)	v _s (CO ₂)	CO ₃ ²⁻
1465 (mf)	δ (CH)	topo livre
1127 (mf)	v _{as} (PO)	topo-Ln
1057 (mf)	v _s (CO)	CO ₃ ²⁻
1145 (mf)	v (PO)	topo livre

mf: muito forte, f: forte.

Nos espectros vibracionais dos compostos observa-se uma banda larga e intensa no intervalo de 3600 a 3100 cm⁻¹ atribuída ao estiramento OH de moléculas de água ou de íons hidroxila presentes nas amostras. É possível notar uma banda fina e intensa em 2900 cm⁻¹, característica de estiramento CH, indicando a presença de trioctilfosfinóxido nas amostras. Outra indicação da presença desta molécula é o desdobramento da banda em 1145 cm⁻¹ atribuída ao estiramento do grupo P=O no topo livre para 1127 cm⁻¹ e 1050 cm⁻¹ sendo atribuído a estiramentos simétrico e assimétrico da ligação P=O-Ln na superfície das partículas, o que sugere uma ligação deste grupo com a terra-rara (32). As bandas em 1522 cm⁻¹ e 1466 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico do íon carbonato presente pela adsorção de CO₂ da atmosfera durante a secagem.

Foram realizadas medidas de difratometria de raios X dos sólidos obtidos (Figura 53).

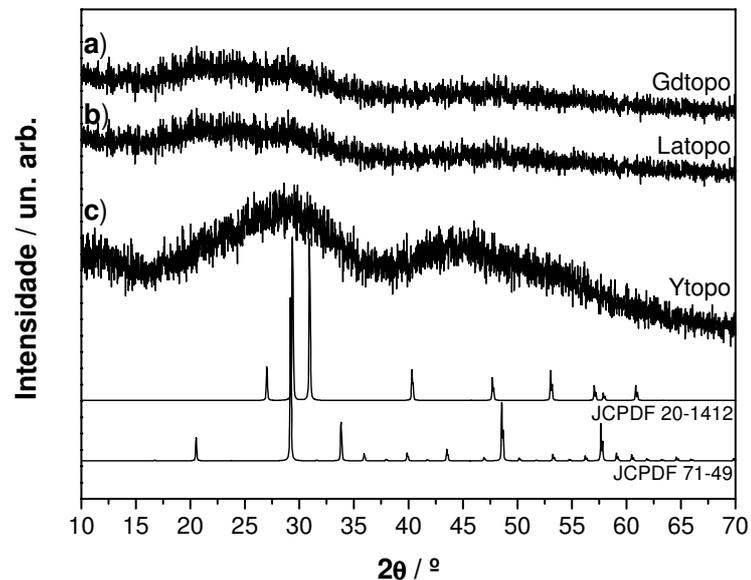


Figura 53: Difratomogramas das amostras: a) Gdtopo; b) Latopo; c) Ytopo. As fichas JCPDF 20-1412 e JCPDF 71-49 são referentes ao composto Y₂O₃ de fase hexagonal e cúbica, respectivamente.

Analisando-se a Figura 53, observa-se que as amostras Gdtopo e Latopo apresentaram halos de difração característicos de amostras não cristalinas. A amostra Ytopo exibe dois halos de difração nas regiões de 27° e 45°. Os picos de maiores intensidades das fichas JCPDF 20-1412 e JCPDF 71-49 estão na mesma região dos halos, podendo indicar que a amostra preparada possui alguma organização a curta distância.

A caracterização morfológica foi realizada por meio da microscopia eletrônica de transmissão a partir das soluções preparadas. Nas Figuras 52, 53 e 54 são exibidas as micrografias das amostras.

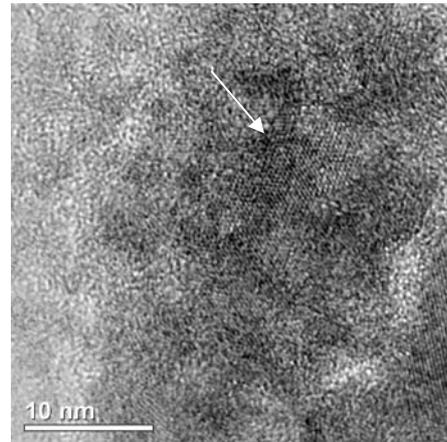
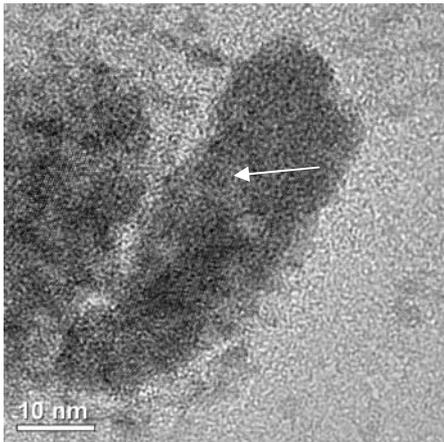


Figura 54: Fotomicrografias de transmissão da amostra Gdtopo.

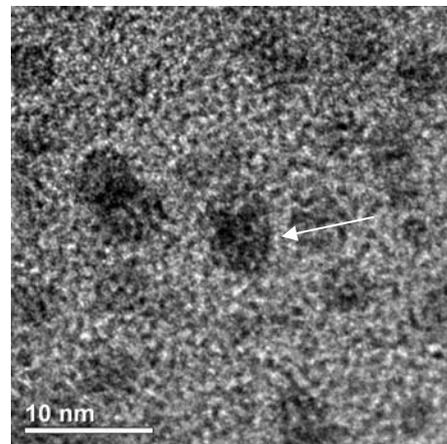
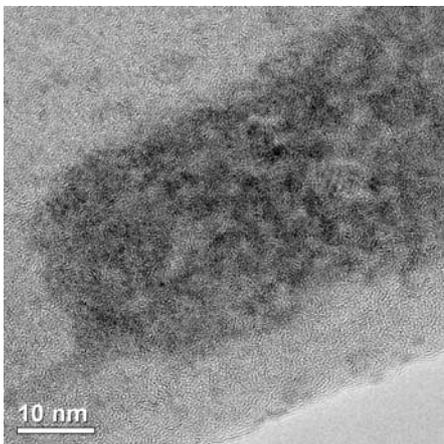


Figura 55: Fotomicrografias de transmissão da amostra Latopo.

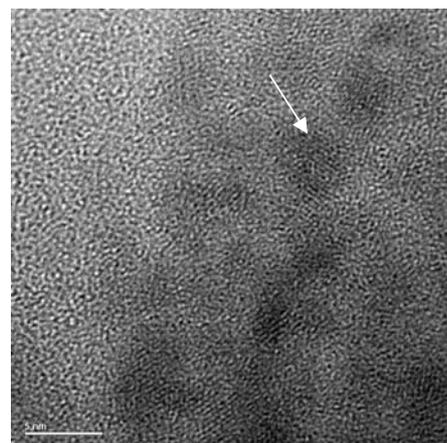
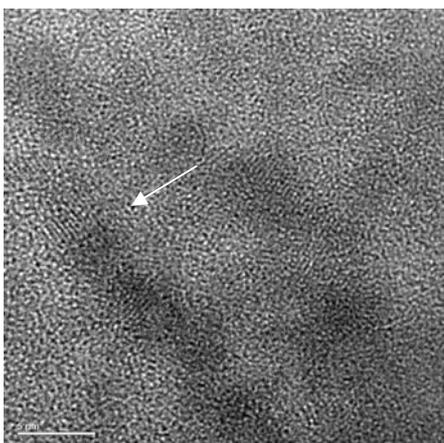


Figura 56: Fotomicrografias de transmissão da amostra Ytopo.

Observa-se a partir das Figuras 52, 53 e 54 que as partículas de todas as amostras apresentam planos cristalinos. O tamanho de partículas das amostras é menor do que 10

nm. No caso da amostra de Gdtopo as partículas se encontram na forma de aglomerados, enquanto que a amostra Latopo apresenta partículas dispersas. A distância entre os planos cristalinos nas amostras estão na Tabela 8.

Tabela 8: Distância entre os planos observados nas fotomicrografias de transmissão obtidas.

Amostra	Distância / Å	Plano cristalográfico	Estrutura	Grupo espacial
Gdtopo	3,1	(222)	Cúbica	Ia-3
Latopo	2,4	(102)	Hexagonal	P3m-1
Ytopo	3,1	(222)	Cúbica	Ia-3

A distância entre os planos cristalinos observados nas amostras podem ser correspondentes ao plano (222) do óxido de gadolínio e de ítrio, uma vez que estes óxidos cristalizam no grupo espacial Ia-3, de estrutura cúbica. Já para o óxido de lantânio, a partir da distância de planos observada nas fotomicrografias, pode-se propor que a amostra apresenta estrutura hexagonal, com grupo espacial P3m-1.

A espectroscopia de luminescência pode fornecer detalhes sobre a estrutura das partículas das amostras preparadas. Na Figura 57 são exibidos os espectros de excitação e emissão das amostras Gdtopo, Latopo e Ytopo.

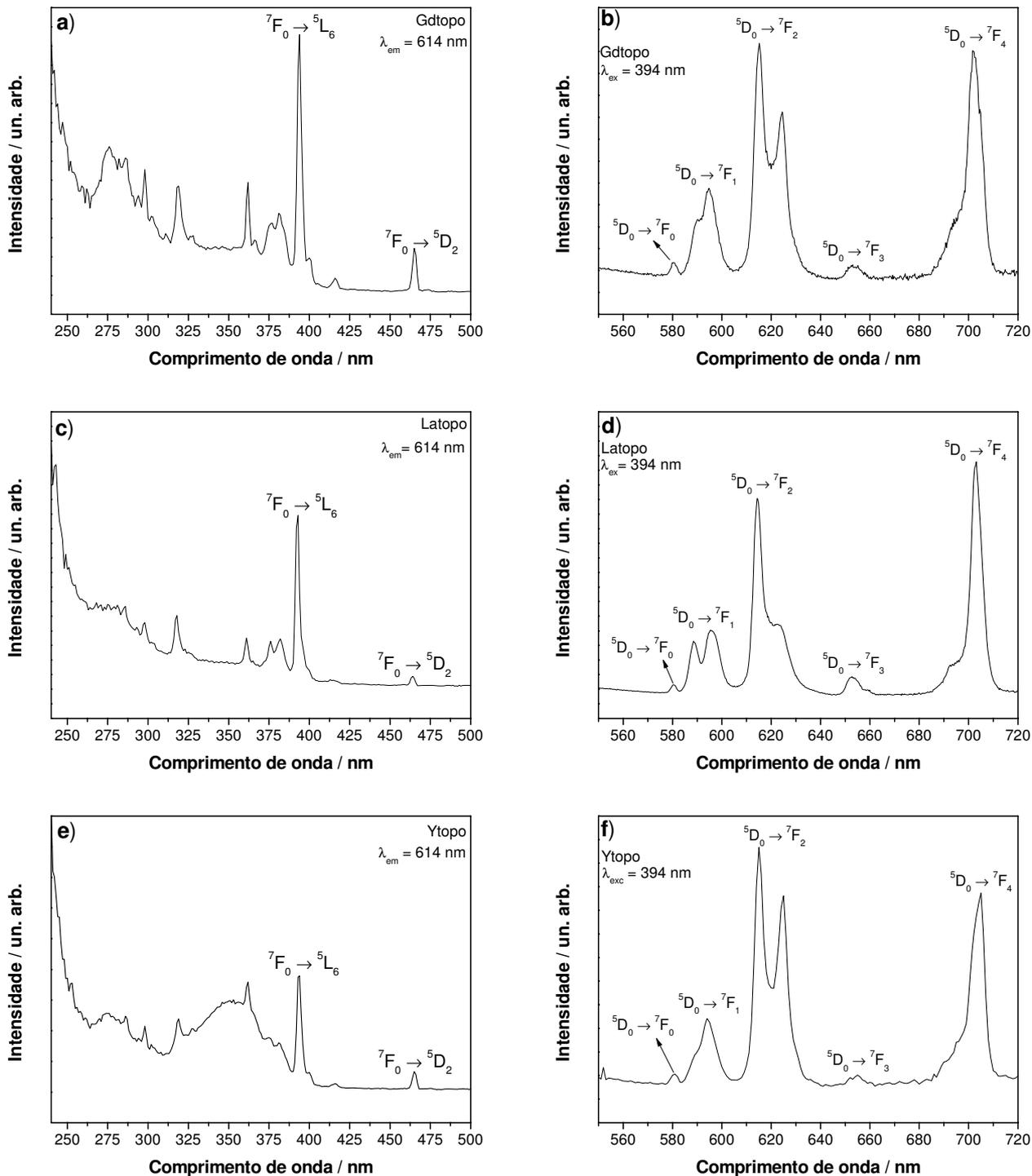


Figura 57: Espectros de luminescência das amostras: a) espectro de excitação da amostra Gdtopo; b) espectro de emissão da amostra Gdtopo; c) espectro de excitação da amostra Latopo; d) espectro de emissão da amostra Latopo; e) espectro de excitação da amostra Ytopo; f) espectro de emissão da amostra Ytopo. Os espectros de excitação foram obtidos monitorando-se a emissão na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em 614 nm, enquanto os espectros de emissão foram adquiridos excitando-se na transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ do íon európio(III).

É possível observar nos espectros de excitação que todas as amostras apresentam a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ em 394 nm e a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ em 464 nm atribuídos ao íon európio(III), sendo a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ a mais intensa. A partir destes dados, os espectros de emissão foram obtidos excitando-se em 394 nm, correspondendo à transição de maior intensidade. Também pode-se notar que a transição de transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ não exibe o mesmo comportamento quando comparada com os espectros de excitação da Figura 19. Como as partículas possuem tamanho em torno de 5,0 nm, as bandas eletrônicas dos óxidos de lantanídeos podem apresentar um maior caráter de níveis eletrônicos, aumentando a energia da banda proibida e modificando o comportamento da transição de transferência de carga.

As amostras Gdtopo e Ytopo apresentam espectros de emissão similares e ligeiramente diferentes do espectro de emissão da amostra Latopo. A estrutura cristalina mais estável para os óxidos de ítrio e de gadolínio é a estrutura cúbica com grupo espacial Ia-3, o que pode explicar a semelhança entre os espectros de emissão. Observa-se também que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ possui maior intensidade quando comparado com a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Esta relação de intensidade indica que o íon európio(III) situa-se em um sítio sem centro de inversão. A intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ quando comparada com as demais é relativamente alta para sistemas similares. Essas observações também foram feitas por vários autores na literatura. Bazzi e colaboradores (33) observaram estes efeitos em nanopartículas de óxido de gadolínio e óxido de ítrio dopados com európio(III) e em nanopartículas de óxido de európio obtidos em meio de etilenoglicol. Os autores atribuem o alargamento dos picos a certa desordem das estruturas das nanopartículas causadas pelo tamanho, promovendo sítios de simetria ligeiramente distorcidos ao longo da estrutura cristalina dos óxidos. Outra contribuição para o alargamento é a presença de íons európio(III) na superfície das nanopartículas. Tais íons devem experimentar diferentes ambientes químicos em virtude da alta razão área/volume dessas nanopartículas.

5 – Conclusões.

A utilização de meios de reação água/etanol, água/etilenoglicol ou água/terc-butanol modificou o tamanho médio de partículas das amostras de hidroxicarbonato de gadolínio dopado com európio(III) e, conseqüentemente, o tamanho médio de partícula dos óxidos de gadolínio provenientes dos respectivos precursores. Em um primeiro momento, o mecanismo que altera o tamanho médio de partícula dos óxidos obtidos nas misturas água/etanol e água/etilenoglicol é a diminuição da constante dielétrica do meio de reação, cujo efeito mais sensível é a diminuição da concentração crítica de saturação dos solutos que são liberados em solução pela termólise da uréia. Com o aumento da concentração de uréia este efeito não foi observado, levando a acreditar que existam outros efeitos que atuam na precipitação dos precursores, como a taxa de termodecomposição da uréia. Aumentando-se a concentração de uréia, observou-se que o tamanho médio variou-se distintamente com o álcool utilizado.

Os alcoóis adicionados, bem como os ânions presentes em solução também podem alterar a estabilização dos núcleos formados durante a precipitação, resultando no favorecimento da nucleação, que por sua vez pode aumentar a taxa de nucleação e resultar em uma diminuição do tamanho médio de partícula.

No sistema água/terc-butanol foi possível observar um provável efeito da viscosidade da solução, além de evidenciar a pouca interação que este álcool possui com a uréia ou com os íons terras raras e com a superfície dos núcleos, resultando em tamanho de partículas semelhantes em todas as amostras preparadas.

O menor tamanho médio de partícula de óxido de gadolínio obtido foi de 30 nm, sendo este o menor tamanho possível de ser obtido pelo método precipitação homogênea sob as condições utilizadas neste trabalho. O raio crítico do núcleo formado nesta situação deve ser menor em comparação as outras amostras, indicando que no método de precipitação homogênea, o menor núcleo de hidroxicarbonato estável resulta em partículas de 30 nm. Para diminuir o tamanho médio de partículas dos precursores, é necessário diminuir a energia livre de superfície dos núcleos formados. Para isto, pode-se

propor um melhor controle da termod decomposição da uréia, fazer uso de surfactantes a fim de estabilizar o núcleo de precipitação, alterar a viscosidade do meio para controlar os processos de crescimento. Também, cabe destacar que pelo método proposto apesar de vários efeitos influenciarem a precipitação dos precursores, foi possível controlar o tamanho das nanopartículas de óxido de gadolínio dopado com európio(III) na faixa de 100 a 30 nm e, foi possível observar uma distribuição de nanopartículas monodispersa para a amostra de hidroxicarbonato de gadolínio HCEG40-2M.

Para obter-se as amostras de óxido de gadolínio dopado com európio(III) com tamanho médio de partículas menor do que 30 nm, utilizou-se o método de precipitação com a passivação por trioctilfosfinóxido. Obteve-se com êxito partículas de óxido de gadolínio, de lantânio e de európio com tamanho menor do que 10 nm, e observaram-se efeitos na luminescência destas amostras provocados pelo tamanho e pela alta área de superfície presente nestas amostras.

6 – Perspectivas.

As nanopartículas de óxido de gadolínio dopado com európio(III) obtidas pelo método modificado da precipitação homogênea abre algumas possibilidades de aplicações e temas futuros de estudo:

- Estudar o efeito da adição de moléculas surfactantes na precipitação homogênea dos precursores, a fim de obter um menor tamanho médio de partícula;

- Síntese das nanopartículas de óxido de gadolínio dopado com íons Er^{3+} e Yb^{3+} e o estudo de possíveis processos de conversão ascendente para aplicação destes compostos como marcadores para fluoroimunoensaios;

- Deposição das nanopartículas preparadas em substrato de vidro|ITO para obtenção de filmes organizados e estudar a variação da intensidade da eletroluminescência de íons terras raras em função da diferença de potencial aplicada.

Referências Bibliográficas

1. Blasse, G.; Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials*. Springer-Verlag: New York, 1994; p. 232.
2. Kitai, A. *Luminescent Materials and Applications*. John Wiley & Sons: Sussex, 2008; p. 278.
3. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Kluwer Academic / Plenum Publishers: New York, 1999; p. 698.
4. Wyborne, B. G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. John Wiley & Sons: New York, 1965; p. 236.
5. Moeller, T. *The Chemistry of The Lanthanides*. Pergamon Press: Oxford, 1975; p. 101.
6. Cotton, F. A. and Wilkinson, F. R. S. G. *Advanced Inorganic Chemistry*. Interscience Publishers: New York, 1972; p. 1145.
7. Dieke, G. H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. Interscience Publishers: New York, 1968; p. 401.
8. De Lucca, J. A. *J. Chem. Edu.* **1980**, 57, 541.
9. Silver, J.; Withnall, R.; Lipman, A.; Ireland, T. G.; Fern, G. R. *J. Lumin.* **2007**, 122-123, 562.
10. Vecht, A.; Gibbons, C.; Davies, D.; Jing, X.; Marsh, P.; Ireland, T.; Silver, J.; Newport. *J. Vac. Sci. Technol., B:Microelectron. Nanometer Struct. – Process., Meas., Phenom.* **1999**, 17, 750.
11. Kuningas, K.; Rantanen, T.; Ukonaho, T.; Lovgren, T.; Soukka, T. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 7348.
12. Tikhomirov, V. K.; Chibotaru, L. F.; Saurel, D. Gredin, P.; Mortier, M.; V.V., Moshchalkov. *Nano Lett.* **2009**, 9, 721.
13. Yadav, B. C., Srivastava, R. Dwivedi, C. D. e Pramanik, P. *Sens. Actuators, A.* **2009**, 153, 137.

14. Purcar, V.; Donescu, D.; Petcu, C.; Luque, R.; Macquarrie, D. J. *Appl. Catal., A*. **2009**, 363, 122.
15. Holloway, P. H.; Trottier, T. A.; Abrams, B. Kondoleon, C.; Jones, S. L.; Sebastian, J. S.; Jones, W. J.; Swart, H. J. *Vac. Sci. Technol., B:Microelectron. Nanometer Struct. – Process., Meas., Phenom.* **1999**, 17, 758.
16. Muccillo, E. N. S.; Rocha, R. A.; Muccillo, R. *Mater. Lett.* **2002**, 53, 353.
17. Ye, T.; Guiwen, Z.; Weiping, Z.; Shangda, X. *Mater. Res. Bull.* **1997**, 32, 501.
18. Yirpb, M.; Zhangb, W.; Xiab, S.; Krupaa, J.C. *J. Lumin.* **1996**, 68, 335.
19. Camenzind, A.; Stobel, R.; Pratsinis, S. E. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 415, 193.
20. Pires, A. M.; Davolos, M. R.; Stucchi, E. B. *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 785.
21. Chang, H-Y.; Chen, H-Y. *Colloids Surf., A* **2004**, 242, 61.
22. Bazzi, R.; Flores-Gonzalez, M. A.; Louis, C.; Lebbou, K.; Dujardim, C.; Brenier, A.; Zhang, W.; Tillemente, O.; Bernstein, E.; Perriat, P. *J. Lumin.* **2003**, 102-103, 445.
23. Yoo, H. S.; Jang, H. S.; Im, W. B.; Kang, J. H.; Jeon, D. Y. *J. Mater. Res.* **2007**, 22, 2017.
24. Cao, G. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Imperial College Press: London, 2004.; p. 433.
25. Matijevic, E.; Peter, H. W. *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, 118, 506.
26. Nakamoto, K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. John Wiley and Sons: New York, 1997; pt. B.
27. Gatehouse, B. M.; Livingstone, S. E.; Nyholm, R. S. *J.Chem. Soc.* **1958**, 3137.
28. D'Assunção, L. M.; Giolito, I.; Ionashiro, M. *Thermochim. Acta.* **1989**, 137, 319.
29. Buijs, M.; Meyerink, A.; Blasse, G. *J. Lumin.* **1987**, 37, 9.
30. Pires, A. M.; Santos, M. F.; Davolos, M. R.; Stucchi, E. B. *J. Alloys Compd.* **2002**, 344, 276.
31. Akerlof, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 4125.
32. Zhang, Y. F. J.; Lu, Y.; Cao, W. *Spectrochim. Acta, Part A.* **2008**, 70, 646.

33. Bazzi, R.; Flores, M. A.; Louis, C.; Lebbou, K.; Zhang, W.; Dujardin, C.; Roux, S.; Mercier, B.; Ledoux, G.; Bernstein, E.; Perriat, P.; Tillement, O. *J. Colloid and Interface Sci.* **2003**, 273, 191.