

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado

**Materiais híbridos magnético-luminescentes
envolvendo complexos de íons lantanídeos**

Gilvan Pozzobon Pires

Orientador: Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

João Pessoa

Julho de 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado

**Materiais híbridos magnético-luminescentes
envolvendo complexos de íons lantanídeos**

Gilvan Pozzobon Pires

Tese submetida ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

João Pessoa

Julho de 2016

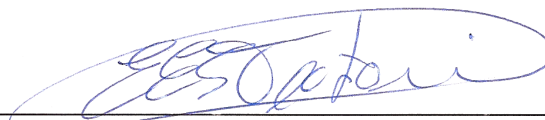
P667m Pires, Gilvan Pozzobon.
Materiais híbridos magnético-luminescentes envolvendo complexos de íons lantanídeos / Gilvan Pozzobon Pires.- João Pessoa, 2016.
158f. : il.
Orientador: Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN
1. Química. 2. Materiais bifuncionais. 3. Magnetita.
4. Luminescência. 5. Lantanídeos. 6. β -dicetonatos.

UFPB/BC

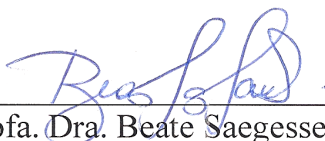
CDU: 54(043)

Materiais híbridos magnético luminescentes envolvendo complexos de íons lantanídeos.

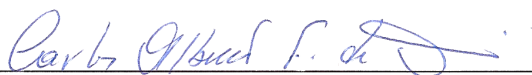
Tese de doutorado apresentada pelo aluno Gilvan Pozzobon Pires e aprovada pela banca examinadora em 28 de julho de 2016.



Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio
Orientador/Presidente



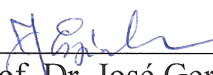
Prof. Dra. Beate Saegesser Santos
Examinadora



Prof. Dr. Carlos Alberto Fernandes de Oliveira
Examinador



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Examinador



Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola
Examinador

À minha esposa Kátia Bichinho!

*Por todo o apoio,
dedicação e compreensão.*

AGRADECIMENTOS

Tudo tem um começo. O deste estudo, gira em torno de meu acolhimento por colegas de trabalho e por um orientador que não se restringiram aos ensinamentos técnicos ou científicos, mas expandiram os horizontes para além das paredes de lantanídeos, não deixando dúvidas sobre a acertada decisão de me infiltrar na Paraíba.

Entre momentos de divergência e convergência de opiniões, entre risadas compulsivas e estresses calculados, a convivência neste grupo de trabalho me permitiu construir algo bem maior que esta Tese, algo que não cabe ser avaliado por uma banca e que não termina com a conclusão deste trabalho.

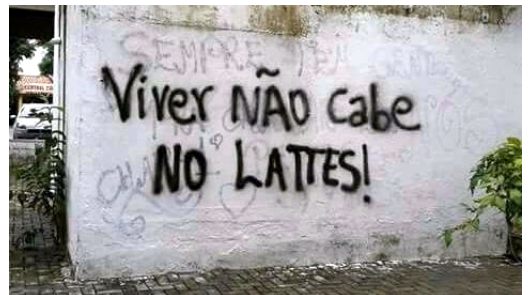
Os objetivos da pesquisa e dos cursos de pós-graduação vão muito além de realizar um trabalho brilhante ou, simplesmente, manter os índices de produtividade, eles têm o fim na formação de profissionais completos, por assim dizer. Se este objetivo, muito mais abrangente e complexo, pôde ser atingido neste curso de doutorado, foi mérito de meu orientador Prof. Dr. Ercules E. de Sousa Teotonio. Deixo aqui registrado meu respeito e eterno agradecimento a esta pessoa pela profusão de aprendizados, desafios e oportunidades a mim concedidos.

Este trabalho foi realizado sob a égide dos colegas mais próximos, que participaram direta ou indiretamente do trabalho, e aos quais agradeço infinitamente pela dedicação e apoio. Não se constrói nada relevante de forma individual e estas pessoas resolutas

foram determinantes para o sucesso deste trabalho. Aos demais colegas, que habitam diferentes laboratórios do DQ – UFPB, meu profundo agradecimento, pois, apesar de estarem distantes de meu cotidiano de sínteses e caracterizações, sempre estavam prontos para auxiliar de forma profícua em qualquer questão.

São raras as ocasiões em que encontramos pessoas capazes de contribuir tanto para o nosso trabalho e de forma tão abnegada e altruísta. Nesta jornada, encontrei a Profa. Dra. Beate Saegesser Santos (DCF – UFPE), que nos auxiliou na caracterização do material, viabilizando as medidas de potencial zeta, e nos apresentou o Prof. Dr. Eduardo Padrón (DF – UFPE), o qual contribuiu com as medidas de magnetometria. À professora Beate, meu profundo agradecimento pela colaboração, e à Anna Livia Linard, minha gratidão pelo empenho na realização das medidas de potencial.

Agradeço ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME – UFRGS), e especialmente aos seus técnicos, pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão. Por fim, mas não menos importante, agradeço ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pelo apoio financeiro.



RESUMO

O presente trabalho desenvolve materiais bifuncionais óptico magnéticos contendo altos teores de íons lantanídeos. Para este propósito, a fase magnética foi preparada pelo método de coprecipitação e grupos quelantes foram introduzidos em sua superfície a partir da utilização de organossilanos derivados do ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), os quais foram sintetizados previamente através da reação entre o dianidrido de EDTA (EDTA-DA) e os seguintes aminoalquil alcoxissilanos: 3-(Trimetoxissilil)propilamina (1N), N-[3(trimetoxissilil)propil]etilenodiamina (2N) e N¹-(3-trimetoxissililpropil) dietilenotriamina. Após a coordenação do metal (Gd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} ou Sm^{3+}), a primeira esfera de coordenação dos íons lantanídeos nos complexos Ln-EDTA, presentes na superfície modificada das partículas de Fe_3O_4 , foi complementada pela adição de ligantes β -dicetonas (tta: tenoiltrifluoroacetona, dbm: dibenzoilmetano, bzac: benzoilacetona e acac: acetilacetona) com o objetivo de otimizar as propriedades luminescentes dos materiais. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X de pós (XRD), magnetometria de amostra vibrante (VSM), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), análise termogravimétrica (TGA), fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF) e espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), bem como medidas de potencial zeta e espectroscopia de luminescência. Os materiais híbridos exibiram intensa emissão na cor vermelha, atribuída às transições $4f-4f$ do íon Eu^{3+} , da mesma forma que emissões na cor verde e laranja, características dos íons Tb^{3+} e Sm^{3+} , respectivamente, indicando uma eficiente transferência de energia intramolecular do ligante para o metal. Os parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), o tempo médio de vida do estado emissor (τ) e as taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não radiativo (A_{nr}) do íon Eu^{3+} foram determinadas e discutidas.

Palavras-chave: Materiais bifuncionais, magnetita, luminescência, lantanídeos, β -dicetonatos.

ABSTRACT

The present study develops bifunctional optical magnetic materials with high lanthanide content. For this purpose, magnetite was prepared by co-precipitation method and chelating groups were introduced on the Fe_3O_4 surface with organosilanes containing ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) derivative, which were previously prepared via reaction between EDTA-dianhydride and aminoalkyl alkoxy silanes agents: 3-(Trimethoxysilyl)propylamine (1N), N-[3(trimethoxysilyl)propyl] ethylenediamine (2N) and N¹-(3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine) (3N). After coordination of lanthanide ions (Gd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} or Sm^{3+}), the first coordination sphere of the lanthanide ions in the Ln-EDTA complexes, present on the modified surfaces of Fe_3O_4 particles, were completed by addition of β -diketonate ligands (tta: thenoyltrifluoroacetate, dbm: dibenzoylmetane, bzac: benzoylacetone and acac: acetylacetone) in order to improve their luminescence properties. The materials were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetometry (VSM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA), wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) as well as by zeta potential measurements and luminescence spectroscopy. The hybrid materials exhibited intense red emission assigned to the 4f-4f transitions of the Eu^{3+} ion, likewise characteristic green and orange emissions of Tb^{3+} and Sm^{3+} , respectively, indicating an efficient intramolecular ligand-to-metal energy transfer. The experimental intensity parameters (Ω_2 and Ω_4), lifetimes (τ), as well as radiative (A_{rad}) and non-radiative (A_{nrad}) decay rates of the Eu^{3+} ion were determined and discussed.

Keywords: Bifunctional material, magnetite, luminescence, lanthanides, β -diketonates.

SUMÁRIO

Agradecimentos	ii
Resumo	
Abstract	
1 Introdução	1
1.1 Contexto	2
1.2 Partículas magnéticas	4
1.2.1 Magnetita	5
1.2.2 Propriedades magnéticas	6
1.2.3 Síntese	9
1.3 Lantanídeos	12
1.3.1 Aspectos gerais	12
1.3.2 Estrutura eletrônica e propriedades espectroscópicas dos íons Ln^{3+} .	13
1.3.2.1 Estrutura eletrônica do íon livre	13
1.3.2.2 Os íons Ln^{3+} em um campo ligante	16
1.3.2.3 Transições intraconfiguracionais $4f-4f$	19
1.3.3 Complexos e o efeito antena	20
1.4 Materiais híbridos magnéticos	23

1.4.1	Classificação e interações	23
1.4.2	Processo sol-gel e o material híbrido	24
1.5	Estado da arte	24
2	Objetivos	29
2.1	Objetivo principal	30
2.2	Objetivos específicos	30
3	Parte experimental	31
3.1	Reagentes utilizados	32
3.2	Preparação das amostras	33
3.2.1	Síntese do dianidrido de EDTA	33
3.2.2	Síntese dos cloretos de lantanídeos ($\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	33
3.2.3	Síntese das partículas magnéticas (Fe_3O_4)	34
3.2.4	Revestimento das partículas de Fe_3O_4 com sílica (SiO_2)	34
3.2.5	Funcionalização com EDTA das partículas de Fe_3O_4 revestidas com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2$)	35
3.2.6	Introdução dos íons lantanídeos nas partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2$ funcionalizadas com EDTA	36
3.2.7	Coordenação de ligantes β -dicetonas ao lantanídeo adsorvido nos materiais	37
3.3	Caracterização das amostras	37
3.3.1	Difração de raios X de pó (XRD)	37
3.3.2	Magnetometria de amostra vibrante (VSM)	38
3.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	38
3.3.4	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	39
3.3.5	Termogravimetria (TG)	39
3.3.6	Análise elementar	39
3.3.6.1	Carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)	39
3.3.6.2	Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF)	40
3.3.7	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	40

3.3.8	Medidas de potencial zeta	40
3.3.9	Espectroscopia de luminescência	41
4	Resultados e Discussão	42
4.1	Materiais híbridos magnéticos	43
4.1.1	Fases do material híbrido	43
4.1.2	Aspectos morfológicos e texturais	44
4.1.3	Estudos termogravimétricos	48
4.1.4	Características químicas do material híbrido	49
4.1.4.1	Análise elementar de C, H e N	49
4.1.4.2	Espectros de absorção na região infravermelho	49
4.1.5	Propriedades magnéticas	51
4.1.5.1	Potencial zeta	53
4.2	Materiais híbridos magnético luminescentes	56
4.2.1	Aspectos gerais dos materiais contendo Ln^{3+} e ligantes β -dicetonas	56
4.2.2	Características químicas do material híbrido luminescente	56
4.2.2.1	Potencial zeta	56
4.2.2.2	Análise elementar do íon európio	57
4.2.2.3	Espectroscopia de luminescência	59
4.2.2.3.1	Materiais contendo o íon Gd^{3+}	59
4.2.2.3.2	Materiais contendo o íon Eu^{3+}	64
4.2.2.3.3	Materiais contendo o íon Tb^{3+}	79
4.2.2.3.4	Materiais contendo o íon Sm^{3+}	87
5	Conclusões	96
6	Perspectivas	98
	Referências Bibliográficas	100
A	Informações complementares sobre os materiais contendo Ln^{3+} e ligantes β-dicetonas	121
A.0.3	A magnetita no material híbrido luminescente	122
A.0.4	Propriedades magnéticas	122
A.0.5	Aspectos morfológicos e texturais	124

B	Curva analítica para quantificação de Eu^{3+}	126
C	Curvas de decaimento de luminescência	128
D	Imagens dos materiais sendo manipulados magneticamente	130
E	Publicação e trabalhos em eventos	132
	E.0.6 Artigo em periódico	133
	E.0.7 Trabalhos em eventos	134

LISTA DE FIGURAS

- 1.1 Número de publicações científicas em periódicos, pesquisados em SciFinder[®], sobre a) partículas magnéticas e b) a participação das ferritas como agente magnético na elaboração dessas partículas.^[20] 3
- 1.2 Número de publicações científicas em periódicos, pesquisados em SciFinder[®], sobre a) materiais luminescentes e b) a participação de íons TR³⁺ como centros emissores de radiação na elaboração desses materiais.^[20] 4
- 1.3 Estrutura da magnetita (Fe₃O₄): (a) arranjo cúbico da célula unitária e (b) modelo de poliedros destacando as camadas alternadas ocupadas por íons ferro separadas pelos planos de íons O²⁻. Os íons ferro que ocupam sítios (T) estão na cor cinza (Fe³⁺), aqueles que ocupam sítios [O] estão em azul (Fe²⁺ e Fe³⁺) e os íons O²⁻ estão em vermelho.^[43] 6
- 1.4 Influência da variação da magnetização sobre comportamento dos domínios em função do campo aplicado para: a) materiais ferromagnéticos volumosos (*bulk*) e b) materiais que apresentam mono domínio magnético.^[44] 7
- 1.5 Esquema ilustrando o comportamento da coercividade (H_c) de uma partícula magnética em função do seu diâmetro.^[47] 8
- 1.6 Esquema ilustrando o mecanismo de oxidação e a formação de pontes *hidroxo*. 11
- 1.7 Esquema ilustrando o mecanismo de oxidação e a formação de pontes *oxo*. 11

1.8	Diagrama de níveis de energia de um íon Ln^{3+} , mostrando os desdobramentos provocados pelas várias interações, mostrando o efeito do campo ligante sobre os termos $^{2S+1}L_J$. ^[97]	17
1.9	Representações esquemáticas para os mecanismos envolvidos na sensibilização da luminescência do íons Ln^{3+} pelo efeito antena. ^[117]	22
3.1	Representação esquemática para os aminoalquil alcoxissilanos 1N, 2N e 3N sintetizados a partir do DA-EDTA, nas razões (1:1) e (2:1).	36
4.1	Perfis de difração para Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2$ e materiais funcionalizados. . . .	43
4.2	Imagens representativas obtidas por SEM (à esquerda) e TEM (à direita) para os materiais Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2$	45
4.3	Imagens representativas obtidas por SEM (à esquerda) e TEM (à direita) para os materiais sintetizados utilizando a razão 1N:DA = 1:1.	46
4.4	Imagens representativas obtidas por SEM (à esquerda) e TEM (à direita) para os materiais sintetizados com aminoalquil alcoxissilanos contendo um, dois ou três grupos aminos, utilizando a razão xN:DA = 2:1.	47
4.5	Termogramas para Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2$ e materiais funcionalizados.	48
4.6	Espectros de FT-IR para Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2$ e materiais funcionalizados. . .	50
4.7	Representações esquemáticas para os materiais: (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(1:1)$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(2:1)$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 2\text{N:DA}(2:1)$ e (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 3\text{N:DA}(2:1)$. . .	51
4.8	Variação da magnetização de (a) Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2$ e (b) materiais funcionalizados em função do campo aplicado. O gráfico em (c) apresenta uma expansão da região próxima à origem. As medidas realizadas à temperatura ambiente.	52
4.9	Valores de potencial zeta para os materiais não funcionalizados Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2$ e valores de pH para a água onde foram suspensos.	54
4.10	Valores de potencial zeta para os materiais funcionalizados $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(1:1)$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(2:1)$ e valores de pH para a água onde foram suspensos.	55
4.11	Valores de potencial zeta para os materiais funcionalizados $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 2\text{N:DA}(2:1)$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 3\text{N:DA}(2:1)$ e valores de pH para a água onde foram suspensos.	55
4.12	Valores de potencial zeta para os materiais funcionalizados contendo o íon lantanídeo e valores de pH para a solução aquosa onde foram suspensos. . .	57

4.13	Espectro de WDXRF típico do material funcionalizado contendo íons Eu^{3+} . O detalhe apresenta uma expansão da região 2θ entre 44 e 50 °, mostrando as linhas espectrais L_γ . As linhas espectrais entre 15 e 20 ° são provenientes do Rh presente no ânodo do tubo de raios X.	58
4.14	Espectros de emissão, adquiridos à 77 K, para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(1:1)\text{Gd}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoilacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 350$ nm). . . .	60
4.15	Espectros de emissão, adquiridos à 77 K, para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(2:1)\text{Gd}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoilacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 350$ nm). . . .	61
4.16	Espectros de emissão, adquiridos à 77 K, para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 2\text{N:DA}(2:1)\text{Gd}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoilacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 350$ nm). . . .	62
4.17	Espectros de emissão, adquiridos à 77 K, para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 3\text{N:DA}(2:1)\text{Gd}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoilacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 350$ nm). . . .	63
4.18	Imagens do material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 3\text{N:DA}(2:1)\text{Eu}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzoilacetona (bzac), dibenzoilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), registradas sob luz ultravioleta na faixa de 320 a 400 nm.	64
4.19	Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(1:1)\text{Eu}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzoilacetona (bzac), dibenzoilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 300 – 550 nm e monitorando a emissão em 617 nm.	65

4.20	Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(2:1)\text{Eu}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzoilacetona (bzac), dibenzoilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 300 – 550 nm e monitorando a emissão em 617 nm.	66
4.21	Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 2\text{N:DA}(2:1)\text{Eu}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzoilacetona (bzac), dibenzoilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 300 – 550 nm e monitorando a emissão em 617 nm.	67
4.22	Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 3\text{N:DA}(2:1)\text{Eu}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzoilacetona (bzac), dibenzoilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 300 – 550 nm e monitorando a emissão em 617 nm.	68
4.23	Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(1:1)\text{Eu}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoilacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 500 – 715 nm.	70
4.24	Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(2:1)\text{Eu}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoilacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 500 – 715 nm.	71
4.25	Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 2\text{N:DA}(2:1)\text{Eu}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoilacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 500 – 715 nm.	72

4.26	Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 3\text{N:DA}(2:1)\text{Eu}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoilacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 500 – 715 nm.	73
4.27	Probabilidade de transições radiativas (A_{rad}) e não radiativas (A_{nr}) para os materiais magnéticos luminescentes contendo o íon Eu^{3+}	77
4.28	Parâmetros de Judd–Ofelt (Ω_2 e Ω_4) para os materiais magnéticos luminescentes contendo o íon Eu^{3+}	77
4.29	Valores de eficiência quântica (η) para os materiais magnéticos luminescentes contendo o íon Eu^{3+}	78
4.30	Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(2:1)\text{Tb}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzoilacetona (bzac), dibenzoilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 300 – 520 nm e monitorando a emissão em 547 nm.	81
4.31	Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 2\text{N:DA}(2:1)\text{Tb}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzoilacetona (bzac), dibenzoilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 300 – 520 nm e monitorando a emissão em 547 nm.	82
4.32	Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 3\text{N:DA}(2:1)\text{Tb}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzoilacetona (bzac), dibenzoilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 300 – 520 nm e monitorando a emissão em 547 nm.	83
4.33	Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(2:1)\text{Tb}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoilacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 450 – 720 nm.	84

4.34	Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 2\text{N:DA}(2:1)\text{Tb}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoiacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 450 – 720 nm.	85
4.35	Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 2\text{N:DA}(2:1)\text{Tb}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoiacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 450 – 720 nm.	86
4.36	Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(2:1)\text{Sm}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzoiacetona (bzac), dibenzoilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 250 – 550 nm e monitorando a emissão em 646 nm.	88
4.37	Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 2\text{N:DA}(2:1)\text{Sm}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzoiacetona (bzac), dibenzoilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 250 – 550 nm e monitorando a emissão em 646 nm.	89
4.38	Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 3\text{N:DA}(2:1)\text{Sm}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzoiacetona (bzac), dibenzoilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 250 – 550 nm e monitorando a emissão em 646 nm.	90
4.39	Gráficos apresentando o indicador ρ para os materiais híbridos baseados nas matrizes $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(2:1)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 2\text{N:DA}(2:1)$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 3\text{N:DA}(2:1)$, contendo o íon (a) Sm^{3+} ou (b) Eu^{3+} e os ligantes β -dicetonas.	92

4.40	Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(2:1)\text{Sm}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoilacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 500 – 750 nm.	93
4.41	Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 2\text{N:DA}(2:1)\text{Sm}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoilacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 500 – 750 nm.	94
4.42	Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 3\text{N:DA}(2:1)\text{Sm}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoilacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 500 – 750 nm.	95
A.1	Perfil de difração típico para os materiais funcionalizados contendo o íon Eu^{3+} e ligantes β -dicetonas.	122
A.2	Variação da magnetização dos materiais funcionalizados com 1N:DA(1:1), 1N:DA(2:1), 2N:DA(2:1) e 3N:DA(2:1) contendo o íon Eu^{3+} e ligantes β -dicetonas em função do campo aplicado. Medidas realizadas à temperatura ambiente.	123
A.3	Imagens representativas obtidas por SEM e TEM para os materiais luminescentes sintetizados utilizando a razão 1N:DA = 1:1 e 2:1, contendo o íon Eu^{3+} e o ligante tta	125
B.1	Curva analítica para a quantificação do teor de Eu^{3+} na faixa entre 2,1 e 14,9 %.	127
C.1	Curva de decaimento da intensidade de luminescência típica para os materiais híbridos, registrada a temperatura ambiente.	129
D.1	Imagem do material $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 3\text{N:DA}(2:1)\text{Eutta}$ acompanhando as linhas do campo magnético aplicado por ímã permanente.	131

D.2 Imagens do material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|3\text{N:DA}(2:1)\text{Eutta}$ (a) suspenso em água, (b) sob luz ultravioleta (320 nm – 400 nm), (c) sequestrado magneticamente, (d) apresentando o alto brilho, visível mesmo com luz de fundo e (e) sem lixiviação das espécies luminescentes da superfície para o meio. . . 131

LISTA DE TABELAS

1.1	Regras de seleção para os processos de transferência de energia intramolecular em compostos de íons lantanídeos.	22
4.1	Teores de C, H e N para a magnetita pura (Fe_3O_4), revestida com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2$) e dos materiais funcionalizados.	49
4.2	Propriedades magnéticas da magnetita pura (Fe_3O_4), revestida com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2$) e dos materiais funcionalizados. Medidas realizadas à temperatura ambiente.	53
4.3	Teores de európio para os materiais funcionalizados.	59
4.4	Parâmetros de intensidade experimentais e tempo de vida médio (τ_{av}) para os materiais híbridos baseados nas matrizes $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(1:1)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(2:1)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 2\text{N:DA}(2:1)$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 3\text{N:DA}(2:1)$, contendo o íon Eu^{3+} e os ligantes β -dicetonas.	76
4.5	Indicadores para os materiais híbridos baseados nas matrizes $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(2:1)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 2\text{N:DA}(2:1)$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 3\text{N:DA}(2:1)$, contendo o íon Sm^{3+} ou Eu^{3+} e os ligantes β -dicetonas.	92
A.1	Propriedades magnéticas dos materiais funcionalizados com $1\text{N:DA}(1:1)$, $1\text{N:DA}(2:1)$, $2\text{N:DA}(2:1)$ e $3\text{N:DA}(2:1)$ contendo ou não o íon Eu^{3+} e ligantes β -dicetonas. Medidas realizadas à temperatura ambiente.	124

LISTA DE SÍMBOLOS

η	Eficiência quântica de luminescência
Ω_λ	Parâmetros de Judd–Ofelt, em que $\lambda = 2$ e 4
σ_r	Magnetização remanente
σ_s	Magnetização de saturação
H_c	Coercividade
1N	3-(Trimetoxissilil)propilamina, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
2N	N-[3(trimetoxissilil)propil]etilenodiamina, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
3N	N ¹ -(3-trimetoxissililpropil)dietilenotriamina, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
A_{nrad}	Taxa de decaimento não radiativo
A_{rad}	Taxa de decaimento radiativo
acac	Acetilacetona
bzac	Benzoilacetona

dbm	Dibenzoilmetano
DEF	Mecanismo de transição intraconfiguracional $4f$ por dipolo elétrico forçado
DM	Mecanismo de transição intraconfiguracional $4f$ por dipolo magnético
DTPA	Ácido 2-[bis[2-[bis(carboximetil)amino]etil]amino]acético
EDTA	Ácido 2-[2-[bis(carboximetil)amino]etil-(carboximetil)amino]acético
EDTA-DA	Dianidrido de EDTA, 4-[2-(2,6-dioxomorfolin-4-il)etil]morfolina-2,6-diona
Ln^{3+}	Íons lantanídeos trivalentes
LS	Acoplamento LS ou Russel–Saunders
PVP	Polivinilpirrolidona
TEOS	Tetraetoxissilano, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$
TR^{3+}	Íons terras raras
tta	2-tenoiltrifluoroacetona

CAPÍTULO

1

INTRODUÇÃO

1.1 Contexto

Materiais qualificados como bifuncionais, reúnem características que os capacitam para realizar duas funções distintas, como o próprio nome sugere. Nesse sentido, podem ser encontrados materiais para a captura de CO₂ e sua conversão em gás natural^[1], materiais capazes de realizar a emissão de luz e o transporte de elétrons^[2], catalisadores magnéticos capazes de serem facilmente recuperados e reutilizados^[3,4], materiais magnético luminescentes^[5], etc.

O interesse por materiais bifuncionais, que combinam propriedades ópticas e magnéticas, aumenta à medida que se vislumbram seus potenciais de aplicação em campos como biotecnologia, medicina e química analítica, por exemplo. Assim, são encontradas aplicações em:

- **Marcação e separação de células *in vitro*:** recobrimo as partículas magnéticas com anti-corpos que, por sua vez, se ligam às células em questão, a aplicação de um campo magnético externo possibilita a extração seletiva de determinado tipo de célula em suspensão. A observação destas células por microscopia óptica pode, então, ser realizada com o auxílio das propriedades luminescentes das partículas.^[5,6]
- **Contraste para obtenção de imagens por ressonância magnética (MRI) e subsequente identificação óptica:** enquanto o contraste para MRI depende das propriedades do núcleo ferromagnético, a superfície recoberta com anti-corpos específicos permite que as partículas se liguem à determinado tipo de célula. Supondo que sejam células de um tumor, a luminescência das partículas pode contribuir para uma remoção mais precisa destas células.^[7,8]
- **Partículas magnéticas com a superfície modificada podem atuar na pré-concentração e determinação de analitos:** enquanto a modificação da superfície pode definir a seletividade por determinado analito, o surgimento ou a supressão de luminescência envolvida no processo podem ser mensurados para a quantificação desse analito.^[9,10]

O caráter magnético de tais materiais pode advir da utilização de metais (como Co^[11] e Ni^[12], por exemplo), ligas metálicas (como Fe-Ni-Co^[13], por exemplo), fases orgânicas (como radicais magnéticos nitronil nitróxido^[14-16], por exemplo) e óxidos metálicos

(como Fe_3O_4 ^[17], por exemplo). Entre estes, óxidos de ferro como as ferritas* se destacam como uma das principais fases inorgânicas empregadas quando o objetivo é a síntese de partículas magnéticas. A Figura 1.1 ilustra o fato, a participação de ferritas em publicações científicas sobre partículas magnéticas tem sido significativa nos últimos anos e, atualmente, é de aproximadamente 46%.

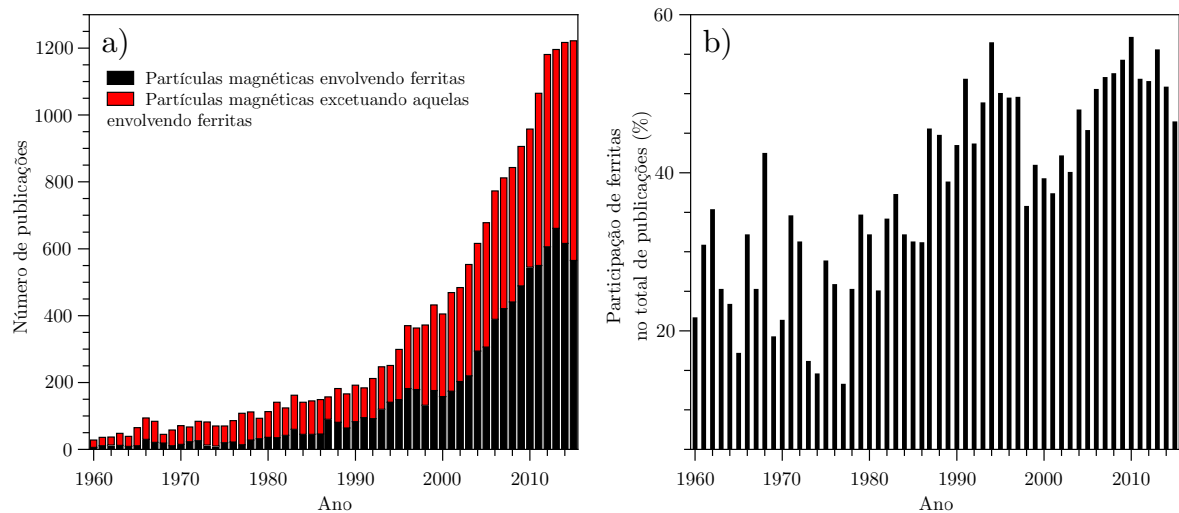


Figura 1.1 – Número de publicações científicas em periódicos, pesquisados em SciFinder[®], sobre a) partículas magnéticas e b) a participação das ferritas como agente magnético na elaboração dessas partículas.^[20]

As propriedades ópticas do material bifuncional podem ser desenvolvidas pela utilização de compostos orgânicos^[21] ou inorgânicos^[22,23], de centros luminescentes baseados em metais de transição ou íons terras raras[†] (TR^{3+}), tanto inseridos em fases inorgânicas^[24,25] quanto na forma de complexos^[26,27], entre outras.^[28–31] As características espectroscópicas intrínsecas aos elementos TR contribuem para sua relevância no desenvolvimento desses materiais. À medida que cresce o número de publicações nessa área, a participação dos íons terras raras apresenta uma tendência de crescimento, como podemos visualizar na Figura 1.2. Atualmente, eles estão presentes em aproximadamente 43 % dos trabalhos científicos publicados sobre materiais luminescentes.

*O termo *ferrita* é utilizado para se referir a diferentes materiais ferromagnéticos com estrutura de espinélio, tendo como fórmula genérica $M\text{Fe}_2\text{O}_4$, onde M pode ser somente um ou uma combinação de íons metálicos divalentes como Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , por exemplo.^[18,19]

[†]Os elementos terras raras englobam os elementos químicos escândio, ítrio e os lantanídeos (que compreendem a série do lantânio ao lutécio).

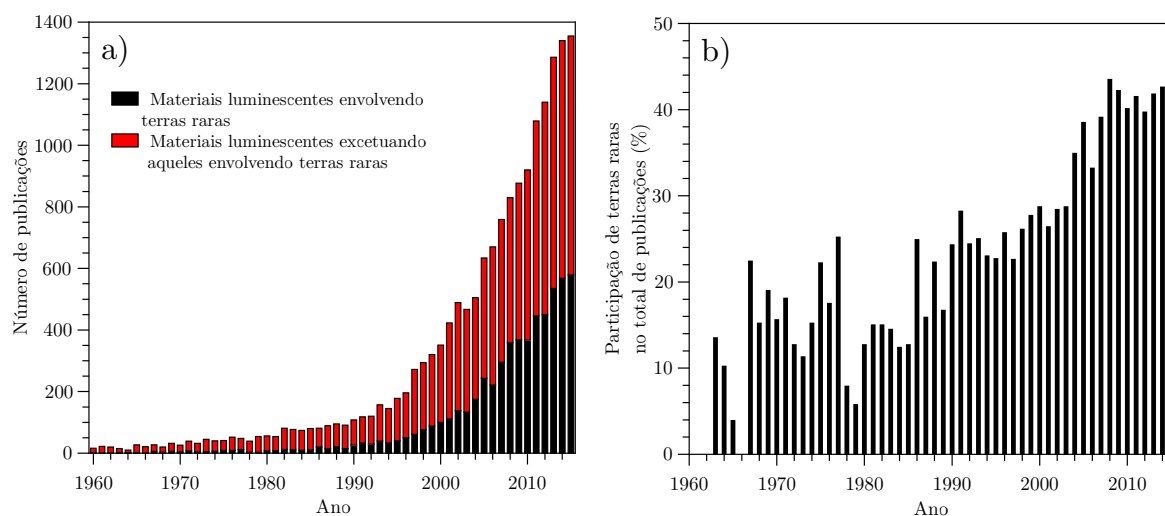


Figura 1.2 – Número de publicações científicas em periódicos, pesquisados em SciFinder[®], sobre a) materiais luminescentes e b) a participação de íons TR^{3+} como centros emissores de radiação na elaboração desses materiais.^[20]

A convergência entre as linhas de pesquisa em materiais magnéticos e materiais baseados em íons terras raras é verificada em um número reduzido de trabalhos, o que condiz com o estágio inicial de desenvolvimento em que o tema se encontra. Assim surge a motivação para o presente estudo, o qual explora as características intrínsecas de materiais magnéticos e dos íons terras raras para o desenvolvimento de materiais bifuncionais óptico magnéticos, investigando as implicações da utilização de diferentes derivados de EDTA para a coordenação de altos teores de TR^{3+} .

1.2 Partículas magnéticas

É possível verificar, na literatura, diferentes tipos de partículas magnéticas sendo desenvolvidas ou aprimoradas. Entre eles, podemos citar partículas constituídas por ligas metálicas como Nd-Fe-B^[32], Sm-Co^[33] e Ni-Co-Fe^[34]. Além destas, podem ser encontradas partículas superparamagnéticas formadas por fosfetos metálicos contendo Co-Fe-P^[35] e até ferritas multi-elementares apresentando Sr-Co-Mg-Ni-Fe nas suas composições^[36].

Como observado na Figura 1.1, as ferritas são amplamente empregadas em sistemas onde a manipulação magnética do material em questão é desejada. Na composição destes sistemas, a utilização de metais tóxicos, como Ni e Co, além de inviabilizar definitivamente

aplicações biológicas, pode significar uma diminuição da magnetização de saturação, ou seja, uma redução da resposta magnética do material^[37-39]. Desse modo, torna-se evidente a razão pela qual óxidos contendo somente íons ferro estão entre os mais investigados na concepção de sistemas magnéticos. Entre tais óxidos, a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a magnetita (Fe_3O_4) são as escolhas recorrentes para a elaboração de composições magneticamente responsivas. Enquanto a utilização biomédica de ambas é discutida no âmbito das agências reguladoras europeia (EMA, *European Medicines Agency*) e americana (FDA, *Food and Drug Administration*)^[40-42], verifica-se um número maior de trabalhos envolvendo a magnetita, possivelmente relacionado às propriedades magnéticas superiores àquelas encontradas na maghemita.^[19]

1.2.1 Magnetita

A magnetita possui a estrutura de um espinélio invertido. Diferentemente da maioria dos outros óxidos, a magnetita contém ambos íons ferro divalente e trivalente. Sua fórmula é escrita como $\text{B}[\text{AB}]\text{O}_4$, onde $\text{A} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{B} = \text{Fe}^{3+}$ e os colchetes denotam sítios octaédricos [O]. Os sítios tetraédricos (T) são ocupados somente por Fe^{3+} , enquanto, nos sítios [O], podem ser encontrados íons Fe^{2+} e Fe^{3+} distribuídos em igual proporção. Os íons O^{2-} formam um arranjo cúbico de face centrada (com parâmetro de rede $a = 0,839$ nm), organizando-se nos sítios [O], contendo seis átomos de O^{2-} , e nos sítios (T), contendo quatro átomos de O^{2-} . Assim organizados, os íons formam uma célula unitária composta por oito fórmulas mínimas de composição $(8\text{Fe}^{3+})_T[8\text{Fe}^{2+}8\text{Fe}^{3+}]_O\text{O}_{32}$.^[19] A sua estrutura, apresentada na Figura 1.3, pode ser visualizada como um empilhamento de planos compactos de íons O^{2-} ao longo do eixo [111].^[43]

A magnetita possui um ordenamento de caráter ferrimagnético. Macroscopicamente, não é possível diferenciar o ferrimagnetismo do ferromagnetismo, uma vez que é possível observar um momento magnético espontâneo em ambos os ordenamentos. No entanto, em materiais ferrimagnéticos, o momento magnético resulta da composição de momentos de diferentes magnitudes e de direções anti-paralelas. No ordenamento ferrimagnético, é possível verificar que, em função dos íons Fe^{3+} apresentarem os momentos anti-paralelos (cancelando-se mutuamente), o momento magnético da célula unitária decorre somente dos íons Fe^{2+} .^[44]

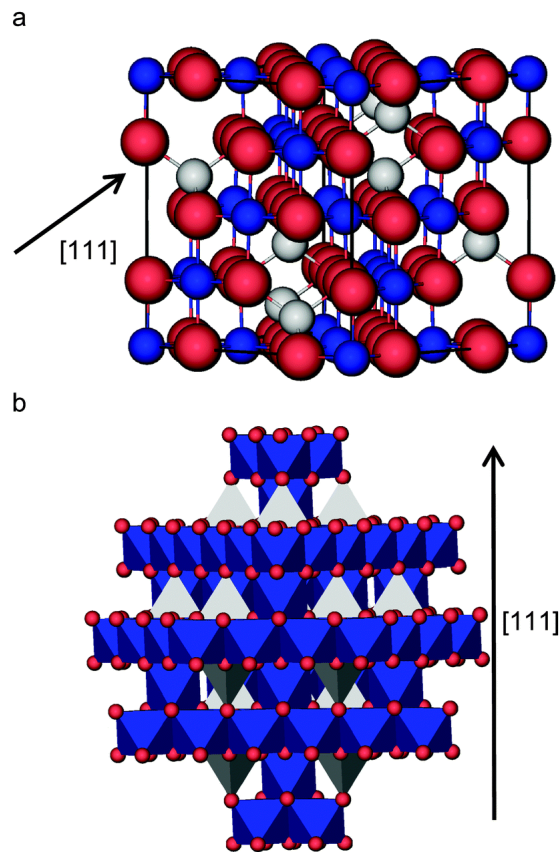


Figura 1.3 – Estrutura da magnetita (Fe_3O_4): (a) arranjo cúbico da célula unitária e (b) modelo de poliedros destacando as camadas alternadas ocupadas por íons ferro separadas pelos planos de íons O^{2-} . Os íons ferro que ocupam sítios (T) estão na cor cinza (Fe^{3+}), aqueles que ocupam sítios [O] estão em azul (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e os íons O^{2-} estão em vermelho.^[43]

1.2.2 Propriedades magnéticas

Em materiais ferromagnéticos volumosos (*bulk*), estão presentes regiões magnetizadas em diferentes direções, denominadas de *domínios*. Durante a magnetização destes materiais, é possível observar o crescimento desses domínios que, gradualmente, abandonam a orientação aleatória e se alinham ao campo aplicado até atingir a saturação (σ_s , a mais alta magnetização que o material pode alcançar). Em uma partícula magnética nanométrica é encontrado apenas um único domínio, e sua magnetização ocorre através da rotação para se alinhar ao campo aplicado (Figura 1.4).^[45]

Após o material estar completamente saturado, a magnetização é novamente reduzida a zero mediante a aplicação de um campo magnético de determinada intensidade. A mag-

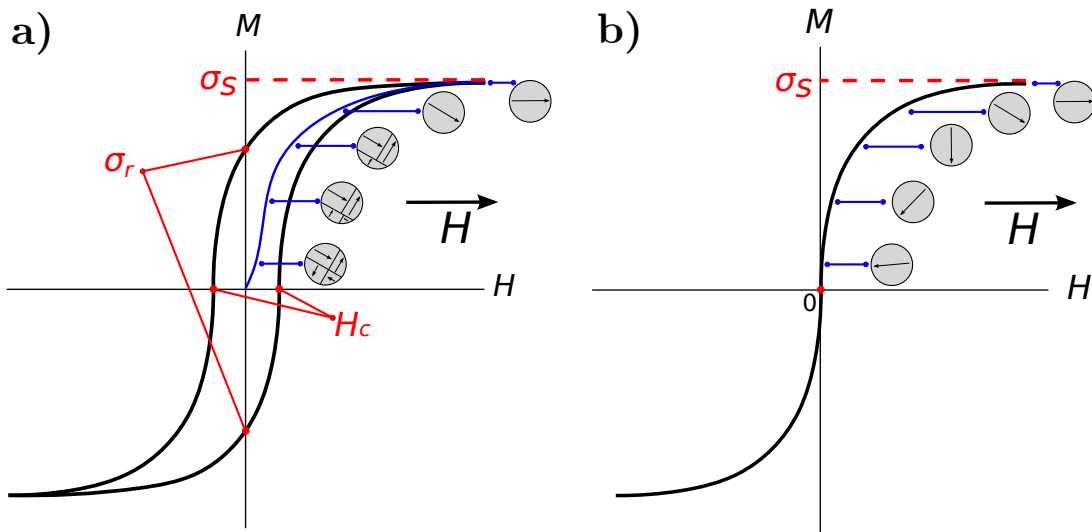


Figura 1.4 – Influência da variação da magnetização sobre comportamento dos domínios em função do campo aplicado para: a) materiais ferromagnéticos volumosos (*bulk*) e b) materiais que apresentam mono domínio magnético.^[44]

nitude dessa intensidade é chamada de *coercividade* (H_c) e varia conforme o tamanho das partículas. A dependência da H_c em função do tamanho de partícula pode ser associada aos domínios e ao tamanho do grão[‡]. Em amostras volumosas, a redução da magnetização a zero (reversão) transcorre pelo movimento das fronteiras dos domínios do grão. A medida que as paredes dos domínios se deparam com os contornos dos grãos durante esse processo de reversão, estes desempenham uma barreira e, conseqüentemente, energia adicional é requerida para a continuação da contração desses domínios. É essa barreira a principal componente da H_c .^[44]

Assim, ao reduzir o tamanho do grão, e, portanto, ao criar mais barreiras, é verificado um aumento no valor de H_c , significando que é mais difícil reverter a magnetização do material. No entanto, esse comportamento é observado somente até determinado valor máximo de H_c , após o qual, uma redução do tamanho do grão passa a significar uma diminuição da coercividade (Figura 1.5). O tamanho do grão a partir do qual ocorre a inversão da tendência seguida pela H_c , ou seja, a coercividade é máxima, é caracterizado pela transição de um sistema multi-domínio (MD) para um mono-domínio (SD), e é denotado como D_{SD} . Para partículas de diâmetros inferiores à D_{SD} , a aleatorização da magnetização, causada pela energia térmica, reduz a anisotropia e, dessa forma, também

[‡]Grãos, também referidos como cristalitos, são cristais orientados aleatoriamente na estrutura policristalina de certos minerais, como a magnetita.

valor de H_c . Para esses sistemas mono-domínio, partículas ainda menores entram em um regime onde $H_c \approx 0$, apresentando comportamento superparamagnético, esse diâmetro característico é denotado por D_{SP} .^[46]

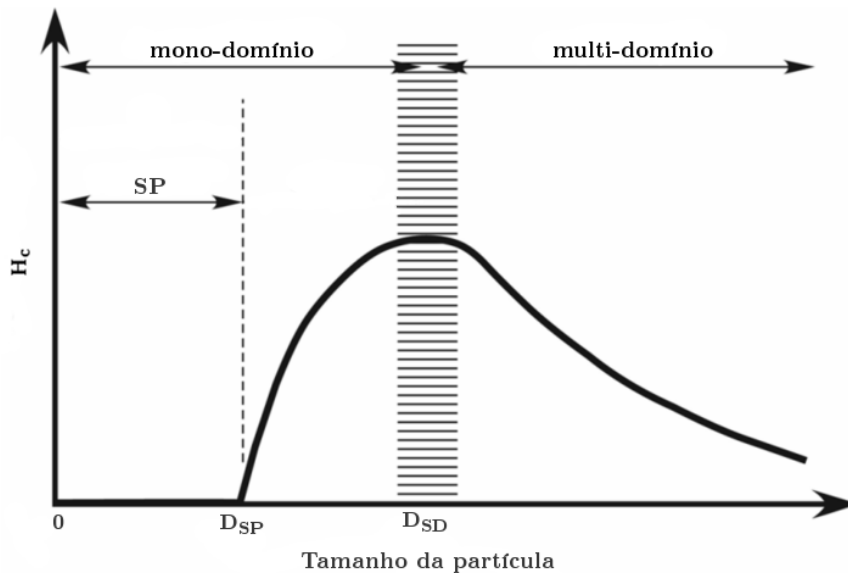


Figura 1.5 – Esquema ilustrando o comportamento da coercividade (H_c) de uma partícula magnética em função do seu diâmetro.^[47]

Uma vez que os valores de coercividade são próximos a zero, as curvas de magnetização para materiais superparamagnéticos não apresentam histerese[§] na forma como é observada para materiais ferromagnéticos, além disso, revelam uma rápida resposta a alterações do campo magnético e nenhuma magnetização remanente (σ_r , é a magnetização que ainda está presente ao se retirar o campo magnético externo após o material ser completamente saturado).

O superparamagnetismo surge como resultado da anisotropia[¶] magnetocristalina, ou seja, da existência de direções cristalográficas preferenciais nas quais os spins são mais prontamente alinhados e o material, mais facilmente magnetizado. A direção preferencial

[§]A histerese é observada no ciclo de magnetização de um material. Quando o valor de H_c não é nulo, a desmagnetização não apresenta os mesmos valores da magnetização, ou seja, o material tende a conservar sua propriedade de magnetização na ausência do estímulo (campo magnético) que a gerou. Esse fenômeno está associado à barreira imposta pelos contornos de grão, como explicado no texto.

[¶]A presença de anisotropia magnética, a qual pode ser consequência da estrutura cristalina do material, mas também da forma da amostra e de estresses internos, significa que o comportamento do material (as curvas de magnetização) pode sofrer grandes alterações em função da direção do campo magnético aplicado.

para a fácil magnetização é ao longo de algum eixo ou conjunto de eixos cristalográficos, como, por exemplo, o eixo [111] na estrutura da magnetita.^[19,44]

1.2.3 Síntese

Embora exista um extenso conhecimento sobre os métodos de síntese de óxidos de ferro, os detalhes que governam uma determinada rota ainda não são totalmente compreendidos.^[19] Em essência, a formação dos óxidos envolve um dos mecanismos fundamentais:

1. *Precipitação direta* a partir de soluções contendo Fe^{2+} e/ ou Fe^{3+} ou
2. *Transformação* de precursores, tanto por um processo de dissolução/ reprecipitação, quanto via transformação de estado sólido envolvendo reorganizações internas nos precursores sólidos.

Os diferentes métodos de síntese existentes compreendem um destes dois mecanismos apontados. A partir dos exemplos a seguir, é possível ter uma ideia da variedade dos métodos encontrados na literatura:

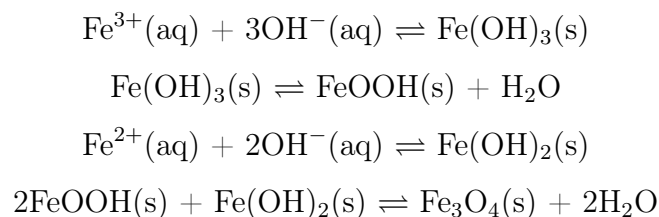
1. Métodos biológicos:
 - (a) microbianos^[48,49],
 - (b) biomiméticos^[50];
2. Métodos físicos:
 - (a) moagem^[51,52]
 - (b) litografia^[53,54],
 - (c) deposição de fase gasosa^[55,56],
 - (d) deposição por laser pulsado^[57,58]; e
3. Métodos químicos:
 - (a) eletroquímico^[59,60],
 - (b) hidrotérmico^[61,62],
 - (c) sonoquímico^[63,64],

- (d) combustão em solução^[65,66],
- (e) sol-gel^[67,68],
- (f) co-precipitação^[69,70].

Considerando a produção de um material magnético particulado, os métodos químicos reúnem características como, por exemplo, a possibilidade de ajuste do formato das partículas finais, o melhor controle da razão entre Fe^{3+} e Fe^{2+} e alto rendimento.^[71,72]

Entre os métodos químicos, se destacam o de combustão em solução e o de co-precipitação, principalmente por serem rápidos e de fácil execução. Entretanto, no método de combustão em solução, a temperatura de ignição da mistura reacional, de cerca de 200 °C, e a temperatura máxima da chama produzida, capaz de ultrapassar 1000 °C, podem contribuir para a redução da quantidade de grupos hidroxilas disponíveis na superfície e, até mesmo, provocar a sinterização do material, reduzindo a área superficial.^[19,73,74] Visto que tal efeito pode interferir diminuindo a eficiência de etapas subsequentes de funcionalização das partículas, métodos realizados em água e à temperaturas brandas, como o de co-precipitação, podem contornar este inconveniente. Ainda, este método possibilita um controle simples das condições da reação, como, por exemplo, as concentrações dos sais de ferro, valor do pH da solução e tempo de envelhecimento, permitindo atingir facilmente as propriedades desejadas e, dessa forma, estabelecendo-se como rota de síntese flexível e de realização descomplicada.

O método de co-precipitação para a produção de partículas de magnetita consiste na reação de íons Fe^{3+} e Fe^{2+} em condições alcalinas e sob vigorosa agitação. Este procedimento tem sido extensivamente investigado^[75-78] e as seguintes reações são propostas para o mecanismo de formação da magnetita^[19]:



Onde a reação global é dada por:



Assim como outros íons metálicos em água, cátions de ferro formam complexos hexa-aqua $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{z+}$ nos quais a polarização das moléculas de água depende fortemente do estado de oxidação e tamanho do cátion. Este fato faz com que complexos aquaferro(III) sejam mais ácidos que aqueles de Fe^{2+} e que a hidroxilação destes complexos de ferro ocorra em diferentes faixas de pH, produzindo espécies $[\text{Fe}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(z-h)+}$.^[79]

Os complexos, agora hidroxilados, podem condensar por meio de dois mecanismos, dependentes da natureza da esfera de coordenação dos cátions.^[80] A condensação de complexos aquahidroxo ocorre com a eliminação de água e formação de pontes *hidroxo* (mecanismo denominado *olação*), como apresentado na Figura 1.6.



Figura 1.6 – Esquema ilustrando o mecanismo de olação e a formação de pontes *hidroxo*.

Para complexos oxohidroxo, não existe molécula de água na sua esfera de coordenação e, portanto, não existe tal grupo abandonador. Assim, a condensação ocorre por um mecanismo de duas etapas onde o resultado é a formação de pontes *oxo* (mecanismo denominado de *oxolação*), como apresentado na Figura 1.7.

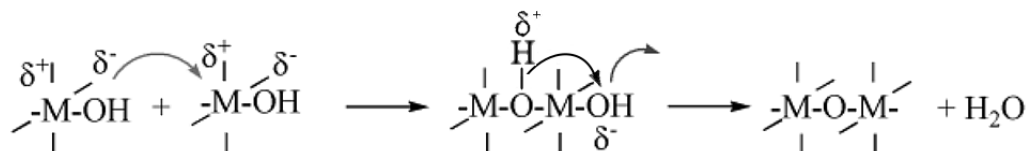


Figura 1.7 – Esquema ilustrando o mecanismo de oxolação e a formação de pontes *oxo*.

A partir desses mecanismos de condensação, ocorrem os estágios de nucleação e crescimento da rede do material.^[81] Para a obtenção da fase pura de magnetita, além de seguir a proporção estequiométrica entre Fe^{3+} e Fe^{2+} de 2 para 1, é necessário realizar a reação sob uma atmosfera livre de oxigênio, para prevenir a oxidação de Fe^{2+} à Fe^{3+} .

1.3 Lantanídeos

1.3.1 Aspectos gerais

Os lantanídeos compreendem a série de elementos do cério (Ce, $Z = 58$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$), os quais, juntamente com os elementos escândio (Sc), ítrio (Y) e lantânio (La) formam o grupo dos elementos *terras raras*. Embora o termo "raras" tenha sido cunhado referindo-se aos escassos minerais nos quais estes elementos foram originalmente descobertos (gadolinita e cerita), tais metais não o são. O cério (Ce), por exemplo, é o mais abundante e é encontrado na crosta terrestre em uma concentração de 68 mg Kg^{-1} (comparável ao cobre – 50 mg Kg^{-1} , e ao zinco – 75 mg Kg^{-1}). O menos abundante entre os elementos terras raras é o túlio (Tm, encontrado em uma concentração igual a $0,48 \text{ mg Kg}^{-1}$), no entanto, este elemento ainda é mais abundante que o iodo ($0,14 \text{ mg Kg}^{-1}$) ou a prata ($0,070 \text{ mg Kg}^{-1}$).^[82]

Os íons lantanídeos apresentam quase exclusivamente o estado de oxidação trivalente, em virtude da energia para remover um quarto elétron da subcamada $4f$ ser consideravelmente alta. As propriedades químicas dos íons Ln^{3+} são muito semelhantes entre si e àquelas dos íons alcalinos e alcalinos terrosos. No entanto, pequenas diferenças nestas propriedades podem ser observadas como consequência da diminuição progressiva nos raios iônicos com o aumento no número atômico ($\text{La}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$). Este comportamento é denominado de contração lantanídica, e tem origem na blindagem imperfeita que um elétron $4f$ exerce sobre outro elétron $4f$, resultando num aumento da carga nuclear efetiva ao longo da série.^[83]

Do ponto de vista químico, os íons lantanídeos (Ln^{3+}) são considerados ácidos duros segundo a definição de ácidos e bases duros e macios de Pearson^[84] e, conseqüentemente, as interações Ln^{3+} -átomo doador envolvem bases duras, formando ligações com alto caráter iônico. Geralmente, a ordem de preferência de ligação é a seguinte: $\text{O} > \text{N} > \text{S}$.

1.3.2 Estrutura eletrônica e propriedades espectroscópicas dos íons Ln^{3+}

1.3.2.1 Estrutura eletrônica do íon livre

A descrição de um átomo multieletrônico, como o átomo de um íon lantanídeo, pode ser iniciada, em mecânica-quântica, pela construção de um operador Hamiltoniano adequado à complexidade do sistema. Considerando que um operador apropriado deve apresentar as interações elétron-elétron, elétron-núcleo e spin-órbita, o Hamiltoniano para estes sistemas pode ser escrito como^[85]:

$$H_M = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i. \quad (1.1)$$

Os termos presentes na Equação 1.1 representam:

- 1º termo** a soma das energias cinéticas de todos os elétrons, onde r_i é a distância do elétron i ao núcleo;
- 2º termo** a energia potencial dos elétrons no campo do núcleo, com a distância elétron-elétron dada por $r_{ij} = |r_i - r_j|$;
- 3º termo** a energia repulsiva elétron-elétron de Coulomb;
- 4º termo** uma correção para a energia de interação magnética entre o spin eletrônico e o movimento orbital, a qual é expressa por um somatório proporcional ao produto escalar dos operadores momento angular orbital e momento angular de spin.

A correção providenciada pelo quarto termo atua removendo a degenerescência dos termos ^{2S+1}L , conduzindo a desdobramentos da ordem de 10^3 cm^{-1} ^[85,86], $\xi(r_i)$ é o coeficiente de acoplamento spin-órbita, geralmente assumido como um parâmetro único, avaliado numericamente para todos os estados da configuração $4f^N$ ^[85].

Auto-funções de H_M para sistemas multieletrônicos são obtidas a partir de aproximações. Assim, pode-se supor que um elétron se move livremente sobre um potencial esférico, resultante do potencial atrativo elétron-núcleo e do potencial repulsivo médio

gerado pelos outros elétrons.^[85-87] A partir desta aproximação, denominada de *aproximação de campo central*, as funções de onda são auto-funções do operador Hamiltoniano de campo central, dado por:

$$H_{cc} = \sum_i^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U(r_i) \right]. \quad (1.2)$$

Sendo o potencial esférico, $U(r_i)$, as autofunções desse Hamiltoniano podem ser escritas como um produto de uma função radial e de um harmônico esférico.

Para sistemas com N elétrons, as auto-funções de H_{cc} devem ser antissimétricas com relação à troca simultânea das coordenadas e de spin entre duas partículas. Estas auto-funções podem ser escritas como um produto de funções, obtidas pela permutação dos N elétrons de uma configuração. Por sua vez, as funções podem ser escritas na forma de um determinante normalizado de Slater^[85,86,88]:

$$\Psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(\chi_1) & \varphi_j(\chi_1) & \dots & \varphi_k(\chi_1) \\ \varphi_i(\chi_2) & \varphi_j(\chi_2) & \dots & \varphi_k(\chi_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_i(\chi_N) & \varphi_j(\chi_N) & \dots & \varphi_k(\chi_N) \end{vmatrix}. \quad (1.3)$$

Cada função $\varphi_i(\chi_i)$ (monoelétrica) corresponde a um conjunto de quatro números quânticos (n, l, m_l, m_s) e cada determinante normalizado, $\Psi(\chi)$, corresponde a um microestado de uma determinada configuração eletrônica. O H_{cc} pode ser visto como uma perturbação de ordem zero, que origina uma série de níveis de energia (configurações). Estes níveis de energia geralmente apresentam alta degenerescência, este efeito pode ser parcialmente removido pelo potencial de perturbação dado pela diferença entre as Equações (1.1) e (1.2):

$$H_M - H_{cc} = V = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{Ze^2}{r_i} - U(r_i) \right] + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i. \quad (1.4)$$

O primeiro e o segundo termo da Equação 1.4 podem ser ignorados. Dado que as suas simetrias são esféricas, estes termos deslocam igualmente as energias absolutas dos estados, não alterando a diferença de energia entre eles. Dessa forma, não contribuem para a remoção da degenerescência da configuração eletrônica.^[85,89-91] Assim, o Hamiltoniano de perturbação é dado por:

$$V = \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad (1.5)$$

onde o primeiro termo é o Hamiltoniano de interação Coulômbica repulsiva elétron-elétron, H_{ee} . Uma forma conveniente de expressar este primeiro termo é a partir da expansão de e^2/r_{ij} em polinômios de Legendre:

$$\frac{e^2}{r_{ij}} = e^2 \sum_k \left[\frac{r_{\leq}^k}{r_{>}^{k+1}} \right] [C^{(k)}(i) \cdot C^{(k)}(j)], \quad (1.6)$$

onde os termos $C^{(k)}$ são operadores tensoriais de Racah de posto k . Assim, os elementos de matriz do Hamiltoniano de interação Coulômbica são escritos por meio de uma combinação linear de integrais de Slater:^[85,91]

$$\left\langle SLM_s M_L \left| e^2 \sum_k \left[\frac{r_{\leq}^k}{r_{>}^{k+1}} \right] [C^{(k)}(i) \cdot C^{(k)}(j)] \right| S' L' M'_s M'_L \right\rangle = \sum_k f_k F^k. \quad (1.7)$$

L e S são os momentos angulares orbital total e de spin total. Estes números quânticos surgem devido ao fato de que, em sistemas multieletrônicos, o Hamiltoniano H_{ee} atua desdobrando a configuração eletrônica, resultando em termos representados por ^{2S+1}L .^[85,91,92] No caso dos íons lantanídeos, o somatório na Equação 1.7 é realizado apenas para os valores de $k=0, 2, 4$ e 6 . Esses valores surgem a partir das condições de triangularidade dos símbolos $3-j$ e $6-j$, relevantes no cálculo da parte angular descrita pelos termos f_k da interação Coulômbica, sendo $k \leq 2l$.^[93] Os termos F^k são os parâmetros radiais de Slater, determinados experimentalmente.^[91] Com o propósito de simplificar os cálculos, os elementos de matriz de V são calculados considerando as funções de base dentro de um esquema de acoplamento entre o momento angular de spin e o momento angular orbital, como apresentado na Equação 1.7. J Em espectroscopia atômica, dois esquemas de acoplamento são comumente usados, o esquema de acoplamento LS (Russel-Saunders) e o $j-j$. Para átomos leves, em que a interação spin-órbita tem magnitude menor que as interações Coulômbicas elétron-elétron, o esquema de acoplamento LS é o mais adequado. Neste esquema de acoplamento, os momentos angulares orbitais e de spin se acoplam separadamente, resultando no momento angular orbital total, L , e de momento angular de spin total, S . Em seguida, L e S são acoplados para se obter o momento angular total, J . Para os casos em que a interação spin-órbita tem magnitude maior que as interações Coulômbicas elétron-elétron, o esquema de acoplamento $j-j$ é o mais apropriado. Neste esquema, os momentos angulares de spin e orbital de cada elétron são acoplados juntos, obtendo-se os momentos angulares j_i , sendo estes, acoplados para se obter o momento angular total J .

Entretanto, um esquema de acoplamento capaz de melhor descrever a interação entre o spin e o momento angular do elétron nos íons lantanídeos, baseia-se em um esquema intermediário de acoplamento spin-orbital. Em tal esquema, J e M podem ser considerados bons números quânticos e os estados são construídos considerando combinações lineares das funções de base LS, não considerando efeitos de acoplamento configuracional. Estas funções podem ser expressas como:^[94]

$$|(4f^n)\psi JM_J\rangle = \sum_{\varphi, S, L} C(\varphi SL) |(4f^n)\varphi SL JM_J\rangle, \quad (1.8)$$

onde $C(\varphi SL)$ são os coeficientes de acoplamento e φ representa os números quânticos extras, necessários para a descrição completa do estado. Ainda, outras perturbações podem ser adicionadas ao Hamiltoniano, como correções referentes às interações de dois e três corpos, interação spin-órbita e interações relacionadas a efeitos relativísticos. Ponderando-se as devidas correções, o Hamiltoniano para o íon livre pode ser escrito como:^[92,95]

$$\begin{aligned} H_{IL} = & \sum_{k=0,2,4,6} F^k f_k + \zeta_{nl} A_{SO}(nl) + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_7) \\ & + \sum_{i=2,3,4,6,7,8} T^i t_i + \sum_{i=0,2,4} M^i m_i + \sum_{i=2,4,6} P^i p_i. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Sendo os termos:

- 1 a 5** referentes às interações Coulômbica, spin-órbita e parâmetros relacionados à interação de configuração de dois corpos;
- 6** o operador de interação de três corpos, formulado por Judd e Crosswhite, onde T^i é um parâmetro associado ao operador de três corpos, t_i ;
- 7** o operador de interações relativísticas como spin-spin e spin-outra órbita, em que M^i são os parâmetros radiais de Marvin associados ao operador efetivo m_i ;
- 8** o operador efetivo de interação de configuração de dois corpos através de interações magnéticas eletrostaticamente correlacionadas.^[92,95]

1.3.2.2 Os íons Ln^{3+} em um campo ligante

A inserção dos íons lantanídeos em um potencial não-homogêneo, decorrente da distribuição de cargas do ligante na estrutura de uma matriz cristalina ou molecular, provoca

a remoção da simetria esférica dos orbitais 4f. Assim, a degenerescência dos estados do íon livre é parcialmente ou, no caso de íons com um número par de elétrons em ambiente de baixa simetria, totalmente removida.^[90–93]

Embora o número de componentes em que os estados de um nível J se desdobram possa ser calculado a partir da decomposição da representação redutível, na qual os valores de J se transformam nas representações irredutíveis do grupo de simetria pontual da espécie^[93,96], a ordem de energia dos desdobramentos só pode ser obtida impondo um potencial de perturbação ao sistema, relacionado ao efeito do campo ligante. Logo, o Hamiltoniano perturbado pelo campo ligante H_{IC} , passa a ser uma soma dos Hamiltonianos do íon livre, H_{IL} , e da perturbação associada ao potencial do campo ligante H_{CL} :

$$H_{IC} = H_{IL} + H_{CL}. \quad (1.10)$$

Para o caso dos íons Ln^{3+} , $H_{CL} \ll H_{IL}$ e o tratamento do potencial do campo ligante na forma de uma perturbação é justificado, dado que a magnitude do campo ligante é baixa. A Figura 1.8 representa esquematicamente o efeito de perturbações na estrutura de níveis de energia para os íons lantanídeos, evidenciando a magnitude dos desdobramentos devidos ao campo ligante. As autofunções de H_{IC} podem ser obtidas considerando que H_{CL} descreve de forma conveniente o potencial de perturbação.

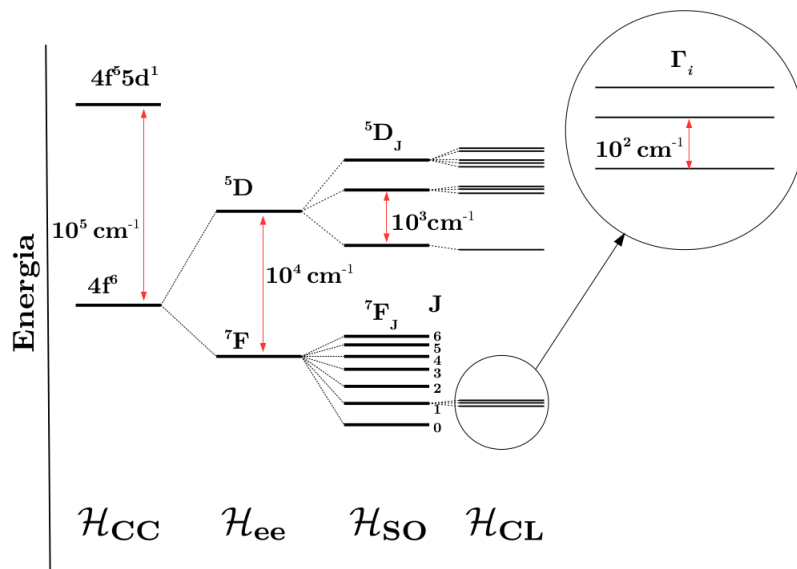


Figura 1.8 – Diagrama de níveis de energia de um íon Ln^{3+} , mostrando os desdobramentos provocados pelas várias interações, mostrando o efeito do campo ligante sobre os termos $^{2S+1}L_J$.^[97]

A interação do íon com o ambiente externo pode ser expressa empregando uma aproximação paramétrica para obter o potencial do campo cristalino na forma de uma combinação de tensores esféricos, $C_q^k(\theta, \phi)$, de posto k , cuja forma é:^[91,93,98]

$$H_{CL} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^{(k)}(\theta_i, \phi_i), \quad (1.11)$$

onde B_q^k (parâmetro do campo cristalino, que engloba as integrais radiais) é um parâmetro estrutural, relacionado com o sítio de simetria do íon e ao tipo de modelo adotado na descrição do campo ligante. A parte angular da descrição paramétrica está contida nos tensores esféricos de Racah, $C_q^{(k)}(\theta_i, \phi_i)$.^[91,93,98]

No desenvolvimento da teoria do campo ligante, diferentes modelos para a descrição da interação ligante-metal foram utilizados para o cálculo dos parâmetros B_q^k . São exemplos: o Modelo Eletrostático de Cargas Pontuais (PCEM)^[96,99], o Modelo de Recobrimento Angular (AOM)^[100], o Modelo de Superposição (SM)^[101] e o Modelo de Recobrimento Simples (SOM)^[102]. Entre aqueles propostos, um modelo bastante satisfatório é o SOM, cuja construção é fundamentada nos seguintes postulados:

- (i) A energia potencial dos elétrons $4f$, devido à presença de um ambiente químico, é produzida por cargas uniformemente distribuídas sobre regiões pequenas, centradas na distância média entre o íon Ln^{3+} e os ligantes;
- (ii) A carga total em cada região é igual a $-ge\rho$, em que ρ é proporcional à magnitude da sobreposição orbital total entre o par L- Ln^{3+} .

De acordo com o SOM, os parâmetros do campo ligante são dados por:^[102-105]

$$B_q^k = e^2 \langle r^k \rangle \sum_j g_j \rho_j (2\beta_j)^{k+1} \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{g_\mu e^2}{R_\mu^{k+1}} Y_q^{k*}(\theta_j, \phi_j), \quad (1.12)$$

onde:

β_j é um parâmetro associado ao fato de a distribuição de cargas não se encontrar na região média entre o ligante e o centro metálico;

$Y_q^{k*}(\theta_j, \phi_j)$ são harmônicos esféricos;

θ_j e ϕ_j representam as coordenadas esféricas do j -ésimo ligante e

$\langle r^k \rangle$ é o valor esperado da integral radial r^k .

Adicionalmente, é importante destacar que, para os íons Ln^{3+} , a parte ímpar do operador, relativo à perturbação pelo campo ligante, é a responsável pelo relaxamento da regra de Laporte, relacionando estados pertencentes à configurações eletrônicas de paridades opostas, tornando as transições entre os níveis $4f$ parcialmente permitidas.^[97] O efeito do campo ligante é usado no desenvolvimento da teoria de Judd–Ofelt para explicar as intensidades das transições dos íons Ln^{3+} .^[97,106,107]

1.3.2.3 Transições intraconfiguracionais $4f-4f$

Os termos ímpares no Hamiltoniano do campo ligante (H_{CL}) são não nulos em simetrias não centro-simétrica. O efeito destes termos sobre a estrutura de níveis dos íons Ln^{3+} foi explorado, de forma independente, por Judd^[106] e Ofelt^[107], dando origem, posteriormente, à Teoria de Judd-Ofelt (TJO). Esta teoria analisa as intensidades das transições intraconfiguracionais $4f-4f$ baseando-se nas misturas dos termos de uma configuração $4f^N$ com aqueles provenientes de configurações excitadas de paridade oposta, as quais ocorrem por mecanismo de dipolo elétrico forçado (DEF).^[97,106,107]

Com base nessa teoria, o coeficiente de emissão espontânea para a transição entre dois níveis, dentro do esquema de acoplamento intermediário, é dada por:

$$A_{J \rightarrow J'} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \left[\eta \frac{(\eta^2 + 2)^2}{9} S_{ed} + \eta^3 S_{md} \right], \quad (1.13)$$

onde ω é a frequência angular da transição $J \rightarrow J'$, e S_{ed} e S_{md} , as intensidades dos dipolos elétrico e magnético, respectivamente, dadas por:

$$S_{ed} = \frac{1}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \langle J' \| U^{(\lambda)} \| J \rangle^2 \quad \text{e} \quad (1.14)$$

$$S_{md} = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} \langle \alpha' J' \| L + 2S \| \alpha J \rangle^2 \frac{1}{(2J+1)}, \quad (1.15)$$

onde os Ω_λ são denominados parâmetros de intensidade da TJO. Estes parâmetros são dependentes do ambiente químico em que o íon se encontra, mas também da própria estrutura eletrônica desse íon, sendo definidos por:

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t+1)}. \quad (1.16)$$

Os valores $B_{\lambda tp}$, originalmente apresentados por Judd, foram modificados por Malta e colaboradores^[97]. Nesse procedimento, foi adicionada a contribuição devida ao Acoplamento Dinâmico (AD), considerado por Jørgensen e Judd^[108], e, dessa forma, $B_{\lambda tp}$ pode ser calculado teoricamente a partir da seguinte expressão:

$$B_{\lambda tp} = \frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t - \left[\frac{(\lambda + 1)(2\lambda + 3)}{(2\lambda + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle (1 - \sigma_\lambda) \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1}, \quad (1.17)$$

onde ΔE é a diferença entre os baricentros da configuração excitada $4f^{N-1}5d^1$ e a configuração fundamental $4f^N$, σ_λ são os fatores de blindagem, $\theta(t, \lambda)$ são fatores numéricos característicos para cada íon e $C^{(\lambda)}$ é o operador tensorial de posto λ de Racah. O primeiro termo do lado direito da Equação 1.17 corresponde ao mecanismo por DEF e o segundo termo corresponde ao mecanismo por AD, dentro da aproximação de polarizabilidade isotrópica do ligante.^[109]

Os parâmetros γ_p^t , que correspondem ao efeito ímpar do campo ligante, e Γ_p^t (Equação 1.17) representam toda a dependência dos termos $B_{\lambda tp}$ com a geometria e as interações químicas ligante-metal, sendo dados por:

$$\gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{\frac{1}{2}} e^2 \sum_j \rho_j \left(\frac{2}{1 + \rho_j} \right)^{t+1} \frac{g_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j), \quad (1.18)$$

onde os valores de γ_p^t são expressos considerando o SOM, e

$$\Gamma_p^t = \left(\frac{4\pi}{2t + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\theta_j, \phi_j), \quad (1.19)$$

onde os índices j denotam os ligantes e g_j e α_j seus respectivos fatores de carga e polarizabilidades. O parâmetro ρ_j é a magnitude da sobreposição entre os orbitais do ligante e os orbitais $4f$.^[102,109] O acoplamento dinâmico é empregado para explicar as intensidades anormais das transições ditas *hipersensíveis*, sendo estas transições muito susceptíveis ao ambiente em que o íon lantanídeo está inserido.^[108,110]

1.3.3 Complexos e o efeito antena

As transições $4f - 4f$ são caracterizadas por valores de coeficientes de absorvidade molar muito baixos (geralmente, $\varepsilon < 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Tal característica está relacionada

ao fato de essas transições serem fundamentalmente proibidas via mecanismo de dipolo-elétrico. Como resultado, a excitação direta dos íons Ln^{3+} é bastante difícil^[109,111–113].

A deficiência na absorção pode ser contornada promovendo a coordenação de ligantes orgânicos (contendo grupos cromóforos) aos íons Ln^{3+} . Em geral, estes compostos apresentam sistemas π -conjugados, aromáticos ou hetero-aromáticos, altas eficiências no processo de cruzamento intersistema e altas eficiências no processo de transferência de energia para o íon lantanídeo. Como exemplos de ligantes com altas eficiências nestes processos tem-se os carboxilatos, compostos N-doadores e β -dicetonatos entre outros. Ressalta-se, entretanto, que a eficiência de um ligante orgânico como sensibilizador da luminescência dos íons Ln^{3+} está diretamente ligada à posição dos seus estado tripleto e dos níveis excitados do íon Ln^{3+} .^[113,114] O processo de transferência de energia ligante- Ln^{3+} , observado inicialmente por Weissman^[115], é denominado de *efeito antena*.

O efeito é caracterizado pela transferência intramolecular de energia do ligante para o centro metálico, sendo, geralmente, descrito pelos seguintes processos possíveis:

- i) o estado eletrônico excitado $|S_1\rangle$ do ligante transfere energia, de forma não radiativa, para o estado excitado de alta energia $|4\rangle$ centrado no íon Ln^{3+} , decaindo não radiativamente e povoando o estado emissor $|2\rangle$, que, por sua vez, decai radiativamente para o estado fundamental;
- ii) o estado eletrônico excitado $|S_1\rangle$ do ligante transfere energia, de forma não radiativa, ao estado $|4\rangle$, o qual retrotransfere energia ao estado $|T_1\rangle$ de baixa energia do ligante, que, logo, transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ do íon Ln^{3+} , a partir desses estados, o decaimento radiativo para o estado fundamental é rápido;
- iii) o estado eletrônico excitado $|S_1\rangle$ do ligante decai, de forma não radiativa, para um estado de menor energia $|T_1\rangle$, que, assim, transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ do íon Ln^{3+} , e, então estes estados decaem para o estado fundamental com emissão de radiação;

A Figura 1.9 representa esquematicamente estes processos de transferência de energia dos estados eletrônicos excitados do ligante para os estados eletrônicos excitados do centro metálico. Entre os mecanismos apresentados, o (c) é o mais efetivo na sensibilização da luminescência.^[116]

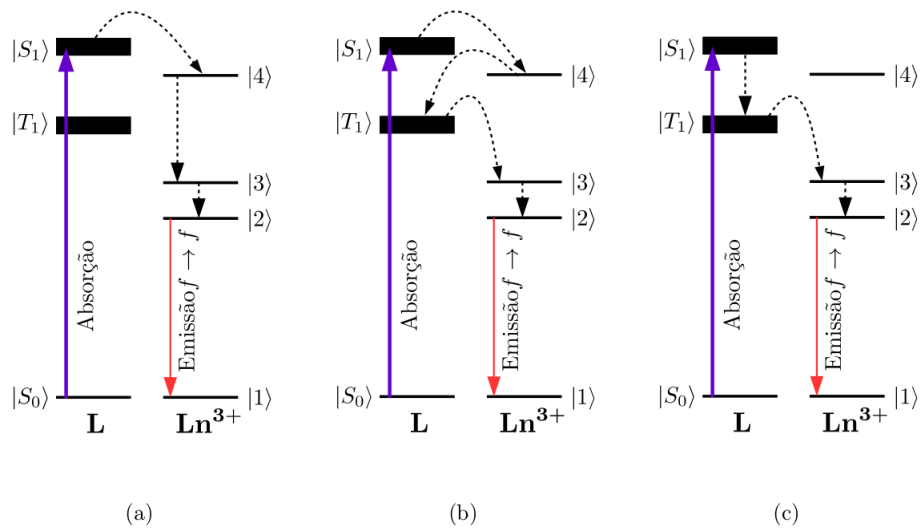


Figura 1.9 – Representações esquemáticas para os mecanismos envolvidos na sensibilização da luminescência do íons Ln^{3+} pelo efeito antena.^[117]

As equações para os processos de transferência de energia do ligante para centro metálico, podem ser derivadas a partir da regra de ouro de Fermi. Assumindo a transferência de energia entre os estados inicial e final, $|i\rangle = |\psi\phi'\rangle$ e $|f\rangle = |\psi'\phi\rangle$, respectivamente, assim como a aproximação de Born-Openheimer, essas equações são dadas por:^[109,116,118]

$$W_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H | i \rangle|^2 F = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi'\phi | H | \psi\phi' \rangle|^2 F, \quad (1.20)$$

onde ψ e ψ' representam os estados inicial e final do íon Ln^{3+} e ϕ' e ϕ representam os estados inicial e final do ligante, respectivamente. F é um fator correspondente à sobreposição espectral dos estados doadores e receptores^[109,119,120]. O operador Hamiltoniano da Equação 1.20 pode ser escrito como uma soma entre as interações Coulômbicas direta e de troca, $H = H_d + H_t$.^[120] A partir das taxas de transferência de energia, as regras de seleção para os processos de transferência intramolecular de energia podem ser obtidas, como mostradas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Regras de seleção para os processos de transferência de energia intramolecular em compostos de íons lantanídeos.

Hamiltoniano	Regra
H_d	$J + J' \geq \lambda \geq J - J' $, exceto $J = J' = 0$
H_t	$ J - J' = 0, \pm 1$, exceto $J = J' = 0$

1.4 Materiais híbridos magnéticos

A obtenção de materiais híbridos baseados em partículas magnéticas usualmente envolve procedimentos para a modificação da superfície dessas partículas. Dessa forma, ao mesmo tempo que funcionalidades são introduzidas, as propriedades do material podem ser aprimoradas. A partir dos grupos Fe–OH presentes na superfície, novos grupos funcionais podem ser introduzidos sobre óxidos de ferro. No entanto, com o intuito de aumentar a eficiência da etapa de funcionalização, pode ser realizado um revestimento prévio com outros óxidos, como a sílica (SiO₂), por exemplo. Uma vez que a concentração de grupos OH para a magnetita varia entre 1,0–1,5 10⁻³ mol m⁻² e para SiO₂, entre 6,0–8,0 10⁻³ mol m⁻²^[19,121,122], um revestimento desta natureza pode assegurar um melhor desempenho desse material, principalmente com relação ao maior número de grupos funcionais passíveis de serem introduzidos.^[123]

1.4.1 Classificação e interações

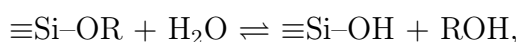
Os materiais híbridos podem apresentar diferentes interações entre seus constituintes. Em função disso, Kickelbick^[124] os separa em duas classes: **classe I**, aqueles que apresentam interações fracas, tais como van der Waals, ligações de hidrogênio ou interações eletrostáticas fracas; e **classe II**, aqueles que apresentam interações fortes entre seus constituintes, como ligações covalentes e iônicas. Kickelbick também apresenta a definição de materiais híbridos como sendo materiais que combinam dois compostos em escala molecular.

Em situações práticas comuns, como a deste trabalho, temos uma matriz inorgânica (Fe₃O₄|SiO₂) reagindo com alcoxissilanos que, em virtude da presença de grupos alcóxido, ligam-se covalentemente à matriz magnética, atuando como funcionalizadores, dando origem, assim, a um material híbrido orgânico-inorgânico enquadrado na classe II. Não raro, essas funcionalizações têm por objetivo aumentar o poder de incorporação ou a força de interação com outros átomos ou moléculas, como, por exemplo, íons metálicos, os quais passam a interagir fortemente com a rede funcionalizada.

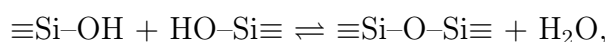
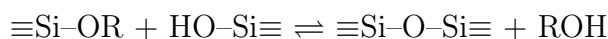
1.4.2 Processo sol-gel e o material híbrido

O revestimento de partículas magnéticas com sílica, bem como a sua posterior funcionalização, podem ser adequadamente realizados por meio da hidrólise e condensação de alcóxidos de silício, em um processo conhecido como reação sol-gel. Os mecanismos envolvidos nestas reações, catalisadas por uma base ou ácido, são muito semelhantes àqueles descritos nas Figuras 1.6 e 1.7 para a síntese de óxidos de ferro. Em resumo, a reação de hidrólise dos alcóxidos produz o monômero contendo a função silanol (Si-OH), enquanto a reação de condensação dos grupos silanóis produz a ligação de siloxano (Si-O-Si) e os subprodutos água e álcool, como nas seguintes reações:

Hidrólise



Condensação



onde o símbolo " \equiv " representa outros três grupos ligados ao átomo de silício.

As etapas do processo sol-gel podem ser realizadas em condições brandas de reação, preservando a integridade das partículas magnéticas e funcionalidades. Ainda, a SiO_2 forma uma camada protetora capaz de proporcionar maior estabilidade térmica para a magnetita.^[125] Além de aumentar o número de grupos OH na superfície do material, a introdução de grupos orgânicos que acrescentam funcionalidades específicas capazes de complexar íons metálicos, como os Ln^{3+} , pode ser facilmente realizada através da formação de ligações $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ adicionais.

1.5 Estado da arte

Materiais bifuncionais, apresentando propriedades magnéticas e luminescentes, destacam-se por combinar propriedades óticas e magnéticas, possibilitando sua fácil manipulação, a funcionalidades químicas, capazes de atuar em diferentes tarefas. Dessa forma, tais sistemas podem ser empregados em ensaios *in vivo*^[126,127], em bioimagem e armazenamento de energia magnética^[128], em catalisadores reutilizáveis, passíveis de serem

recuperados via manipulação magnética^[129] e em pré-concentração de íons metálicos^[130] e moléculas orgânicas^[131] para posterior quantificação dessas espécies de interesse.

Atualmente, esforços têm sido destinados à modificação de partículas magnéticas com foco na adsorção de metais de transição e íons lantanídeos trivalentes. Desta forma, é importante planejar como estes íons estarão ancorados no material, evitando problemas como a lixiviação desses centros metálicos.^[132-134] Assim, superfícies funcionalizadas com grupos carboxílicos são capazes de proporcionar materiais adequados à adsorção e separação de íons metálicos em soluções aquosas. Tais grupos podem ser introduzidos no sistema a partir da utilização do ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) ou do ácido dietilenotriamino penta-acético (DTPA) .

Nesse sentido, Koehler e colaboradores^[135] propuseram um material magnético para a remoção de cobre, cádmio e chumbo de águas contaminadas. Para tanto, partículas de magnetita foram funcionalizadas pela simples adsorção física de polietileno imina, a fim de produzir uma superfície contendo grupos NH_2 , a qual reagiu, em uma etapa posterior, com o dianidrido de DTPA. É importante notar que o polímero empregado para proporcionar o ancoramento da molécula responsável por complexar o metal não está quimicamente ligado à superfície da magnetita, interferindo na eficiência do material com relação à sucessivas reutilizações. A baixa robustez desta camada funcional reflete a perda de 65 % da capacidade quelante do material após a segunda reutilização. Além disso, a magnetização de saturação observada, expressivamente alta (140 emu g^{-1}), pode ser um indício de um baixo grau de funcionalização do material final.

O desenvolvimento de partículas magnéticas funcionalizadas com EDTA para remoção de cádmio e chumbo no tratamento de águas contaminadas foi proposto por Huang e Keller^[136]. Para a síntese do material, grupos NH_2 foram adicionados pela reação direta de aminopropil trietoxissilano (1N) sobre a superfície da maghemita (Fe_2O_3). Em uma etapa subsequente, estes grupos reagiram com EDTA, produzindo o material final. Os autores afirmam terem alcançado uma capacidade de adsorção de Cd^{2+} igual a 7,9% e de Pb^{2+} , igual 10,0%. No entanto, o alcoxissilano reage diretamente sobre a superfície da maghemita, sem qualquer etapa de revestimento com SiO_2 , por exemplo. Ainda, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão não revelam qualquer camada sobre a superfície do material que é apresentado, o que deveria produzir alguma diferença de contrastes nas fronteiras das partículas. Desse modo, pode-se suscitar um revestimento

incompleto do material, não sendo explorada a capacidade máxima que o sistema poderia fornecer.

A fim de proporcionar uma superfície contendo grupos NH_2 , Zhao e colaboradores^[133] revestiram partículas de magnetita com quitosana. Para tanto, os autores utilizaram dianidridos de EDTA ou DTPA como agentes de ligação cruzada para reticular as cadeias do polissacarídeo ao reagir com os grupos amino presentes. Como resultado, foi obtido um material onde as partículas se encontram aprisionadas na matriz do biopolímero. A superfície resultante, contendo grupos carboxílicos, foi comparada à superfície produzida pela utilização de glutaraldeído como agente de ligação cruzada, sem tais grupos. Ao aplicar esses materiais, constatou-se que aquele com a superfície carboxilada apresentou o melhor resultado para cobalto, chumbo e níquel, tendo desempenho semelhante apenas para cádmio.

Em um trabalho semelhante, Ren e colaboradores^[137] utilizaram glutaraldeído para reticular a quitosana e aprisionar as partículas magnéticas (revestidas previamente com sílica) em sua matriz, para, só então, funcionalizar a superfície desse material com EDTA. Assim, os autores reagiram Na_2EDTA diretamente com os grupos NH_2 da quitosana, comparando o material resultante com outro apenas contendo a quitosana/magnetita, ou seja, apenas grupos NH_2 em sua superfície. O teor de metal complexado foi de 6,3 % para cádmio, 4,4 % para cobre e 12,3 % para Pb. Cabe ressaltar, ainda, que o revestimento de SiO_2 pôde proteger a magnetita das condições ácidas do meio em que ocorreu a complexação dos metais

Liu e colaboradores^[138] propuseram uma rota direta, onde partículas de magnetita foram sintetizadas e funcionalizadas em um único procedimento, promovendo uma reação em autoclave (198 °C) entre $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ureia e EDTA. Os autores confirmaram a funcionalização das partículas através do seu espectro de infravermelho. Ainda, a análise térmica evidencia uma perda mássica de cerca de 10 %, da mesma ordem de grandeza, encontrada nesta tese, para a perda na magnetita revestida apenas com SiO_2 . Além disso, não foi observada alteração alguma na magnetização de saturação para a amostra funcionalizada, quando seria esperado uma redução, uma vez que a magnetização é expressa por unidade de massa e, um material com maior grau de funcionalização, deveria apresentar alguma diminuição da quantidade da fase magnética por grama de amostra. Para este sistema, os autores apontaram uma capacidade máxima de complexação de íons Cu^{2+} de

4,6 %.

Além destes, outros trabalhos envolvendo a complexação de metais podem ser encontrados como, por exemplo, para a adsorção e separação de terras raras^[139] e adsorção seletiva do íon Gd^{3+} .^[140] No entanto, a profusão de trabalhos onde o objetivo principal é a separação/ adsorção de íons metálicos não é observada para aqueles onde o objetivo é o desenvolvimento de materiais magnético luminescentes baseados em lantanídeos.

Neste contexto, Liu e colaboradores^[141] prepararam nanoesferas luminescentes por meio da incorporação de um complexo Eu^{3+} - β -dicetonato em uma matriz de sílica através do processo sol-gel. Essas partículas foram, então, funcionalizadas com aminopropil trietoxissilano, rendendo uma superfície amino-funcionalizada. Após, à suspensão dessas partículas foi adicionada a magnetita, sendo realizada mais uma etapa com tetraetoxissilano, para imobilizar o material luminescente sobre a fase magnética. O material final apresentou uma ótima magnetização de saturação (67 emu g^{-1}), coercividade próxima a zero e emissão na região do vermelho, como era esperado para o complexo de európio empregado.

Utilizando um líquido iônico derivado da reação entre 1-metilimidazol e 3-cloropropil trimetoxissilano, Shao e colaboradores^[142] funcionalizaram partículas de magnetita revestidas com sílica mesoporosa. O material resultante foi utilizado para coordenar moléculas de complexos tetrakis(β -dicetonatos) de európio, produzindo partículas superparamagnéticas com boas propriedades luminescentes.

Em uma abordagem distinta, Khan e colaboradores^[17] prepararam complexos β -dicetonatos de Eu^{3+} e Tb^{3+} diretamente sobre uma superfície de magnetita funcionalizada com calixarenos, produzindo nanomarcadores magnéticos capazes de emitir na região do verde e vermelho. Os materiais bifuncionais magnético-luminescentes obtidos, apresentaram comportamento superparamagnético e considerável intensidade de luminescência.

O desenvolvimento de materiais híbridos luminescentes baseados em complexos de Ln^{3+} tem como principal objetivo alcançar excelentes propriedades luminescentes.^[143] Para tanto, como pôde ser observado nos últimos trabalhos descritos, ligantes *antena* eficientes, como carboxilatos, heteroaromáticos e β -dicetonatos, devem ser empregados para assegurar uma absorção de energia expressiva e, por conseguinte, uma eficiente transferência de energia para o centro metálico. Não obstante, esses ligantes são capazes de blindar os íons emissores da interação com grupos osciladores de alta energia (principalmente

OH e NH). Além disso, o teor de centro emissores dessa natureza, ou seja, que apresentam altas intensidades de luminescência, desempenha um papel chave na obtenção desses materiais híbridos luminescentes.

Assim como ótimas antenas para os íons Ln^{3+} , a síntese prévia de alcoxissilanos baseados em EDTA, antes da etapa de funcionalização da superfície, pode contribuir para o desenvolvimento de materiais que, por apresentarem altas concentrações de grupos coordenantes, forneçam ótimas características luminescentes. Esses aspectos foram explorados na estratégia apresentada nesta Tese para obter novos materiais híbridos bifuncionais magnético luminescentes.

CAPÍTULO

— 2 —

OBJETIVOS

2.1 Objetivo principal

Sintetizar materiais magnéticos luminescentes contendo alto teor de íons lantanídeos.

2.2 Objetivos específicos

- Obter uma fase baseada em óxido de ferro magneticamente responsiva e capaz de se manter íntegra após etapas de revestimento e funcionalização.
- Sintetizar um alcoxissilano quelante antes de ligá-lo covalentemente ao material magnético.
- Funcionalizar o material magnético revestido com sílica utilizando o alcoxissilano quelante.
- Complexar os íons Ln^{3+} ao material magnético funcionalizado.
- Coordenar ligantes orgânicos β -dicetonatos aos íons Ln^{3+} da superfície do material.
- Investigar as propriedades magnéticas dos novos materiais bifuncionais através da determinação dos valores de coercividade, de magnetização remanente e de magnetização de saturação.
- Relacionar características do material bifuncional com os teores de Ln^{3+} encontrados.
- Correlacionar a natureza do alcoxissilano empregado com as propriedades morfológicas e texturais das partículas obtidas, assim como o efeito da matriz sobre as propriedades luminescentes do material bifuncional sintetizado.
- Investigar as propriedades luminescentes através das taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}) do estado emissor, parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4) e eficiência quântica de emissão (η).

CAPÍTULO

3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes utilizados

Os reagentes a seguir foram obtidos da Sigma-Aldrich:

- Cloreto de ferro(III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ACS, 97 %),
- Cloreto de ferro(II) tetra hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, p.a., ≥ 99 %),
- Hidróxido de sódio (NaOH, ACS, $\geq 97,0$ %),
- Nitrato de prata (AgNO_3 , ACS, $\geq 99,0$ %),
- Ácido clorídrico (HCl, ACS, 97 %),
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30 % m m⁻¹),
- Ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA, ACS, 99,4 %),
- Anidrido acético (Ac_2O , ACS, $\geq 98,0$ %),
- Polivilpirrolidona (PVP, massa molecular médio 40.000),
- Tetraetoxissilano (TEOS, 98 %),
- Piridina (ACS, $\geq 99,0\%$),
- Solução de hidróxido de amônio (NH_4OH , ACS, 28,0-30,0 % em NH_3),
- 3-(Trimetoxissilil)propilamina (1N, 97 %)
- N-[3(trimetoxissilil)propil]etilenodiamina (2N, 97 %),
- N¹-(3-trimetoxissililpropil)dietilenotriamina (3N, grau técnico),
- 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, 99 %),
- Benzoilacetona (bzac, 99 %),
- Acetilacetona (acac, ≥ 99 %),
- Dibenzoilmetano (dbm, 98 %),
- Óxido de európio(III) (Eu_2O_3 , 99,9 %),

- Óxido de gadolínio(III) (Gd_2O_3 , 99,9 %).
- Óxido de térbio(III,IV) (Tb_4O_7 , 99,9 %),
- Óxido de samário(III) (Sm_2O_3 , 99,9 %).

Etanol (200 Proof) foi adquirido da Tedia. Nitrogênio 5.0 foi adquirido da White Martins Praxair. Todos os reagentes foram utilizados sem etapas de purificação adicionais. A piridina foi armazenada sob peneira molecular (3 Å). A água empregada foi deionizada a 18 M Ω (Milli-Q, Millipore).

3.2 Preparação das amostras

A síntese do dianidrido de EDTA (EDTA-DA), a obtenção dos sais de lantanídeo bem como as diferentes etapas da preparação do material magnético luminescente são descritas na sequência a seguir.

3.2.1 Síntese do dianidrido de EDTA

O EDTA-DA foi sintetizado de acordo com o método descrito nas referências ^[144] e ^[145]. 48 mL de anidrido acético foram adicionados a uma suspensão de EDTA (36,0 g, 0,12 mol) em piridina (62 mL) sob atmosfera inerte (N_2). Posteriormente, o sistema permaneceu sob agitação durante 24 horas a 65 °C. Transcorrido esse período, a mistura foi resfriada e filtrada sob atmosfera inerte. O sólido amarelo claro obtido foi lavado com anidrido acético (5 x 60 mL) e, em seguida, com éter dietílico (5 x 60 mL), sendo seco a pressão reduzida. Após estas etapas, a massa de 27,9 g (0,11 mol) foi obtida, correspondendo ao valor de 91 % de rendimento; intervalo de fusão: 192-194 °C; estiramentos para o grupo carbonila do dianidrido (FT-IR): $\nu_{as}(\text{C}=\text{O}) = 1810 \text{ cm}^{-1}$, s; $\nu_s(\text{C}=\text{O}) = 1740 \text{ cm}^{-1}$.

3.2.2 Síntese dos cloretos de lantanídeos ($\text{LnCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

Eu_2O_3 , Gd_2O_3 ou Sm_2O_3 (5 g de cada) foram suspensos em água (100 mL). À essa suspensão foi adicionado gota-a-gota HCl concentrado, sob agitação constante, até o consumo quase total do óxido. Em seguida, a solução foi filtrada (membrana Millipore, 0,22

μm) e o seu pH foi reduzido a aproximadamente 1 através da adição de mais uma certa quantidade de HCl, sendo, então, acondicionada em uma cápsula de porcelana e levada à evaporação para a retirada do excesso de água. O aquecimento foi realizado até atingir $135\text{ }^\circ\text{C}$, em que o produto apresentou uma alta viscosidade e nenhuma liberação de vapor significativa. A fim de se obter um pó, a solução viscosa foi agitada continuamente durante o resfriamento.

O cloreto de térbio foi preparado a partir de 5 g de Tb_4O_7 por um procedimento semelhante àquele empregado para a obtenção dos cloretos de Eu, Gd e Sm. Sendo a única particularidade deste procedimento, a adição de algumas gotas de H_2O_2 à suspensão do óxido de térbio antes da adição de HCl. Tal procedimento é necessário para reduzir íons Tb^{4+} , presentes no óxido, a Tb^{3+} .

3.2.3 Síntese das partículas magnéticas (Fe_3O_4)

As nanopartículas de Fe_3O_4 foram sintetizadas pelo método de coprecipitação química.^[146,147] Inicialmente, $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11,34 g, $4,20 \times 10^{-2}$ mol) e $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (4,17 g, $2,10 \times 10^{-2}$ mol) foram solubilizados em 280 mL de água desgaseificada. A solução foi, então, aquecida a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, se iniciou a adição de NaOH $2,5\text{ mol L}^{-1}$ gota-a-gota até atingir pH igual a 11, formando um sólido em suspensão de cor escura. O sistema foi mantido a essa temperatura durante 2 horas sobre atmosfera de nitrogênio e agitação mecânica. O sólido foi separado da mistura com o auxílio de um magneto ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, N50, $50,8 \times 50,8 \times 25,4$ mm) e lavado com água destilada até não ser mais possível detectar qualitativamente os íons Cl^- por meio de teste com AgNO_3 . Após essa etapa, o produto (aproximadamente 4,3 g) foi lavado com uma última alíquota de etanol (50 mL) e, então, foi suspenso no mesmo solvente (200 mL).

3.2.4 Revestimento das partículas de Fe_3O_4 com sílica (SiO_2)

À suspensão de Fe_3O_4 em 200 mL de etanol, foram adicionados 5,0 g de PVP, previamente dissolvidos em água destilada (33,3 mL, 1,85 mol), para auxiliar na estabilização das partículas magnéticas. Posteriormente, o sistema foi aquecido a uma temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$, e, em seguida, 2,67 mL ($1,20 \times 10^{-2}$ mol) de TEOS foram adicionados. Logo

após, NH_4OH (3,67 mL de solução aquosa) foi adicionado para catalisar a reação sol-gel, promovendo as reações de hidrólise e condensação do silano. O sistema permaneceu por 8 horas sob agitação mecânica e atmosfera de nitrogênio. Após esse período, o produto foi magneticamente decantado, lavado duas vezes com 100 mL de água deionizada e, então, seis vezes com alíquotas de 50 mL de etanol, sendo seco sob pressão reduzida à temperatura ambiente.

3.2.5 Funcionalização com EDTA das partículas de Fe_3O_4 revestidas com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$)

A reação entre EDTA-DA e os aminoalquil alcoxissilanos foi realizada como descrito por Patel^[148] com alguma modificação. Sob atmosfera inerte, 5,06 g ($1,97 \times 10^{-2}$ mol) de EDTA-DA foram dissolvidos em 60 mL de piridina anidra. À esta suspensão, foi adicionado $3,94 \times 10^{-2}$ mol do aminoalquil alcoxissilano 1N, 2N ou 3N, sendo que para a razão 1N:DA = 1:1 foi empregado $1,97 \times 10^{-2}$ mol do respectivo silano. Para garantir a reação completa entre o silano e o DA-EDTA, o sistema foi mecanicamente agitado por 24 horas sob atmosfera de nitrogênio à temperatura ambiente. Transcorrido esse período, foram adicionados 2,0 g de Fe_3O_4 ($8,65 \times 10^{-3}$ mol) seguidos pela adição de solução de hidróxido de amônio concentrado (13,85 mL). O sistema permaneceu em agitação à temperatura ambiente por igual período de 24 horas. Ao final deste período, o produto foi magneticamente decantado e lavado repetidas vezes com etanol e água deionizada, secando sob pressão reduzida e à temperatura ambiente. Os produtos resultantes foram denominados $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(1:1)$ ou $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|x\text{N:DA}(2:1)$, onde $x = 1, 2$ ou 3 . A representação esquemática da Figura 3.1 apresenta as estruturas dos aminoalquil alcoxissilanos sintetizados.

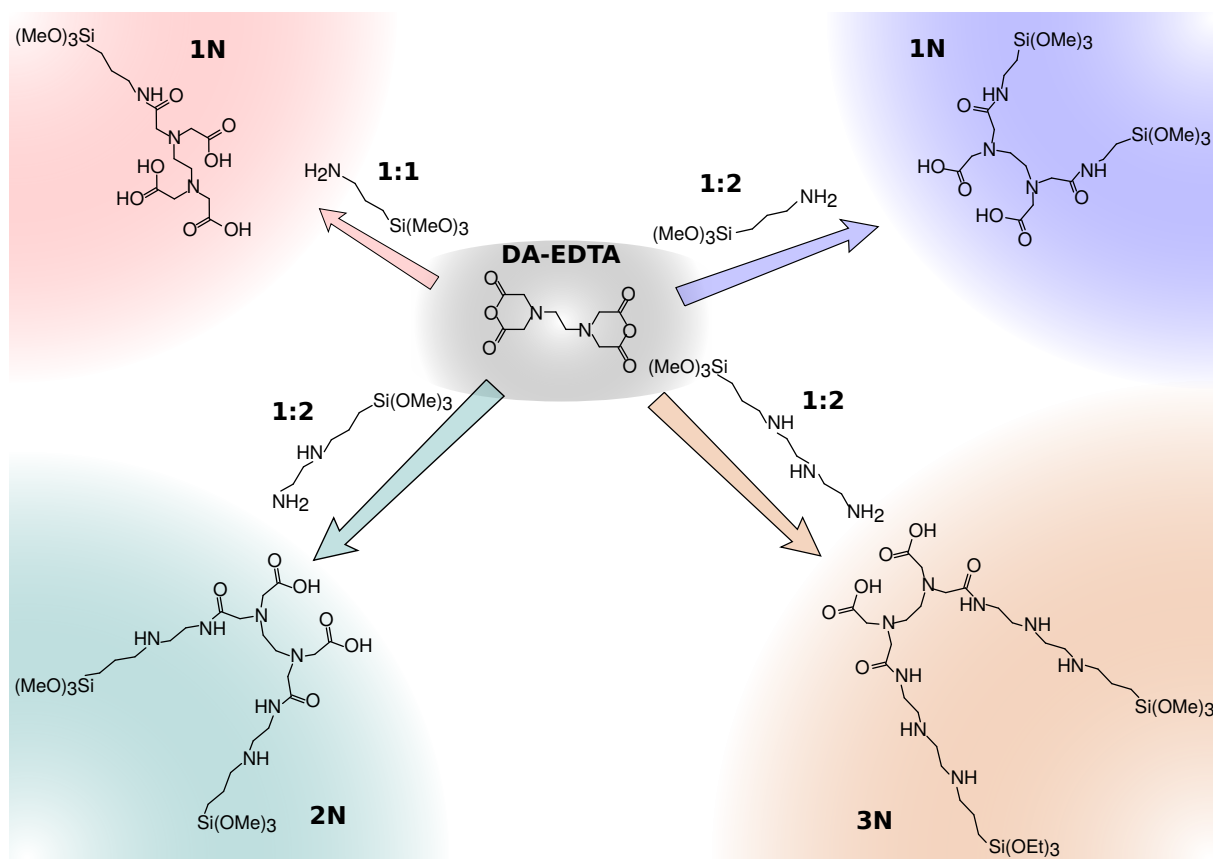


Figura 3.1 – Representação esquemática para os aminoalquil alcoxissilanos 1N, 2N e 3N sintetizados a partir do DA-EDTA, nas razões (1:1) e (2:1).

3.2.6 Introdução dos íons lantanídeos nas partículas de Fe₃O₄|SiO₂ funcionalizadas com EDTA

As partículas magnéticas funcionalizadas com EDTA (1,0 g) foram suspensas em 30 mL de água deionizada. A essa suspensão foi adicionado GdCl₃·6H₂O (1,06 g, 2,87 × 10⁻³ mol), EuCl₃·6H₂O (1,05 g, 2,87 × 10⁻³ mol), TbCl₃·6H₂O (1,07 g, 2,87 × 10⁻³ mol) ou SmCl₃·6H₂O (1,05 g, 2,87 × 10⁻³ mol) previamente dissolvidos em 10 mL de água deionizada. A mistura foi, então, agitada à temperatura ambiente durante 24 horas. Após, o produto foi magneticamente decantado e lavado várias vezes com alíquotas de 40 mL de água deionizada, duas vezes com alíquotas de 50 mL de etanol e seco sob pressão reduzida e à temperatura ambiente. Os produtos resultantes foram denominados Fe₃O₄|SiO₂|xN:DA(2:1)M, onde $x = 1, 2$ ou 3 e $M = \text{Gd, Eu, Tb}$ ou Sm .

Adicionalmente, foram preparadas amostras utilizando 1N:DA igual a 1:1. Para fins de comparação dos efeitos dessa modificação sobre as propriedades luminescentes, fo-

ram preparados materiais utilizando somente os íons Gd^{3+} e Eu^{3+} , denominados de $Fe_3O_4|SiO_2|1N:DA(1:1)Gd$ e $Fe_3O_4|SiO_2|1N:DA(1:1)Eu$.

3.2.7 Coordenação de ligantes β -dicetonas ao lantanídeo adsorvido nos materiais

O material magnético contendo Ln^{3+} (0,5 g) foi suspenso em etanol (20 mL). Em seguida, o ligante ($1,43 \times 10^{-3}$ mol de tta, bzac, acac ou dbm), foi adicionado a essa suspensão permanecendo sob agitação durante 6 horas sob agitação mecânica. O produto foi lavado com alíquotas de 60 mL de etanol até não mais ser observada luminescência da solução de lavagem, decorrente da formação de complexos com íons Ln^{3+} fracamente ligados à superfície do material. Posteriormente, o material foi seco sob pressão reduzida e à temperatura ambiente.

3.3 Caracterização das amostras

A caracterização das amostras foi realizada empregando o conjunto de técnicas descritas abaixo.

3.3.1 Difração de raios X de pó (XRD)

A aquisição dos padrões de difração para as amostras na forma de pó foi realizada em um difratômetro Lab-X XRD-6000 (Shimadzu), utilizando a radiação $Cu-K\alpha$ com comprimento de onda igual a 0,154056 nm, na faixa de 2θ compreendida entre 10 e 70°, com um passo de 0,02° e tempo de integração de 2,0 s. As caracterizações por XRD foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba.

3.3.2 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

As curvas de magnetização à temperatura de 25 °C foram adquiridas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante Versalab (Quantum Design) na faixa de campo compreendida entre -10.000 e 10.000 Oe. As análises de VSM foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco.

Esta técnica de análise mede a magnetização efetiva de uma amostra quando esta experimenta um movimento vibracional em presença de um campo magnético externo. O princípio de funcionamento baseia-se na lei de indução de Faraday, relacionando a variação temporal do fluxo magnético em uma dada superfície com a produção de um sinal elétrico em uma bobina captadora.^[149,150]

A realização das medidas por VSM é iniciada pela exposição da amostra a um campo magnético constante. Se a amostra apresenta algum caráter magnético, este campo irá magnetizar a amostra pelo alinhamento dos momentos magnéticos com o campo aplicado. Quanto maior a intensidade desse campo magnético constante, maior será a magnetização. Os momentos de dipolo magnético na amostra criarão um campo magnético em seu entorno, o qual muda em função do tempo conforme a amostra se movimenta (vibra) e gera um campo elétrico em bobinas sensoras posicionadas ao redor da amostra. A corrente gerada nas bobinas será proporcional à magnetização da amostra.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Aspectos morfológicos e texturais das partículas foram investigados através das micrografias adquiridas por SEM, obtidas em um microscópio Quanta 450 FEG (FEI) operando a 25 kV. Cada amostra (na forma de pó) foi preparada pela deposição em fita dupla face sobre um suporte (porta amostra) de alumínio e posterior metalização com ouro. A caracterização por SEM foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba.

3.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Aspectos nanoestruturais das partículas foram avaliados através das micrografias adquiridas por TEM. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL, modelo JEM-1200 operando em 120 kV. Após as amostras serem suspensas em acetona (15 minutos em banho de ultrassom a temperatura ambiente), com o auxílio de uma micropipeta, uma gota da suspensão foi depositada em uma grade de cobre (de 300 mesh recoberta com filme de carbono amorfo). Após a evaporação do solvente, foi realizada uma deposição de carbono sobre a amostra. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.3.5 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada em um sistema de análise térmica modelo DTG-60H (Shimadzu) a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em um fluxo de nitrogênio de 50 mL min^{-1} . A faixa de temperatura estudada foi de 25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.6 Análise elementar

3.3.6.1 Carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

A análise quantitativa de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada em um microanalisador modelo 2400 (Perkin-Elmer). Seu funcionamento é baseado no método de Pregl-Dumas, em que as amostras são sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro e os gases resultantes dessa combustão são quantificados em um detector de condutividade térmica (TCD). As medidas foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.3.6.2 Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF)

O teor de európio foi determinado quantitativamente por fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda em um espectrômetro modelo XRF-1800 (Shimadzu), medindo-se a magnitude da linha espectral Eu-L α utilizando o LiF(200) como cristal analisador, um tubo de raios X com ânodo de Rh (40 kV, 95 mA) e um detector de cintilação. Para tanto, uma curva analítica para európio foi obtida a partir da confecção de padrões sintéticos preparados pela adição de diferentes quantidades de Eu₂O₃ à matriz Fe₃O₄|SiO₂|1N. Os padrões e as amostras (ambos na forma de pó) foram compactados (60 Kgf cm⁻²) em uma prensa hidráulica (Shimadzu Co) para produzir pastilhas de 10 mm de diâmetro e 0,7 mm de espessura. A curva analítica, bem como o coeficiente de correlação e sua equação, podem ser visualizados no Apêndice B. A caracterização por WDXRF foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba.

3.3.7 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro modelo IRTracer-100 FT-IR (Shimadzu). Os espectros foram obtidos com 32 varreduras e com 4 cm⁻¹ de resolução na faixa entre 400 e 4000 cm⁻¹. As amostras foram preparadas pela diluição em KBr e posterior confecção de pastilhas de 10 mm de diâmetro. O pó de KBr contendo amostra foi compactado em uma prensa hidráulica manual Shimadzu, utilizando pressão igual a 60 Kgf cm⁻² e, logo em seguida, analisado.

3.3.8 Medidas de potencial zeta

Os potenciais Zeta das partículas magnéticas foram obtidos em um equipamento Zetasizer Nano ZSP (Malvern Instruments). As medidas foram realizadas em água (Milli-Q, Millipore) sem adição de tampões e a um pH inicial de 6,3 \pm 0,1 e 25 °C, utilizando um

potencial de 120 V. As medidas foram realizadas no Departamento de Ciências Farmacêuticas da Universidade Federal de Pernambuco.

3.3.9 Espectroscopia de luminescência

Os espectros de luminescência (excitação e emissão) dos materiais foram registrados à temperatura ambiente e do nitrogênio líquido (77 K, para os materiais contendo Gd) em um espectrofluorímetro FLUOROLOG-3 (Horiba Jobin-Yvon), utilizando monocromadores duplos SPEX 1692, lâmpada de xenônio de 450 W como fonte de excitação e detecção em face frontal (distância angular entre incidência do feixe e o detector de 22,5°). As curvas de decaimento de luminescência foram registradas em um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro utilizado, no intervalo de 0,04 a 7,00 ms.

CAPÍTULO

4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Materiais híbridos magnéticos

Os aspectos da funcionalização das partículas magnéticas, discutidos a seguir, procuram evidenciar a integridade da fase de magnetita, avaliando as propriedades magnéticas dos materiais. Ainda, são discutidas as características do material híbrido formado, como aspectos morfológicos, estabilidade térmica entre outras.

4.1.1 Fases do material híbrido

Os perfis de difração para Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$ e materiais funcionalizados são apresentados na Figura 4.1. Os picos de difração e as intensidades relativas característicos do Fe_3O_4 podem ser visualizados (JCPDS No. 19-0629), confirmando a estrutura cúbica de espinélio invertido característica da magnetita.

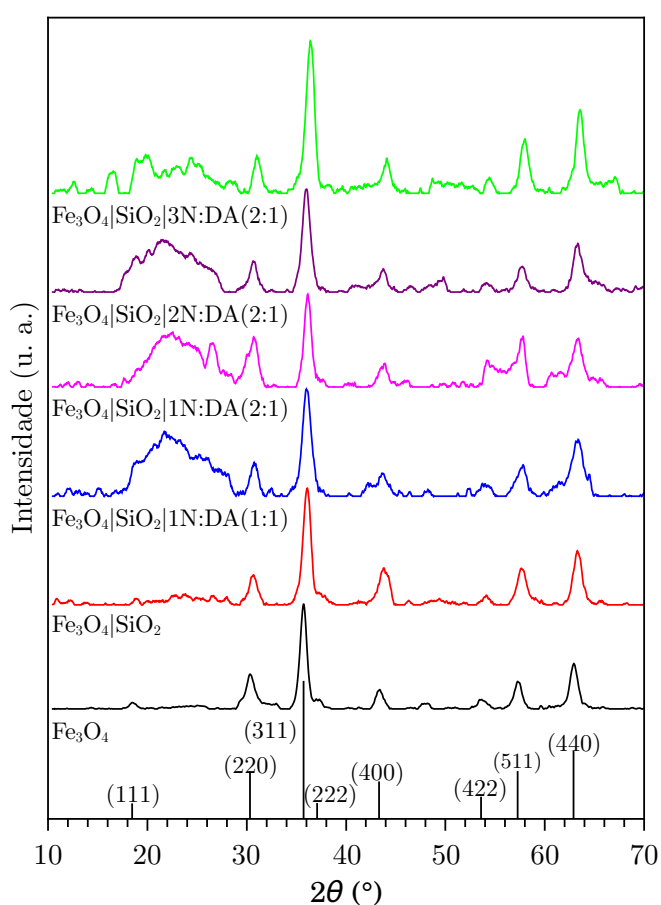


Figura 4.1 – Perfis de difração para Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$ e materiais funcionalizados.

O intervalo de 2θ compreendido entre 20 e 30° evidencia um halo amorfo de baixa intensidade para a amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$ e de mais alta intensidade para os materiais funcionalizados, coerente com o desenvolvimento da rede de siloxano na superfície das partículas magnéticas. Apesar de pequenas alterações poderem ser observadas, como aquelas observadas em 40,6 e 56,0, em todos os difratogramas dos materiais funcionalizados é possível identificar os picos de maior intensidade característicos da fase de magnetita.

4.1.2 Aspectos morfológicos e texturais

A Figura 4.2 apresenta as imagens obtidas por SEM e TEM para a magnetita pura e para a revestida com sílica. Como pode ser observado, as imagens obtidas por SEM não evidenciam mudanças significativas nas características morfológicas da amostra após este revestimento. Assim, Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$ aparentam a mesma estrutura granular formada por partículas submicrométricas. No entanto, a partir das imagens fornecidas por TEM para $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$, é possível verificar contornos de menor contraste, indicando o revestimento das partículas com sílica, a qual possui densidade eletrônica inferior à densidade da magnetita.

As partículas de magnetita, visualizadas nas imagens obtidas por TEM, apresentam tamanhos entre 150 e 250 nm, sendo formadas por agregados de nanopartículas magnéticas de tamanhos, em geral, menores que 20 nm. A obtenção destes agregados de nanopartículas está de acordo com dados da literatura^[147], onde são observados agregados formados por nanopartículas de magnetita, obtidas pelo mesmo método, com tamanhos da ordem de 12 nm.

Após a etapa de funcionalização, em que o EDTA foi covalentemente ligado à matriz, a morfologia foi drasticamente alterada por todos os aminoalquil alcoxissilanos empregados, como pode ser observado na Figura 4.3 e na Figura 4.4. As imagens obtidas por SEM revelam grandes aglomerados de diferentes formatos, apresentando tanto texturas superficiais lisas quanto rugosas. Esta alteração morfológica está associada à quantidade expressiva do agente quelante introduzida na matriz magnética, como será visto na Subseção 4.1.4.

A partir das imagens obtidas por TEM (Figura 4.3), é possível verificar que a amostra sintetizada com a razão entre aminoalquil alcoxissilano e EDTA-DA (xN:DA) igual a 1:1 apresenta uma estrutura diferente das demais (Figura 4.4). Para este material, o reves-

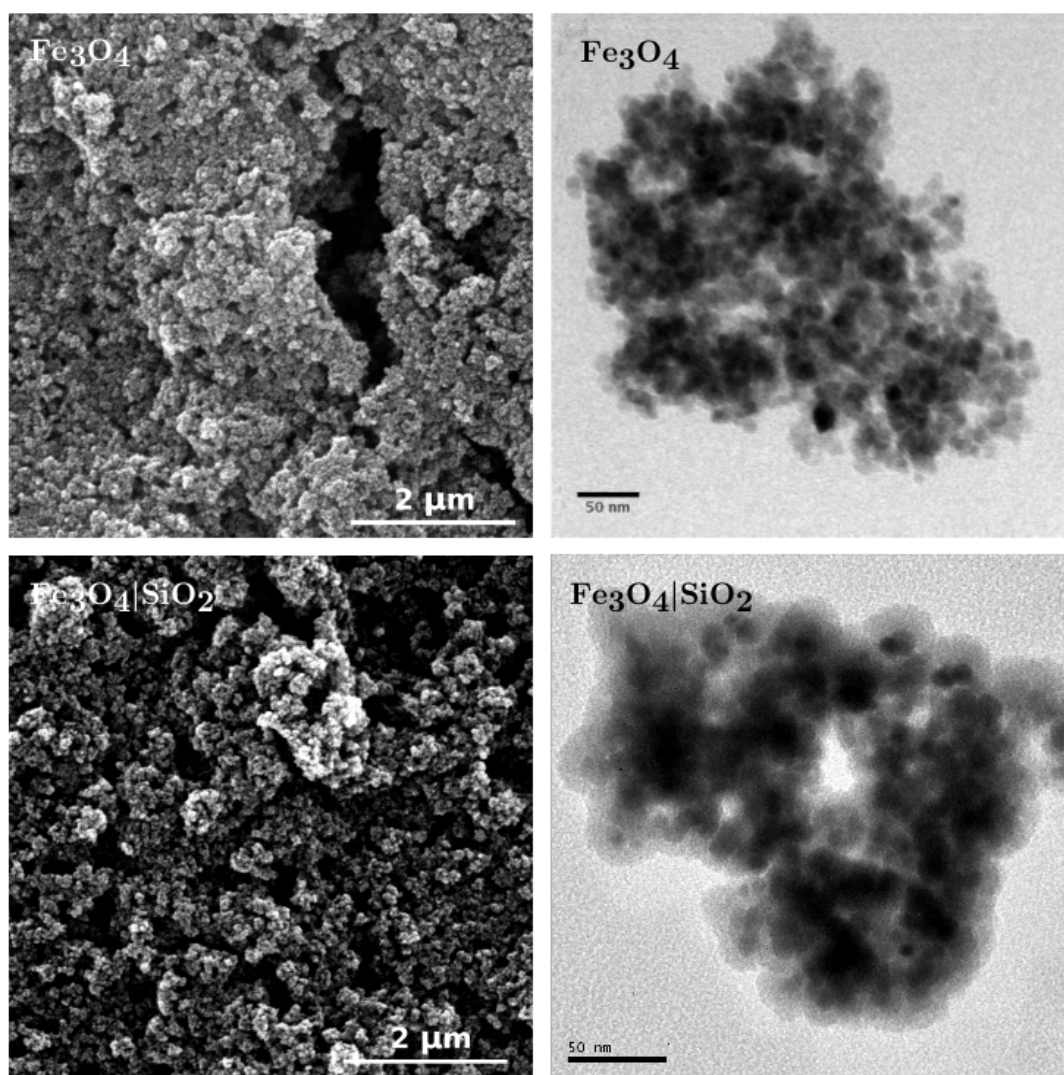


Figura 4.2 – Imagens representativas obtidas por SEM (à esquerda) e TEM (à direita) para os materiais Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$.

timento obtido na etapa de funcionalização tende a seguir os contornos das partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$. Tal característica pode estar associada à natureza do derivado de EDTA produzido nesta razão, o qual é esperado conter somente um grupo aminoalquil alcoxissilano na mesma molécula do quelante.

As imagens obtidas por TEM (Figura 4.4) evidenciam características nanoestruturais semelhantes para as amostras sintetizadas com a razão entre aminoalquil alcoxissilano e EDTA-DA (xN:DA) igual a 2:1. Nesta razão, a etapa de funcionalização produz um material onde as nanopartículas de magnetita se encontram imersas na matriz ao invés da camada funcional acompanhar a formato das partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$, como observado na amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(1:1)$, apresentada na Figura 4.3. Na síntese dos materiais fun-

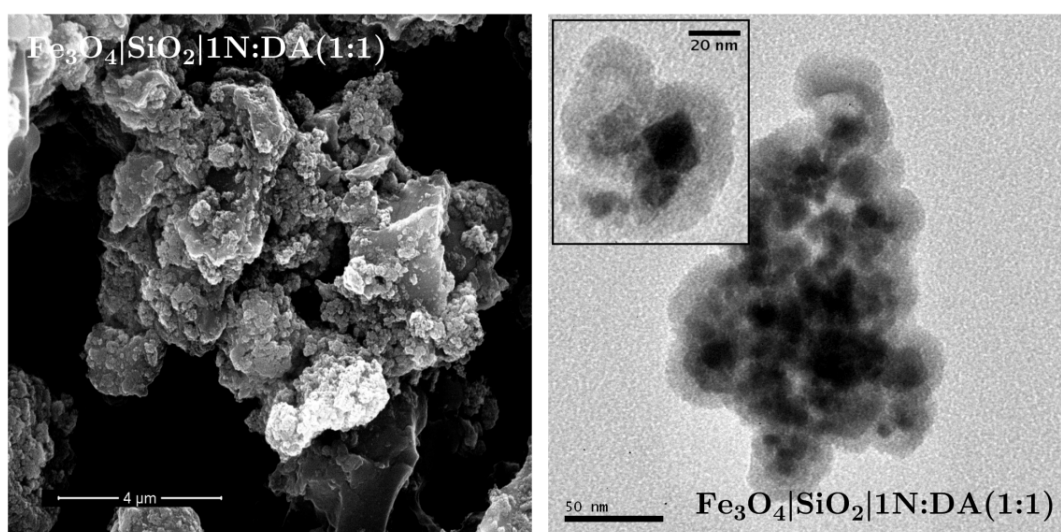


Figura 4.3 – Imagens representativas obtidas por SEM (à esquerda) e TEM (à direita) para os materiais sintetizados utilizando a razão 1N:DA = 1:1.

cionalizados $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(2:1)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|2\text{N:DA}(2:1)$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|3\text{N:DA}(2:1)$, apresentados nos esquemas (b), (c) e (d) da Figura 4.7, respectivamente, é esperada a presença de dois grupos aminoalquil alcoxissilano na mesma molécula do quelante^[148], possibilitando não somente a ligação com a superfície de sílica, mas também uma expansão da rede de siloxano pela condensação de grupos silanóis entre moléculas distintas do quelante. Justificando assim, o revestimento não seguir os contornos das partículas nanométricas de magnetita, produzindo agregados maiores.

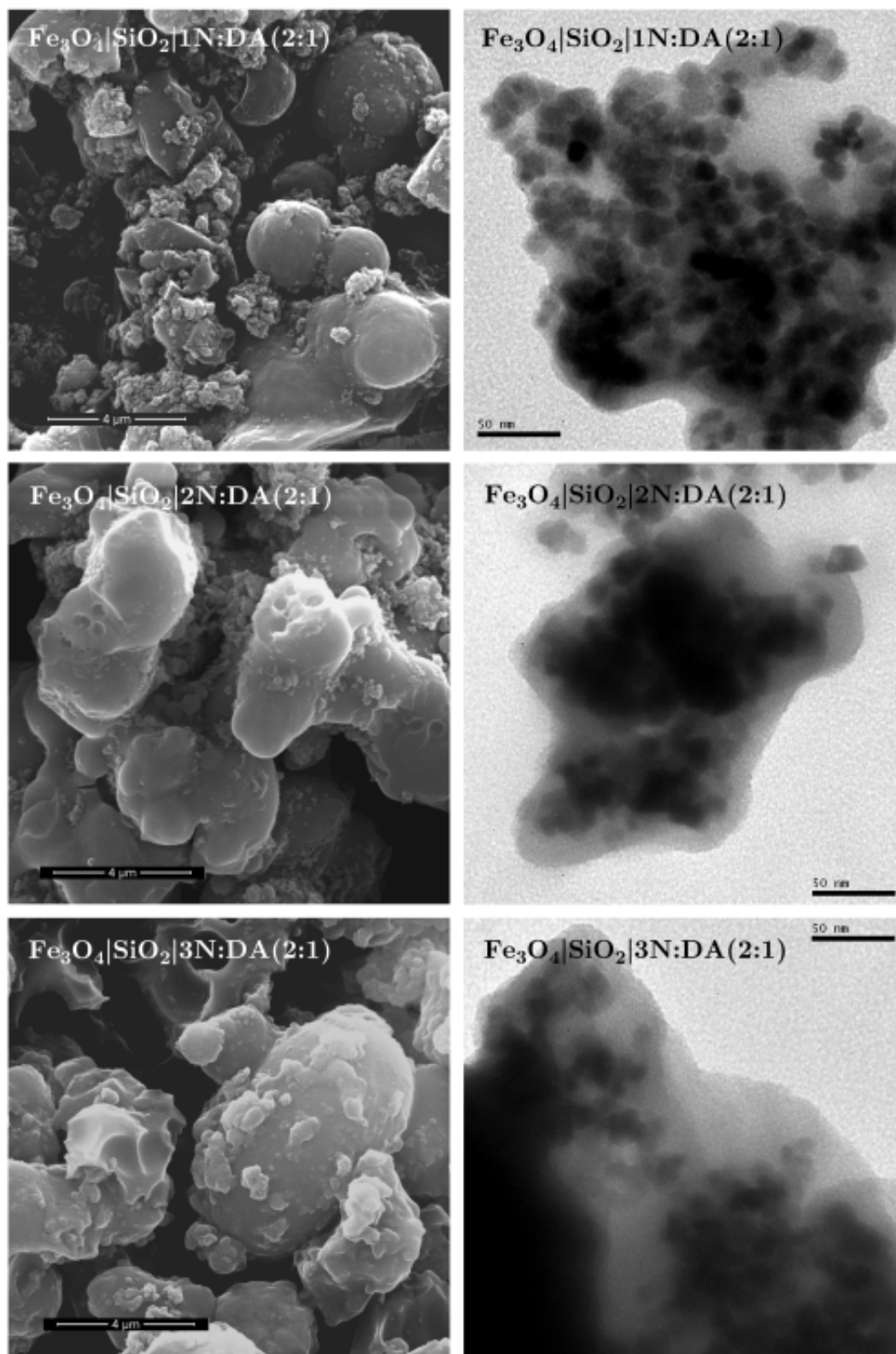


Figura 4.4 – Imagens representativas obtidas por SEM (à esquerda) e TEM (à direita) para os materiais sintetizados com aminoalquil alcóxissilanos contendo um, dois ou três grupos aminos, utilizando a razão $x\text{N:DA} = 2:1$.

4.1.3 Estudos termogravimétricos

A estabilidade térmica de Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$ e materiais funcionalizados foi avaliada por TGA, os respectivos termogramas são apresentados na Figura 4.5. As amostras Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$ apresentam as menores perdas de massa devido à superfície não funcionalizada. Enquanto na amostra Fe_3O_4 é possível observar perdas de massa associadas a moléculas de solvente (água ou etanol) adsorvidas ou aprisionadas na estrutura da matriz, na amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$ também é possível haver perdas associadas a grupos etoxi residuais.

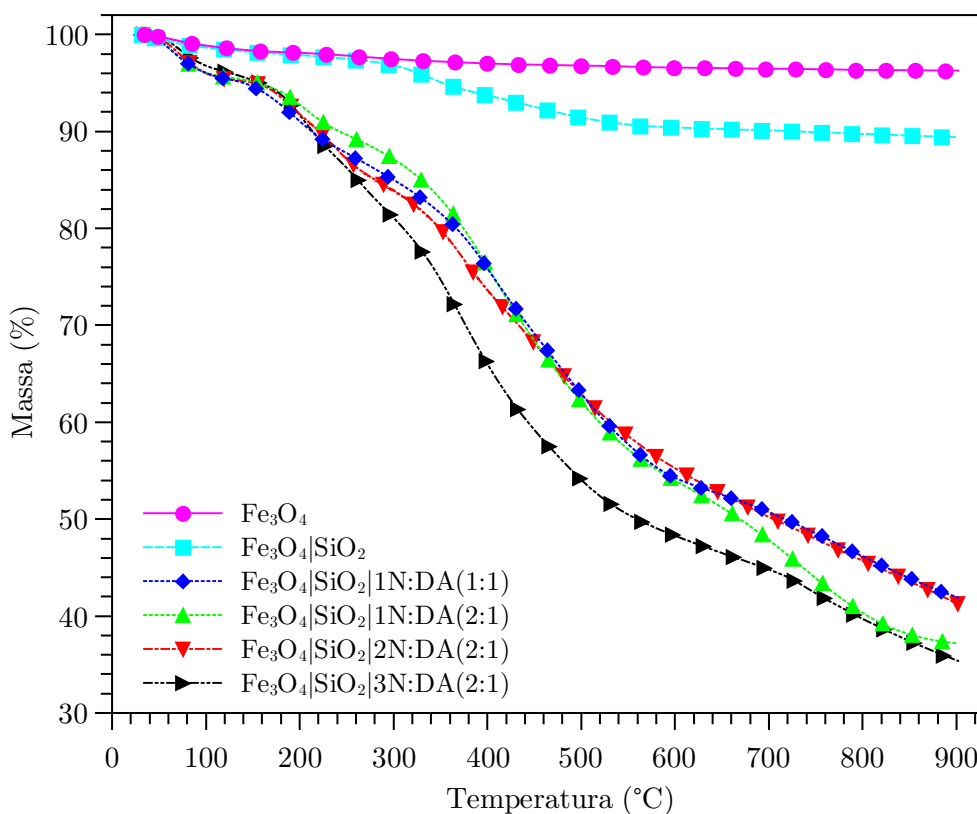


Figura 4.5 – Termogramas para Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$ e materiais funcionalizados.

Os materiais funcionalizados exibem tendências de perda de massa similares. Em geral, os materiais apresentam a primeira perda abaixo de 120 °C, a qual pode ser atribuída a moléculas de solvente (água ou etanol) adsorvidas ou aprisionadas na estrutura da matriz. A perda de massa de aproximadamente 31 % na faixa de temperatura compreendida entre 160 e 550 °C pode ser relacionada à decomposição de grupos orgânicos. A perda de massa total para as amostras funcionalizadas variou entre 57 e 64 %, sugerindo percentagens de

funcionalização da superfície da $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$ similares, independentemente do aminoalquil alcoxissilano empregado.

4.1.4 Características químicas do material híbrido

4.1.4.1 Análise elementar de C, H e N

Os valores para os teores de C, H e N são apresentados na Tabela 4.1. As amostras Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$ apresentaram valores condizentes com as perdas de massa encontradas na caracterização termogravimétrica, decorrentes, principalmente, de moléculas de solvente (água ou etanol) adsorvidas. Comparativamente, na literatura são encontrados valores da ordem de 15 % para carbono em materiais magnéticos contendo superfícies aminocarboxiladas^[135], consideravelmente abaixo daqueles valores apresentados na Tabela 4.1. Os altos teores de carbono obtidos para os materiais sintetizados no presente estudo, indicam um alto grau de funcionalização das respectivas superfícies.

Tabela 4.1 – Teores de C, H e N para a magnetita pura (Fe_3O_4), revestida com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$) e dos materiais funcionalizados.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)
Fe_3O_4	0,38	0,56	0,34
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2$	3,57	0,95	1,03
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(1:1)$	27,24	6,05	9,67
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(2:1)$	27,91	5,81	10,00
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 2\text{N:DA}(2:1)$	31,96	5,96	10,39
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 3\text{N:DA}(2:1)$	36,25	7,13	13,20

4.1.4.2 Espectros de absorção na região infravermelho

Os espectros de FT-IR para Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$ e materiais funcionalizados são apresentados na Figura 4.6. A banda centrada em 596 cm^{-1} , presente no espectro da amostra

Fe_3O_4 , pode ser atribuída ao estiramento Fe–O em ambos os sítios tetraédricos e octaédricos, enquanto que a banda em 435 cm^{-1} é devida somente ao estiramento Fe–O de sítios octaédricos.^[19,151] A banda em torno de 1641 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular HO–H e a banda em torno de 3400 cm^{-1} é devida ao modo vibracional de estiramento de íons hidroxila ou moléculas de água coordenados a íons de ferro.^[152]

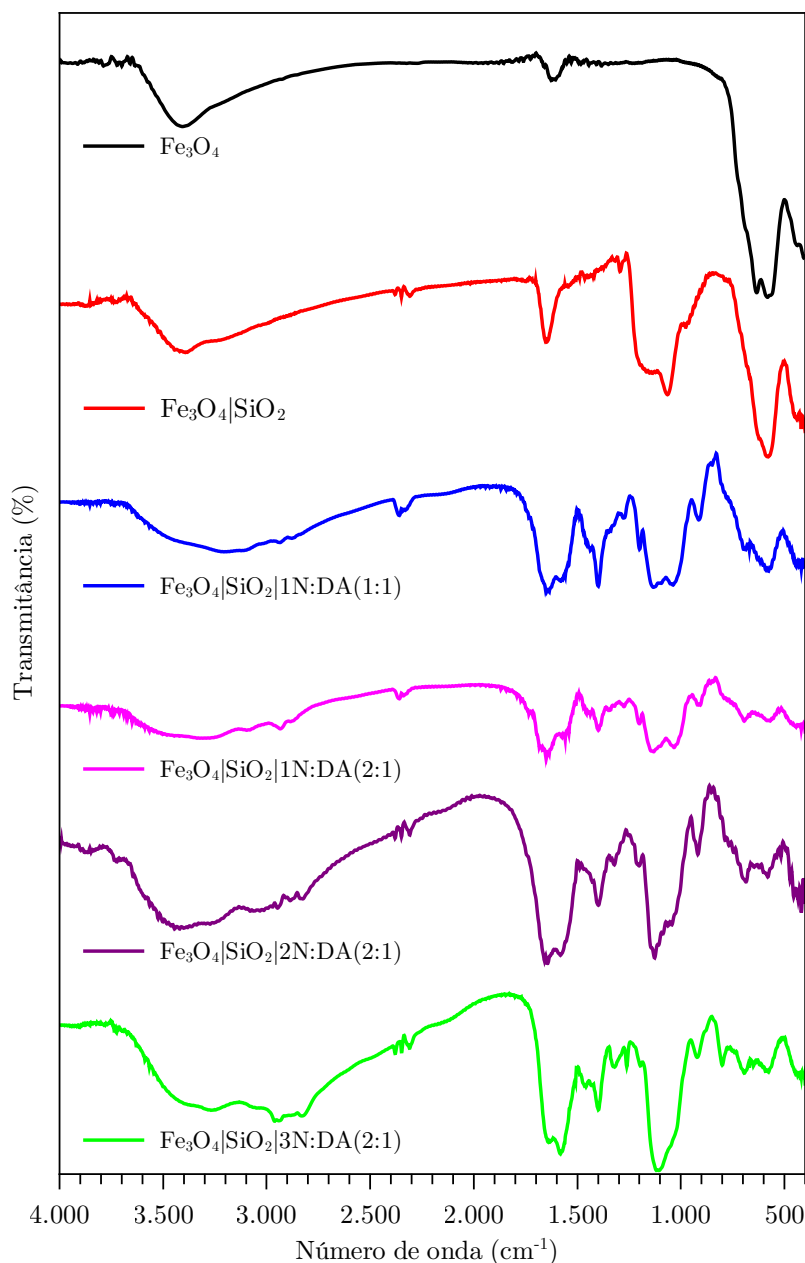


Figura 4.6 – Espectros de FT-IR para Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$ e materiais funcionalizados.

Adicionalmente, o espectro para a amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$ evidencia, além dos modos vibracionais para Fe–O, a banda centrada em 1090 cm^{-1} proveniente do estiramento as-

simétrico da ligação Si–O do grupo $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. Ainda, é possível observar duas bandas centradas em 1397 cm^{-1} e 1643 cm^{-1} (sobreposta à deformação angular HO–H), decorrentes do estiramento simétrico e assimétrico do grupo $-\text{COO}^-$, e bandas entre 2800 e 3000 cm^{-1} (parcialmente encobertas pela banda em 3500 cm^{-1}) atribuídas ao estiramento C–H do grupo $-\text{CH}_2$. A banda relativa ao estiramento N–H, esperada em torno de 3400 cm^{-1} , foi sobreposta pela banda devida ao modo vibracional de estiramento de íons hidroxila ou moléculas de água, presentes na superfície dos materiais. Uma representação esquemática das funcionalidades presentes nos materiais sintetizados é apresentada na Figura 4.7.

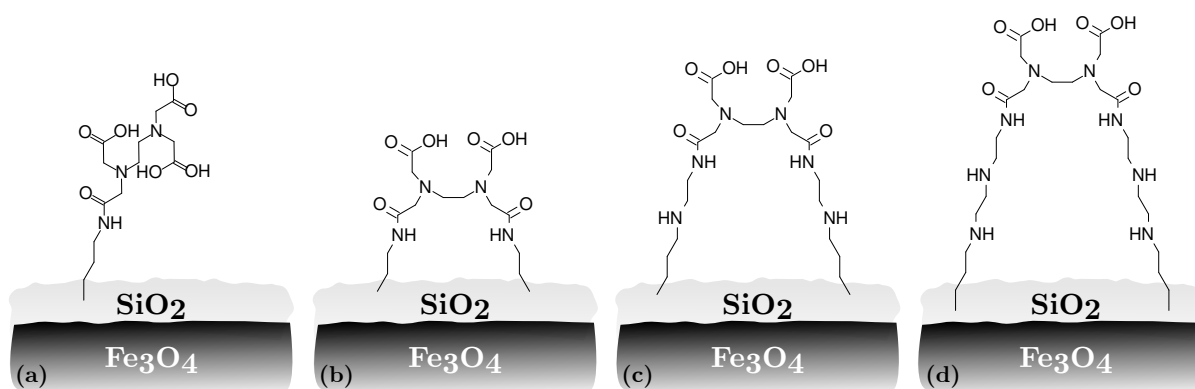


Figura 4.7 – Representações esquemáticas para os materiais: (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(1:1)$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(2:1)$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|2\text{N:DA}(2:1)$ e (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|3\text{N:DA}(2:1)$.

Estes resultados sugerem um revestimento do material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$ a partir dos alcóxissilanos derivados do EDTA, produzindo uma superfície poli(aminocarboxilada), condizente com a natureza destes alcóxissilanos. Uma vez que essa superfície foi desenvolvida, os materiais obtidos podem atuar como excelentes sistemas para a coordenação de centros metálicos, possibilitando, desta maneira, a formação de complexos luminescentes nesta superfície.

4.1.5 Propriedades magnéticas

As medidas dependentes do campo magnético, realizadas para Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$ e materiais funcionalizados, assim como a histerese observada para estas curvas de magnetização, são apresentadas na Figura 4.8.

A partir destas curvas de magnetização foram obtidos os valores de coercividade (H_c), de magnetização remanente (σ_r) e de magnetização de saturação (σ_s) para os ma-

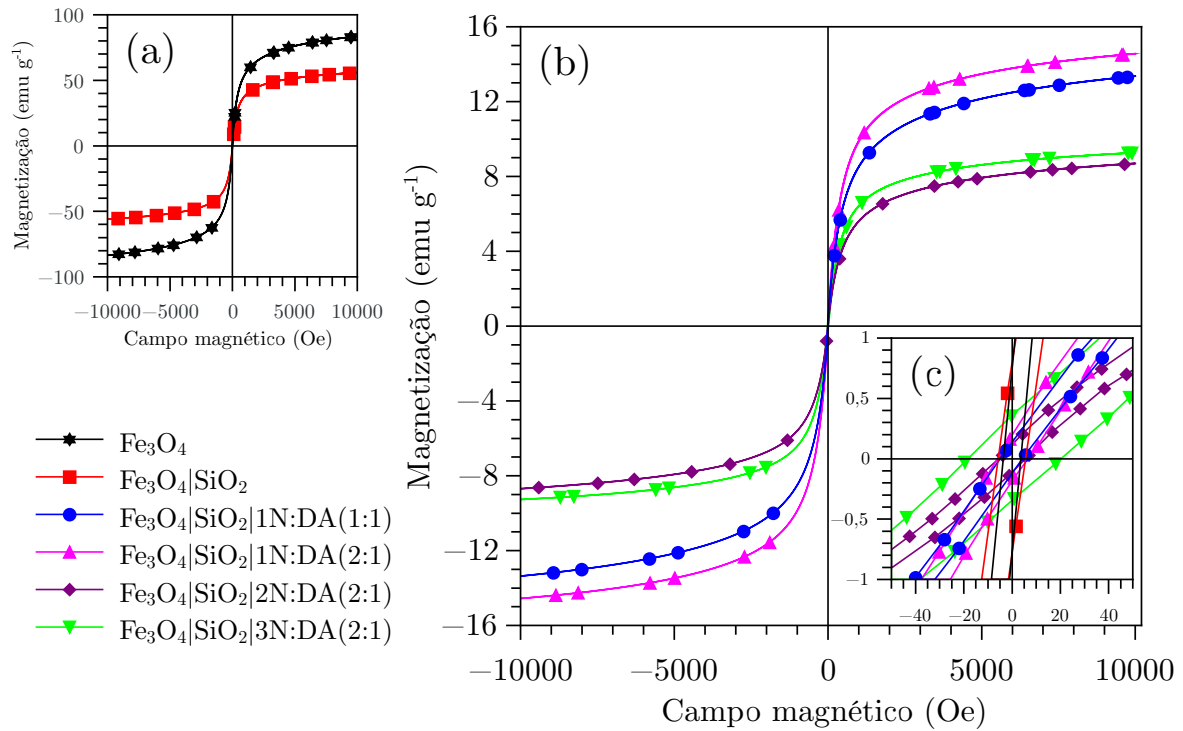


Figura 4.8 – Variação da magnetização de (a) Fe₃O₄, Fe₃O₄|SiO₂ e (b) materiais funcionalizados em função do campo aplicado. O gráfico em (c) apresenta uma expansão da região próxima à origem. As medidas realizadas à temperatura ambiente.

teriais sintetizados. Estas propriedades magnéticas são apresentadas na Tabela 4.2. Os valores de H_c e σ_r próximos a zero indicam que os materiais exibem comportamento superparamagnético.^[153–155] Além disso, a coercividade não sofreu alterações significativas após a etapa de funcionalização, indicando a ausência de mudanças químicas consideráveis no núcleo magnético.^[155] Ainda, os baixos valores de σ_r evidenciam que os materiais não são capazes de reter a magnetização após a exposição a um campo magnético externo. Este comportamento contribuiu para reduzir a agregação entre partículas devido à atração de dipolo magnético.

O valor de $\sigma_s = 83,57$ emu g⁻¹ para Fe₃O₄ foi reduzido a 55,92 emu g⁻¹ para a amostra Fe₃O₄|SiO₂ e a valores abaixo de 15 emu g⁻¹ para os materiais funcionalizados. Fatores como a diminuição da ordem cristalina da fase magnética e o recobrimento dessa fase com outros materiais não magnéticos podem ser responsáveis por estes resultados. Visto que, em todos os difratogramas dos materiais funcionalizados (Figura 4.1), é possível identificar os picos de maior intensidade característicos da fase de magnetita, sem evidências de alterações significativas no seu padrão de difração, a redução dos valores de magnetização

Tabela 4.2 – Propriedades magnéticas da magnetita pura (Fe_3O_4), revestida com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$) e dos materiais funcionalizados. Medidas realizadas à temperatura ambiente.

Amostra	H_c (Oe)	σ_r (emu g ⁻¹)	σ_s (emu g ⁻¹)
Fe_3O_4	3,64±0,02	0,76±0,03	83,57±0,01
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2$	5,72±0,09	0,79±0,01	55,92±0,01
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(1:1)$	4,61±0,48	0,13±0,01	13,36±0,01
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(2:1)$	6,93±0,41	0,19±0,01	14,56±0,01
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 2\text{N:DA}(2:1)$	5,56±0,04	0,11±0,01	8,69±0,01
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 3\text{N:DA}(2:1)$	19,30±0,04	0,35±0,01	9,27±0,01

de saturação podem ser relacionados, principalmente, à presença da camada não magnética, constituída de SiO_2 e grupos orgânicos. Reduções do valor de σ_s dessa ordem tem sido observados para sistemas funcionalizados com EDTA^[137,156], onde o recobrimento das partículas com sílica e a funcionalização resultam em um menor teor de magnetita por grama de material.

4.1.5.1 Potencial zeta

A carga superficial foi investigada por medidas de potencial zeta no pH de equilíbrio característico de cada amostra após a suspensão em água (Milli Q). O valor de pH da água, após a suspensão de Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$, foi igual a 6,9±0,3 e 5,7±0,4, enquanto o potencial zeta medido foi igual a -32±6 mV e -35±5 mV, respectivamente, indicando superfícies carregadas negativamente (Figura 4.9). Cabe ressaltar que, nestes valores de pH, os materiais se encontram ligeiramente acima do seu ponto isoelétrico* (6,0–6,8 para magnetita^[152] e 3,2–3,8 para sílica^[157]), o que é coerente com a natureza dessas superfícies negativamente carregadas.

Os materiais funcionalizados têm seu valor de pH de equilíbrio associado a características químicas da superfície das partículas, as quais são dependentes do meio onde a reação de funcionalização ocorreu e do aminoalquil alcoxissilano utilizado. Para os ma-

*O ponto isoelétrico (iep) é o valor de pH no qual as partículas apresentam carga elétrica líquida igual a zero.

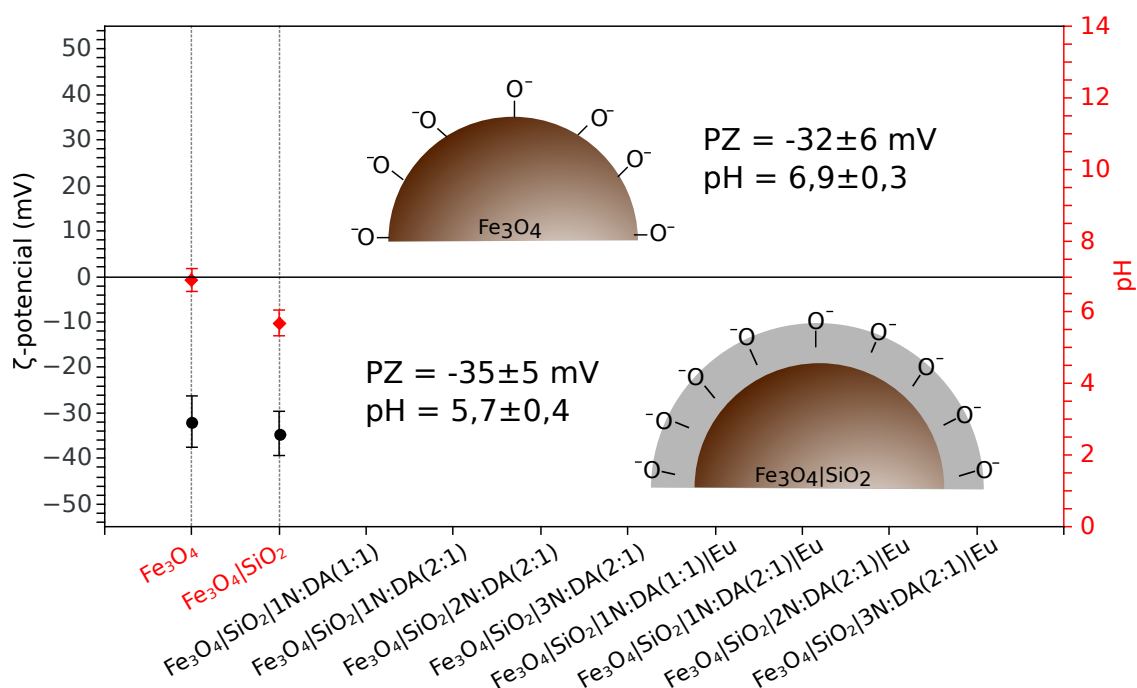


Figura 4.9 – Valores de potencial zeta para os materiais não funcionalizados Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ e valores de pH para a água onde foram suspensos.

teriais $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(1:1)$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(2:1)$, sem grupos amino secundários, o processo de síntese (pH básico) produz uma superfície predominantemente carboxilada (COO^-), a qual foi a principal responsável pelos valores observados para o potencial zeta, iguais a -45 mV e -35 mV, e o pH, iguais a 9,6 e 8,4, respectivamente (Figura 4.10).

Por outro lado, tanto para $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2|2\text{N:DA}(2:1)$ quanto para $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2|3\text{N:DA}(2:1)$, os grupos amino secundários (NH) podem ser protonados produzindo espécies NH_2^+ devido ao pH levemente ácido da água deionizada ($\text{pH} \approx 5$) utilizada na etapa de lavagem. Uma vez retornando em contato com a água (MilliQ, $\text{pH} = 6,3 \pm 0,1$) estes grupos aminos protonados acabam participando em um equilíbrio químico envolvendo os grupos carboxilatos, prevenindo, desse modo, o aumento do valor de pH, como pode ser observado para os materiais que não possuem grupos amino secundários (Figura 4.11). Este comportamento reduz o grau de ionização dos grupos carboxílicos, resultando em superfícies mais positivas.

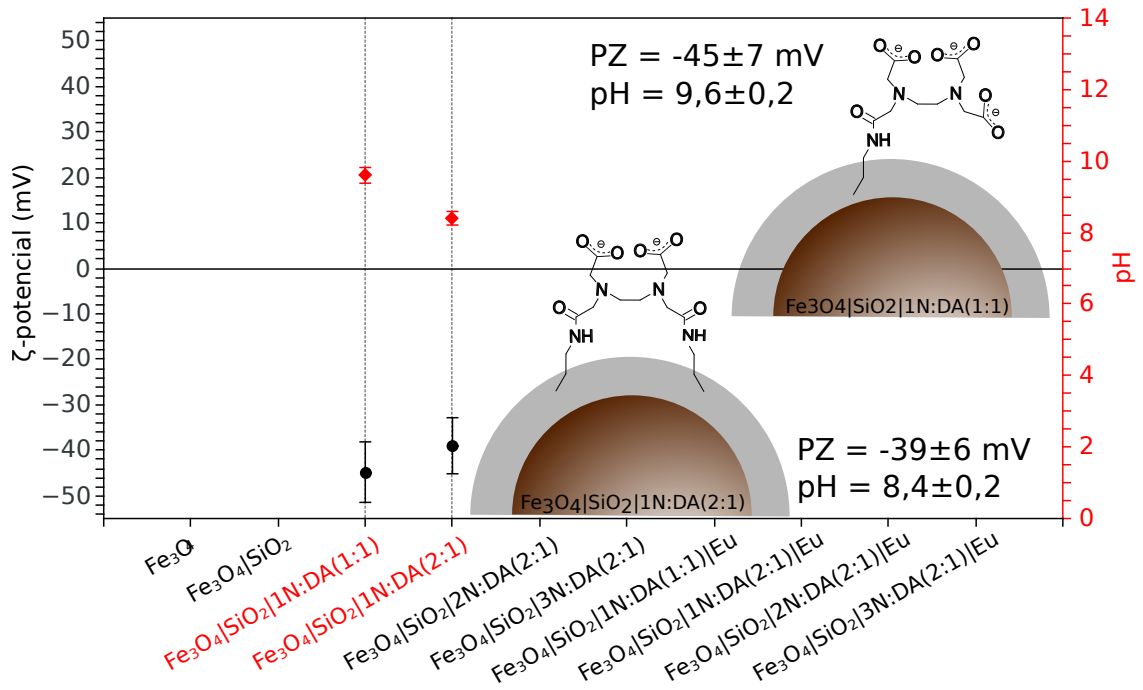


Figura 4.10 – Valores de potencial zeta para os materiais funcionalizados $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(1:1)$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(2:1)$ e valores de pH para a água onde foram suspensos.

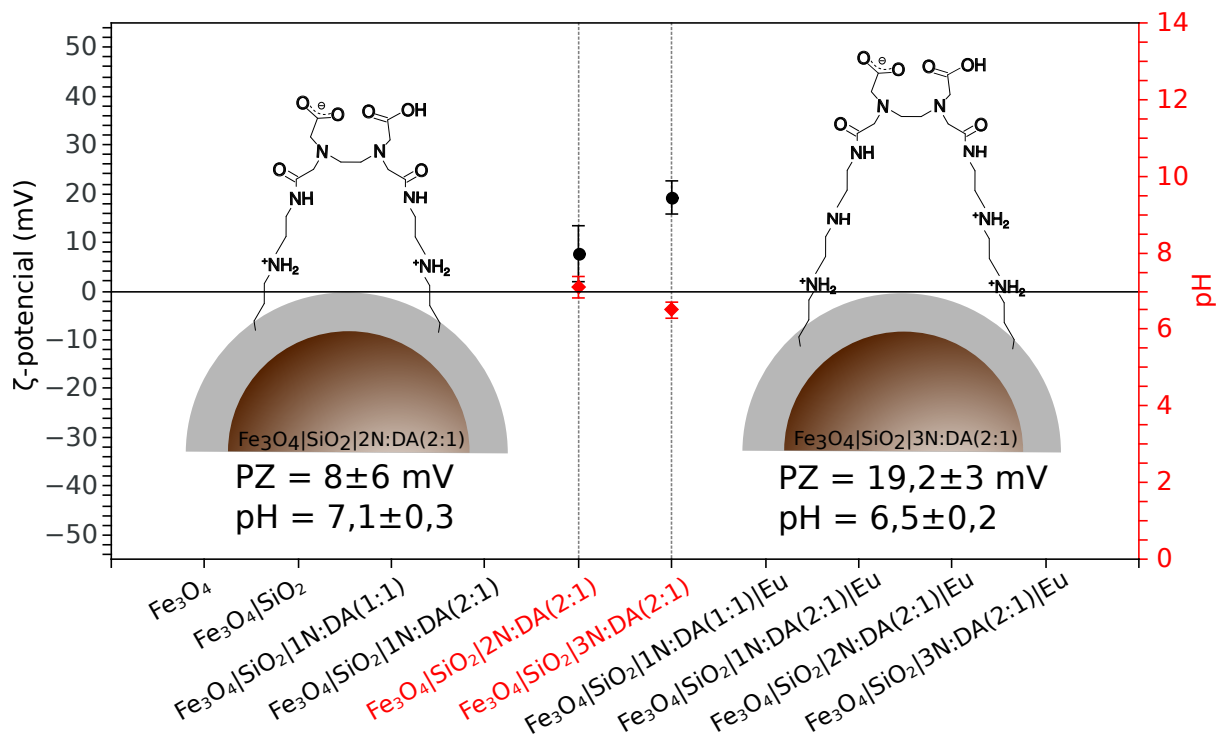


Figura 4.11 – Valores de potencial zeta para os materiais funcionalizados $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|2\text{N:DA}(2:1)$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|3\text{N:DA}(2:1)$ e valores de pH para a água onde foram suspensos.

4.2 Materiais híbridos magnético luminescentes

4.2.1 Aspectos gerais dos materiais contendo Ln^{3+} e ligantes β -dicetonas

A formação do complexo Ln^{3+} -EDTA, bem como a posterior coordenação de ligantes β -dicetonas ao Ln^{3+} , não foram capazes de produzir alterações na fase de magnetita, como pode ser observado no perfil de difração apresentado na Figura A.1. Os valores de H_c , σ_r e σ_s não variaram significativamente em relação ao material funcionalizado, como pode ser observado na Figura A.2. Ainda, a partir das micrografias apresentadas na Figura A.3, é possível verificar a ausência de alterações morfológicas ou texturais relevantes nos materiais. Tais informações evidenciam que os procedimentos experimentais realizados para promover a coordenação dos íons Ln^{3+} e dos ligantes β -dicetonas não produziram modificações nas propriedades do material híbrido formado após a funcionalização.

4.2.2 Características químicas do material híbrido luminescente

4.2.2.1 Potencial zeta

Os valores de potencial zeta para os materiais híbridos contendo íons Eu^{3+} são apresentados na Figura 4.12. Em todas as amostras é possível verificar valores positivos de potencial, variando entre 29,4 e 32,2 mV, e valores de pH variando entre 3,5 e 4,2. Nestes materiais, a coordenação do íon Eu^{3+} aos carboxilatos e a grupos aminos não protonados contribuem para os valores mais altos de potencial zeta, conferindo carga positiva à superfície da partícula. Os baixos valores de pH podem estar relacionados à desprotonação do grupo NH_2^+ ou devido à solução levemente ácida de cloreto de lantanídeo utilizada no processo de adsorção do íon metálico aos materiais.

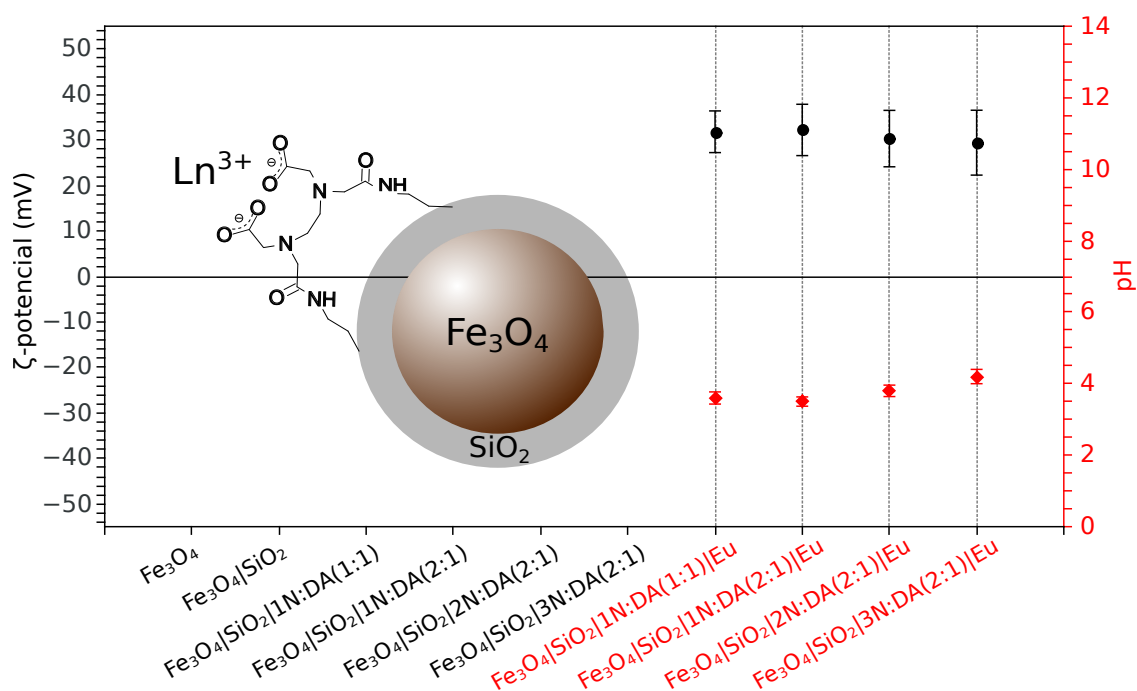


Figura 4.12 – Valores de potencial zeta para os materiais funcionalizados contendo o íon lantanídeo e valores de pH para a solução aquosa onde foram suspensos.

4.2.2.2 Análise elementar do íon európio

Os teores de Eu^{3+} foram determinados por fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF), técnica amplamente utilizada na quantificação de metais.^[158] A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X, diferentemente de técnicas analíticas usuais, como a espectrometria de absorção atômica (AAS) e a espectrometria de plasma indutivamente acoplado (ICP), não requer etapas de digestão ou abertura da amostra, dispensando sucessivas etapas de preparação. Assim, a determinação do metal pode ser executada, de forma não destrutiva, diretamente na amostra em pó ou prensada na forma de pastilhas^[159], como realizado neste trabalho.

A Figura 4.13 apresenta um espectro de WDXRF típico dos materiais híbridos produzidos, evidenciando as linhas espectrais características das emissões dos átomos de ferro e európio. A quantificação do európio foi realizada a partir da intensidade máxima da linha La , situada em $2\theta = 63,51^\circ$, região livre de interferências e sobreposições espectrais.

A Tabela 4.3 apresenta os valores do teor de Eu^{3+} determinado nos materiais funcionalizados. Os valores para o teor do lantanídeo são superiores àqueles encontrados para outros materiais modificados com EDTA.^[160,161] Comparando os valores para as amostras

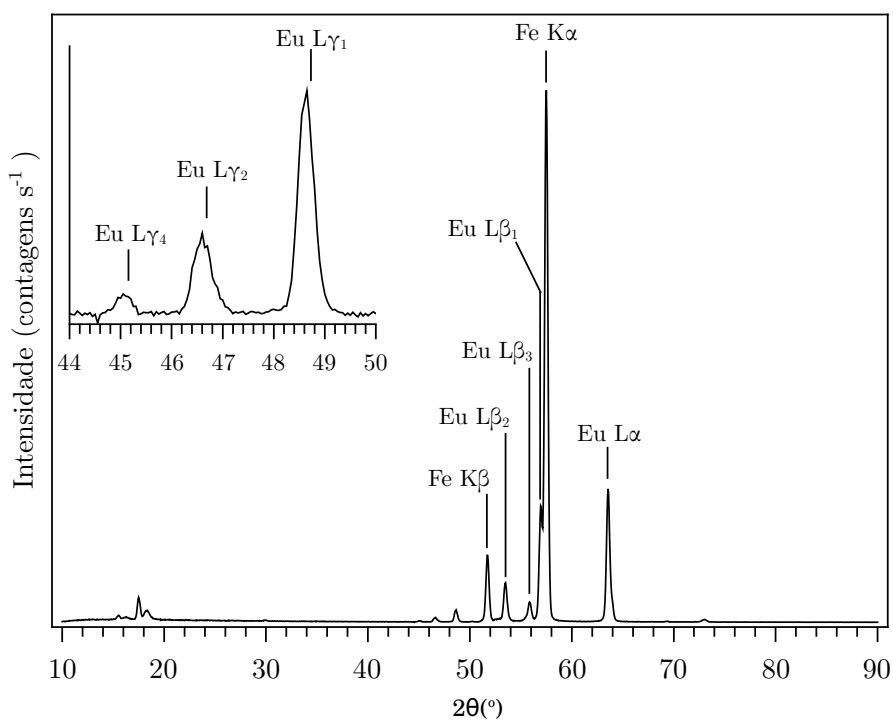


Figura 4.13 – Espectro de WDXRF típico do material funcionalizado contendo íons Eu^{3+} . O detalhe apresenta uma expansão da região 2θ entre 44 e 50 °, mostrando as linhas espectrais L_γ . As linhas espectrais entre 15 e 20 ° são provenientes do Rh presente no ânodo do tubo de raios X.

1N, o maior teor observado para a razão 1N:DA igual a 1:1 pode estar associado à forma de funcionalização, seguindo os contornos das partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2$, aumentando a área superficial disponível para a adsorção do íon metálico.

Os teores de Eu^{3+} encontrados nas amostras baseadas nas matrizes $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|2\text{N}:-\text{DA}(2:1)$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|3\text{N}:\text{DA}(2:1)$ foram superiores àqueles encontrados para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N}:\text{DA}(2:1)$. Para esses materiais, em adição aos grupos carboxilatos, o íon lantanídeo também pode interagir com grupos aminos provenientes do aminoalquil alcoxissilano. Esse comportamento possibilita ao material hospedar um grande número de sítios emissores. Embora os materiais $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|2\text{N}:\text{DA}(2:1)$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|3\text{N}:\text{DA}(2:1)$ apresentem diferentes teores de nitrogênio (Tabela 4.1), são observados teores similares de Eu^{3+} , indicando que a capacidade máxima de coordenação do íon lantanídeo não é afetada significativamente quando 2N é substituído por 3N.

Tabela 4.3 – Teores de európio para os materiais funcionalizados.

Amostra	Teor (%) m m⁻¹
Fe ₃ O ₄ SiO ₂ 1N:DA(1:1)	14,4±0,4
Fe ₃ O ₄ SiO ₂ 1N:DA(2:1)	9,4±0,1
Fe ₃ O ₄ SiO ₂ 2N:DA(2:1)	13,4±0,4
Fe ₃ O ₄ SiO ₂ 3N:DA(2:1)	13,7±0,8

4.2.2.3 Espectroscopia de luminescência

4.2.2.3.1 Materiais contendo o íon Gd³⁺

A transferência de energia dos estados do ligante para os estados excitados do íon Gd³⁺ é praticamente inviável, uma vez que o estado excitado de menor energia ⁶P_{7/2} do íon Gd³⁺ encontra-se 32.000 cm⁻¹ acima do estado fundamental, energeticamente acima dos estados excitados dos ligantes comumente utilizados como antenas. Assim, devido à semelhança entre os raios dos íons Gd³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ e Sm³⁺, os complexos do primeiro geralmente mimetizam o ambiente químico dos outros íons. Portanto, a estrutura de níveis de energia dos ligantes, nos complexos dos íons em que ocorrem transferências de energias intramoleculares, podem ser investigadas a partir dos dados espectrais dos compostos de Gd³⁺.^[109]

Desta forma, os espectros dos materiais contendo Gd³⁺, adquiridos à 77 K excitando a amostra em 350 nm (tta, dbm e bzac) e 315 nm (acac) e monitorando a radiação emitida na faixa de 370 a 680 nm, revelam a fosforescência decorrente de transições intraligante (T→S₀). Entretanto, a partir dos espectros apresentados nas Figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17, é possível verificar, sobreposta à banda de fosforescência, a banda referente à transição S₁→S₀ (menos intensa, na região de mais alta energia), o que permite apenas estimar a energia do estado tripleto dos ligantes. Assim, nas bandas de fosforescência, é possível observar um deslocamento para o vermelho devido à diminuição da energia do estado tripleto do ligante seguindo a série acac > bzac > dbm,tta.^[162] O perfil espectral

para os materiais híbridos sem β -dicetonas são muito semelhantes àqueles encontrados nas amostras contendo estes ligantes. Tal fato pode ser atribuído à emissão da própria matriz, funcionalizada com grupos orgânicos. De acordo com a literatura,^[163,164] a natureza destas bandas tem sido atribuídas a defeitos nos centros emissores ou a processos de transferência de carga na rede de siloxano, entre outros.

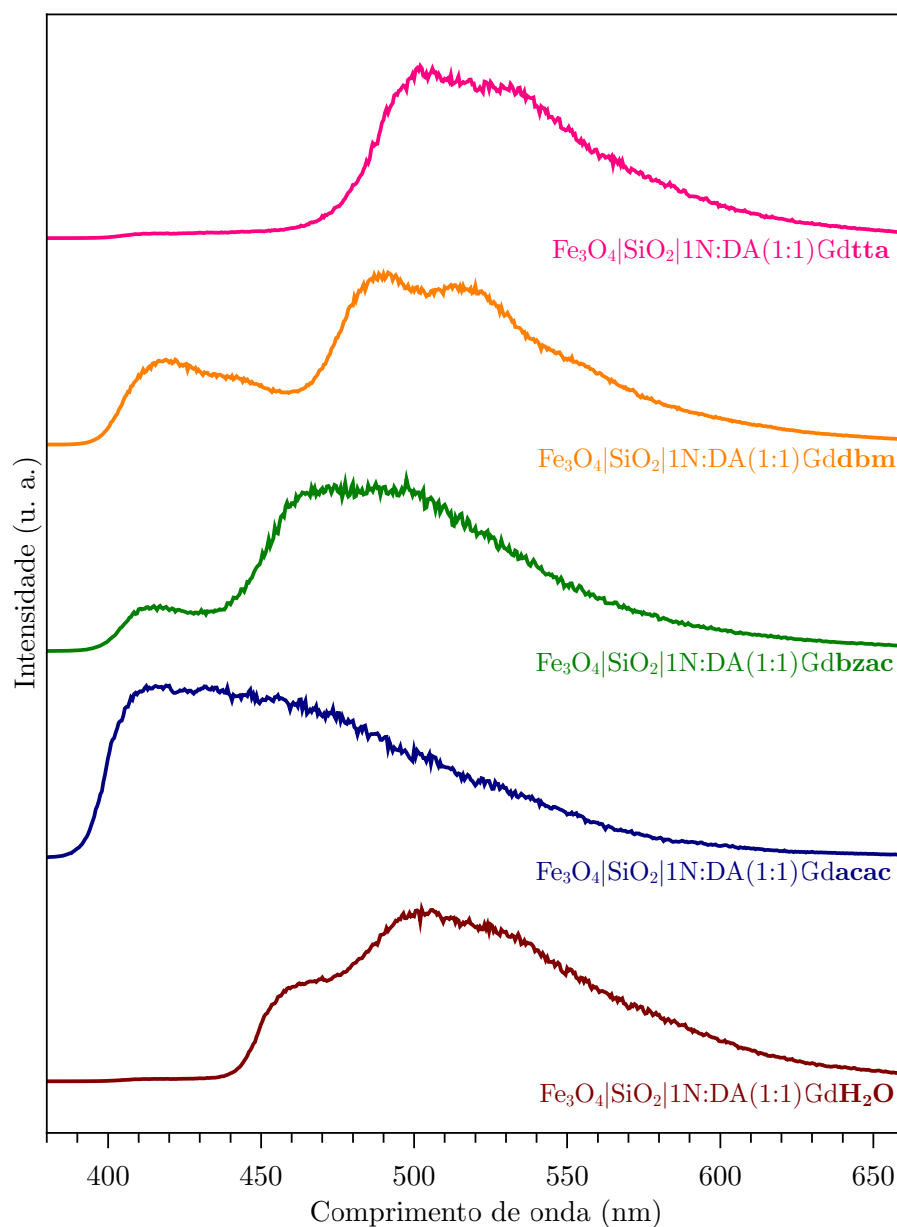


Figura 4.14 – Espectros de emissão, adquiridos à 77 K, para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(1:1)\text{Gd}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoiacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 350$ nm).

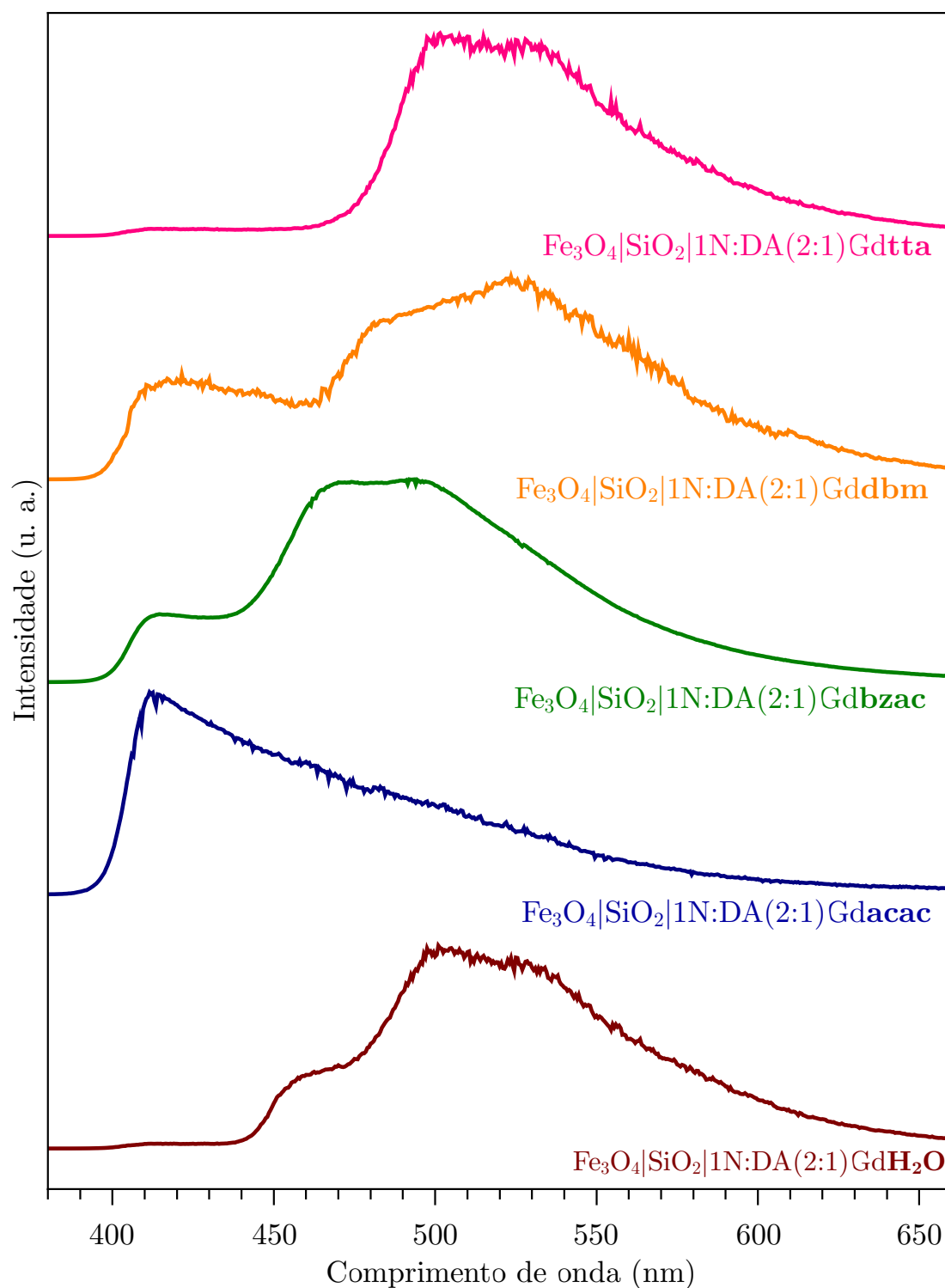


Figura 4.15 – Espectros de emissão, adquiridos à 77 K, para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(2:1)\text{Gd}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoiacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 350$ nm).

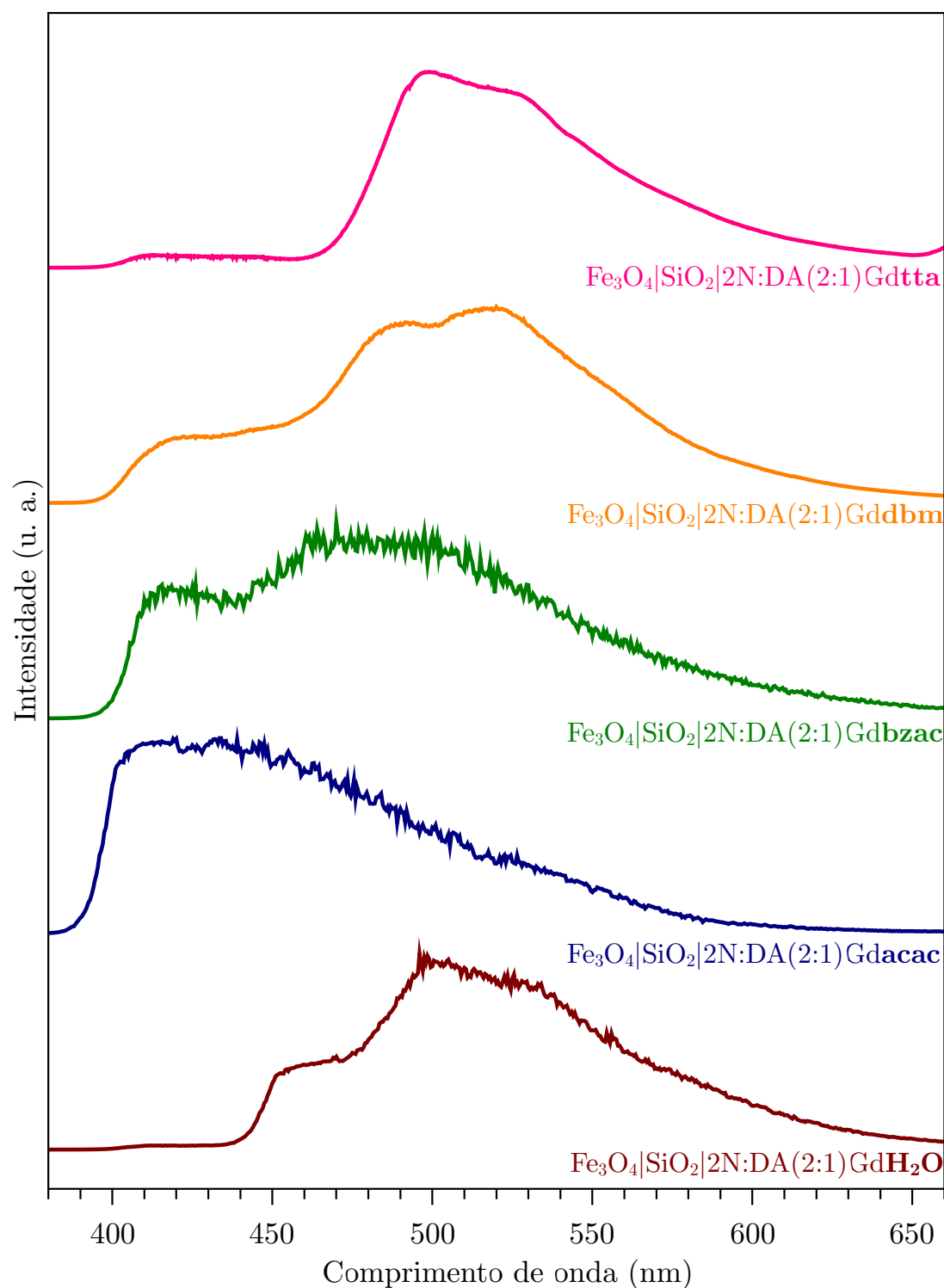


Figura 4.16 – Espectros de emissão, adquiridos à 77 K, para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|2\text{N:DA}(2:1)\text{Gd}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzilacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 350$ nm).

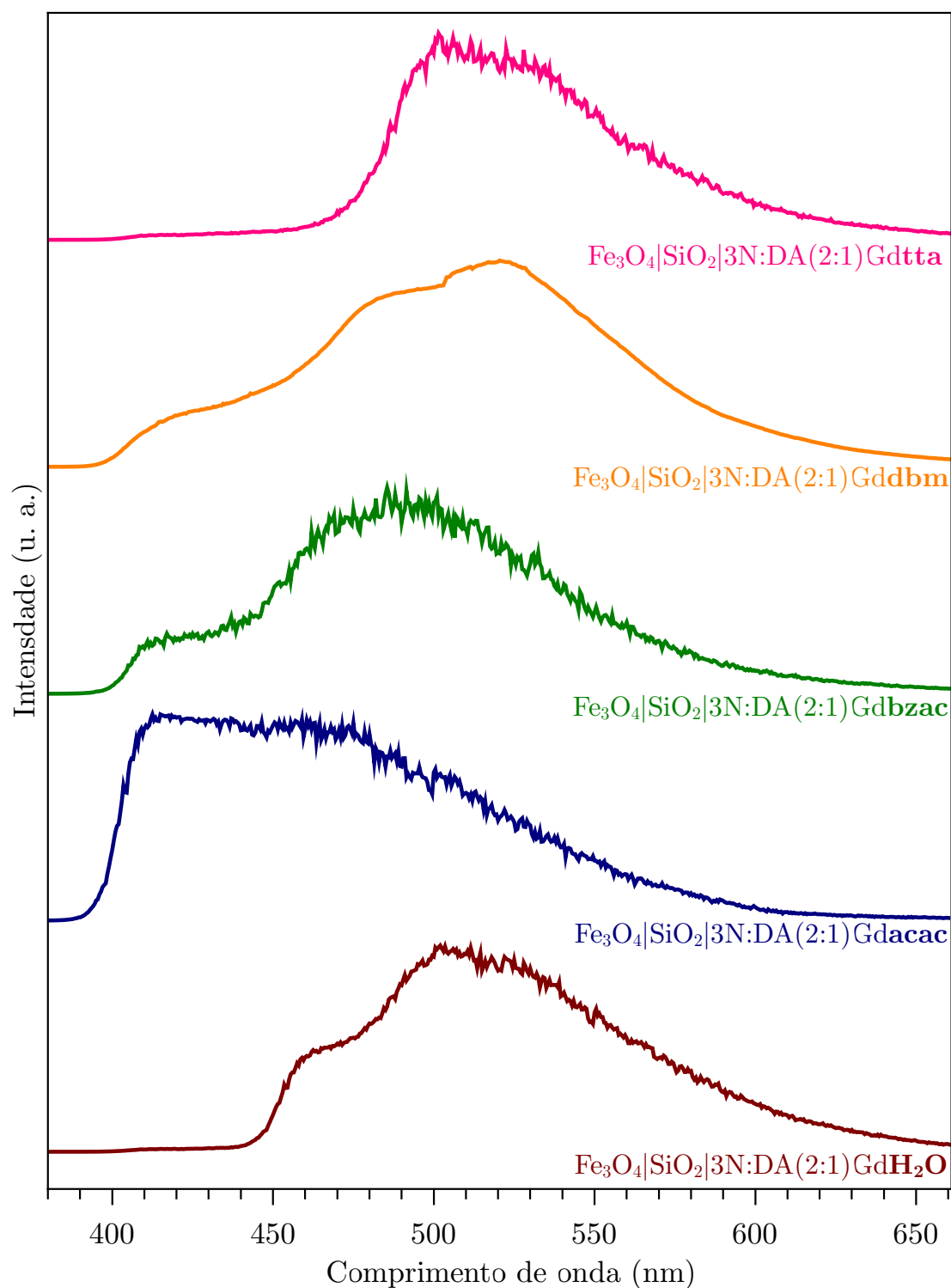


Figura 4.17 – Espectros de emissão, adquiridos à 77 K, para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|3\text{N:DA}(2:1)\text{Gd}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoiacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 350$ nm).

4.2.2.3.2 Materiais contendo o íon Eu^{3+}

Realizando uma observação a olho nu, registrada nas fotografias apresentadas na Figura 4.18, é possível verificar que todos os materiais contendo íons Eu^{3+} exibem luminescência quando expostos à radiação na faixa espectral compreendida entre 320 e 400 nm. Entretanto, os sistemas sem β -dicetonas apresentam níveis de brilho mais baixos, sugerindo que estes ligantes desempenham o papel mais importante na sensibilização do íon Eu^{3+} . Este comportamento foi investigado, baseado nos materiais híbridos contendo o íon Eu^{3+} e os ligantes β -dicetonas, adquirindo espectros de excitação à temperatura ambiente e monitorando a intensidade de emissão da transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, com máximo em torno de 617 nm.

Excetuando os materiais sem os ligantes β -dicetonas, todos os espectros de excitação apresentados nas Figuras 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22 apresentam bandas largas intensas na faixa entre 300 e 420 nm, as quais podem ser atribuídas à absorção dos ligantes via transição $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ seguida por uma transferência de energia intramolecular do estado excitado T para os níveis excitados do íon Eu^{3+} (${}^5\text{D}_1$ e ${}^5\text{D}_0$).^[165] Estes resultados corroboram a sensibilização dos íons Eu^{3+} causada pelos ligantes β -dicetonas na superfície dos materiais. Ainda, para os materiais contendo H_2O , acac, ou bzac como ligantes, podem ser observadas bandas estreitas devido às transições intraconfiguracionais $4f^6$ do nível ${}^7\text{F}_0$ do íon Eu^{3+} para os níveis excitados, como segue: ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (≈ 525 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (≈ 465 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (≈ 394 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$ (≈ 379 nm) e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_4$ (≈ 362 nm).

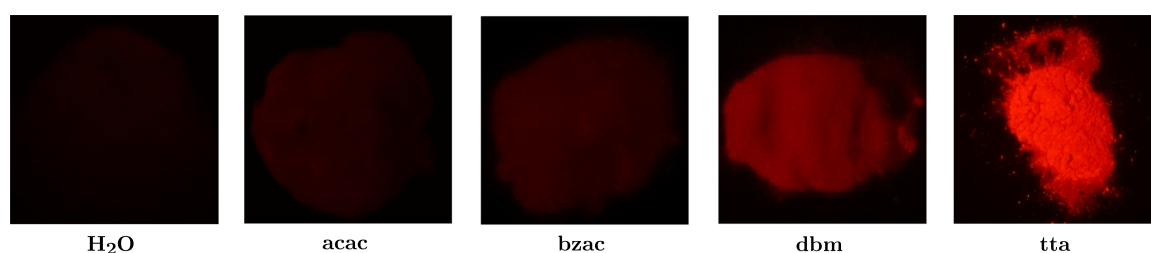


Figura 4.18 – Imagens do material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|3\text{N:DA}(2:1)\text{Eu}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzoilacetona (bzac), dibenzoilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), registradas sob luz ultravioleta na faixa de 320 a 400 nm.

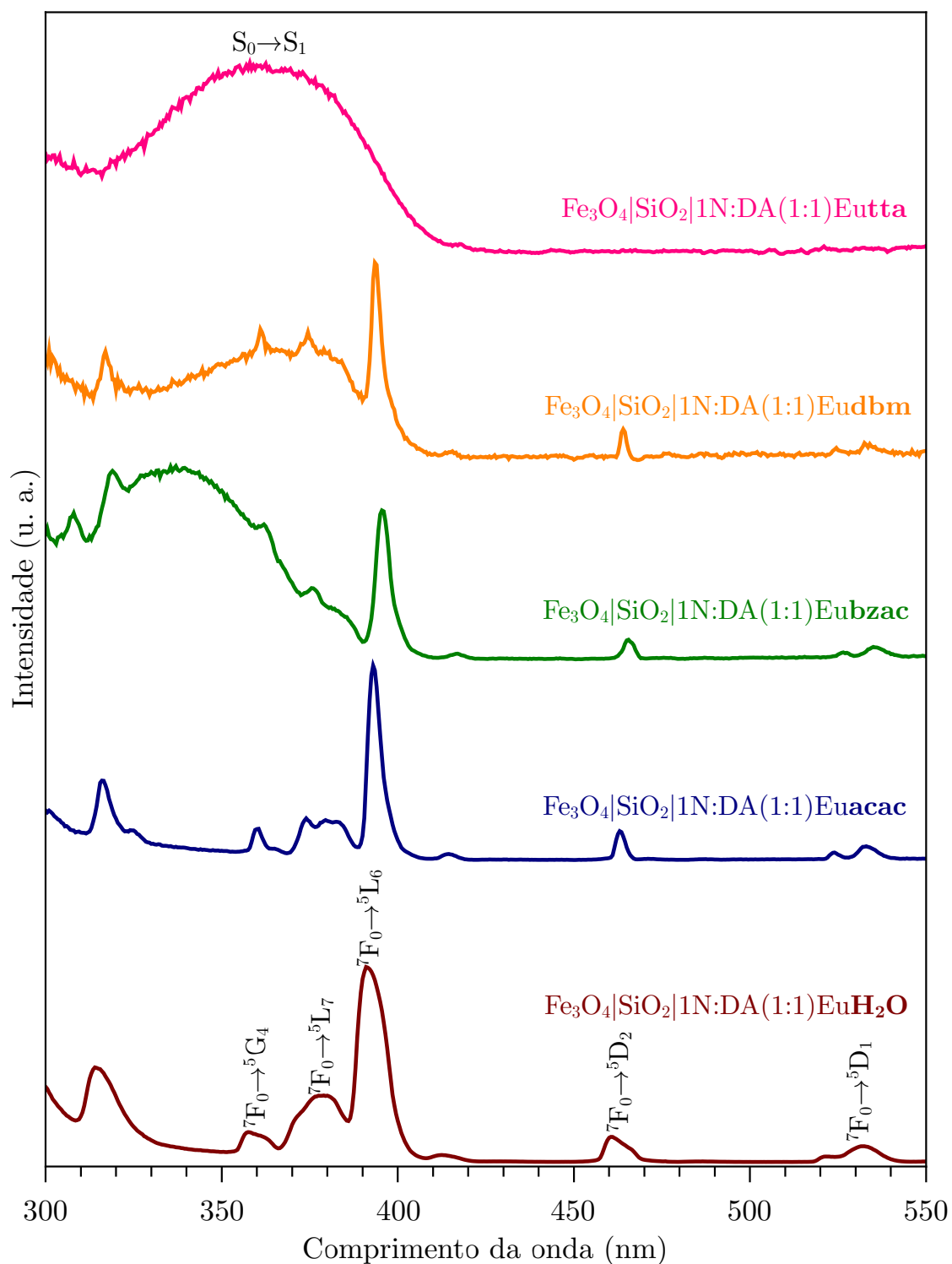


Figura 4.19 – Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/1\text{N:DA}(1:1)\text{Eu}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzoilacetona (bzac), dibenzoilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 300 – 550 nm e monitorando a emissão em 617 nm.

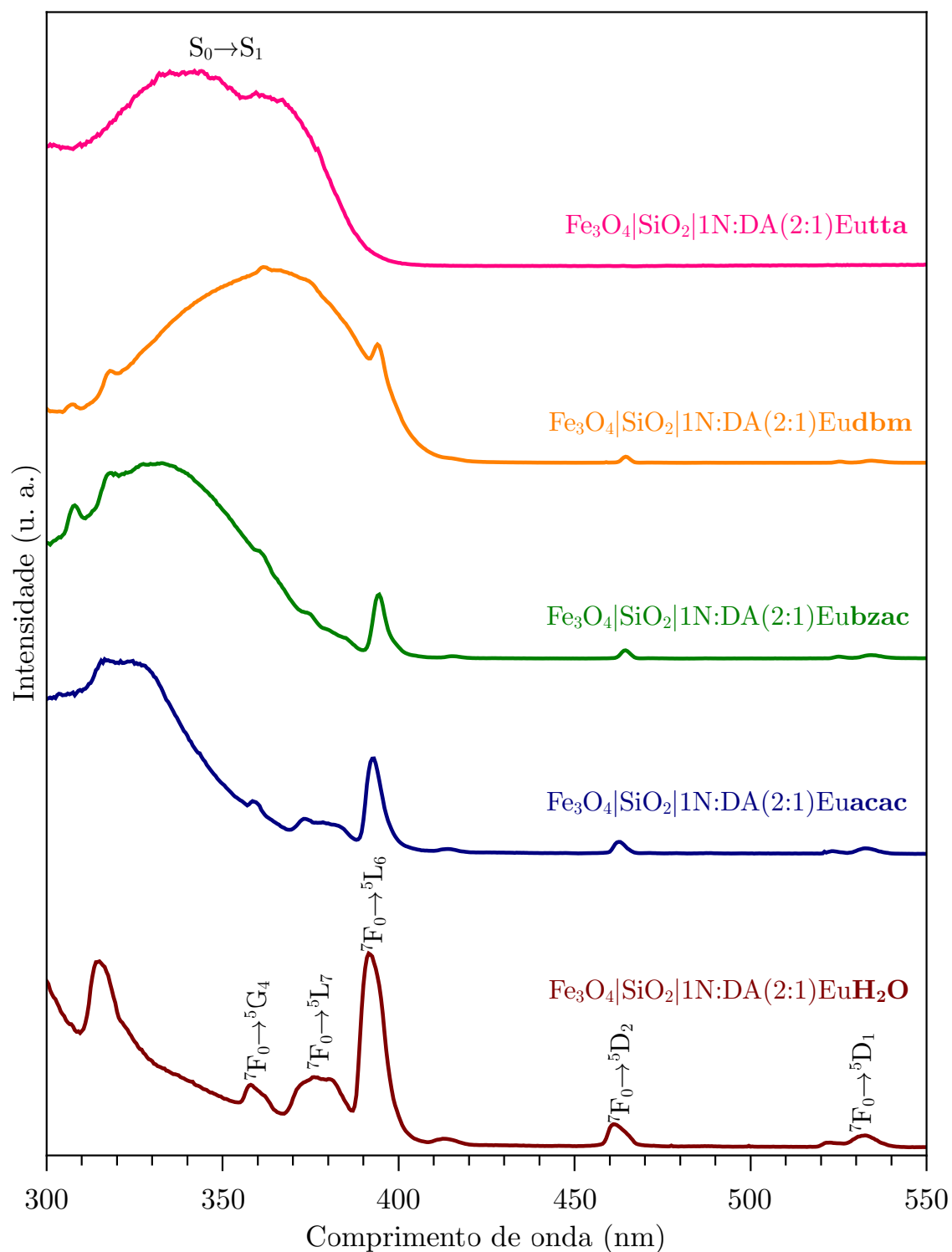


Figura 4.20 – Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(2:1)\text{Eu}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzoilacetona (bzac), dibenzoilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 300 – 550 nm e monitorando a emissão em 617 nm.

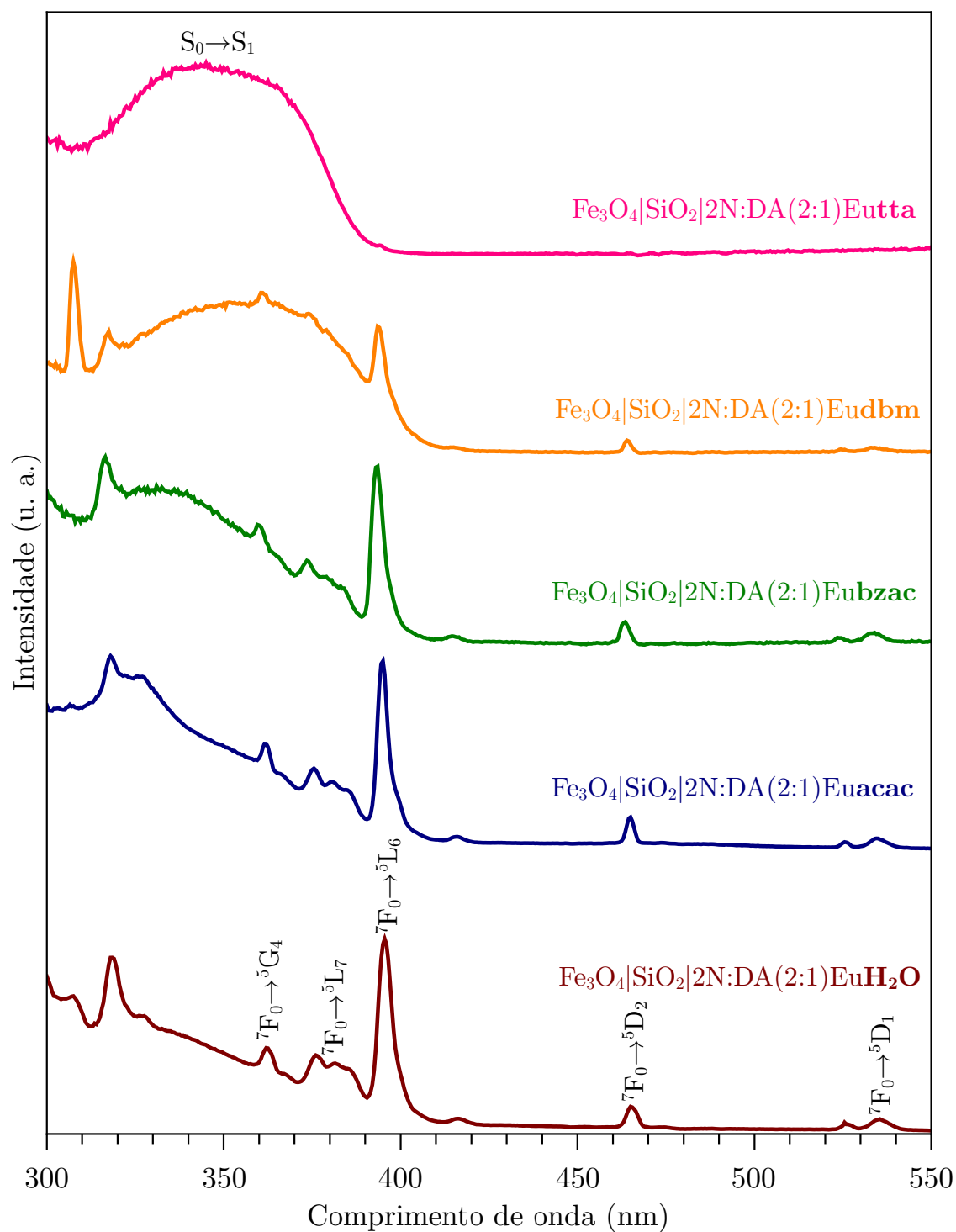


Figura 4.21 – Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|2\text{N:DA}(2:1)\text{Eu}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzoilacetona (bzac), dibenzoilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 300 – 550 nm e monitorando a emissão em 617 nm.

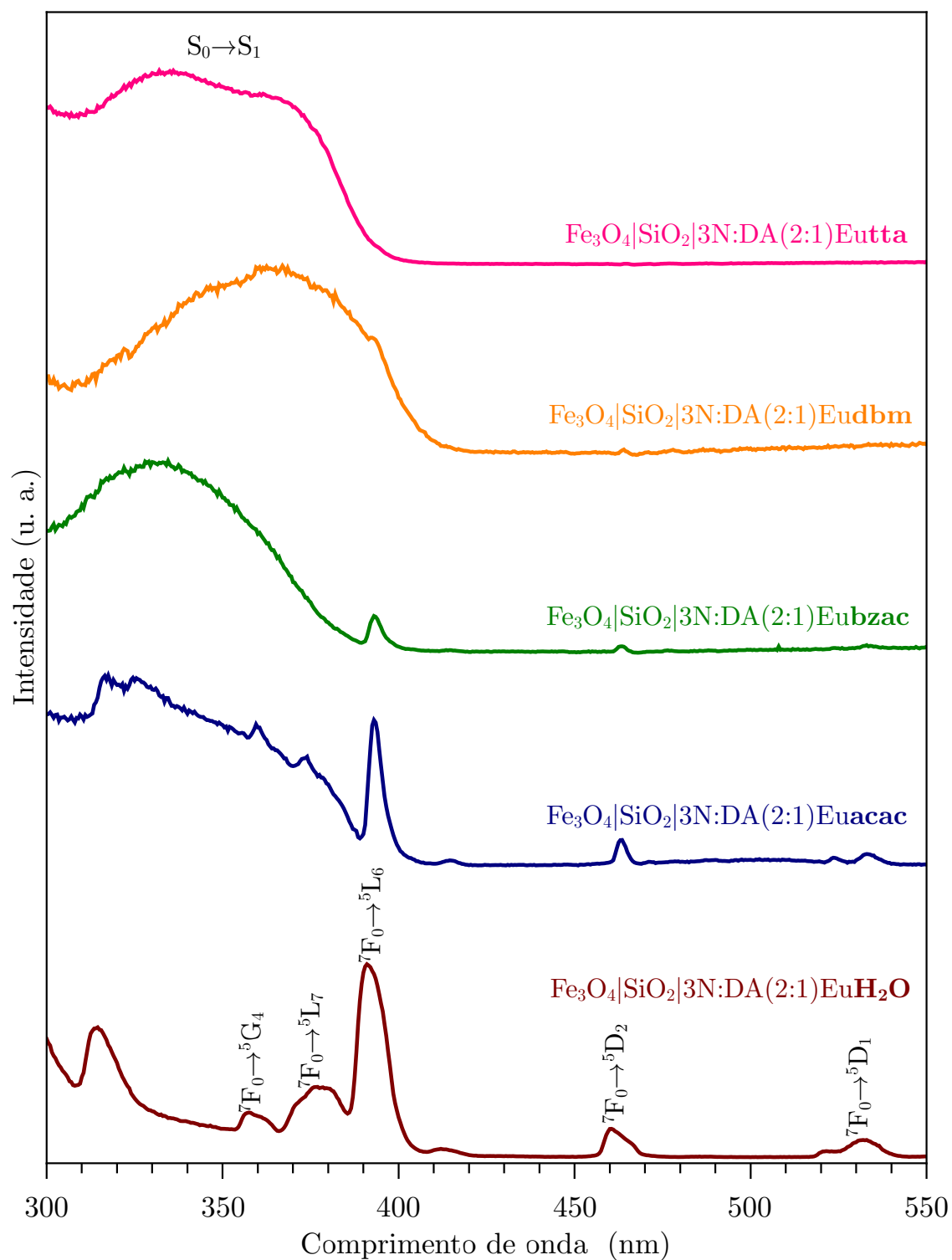


Figura 4.22 – Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|3\text{N:DA}(2:1)\text{Eu}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzoilacetona (bzac), dibenzoilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 300 – 550 nm e monitorando a emissão em 617 nm.

Os espectros de excitação ainda revelam dois aspectos interessantes sobre os materiais investigados. O primeiro é a intensidade relativa da banda larga ($S_0 \rightarrow S_1$) ser mais baixa ou bastante similar à intensidade da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, sugerindo uma baixa eficiência de sensibilização da luminescência do íon lantanídeo, enquanto intensidades mais altas para a transição $S_0 \rightarrow S_1$ podem ser observadas para tta e dbm, confirmando que a transferência de energia do ligante para o metal é mais eficiente nestes sistemas. O segundo aspecto é o deslocamento da banda larga para a região de mais baixa energia obedecendo a seguinte tendência: $acac > bzac > dbm, tta$, o que está de acordo com a diminuição da energia do estado excitado dos ligantes.

As Figuras 4.23, 4.24, 4.25 e 4.26 apresentam os espectros de emissão para os materiais híbridos contendo o íon Eu^{3+} e os ligantes β -dicetonas, adquiridos à temperatura ambiente, pela excitação de transições $S_0 \rightarrow S_1$ centradas no ligante, nos seguintes comprimentos de onda: 315 nm (acac), 350 nm (bzac e dbm) e 370 nm (tta) e monitorando a emissão entre 500 – 715 nm. Para as matrizes sem β -dicetonas (H_2O), os espectros de emissão foram registrados pela excitação direta do íon Eu^{3+} (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, $\lambda_{exc} = 394$ nm).

Os espectros de emissão de complexos de Eu^{3+} exibem bandas que podem ser atribuídas a transições intraconfiguracionais ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6), sendo que as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ apresentam intensidades muito baixas e não foram observadas para os materiais contendo este íon. Ainda, nos espectros é possível verificar a transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ como a mais intensa.

É importante ressaltar que, nos espectros de emissão dos materiais contendo Eu^{3+} , não são observadas bandas largas na faixa espectral compreendida entre 400 e 600 nm, provenientes da fosforescência dos ligantes orgânicos. Esse resultado indica que o processo de transferência intramolecular de energia, do estado tripleto desses ligantes para os níveis excitados do európio, são muito eficientes.

Os espectros de emissão para todos os materiais apresentam perfis espectrais muito semelhantes, indicando simetrias similares para o ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} . Nas proximidades do íon lantanídeo, o impedimento estérico desempenha um importante papel no poder de coordenação de moléculas de H_2O e/ou β -dicetonas. Conseqüentemente, é esperado que a esfera de coordenação do íon lantanídeo já esteja saturada com apenas algumas moléculas adicionais de ligante. Neste sentido, de acordo com dados experimentais e regras de seleção para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, a simetria do ambiente

químico no qual o íon Eu^{3+} se encontra não é significativamente alterada com a adição da β -dicetona, pertencendo a um grupo de simetria entre C_n , C_{nv} ou C_s .^[166]

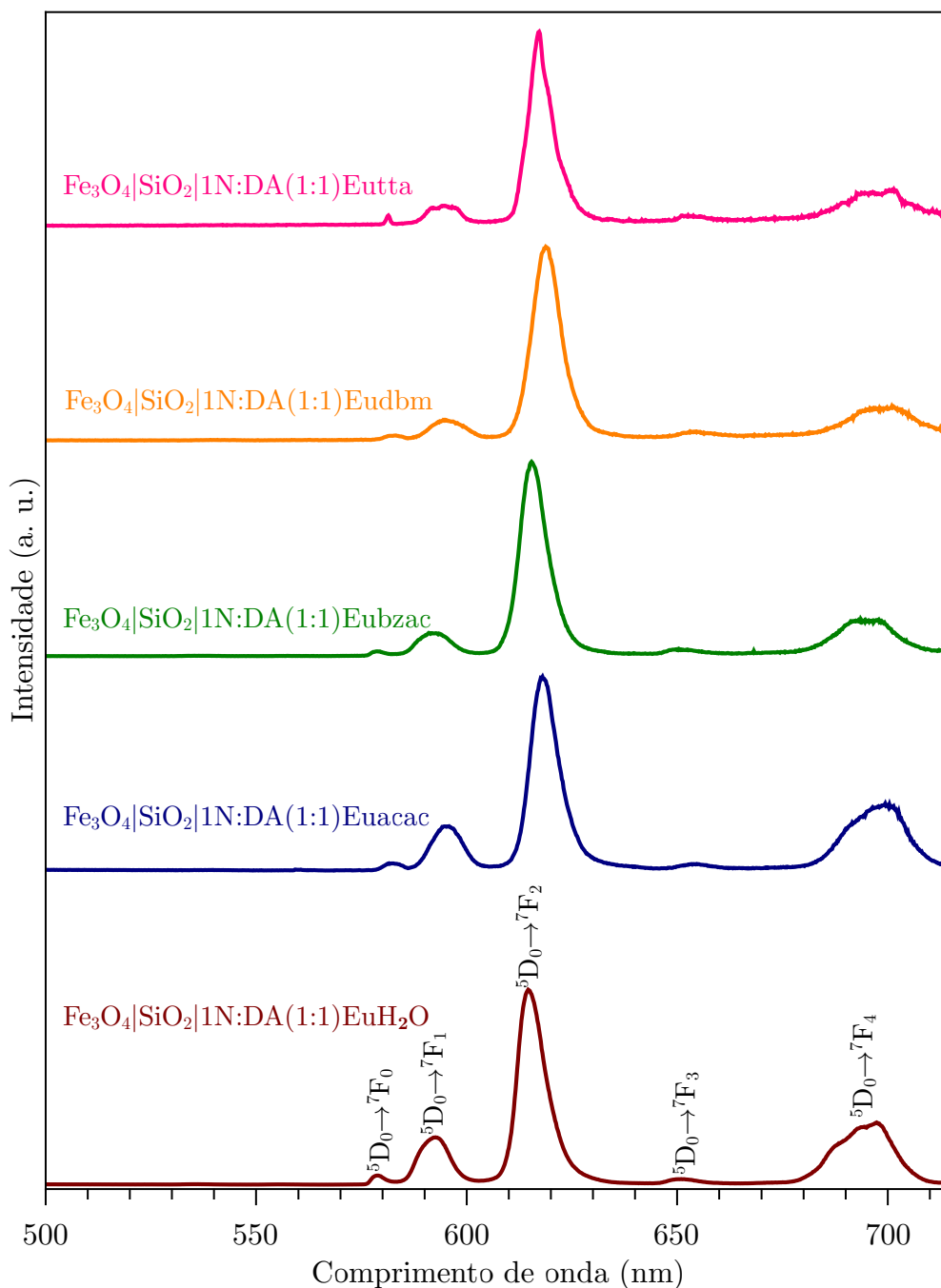


Figura 4.23 – Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(1:1)\text{Eu}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoilacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 500 – 715 nm.

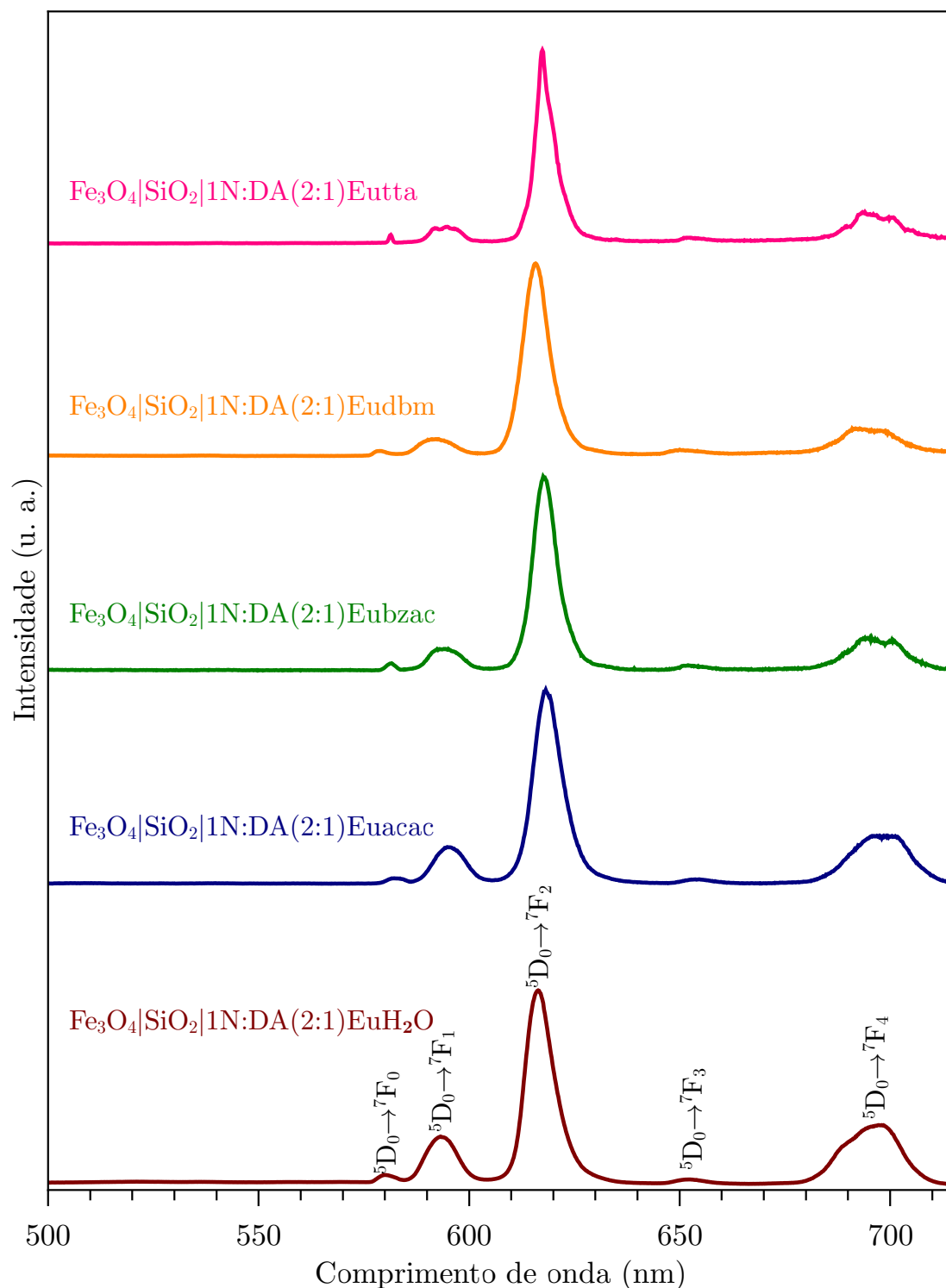


Figura 4.24 – Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(2:1)\text{Eu}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoiacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 500 – 715 nm.

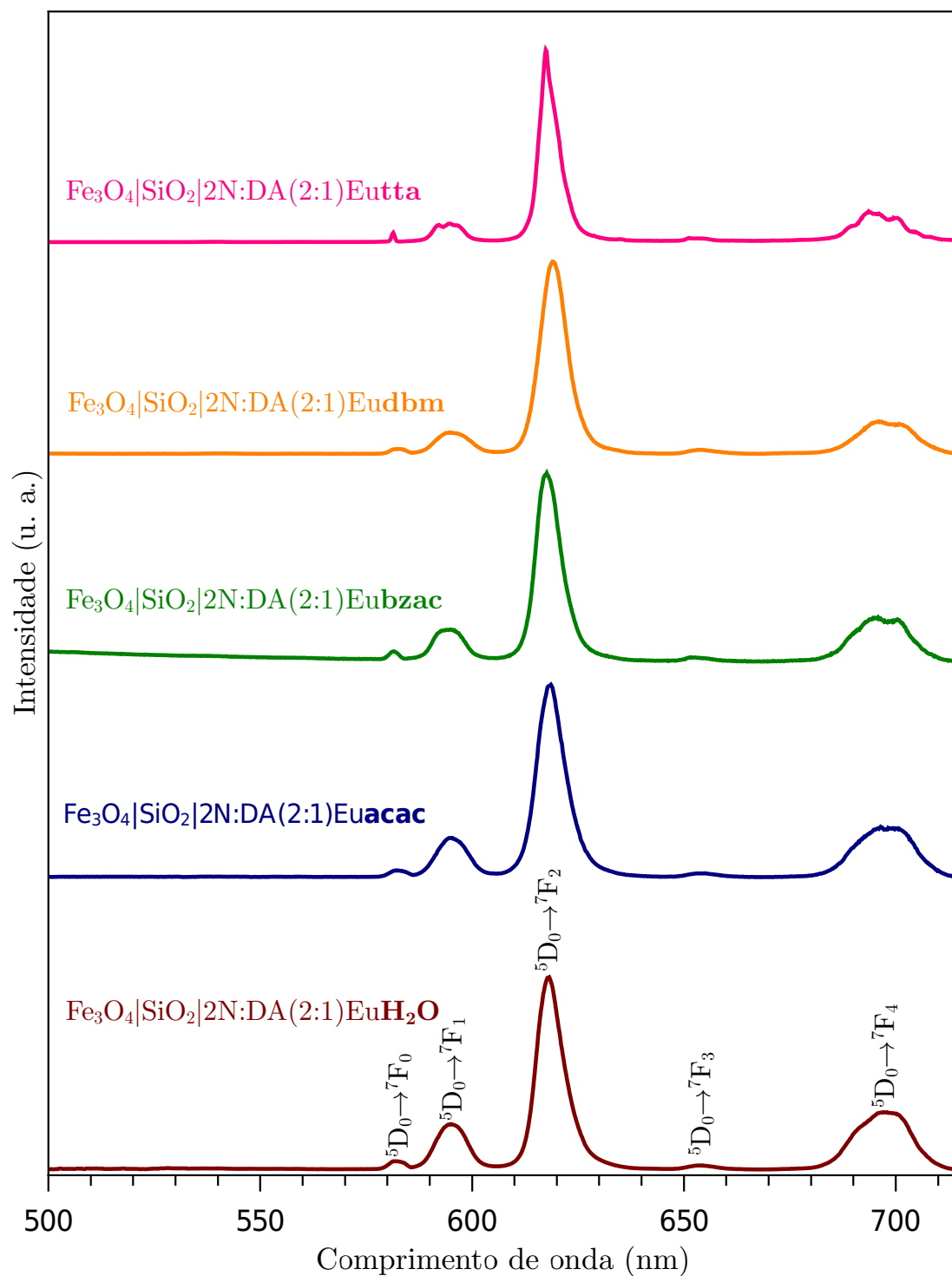


Figura 4.25 – Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|2\text{N:DA}(2:1)\text{Eu}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoiacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 500 – 715 nm.

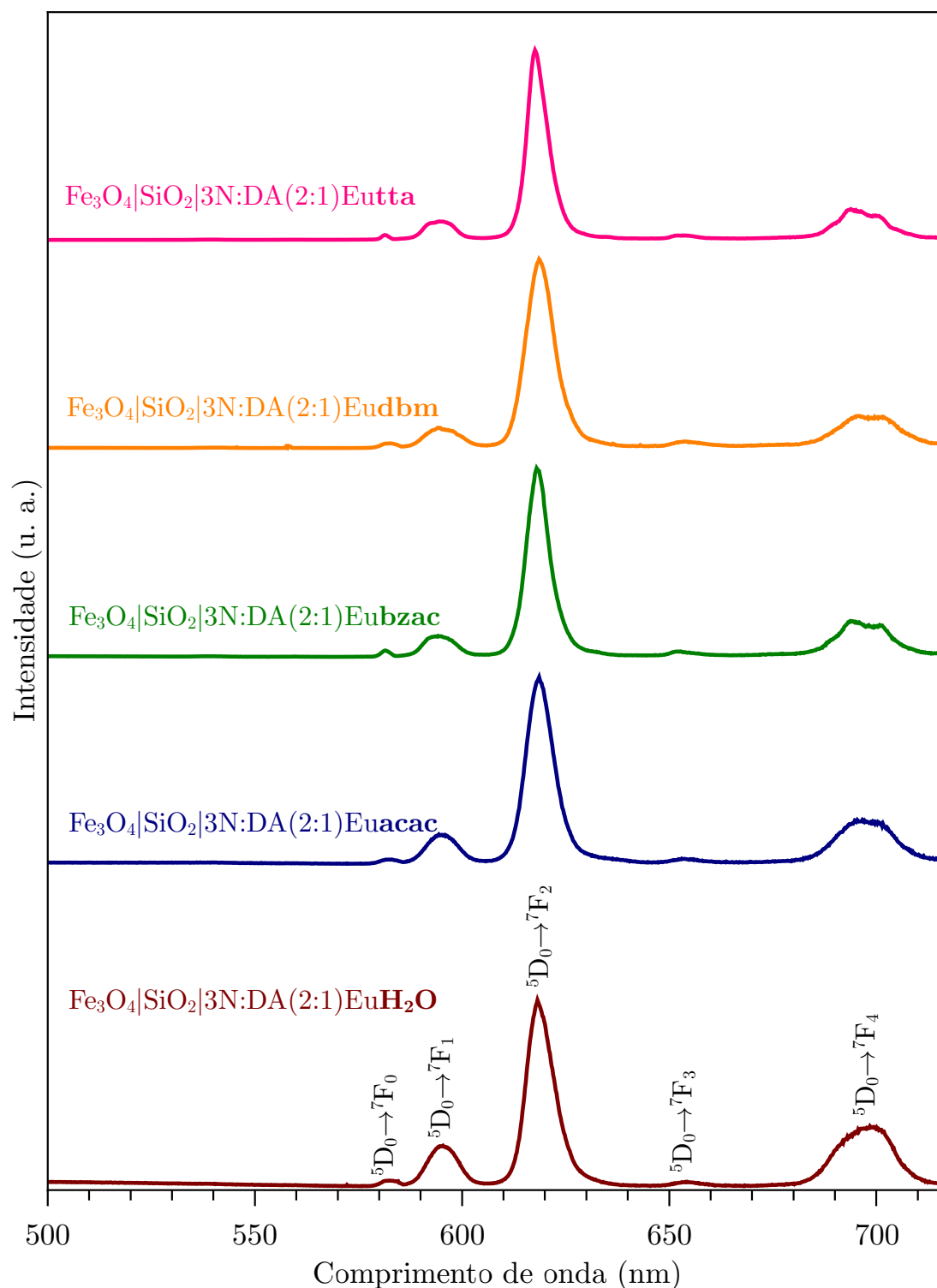


Figura 4.26 – Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|3\text{N:DA}(2:1)\text{Eu}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoiacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 500 – 715 nm.

As bandas de emissão do íon Eu^{3+} são de fácil interpretação devido à estrutura de seus níveis de energia, permitindo, dessa forma, uma análise quantitativa dos espectros. As transições que originam tais bandas partem do principal nível emissor 5D_0 , que é não degenerado, ou seja, esse nível emissor não se desdobra sob o efeito do campo ligante.^[167] Ademais, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é permitida somente pelo mecanismo de dipolo magnético, sendo sua taxa de emissão espontânea, A_{01} , insensível à natureza do ambiente químico. Por outro lado, as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ apresentam somente contribuições de dipolo-elétrico e, portanto, suas taxas de emissão espontâneas são altamente sensíveis ao ambiente químico. Assumindo esses aspectos teóricos, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ vem sendo utilizada como uma referência interna na investigação quantitativa das taxas radiativas A_{02} , A_{04} e A_{06} , e dos parâmetros de intensidades Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 .^[109]

Assim, parâmetros espectroscópicos de intensidade, capazes de fornecer informações quantitativas sobre a probabilidade das transições intraconfiguracionais $4f^6$, natureza do ambiente químico e eficiência de luminescência, podem ser facilmente determinados a partir de informações espectrais de emissão.

Seguindo a metodologia descrita por Sá e colaboradores^[109], os valores experimentais de A_{0J} foram determinados utilizando a taxa de emissão espontânea da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ como referência interna, obtida por $A_{01} = 0,31 \times 10^{-11} \cdot n^3 \cdot \sigma^3$, e o valor total da taxa radiativa, A_{rad} , foi determinado pelo somatório das taxas A_{0J} ($A_{rad} = \sum_{J=1,2,4} A_{0J}$); sendo os valores de A_{0J} determinados pela equação:

$$A_{0J} = A_{01} \left(\frac{S_{0J}}{S_{01}} \right) \left(\frac{\sigma_{01}}{\sigma_{0J}} \right), \quad (4.1)$$

onde S_{0J} e S_{01} são as intensidades integradas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ com baricentros σ_{0J} e σ_{01} , respectivamente. A partir dos valores de A_{0J} , os correspondentes valores dos parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_λ) foram determinados pela equação:

$$\Omega_\lambda = \frac{4e^2\sigma^3 A_{0J}}{3hc^3\chi \left\langle ^7F_J \parallel U^{(\lambda)} \parallel ^5D_0 \right\rangle^2}, \quad (4.2)$$

onde σ é a energia da transição em cm^{-1} , $\chi = \frac{n(n+2)^2}{9}$ é o fator de correção de Lorentz para o campo local e $\left\langle ^{2S+1}L_J \parallel U^{(\lambda)} \parallel ^{2S+1}L'_{J'} \right\rangle$ é o elemento de matriz reduzido, obtido da referência^[109]. Os valores para o índice de refração do meio (n) foi assumido como sendo igual a 1,5. É importante ressaltar que os valores da taxa radiativa A_{06} e do parâmetro

Ω_6 para os materiais híbridos não foram determinados devido à limitação instrumental para detecção da banda de baixa intensidade atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$.

A eficiência quântica de um estado emissor (η) é definida como a razão entre as contribuições radiativas (A_{rad}) e totais (A_{rad} e A_{nrad}) envolvidas no processo do estado emissor. Assim, os valores de η são determinados através da equação:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}}. \quad (4.3)$$

Enquanto o valor para todas as contribuições (A_{tot}) é avaliado através do tempo de vida do estado emissor 5D_0 , a partir da relação:

$$A_{tot} = \frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad}. \quad (4.4)$$

Dessa forma, as propriedades fotoluminescentes dos materiais contendo o íon Eu^{3+} e os ligantes β -dicetonas foram quantificadas pelos valores experimentais das probabilidades de transições radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}), parâmetros de Judd–Ofelt Ω_λ (em que $\lambda = 2$ e 4) e eficiência quântica de luminescência (η). Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 4.4.

Observando o conjunto destes resultados é possível perceber que a maior influência sobre estes parâmetros se dá pela natureza dos ligantes do que pelo tipo de aminoalquil alcoxissilano empregado. Embora os valores de A_{nrad} não exibam um comportamento regular (Figura 4.27), pode ser observado que os valores mais altos para este parâmetro são encontrados nos materiais contendo H_2O , acac e bzac, enquanto os valores mais baixos são encontrados nos sistemas contendo dbm e tta. Por outro lado, os valores de A_{rad} apresentam um comportamento mais homogêneo, exibindo um tendência oposta àquela apresentada por A_{nrad} , sendo mais evidente a dependência da natureza do ligante β -dicetona. Os valores mais altos obtidos para os sistemas contendo dbm e tta refletem a hipersensibilidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ envolvendo estes ligantes.

Embora a dispersão dos valores de Ω_2 ($7 - 20 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) possua a mesma escala da dispersão observada para Ω_4 ($9 - 16 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), decorrentes da geometria na qual o íon está inserido, Ω_2 revela-se mais sensível a mudanças no ambiente químico, sendo afetado por pequenas variações da interação ligante-metal. Tal comportamento pode ser observado na Figura 4.28, onde Ω_2 segue tendência similar àquela apresentada por A_{rad} , dependente da β -dicetona coordenado ao íon Eu^{3+} . Ainda, é possível verificar que os valores para os parâmetros de Judd–Ofelt não são significativamente afetados pela natureza

Tabela 4.4 – Parâmetros de intensidade experimentais e tempo de vida médio (τ_{av}) para os materiais híbridos baseados nas matrizes $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(1:1)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(2:1)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|2\text{N:DA}(2:1)$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|3\text{N:DA}(2:1)$, contendo o íon Eu^{3+} e os ligantes β -dicetonas.

Amostra	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ_{av} (10^{-3} s^{-1})	A_{tot} (s^{-1})	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	η (%)
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(1:1)$							
H₂O	437	1640	0,481	2077	12,2	15,9	21
acac	465	1373	0,544	1838	8,3	11,5	25
bzac	679	1667	0,426	2346	15,5	10,9	29
dbm	766	1672	0,410	2438	18,9	10,7	31
tta	681	1309	0,503	1990	15,9	10,8	34
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(2:1)$							
H₂O	438	1787	0,449	2225	7,9	10,2	20
acac	489	1332	0,549	1821	9,8	10,7	27
bzac	597	1873	0,405	2470	13,7	9,6	24
dbm	806	1433	0,447	2239	20,1	10,5	36
tta	669	1316	0,504	1985	15,6	10,6	34
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 2\text{N:DA}(2:1)$							
H₂O	420	1671	0,478	2091	7,6	9,9	20
acac	487	1941	0,412	2428	9,5	10,7	20
bzac	497	1622	0,472	2119	10,4	9,4	23
dbm	659	1584	0,446	2243	15,3	10,9	29
tta	677	1319	0,501	1996	15,9	10,5	34
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 3\text{N:DA}(2:1)$							
H₂O	454	1384	0,544	1838	8,1	10,9	25
acac	557	1639	0,455	2196	10,5	10,6	25
bzac	623	1545	0,461	2168	12,5	10,6	29
dbm	729	1633	0,423	2362	15,5	11,2	31
tta	648	1230	0,530	1878	13,5	10,0	35

do aminoalquil alcoxissilano, apresentando praticamente o mesmo comportamento para 1N, 2N e 3N.

Baseado nos valores de A_{rad} e A_{nrad} , a eficiência quântica de luminescência (η) foi avaliada e os valores podem ser observados na Figura 4.29. É importante ressaltar que os valores de A_{rad} e η possuem comportamentos similares, com η apresentando valores variando entre 20 e 36 %, dependendo principalmente do tipo do ligante, alcançando valores maiores para dbm e tta. Eficiências quânticas de magnitude semelhante já foram observadas para materiais híbridos luminescentes onde os íons Eu^{3+} interagem com grupos

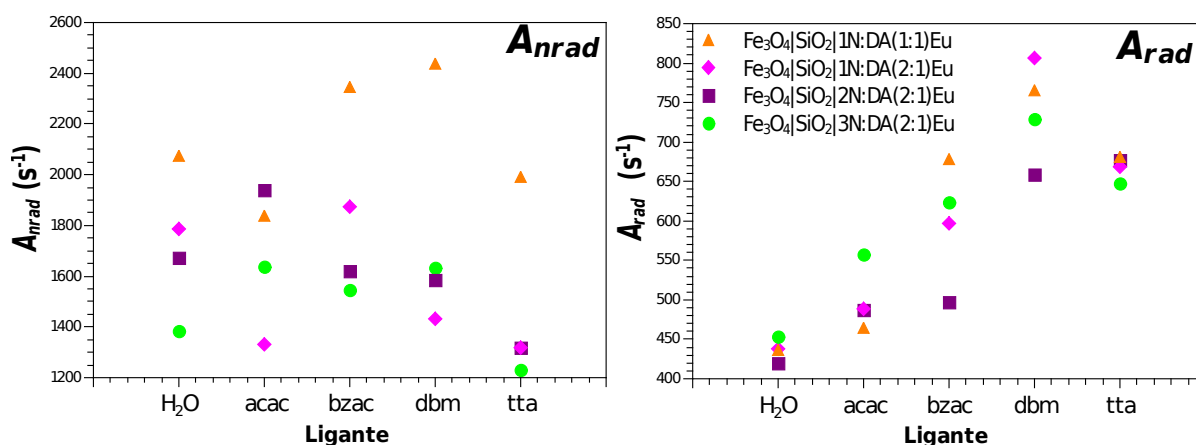


Figura 4.27 – Probabilidade de transições radiativas (A_{rad}) e não radiativas (A_{nrad}) para os materiais magnéticos luminescentes contendo o íon Eu^{3+} .

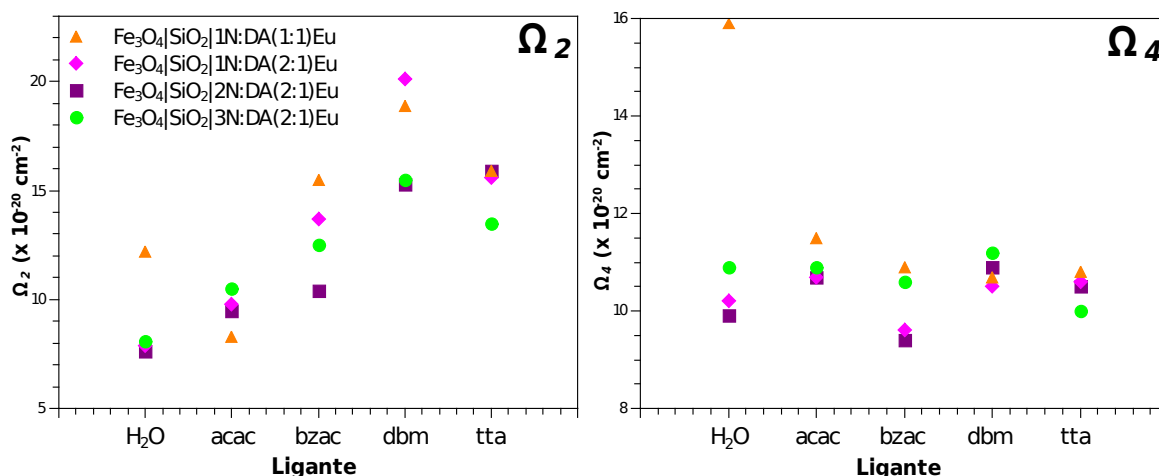


Figura 4.28 – Parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_2 e Ω_4) para os materiais magnéticos luminescentes contendo o íon Eu^{3+} .

carboxilatos.^[162,168]

Em complexos isolados envolvendo EDTA, o íon lantanídeo interage com quatro átomos de oxigênio de grupos carboxilatos e dois átomos de nitrogênio de grupos amina, usualmente apresentando número de coordenação 9, contendo até três moléculas de água coordenadas ao metal^[169,170]. Para ligar covalentemente o EDTA à superfície do material, parte dos grupos carboxilatos é transformada em amida, podendo haver uma redução da habilidade coordenante desse derivado de EDTA, quando comparado ao EDTA não modificado. Apesar disso, a prévia funcionalização do material magnético, antes da coordenação dos íons lantanídeos, produz uma superfície poli(aminocarboxilada), o que diminuiria a relevância dessa redução de grupos carboxilatos.

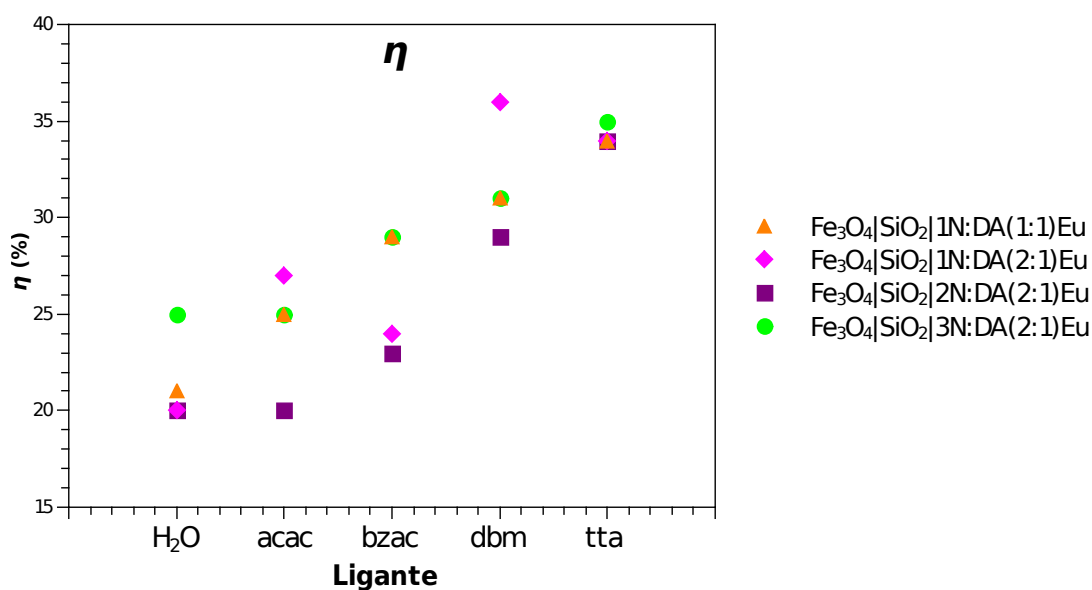


Figura 4.29 – Valores de eficiência quântica (η) para os materiais magnéticos luminescentes contendo o íon Eu^{3+} .

Os espectros de luminescência para os materiais apresentaram perfis muito semelhantes àqueles encontrados para o complexo $[\text{Eu}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ livre^[171], sugerindo que a natureza da coordenação, à átomos de O e N de grupos carboxilatos e grupos amina, respectivamente, foi mantida para a interação do íon lantanídeo com a superfície poli(aminocarboxilada) do material.

Em complexos de íons lantanídeos, maiores valores de eficiência quântica podem ser obtidos ao promover a troca de moléculas de água coordenadas ao íon por moléculas de outros ligantes. Como exemplo, a substituição de H_2O por moléculas de dimetilbenzamida no complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ é capaz de elevar o valor da eficiência quântica de 23 % para 81 %.^[172] No entanto, para os materiais sintetizados, ao coordenar moléculas dos ligantes aos íons Eu^{3+} presentes na superfície poli(aminocarboxilada), não são observadas elevações de tal magnitude. Este fato pode estar associado a fatores como a dificuldade de acesso da β -dicetona a todos os íons coordenados à superfície do material, mas também à possibilidade da coordenação dos ligantes acac, bzac, dbm e tta não resultar na substituição de todas as moléculas de água coordenadas ao íon Eu^{3+} . Notadamente, pode ser expressivo o número de íons coordenados à superfície do material através de grupos aminos, principalmente nos sistemas 2N e 3N.

4.2.2.3.3 Materiais contendo o íon Tb^{3+}

Os espectros de excitação dos materiais contendo o íon Tb^{3+} foram registrados à temperatura ambiente, excitando entre 300 e 520 nm e monitorando a emissão do material em 547 nm, onde é observada a banda intensa relativa à transição ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$. Estes espectros, apresentados nas Figuras 4.30, 4.31 e 4.32, apresentaram perfis semelhantes para 1N, 2N e 3N contendo os mesmos ligantes. Similarmente aos materiais contendo íons Eu^{3+} , é possível observar bandas largas intensas na faixa entre 300 e 410 nm para os materiais com a β -dicetona, as quais estão relacionadas à absorção dos ligantes via transição $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ seguida por uma transferência de energia do estado excitado T para os nível excitado do íon Tb^{3+} (${}^5\text{D}_4$).

Os espectros de excitação dos materiais sem ligantes β -dicetonas apresentam bandas estreitas devido às transições intraconfiguracionais $4f^8$ do nível ${}^7\text{F}_6$ do íon Tb^{3+} para os níveis excitados, como segue: ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (≈ 337 nm), ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_9$ (≈ 370 nm), ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_{10}$ (≈ 365 nm), ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_6$ (≈ 372 nm) e ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (≈ 483 nm). Nos espectros de excitação para os materiais contendo ligantes β -dicetonas, a predominância de bandas largas, decorrentes de transições centradas no ligante ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$), de intensidades expressivamente superiores às das transições centradas no íon, sugere uma apreciável eficiência de sensibilização do íon lantanídeo para todas as β -dicetonas empregadas. A banda larga se desloca para a região de mais baixa energia seguindo a ordem: $\text{acac} > \text{bzac} > \text{tta} > \text{dbm}$, o que é condizente com a diminuição da energia do estado excitado dos ligantes e está de acordo com a literatura.^[173]

Ainda, comparando os materiais contendo acac em relação a sistemas moleculares simples, como o complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ ^[174], não é possível identificar alterações significativas na energia do estado tripleto do ligante. No entanto, nos espectros de excitação para os materiais magnético luminescentes, a intensidade relativa da banda larga ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$) é mais alta que a intensidade da transição ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ e das demais centradas no íon, sugerindo uma melhor eficiência de sensibilização da luminescência do íon lantanídeo.

Apresentando brilho menos intenso que os materiais contendo o íon Eu^{3+} , os materiais contendo Tb^{3+} evidenciaram emissão na cor verde, característica do íon, ao serem expostos à radiação com comprimento de onda de cerca de 365 nm. Os espectros de emissão para

os materiais contendo Tb^{3+} foram registrados à temperatura ambiente, excitando em 315 nm (acac), 350 nm (bzac e dbm) e 370 nm (tta) e monitorando a emissão entre 450 – 720 nm. Para as matrizes sem β -dicetonas, os espectros de emissão foram registrados pela excitação direta do íon Tb^{3+} (${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_{10}$, $\lambda_{exc} \approx 365$ nm).

Diferentemente do íon Eu^{3+} , cujo nível emissor é não degenerado, o principal nível emissor do íon Tb^{3+} (${}^5\text{D}_4$) pode se desdobrar em nove componentes, conforme a regra $(2J+1)$, dificultando uma análise quantitativa dos espectros de emissão de sistemas contendo Tb^{3+} .^[175]

A partir dos espectros nas Figuras 4.33, 4.34 e 4.35, é possível observar bandas estreitas características das transições intraconfiguracionais do íon Tb^{3+} (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, onde $J = 6, 5, 4, 3, 2, 1$ e 0). Os espectros de emissão para todos os materiais apresentam perfis espectrais muito semelhantes, não sendo possível verificar diferenças significativas entre 1N, 2N e 3N. Assim como nos materiais contendo Eu^{3+} , a interação dos diferentes ligantes β -dicetonas com o íon Tb^{3+} na superfície desses materiais não foi capaz de provocar alterações consideráveis nos perfis dos espectros de emissão. Comportamentos semelhantes tem sido observados para superfícies poli(aminocarboxiladas).^[162]

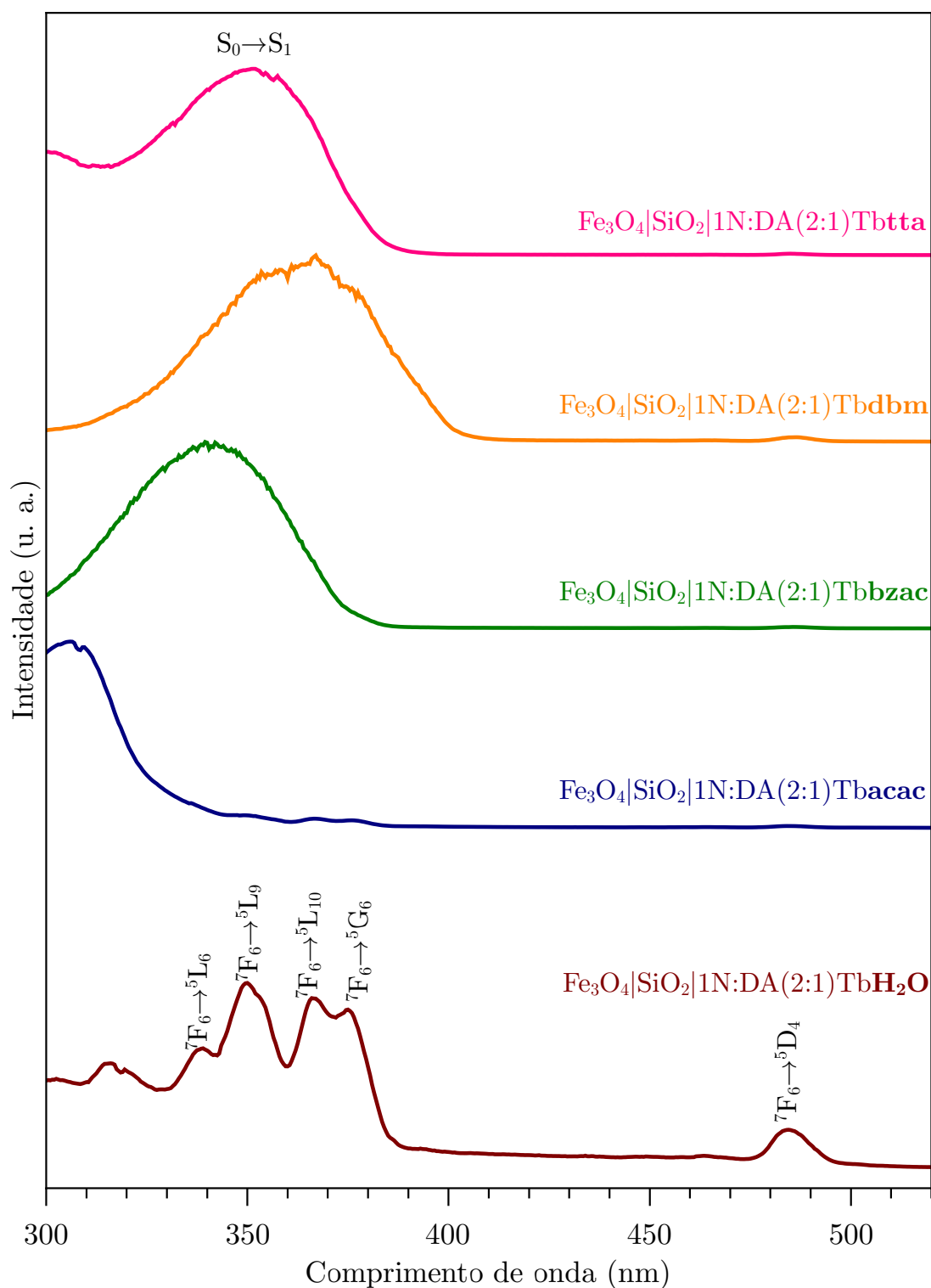


Figura 4.30 – Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(2:1)\text{Tb}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzoilacetona (bzac), dibenzoilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 300 – 520 nm e monitorando a emissão em 547 nm.

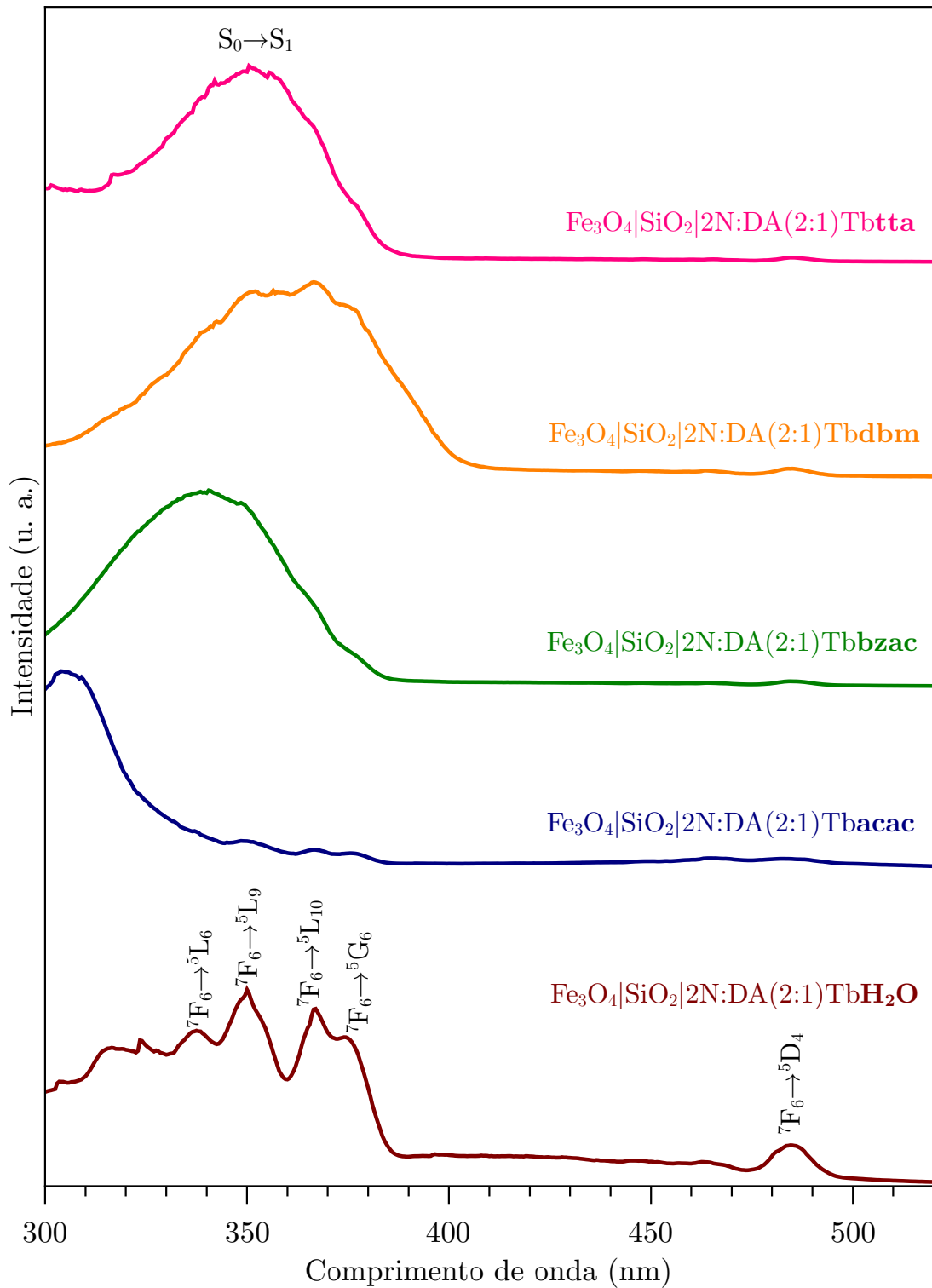


Figura 4.31 – Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|2\text{N:DA}(2:1)\text{Tb}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzilacetona (bzac), dibenzilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 300 – 520 nm e monitorando a emissão em 547 nm.

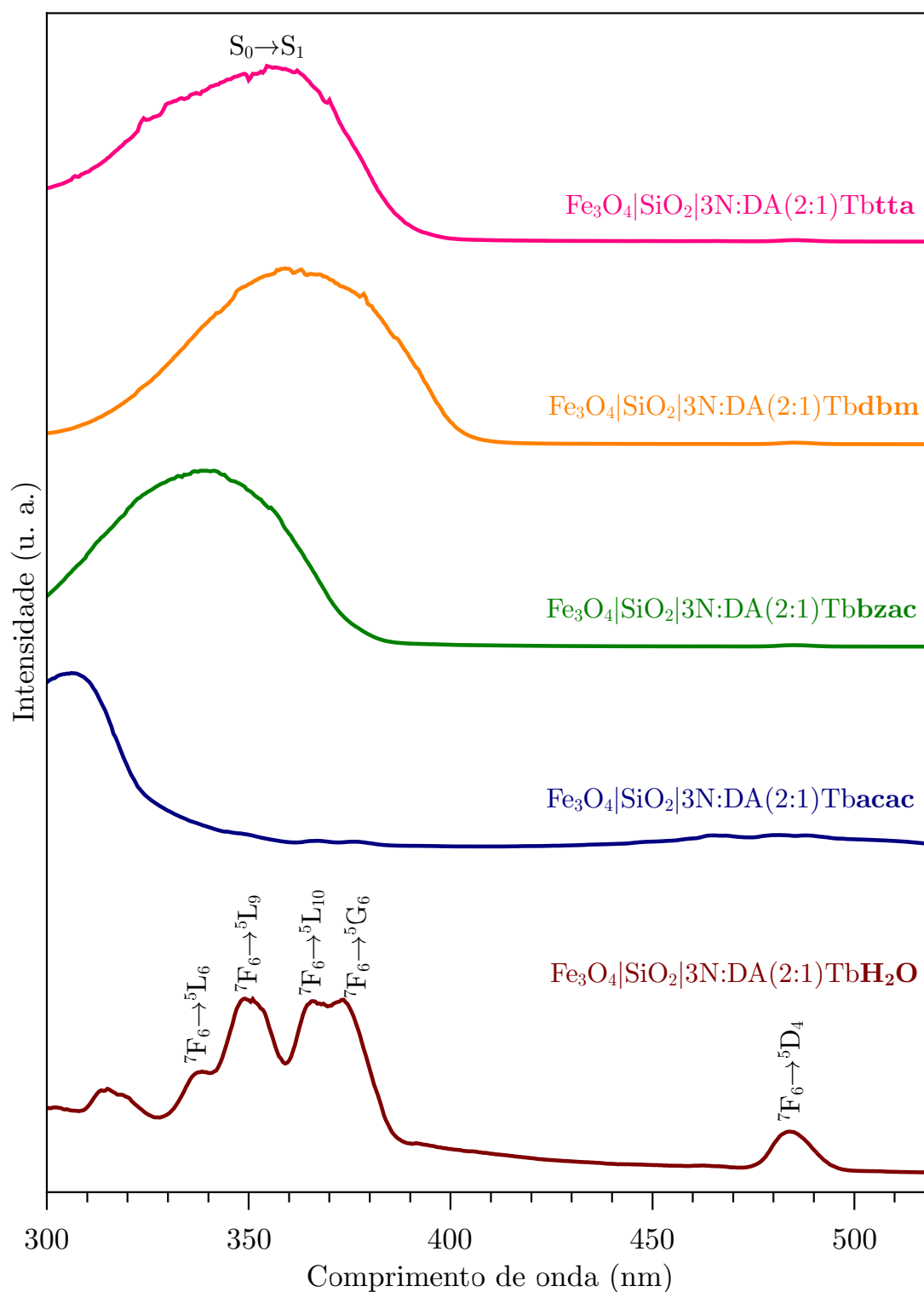


Figura 4.32 – Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|3\text{N:DA}(2:1)\text{Tb}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzilacetona (bzac), dibenzilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 300 – 520 nm e monitorando a emissão em 547 nm.

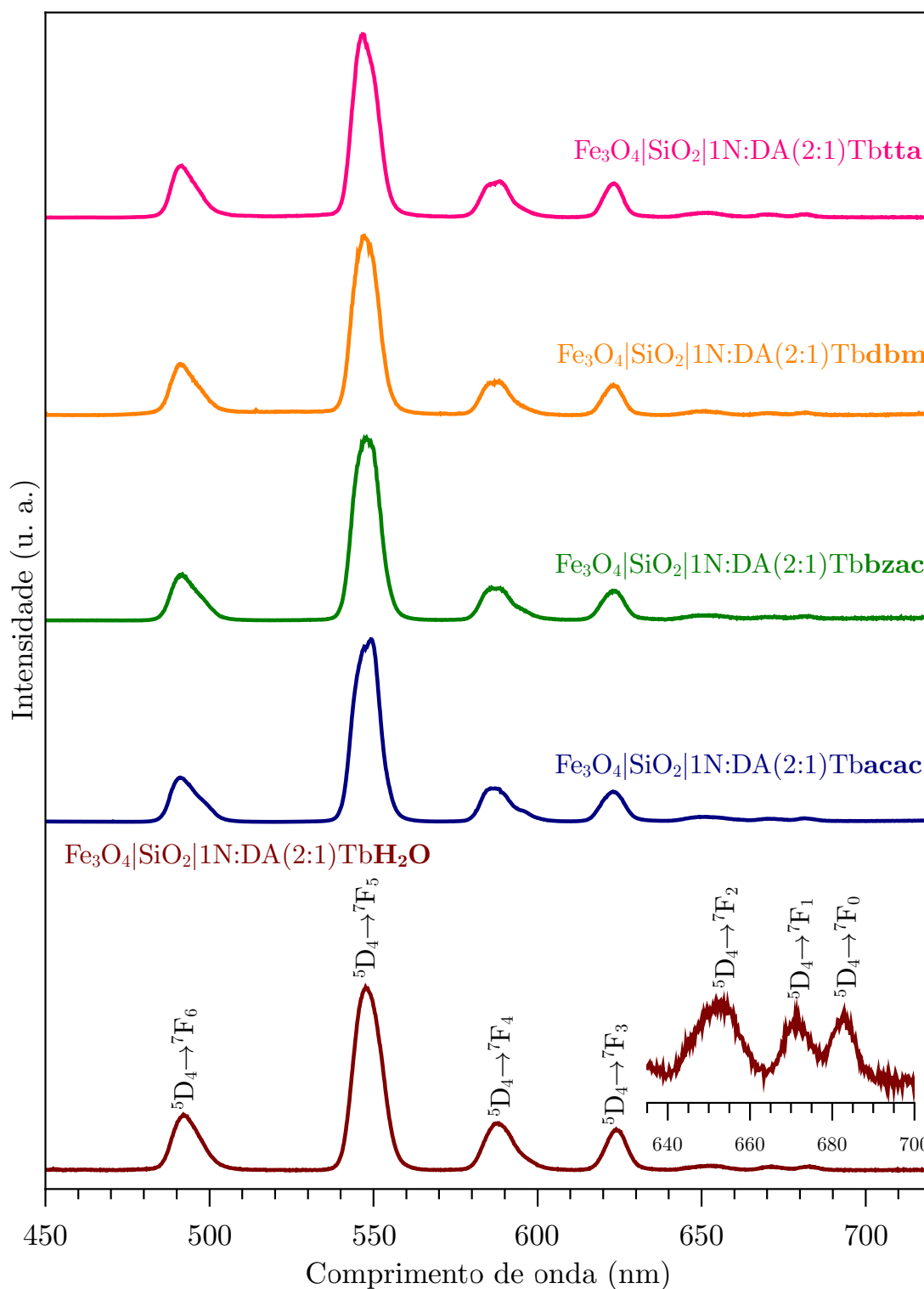


Figura 4.33 – Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(2:1)\text{Tb}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoiacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 450 – 720 nm.

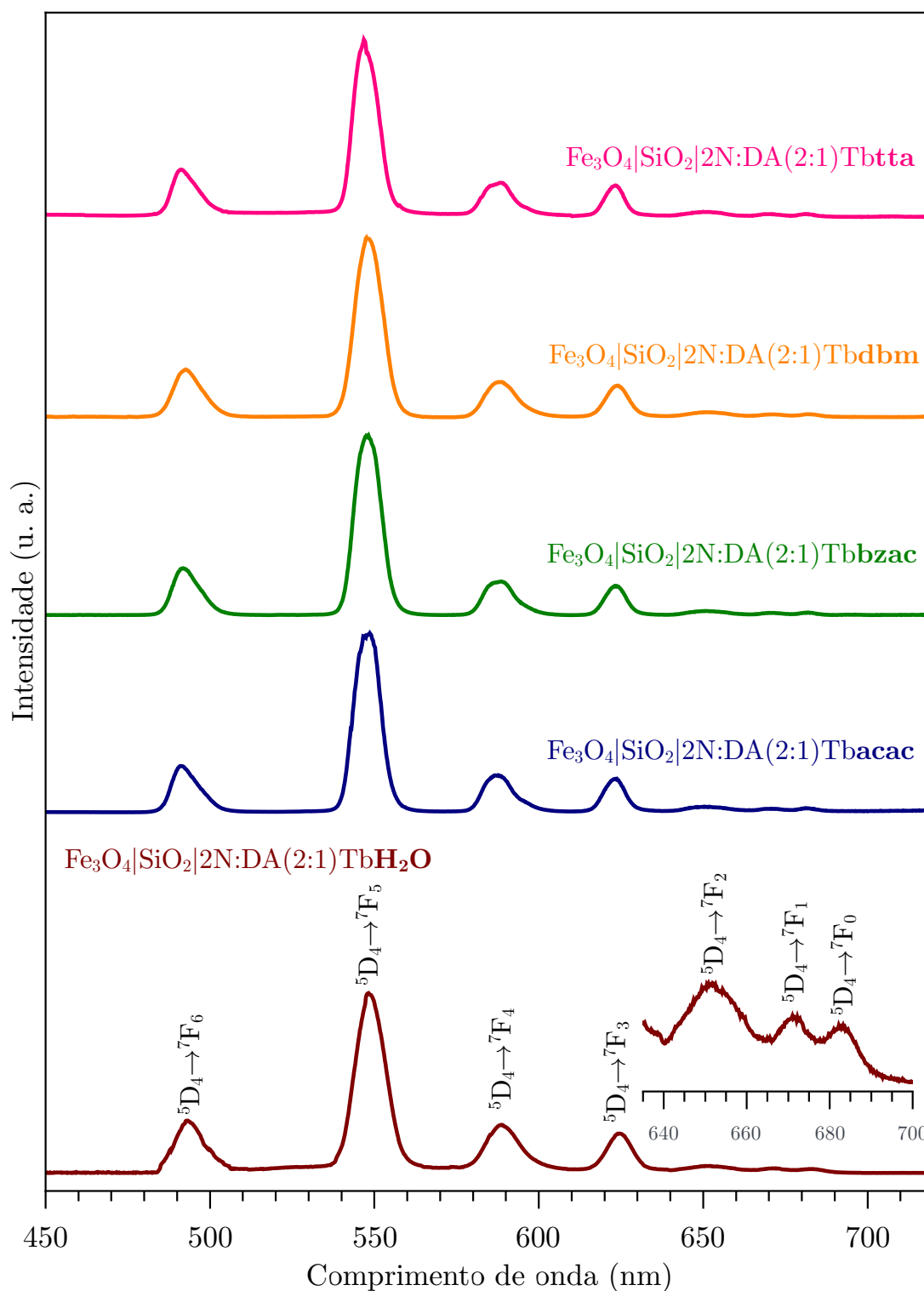


Figura 4.34 – Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|2\text{N:DA}(2:1)\text{Tb}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzilacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 450 – 720 nm.

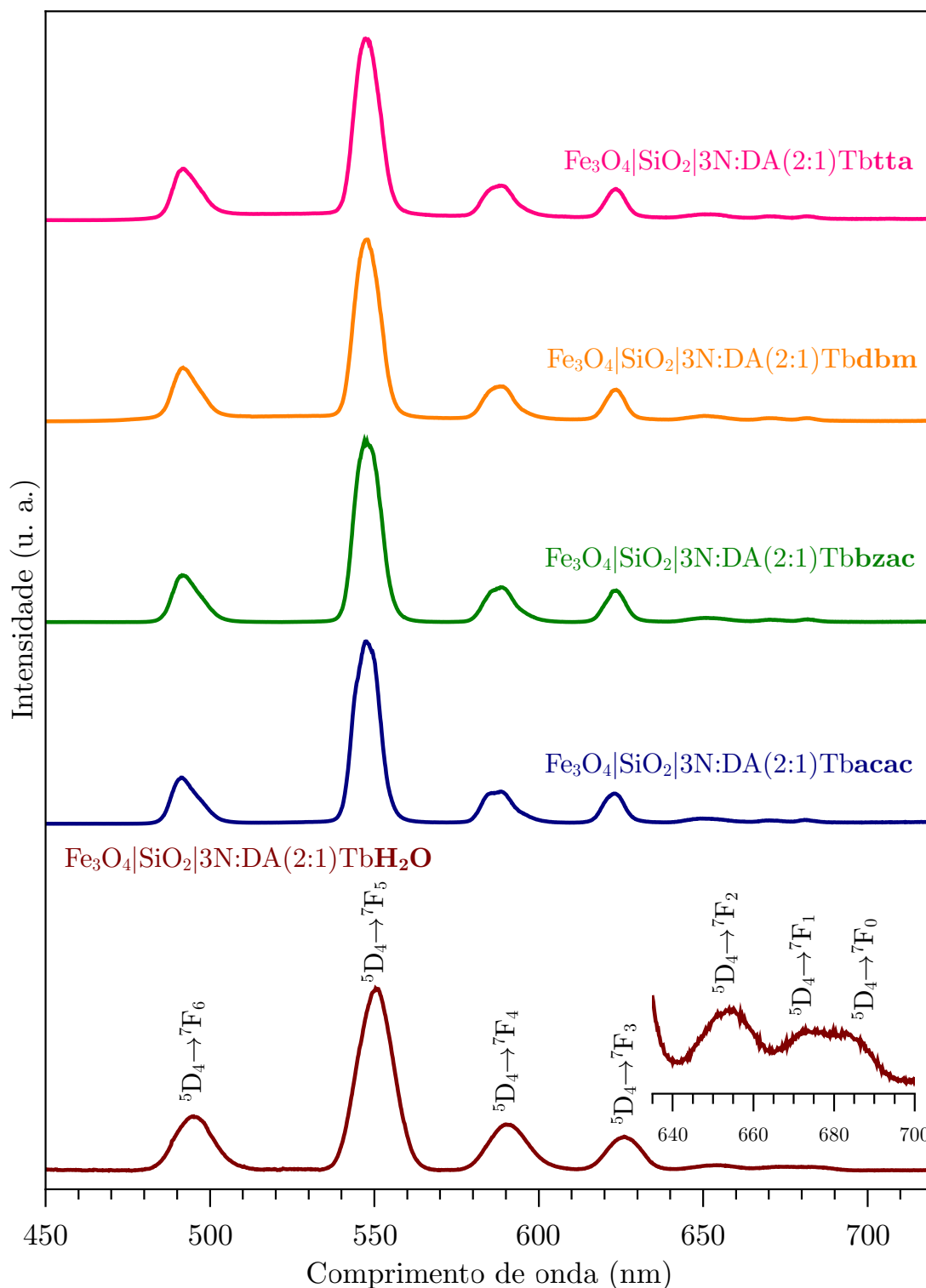


Figura 4.35 – Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|2\text{N:DA}(2:1)\text{Tb}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzilacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 450 – 720 nm.

4.2.2.3.4 Materiais contendo o íon Sm^{3+}

Os espectros de excitação dos materiais contendo o íon Sm^{3+} foram registrados à temperatura ambiente, excitando entre 250 e 550 nm e monitorando a emissão do material em 646 nm, onde é observada a banda intensa relativa à transição hipersensível ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$. Como observado para Eu^{3+} e Tb^{3+} , estes espectros, apresentados nas Figuras 4.36, 4.37 e 4.38, apresentaram perfis semelhantes para 1N, 2N e 3N. É possível observar bandas largas na faixa entre 260 e 410 nm, para os materiais contendo as β -dicetonas, as quais estão relacionadas à absorção dos ligantes via transição $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ seguida por uma transferência de energia do estado excitado T para os nível excitado do íon Sm^{3+} (${}^4\text{G}_{5/2}$).

Estas bandas de transferência de energia do ligante para o metal aparecem sobrepostas a bandas com origem nas transições intraconfiguracionais $4f^5$, envolvendo o estado fundamental ${}^6\text{H}_{5/2}$ do íon Sm^{3+} e os estados excitados, como segue: ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{9/2}$ (≈ 341 nm), ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ (≈ 360 nm), ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{17/2}$ (≈ 374 nm), ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ (≈ 401 nm), ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{19/2}$ (≈ 415 nm), ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (≈ 444 nm) e ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (≈ 463 nm).

Em geral, nos espectros de excitação para os materiais contendo ligantes β -dicetonas, a predominância de bandas largas, decorrentes de transições $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$, indica a sensibilização do íon lantanídeo por todas as β -dicetonas empregadas. A banda larga se desloca para a região de mais baixa energia seguindo a orden: $\text{acac} > \text{bzac} > \text{tta} > \text{dbm}$, o que é condizente com a diminuição da energia do estado excitado dos ligantes.

Apresentando brilho menos intenso que os materiais contendo o íon Eu^{3+} , os materiais contendo Sm^{3+} evidenciaram emissão na cor laranja, característica do íon, ao serem expostos à radiação com comprimento de onda de cerca de 400 nm. Os espectros de emissão para os materiais contendo Sm^{3+} foram registrados à temperatura ambiente, excitando em 315 nm (acac), 350 nm (bzac e dbm) e 370 nm (tta) e monitorando a emissão entre 500 – 750 nm. Para as matrizes sem β -dicetonas, os espectros de emissão foram registrados pela excitação direta do íon Sm^{3+} (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$, $\lambda_{exc} \approx 400$ nm).

A partir dos espectros nas Figuras 4.40, 4.41 e 4.42, é possível observar bandas estreitas características das transições intraconfiguracionais do íon Sm^{3+} (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$, onde $J = 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$). Os espectros de emissão para todos os materiais apresentam perfis espectrais muito semelhantes, não sendo possível verificar diferenças significativas entre

1N, 2N e 3N. Assim como nos materiais contendo Eu^{3+} e Tb^{3+} , a interação dos diferentes ligantes β -dicetonas com o íon Sm^{3+} na superfície desses materiais não foi capaz de provocar alterações consideráveis nos perfis dos espectros de emissão.

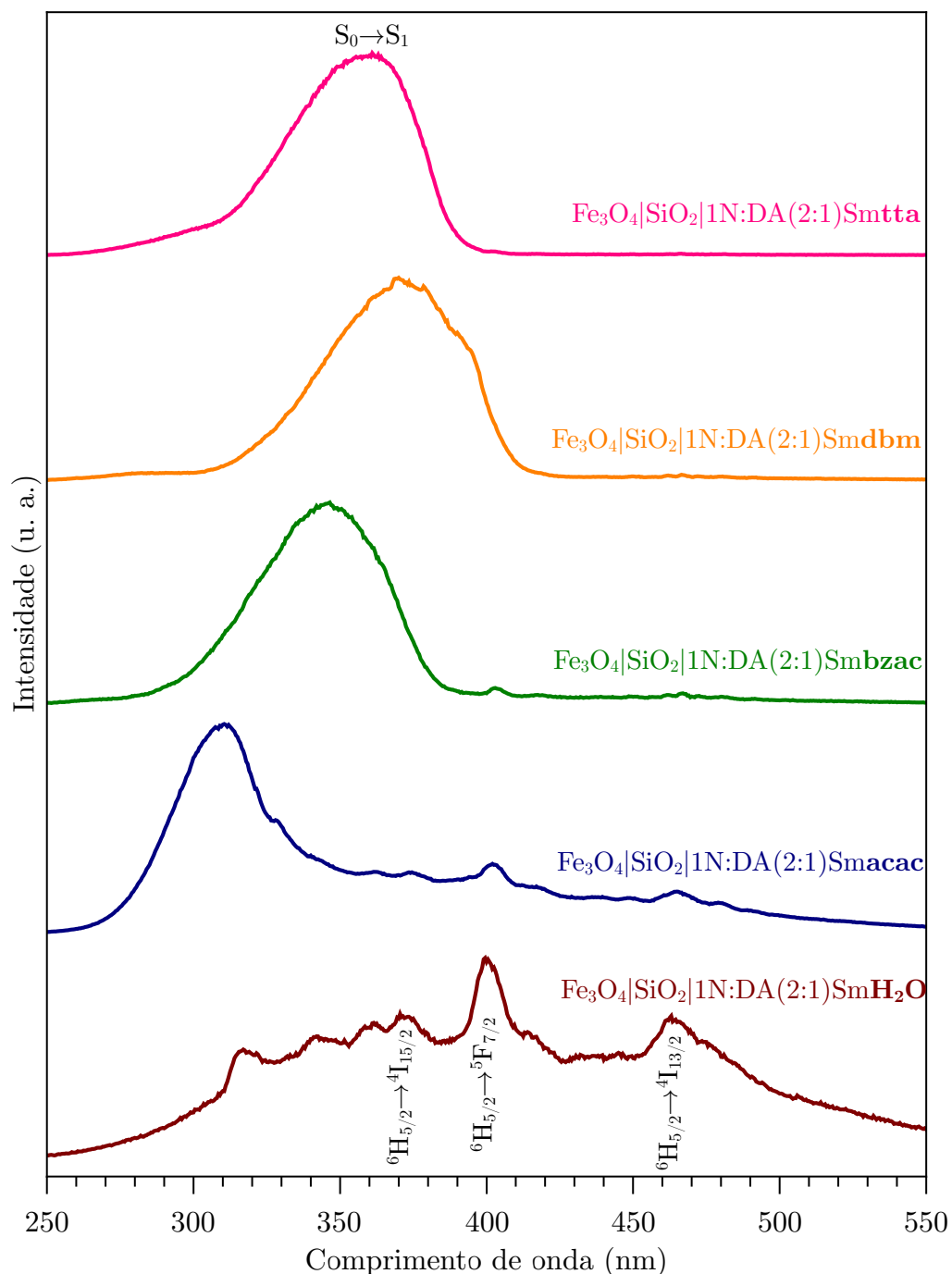


Figura 4.36 – Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N}:\text{DA}(2:1)\text{Sm}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzilacetona (bzac), dibenzilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 250 – 550 nm e monitorando a emissão em 646 nm.

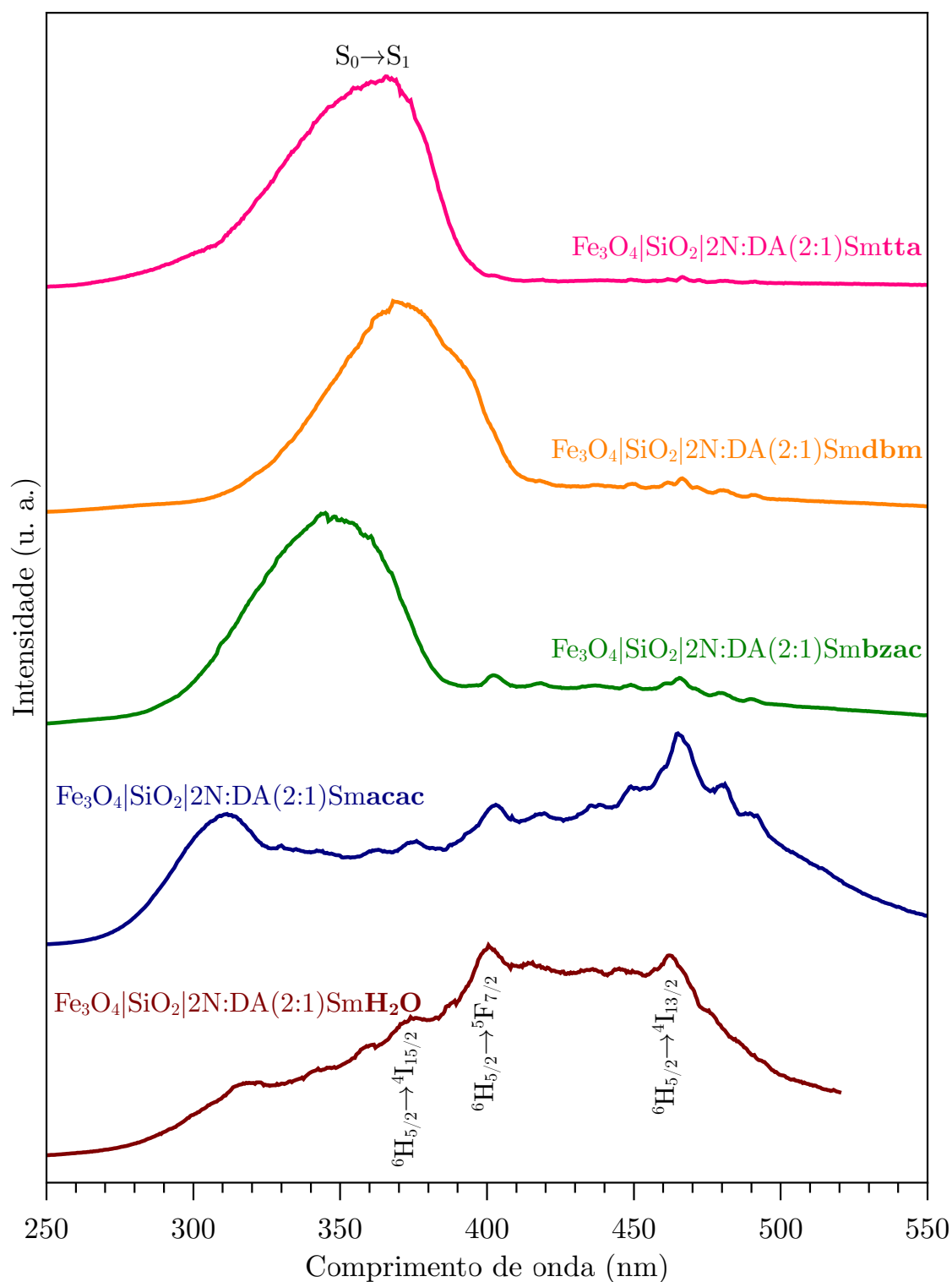


Figura 4.37 – Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|2\text{N:DA}(2:1)\text{Sm}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzilacetona (bzac), dibenzilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 250 – 550 nm e monitorando a emissão em 646 nm.

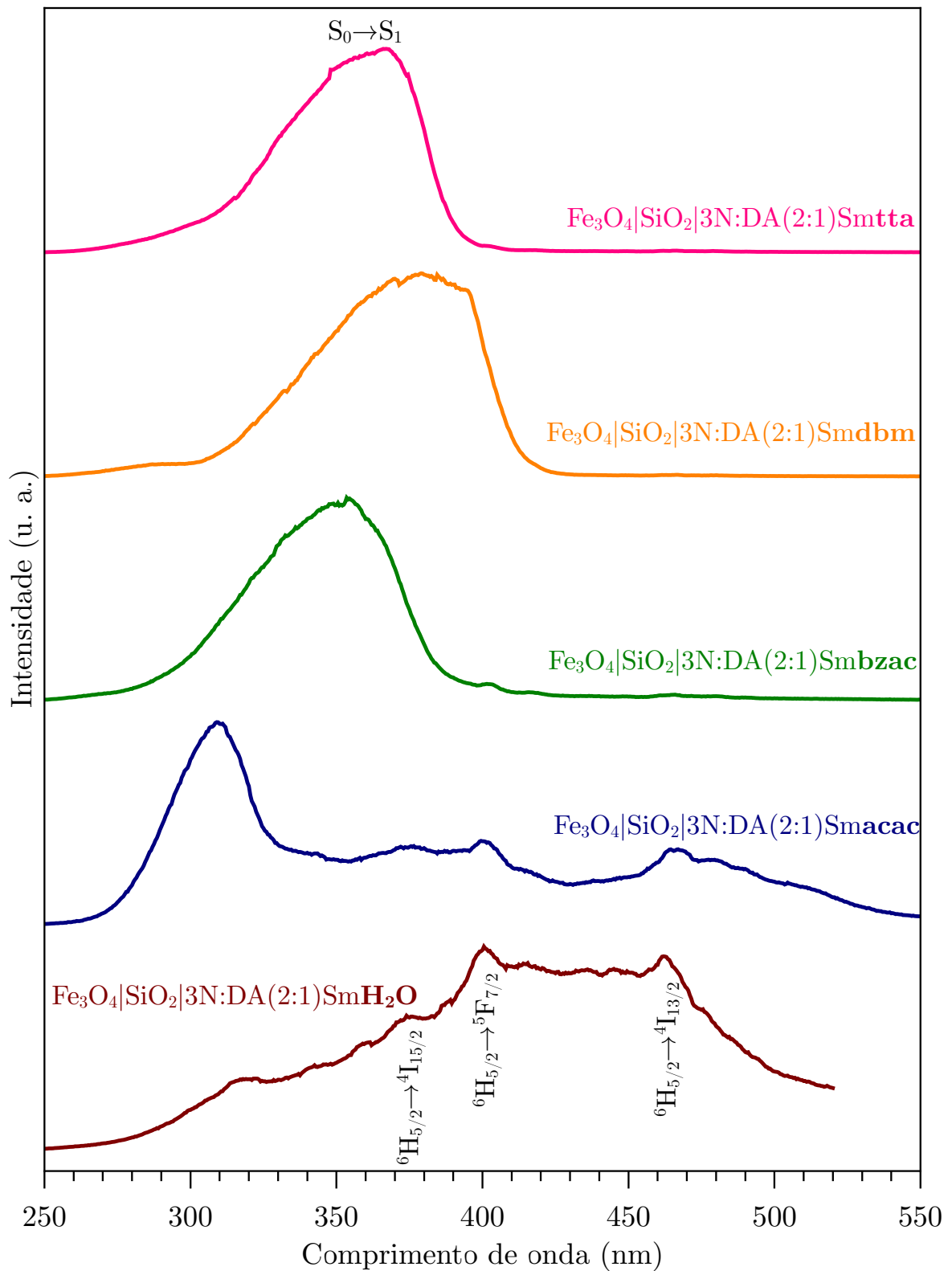


Figura 4.38 – Espectros de excitação para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|3\text{N:DA}(2:1)\text{Sm}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac), benzoilacetona (bzac), dibenzoilmetano (dbm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), adquiridos à temperatura ambiente, excitando entre 250 – 550 nm e monitorando a emissão em 646 nm.

As transições ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (≈ 567 nm) e ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (≈ 602 nm), observadas nos espectros de emissão, são dominadas pelo mecanismo de DM, enquanto a transição hipersensível ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (≈ 646 nm) é dominada pelo mecanismo de DE. Devido ao caráter de dipolo magnético predominante na transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, esta tem sido utilizada como referência para o cálculo do indicador ρ_{Sm} , definido como a razão entre as intensidades integradas das transições ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ e ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ nos complexos de Sm^{3+} [176]:

$$\rho_{Sm} = \frac{S({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2})}{S({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2})}. \quad (4.5)$$

Adicionalmente, o comportamento hipersensível dos íons Sm^{3+} pode ser comparado àquele apresentado pelos íons Eu^{3+} , através do cálculo do indicador ρ_{Eu} , determinado de forma análoga ao indicador para samário:

$$\rho_{Eu} = \frac{S({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)}{S({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)}. \quad (4.6)$$

Os valores para ambos os indicadores (Sm^{3+} e Eu^{3+}) para os materiais híbridos baseados nas matrizes $Fe_3O_4|SiO_2|1N:DA(2:1)$, $Fe_3O_4|SiO_2|2N:DA(2:1)$ e $Fe_3O_4|SiO_2|3N:DA(2:1)$, são dados na Tabela 4.5.

A partir da Figura 4.39, é possível verificar a hipersensibilidade da transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ relacionada a mudanças no ambiente químico em torno do íon Sm^{3+} . Uma vez que são observados comportamentos similares de ρ_{Sm} para a série de amostras baseadas nos materiais $Fe_3O_4|SiO_2|1N:DA(2:1)Sm$, $Fe_3O_4|SiO_2|2N:DA(2:1)Sm$ e $Fe_3O_4|SiO_2|3N:DA(2:1)Sm$, as variações no valor deste indicador podem ser atribuídas principalmente à natureza do ligante coordenado ao íon Sm^{3+} .

A diferença mais expressiva pode ser observada nos materiais sem ligantes β -dicetonas. A elevação dos valores de ρ_{Sm} , praticamente na mesma proporção, após a coordenação de todos os ligantes, sugere que o principal efeito envolvido é a substituição de moléculas de água por moléculas das β -dicetonas, de forma semelhante ao que ocorre para sistemas moleculares simples. [176]

Embora ρ_{Sm} e ρ_{Eu} apresentem tendências distintas na variação de seus valores, é possível verificar comportamentos hipersensíveis similares para os materiais contendo samário e európio. Ainda, os valores de ρ_{Eu} reiteram as evidências de uma dependência mais acentuada da natureza do ligante do que da natureza da matriz, para otimização das propriedades espectroscópicas destes sistemas magnéticos.

Tabela 4.5 – Indicadores para os materiais híbridos baseados nas matrizes $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(2:1)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|2\text{N:DA}(2:1)$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|3\text{N:DA}(2:1)$, contendo o íon Sm^{3+} ou Eu^{3+} e os ligantes β -dicetonas.

Amostra	ρ_{Sm}	ρ_{Eu}
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(2:1)$		
H₂O	6,6	3,9
acac	9,9	5,2
bzac	10,5	7,5
dbm	11,9	8,5
tta	9,3	8,0
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 2\text{N:DA}(2:1)$		
H₂O	3,7	3,9
acac	9,1	4,8
bzac	9,5	5,7
dbm	11,1	7,8
tta	8,6	7,3
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 3\text{N:DA}(2:1)$		
H₂O	2,9	4,0
acac	11,1	5,3
bzac	10,3	6,7
dbm	10,4	7,8
tta	8,0	7,7

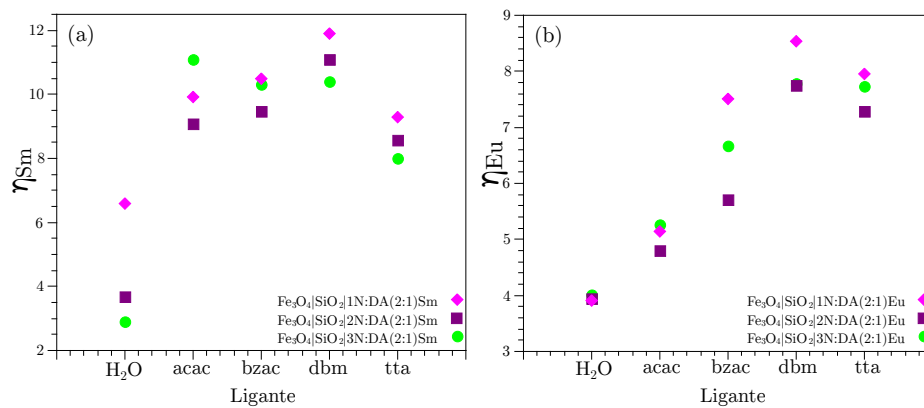


Figura 4.39 – Gráficos apresentando o indicador ρ para os materiais híbridos baseados nas matrizes $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(2:1)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|2\text{N:DA}(2:1)$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|3\text{N:DA}(2:1)$, contendo o íon (a) Sm^{3+} ou (b) Eu^{3+} e os ligantes β -dicetonas.

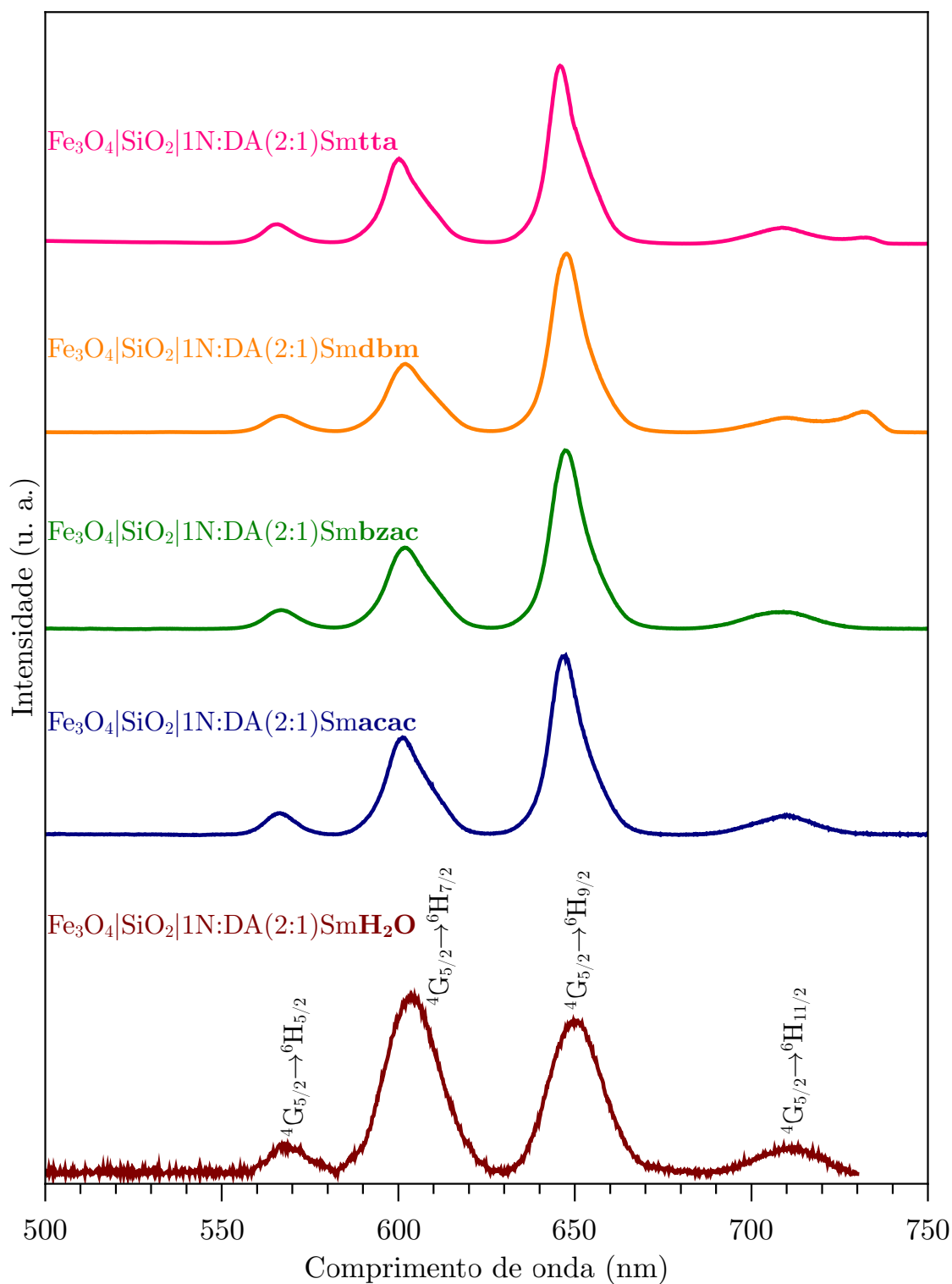


Figura 4.40 – Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(2:1)\text{Sm}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzilacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 500 – 750 nm.

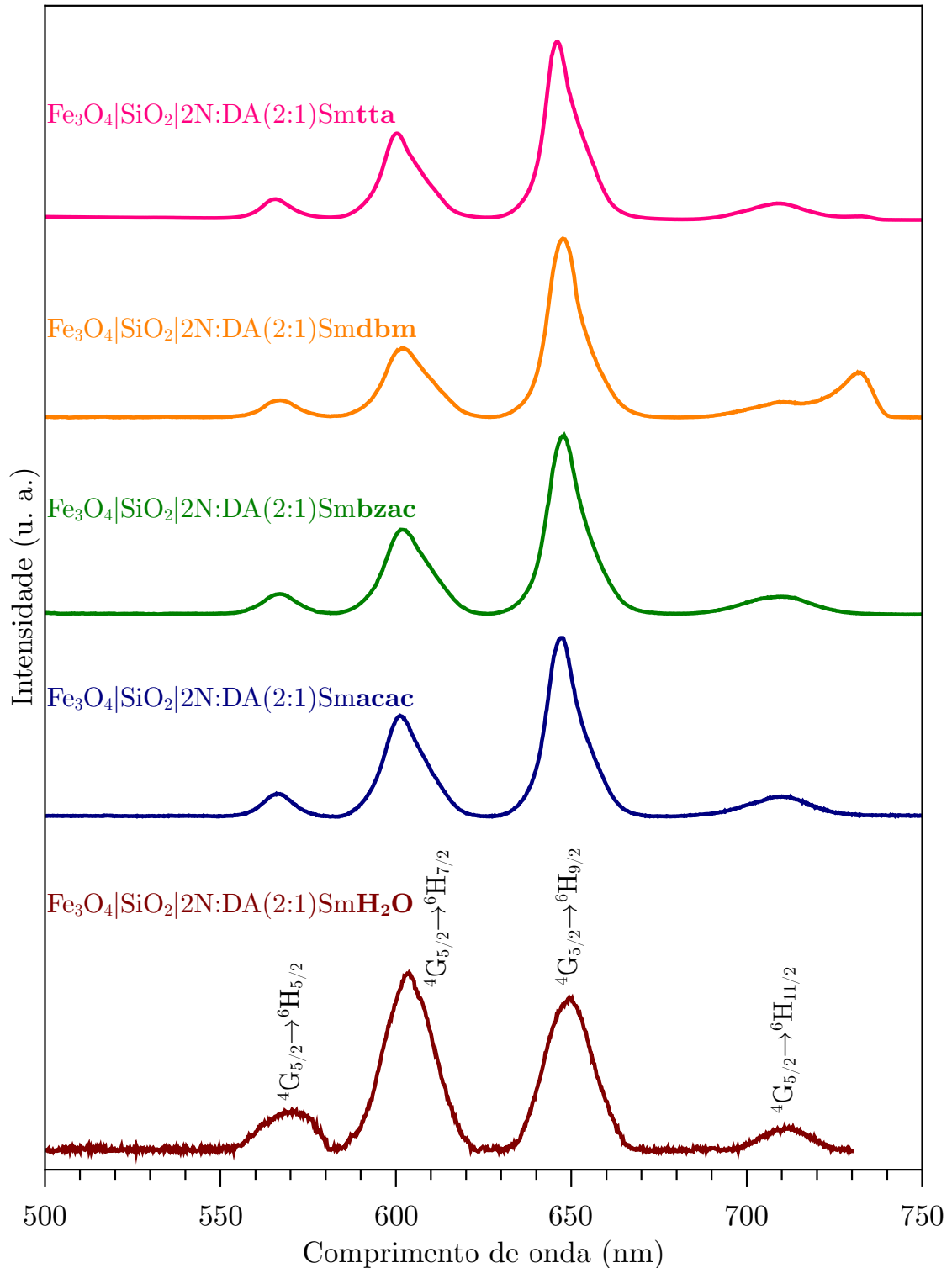


Figura 4.41 – Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|2\text{N:DA}(2:1)\text{Sm}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzoiacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzoilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 500 – 750 nm.

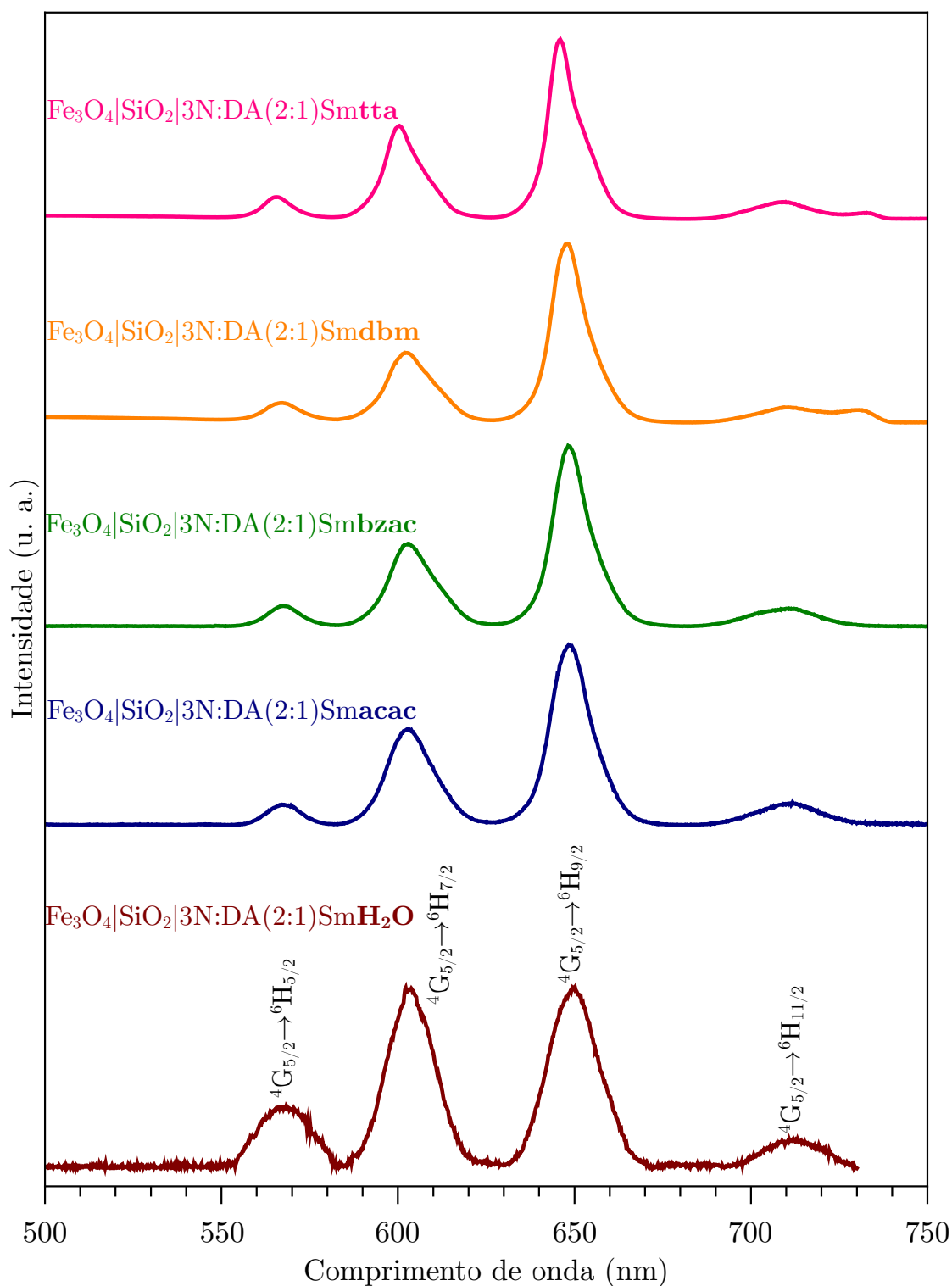


Figura 4.42 – Espectros de emissão para o material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|3\text{N:DA}(2:1)\text{Sm}$ contendo H_2O e as seguintes β -dicetonas como ligantes: acetilacetona (acac, $\lambda_{exc} = 315$ nm), benzilacetona (bzac, $\lambda_{exc} = 350$ nm), dibenzilmetano (dbm, $\lambda_{exc} = 350$ nm) e 2-tenoiltrifluoroacetona (tta, $\lambda_{exc} = 370$ nm), adquiridos à temperatura ambiente e monitorando a emissão entre 500 – 750 nm.

CAPÍTULO

5

CONCLUSÕES

Neste estudo, foram preparados materiais magnéticos luminescentes com alto teor de lantanídeo. Para tanto, foi produzida a fase magnetita, apresentando boa resposta magnética, este óxido de ferro foi capaz de se manter íntegro após as etapas de revestimento e funcionalização. O alcoxissilano derivado do EDTA foi empregado com sucesso para a funcionalização, ligando-se covalentemente à fase magnética revestida com sílica através do processo sol-gel. A expressiva quantidade de complexo EDTA-lantanídeo foi uma consequência direta da síntese desse alcoxissilano derivado do EDTA antes da etapa de funcionalização.

Embora a magnetização de saturação tenha sido consideravelmente menor para as amostras funcionalizadas, o comportamento magnético dos materiais híbridos produzidos não foi substancialmente alterado após o revestimento com sílica e grupos orgânicos, permitindo a perfeita manipulação das amostras com ímãs permanentes. A razão entre o aminoalquil alcoxissilano e DA-EDTA influencia nas características nanoestruturais do material, sendo possível estar relacionada com o teor de európio encontrado.

Os sistemas magnéticos também exibiram intensa luminescência, sendo esta mais dependente da natureza do ligante do que da natureza do aminoalquil alcoxissilano empregado. Através dos parâmetros de intensidade, pode-se concluir que a luminescência, consequência de um efeito antena operativo, depende mais da natureza dos ligantes do que das características da matriz (como o número de grupos amino, por exemplo). Os parâmetros de Judd-Ofelt, Ω_2 e Ω_4 , mostraram pouca variação com a substituição das moléculas de água pelas moléculas de ligantes dicetonatos, sugerindo que o ambiente químico é dominado pelo ligante EDTA

Em adição aos materiais contendo o íon Eu^{3+} , materiais luminescentes contendo os íons Tb^{3+} e Sm^{3+} foram sintetizados com sucesso, sendo observadas as emissões das cores características de cada íon. Os ligantes β -dicetonatos também desempenharam um importante papel na sensibilização de Tb^{3+} e Sm^{3+} , sendo seu efeito mais significativo que a variação de 1N, 2N e 3N.

Além dos aspectos luminescentes, foi apresentada uma ampla caracterização da superfície, evidenciando a bifuncionalidade dos materiais híbridos obtidos, a qual os habilita para aplicações em direntes áreas como separação de lantanídeos, marcadores e sensores biológicos, entre outras.

CAPÍTULO

6

PERSPECTIVAS

A partir do conhecimento adquirido neste trabalho, planeja-se explorar alguns pontos sobre os materiais magnéticos sintetizados, focando na aplicação destes sistemas para diferentes tarefas. Assim, as perspectivas são:

- refinar o material, tendo em vista que os grandes aglomerados formados não encontram facilmente aplicação biológica, otimizando o revestimento para recobrir pequenos agregados ou, até mesmo, partículas individuais de magnetita;
- explorar a forma como os íons metálicos interagem com a superfície, principalmente a relação estequiométrica entre o aminoalquil alcoxissilano derivado do EDTA e o íon lantanídeo, determinando com maior exatidão o teor de nitrogênio, o qual é proveniente somente do agente quelante;
- coordenar metais de transição na superfície poli(aminocarboxilada) do material magnético, investigando o potencial catalítico destes sistemas;
- estudar a adsorção de diferentes metais tóxicos, afim de verificar o potencial para remoção de contaminantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DUYAR, M. S.; WANG, S.; ARELLANO-TREVIÑO, M. A.; FARRAUTO, R. J. Co₂ utilization with a novel dual function material (dfm) for capture and catalytic conversion to synthetic natural gas: An update. *Journal of CO₂ Utilization*, 2016. 2
- [2] CHEN, L.; JIANG, Y.; NIE, H.; LU, P.; SUNG, H. H.; WILLIAMS, I. D.; KWOK, H. S.; HUANG, F.; QIN, A.; ZHAO, Z. et al. Creation of bifunctional materials: Improve electron-transporting ability of light emitters based on aie-active 2, 3, 4, 5-tetraphenylsiloles. *Advanced Functional Materials*, v. 24, n. 23, p. 3621–3630, 2014. 2
- [3] WANG, D.; SALMON, L.; RUIZ, J.; ASTRUC, D. A recyclable ruthenium (ii) complex supported on magnetic nanoparticles: A regioselective catalyst for alkyne–azide cycloaddition. *Chemical Communications*, v. 49, n. 62, p. 6956–6958, 2013. 2
- [4] GHASEMI, E.; ZIYADI, H.; AFSHAR, A. M.; SILLANPÄÄ, M. Iron oxide nanofibers: A new magnetic catalyst for azo dyes degradation in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 264, p. 146–151, 2015. 2
- [5] YANG, J.; LEE, J.; KANG, J.; CHUNG, C.-H.; LEE, K.; SUH, J.-S.; YOON,

- H.-G.; HUH, Y.-M.; HAAM, S. Magnetic sensitivity enhanced novel fluorescent magnetic silica nanoparticles for biomedical applications. *Nanotechnology*, v. 19, n. 7, p. 075610, 2008. 2
- [6] EROGBOGBO, F.; YONG, K.-T.; HU, R.; LAW, W.-C.; DING, H.; CHANG, C.-W.; PRASAD, P. N.; SWIHART, M. T. Biocompatible magnetofluorescent probes: luminescent silicon quantum dots coupled with superparamagnetic iron (iii) oxide. *ACS nano*, v. 4, n. 9, p. 5131–5138, 2010. 2
- [7] JOSEPHSON, L.; KIRCHER, M. F.; MAHMOOD, U.; TANG, Y.; WEISSLEDER, R. Near-infrared fluorescent nanoparticles as combined mr/optical imaging probes. *Bioconjugate chemistry*, v. 13, n. 3, p. 554–560, 2002. 2
- [8] LEE, D.-E.; KIM, A. Y.; SARAVANAKUMAR, G.; KOO, H.; KWON, I. C.; CHOI, K.; PARK, J. H.; KIM, K. Hyaluronidase-sensitive spions for mr/optical dual imaging nanoprobe. *Macromolecular research*, v. 19, n. 8, p. 861–867, 2011. 2
- [9] ZHENG, H.; SU, R.; GAO, Z.; QI, W.; HUANG, R.; WANG, L.; HE, Z. Magnetic-fluorescent nanocomposites as reusable fluorescence probes for sensitive detection of hydrogen peroxide and glucose. *Analytical Methods*, v. 6, n. 16, p. 6352–6357, 2014. 2
- [10] HONG, S.; CHEN, H.; WANG, L.; WANG, L. Luminescent and magnetic fe₃o₄/py/pam nanocomposites for the chromium (vi) determination. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 70, n. 2, p. 449–453, 2008. 2
- [11] KIM, H.; ACHERMANN, M.; BALET, L. P.; HOLLINGSWORTH, J. A.; KLIMOV, V. I. Synthesis and characterization of co/cdse core/shell nanocomposites: bifunctional magnetic-optical nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 127, n. 2, p. 544–546, 2005. 2
- [12] XU, J.; YANG, H.; FU, W.; FAN, W.; ZHU, Q.; LI, M.; ZOU, G. Synthesis and characterization of nickel coated by zinc oxide: bifunctional magnetic-optical nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 458, n. 1, p. 119–122, 2008. 2

- [13] WONG, M.-C.; CHEN, L.; TSANG, M.-K.; ZHANG, Y.; HAO, J. Magnetic-induced luminescence from flexible composite laminates by coupling magnetic field to piezophotonic effect. *Advanced Materials*, v. 27, n. 30, p. 4488–4495, 2015. 2
- [14] QIAO, X.-M.; ZHANG, C.-X.; KONG, Y.-K.; ZHANG, Y.-Y. A mononuclear lanthanide metal compounds based on the nitronyl nitroxide radicals: Synthesis, crystal structure, and magnetic properties. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, v. 46, n. 6, p. 841–846, 2016. 2
- [15] LI, L.-L.; LIU, S.; ZHANG, Y.; XU, N.; CHENG, P. Two new mononuclear tri-spin lanthanide–nitronyl nitroxide radical complexes: Syntheses, structure and magnetic properties. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 57, p. 51–53, 2015.
- [16] MILLER, J. S. Organometallic-and organic-based magnets: New chemistry and new materials for the new millennium. *Inorganic Chemistry*, v. 39, n. 20, p. 4392–4408, 2000. 2
- [17] KHAN, L. U.; BRITO, H. F.; HöLSä, J.; PIROTA, K. R.; MURACA, D.; FELINTO, M. C.; TEOTONIO, E. E.; MALTA, O. L. Red-green emitting and superparamagnetic nanomarkers containing fe₃o₄ functionalized with calixarene and rare earth complexes. *Inorganic Chemistry*, v. 53, n. 24, p. 12902–12910, 2014. 3, 27
- [18] VELMURUGAN, K.; VENKATACHALAPATHY, V. S. K.; SENDHILNATHAN, S. Synthesis of nickel zinc iron nanoparticles by coprecipitation technique. *Materials Research*, v. 13, n. 3, p. 299–303, 2010. 3
- [19] CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons, 2003. 3, 5, 9, 10, 23, 50
- [20] CAS. Scifinder, 2016. [Base de dados; <https://scifinder.cas.org/>, acessada em 01 de junho de 2016]". , 3, 4
- [21] NAGAO, D.; YOKOYAMA, M.; YAMAUCHI, N.; MATSUMOTO, H.; KOBAYASHI, Y.; KONNO, M. Synthesis of highly monodisperse particles composed of a magnetic core and fluorescent shell. *Langmuir*, Washington, v. 24, n. 17, p. 9804–9808, 2008. 3

- [22] AHMED, S. R.; DONG, J.; YUI, M.; KATO, T.; LEE, J.; PARK, E. Y. Quantum dots incorporated magnetic nanoparticles for imaging colon carcinoma cells. *Journal of nanobiotechnology*, v. 11, n. 1, p. 1, 2013. 3
- [23] WANG, D.; HE, J.; ROSENZWEIG, N.; ROSENZWEIG, Z. Superparamagnetic fe₂o₃ beads-cdse/zns quantum dots core-shell nanocomposite particles for cell separation. *Nano Letters*, v. 4, n. 3, p. 409–413, 2004. 3
- [24] YU, X.; WAN, J.; SHAN, Y.; CHEN, K.; HAN, X. A facile approach to fabrication of bifunctional magnetic-optical fe₃o₄@ zns microspheres. *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 20, p. 4892–4898, 2009. 3
- [25] TUO, W.; HUAYAN, P.; RUBIAO, C.; DONG, L.; ZHANG, H.; YE, S.; YANGHUI, L.; LE, W. Effect of solution ph value changes on fluorescence intensity of magnetic-luminescent fe₃o₄@ gd₂o₃: Eu³⁺ nanoparticles. *Journal of Rare Earths*, v. 34, n. 1, p. 71–76, 2016. 3
- [26] LAI, C.-W.; WANG, Y.-H.; LAI, C.-H.; YANG, M.-J.; CHEN, C.-Y.; CHOU, P.-T.; CHAN, C.-S.; CHI, Y.; CHEN, Y.-C.; HSIAO, J.-K. Iridium-complex-functionalized fe₃o₄/sio₂ core/shell nanoparticles: A facile three-in-one system in magnetic resonance imaging, luminescence imaging, and photodynamic therapy. *Small*, v. 4, n. 2, p. 218–224, 2008. 3
- [27] FENG, J.; SONG, S.-Y.; DENG, R.-P.; FAN, W.-Q.; ZHANG, H.-J. Novel multifunctional nanocomposites: magnetic mesoporous silica nanospheres covalently bonded with near-infrared luminescent lanthanide complexes. *Langmuir*, Washington, v. 26, n. 5, p. 3596–3600, 2009. 3
- [28] SHARMA, K.; KUMAR, V.; KUMAR, V.; SWART, H. C. Advances in phosphors based on organic materials for light emitting devices. *Physica B: Condensed Matter*, v. 480, p. 105–110, 2016. 3
- [29] HÖPPE, H. A. Recent developments in the field of inorganic phosphors. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 48, n. 20, p. 3572–3582, 2009.
- [30] FELDMANN, C.; JÜSTEL, T.; RONDA, C. R.; SCHMIDT, P. J. Inorganic lu-

- minescent materials: 100 years of research and application. *Advanced Functional Materials*, v. 13, n. 7, p. 511–516, 2003.
- [31] SHIONOYA, S.; YEN, W. M.; YAMAMOTO, H. *Phosphor handbook*. CRC press, 2006. 3
- [32] DEHERI, P. K.; SWAMINATHAN, V.; BHAME, S. D.; LIU, Z.; RAMANUJAN, R. V. Sol- gel based chemical synthesis of nd₂fe₁₄b hard magnetic nanoparticles. *Chemistry of Materials*, v. 22, n. 24, p. 6509–6517, 2010. 4
- [33] MA, Z.; ZHANG, T.; JIANG, C. A facile synthesis of high performance smco 5 nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, v. 264, p. 610–616, 2015. 4
- [34] YAMAUCHI, Y.; KOMATSU, M.; FUZIWARA, M.; NEMOTO, Y.; SATO, K.; YOKOSHIMA, T.; SUKEGAWA, H.; INOMATA, K.; KURODA, K. Ferromagnetic mesostructured alloys: design of ordered mesostructured alloys with multi-component metals from lyotropic liquid crystals. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 48, n. 42, p. 7792–7797, 2009. 4
- [35] LI, D.; ARACHCHIGE, M. P.; KULIKOWSKI, B.; LAWES, G.; SEDA, T.; BROCK, S. L. Control of composition and size in discrete cox₂-xp nanoparticles: Consequences for magnetic properties. *Chemistry of Materials*, 2016. 4
- [36] FARZIN, Y. A.; MIRZAEI, O.; GHASEMI, A. Synthesis behavior and magnetic properties of mg-ni co-doped y-type hexaferrite prepared by sol-gel auto-combustion method. *Materials Chemistry and Physics*, v. 178, p. 149–159, 2016. 4
- [37] TOMITAKA, A.; JEUN, M.; BAE, S.; TAKEMURA, Y. Evaluation of magnetic and thermal properties of ferrite nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Magnetism*, v. 16, n. 2, p. 164–168, 2011. 5
- [38] KOLHATKAR, A. G.; JAMISON, A. C.; LITVINOV, D.; WILLSON, R. C.; LEE, T. R. Tuning the magnetic properties of nanoparticles. *International journal of molecular sciences*, v. 14, n. 8, p. 15977–16009, 2013.
- [39] LU, H.; ZHENG, W.; JIANG, Q. Saturation magnetization of ferromagnetic and ferrimagnetic nanocrystals at room temperature. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 40, n. 2, p. 320, 2007. 5

- [40] SZEKERES, M.; TÓTH, I. Y.; ILLÉS, E.; HAJDÚ, A.; ZUPKÓ, I.; FARKAS, K.; OSZLÁNCZI, G.; TISZLAVICZ, L.; TOMBÁ CZ, E. Chemical and colloidal stability of carboxylated core-shell magnetite nanoparticles designed for biomedical applications. *International journal of molecular sciences*, v. 14, n. 7, p. 14550–14574, 2013. 5
- [41] ESTELRICH, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, M. J.; BUSQUETS, M. A. Nanoparticles in magnetic resonance imaging: from simple to dual contrast agents. *International journal of nanomedicine*, v. 10, p. 1727, 2015.
- [42] COLOMBO, M.; CARREGAL-ROMERO, S.; CASULA, M. F.; GUTIERREZ, L.; MORALES, M. P.; BOEHM, I. B.; HEVERHAGEN, J. T.; PROSPERI, D.; PARRAK, W. J. Biological applications of magnetic nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, v. 41, n. 11, p. 4306–4334, 2012. 5
- [43] SANTOS-CARBALLAL, D.; ROLDAN, A.; GRAU-CRESPO, R.; DE LEEUW, N. H. A dft study of the structures, stabilities and redox behaviour of the major surfaces of magnetite Fe_3O_4 . *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 39, p. 21082–21097, 2014. , 5, 6
- [44] COEY, J. *Magnetism and magnetic materials*. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge University Press, 2010. , 5, 7, 9
- [45] KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. Wiley, 2005. 6
- [46] LEE, J. S.; CHA, J. M.; YOON, H. Y.; LEE, J.-K.; KIM, Y. K. Magnetic multi-granule nanoclusters: A model system that exhibits universal size effect of magnetic coercivity. *Scientific reports*, v. 5, 2015. 8
- [47] FURLANI, E. P. Magnetic biotransport: analysis and applications. *Materials*, v. 3, n. 4, p. 2412–2446, 2010. , 8
- [48] MATHURIYA, A. S.; YADAV, K.; KAUSHIK, B. Magnetotactic bacteria: Performances and challenges. *Geomicrobiology Journal*, v. 32, n. 9, p. 780–788, 2015. 9

- [49] KIM, Y.; ROH, Y. Microbial synthesis and characterization of superparamagnetic zn-substituted magnetite nanoparticles. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 15, n. 8, p. 6129–6132, 2015. 9
- [50] VALVERDE-TERCEDOR, C.; MONTALBÁN-LÓPEZ, M.; PEREZ-GONZALEZ, T.; SANCHEZ-QUESADA, M.; PROZOROV, T.; PINEDA-MOLINA, E.; FERNANDEZ-VIVAS, M.; RODRIGUEZ-NAVARRO, A.; TRUBITSYN, D.; BAZYLINSKI, D. A. et al. Size control of in vitro synthesized magnetite crystals by the mamc protein of magnetococcus marinus strain mc-1. *Applied microbiology and biotechnology*, v. 99, n. 12, p. 5109–5121, 2015. 9
- [51] ZHANG, Z.; YAO, G.; ZHANG, X.; MA, J.; LIN, H. Synthesis and characterization of nickel ferrite nanoparticles via planetary ball milling assisted solid-state reaction. *Ceramics International*, v. 41, n. 3, p. 4523–4530, 2015. 9
- [52] SHENOY, S.; JOY, P.; ANANTHARAMAN, M. Effect of mechanical milling on the structural, magnetic and dielectric properties of coprecipitated ultrafine zinc ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 269, n. 2, p. 217–226, 2004. 9
- [53] KWON, B. S.; ZHANG, W.; LI, Z.; KRISHNAN, K. M. Direct release of sombrero-shaped magnetite nanoparticles via nanoimprint lithography. *Advanced Materials Interfaces*, v. 2, n. 3, 2015. 9
- [54] LEE, S.; JUNG, S. H.; KANG, D. J.; LEE, J. Fabrication of a nano-scale pattern with various functional materials using electrohydrodynamic lithography and functionalization. *RSC Advances*, v. 6, n. 7, p. 5944–5948, 2016. 9
- [55] KUKLI, K.; DIMRI, M. C.; TAMM, A.; KEMELL, M.; KÄÄMBRE, T.; VEHKAMÄKI, M.; PUTTASWAMY, M.; STERN, R.; KUUSIK, I.; KIKAS, A. et al. Structural and magnetic studies on iron oxide and iron-magnesium oxide thin films deposited using ferrocene and (dimethylaminomethyl) ferrocene precursors. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, v. 2, n. 3, p. N45–N54, 2013. 9
- [56] FONDELL, M.; JOHANSSON, F.; GORGOI, M.; VON FIEANDT, L.; BOMAN, M.; LINDBLAD, A. Phase control of iron oxides grown in nano-scale structures on

- fto and si (100): Hematite, maghemite and magnetite. *Vacuum*, Zhenkog, v. 117, p. 85–90, 2015. 9
- [57] GUO, Q.; SHI, W.; LIU, F.; ARITA, M.; IKOMA, Y.; SAITO, K.; TANAKA, T.; NISHIO, M. Effects of oxygen gas pressure on properties of iron oxide films grown by pulsed laser deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 552, p. 1–5, 2013. 9
- [58] SANZ, M.; OUJJA, M.; REBOLLAR, E.; MARCO, J. F.; DE LA FIGUERA, J.; MONTI, M.; BOLLERO, A.; CAMARERO, J.; PEDROSA, F. J.; GARCÍA-HERNÁNDEZ, M. et al. Stoichiometric magnetite grown by infrared nanosecond pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, v. 282, p. 642–651, 2013. 9
- [59] FAJAROH, F.; SETYAWAN, H.; WIDIYASTUTI, W.; WINARDI, S. Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system. *Advanced Powder Technology*, v. 23, n. 3, p. 328–333, 2012. 9
- [60] RAMIMOGHADAM, D.; BAGHERI, S.; HAMID, S. B. A. Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 368, p. 207–229, 2014. 9
- [61] HAN, C.; ZHAO, D.; DENG, C.; HU, K. A facile hydrothermal synthesis of porous magnetite microspheres. *Materials Letters*, v. 70, p. 70–72, 2012. 9
- [62] SATO, J.; KOBAYASHI, M.; KATO, H.; MIYAZAKI, T.; KAKIHANA, M. Hydrothermal synthesis of magnetite particles with uncommon crystal facets. *Journal of Asian Ceramic Societies*, v. 2, n. 3, p. 258–262, 2014. 9
- [63] DOLORES, R.; RAQUEL, S.; ADIANEZ, G.-L. Sonochemical synthesis of iron oxide nanoparticles loaded with folate and cisplatin: effect of ultrasonic frequency. *Ultrasonics sonochemistry*, v. 23, p. 391–398, 2015. 9
- [64] MANSOORI, Y.; KHODAYARI, A.; BANAEI, A.; MIRZAEINEJAD, M.; AZIZIAN-KALANDARAGH, Y.; POORESMAEIL, M. Fe₃O₄-pvac nanocomposites: surface modification of sonochemically prepared magnetite nanoparticles via chemical grafting of poly (vinyl acetate). *RSC Advances*, v. 6, n. 54, p. 48676–48683, 2016. 9

- [65] GILABERT, J.; PALACIOS, M.; SANZ, V.; MESTRE, S. Characteristics reproducibility of (fe, co)(cr, al) 2 o 4 pigments obtained by solution combustion synthesis. *Ceramics International*, 2016. 10
- [66] IANOȘ, R.; TĂCULESCU, A.; PĂCURARIU, C.; LAZĂU, I. Solution combustion synthesis and characterization of magnetite, fe₃o₄, nanopowders. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 95, n. 7, p. 2236–2240, 2012. 10
- [67] ZHANG, X.; HUA, Z.; DENG, Y.; YANG, S. Low-temperature sol–gel autocombustion synthesis and magnetic properties of magnetite. *Magnetics, IEEE Transactions on*, v. 51, n. 11, p. 1–4, 2015. 10
- [68] LEMINE, O.; OMRI, K.; ZHANG, B.; EL MIR, L.; SAJIEDDINE, M.; ALYAMANI, A.; BOUOUDINA, M. Sol–gel synthesis of 8nm magnetite (fe₃ o 4) nanoparticles and their magnetic properties. *Superlattices and Microstructures*, v. 52, n. 4, p. 793–799, 2012. 10
- [69] ABDALLA, A. M.; GHOSH, S.; PURI, I. K. Decorating carbon nanotubes with co-precipitated magnetite nanocrystals. *Diamond and Related Materials*, Lausanne, v. 66, p. 90–97, 2016. 10
- [70] AHN, T.; KIM, J. H.; YANG, H.-M.; LEE, J. W.; KIM, J.-D. Formation pathways of magnetite nanoparticles by coprecipitation method. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 10, p. 6069–6076, 2012. 10
- [71] SHEN, L.; QIAO, Y.; GUO, Y.; MENG, S.; YANG, G.; WU, M.; ZHAO, J. Facile co-precipitation synthesis of shape-controlled magnetite nanoparticles. *Ceramics International*, v. 40, n. 1, p. 1519–1524, 2014. 10
- [72] HYEON, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chemical Communications*, , n. 8, p. 927–934, 2003. 10
- [73] TONIOLO, J. C. *Influência da razão combustível-oxidante nas características de óxidos nanoestruturados sintetizados por combustão em solução*. 2009. Tese (Doutorado em Física) - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2009. 10

- [74] TONIOLO, J.; TAKIMI, A. S.; ANDRADE, M. J.; BONADIMAN, R.; BERGMANN, C. P. Synthesis by the solution combustion process and magnetic properties of iron oxide (Fe_3O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) particles. *Journal of materials science*, v. 42, n. 13, p. 4785–4791, 2007. 10
- [75] GNANAPRAKASH, G.; PHILIP, J.; JAYAKUMAR, T.; RAJ, B. Effect of digestion time and alkali addition rate on physical properties of magnetite nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 111, n. 28, p. 7978–7986, 2007. 10
- [76] VALENZUELA, R.; FUENTES, M. C.; PARRA, C.; BAEZA, J.; DURAN, N.; SHARMA, S.; KNOBEL, M.; FREER, J. Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) by the co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 488, n. 1, p. 227–231, 2009.
- [77] CARVALHO, M.; HENRIQUES, F.; FERREIRA, L.; GODINHO, M.; CRUZ, M. Iron oxide nanoparticles: the influence of synthesis method and size on composition and magnetic properties. *Journal of Solid State Chemistry*, Orlando, v. 201, p. 144–152, 2013.
- [78] GNANAPRAKASH, G.; MAHADEVAN, S.; JAYAKUMAR, T.; KALYANASUNDARAM, P.; PHILIP, J.; RAJ, B. Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles. *Materials chemistry and Physics*, v. 103, n. 1, p. 168–175, 2007. 10
- [79] JOLIVET, J.-P.; CHANÉAC, C.; TRONC, E. Iron oxide chemistry. from molecular clusters to extended solid networks. *Chemical Communications*, , n. 5, p. 481–483, 2004. 11
- [80] JOLIVET, J.; HENRY, M.; LIVAGE, J. *Metal oxide chemistry and synthesis: From solution to solid state*. Wiley, 2000. 11
- [81] LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 72, n. 11, p. 4847–4854, 1950. 11
- [82] BARBALACE, K. L. Environmentalchemistry.com, 2016. [acessada em 08 de junho de 2016]. 12

- [83] SASTRI, V.; PERUMAREDDI, J.; RAO, V.; RAYUDU, G.; BÜNZLI, J. *Modern aspects of rare earths and their complexes*. Elsevier Science, 2003. 12
- [84] PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963. 12
- [85] WYBOURNE, B. G. *Spectroscopic properties of rare earths*. Interscience Publishers, 1965. 13, 14, 15
- [86] JUDD, B. R. *Operator techniques in atomic spectroscopy*. McGraw-Hill advanced physics monograph series. McGraw-Hill, 1963. 13, 14
- [87] STRUVE, W. S. *Fundamentals of molecular spectroscopy*. A Wiley-Interscience publication. Wiley, 1989. 14
- [88] EISBERG, R. M.; RESNICK, R. *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles*. Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles. Wiley, 1985. 14
- [89] COWAN, R. D. *The theory of atomic structure and spectra*. Los Alamos Series in Basic and Applied Sciences. University of California Press, 1981. 14
- [90] HÜFNER, S. *Optical spectra of transparent rare earth compounds*. III Fifth Avenue, New York, New York 10003: Academic Press, 1978. 17
- [91] KRUPA, J. C. Spectroscopic properties of tetravalent actinide ions in solids. *Inorganica Chimica Acta*, v. 139, n. 1–2, p. 223–241, 1987. 14, 15, 18
- [92] LIU, G.; JACQUIER, B. *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*. Springer Series in Materials Science. Springer, 2006. 15, 16
- [93] WYBOURNE, B. G.; SMENTEK, L. *Optical spectroscopy of lanthanides: Magnetic and hyperfine interactions*. Taylor & Francis, 2007. 15, 17, 18
- [94] MALTA, O. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 354, n. 42–44, p. 4770 – 4776, 2008. Glass and Related Materials 8 Proceedings of the 8th Brazilian Symposium on Glass and Related Materials and 4th International Symposium on

Non-Crystalline Solids 8th Brazilian Symposium on Glass and Related Materials and 4th International Symposium on Non-Crystalline Solids. 16

- [95] CARNALL, W.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF_3 . [tables, diagrams]. Technical report, Argonne National Lab., IL (USA), 1978. 16
- [96] BETHE, H. A. Splitting of terms in crystals. *Annalen der Physik*, v. 3, p. 133–206, 1929. 17, 18
- [97] MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Química Nova*, v. 26, p. 889 – 895, 12 2003. , 17, 19, 20
- [98] FAUSTINO, W. M. *Sobre os processos de transferência de energia envolvendo estados de transferência de carga ligante-metal em complexos de íons lantanídeos*. 2005. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Pernambuco, 2005. 18
- [99] BALLHAUSEN, C. J. *Introduction to ligand field theory*. McGraw-Hill series in advanced chemistry. McGraw-Hill, 1962. 18
- [100] JØRGENSEN, C. K.; PAPPALARDO, R.; SCHMIDTKE, H. Do the “ligand field parameters in lanthanides represent weak covalent bonding? *The Journal of Chemical Physics*, v. 39, n. 6, p. 1422–1430, 1963. 18
- [101] NEWMAN, D.; NG, B. The superposition model of crystal fields. *Reports on Progress in Physics*, v. 52, n. 6, p. 699, 1989. 18
- [102] MALTA, O. L. A simple overlap model in lanthanide crystal-field theory. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 87, n. 1, p. 27–29, 1982. 18, 20
- [103] MALTA, O. Theoretical crystal-field parameters for the YOCl:Eu^{3+} system. a simple overlap model. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 88, n. 3, p. 353 – 356, 1982.
- [104] ALBUQUERQUE, R. Q.; ROCHA, G. B.; MALTA, O. L.; PORCHER, P. On the charge factors of the simple overlap model for the ligand field in lanthanide coordination compounds. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 331, n. 5–6, p. 519 – 525, 2000.

- [105] CARLOS, L.; MALTA, O.; ALBUQUERQUE, R. A covalent fraction model for lanthanide compounds. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 415, n. 4–6, p. 238 – 242, 2005. 18
- [106] JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962. 19
- [107] OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962. 19
- [108] JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Molecular Physics*, v. 8, n. 3, p. 281–290, 1964. 20
- [109] DE SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DE MELLO DONEGÁ, C.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; DA SILVA JR., E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 196, n. 1, p. 165 – 195, 2000. 20, 21, 22, 59, 74
- [110] HATANAKA, M.; YABUSHITA, S. Mechanisms of f–f hypersensitive transition intensities of lanthanide trihalide molecules: a spin–orbit configuration interaction study. *Theoretical Chemistry Accounts*, v. 133, n. 8, 2014. 20
- [111] HÖLLER, C. J.; MATTHES, P. R.; ADLUNG, M.; WICKLEDER, C.; MÜLLER-BUSCHBAUM, K. Antenna- and metal-triggered luminescence in dense 1,3-benzodinitrile metal–organic frameworks ${}^3_{\infty}[\text{LnCl}_3(1,3\text{-Ph}(\text{CN})_2)]$, Ln = Eu, Tb. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2012, n. 33, p. 5479–5484, 2012. 21
- [112] BOTELHO, M. B. S.; GÁLVEZ-LÓPEZ, M. D.; DE COLA, L.; ALBUQUERQUE, R. Q.; DE CAMARGO, A. S. S. Towards the design of highly luminescent Europium(III) complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2013, n. 29, p. 5064–5070, 2013.
- [113] ARMELAO, L.; QUICI, S.; BARIGELLETTI, F.; ACCORSI, G.; BOTTARO, G.; CAVAZZINI, M.; TONDELLO, E. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 254, n. 5–6, p. 487–505, 2010. 21

- [114] CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; ALIRE, R. M. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. role of the triplet state. *The Journal of Chemical Physics*, v. 34, n. 3, p. 743–748, 1961. 21
- [115] WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. *The Journal of Chemical Physics*, v. 10, n. 4, p. 214–217, 1942. 21
- [116] FAUSTINO, W. M.; NUNES, L. A.; TERRA, I. A. A.; FELINTO, M. C. F. C.; BRITO, H. F.; MALTA, O. L. Measurement and model calculation of the temperature dependence of ligand-to-metal energy transfer rates in lanthanide complexes. *Journal of Luminescence*, v. 137, p. 269–273, 2013. 21, 22
- [117] ZABICKY, J.; RAPPOPORT, Z. *The chemistry of metal enolates, 2 volume set.* Patai's Chemistry of Functional Groups. Wiley, 2009. , 22
- [118] FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; SÁ, G. F. D. Theoretical modeling of thermally activated luminescence quenching through charge transfer states in lanthanide complexes. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 429, n. 4–6, p. 595–599, 2006. 22
- [119] MALTA, O.; E SILVA, F. G. A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 54, n. 11, p. 1593 – 1599, 1998. 22
- [120] FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; DE SÁ, G. F. Intramolecular energy transfer through charge transfer state in lanthanide compounds: a theoretical approach. *The Journal of Chemical Physics*, v. 122, n. 5, p. 54109, 2005. 22
- [121] DUGAS, V.; CHEVALIER, Y. Surface hydroxylation and silane grafting on fumed and thermal silica. *Journal of colloid and interface science*, v. 264, n. 2, p. 354–361, 2003. 23
- [122] MUELLER, R.; KAMMLER, H. K.; WEGNER, K.; PRATSINIS, S. E. Oh surface density of sio2 and tio2 by thermogravimetric analysis. *Langmuir*, Washington, v. 19, n. 1, p. 160–165, 2003. 23

- [123] DUPONT, D.; BRULLOT, W.; BLOEMEN, M.; VERBIEST, T.; BINNEMANS, K. Selective uptake of rare earths from aqueous solutions by edta-functionalized magnetic and nonmagnetic nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 6, n. 7, p. 4980–4988, 2014. 23, 123
- [124] KICKELBICK, G. *Hybrid materials: Synthesis, characterization, and applications*. Wiley, 2007. 23
- [125] FAJAROH, F.; SETYAWAN, H.; NUR, A.; LENGGORO, I. W. Thermal stability of silica-coated magnetite nanoparticles prepared by an electrochemical method. *Advanced Powder Technology*, v. 24, n. 2, p. 507–511, 2013. 24
- [126] TU, D.; LIU, Y.; ZHU, H.; CHEN, X. Optical/magnetic multimodal bioprobes based on lanthanide-doped inorganic nanocrystals. *Chemistry – A European Journal*, v. 19, n. 18, p. 5516–5527, 2013. 24
- [127] LI, Y.; TANG, J.; HE, L.; LIU, Y.; LIU, Y.; CHEN, C.; TANG, Z. Core-shell upconversion nanoparticle@metal-organic framework nanoprobe for luminescent/magnetic dual-mode targeted imaging. *Advanced Materials*, v. 27, n. 27, p. 4075–4080, 2015. 24
- [128] FREY, N. A.; PENG, S.; CHENG, K.; SUN, S. Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage. *Chemical Society Reviews*, v. 38, n. 9, p. 2532–2542, 2009. 24
- [129] LEE, S. S.; RIDUAN, S. N.; ERATHODIYIL, N.; LIM, J.; CHEONG, J. L.; CHA, J.; HAN, Y.; YING, J. Y. Magnetic nanoparticles entrapped in siliceous mesocellular foam: A new catalyst support. *Chemistry – A European Journal*, v. 18, n. 24, p. 7394–7403, 2012. 25
- [130] AMJADI, M.; SAMADI, A.; MANZOORI, J. L. A composite prepared from halloysite nanotubes and magnetite (Fe₃O₄) as a new magnetic sorbent for the preconcentration of cadmium(II) prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry". *Microchimica Acta*, v. 182, n. 9, p. 1627–1633", 2015. 25
- [131] ZHOU, S.; LI, Z.; LV, X.; HU, B.; JIA, Q. Preconcentration of synthetic phenolic antioxidants by using magnetic zeolites derived with carboxylatocalix[4]arenes

- combined with high performance liquid chromatography. *Analyst*, v. 140, n. 17, p. 5944–5952, 2015. 25
- [132] ALSOHAIMI, I. H.; WABAIDUR, S. M.; KUMAR, M.; KHAN, M. A.; ALOTHMAN, Z. A.; ABDALLA, M. A. Synthesis, characterization of pmda/tmspeda hybrid nano-composite and its applications as an adsorbent for the removal of bivalent heavy metals ions. *Chemical Engineering Journal*, v. 270, p. 9–21, 2015. 25
- [133] ZHAO, F.; REPO, E.; SILLANPää, M.; MENG, Y.; YIN, D.; TANG, W. Z. Green synthesis of magnetic edta- and/or dtpa-cross-linked chitosan adsorbents for highly efficient removal of metals. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 4, p. 1271–1281, 2015. 26
- [134] DUPONT, D.; BRULLOT, W.; BLOEMEN, M.; VERBIEST, T.; BINNEMANS, K. Selective uptake of rare earths from aqueous solutions by edta-functionalized magnetic and nonmagnetic nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 6, n. 7, p. 4980–4988, 2014. 25
- [135] KOEHLER, F. M.; ROSSIER, M.; WAELLE, M.; ATHANASSIOU, E. K.; LIMBACH, L. K.; GRASS, R. N.; GÜNTHER, D.; STARK, W. J. Magnetic edta: coupling heavy metal chelators to metal nanomagnets for rapid removal of cadmium, lead and copper from contaminated water. *Chemical Communications*, , n. 32, p. 4862–4864, 2009. 25, 49
- [136] HUANG, Y.; KELLER, A. A. Edta functionalized magnetic nanoparticle sorbents for cadmium and lead contaminated water treatment. *Water research*, v. 80, p. 159–168, 2015. 25
- [137] REN, Y.; ABBOOD, H. A.; HE, F.; PENG, H.; HUANG, K. Magnetic edta-modified chitosan/sio₂/fe₃o₄ adsorbent: preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption. *Chemical Engineering Journal*, v. 226, p. 300–311, 2013. 26, 53
- [138] LIU, Y.; CHEN, M.; YONGMEI, H. Study on the adsorption of cu (ii) by edta functionalized fe₃o₄ magnetic nano-particles. *Chemical engineering journal*, v. 218, p. 46–54, 2013. 26

- [139] DUPONT, D.; BRULLOT, W.; BLOEMEN, M.; VERBIEST, T.; BINNEMANS, K. Selective uptake of rare earths from aqueous solutions by edta-functionalized magnetic and nonmagnetic nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 6, n. 7, p. 4980–4988, 2014. 27
- [140] LI, K.; GAO, Q.; YADAVALLI, G.; SHEN, X.; LEI, H.; HAN, B.; XIA, K.; ZHOU, C. Selective adsorption of gd^{3+} on a magnetically retrievable imprinted chitosan/carbon nanotube composite with high capacity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, n. 38, p. 21047–21055, 2015. 27
- [141] LIU, Y.; CHENG, G.; WANG, Z.; ZHANG, J.; SUN, D.; HONG, G.; NI, J. Synthesis and characterization of the $\text{fe}_3\text{o}_4@\text{sio}_2$ -[eu(dbm)₃phen]cl₃ luminomagnetic microspheres. *Materials Letters*, v. 97, p. 187–190, 2013. 27
- [142] SHAO, Y.-F.; YAN, B.; LI, Q.-P. Magnetic mesoporous silica nanosphere supported europium(iii) tetrakis(β -diketonate) complexes with ionic liquid compounds as linkers. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2013, n. 3, p. 381–387, 2013. 27
- [143] BINNEMANS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chemical Reviews*, v. 109, n. 9, p. 4283–4374, 2009. 27
- [144] CAPRETTA, A.; MAHARAJH, R. B.; BELL, R. A. Synthesis and characterization of cyclomaltoheptaose-based metal chelants as probes for intestinal permeability. *Carbohydrate Research*, v. 267, n. 1, p. 49–63, 1995. 33
- [145] GOLIKAND, A. N.; DIDEHBAN, K. Preparation and characterization of polymer/multiwall carbon nanotube/nanoparticle nanocomposites and preparation of their metal complexes. *Journal of Applied Polymer Science*, New York, v. 118, n. 1, p. 113–120, 2010. 33
- [146] MASSART, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetics*, New York, v. 17, n. 2, p. 1247–1248, 1981. 34
- [147] CAN, K.; OZMEN, M.; ERSOZ, M. Immobilization of albumin on aminosilane modified superparamagnetic magnetite nanoparticles and its characterization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 71, n. 1, p. 154–159, 2009. 34, 44

- [148] PATEL, D.; KELL, A.; SIMARD, B.; DENG, J.; XIANG, B.; LIN, H.-Y.; GRUWEL, M.; TIAN, G. Cu²⁺-labeled, {SPION} loaded porous silica nanoparticles for cell labeling and multifunctional imaging probes. *Biomaterials*, v. 31, n. 10, p. 2866–2873, 2010. 35, 46
- [149] FONER, S. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, New York, v. 30, n. 7, p. 548–557, 1959. 38
- [150] FONER, S. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer. *Journal of applied physics*, v. 79, n. 8, p. 4740–4745, 1996. 38
- [151] IYENGAR, S. J.; JOY, M.; GHOSH, C. K.; DEY, S.; KOTNALA, R. K.; GHOSH, S. Magnetic, x-ray and mossbauer studies on magnetite/maghemite core-shell nanostructures fabricated through an aqueous route. *RSC Adv.*, v. 4, n. 110, p. 64919–64929, 2014. 50
- [152] EBRAHIMINEZHAD, A.; GHASEMI, Y.; RASOUL-AMINI, S.; BARAR, J.; DAVARAN, S. Preparation of novel magnetic fluorescent nanoparticles using amino acids. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 102, p. 534–539, 2013. 50, 53
- [153] PAN, X.; GUAN, J.; YOO, J.-W.; EPSTEIN, A. J.; LEE, L. J.; LEE, R. J. Cationic lipid-coated magnetic nanoparticles associated with transferrin for gene delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 358, n. 1–2, p. 263–270, 2008. 52
- [154] UR RAHMAN, O.; MOHAPATRA, S. C.; AHMAD, S. Fe₃O₄ inverse spinel superparamagnetic nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, v. 132, n. 1, p. 196–202, 2012.
- [155] AGRIGENTO, P.; BEIER, M. J.; KNIJNENBURG, J. T. N.; BAIKER, A.; GRUTTADURIA, M. Highly cross-linked imidazolium salt entrapped magnetic particles - preparation and applications. *J. Mater. Chem.*, v. 22, n. 38, p. 20728–20735, 2012. 52, 123
- [156] BAJAJ, B.; MALHOTRA, B.; CHOI, S. Preparation and characterization of bio-functionalized iron oxide nanoparticles for biomedical application. *Thin Solid Films*, Amsterdam, v. 519, n. 3, p. 1219–1223, 2010. 53

- [157] KOSMULSKI, M. *Chemical properties of material surfaces*. CRC press, 2001. v. 102. 53
- [158] BECKHOFF, B.; KANNGIESSER, B.; LANGHOFF, N.; WEDELL, R.; WOLFF, H. *Handbook of practical x-ray fluorescence analysis*. Springer ebook collection / Chemistry and Materials Science 2005-2008. Springer Berlin Heidelberg, 2007. 57
- [159] SHIBATA, Y.; SUYAMA, J.; KITANO, M.; NAKAMURA, T. X-ray fluorescence analysis of cr, as, se, cd, hg, and pb in soil using pressed powder pellet and loose powder methods. *X-Ray Spectrometry*, v. 38, n. 5, p. 410–416, 2009. 57
- [160] KOBAYASHI, Y.; MORIMOTO, H.; NAKAGAWA, T.; KUBOTA, Y.; GONDA, K.; OHUCHI, N. Preparation of gd complex-immobilized silica particles and their application to mri. *ISRN Nanotechnology*, v. 2013, 2013. 57
- [161] ROOSEN, J.; BINNEMANS, K. Adsorption and chromatographic separation of rare earths with edta-and dtpa-functionalized chitosan biopolymers. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 5, p. 1530–1540, 2014. 57
- [162] AGUIAR, F. P.; COSTA, I. F.; ESPÍNOLA, J. G. P.; FAUSTINO, W. M.; MOURA, J. L.; BRITO, H. F.; PAOLINI, T. B.; FELINTO, M. C. F.; TEOTONIO, E. E. Luminescent hybrid materials functionalized with lanthanide ethylenediaminetetraacetate complexes containing β -diketonate as antenna ligands. *Journal of Luminescence*, v. 170, p. 538–546, 2016. 59, 77, 80
- [163] BRANKOVA, T.; BEKIARI, V.; LIANOS, P. Photoluminescence from sol-gel organic/inorganic hybrid gels obtained through carboxylic acid solvolysis. *Chemistry of materials*, v. 15, n. 9, p. 1855–1859, 2003. 60
- [164] CARLOS, L.; SÁ FERREIRA, R.; PEREIRA, R.; ASSUNCAO, M.; DE ZEA BERMUDEZ, V. White-light emission of amine-functionalized organic/inorganic hybrids: emitting centers and recombination mechanisms. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 39, p. 14924–14932, 2004. 60
- [165] FAUSTINO, W. M.; NUNES, L. A.; TERRA, I. A.; FELINTO, M. C. F.; BRITO, H. F.; MALTA, O. L. Measurement and model calculation of the temperature de-

- pendence of ligand-to-metal energy transfer rates in lanthanide complexes. *Journal of Luminescence*, v. 137, p. 269–273, 2013. 64
- [166] TANNER, P. A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 12, p. 5090–5101, 2013. 70
- [167] MALTA, O.; BRITO, H.; MENEZES, J.; E SILVA, F. G.; ALVES, S.; FARIAS, F.; DE ANDRADE, A. Spectroscopic properties of a new light-converting device eu (thenoyltrifluoroacetate) 3 2 (dibenzyl sulfoxide). a theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. *Journal of luminescence*, v. 75, n. 3, p. 255–268, 1997. 74
- [168] YAN, B.; SHAO, Y.-F. Multifunctional nanocomposites of lanthanide (eu 3+, tb 3+) complexes functionalized magnetic mesoporous silica nanospheres covalently bonded with polymer modified zno. *Dalton Transactions*, v. 42, n. 26, p. 9565–9573, 2013. 77
- [169] WANG, X.; WANG, J.; GAO, J.; WANG, Y.; XING, Z. Q.; XU, R.; GAO, G.; ZHANG, X. Syntheses and structural determination of the nine-coordinate rare earth metal complexes:[tbiii (eg3a)(h2o) 2]· 4.5 h2o and k [tbiii (edta)(h2o) 3]· 5h2o. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, v. 34, n. 5, p. 350–359, 2008. 77
- [170] WANG, J.; GAO, G.; ZHANG, Z.; ZHANG, X.; WANG, Y. Syntheses and structural determinations of the nine-coordinate rare earth metal: Na4 [dyiii (dtpa)(h2o)] 2· 16h2o, na [dyiii (edta)(h2o) 3]· 3.25 h2o and na3 [dyiii (nta) 2 (h2o)]· 5.5 h2o. *Journal of Coordination Chemistry*, v. 60, n. 20, p. 2221–2241, 2007. 77
- [171] MONDRY, A.; JANICKI, R. From structural properties of the eu iii complex with ethylenediaminetetra (methylenephosphonic acid)(h 8 edtmp) towards biomedical applications. *Dalton Transactions*, , n. 39, p. 4702–4710, 2006. 78
- [172] TEOTONIO, E. E.; BRITO, H. F.; DE SÁ, G. F.; FELINTO, M. C. F.; SANTOS, R. H. A.; FUQUEN, R. M.; COSTA, I. F.; KENNEDY, A. R.; GILMORE, D.; FAUSTINO, W. M. Structure and luminescent investigation of the ln (iii)- β -diketonate complexes containing tertiary amides. *Polyhedron*, v. 38, n. 1, p. 58–67, 2012. 78

- [173] YANG, Y.; GONG, M.; LI, Y.; LEI, H.; WU, S. Effects of the structure of ligands and their Ln^{3+} complexes on the luminescence of the central Ln^{3+} ions. *Journal of alloys and compounds*, v. 207, p. 112–114, 1994. 79
- [174] PARRA, D. F.; MUCCIOLO, A.; BRITO, H. F. Green luminescence system containing a tb^{3+} - β -diketonate complex doped in the epoxy resin as sensitizer. *Journal of applied polymer science*, v. 94, n. 3, p. 865–870, 2004. 79
- [175] TEOTONIO, E. E. D. S. *Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (dmcl) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas*. 2004. Tese (Doutorado em Física) - Universidade de São Paulo, 2004. 80
- [176] BRITO, H. F. D.; MALTA, O.; FELINTO, M. C. F. D. C.; TEOTONIO, E. E. D. S.; MENEZES, J. F. S. D.; SILVA, C.; TOMIYAMA, C.; CARVALHO, C. A. A. D. Luminescence investigation of the $\text{sm}^{(iii)}$ - β -diketonates with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands. *Journal of alloys and compounds*, v. 344, n. 1, p. 293–297, 2002. 91
- [177] RIAZ, S.; ASHRAF, R.; AKBAR, A.; NASEEM, S. Free growth of iron oxide nanostructures by sol-gel spin coating technique—structural and magnetic properties. *Magnetics, IEEE Transactions on*, v. 50, n. 8, p. 1–5, 2014. 123

APÊNDICE

A

INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES
SOBRE OS MATERIAIS CONTENDO
 Ln^{3+} E LIGANTES β -DICETONAS

A.0.3 A magnetita no material híbrido luminescente

A Figura A.1 apresenta um difratograma típico para os materiais contendo o íon Eu^{3+} e ligantes β -dicetonas. A intensidade relativa e as posições angulares dos picos de difração, características da fase magnetita, podem ser verificados no difratograma da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(2:1)\text{Eutta}$.

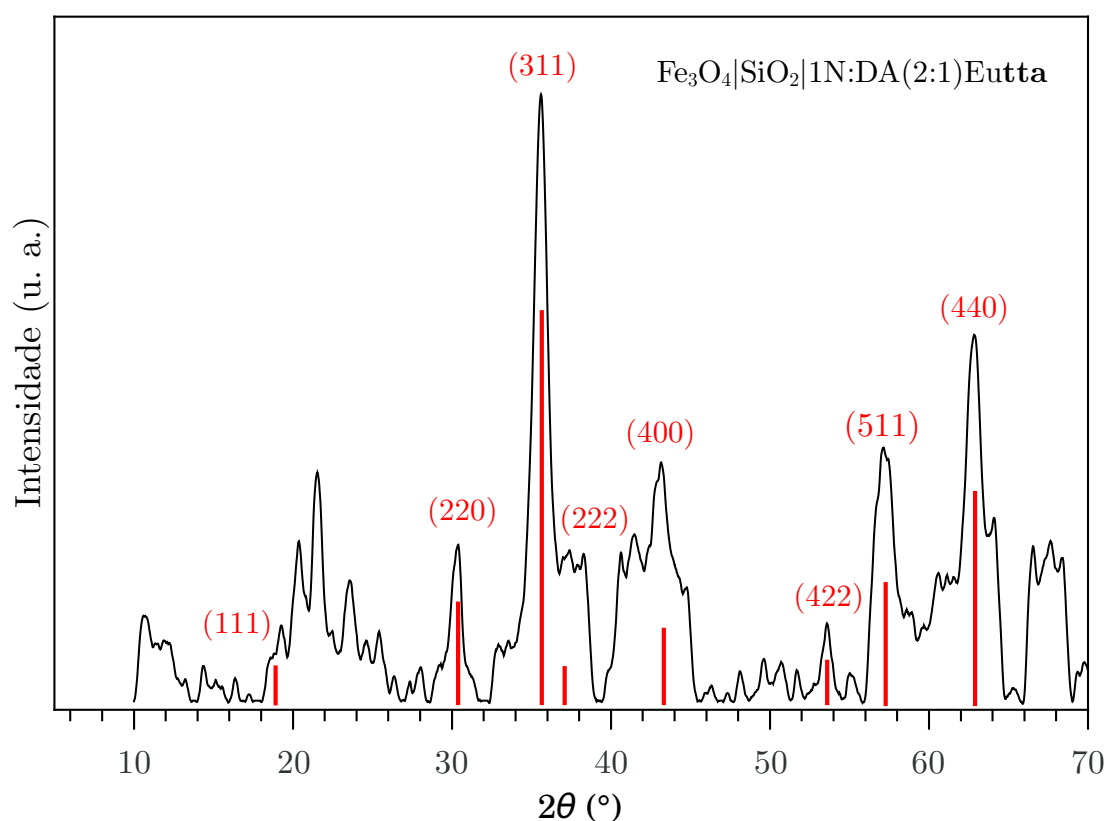


Figura A.1 – Perfil de difração típico para os materiais funcionalizados contendo o íon Eu^{3+} e ligantes β -dicetonas.

A.0.4 Propriedades magnéticas

A partir das curvas de magnetização apresentadas na Figura A.2 foram obtidos os valores de H_c , de σ_r e de σ_s para os materiais sintetizados (Tabela A.1). Os valores de coercividade, magnetização remanente e magnetização de saturação não variaram signi-

ficativamente* após a introdução do o íon Eu^{3+} e do ligante β -dicetona. Confirmando a incapacidade da etapa de formação do complexo luminescente na superfície do material promover alterações nas suas propriedades magnéticas.

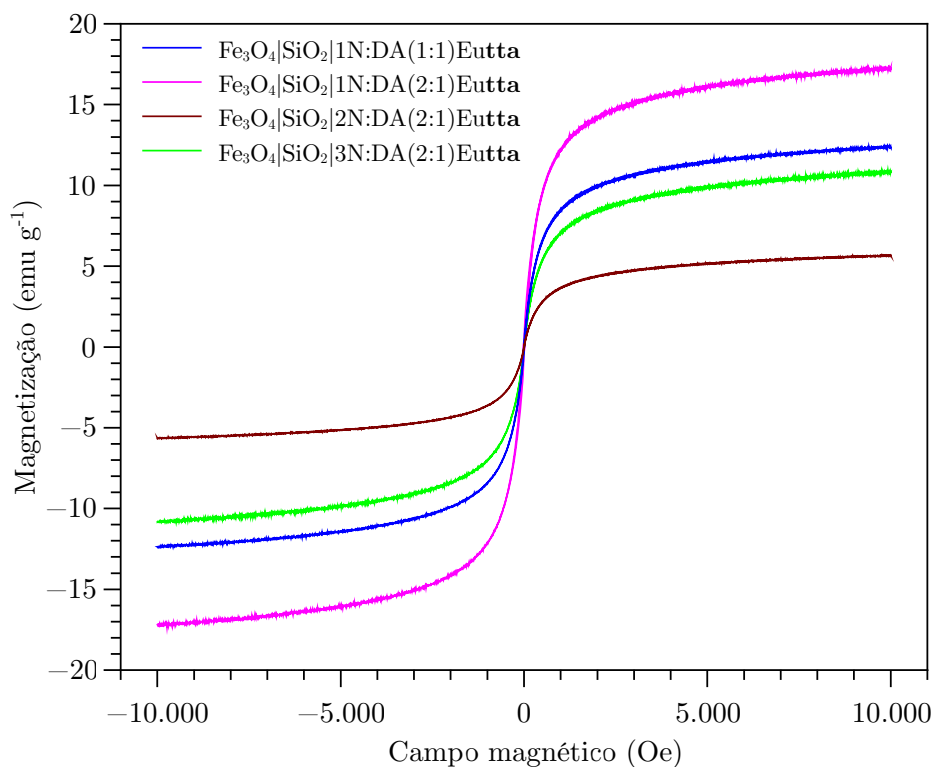


Figura A.2 – Variação da magnetização dos materiais funcionalizados com 1N:DA(1:1), 1N:DA(2:1), 2N:DA(2:1) e 3N:DA(2:1) contendo o íon Eu^{3+} e ligantes β -dicetonas em função do campo aplicado. Medidas realizadas à temperatura ambiente.

*Os valores de H_c , de σ_r e de σ_s para os materiais sintetizados são condizentes com aqueles encontrados na literatura para magnetita pura ou funcionalizada.^[123,155] Ao considerar *insignificante* a variação observada para estas propriedades, é levado em consideração, por exemplo, valores de coercividade e magnetização de saturação iguais a 1240 Oe e 477 emu g^{-1} , respectivamente, decorrentes principalmente de mudanças profundas na síntese da magnetita.^[177]

Tabela A.1 – Propriedades magnéticas dos materiais funcionalizados com 1N:DA(1:1), 1N:DA(2:1), 2N:DA(2:1) e 3N:DA(2:1) contendo ou não o íon Eu^{3+} e ligantes β -dicetonas. Medidas realizadas à temperatura ambiente.

Amostra	H_c (Oe)	σ_r (emu g ⁻¹)	σ_s (emu g ⁻¹)
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(1:1)$	4,6	0,13	13,4
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(2:1)$	6,9	0,19	14,6
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 2\text{N:DA}(2:1)$	5,6	0,11	8,7
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 3\text{N:DA}(2:1)$	19,3	0,35	9,3
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(1:1)\text{Eutta}$	2,0	0,01	5,7
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 1\text{N:DA}(2:1)\text{Eutta}$	7,8	0,15	12,4
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 2\text{N:DA}(2:1)\text{Eutta}$	5,4	0,08	10,9
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{SiO}_2 3\text{N:DA}(2:1)\text{Eutta}$	19,5	0,42	17,3

A.0.5 Aspectos morfológicos e texturais

A partir das micrografias obtidas por SEM e TEM para os materiais $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(1:1)\text{Eutta}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|1\text{N:DA}(2:1)\text{Eutta}$, apresentadas na Figura A.3, é possível verificar as mesmas características morfológicas e texturais presentes nos materiais sem o íon Eu^{3+} e o ligante β -dicetona (Figura 4.3 e Figura 4.4). Corroborando, dessa forma, o fato da etapa de formação do complexo luminescente na superfície do material não ser capaz de promover alterações significativas no material funcionalizado.

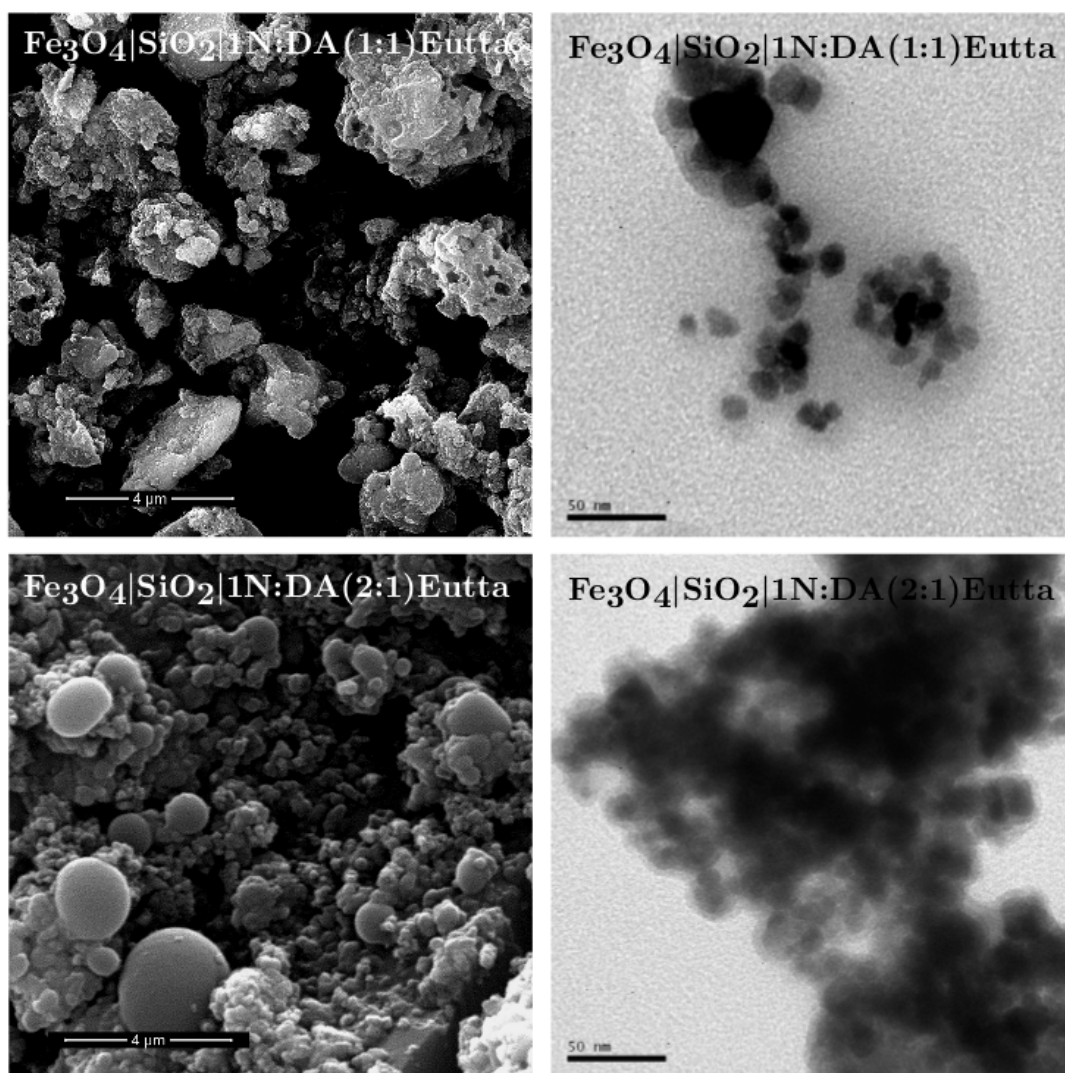


Figura A.3 – Imagens representativas obtidas por SEM e TEM para os materiais luminescentes sintetizados utilizando a razão 1N:DA = 1:1 e 2:1, contendo o íon Eu^{3+} e o ligante *tta*.

APÊNDICE

B

CURVA ANALÍTICA PARA
QUANTIFICAÇÃO DE Eu^{3+}

A curva analítica apresentada na Figura B.1 foi construída a partir dos valores de intensidade máxima da linha espectral Eu-L α , obtidos a partir dos espectros de XRF de padrões contendo diferentes níveis de concentração do analito (2,1 a 14,9 % de Eu³⁺). O coeficiente de correlação (r^2) entre intensidade e concentração de európio para a curva obtida foi igual a 0,9985 para $n = 5$. Os coeficientes angular e linear estão descritos na equação

$$I = 2,861 (\pm 0,340) + 1,711 (\pm 0,038) \times [\text{teor de Eu}^{3+}],$$

onde I é dado em contagens por segundo e o *teor de Eu³⁺*, em porcentagem mássica.

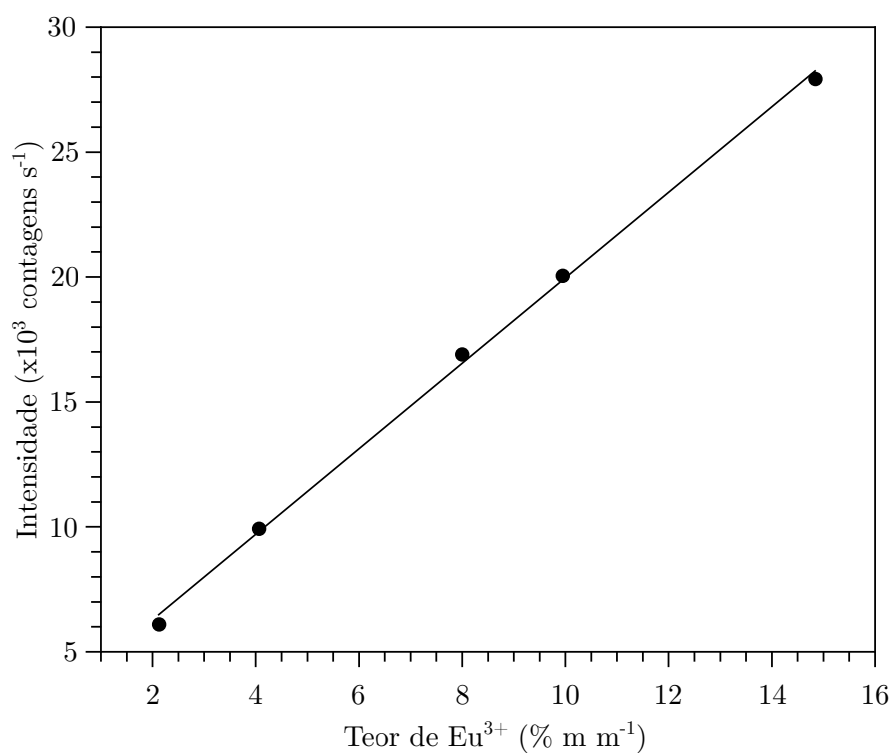


Figura B.1 – Curva analítica para a quantificação do teor de Eu³⁺ na faixa entre 2,1 e 14,9 %.

APÊNDICE

C

CURVAS DE DECAIMENTO DE
LUMINESCÊNCIA

As curvas de decaimento da intensidade de luminescência para todos os materiais híbridos contendo Eu^{3+} foram registradas monitorando a intensidade da transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (em torno de 617 nm) pela excitação de transições intraligante ($S_0 \rightarrow S_1$). Estas curvas foram adequadamente ajustadas por uma função bi-exponencial, gerando os valores dos termos pré-exponenciais A_1 e A_2 atribuídos às componentes τ_1 e τ_2 , respectivamente. A necessidade de um ajuste bi-exponencial para as curvas de decaimento obtidas pode estar relacionada à heterogeneidade do ambiente químico ao redor do íon lantanídeo nos complexos ligados à superfície funcionalizada. A partir destes dados, a taxa total de decaimento (A_{total}) foi determinada como sendo o recíproco dos tempos de vida médios do nível emissor 5D_0 , $A_{total} = (A_1\tau_1 + A_2\tau_2)/(A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)$.

A Figura C.1 apresenta uma curva típica para o decaimento da intensidade de luminescência obtida para os materiais híbridos.

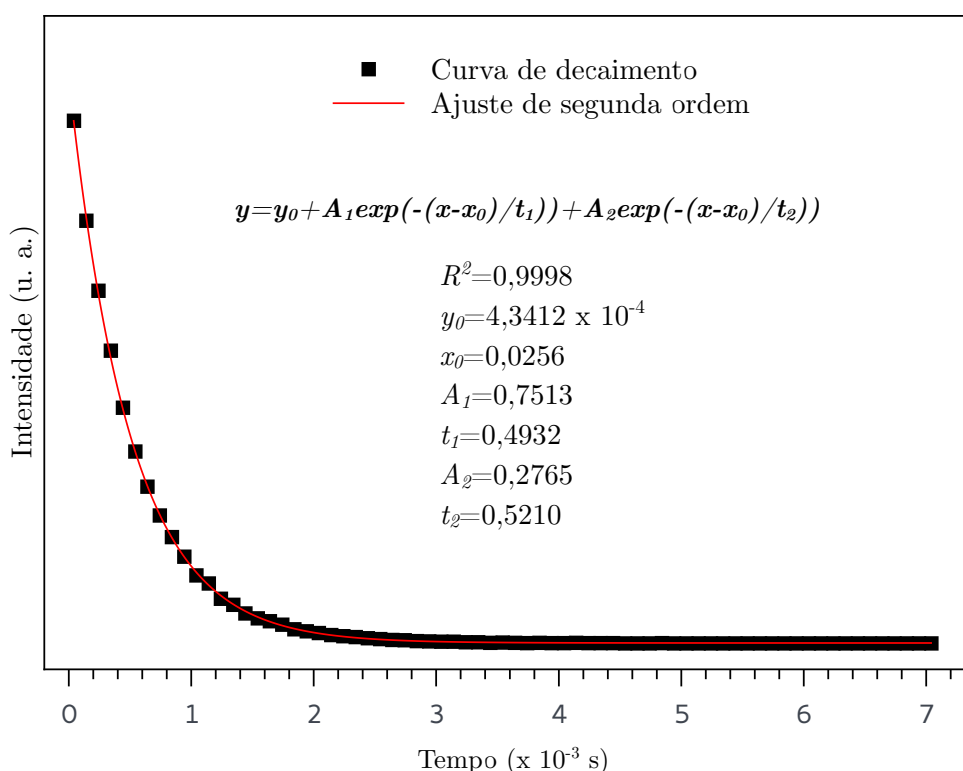


Figura C.1 – Curva de decaimento da intensidade de luminescência típica para os materiais híbridos, registrada a temperatura ambiente.

APÊNDICE

D

IMAGENS DOS MATERIAIS SENDO
MANIPULADOS MAGNETICAMENTE

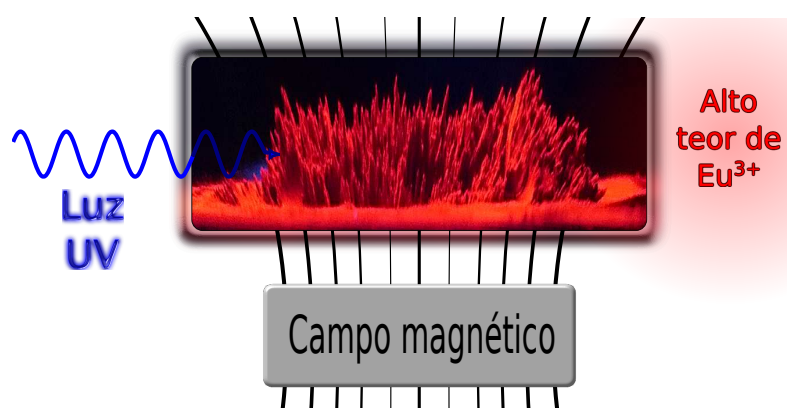


Figura D.1 – Imagem do material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|3\text{N:DA}(2:1)\text{Eutta}$ acompanhando as linhas do campo magnético aplicado por ímã permanente.

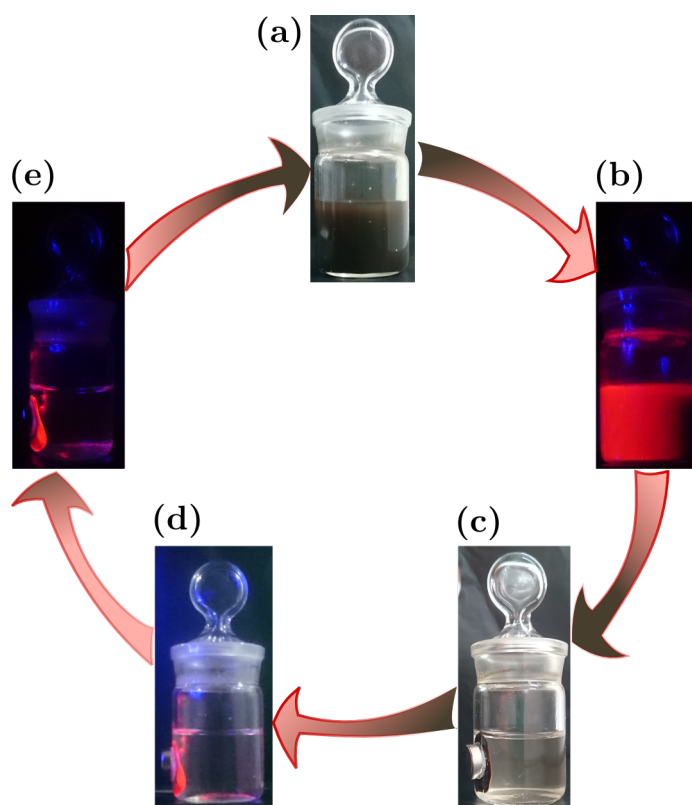


Figura D.2 – Imagens do material $\text{Fe}_3\text{O}_4|\text{SiO}_2|3\text{N:DA}(2:1)\text{Eutta}$ (a) suspenso em água, (b) sob luz ultravioleta (320 nm – 400 nm), (c) sequestrado magneticamente, (d) apresentando o alto brilho, visível mesmo com luz de fundo e (e) sem lixiviação das espécies luminescentes da superfície para o meio.

APÊNDICE

E

PUBLICAÇÃO E TRABALHOS EM
EVENTOS

E.0.6 Artigo em periódico

Dalton
Transactions

PAPER

View Article Online
View Journal | View IssueCite this: *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 10960Luminescent and magnetic materials with a high content of Eu^{3+} -EDTA complexes†G. P. Pires,^a I. F. Costa,^a H. F. Brito,^b W. M. Faustino^a and E. E. S. Teotonio^{*a}

Bifunctional optical magnetic materials with a high europium content have been prepared. Chelating groups were introduced on the Fe_3O_4 surface with organosilanes containing ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) derivatives, which were previously prepared via a reaction between EDTA-dianhydride and aminoalkoxysilane agents: 3-(trimethoxysilyl)propylamine (1N), *N*-[3(trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine (2N) and *N*¹-(3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine (3N). The first coordination sphere of Ln-EDTA complexes present on the modified surfaces of Fe_3O_4 particles was completed by addition of β -diketonate ligands (tta: thenoyltrifluoroacetone, dbm: dibenzoylmethane, bzac: benzoylacetone and acac: acetylacetone) in order to improve their luminescence properties. The materials were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetometry (VSM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA), and wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) and Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy as well as by zeta potential measurements and luminescence spectroscopy. The hybrid materials exhibited intense red emission, which can be assigned to the 4f–4f transitions of the Eu^{3+} ion, indicating an efficient intramolecular ligand-to-metal energy transfer. The experimental intensity parameters (Ω_2 and Ω_4), lifetimes (τ), as well as radiative (A_{rad}) and non-radiative ($A_{\text{nr,rad}}$) decay rates of the Eu^{3+} ion were determined and discussed. The strategies used to obtain these materials may contribute to the development of several bifunctional systems for practical applications.

Received 19th January 2016,
Accepted 31st May 2016
DOI: 10.1039/c6dt00249h
www.rsc.org/dalton

Introduction

Bifunctional luminescent magnetic (LM) hybrid materials are remarkable and attractive because they may combine both the optical and magnetic properties, which allow easy manipulation and chemical functionalities, playing a key role in different tasks and applications. For instance, LM nanoparticles can be used as probes in *in vivo* assays,^{1,2} as reusable catalysts, which might be separated by magnetic manipulation³ and in the metal ion⁴ or organic molecule⁵ pre-concentration procedure for quantitative analysis.

Nowadays, special attention has been given to surface modification in order to selectively adsorb transition metals and trivalent lanthanide ions (Ln^{3+}).⁶ For this purpose, the magnetite surface has been functionalized with EDTA groups, leading to

potential materials for the adsorption and separation of rare-earth ions from aqueous solutions.⁷ Moreover, magnetite particles have been combined with the Gd^{3+} -imprinted chitosan/carbon nanotubes to prepare retrievable hybrid materials capable of selective adsorption of the Gd^{3+} ion.⁸ In this case, luminescent magnetic microspheres have been prepared by adsorption of pre-encapsulated Eu^{3+} - β -diketonate complexes to the magnetite surface.⁹ Besides, magnetic mesoporous silica nanospheres have been used as a support for Eu^{3+} tetraakis-(β -diketonate) complexes containing ionic liquid compounds as linkers.¹⁰ In a different approach, luminescent Eu^{3+} and Tb^{3+} β -diketonate complexes have been prepared directly on the magnetite surface functionalized with calixarene through a one-pot method, yielding magnetic and red-green emitting nanomarkers.¹¹

The principal goal of the development of luminescent hybrid materials based on Ln^{3+} complexes is to achieve excellent luminescent properties.¹² Efficient *antennae*, such as carboxylates, heteroaromatics and β -diketonate ligands should be employed to ensure strong absorption energy by the ligands, leading to the efficient ligand–metal energy transfer. Moreover, some ligands can also protect the emitting ions from the interactions with high-energy oscillator groups (mainly OH and NH), preventing luminescence quenching. For the hybrid

^aDepartment of Chemistry, Federal University of Paraíba, Cidade Universitária – Campus I, 58051-900 João Pessoa, PB, Brazil. E-mail: teotonioees@quimica.ufpb.br

^bInstitute of Chemistry, University of São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-000 São Paulo, SP, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available: Magnetic properties, WDXRF spectrum, europium analytical curve, additional SEM and TEM images, FT-IR spectra, C, H and N elemental analysis, luminescence spectra and experimental intensity parameters. See DOI: 10.1039/c6dt00249h

E.0.7 Trabalhos em eventos

1. PIRES, G. P.; Teotonio, Ercules E. S. ; Vale, Juliana A. . Materiais híbridos obtidos pelo processo sol-gel contendo complexos luminescentes de íons lantanídeos. In: V Encontro Nacional Sobre Terras Raras, 2012, João Pessoa. Anais de Resumos, 2012.
2. PIRES, G. P.; Costa, I. F.; Brito, H. F.; Silva, H. R. M.; Faustino, W. M.; Teotonio, E. E. S.; Luminescent hybrid magnetic material based on europium complexes. In: XIII Brazilian MRS Meeting, João Pessoa. Anais de Resumos, 2014.
3. Moura, J. L.; PIRES, G. P.; Costa, I. F.; Brito, H. F.; Silva, H. R. M.; Faustino, W. M.; Teotonio, E. E. S.; Luminescent hybrid magnetic material based on samarium and terbium complexes. In: XIV Brazilian MRS Meeting, Rio de Janeiro. Anais de Resumos, 2015.