

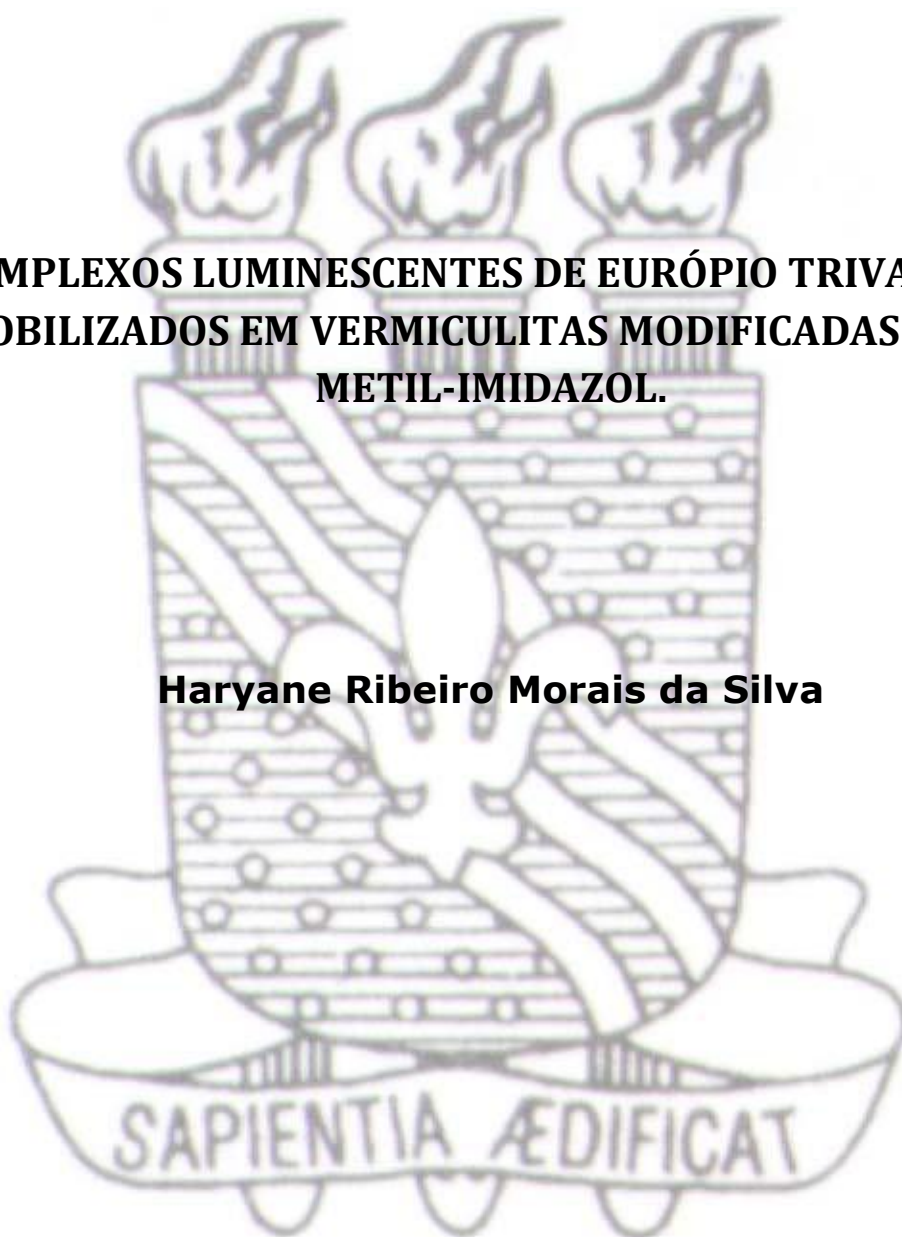


**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**COMPLEXOS LUMINESCENTES DE EURÓPIO TRIVALENTE
IMOBILIZADOS EM VERMICULITAS MODIFICADAS COM 1-
METIL-IMIDAZOL.**

Haryane Ribeiro Moraes da Silva



***João Pessoa – PB - Brasil
Março/2012***



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMPLEXOS LUMINESCENTES DE EURÓPIO TRIVALENTE IMOBILIZADOS EM VERMICULITAS MODIFICADAS COM 1- METIL-IMIDAZOL.

Haryane Ribeiro Moraes da Silva *

Dissertação apresentada
como requisito para obtenção
do título de Mestre em
Química pela Universidade
Federal da Paraíba

Orientador: Prof.^a Dr.^a Maria Gardênnia da Fonseca
Co-Orientador: Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio
***Bolsista Capes**

**João Pessoa – PB - Brasil
Março/2012**

S585c Silva, Haryane Ribeiro Moraes da.

Complexos luminescentes de európio trivalente imobilizados em vermiculitas modificadas com 1-metil-imidazol / Haryane Ribeiro Moraes da Silva.-João Pessoa, 2012.
120f. : il.

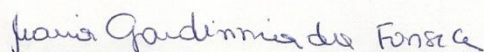
Orientadora: Maria Gardênnia da Fonseca
Co-orientador: Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN
1. Química. 2. Európio. 3. Vermiculita. 4. Metil-Imidazol.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

**Complexos Luminescentes de Európio Trivalentes Imobilizados
em Vermiculitas Modificadas com 1-Metil-Imidazol.**

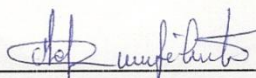
Dissertação de Mestrado de Haryane Ribeiro Morais da Silva
aprovada pela banca examinadora em 14 de março de 2012:



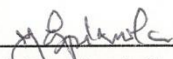
Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio
2º. Orientador



Profa. Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto
Examinadora



Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola
Examinador

"Apesar dos nossos defeitos, precisamos enxergar que somos pérolas únicas no teatro da vida e entender que não existem pessoas de sucesso e pessoas fracassadas. O que existem são pessoas que lutam pelos seus sonhos ou desistem deles."

Augusto Cury

Agradecimentos

♥ A Deus por ter me dado o dom da vida, por derramar sobre mim infinitas bênçãos e em especial a oportunidade de conquistar essa grande vitória;

♥ Aos meus pais Rafael Belizário da Silva Neto e Irani Ribeiro Moraes, por tudo que representam em minha vida; todos os esforços e sacrifícios para me proporcionar educação, saúde, lazer e o mais importante um amor imensurável, meu muito obrigado!

♥ A minha irmã Hariad Ribeiro, por ser acima de tudo minha amiga; por ser junto com meus pais o que tenho e defino como minha família que tanto amo!

♥ A minha avó Luiza Ribeiro (in memoriam), por ter sido minha companheira em quanto Deus assim permitiu, por ser responsável por quem sou; por ser a pessoa a qual mais amei na vida!

♥ A minha avó Zélia Albuquerque (in memoriam), por ter sido um exemplo de força e superação em amor a vida!

♥ A professora Dr^a. Maria Gardênnia da Fonseca, pela oportunidade, amizade e orientação. Agradeço pelos conselhos, pelas boas palavras de incentivo e por sempre se fazer presente quando solicitada, meu muito obrigado;

♥ Ao professor Dr. Ercules Epaminondas, por ser um dos grandes responsáveis por todo este trabalho, pela orientação, por manter-se à disposição em todos os momentos, ensinando e retirando todas as dúvidas que surgiram ao longo do caminho e em especial por mostrar o quanto é importante fazer pesquisa baseada na verdade, meu muito obrigado;

♥ Ao professor Dr. José Geraldo de Paiva Espínola, por estar sempre à disposição ajudando de forma única na minha formação acadêmica, meu muito obrigado;

♥ Ao professor Dr. e amigo Wagner Faustino, por todos os questionamentos nas reuniões de grupo ajudando na resolução de vários problemas que apareceram durante todo o

caminho e em especial pela valiosa ajuda em momentos de extrema importância, meu muito obrigado;

♥ A professora Dra. e amiga Ana Paula de Melo Alves, pelo carinho, amizade, por ter sido um exemplo de força, determinação e superação. Foi um ano difícil (2009), muitas aulas para assistir, muitos pontos para serem preparados, muitos tópicos a serem vistos, o caminho não foi fácil, mas o resultado final nos fez ter certeza que tudo valeu muito apena.

♥ Aos professores que fazem parte do LCCQS, Júlio Santos Rebouças e Fernando Volpi por estar sempre à disposição para qualquer esclarecimento.

♥ Ao professor Dr. Hermi Felinto de Brito do IQ/USP, pela parceria de suma importância referente às realizações das análises que o trabalho necessitava.

♥ A amiga Saloana Santana (Sol) por ser minha irmã por opção! Por ter sorrido e chorado comigo cada fase que passamos. O caminho não foi simples, mas tudo fica mais fácil quando lembro que Deus sempre me cerca de pessoas com um coração bom como o seu minha amiga!

♥ A amiga Geórgia Batista e família (Célia Maria, Geraldo e Geovanna) por me receberem em sua casa sempre com muito carinho. Foram muitas noites, almoços, comemorações, enfim muitas lembranças boas que ficarão guardadas, sendo eternamente grata; Agradeço em especial a Célia Maria pela preocupação e oração realizada no dia da minha pré-defesa, muito obrigada pelo carinho!

♥ A Iran Ferreira, por sempre se colocar a disposição em me ajudar durante essa minha caminhada, sendo uma pessoa pela qual tenho um enorme carinho, muito obrigada!

♥ A Herbert Lyra por fazer parte da minha história, por ter uma grande contribuição em tudo de bom que hoje estou colhendo, muito obrigada;

♥ A grande família LCCQS: Ana Fernanda, André Leonardo, Dariston Pereira, Edson Félix, Ellen, Evandro Paulo, Francisco Seixas, Franklin Aguiar, Geórgia Batista, Gilvan Pozzobom, Grayce, Handerson Vescelau, Helenise Almeida, Hundemberg Barbosa, Iran

Ferreira, Israel Ferreira, Jacqueline Bueno, João Batista, Jonas, Kaline, Katharinne, Laura, Líbia Queiroga, Michelle Menezes, Mirela Avelino, Paulo, Polianne Batista, Randerson, Raquel, Saloana Santana, Victor Hugo, Vera Filha e Verônica.

♥ Em especial aos meus grandes amigos os quais tenho um enorme carinho por toda caminhada ao longo desses anos; Albaneide, Ana Paula, Ana Fernanda, Camylla Brandão, Georgia Batista, Victor Hugo, Israel Ferreira, Ulysses Vieira, Saloana Santana, Ramon Kenned, Vaeudo “Jhou” e Jeferson Maul;

♥ À Universidade Federal da Paraíba, ao PPGQ (Programa de Pós-Graduação em Química) e ao seu corpo docente pela contribuição na minha formação acadêmica.

♥ Ao secretário da Pós-Graduação em Química, Marcos Pequeno;

♥ A Capes pelo suporte financeiro;

♥ A todos que contribuíram diretamente ou indiretamente para realização desse trabalho, obrigada.

Lista de figuras

Figura 2.1 Interações aplicadas em materiais híbridos e suas forças relativas _____	29
Figura 2.2 Folha tetraédrica (a) e Folha octaédrica (b) _____	31
Figura 2.3 Estrutura de silicatos lamelares do tipo 2:1 _____	32
Figura 2.4. Estrutura idealizada da vermiculita _____	36
Figura 2.5 Rotas utilizadas para a imobilização de um grupo organofuncional sobre uma superfície hidroxilada A) heterogênea e B) homogênea _____	38
Figura 2.6 Representação esquemática dos níveis de energia do íon Eu^{3+} _____	42
Figura 2.7. Representação esquemática dos processos fotofísicos em lantanídeos (III) (efeito antena). Abreviaturas: A) absorção; F) fluorescência; P) fosforescência; L) Luminescencia centrada no íon lantanídeo; CIS) Cruzamento intersistema; TE) transferência de energia; S) singlete; T) tripleto. Total de linhas verticais indicam transições radiativas _____	44
Figura 2.8 Fórmula estrutural das β -dicetonas _____	45
Figura 2.9 Fórmulas estruturais dos ânions β -dicetonatos ACAC, TTA e DBM _____	46
Figura 2.10 Formula dos complexos a) $\text{M}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ e b) $\text{M}[\text{Eu}(\text{acac})_4]$ _____	47
Figura 2.11 Eu^{3+} ligado covalentemente a sílica utilizando um ligante β -dicetona _____	48
Figure 2.12 Complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ ligado covalentemente a uma matriz de sílica híbrida _____	49
Figura 3.1 Amostra da vermiculita bruta proveniente da região de Santa Luzia, PB _____	58

Figura 3.2 Amostra da vermiculita sódica (V_0)	59
Figura 3.3 Série para a vermiculita com tratamento ácido de 1 a 4 mol dm^{-3}	60
Figura 3.4 Resumo do método utilizado na obtenção das matrizes inorgânicas	61
Figura 3.5 Método utilizado na reação de modificação das matrizes inorgânicas com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano	63
Figura 3.6 Metodologia utilizada na reação de modificação dos suportes V-Cl com metilimidazol	64
Figura 3.7 Fluxograma da síntese do complexo $\text{HNET}_3[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$	66
Figura 3.8 Fluxograma da síntese do complexo $\text{HNET}_3[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$	67
Figura 3.9 Fluxograma para obtenção dos complexos luminescentes imobilizados em vermiculitas	68
Figura 4.1 Variação dos componentes da vermiculita submetida a diferentes concentrações da solução do ácido	74
Figura 4.2 Espectros na região do infravermelho para a vermiculita sódica (a) e para a série de sólidos ativados (b) V_1 , (c) V_2 , (d) V_3 e (e) V_4	75
Figura 4.3 Distribuição dos átomos de Si na folha tetraédrica. a) Sem substituições de Si nos tetraedros e b) Com substituição de Si por Al nos tetraedros	77
Figura 4.4 Espectros de RMN de ^{29}Si : a) V_0 , b) V_1 , c) V_2 , d) V_3 e e) V_4	78
Figura 4.5 Espectros de RMN de ^{27}Al : a) V_0 , b) V_1 , c) V_2 , d) V_3 e e) V_4	80
Figura 4.6 Difractometria de Raios-X da vermiculita original e dos sólidos lixiviados a) V_0 , b) V_1 , c) V_2 , d) V_3 e e) V_4	81

Figura 4.7 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K para os sólidos obtidos a partir da lixiviação da vermiculita (a) V₁, (b) V₂, (c) V₃ e (d) V₄ _____ 83

Figura 4.8 Efeito da concentração do ácido na área superficial (BET) da vermiculita pura e lixiviadas _____ 84

Figura 4.9 Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH para os sólidos (a) V₂, (b) V₃ e (c) V₄ _____ 85

Figura 4.10 Curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas para a vermiculita pura (a) V₀ e para a série dos suportes lixiviados (b) V₁, (c) V₂, (d) V₃ e (e) V₄ _____ 86

Figura 4.11 Fotomicrografias dos suportes (a) V₀, (b) V₁, (c) V₂, (d) V₃ e (e) V₄. A barra representa 100 µm _____ 89

Figura 4.12 Estruturas possíveis para o ancoramento do agente sililante nas superfícies nas formas a) tridentada; b) bidentada e c) monodentada _____ 93

Figura 4.13 Espectros na região do infravermelho para a série dos sólidos híbridos (a) V₀-Cl, (b) V₁-Cl, (c) V₂-Cl, (d) V₃-Cl e (e) V₄-Cl _____ 94

Figura 4.14 Curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas para a vermiculita pura e silanizada e para a série dos suportes lixiviados e silanizados _____ 95

Figura 4.15 Efeito da reação de silanização sobre a área superficial da vermiculita pura e para a série dos sólidos lixiviados _____ 98

Figura 4.16 Difrátogramas de raios x dos sólidos lixiviados e silanizados na vermiculita pura e para os sólidos V₁ e V₂ _____ 99

Figura 4.17 Fotomicrografias dos suportes (a) V₀-Cl, (b) V₁-Cl, (c) V₂-Cl, (d) V₃-Cl e (e) V₄-Cl _____ 101

Figura 4.18 Ilustração das possíveis interações dos grupos imidazolio com os átomos de cloro presentes nas matrizes precursoras (a, b, c) _____ 105

Figura 4.19 Espectros na região do infravermelho para a série dos híbridos (a) $V_0\text{-MID}^+\text{Cl}^-$, (b) $V_1\text{-MID}^+\text{Cl}^-$, (c) $V_2\text{-MID}^+\text{Cl}^-$, (d) $V_3\text{-MID}^+\text{Cl}^-$ e (e) $V_4\text{-MID}^+\text{Cl}^-$ _____ 106

Figura 4.20 Curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas para a vermiculita pura e para a série dos suportes lixiviados modificados com metil-imidazol. _____ 108

Figura 4.21 - Difractometria de Raios-X dos sólidos silanizados e modificados com o grupo metil-imidazol. (a) $V_0\text{-Cl}$, (b) $V_0\text{-MID}^+\text{Cl}^-$, (c) $V_1\text{-Cl}$, (d) $V_1\text{-MID}^+\text{Cl}^-$, (e) $V_2\text{-Cl}$ e (f) $V_2\text{-MID}^+\text{Cl}^-$ _____ 109

Figura 4.22 Fotomicrografias dos suportes (a) $V_0\text{-MID}^+\text{Cl}^-$, (b) $V_1\text{-MID}^+\text{Cl}^-$, (c) $V_2\text{-MID}^+\text{Cl}^-$, (d) $V_3\text{-MID}^+\text{Cl}^-$ e (e) $V_4\text{-MID}^+\text{Cl}^-$ _____ 111

Figura 5.1 Espectros de excitação dos complexos no estado sólido registrados a 298 e 77 K no intervalo de 300 a 590 nm e com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~612 nm): A) $\text{HNEt}_3[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ e B) $V_0\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ _____ 116

Figura 5.2 Espectros de excitação dos complexos no estado sólido registrados a 298 e 77 K no intervalo de 300 a 590 nm e com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~612 nm): A) $V_1\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ e B) $V_2\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ _____ 117

Figura 5.3 Espectros de excitação dos complexos no estado sólido registrados a 298 e 77 K no intervalo de 300 a 590 nm e com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~612 nm): A) $V_3\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ e B) $V_4\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ _____ 118

Figura 5.4. Espectros de excitação dos complexos no estado sólido registrados a 298 e 77 K no intervalo de 300 a 590 nm e com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~612 nm): A) $\text{HNEt}_3[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ e B) $V_0\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ _____ 119

Figura 5.5 Espectros de excitação dos complexos no estado sólido registrados a 298 e 77 K no intervalo de 300 a 590 nm e com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~612 nm): A) V_1 -MID[Eu(DBM) $_4$] e B) V_2 -MID[Eu(DBM) $_4$] _____ 120

Figura 5.6 Espectros de excitação dos complexos no estado sólido registrados a 298 e 77 K no intervalo de 300 a 590 nm e com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~612 nm): A) V_3 -MID[Eu(DBM) $_4$] e B) V_4 -MID[Eu(DBM) $_4$] _____ 121

Figura 5.7 Espectros de emissão A) $HNET_3$ [Eu(TTA) $_4$] e B) V_0 -MID[Eu(TTA) $_4$] no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K _____ 123

Figura 5.8 Espectros de emissão A) V_1 -MID[Eu(TTA) $_4$] e B) V_2 -MID[Eu(TTA) $_4$] no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K _____ 124

Figura 5.9 Espectros de emissão A) V_3 -MID[Eu(TTA) $_4$] e B) V_4 -MID[Eu(TTA) $_4$] no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K _____ 125

Figura 5.10 Espectros de emissão A) $HNET_3$ [Eu(DBM) $_4$] e B) V_0 -MID[Eu(DBM) $_4$] no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K _____ 127

Figura 5.11 Espectros de emissão A) V_1 -MID[Eu(DBM) $_4$] e B) V_2 -MID[Eu(DBM) $_4$] no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K _____ 128

Figura 5.12. Espectros de emissão A) V_3 -MID[Eu(DBM) $_4$] e B) V_4 -MID[Eu(DBM) $_4$] no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K _____ 129

Figura 5.13. Curvas de decaimento do estado emissor 5D_0 A) $HNET_3$ [Eu(TTA) $_4$], B) V_0 -MID[Eu(TTA) $_4$], C) V_1 -MID[Eu(TTA) $_4$], D) V_2 -MID[Eu(TTA) $_4$], E) V_3 -MID[Eu(TTA) $_4$] e F) V_4 -MID[Eu(TTA) $_4$] _____ 132

Figura 5.14. Curvas de decaimento do estado emissor 5D_0 A) $HNET_3$ [Eu(DBM) $_4$], B) V_0 -MID[Eu(DBM) $_4$], C) V_1 -MID[Eu(DBM) $_4$], D) V_2 -MID[Eu(DBM) $_4$], E) V_3 -MID[Eu(DBM) $_4$] e F) V_4 -MID[Eu(DBM) $_4$] _____ 133

Figura 5.15. (a) Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$; (b) Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as cores da região espectral do visível _____ 139

Figura 5.16 Diagrama de cores CIE apresentando as coordenadas de cores (x,y) dos complexos tetraquis(β -dicetonatos) e dos materiais híbridos luminescentes _____ 141

Figura A.1 Espectros de emissão a) $\text{HNEt}_3[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ e b) $\text{V}_0\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 298 K _____ 149

Figura A.2 Espectros de emissão a) $\text{V}_1\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ e b) $\text{V}_2\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 298 K _____ 150

Figura A.3 Espectros de emissão a) $\text{V}_3\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ e b) $\text{V}_4\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 298 K _____ 151

Figura A.4 Espectros de emissão a) $\text{HNEt}_3[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ e b) $\text{V}_0\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 298 K _____ 152

Figura A.5 Espectros de emissão a) $\text{V}_1\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ e b) $\text{V}_2\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 298 K _____ 153

Figura A.6 Espectros de emissão a) $\text{V}_3\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ e b) $\text{V}_4\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 298 K _____ 154

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Comparação das propriedades gerais dos típicos materiais inorgânicos e orgânicos_____	30
Tabela 4.1 - Análise química da vermiculita natural e dos sólidos lixiviados _____	73
Tabela 4.2 –Quantidade de grupos Q^3 e Q^4 e a razão Q^4/Q^3 , obtidos por deconvolução dos espectros de RMN de ^{29}Si das amostras de vermiculita ativada_____	79
Tabela 4.3. Dados de Área superficial específica(S_{BET}),volume total de poro (V_{tot}),volume de microporos (V_{mic}) e diâmetro médio dos poros (d_p)_____	84
Tabela 4.4 Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) da vermiculita e das vermiculitas lixiviadas _____	88
Tabela 4.5. Resultados das análises elementares de Carbono, Hidrogênio e Cloro das matrizes organofuncionalizadas _____	92
Tabela 4.6 - Percentual das perdas de massa através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura da vermiculita e das vermiculitas modificadas organicamente____	97
Tabela 4.7. Dados de área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) para os sólidos precursores e modificados organicamente_____	97
Tabela 4.8 - Valores de 2θ e d calculados para relativos ao plano (002) para os sólidos precursores e lixiviados _____	100
Tabela 4.9. Resultados das análises elementares de Carbono, Nitrogênio e Cloro das matrizes modificadas com o grupo metil-imidazol_____	103

Tabela 4.10. Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) da vermiculita modificada com o grupo metil-imidazol _____ 107

Tabela 4.11 - Valores de 2θ e d calculados para relativos ao plano (002) para os sólidos silanizados e modificados com o grupo metil-imidazol _____ 110

Tabela 5.1- Tempos de vida (em ms) dos níveis emissores 5D_0 (Eu^{3+}) _____ 134

Tabela 5.2– Parâmetros de intensidade $\Omega_{2,4}$, coeficientes de emissão e eficiências quânticas dos tetraquis complexos de Eu^{3+} com os ligantes TTA e DBM _____ 137

Tabela 5.3: Coordenadas de cores (x,y) CIE exibidas pelos compostos de íons Eu^{3+} ____ 140

RESUMO

O presente trabalho relata a síntese, caracterização e estudos fotoluminescentes de tetraquis-complexos de európio imobilizados na superfície do argilomineral natural, vermiculita. Neste estudo, a vermiculita pura (V_0) e as matrizes sólidas ativadas resultantes do tratamento com ácido nas concentrações 1, 2, 3 e 4 mol.L⁻¹, respectivamente, foram tratadas com o organosilano 3-cloropropiltrimetoxissilano. As vermiculitas funcionalizadas sofreram reações subseqüentes com o grupo metil-imidazol (MID), resultando nos sólidos aniônicos denominados $V_x\text{-MID}^+\text{Cl}^-$. Todas as matrizes, foram caracterizadas por análise química, IV, DRX, RMN ²⁹Si e ²⁷Al, MEV e área superficial. A lixiviação da vermiculita originou sólidos porosos com elevadas áreas superficiais, $S_{\text{BET}} = 141, 558, 590$ e $628 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para V_1 a V_4 , respectivamente e superfícies relativamente mais reativas. Os sólidos híbridos ($V_x\text{-MID}^+\text{Cl}^-$), atuaram como suportes para a imobilização dos complexos $[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonatos})_4]^-$, em que $\beta\text{-dicetonatos} = \text{TTA}$ ou DBM . Os perfis dos espectros de emissão dos híbridos são semelhantes aos tetraquis-complexos isolados, embora com a presença de bandas mais alargadas o que se deve a pequena mudança estrutural dos ânions complexos causada pela sua interação com a superfície. As curvas de decaimento de luminescência dos materiais híbridos ajustaram-se melhor às curvas bi-exponenciais e os valores de τ aumentaram gradativamente com o grau de funcionalização das superfícies com o grupo imidazólio. Observou-se que as propriedades luminescentes das superfícies $V_0\text{-MID}[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_4]$ são semelhantes àqueles dos respectivos complexos $\text{HNEt}_3[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_4]$, porém próximos dos valores obtidos para os complexos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$ encontrados na literatura. Este resultado evidenciou a presença de mais de uma espécie emissora nos sistemas estudados (tris e tetraquis-dicetonatos). Os valores altos dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 dos complexos nas superfícies, evidenciam o ambiente químico altamente polarizável ao redor do íon Eu^{3+} . As diferenças observadas em relação aos valores dos complexos isolados podem ser associadas às mudanças estruturais resultantes das interações dos complexos com a superfície. As taxas A_{rad} dos sistemas híbridos estudados possuem valores aproximadamente iguais a 1000 s^{-1} . Já os valores das taxas A_{nrad} tendem a diminuir à medida que a quantidade de complexos tetraquis adsorvidos aumenta, contribuindo para o aumento nos valores de eficiência quântica de emissão (η). Finalmente, os resultados obtidos evidenciam que as superfícies híbridas de argilominerais apresentam grande potencialidade de adsorção de espécies aniônicas preservando as características das espécies adsorvidas.

Abstract

This paper reports the synthesis, characterization and photoluminescence studies of tetrakis europium complexes immobilized on the surface of vermiculite that is a natural clay mineral. In this study, vermiculite pure (V_0) and the solid matrix activated by the treatment with acid at concentrations of 1, 2, 3 and 4 mol.L⁻¹, respectively, were treated with the organosilane-3 chloropropyltrimethoxysilane. Vermiculite functionalized surfaces were submitted to subsequent reactions with methyl-imidazole group, resulting in a anionic solid called $V_x\text{-MID}^+\text{Cl}^-$. All matrices were characterized by chemical analysis, IR spectroscopy, XRD, ²⁹Si and ²⁷Al NMR, SEM and surface area. The leaching of vermiculite, originated porous solids with high surface areas, $S_{\text{BET}} = 141, 558, 590$ and $628 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ V_1 to V_4 , respectively, and relatively more reactive surfaces. The hybrid solids ($V_x\text{-MID}^+\text{Cl}^-$) were applied as supports for the immobilization of the complexes $[\text{Eu}(\beta\text{-diketonatos})_4]^-$, where β -diketonatos are TTA or DBM. The emission spectra profiles of the hybrids are similar to the tetrakis-diketonate isolate complexes, although with the presence of broader bands which is due to small structural change of the complex anions caused by their interaction with the surface. The luminescence decay curves of the hybrid material closely to the set-bi-exponential curves and the values of τ^- gradually increased with the intensity of surface functionalization with the imidazolium group. It was observed that the luminescent properties of the surfaces $V_0\text{-MID}[\text{Eu}(\beta\text{-diketonate})_4]$ are similar to those of the respective $\text{HNEt}_3[\text{Eu}(\beta\text{-diketonate})_4]$ complexes, but similar to those observed to the $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ and $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$ complexes found in the literature. This result revealed the presence of more than one emitting species (tris and tetrakis-diketonates) adsorbed on the surface. The high values of Ω_2 and Ω_4 intensity parameters for the complexes on the Vermiculite surfaces can be attributed to highly polarizable chemical environment around the Eu^{3+} ion. The observed differences in the values of these parameters as compared with those to the isolated complexes may be attributed to the structural changes with the clay surface. The values of radiative rates, A_{rad} , of the hybrid systems are approximately equal to 1000 s^{-1} . It was also observed that the values of the non-radiative rates A_{nrad} generally decrease when the amount of adsorbed tetrakis-diketonate complexes adsorbed on the functionalized Vermiculite surface increases, contributing to increased in the values of the quantum yield of emission (η). Finally, these results show that the hybrid surfaces of mineral clays have great potential for adsorption of anionic species, preserving the characteristics of the adsorbed species.

Sumário

Página

Lista de Figuras	IX
Lista de Tabelas	XV
Resumo	XVII
Abstract	XVIII

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO	24
1.2 OBJETIVOS	25
1.3 REFERÊNCIAS	26

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE MATERIAIS HÍBRIDOS BASEADOS EM LANTANÍDEOS

2.1 MATERIAIS HÍBRIDOS	28
2.2 SILICATOS LAMELARES	31
2.3 VERMICULITA	35
2.4 REAÇÕES DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE ARGILOMINERAIS	36
2.4.1 Modificação das argilas através de tratamento ácido	36
2.4.2 Argilominerías organicamente modificados	37
2.5 MATERIAIS HÍBRIDOS LUMINESCENTES BASEADOS EM LANTANÍDEOS	40
2.5.1 Propriedades espectroscópicas dos íons Ln^{3+}	41
2.5.2 Efeito antena	43
2.5.3 β -dicetonatos como antena	45
2.5.4 Complexos tetraquis(β -dicetonatos)	46
2.6 ESTUDOS RECENTES DE ARGILOMINERAIS COM COMPLEXOS DE Ln^{3+}	49
2.7 REFERÊNCIAS	50

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAL PRECURSOR	58
3.2 TRATAMENTOS PRÉVIOS DA VERMICULITA	58
3.2.1 Eliminação da matéria orgânica	58
3.2.2 Obtenção da argila monoiónica	59
3.3 ATIVAÇÃO ÁCIDA DA VERMICULITA	60
3.4 OBTENÇÃO DOS HÍBRIDOS INORGÂNICO-ORGÂNICOS DERIVADOS DA VERMICULITA SÓDICA E LIXIVIADAS	62
3.4.1 Reação com agente sililante clorado	62
3.4.2 Imobilização do metil-imidazol nos suportes V-Cl	63
3.5 SÍNTESE DOS COMPLEXOS	65
3.5.1 Complexos tetraquis(β -dicetonatos) de Eu^{3+}	65
3.6 IMOBILIZAÇÃO DOS COMPLEXOS TETRAQUIS(β -DICETONATOS) DE Eu^{3+} NOS SUPORTES $\text{V}_x\text{-MID}^+\text{Cl}^-$	67
3.7 CARACTERIZAÇÕES	68
3.7.1 Análise Química	68
3.7.2 Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e cloro	69
3.7.3 Quantificação do íon de terra rara trivalente	69
3.7.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	69
3.7.5 Ressonância magnética nuclear no estado sólido	69
3.7.6 Análise termogravimétrica	70
3.7.7 Difração de Raio-X	70
3.7.8 Caracterização textural	70
3.7.9 Microscopia eletrônica de varredura	70
3.7.10 Espectros de luminescência	71

3.8 REFERÊNCIAS	71
-----------------	----

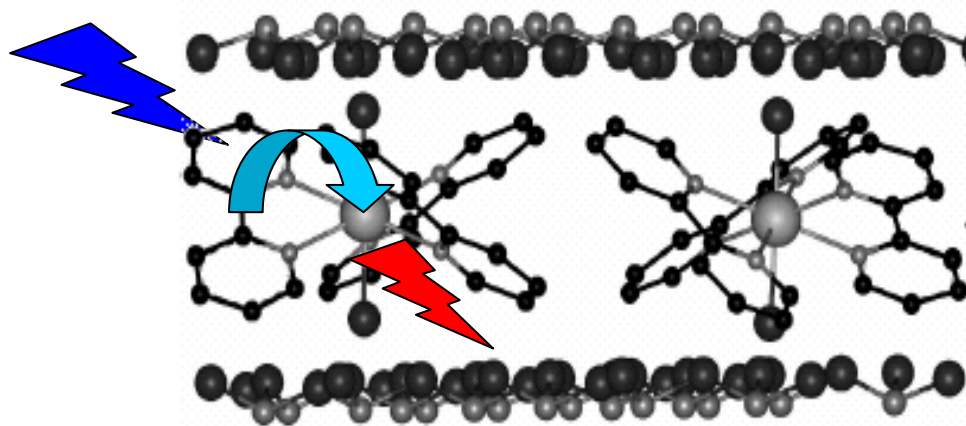
4. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES HÍBRIDOS INORGÂNICO-ORGÂNICO.

4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES DAS ARGILAS ATIVADAS	73
4.1.1 Análise Química	73
4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	74
4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si e ^{27}Al	76
4.1.3.1 Núcleo de ^{29}Si da Vermiculita e dos Sólidos Lixiviados	76
4.1.3.2 Núcleo de ^{27}Al da Vermiculita e dos Sólidos Lixiviados	79
4.1.4 Difratometria de Raios-X	81
4.1.5 Caracterização Textural	82
4.1.6 Análise Termogravimétrica	85
4.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	88
4.1.8 Referências	90
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS SUPORTES ATIVADOS FUNCIONALIZADOS COM AGENTE SILILANTE CLORADO	92
4.2.1 Análise Elementar	92
4.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	93
4.2.3 Análise Termogravimétrica	94
4.2.4 Área Superficial	97
4.2.5 Difratometria de Raios-X	98
4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura	101
4.2.7 Referências	102
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES DAS REAÇÕES COM O GRUPO METIL-IMIDAZOL	103
4.3.1 Análise Elementar	103
4.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	106
4.3.3 Análise Termogravimétrica	107

4.3.4 Difractometria de Raios-X	109
4.3.5 Microscopia Eletronica de Varredura	110
4.3.6 Referências	112
5. ESTUDOS LUMINESCENTES DOS COMPLEXOS TETRAQUIS(β-DICETONATOS) DE Eu³⁺ IMOBILIZADOS SOBRE A VERMICULITA	
5.1 ESTUDO FOTOLUMINESCENTE DOS COMPLEXOS DE Eu ³⁺	114
5.1.1 Espectros de Excitação	114
5.1.2 Espectros de Emissão	122
5.2 TEMPO DE VIDA DE LUMINESCÊNCIA	130
5.3 PARÂMETROS DE INTENSIDADE EXPERIMENTAIS	134
5.4 MEDIDAS DAS COORDENADAS DE CORES (X,Y) DOS MATERIAIS HÍBRIDOS	138
5.5 REFERÊNCIAS	142
6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.	
6.1 CONCLUSÃO	145
6.2 PERSPECTIVAS	147
ANEXO A	149

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS



1.1 INTRODUÇÃO

1.2 OBJETIVOS

1.3 REFERÊNCIAS

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da ciência dos materiais trouxe importantes contribuições para o avanço tecnológico. A busca por novos sistemas com desempenho e propriedades otimizadas para aplicações inovadoras, e o aperfeiçoamento de materiais já existentes, é um dos motivos da evolução técnica e científica atual. Esses materiais avançados podem ser aplicados como biomateriais para a substituição óssea, dentes, órgãos, na indústria farmacêutica, como sensores utilizados no controle da poluição, entre tantos outros. Uma classe muito importante destes materiais são os híbridos inorgânico-orgânicos, que associam, numa mesma matriz, componentes inorgânicos e orgânicos, apresentando propriedades superiores aos compostos precursores [1,2].

A vantagem desses materiais está associada à estabilidade mecânica, térmica e química do substrato inorgânico e à reatividade da molécula orgânica imobilizada. Materiais híbridos luminescentes baseados em matrizes inorgânicas incorporadas com espécies moleculares emissoras tais como complexos de metais lantanídeos e/ou de transição, e corantes orgânicos, têm despertado crescente interesse para aplicações médicas, biológicas e tecnológicas (lasers, sensores, guias de onda, OLEDs, etc). O desempenho destes materiais é influenciado pela eficiência de incorporação, distribuição das espécies emissoras, estabilidade frente à exposição a meios externos e pelo ambiente químico em que se inserem nas matrizes. Complexos de íons lantanídeos têm se destacado por possuírem propriedades espectroscópicas e alta intensidade de luminescência que é atribuída à uma transferência de energia intramolecular do ligante para o íon lantanídeo (*efeito antena*) [3].

Estudos luminescentes em matrizes inorgânicas, como zeólitas [4], sílica gel e sílica mesoporosa [5,6], são reportados na literatura. Porém, o número de trabalhos sobre as propriedades luminescentes em materiais híbridos contendo argilominerais como suporte inorgânico ainda é bastante reduzido. Nesse contexto, as propriedades únicas e a funcionalidade de materiais híbridos obtidos por modificação na superfície de argilominerais têm atraído a atenção de pesquisadores do mundo todo, tanto para a pesquisa básica como para a viabilização de materiais com vasta aplicação como, por exemplo, óptica e fotônica.

Neste contexto, no presente trabalho investiga-se a preparação de novos materiais multifuncionais que apresentam características híbridas da matriz inorgânico/orgânico aliada aos fenômenos ópticos característicos dos íons lantanídeos.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral a imobilização de complexos tetraquis(β -dicetonatos) de európio em argilas organofílicas derivadas da interação entre a Vermiculita, um argilomineral regional e espécies orgânicas. A principal relevância desse enfoque é a caracterização estrutural desse sólido quanto à sua reatividade frente à silanos e quanto às suas propriedades luminescentes.

Nessa perspectiva, os objetivos específicos desse trabalho são:

- 1) Obtenção de matrizes inorgânicas mediante a ativação da vermiculita, através de tratamento ácido em concentrações variadas;
- 2) Síntese de matrizes de Vermiculita ativadas modificadas organicamente mediante reações com o agente sililante cloropropiltrimetoxisilano;
- 3) Obtenção de materiais híbridos modificados com 1-metil-imidazol a partir da vermiculita silanizada com o cloropropil;
- 4) Caracterização dos produtos pelas técnicas de análise química, análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética no estado sólido dos núcleos ^{29}Si e ^{27}Al , análise termogravimétrica, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e medidas de áreas superficiais;
- 5) Síntese dos complexos *tetraquis*(β -dicetonatos) de Eu^{3+} sendo β -dicetonatos = dibenzoilmetanato (DBM) e tenoiltrifluoroacetato (TTA).
- 6) Imobilização de complexos *tetraquis*(β -dicetonatos) luminescentes sobre a Vermiculita funcionalizada com o grupo imidazólio;
- 7) Investigação das propriedades fotoluminescentes dos híbridos sintetizados através dos espectros luminescentes de excitação e emissão, eficiência quântica de emissão experimental (η), tempos de vida dos estados emissores (τ) e os parâmetros de intensidade ($\Omega\lambda$).

1.3 REFERÊNCIAS

- [1] BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. **Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel**. Química Nova, Vol. 32, No. 7, 1926-1933, 2009.
- [2] RIBEIRO, L. R. A.; **Preparação e caracterização de materiais híbridos à base de sílica e de caulinita para diferentes aplicações**; Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de Franca. 2010.
- [3] FARIA, E. H.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; VICENTE, M. A.; TRUJILLANO, R.; RIVES, V. e CALEFI, P. S.; **New Highly Luminescent Hybrid Materials: Terbium Pyridine-Picolinate Covalently Grafted on Kaolinite**; ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 3, 1311–1318, 2011.
- [4] CAO, P.; WANG, Y.; LI, H.; e YU, X.; **Transparent, luminescent, and highly organized monolayers of zeolite L**; J. Mater.Chem., 21, 2709, 2011.
- [5] CARLOS, L. D.; FERREIRA, R. A. S.; BERMUDEZ, V. de Zea e RIBEIRO, S. J. L.; **Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic-Inorganic Hybrids: A Bet on the Future**, Adv. Mater., 21, 509-534, 2009.
- [6] BRUNO, S. M.; FERREIRA, R. A. S.; PAZ, F. A. A.; CARLOS, L. D.; PILLINGER, M.; RIBEIRO-CLARO, P. e GONÇALVES, I. S.; **Structural and Photoluminescence Studies of a Europium(III) Tetrakis(β -diketonate) Complex with Tetrabutylammonium, Imidazolium, Pyridinium and Silica-Supported Imidazolium Counterions**; Inorg. Chem. 48, 4882–4895, 2009.

CAPÍTULO 2

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE MATERIAIS HÍBRIDOS BASEADOS EM LANTANÍDEOS

2.1 MATERIAIS HÍBRIDOS

2.2 SILICATOS LAMELARES

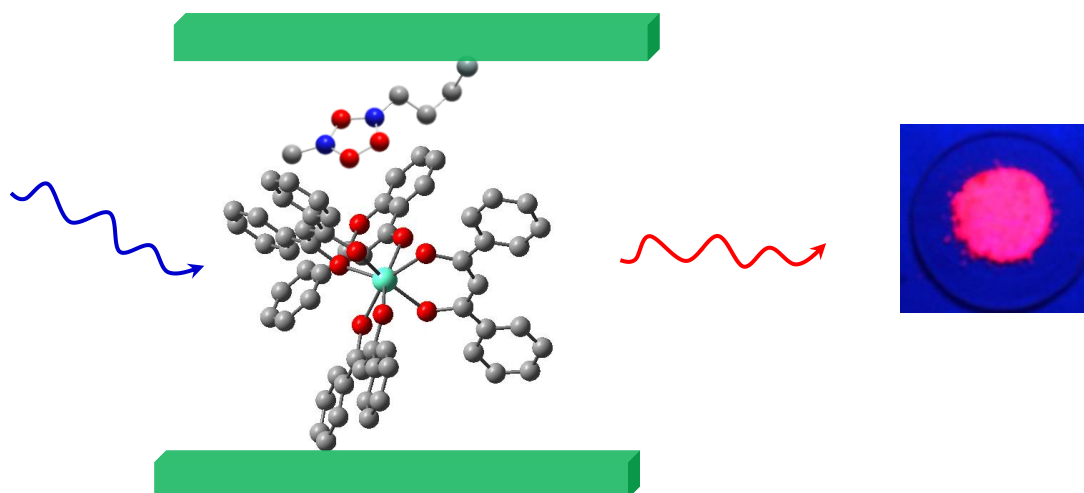
2.3 VERMICULITA

2.4 REAÇÕES DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE ARGILOMINERAIS

2.5 MATERIAIS HÍBRIDOS LUMINESCENTES BASEADOS EM LANTANÍDEOS

2.6 ESTUDOS RECENTES DE ARGILOMINERAIS COM COMPLEXOS DE Ln^{3+} .

2.7 REFERÊNCIAS



2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE MATERIAIS HÍBRIDOS BASEADOS EM LANTANÍDEOS

2.1 MATERIAIS HÍBRIDOS

A possibilidade de combinar as propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material é um desafio antigo que começou com o início da era industrial. Alguns dos primeiros híbridos inorgânicos-orgânicos vêm das indústrias de tintas, onde pigmentos inorgânicos, como o TiO_2 , eram suspensos em misturas orgânicas (solventes, tensoativos, etc.). Embora o conceito de "híbrido" de materiais não tenha sido mencionado naquela época, o desenvolvimento da indústria de polímeros impulsionou as investigações de novas estruturas orgânico-inorgânicas. Na verdade, o conceito de materiais "híbridos inorgânicos-orgânicos" surgiu apenas recentemente, quando despertou-se o interesse no estudo de materiais mais sofisticados, com maior valor agregado. [1-3]

De um modo geral, podemos definir materiais híbridos como um material que inclui duas espécies combinadas em escala molecular. Comumente, um desses compostos é inorgânico e o outro de natureza orgânica. Uma definição mais detalhada distingue entre as possíveis interações conectando as espécies orgânicas e inorgânicas:

Materiais híbridos da classe I - são aqueles que mostram interações fracas entre as duas fases, como van der Waals, ligações de hidrogênio ou interações eletrostáticas fracas. Essa classe de materiais, oriunda da química de polímeros e do processo sol-gel, é caracterizada por apresentar uma grande diversidade nas suas estruturas e propriedades finais (Figura 2.1a e 2.1b).

Materiais híbridos da classe II - São estruturas híbridas em que os componentes orgânicos e inorgânicos são combinados através de fortes ligações químicas [4]. As moléculas usadas para formação dos híbridos da classe II possuem pelo menos dois tipos de ligações: As ligações envolvendo os grupos alcóxi (ligações R-OM), utilizadas nas reações de hidrólise-condensação na presença de água e ligações do tipo metal-carbono que são estáveis ao processo de hidrólise. A ligação metal-carbono depende da natureza do cátion metálico. Ligações em organometálicos (ligações M-C) são estáveis ao processo de hidrólise quando M

é um átomo de silício, estanho, mercúrio ou chumbo. Por outro lado, as ligações M-C não são estáveis quando M é um cátion de metal de transição.

As ligações M-O-C que são estáveis após hidrólise podem ser os elos entre as partes orgânicas e inorgânicas. Assim, as interações dos híbridos de classe II podem ocorrer através de ligações covalentes, iônicas ou ligações coordenadas envolvendo centros metálicos como ponte entre as duas classes de compostos (Figura 2.1c - 2.1e).

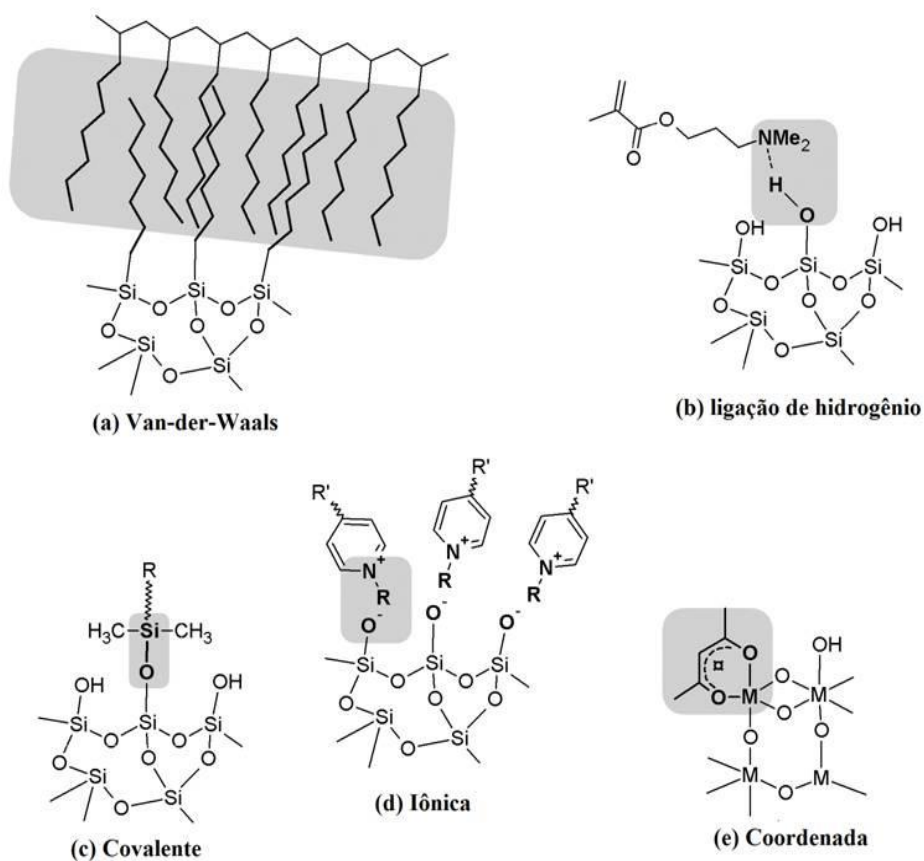


Figura 2.1. Natureza das interações de diferentes forças existentes na formação de materiais híbridos.

Além da classificação de materiais híbridos com base nas características das ligações envolvidas, estes materiais podem ser também classificados considerando as propriedades estruturais.

A principal vantagem de híbridos inorgânicos-orgânicos é que eles combinam as propriedades dos componentes orgânicos e inorgânicos em um único material (Tabela 2.1).

Tabela 2.1. Comparação das propriedades gerais dos típicos materiais inorgânicos e orgânicos

Propriedades	Orgânicos (polímeros)	Inorgânicos (SiO ₂ ; Óxidos metal de transição(TMO))
Natureza da ligação	Covalente [C-C], Van der Waals, ligação de hidrogênio.	Iônica ou parcialmente covalente [M-O]
Estabilidade térmica	Baixa (< 350°C – 450°C)	Alta (> 100°C)
Propriedades mecânicas	Elasticidade	Dureza
	Plasticidade	Robustez
Hidrofobicidade	Hidrofóbico	Hidrofílico
Permeabilidade	Hidrofílico	Baixa permeabilidade aos gases
	Parcialmente permeável aos gases	
Propriedades eletrônicas	Isolante para condutores	Isolante para semicondutores
	Propriedade redox	Propriedade redox
		Propriedade magnética
Processabilidade	Alta (modelagem, formação de filmes, controle da viscosidade)	Baixo para pós
		Elevado para revestimento sol-gel

Devido às inúmeras possibilidades de combinações, materiais híbridos tornaram-se um campo muito criativo, uma vez que proporciona a oportunidade de obter um conjunto quase ilimitado de novos materiais com um largo espectro de propriedades não usuais. Outra força motriz nesta área é a possibilidade da síntese de materiais multifuncionais os quais combinam em uma única matriz um conjunto de novas características estruturais com amplo leque aplicativo. [4]

Nas ultimas décadas, uma variedade de superfícies inorgânicas passou a despertar interesse para a formação de novos materiais híbridos. Dentre essas superfícies inorgânicas

sobressai à sílica gel, que continua sendo uma das superfícies mais utilizadas para a efetivação de vários processos de modificação química, vislumbrando aplicações tanto do ponto de vista acadêmico como tecnológico. De maneira idêntica à sílica, inúmeros materiais naturais ou sintéticos, como exemplo os minerais, também dispõem de grupos hidroxilados sobre a superfície, desempenhando papel fundamental na habilidade em reagir com espécies orgânicas. A classe mineral dos silicatos é de maior importância, superando qualquer outra, pois cerca de 25% dos minerais conhecidos e quase 40% dos minerais comuns são silicatos. Sabe-se que os minerais dominantes da crosta terrestre são os silicatos e óxidos, cujas propriedades dependem das condições físicas e químicas de sua formação [5].

2.2 SILICATOS LAMELARES

Silicatos lamelares são minerais naturais ou sintéticos compostos de camadas nanoestruturadas e em alguns arranjos com a presença de contra-íons. Duas unidades estruturais constituem a estrutura destes sólidos, as folhas tetraédricas na qual o silício está coordenado a quatro átomos de oxigênio, e folhas octaédricas em que um metal como o alumínio ou magnésio está cercado por seis átomos de oxigênio. (Figura 2.2).

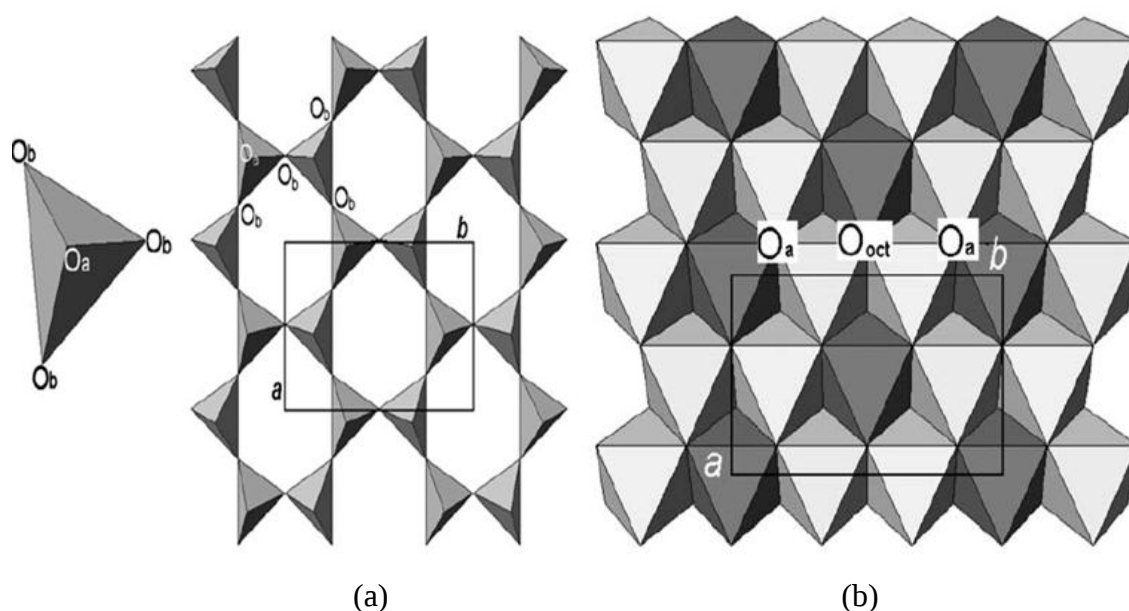


Figura 2.2. Arranjo de folha tetraédrica (a) e folha octaédrica (b) em filossilicatos

Estruturas lamelares contendo uma folha tetraédrica ligada a uma folha octaédrica através do compartilhamento de átomos de oxigênio são classificadas como sendo do tipo 1:1. Enquanto que as redes cristalinas de silicatos lamelares com camadas bidimensionais onde uma folha central octaédrica de alumina ou brucita é combinada a dois tetraedros de sílica externa pela ponta, são classificadas como do tipo 2:1. Neste último caso, os átomos de oxigênio são compartilhados entre as folhas octaédrica e tetraédrica [6] (figura 2.3).

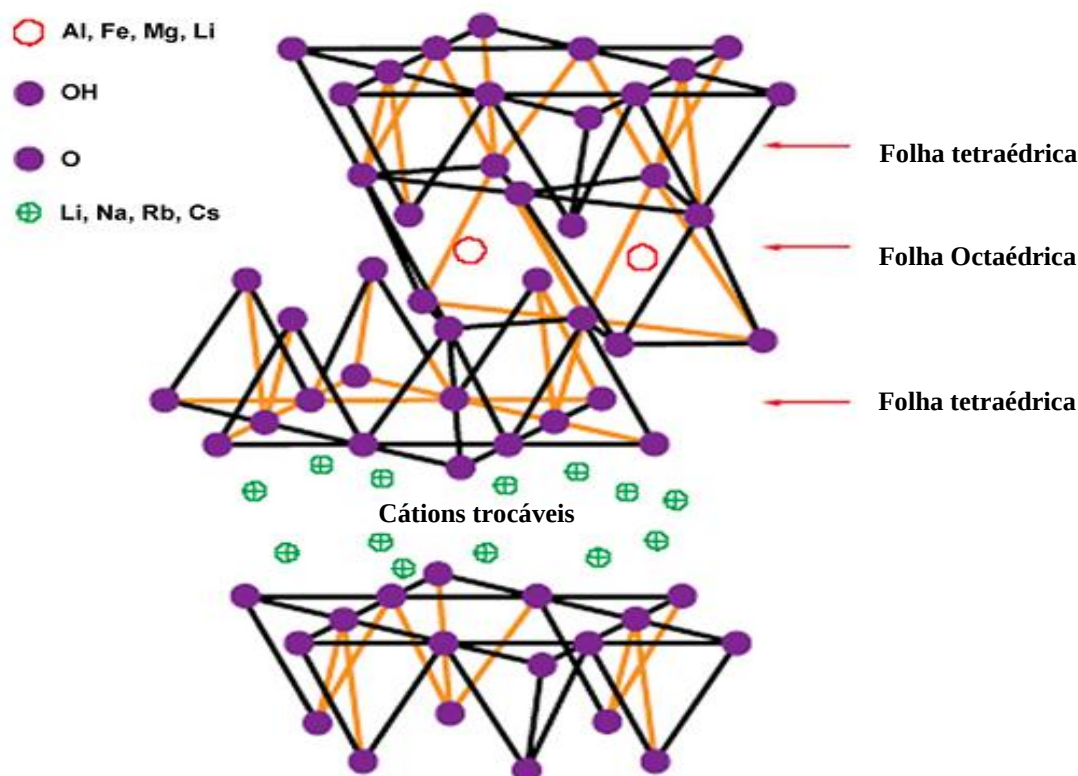


Figura 2.3 Estrutura de silicatos lamelares do tipo 2:1.

A estrutura básica dos silicatos do tipo 2:1 com silício nas folhas tetraédricas e alumínio na folha octaédrica, sem qualquer substituição de átomos, é chamado de pirofilita. Quando o átomo de silício na folha tetraédrica é substituído por alumínio, a estrutura resultante é chamada de mica. Esta substituição do mineral é caracterizada por uma carga de superfície negativa, que é equilibrada por íons potássio intercalares. Devido à semelhança de tamanho entre o íon potássio e as cavidades hexagonais criadas pelas camadas tetraédricas, íons K^+ se encaixam muito bem nessas cavidades, mantendo as camadas unidas pelas atrações eletrostáticas envolvendo as camadas tetraédrica e os cátions de potássio. Por

outro lado, se na estrutura original da pirofilita, os cátions trivalentes de alumínio na camada octaédrica forem parcialmente substituído por cátions Mg^{2+} , a estrutura da montmorilonita é formada, que é o membro mais conhecido de um grupo de minerais de argila, chamada "esmetitas". Neste caso, a carga total negativa é compensada por íons sódio e cálcio hidratados, que existem no espaço interlamelar. Uma característica particular da estrutura resultante é que, uma vez que estes íons não se encaixam na camada tetraédrica, como na mica, as camadas são mantidas juntas por forças relativamente fracas. Assim, a água e outras moléculas polares podem penetrar nas camadas, fazendo com que a estrutura se expanda [6].

Quando as folhas tetraédricas e octaédricas são unidas em uma camada, a estrutura resultante pode ser eletricamente neutra ou com carga negativa.

A neutralidade elétrica existe se:

- 1) A folha octaédrica conter cátions trivalentes (R^{3+}) em dois sítios octaédricos (geralmente Al^{3+} e Fe^{3+}), com uma vacância ($\square$) no terceiro octaedro [$R_2^{III}(OH)_6$],
- 2) Cátions bivalentes (R^{2+} , geralmente Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}) ocuparem todos os sítios octaédricos [$R_3^{II}(OH)_6$], e
- 3) A folha tetraédrica conter apenas Si^{4+} em todos os tetraedros.

Uma camada de carga negativa surge a partir de:

- 1) Substituição de Si^{4+} por Al^{3+} em sítios tetraédricos;
- 2) A substituição de Al^{3+} ou Mg^{2+} por cátions de menor carga em sítios octaédricos e
- 3) A presença de vacâncias.

Esta variabilidade de carga é reconhecida como uma das características mais importantes de filossilicatos do tipo 2:1, porque induz a ocupação do espaço interlamelar por cátions trocáveis. Em filossilicatos do tipo 2:1, o valor da carga lamelar por meio da célula unitária tem variações. Por exemplo, em esmetitas, a carga negativa varia de 0,2 a 0,6; enquanto que em vermiculitas este valor encontra-se entre 0,6 e 0,9. Em filossilicatos do tipo 1:1 a carga lamelar é normalmente próxima de zero [7].

As propriedades da superfície dos argilominerais dependem de muitos fatores, incluindo a composição química, a natureza dos átomos da superfície (principalmente oxigênio e hidrogênio), a carga das camadas e os tipos de sítios e cátions trocáveis.

Os átomos da superfície basal do argilomineral do tipo 2:1 são os átomos de oxigênio dos tetraedros de Si. A carga permanente é introduzida na superfície do siloxano como um

resultado da substituição isomórfica. Quando átomos de Si são substituídos por Al na folha tetraédrica, as distorções locais ocorrem devido à diferença entre os comprimentos das ligações Si-O e Al-O que são 0,162 e 0,177 nm, respectivamente.

A superfície menos reativa encontrada em argilominerais sob condição ambiente é a superfície neutra dos grupos siloxano (Si-O-Si) que ocorre em filossilicatos do tipo 2:1 onde não tem substituição isomórfica. Os átomos de oxigênio na superfície externa dos siloxanos são doadores de elétrons relativamente fracos (bases de Lewis) e não são capazes de exercerem fortes interações com moléculas de água.

Muitas das propriedades químicas e físicas da superfície de filossilicatos 2:1 são influenciadas pela extensão e localização da substituição isomórfica na estrutura do argilomineral. Quando a substituição ocorre na folha octaédrica, a carga negativa é mais deslocalizada e o caráter básico (base de Lewis) da superfície do siloxano é reforçado. A carga negativa resultante da substituição isomórfica é equilibrada pela presença de cátions trocáveis, sendo os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} e Na^{+} os mais comuns. [8]

Os minerais argilosos podem também apresentar superfície hidroxilada. Esse tipo de superfície é encontrada em filossilicatos do tipo 1:1 (caulim, haloisita, serpentina), 2:1 (por exemplo, clorita) e também em hidróxidos, tais como gibbsita e brucita. No caso da caulinita, as duas superfícies (hidroxila e siloxano) têm estruturas e química de superfícies muito diferentes. Isto foi demonstrado recentemente em um estudo de dinâmica molecular *ab initio* da água interagindo com os dois tipos de superfícies [9]. Ao contrário da superfície de siloxano, que interage muito fracamente com as moléculas de água interfacial, a superfície hidroxilada interage fortemente com a água. Grupos hidroxila localizados nas bordas da superfície, são chamados de "grupos OH terminal. Estes grupos OH estão sub-coordenados e podem realizar tanto uma coordenação com carga positiva ou negativa, dependendo do tipo de íon metálico e o pH da solução aquosa ambiente. O valor do pH onde a carga de superfície líquida é zero, é referido como o ponto de carga zero (PZC). Em valores de pH acima do PZC de um mineral, a superfície terá uma carga líquida negativa e tenderá a acumular espécies catiônica. Da mesma forma, a superfície de borda terá uma carga líquida positiva quando o pH ambiente é inferior ao PZC. Estes grupos OH terminais também têm o potencial conhecido como adsorção específica, para certos tipos de íons, independentemente do valor do pH. Um exemplo é a alta afinidade de ambos os grupos terminais Al-OH e Fe-OH

para o íon fosfato. Estes grupos terminais OH possuindo uma carga parcial positiva ou negativa, serão sítios mais reativos do que os grupos OH de carga neutra em superfícies basal.

2.3 VERMICULITA

A vermiculita é um aluminossilicato hidratado de magnésio, ferro e alumínio com aparência micacéa, formato lamelar em folhas que ocorre naturalmente, geralmente pela alteração hidrotermal de minerais do tipo mica tais como biotita e flogopita [10]. A estrutura da vermiculita consiste de camadas estruturais típicas das micas trioctaédricas, sendo esta semelhante à da flogopita, uma vez que possui uma camada central de íons Mg^{2+} e Fe^{3+} coordenados octaetricamente e que situam entre suas camadas de tetraedros $(Si,Al)O_4$, cujos vértices apontam para o interior da estrutura [11]. Dependendo do tipo de cátion presente na folha octaédrica, as vermiculitas podem ser classificadas em trioctaédricas, quando o cátion predominante é Mg^{2+} e todas as posições octaédricas estão preenchidas, ou dioctaédricas quando o cátion predominante é Al^{3+} e duas de três posições octaédricas são ocupadas [12].

A substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} dentro das folhas gera uma carga líquida negativa localizado na superfície das camadas tetraédricas e octaédricas que só é parcialmente compensada pela substituição, na camada central de Mg^{2+} por Al^{3+} e Fe^{3+} sendo o conjunto de cargas negativas equilibrado pelos cátions intercalados K^+ , Na^+ , Ca^{2+} [11,13].

A fórmula química da vermiculita é $(Al,Si)_4(Mg,Fe,Al)_3O_{10}(OH)_2(Ca,K)_{0,3-0,45}$ onde Ca^{2+} e K^+ são os cátions interlamelares trocáveis. A célula unitária da vermiculita é constituída por duas folhas tetraédricas e uma octaédrica, unidas entre si por átomos de oxigênio, onde estas folhas são unidas por ligações covalentes, tornando-a estável. Por outro lado, no reticulado as folhas são mantidas juntas através de forças de Van der Waals e valências secundárias entre os átomos justapostos. A Figura 2.4 ilustra uma estrutura idealizada da vermiculita.

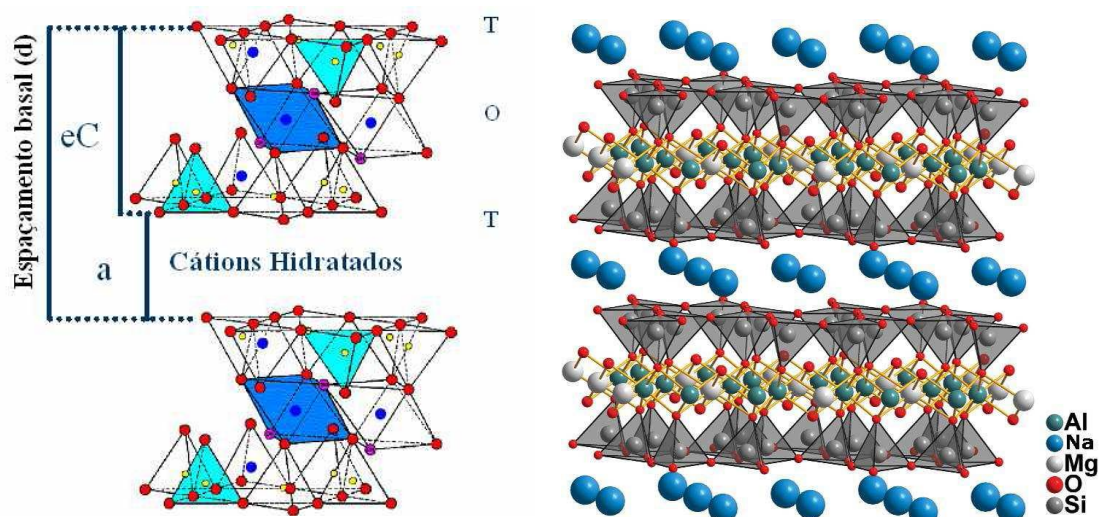


Figura 2.4. Estrutura idealizada da vermiculita.

Recentemente, vários trabalhos têm abordado a modificação das propriedades da vermiculita através de diversos tratamentos químicos e físicos, visando melhorar sua afinidade com substâncias orgânicas, aumentar o inchamento e a dispersão dos agregados de vermiculita com o intuito de desenvolver inúmeras aplicações.

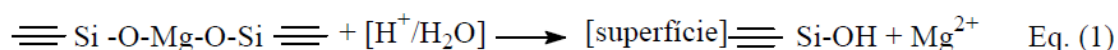
2.4 REAÇÕES DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE ARGILO-MINERAIS

2.4.1 Modificação das argilas através de tratamento ácido.

Uma das modificações químicas mais comuns em argilo-minerais, tanto para fins industriais quanto para científicos, é a ativação ácida. Esta consiste no tratamento da argila com uma solução de ácido mineral, geralmente HCl ou H₂SO₄ sob condições controladas de temperatura e pressão [14]. A ativação ácida tem sido amplamente estudada como um método de tratamento químico para a melhoria da superfície e propriedades catalíticas de argilo-minerais fibrosos (crisotila, sepiolita e paligorsquita), esmectitas (saponita e montmorilonita), dentre outras. O método envolve a lixiviação dos sólidos com ácidos inorgânicos de natureza forte ou fraca, causando desagregação das partículas, eliminação de impurezas minerais e dissolução das camadas externas, alterando assim a composição química e a estrutura cristalina do argilomineral [15]. Por exemplo, as propriedades estruturais das argilas naturais

são modificadas pela ativação ácida, produzindo materiais com maiores áreas superficiais, acidez e porosidade, além de boa estabilidade térmica.

Tais tratamentos causam a troca iônica dos cátions interlamelares (Na^+ ou Ca^{2+}) por H^+ e fazem com que cátions das lamelas cristalinas, como Al^{3+} das folhas tetraédricas e octaédricas, sejam retirados das suas posições na estrutura cristalina, deixando os grupos tetraédricos SiO_4 intactos [16]. Os mecanismos para geração da acidez no sólido dependem da substituição do silício por alumínio nas estruturas. Assim, o grau de substituições de Si nas folhas tetraédricas de SiO_4 por Al no material de partida dos argilominerais é importante para a geração da acidez nas argilas ativadas. Um estudo realizado com a crisotila e sepiolita foi reportado, onde após a extração dos cátions octaédricos como os íons de Mg^{2+} através de ataque ácido, obtém-se uma sílica que contém novos grupos silanóis que reagem com o organosilanos produzido por hidrólise do cloro- ou alcoxiorganosilanos como mostrado na Eq. (1). [17].



A intensidade do tratamento ácido deve ser escolhida de acordo com a aplicação do material, para que as propriedades mais importantes sejam ajustadas apropriadamente. Em catálise, por exemplo, pode haver a necessidade de um material com alta acidez de Brønsted. O tratamento ácido moderado aumenta o número de sítios ácidos na superfície, mas um tratamento mais longo pode levar à diminuição desses sítios, devido à destruição parcial da estrutura cristalina [16].

2.4.2 Argilominerais organicamente modificados

Grande diversidade de reações de compostos orgânicos com argilominerais tem sido relatada na literatura incluindo aminas alifáticas, aromáticas, mercaptanas, fenóis, álcoois, entre tantos outros.

Estas sínteses originam materiais híbridos podendo ser feitas por vários métodos como:

- i) Adsorção de espécies orgânicas nos poros de um suporte,
- ii) Construção de moléculas orgânicas em várias etapas dentro dos poros de um suporte,

- iii) Imobilização do grupo com a funcionalidade desejada no suporte pela formação de ligação covalente;
- iv) Síntese direta formando um produto final.

Nesta revisão, dada à ênfase deste trabalho, será destacada a reação de silanização que consiste em uma imobilização covalente. Este tipo de reação ocorre porque os suportes inorgânicos sintéticos ou naturais, como os argilomineriais, contêm dispersos por toda superfície uma elevada densidade de grupos silanóis –OH sensíveis ao efeito de reação que pode provocar o agente sililante. Os silanos organofuncionalizantes mais utilizados são do tipo bifuncional: $Y_3Si-R-X$. A aplicabilidade destes silanos é determinada pelas reatividades dos seus grupos X, estando essa função orgânica X no extremo da cadeia orgânica e R é normalmente formado por três grupos metilenos ligados ao átomo de silício. Por outro lado, Y pode ser um haleto, ou mesmo um grupo amina, porém mais comumente é encontrado como grupo alcóxido. Os silanos com tais grupos reagem facilmente com substratos hidroxilados, como resultado dessa reatividade, forma-se uma ligação covalente entre as moléculas do silano e a superfície do suporte, com conseqüente eliminação do álcool correspondente [18].

Na silanização, o silano é ligado à superfície do suporte, geralmente por interação entre o radical alcoxi e as hidroxilas superficiais. O grupo orgânico contido na extremidade da cadeia poderá sofrer novas reações, aumentando o número de espécies imobilizadas (rota A), conforme a [figura 2.5](#).

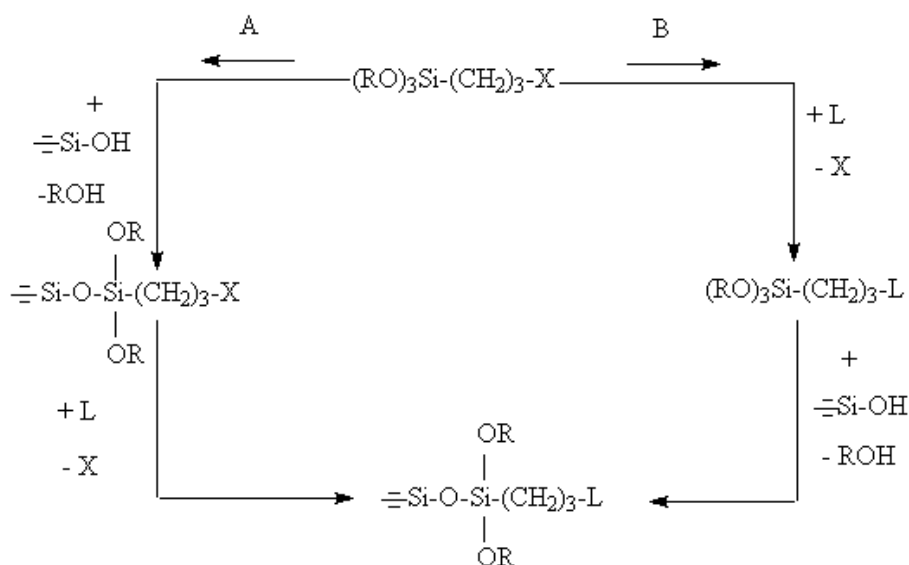


Figura 2.5 Rotas utilizadas para a imobilização de um grupo organofuncional sobre uma superfície hidroxilada A) heterogênea e B) homogênea.

No processo de silanização de superfícies, dois métodos podem ser destacados:

- (a) Funcionalização por hidrólise de silanos em presença de água proveniente do substrato mineral, atmosfera ou gerada *in situ*. Nos métodos tradicionais, são utilizados os sistemas com solventes aquosos. No caso de um silano $R_nSiR'_{(n-4)}$ em que R' é um grupo hidrolisável, os grupos silanóis resultantes da hidrólise de R' são usualmente lábeis e condensam formando ligações siloxanos com outros grupos silanóis, tanto na superfície do mineral como na solução.
- (b) Funcionalização envolvendo a formação de ligações covalentes com a superfície via condensação com os silanóis da superfície, ou com hidroxilas na ausência de água. Deve-se destacar que, para a ocorrência de interação covalente, as reações devem ser conduzidas em atmosfera anidra. Esta condição exige o uso de agentes sililantes e solventes puros, como também a eliminação por aquecimento da água superficial presente na matriz inorgânica precursora. Desse modo, o tratamento térmico adequado a que a amostra será submetida poderá ser decisivo sobre a natureza do produto final [19].

O emprego sistemático da imobilização nos suportes inorgânicos oferece distintas vantagens sobre os suportes orgânicos, a saber: a) os suportes inorgânicos não sofrem inchamento em solventes orgânicos; b) oferece grande resistência a solventes orgânicos e c) uma importante propriedade está associada à alta estabilidade térmica.

No que se refere à silanização de argilominerais em solventes orgânicos, a reação vem sendo aplicada com sucesso para atalpigita pura e lixiviada [20,21], montmorillonita [22], vermiculita pura [23], entre outros. Um trabalho recente destaca a silanização de montmorillonita com amino silanos em glicerol [24]. Este método indicou a imobilização covalente do silano sem perda da reatividade e com rendimento superior às reações com tolueno e xileno.

Do ponto de vista da Química de Coordenação, idealizam-se agentes com diversidade de funções tal que, as moléculas assim formadas, possam atuar com grande atividade no sentido de agir como quelante na interação com cátions, como íons lantanídeos, e preferencialmente com alta seletividade [18].

2.5 MATERIAIS HÍBRIDOS LUMINESCENTES BASEADOS EM LANTANÍDEOS

As propriedades de fotoluminescência de compostos contendo íons lantanídeos têm fascinado pesquisadores durante décadas. A maioria dos estudos sobre esses compostos têm sido limitados a compostos inorgânicos (fósforos de lantanídeos) ou compostos de lantanídeos moleculares (por exemplo, complexos β -dicetonatos). Por cerca de uma década, tem havido um forte interesse em materiais híbridos inorgânico-orgânicos baseados em lantanídeos. Nestes materiais, um complexo de lantanídeo molecular é incorporado em uma matriz hospedeira inorgânica [25].

O interesse na fotoluminescência de híbridos inorgânico-orgânico baseados em lantanídeos cresceu consideravelmente durante a última década com o projeto concomitante de materiais que ofereciam a possibilidade de juntar características de mais de uma componente e oferecendo inúmeras propriedades, abrindo várias direções em ciência de materiais e tecnologias relacionadas com implicações significativas no processamento de dispositivos nanotecnológico (por exemplo, a integração, a miniaturização, e multifuncionalização). Além disso, o potencial dos híbridos inorgânico-orgânicos baseado em Ln^{3+} depende da possibilidade de explorar a sinergia, assim criando materiais inteligentes multifuncionais que se beneficiam com o melhor das três componentes: esqueleto inorgânico, moléculas orgânicas e centros opticamente ativos metal- Ln^{3+} [26].

Assim, complexos encapsulados em uma matriz inorgânica gera um material com maior estabilidade quando comparados aos complexos isolados, em calor ou luz UV, devido à interação dos complexos com a estrutura da matriz [27]. Em geral, esses materiais híbridos têm propriedades mecânicas superiores. Além disso, a incorporação de um complexo de lantanídeos em uma matriz híbrida também é benéfico para a sua estabilidade térmica e produção de luminescência [25].

No campo da óptica, híbridos dopados com lantanídeos (essencialmente íons trivalentes Ln^{3+}) irá desempenhar um papel fundamental no desenvolvimento funcional de nanomateriais avançados para uma ampla variedade de aplicações potenciais, tais como alta eficiência e lasers no estado sólido estáveis, marcadores luminescentes, sondas emitindo-NIR, agentes de contraste em ressonância magnética, amplificadores óptico de fibra, e dispositivos com up-conversion. [26, 28]

Materiais inorgânico-orgânicos dopados com lantanídeos têm sido produzidos a partir de reações química via sol-gel ou de coordenação. A inclusão direta ou formação *in situ* de compostos de coordenação de íons lantanídeos em matrizes inorgânicas leva à formação de materiais híbridos luminescentes com propriedades superiores ao material precursor. Argilominerais são atraentes suportes inorgânicos para híbridos inorgânico-orgânicos funcionais por causa de suas propriedades de expansão e superfícies que podem ser facilmente modificadas [27].

Até agora, a investigação para esses materiais tem sido divulgada de forma gradual e para propósitos que vão, desde aspectos fundamentais da espectroscopia do Ln^{3+} (por exemplo, o cálculo das taxas de transição radiativa e não radiativa e as intensidades das transições 4f-4f) aos estudos sobre os mecanismos de transferência de energia no sistema suporte-complexo de íon Ln^{3+} [29,30].

2.5.1 Propriedades espectroscópicas dos íons Ln^{3+} .

Uma das características importantes dos íons Ln^{3+} estão intrinsecamente contidas na particularidade da configuração $[\text{Xe}]4f^N$, na qual os orbitais 4f possuem menor extensão radial que as subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$. Consequentemente, os elétrons $4f^N$ são blindados de interações fortes com o campo ligante, sendo considerados quase insensíveis às mudanças do ambiente químico nos quais estão inseridos. Assim, os íons Ln^{3+} em compostos possuem propriedades espectroscópicas com grande caráter atômico [31-33]. Por exemplo, os espectros de absorção e emissão de compostos contendo íons lantanídeos são caracterizados por bandas extremamente finas e bem definidas associadas às transições intraconfiguracionais $4f^N$. Esse comportamento permite uma análise qualitativa mais detalhada dos espectros.

As transições dos íons Ln^{3+} são muitas vezes atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico. Do ponto de vista teórico, a presença dessas transições intraconfiguracionais $4f^N$ deve-se ao efeito de misturas entre estados de paridades opostas, principalmente, aqueles pertencentes às configurações $4f^N$ e $4f^{N-1}5d$. Destas misturas surge o conceito de transição de dipolo elétrico forçado, também conhecido como teoria de Judd-Ofelt [29,30].

O estado de valência mais estável dos íons lantanídeos, como no caso do európio, é o +3. Como esses íons são sistemas com muitos elétrons, é possível tratar rigorosamente apenas os N elétrons do subnível 4f, que são opticamente ativos e responsáveis pelas propriedades

espectroscópicas desses íons. A combinação entre os momentos magnéticos orbitais e de spin levam aos termos de Russell-Saunders [34]. Entretanto, em átomos de muitos elétrons, as interações spin-órbita não podem ser desprezadas, levando aos níveis espectroscópicos $^{2S+1}L_J$, onde $J=L+S$ é o momento angular total. Considerando a fraca interação do campo ligante, os espectros dos íons lantanídeos nos compostos são geralmente interpretados em termos de transições entre os níveis $^{2S+1}L_J$, os quais se encontram desdobrados devido às perturbações do ambiente químico [35].

A Figura 2.6 mostra uma representação esquemática dos principais níveis de energia do íon Eu^{3+} . As principais bandas de emissão observadas nos espectros dos compostos desse íon ocorrem a partir do estado excitado 5D_0 para os de menor energia $^7F_{0-6}$, podendo ocorrer também transições a partir de $^5D_{1, 2, 3}$ e 4 . Considerando que as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1, 2}$ e 4 são geralmente as mais intensas, os compostos do íon Eu^{3+} são caracterizados por uma emissão de cor vermelha.

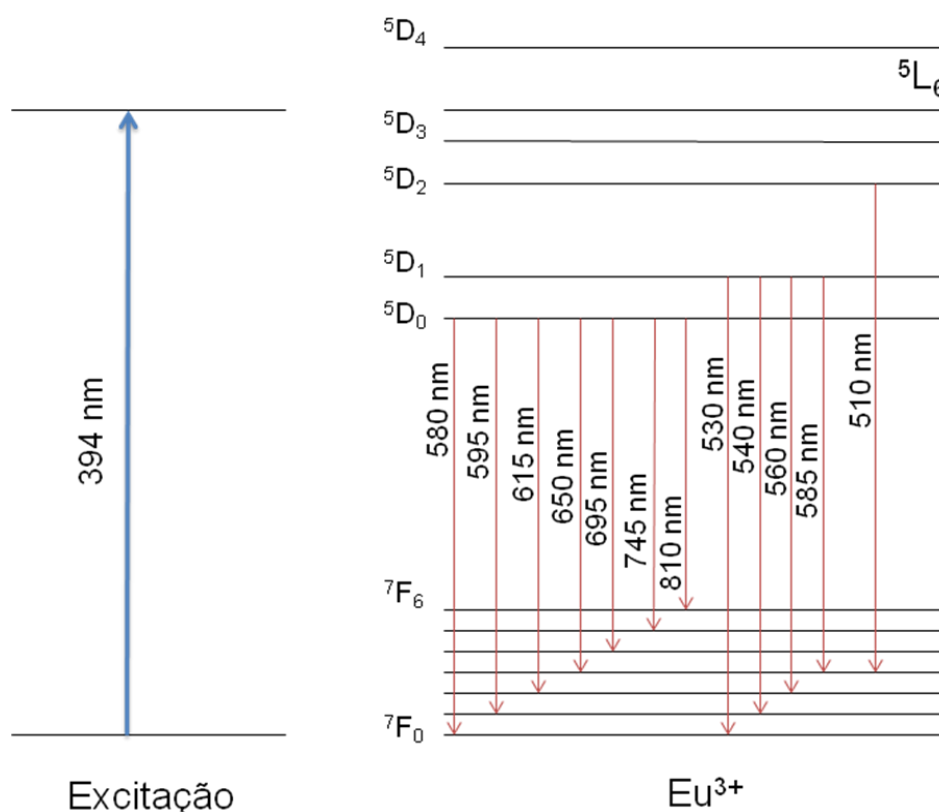


Figura 2.6: Representação esquemática dos níveis de energia do íon Eu^{3+}

É possível, por meio de estudos dos espectros de emissão e medidas de tempo de vida do estado excitado, calcular parâmetros de intensidade experimentais Ω_λ ($\lambda = 2, 4, 6$), o

coeficiente de emissão espontânea para o estado 5D_0 , e conseqüentemente, o tempo de vida radiativo para o íon Eu^{3+} [36]. Uma ênfase sobre tais parâmetros será descrita no capítulo 5.

Íons lantanídeos apresentam bandas de emissão características e estreitas e um tempo de vida de luminescência relativamente longo. No entanto, a aplicação de lantanídeos baseado na luminescência sofre dois graves inconvenientes: (1) coeficientes de absorção reduzida, devido às transições intraconfiguracionais $4f^N$ serem proibidas por paridade e (2) desativação não radiativa eficiente de seus estados excitados com osciladores de alta frequência, como por exemplo, OH, CH, etc. [37].

Os coeficientes de absorção molar ϵ da maioria das transições no espectro de absorção dos íons lantanídeos trivalentes são da ordem de $10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Assim, uma quantidade muito limitada da radiação é absorvida pela excitação direta nos níveis da configuração $4f^N$ e, conseqüentemente, os espectros de emissão sob esse tipo de excitação apresentam intensidades extremamente baixa [25].

2.5.2 Efeito antena

Para contornar o problema dos baixos coeficientes de absorção associados às transições intraconfiguracionais $4f^N$, os íons lantanídeos trivalentes são complexados com sistemas ligantes orgânicos que apresentam grupos cromóforos. Assim, esses ligantes absorvem energia num primeiro momento e, em seguida, transferem a energia para o íon central através de relaxação cruzada, mais comumente chamada de *efeito antena*. Conseqüentemente, esse efeito depende da absorção de energia eletromagnética do ligante, o qual transfere essa energia para o estado excitado $^{2S+1}L_J$ do íon Ln^{3+} , posteriormente sofrendo decaimento radiativo com emissão de fóton. Estudos teóricos demonstraram que o estado tripleto da maioria dos ligantes é o principal estado doador de energia para o centro metálico. Com base na energia do estado tripleto (T) dos ligantes orgânicos, quatro diferentes situações podem ser encontradas:

- i) O estado T do ligante está localizado abaixo do nível emissor $^{2S+1}L_J$ do íon Ln^{3+} . Neste caso, o íon metálico não pode aceitar facilmente a energia a partir do primeiro estado tripleto excitado (T_1) dos ligantes orgânicos, através da transferência de energia intramolecular ligante-metal;

- ii) O estado T do ligante possui energia muito próxima ao estado excitado $^{2S+1}L_J$ do íon lantanídeo. Nesta situação, há um equilíbrio competitivo entre as taxas de doação e retrodoação ($T \leftrightarrow ^{2S+1}L_J$), contribuindo para um pequeno efeito líquido de povoamento dos estados do íon Ln^{3+} , consequentemente, uma baixa intensidade de luminescência é observada;
- iii) O estado T do ligante doador é consideravelmente mais energético do que o principal estado excitado $^{2S+1}L_J$ do íon Ln^{3+} minimizando o processo de retrodoação ($T \leftarrow ^{2S+1}L_J$);
- iv) O estado T do ligante tem energia muito acima do principal estado excitado aceitador do íon metálico central [38].

De todas as situações mostradas acima, aquela referente ao item **iii** é considerada a de maior probabilidade e, geralmente, domina o mecanismo de transferência de energia intramolecular ligante-metal em compostos de coordenação de íons lantanídeos (Figura 2.7).

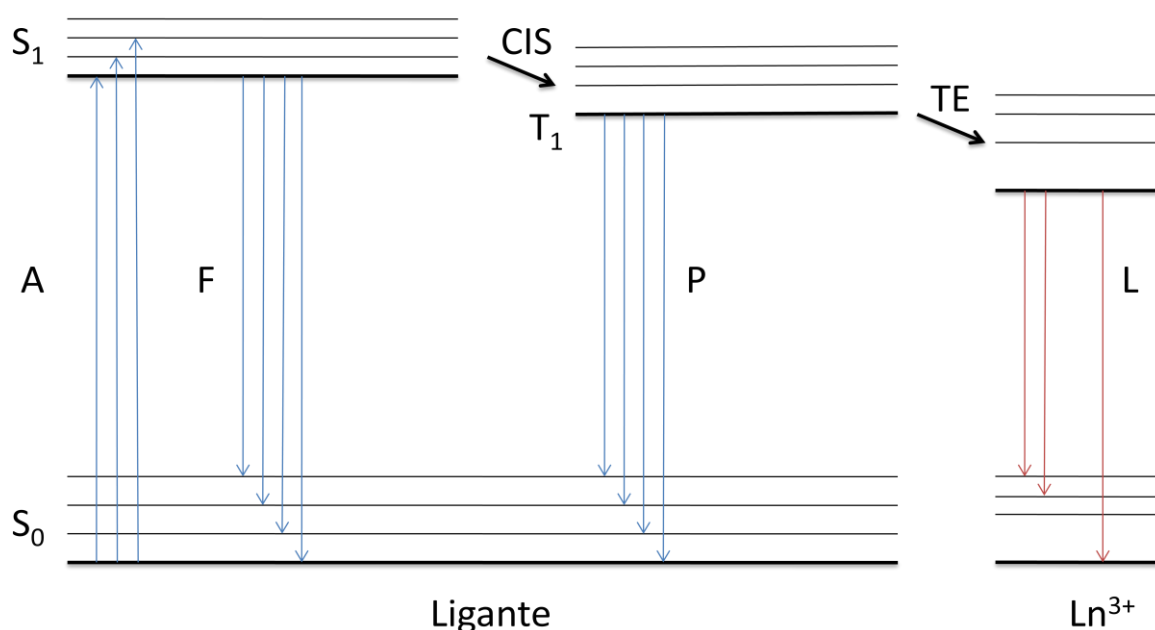


Figura 2.7. Representação esquemática dos processos fotofísicos em lantanídeos (III) (efeito antena). Abreviaturas: A) absorção; F) fluorescência; P) fosforescência; L) Luminescência centrada no íon lantanídeo; CIS) Cruzamento intersistema; TE) transferência de energia; S) singlete; T) tripleto. Total de linhas verticais indicam transições radiativas.

Diferentes tipos de ligantes podem ser usados na complexação com os íons lantanídeos. Os mais comuns são os β -dicetonas, carboxilatos, sulfóxidos, fosfinóxidos, derivados heteroaromáticos da piridina, entre outros. Vários tipos de ligantes antenas foram sintetizados com sucesso durante a última década para obter novos complexos altamente luminescentes com aplicações em fotônica ou como sondas ópticas em análises clínica ou dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs). Os ligantes β -dicetonatos estão entre os mais amplamente investigados.

2.5.3 β -dicetonatos como antena

Os β -dicetonas, também denominados de 1,3-dicetonas, caracterizam-se por possuir dois grupos carbonil separados por um átomo de carbono ligado a dois outros radicais (Figura 2.8).

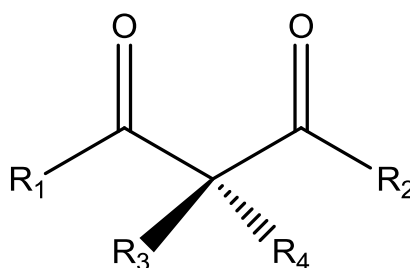


Figura 2.8 Fórmula estrutural das β -dicetonas.

Na maioria dos β -dicetonas os grupos substituintes (R_3 e R_4) são átomos de hidrogênio. Os grupos substituintes na função carbonila (R_1 e R_2) podem ser grupos alquilas, fluoroalquilas, aromáticos ou heteroaromáticos. A β -dicetona de estrutura mais simples e de menor massa molecular é a acetilacetona (Hacac), em que os substituintes em ambos os grupos carbonila são grupos metila (CH_3). A Figura 2.9 ilustra alguns β -dicetonatos acetilacetonato (ACAC), tenoiltrifluoroacetonato (TTA) e dibenzoilmetanato (DBM).

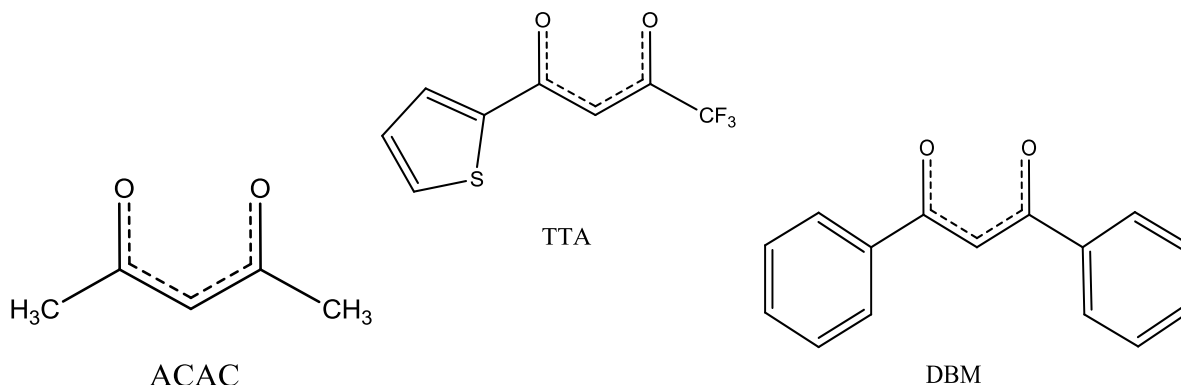


Figura 2.9 Fórmulas estruturais dos ânions β -dicetonatos ACAC, TTA e DBM.

Os ligantes β -dicetonas apresentam alta absortividade molar e, em muitos casos, o estado de energia tripleto (T) encontra-se acima do nível emissor de alguns íons Ln^{3+} . O efeito da natureza das β -dicetonas (com vários grupos substituintes alquil e aril) sobre as propriedades luminescentes dos íons Ln^{3+} tem sido estudado. Dentre os fatores que afetam essas propriedades destacam-se a distribuição de carga no anel quelante, a estrutura espacial e a hidrofobicidade do ligante [39]. Vários trabalhos com íons lantanídeos foram estudados utilizando os ligantes β -dicetonatos tenoiltrifluoroacetato (TTA) [40-42] e dibenzoilmetano (DBM) [43], evidenciando que estes ligantes apresentaram transferência de energia eficiente ao centro metálico, comportando-se como bons sensibilizadores de luminescência.

Nas últimas três décadas, complexos de Eu^{3+} - β -dicetonas têm sido intensamente estudada devido às suas potenciais aplicações. Estes compostos são conhecidos por possuir uma alta eficiência quântica interna, a síntese dos complexos é relativamente fácil, além de apresentarem excelentes propriedades de luminescência. Existem várias classes de complexos β -dicetonatos de Ln^{3+} , dentre eles estão os tris e tetraquis-dicetonatos.

2.5.4 Complexos tetraquis(β -dicetonatos)

É possível organizar quatro ligantes β -dicetonatos em torno de um único íon lantanídeo e, desta forma, obter complexos tetraquis do tipo $[\text{C}^+][\text{Ln}(\beta\text{-dicetona})_4]^-$ [25,44]. Estes complexos são aniônicos, a neutralidade elétrica é alcançada por um contra-cátion tal como: metais alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ e Rb^+), base orgânica protonada (piridina, isoquinolina, etc) ou cátion de amônio quaternário (Et_4N^+ , But_4N^+ , Hex_4N^+ , etc) (Figura 2.10).

Os sistemas tetraquis (β -dicetonas) têm a primeira esfera de coordenação saturada com quatro ligantes β -dicetonatos e, neste caso, espera-se uma melhoria na absorção de luz com o aumento do número dos ligantes e, conseqüentemente, uma vantagem para sensibilizar a luminescência do íon Ln^{3+} pelo efeito antena [45].

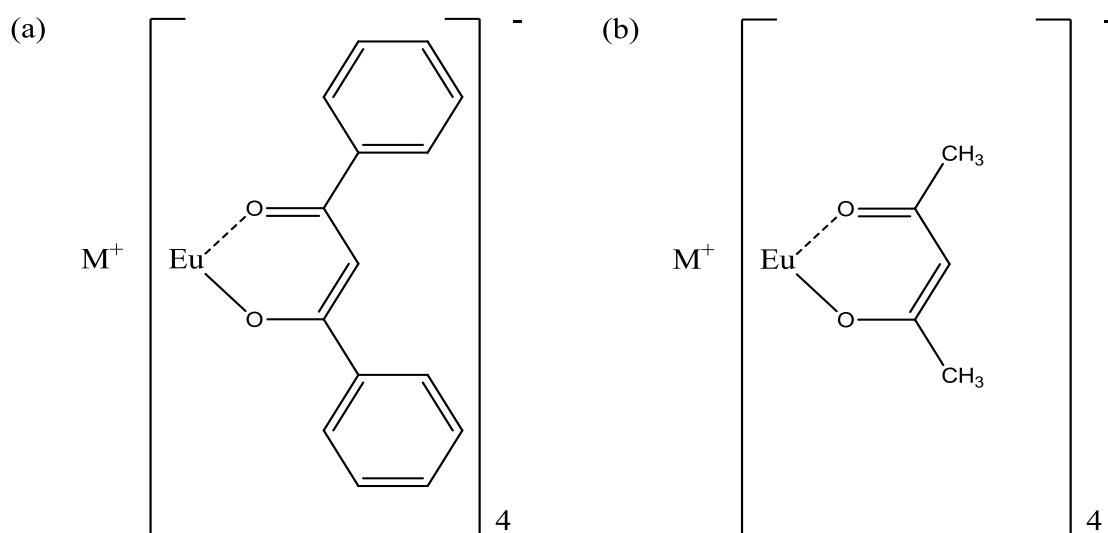


Figura 2.10 Fórmula dos complexos a) $\text{M}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ e b) $\text{M}[\text{Eu}(\text{acac})_4]$.

Alguns trabalhos relatam a síntese de híbridos baseados em lantanídeos utilizando as β -dicetonas, dentre eles podemos citar:

- i) A formação de um complexo de Eu^{3+} utilizando a β -dicetona etil 4,4,4-trifluoroacetato ligado a uma matriz de sílica. Foi observado que a intensidade da luminescência do európio(III) é bastante reforçada pela adição de 1,10-fenantrolina, devido à expulsão de algumas moléculas de água a partir da primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} [46] (Figura 2.11)

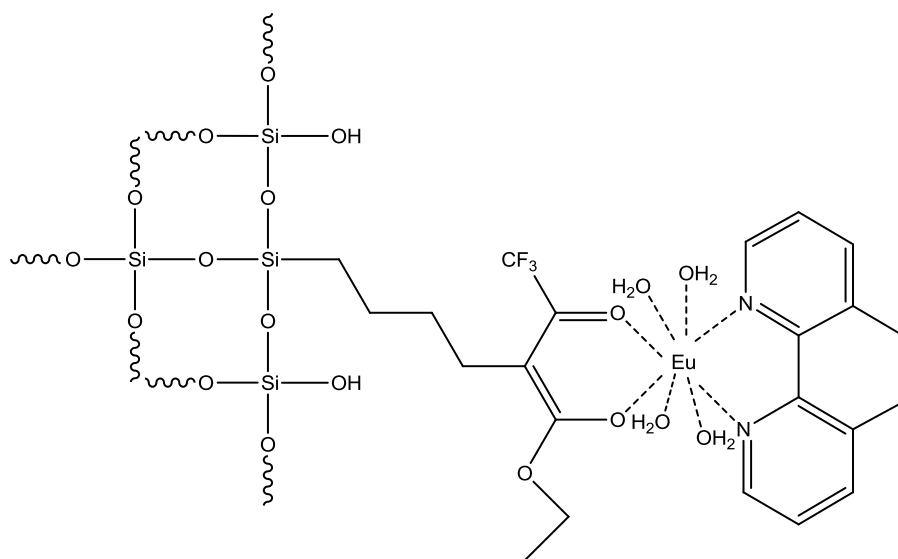


Figura 2.11 Eu^{3+} ligado covalentemente à sílica utilizando um ligante β -dicetona.

ii) O complexo de európio(III) ligado à matriz de sílica através de dois pontos de fixação. O material resultante híbrido exibiu luminescência a partir da mistura de 5-amino-1,10-fenantrolina, TEOS e EuCl_3 hidratado, apesar da intensidade da luminescência não ter sido extremamente alta devido às moléculas de água coordenadas. Tratamento térmico para temperaturas acima de 200°C pode aumentar a intensidade da luminescência, porém esse tipo de processo pode promover uma rápida diminuição na intensidade, provavelmente devido à decomposição térmica do composto de európio(III) [47]

iii) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ é um complexo com excelentes propriedades luminescentes, Binnemans e colaboradores decidiram unir covalentemente este complexo a uma matriz de sílica híbrida (Figura 2.12) [48].

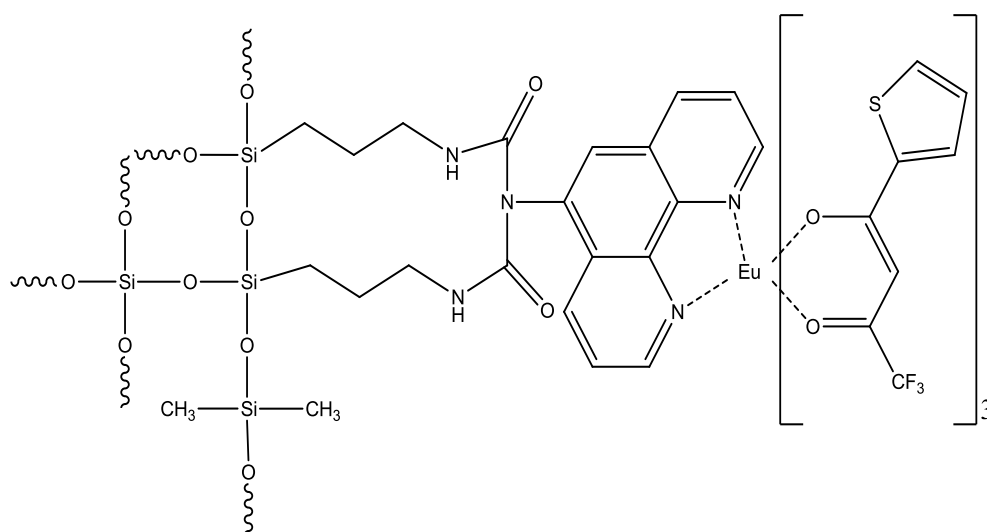


Figura 2.12 Complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ ligado covalentemente a uma matriz de sílica híbrida.

Um levantamento da literatura mostra um número significativo de trabalhos envolvendo complexos de Ln^{3+} com alguns suportes inorgânicos como sílica gel, materiais mesoporosos (MCM-41), zeólitas entre outros. Porém a ausência de trabalhos envolvendo complexos com íons Ln^{3+} em argilominerais é facilmente observada. Após uma vasta revisão pela literatura encontramos poucos trabalhos como mostrado a seguir.

2.6 Estudos recentes de argilominerais com complexos de Ln^{3+} .

a) de Faria *et al* [49] estudaram a síntese de novos materiais híbridos luminescentes com complexos de térbio na caulinita previamente modificada por reação de intercalação do ácido picolínico. Os resultados confirmaram que o complexo de Tb^{3+} presentes no híbrido inorgânico-orgânico são promissores luminóforos verde. Os materiais mostraram-se aplicáveis à preparação de compostos altamente luminescentes baseados em argilominerais com alta estabilidade térmica e propriedades de fotoluminescência promissora.

b) Ma *et al* [50] mostraram seu trabalho envolvendo um complexo de európio com três matrizes inorgânicas: argila (atlapugita), sílica mesoporosa (MCM-41) e zeólita. Foi estudada a eficiência da luminescência para compósitos e sua estabilidade sob calor ou luz UV. Deve ser enfatizado que os resultados do complexo ligado a atlapugita foram superiores

quando comparados com as outras matrizes, não só pela disponibilidade natural da argila, mas também pela sua forte luminescência e estabilidade similar ao complexo isolado.

c) Sánchez *et al* [51] descobriram que a bentonita é uma matriz adequada para intercalar $[\text{Eu}(\text{bipy})_2]^{3+}$. A troca de sódio por európio na bentonita parece ser limitada apenas pela capacidade de troca catiônica da argila e do tamanho molecular do intercalante. No entanto, por se tratar de um tema relativamente novo, várias questões permanecem em aberto.

O número limitado de trabalhos utilizando argilominerais como suportes inorgânicos na imobilização de complexos de lantanídeos, faz com que a pesquisa utilizando esses materiais torne-se um campo atraente. A utilização de um argilomineral natural, regional, de baixo custo e que possui características intrínsecas quanto à capacidade em reagir, torna a vermiculita um promissor suporte inorgânico na preparação de uma nova classe de materiais com aplicação em inúmeras vertentes.

2.7 REFERÊNCIAS.

- [1] JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. **Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary**. Journal of Materials Chemistry. p. 511-525. 1996.
- [2] Better Ceramics Through Chemistry VI, eds A K Cheetham, C J Brinker, M L Mecartney and C Sanchez, Muter Res Soc Svmp Proc , 1994,346
- [3] Seventh International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels, Special issue of J Sol Gel Sci Tech, 1994,2
- [4] Introduction to Hybrid Materials; Guido Kickelbick
- [5] COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H.S; **Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades**; *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 1, 146-152, 2007
- [6] PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. **A review on polymer–layered silicate nanocomposites**. Progress in Polymer Science. 33. p. 1119–1198. 2008.

- [7] BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. **Structures and mineralogy of clay minerals**. Handbook of Clay Science. Cap. 2, v. 1, p. 19-85. 2006.
- [8] SCHOONHEYDT, R. A.; JOHNSTON, C. T. **Surface and interface chemistry of clay minerals**. Handbook of Clay Science. 2006. Cap. 3, v. 1, p. 87-113.
- [9] TUNEGA, D., BENCO, L., HABERHAUER, G., GERZABEK, M.H., LISCHKA, H. **Ab initio molecular dynamics study of adsorption sites on the (0 0 1) surfaces of 1:1 dioctahedral clay minerals**. The Journal of Physical Chemistry B 106. 11515–11525. 2002.
- [10] ADDISON, J. **Vermiculite: A review of the mineralogy and health effects of vermiculite exploitation**. Regulatory Toxicology and pharmacology. 21. p. 397-405. 1995.
- [11] DEER, W.A; HOWIE, R.A; ZUSSMAN, J; **Minerais constituintes das rochas: uma introdução**. 2ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1996
- [12] PERALTA, M. M. C. **Tratamento químico de uma vermiculita visando seu uso em compósitos de polipropileno**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [13] ARGUELLES, A.; KHAINAKOV, S. A.; RODRIGUEZ-FERNANDEZ, J; LEONI, M; BLANCO, J. A; MARCOS, C. **Chemical and physical characterization of iron-intercalated vermiculite compounds**. Phys Chem Minerals; 38. 569–580. 2011.
- [14] KOMADEL, P.; MADEJOVÁ, J. **Acid activation of clay minerals**. Handbook of Clay Science, v. 1, Cap. 7.1, p. 263-287. 2006
- [15] PANDA, A. K; MISHRA, B. G; MISHRA, D. K; SINGH, R. K. **Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 98–104; 2010.

- [16] TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado.** Química Nova. v. 32, n. 3, p. 809-817. 2009.
- [17] ALVES, A. P. M. **Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsortivas.** 2009. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba.
- [18] AIROLDI, C.; ARAKAKI, L. N. H. **O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros.** Química Nova. v. 22, n. 2, p. 246-253. 1999.
- [19] FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. **Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossicatos com organossilanos.** Química Nova. v. 26, n. 5, p. 699-707. 2003.
- [20] JIANHUA HUANG, YUANFA LIU, XINGGUO WANG; **Influence of differently modified palygorskites in the immobilization of a lipase;** Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic; 49–54, (2008)
- [21] JIANHUA HUANG, YUANFA LIU, XINGGUO WANG; **Silanized palygorskite for lipase immobilization,** Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2008.
- [22] DI GIANNI, A.; AMERIO, E.; MONTICELLI, O.; BONGIOVANNI, R.; **Preparation of polymer/clay mineral nanocomposites via dispersion of silylated montmorillonite in a UV curable epoxy matrix.** Applied Clay Science. (2008), 116–124.
- [23] ALVES, A. P. M.; ARAKAKI, L. N. H.; ESPÍNOLA, J. G. P.; FONSECA, M. G.; SILVA, A. L. P. **Synthesis and characterization of híbrids derived from vermiculite chloropropyl and aliphatic diamines.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 87, p. 771-774, 2007.

- [24] PISCITELLI, F. POSOCCO, P. TOTH, R. FERMEGLIA, M. PRICL, S. MENSITIERI, G. LAVORGNA, M.; **Sodium montmorillonite silylation: Unexpected effect of the aminosilane chain length.** Journal of Colloid and Interface Science. (2010) 108-115
- [25] BINNEMANS, K. **Lanthanide-based luminescent hybrid materials.** Chem. Rev. 109. p. 4283-4374. 2009.
- [26] CARLOS, L. D.; FERREIRA, R. A. S.; BERMUDEZ, V. Z.; RIBEIRO, S. J. L. **Lanthanide-containing light-emitting organic–inorganic hybrids: A bet on the future.** Adv. Mater. 21. p. 509-534. 2009.
- [27] WAN, CHAOYING.; LI, MING.; BAI, XIN.; ZHANG, YONG. **Synthesis and characterization of photoluminescent Eu(III) coordination halloysite nanotube-based nanohybrids.** J. Phys. Chem. C. v. 113, p. 16238–16246. 2009.
- [28] LIU, F.; CARLOS, L. D.; FERREIRA, R. A. S.; ROCHA, J.; FERRO, M. C.; TOURRETTE, A.; QUIGNARD, F.; ROBITZER, M. **Synthesis, texture, and photoluminescence of lanthanide-containing chitosan-silica hybrids.** J. Phys. Chem. B. v. 114, p. 77-83. 2010.
- [29] JUDD, B.R.; Phys. Rev., 127, 750 (1962).
- [30] OFELT, G.S.; J. Chem. Phys., 37, 511 (1962).
- [31] SILVA, F. A. **Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos.** 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba.
- [32] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C.; **Luminescent Materials**, Springer-Verlag:Berlim, 1994

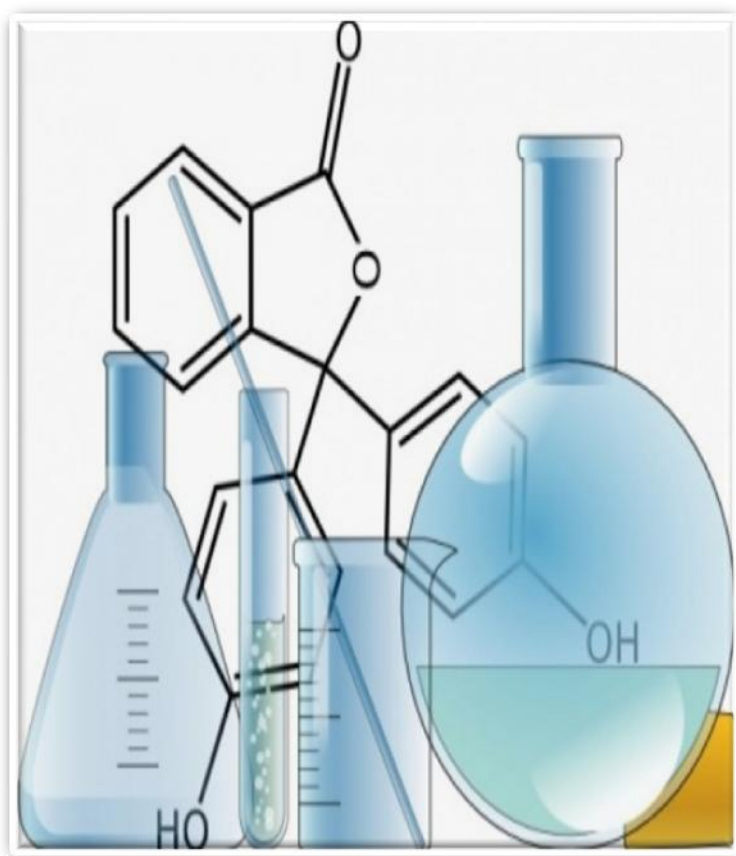
- [33] KRUPA J.C.; **Spectroscopic properties of tetravalent actinide ions in solids.** Inorg. Chim. Acta. 139, 223-241, 1987.
- [34] <http://www.uff.br/fisicoquimica/docentes/katiaaleal/didatico/Capitulo5.pdf>, acessado em 01/02/2011
- [35] CHAGAS, M. A. P.; Estudo espectroscópico de Cristais dopados com o íon Nd^{3+} 2005. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Sergipe
- [36] JULIAN, B.; BELTRÁN, H.; CORDONCILLO, E.; ESCRIBANO, P.; VIANA, B.; SANCHEZ, C.; **Influence of the Matrix in the Optical Response of Organic-Inorganic Hybrid Materials Doped with Europium(III).** J. Sol-Gel Sci. Technol. 26, 977-980, (2003).
- [37] HUANG, XIAO GUANG.; WANG, QIN.; YAN, XU HUAN.; XU, JUN.; LIU, WEI SHENG.; WANG, QING.; TANG, YU. **Encapsulating a ternary europium complex in a silica/polymer hybrid matrix for high performance luminescence application.** J. Phys. Chem. C. v. 115, p. 2332-2340. 2011.
- [38] TEOTONIO, E. E. S.; SILVA JR, F. A.; PEREIRA, D. K. S.; SANTO, L. M.; BRITO, H. F.; FAUSTINO, W. M.; FELINTO, M. C. F. C.; SANTOS, R. H.; MORENO-FUQUEN, R.; KENNEDY, A. R.; GILMORE, D. **Luminescence enhancement of the Tb(III) ion with the thenoyltrifluoroacetate ligand acting as an efficient sensitizer.** Inorganic Chemistry Communications. 2010.
- [39] S. Lis.; M. Elbanowski.; B. Makowska.; Z. Hnatejko. **Energy transfer in solution of lanthanide complexes.** J. Photobiology A, 150, 233-247, 2002.
- [40] SILVA, F. R. G. E.; MENEZES, J. F. S.; ROCHA, G. B.; ALVES JR, S.; BRITO, H. F.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L. **Emission Quantum Yield of Europium(III) Mixed Complexes with Thenoyltrifluoroacetate and Some Aromatic Ligands.** J. Alloys Comp. 303, 364-370, 2000.

- [41] BRITO, H.F.; MALTA , O.L.; SOUZA, L. R.; MENEZES, J.F.S.; CARVALHO, C. A. **A. Luminescence of the films of europium (III) with thenoyltrifluoroacetate and macrocyclics.** *J. Non-Cryst. Solids.* 247, 129, 1999.
- [42] BRITO, H.F.; MALTA , O.L.; CARVALHO, C. A. A.; MENEZES, J.F.S.; SOUZA, L. R.; FERRAZ, R. **Luminescence behavior of Eu^{3+} with thenoyltrifluoroacetate, sulfoxides and macrocyclics.** *J. Alloys Comp.* 275-277, 254, 1998.
- [43] BRITO, H. F.; CARVALHO, C. A. A.; MALTA , O. L.; PASSOS, J. J.; MENEZES, J. F. S.; SINISTERRA, R. D. **Spectroscopic study of the inclusion compound of β -cyclodextrin and Tris(dibenzoylmethane)europium(III) dehydrate.** *Spectrochim. Acta Part A.* 55, 2403-2410, 1999.
- [44] MECH, A; KARBOWIAK, M; GORLLER-WALRAND, C; DEUN, R. V.; **The luminescence properties of three tetrakis dibenzoylmethane europium(III) complexes with different counter ions.** *Journal of Alloys and Compounds.* 451, 215–219, (2008).
- [45] QUIRINO, W. G; LEGNANI, C; DOS SANTOS, R. M. B; TEIXEIRA, K. C; CREMONA, M; GUEDES, M. A; BRITO, H. F. **Electroluminescent devices based on rare-earth tetrakis β -diketonate complexes;** *Thin Solid Films;* 517, 1096–1100, (2008).
- [46] DE FARIAS, R. F.; DE FREITAS, A. P. F.; BELIAN, M. F.; MALTA, O. L.; DE SA, G. F.; ALVES, S., JR. J. *Alloys Compd.* 2008, 459, 543
- [47] LI, H. R.; FU, L. S.; LIU, F. Y.; WANG, S. B.; ZHANG, H. J. *New J. Chem.* 26, 674, 2002.
- [48] Binnemans, K.; Lenaerts, P.; Driesen, K.; Gorller-Walrand, C. **A luminescent tris(2-thenoyltrifluoroacetate)europium(III) complex covalently linked to a 1-10 phenanthroline-functionalized sol-gel glass.** *J. Mater. Chem.* 14, 191, 2004.

- [49] DE FARIA, E. H.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; VICENTE, M. A.; TRUJILLANO, R.; RIVES, V.; Calefi, P. S. **New Highly Luminescent Hybrid Materials: Terbium Pyridine Picolinate Covalently Grafted on Kaolinite.** ACS Applied materials & interfaces, 3, 1311–1318. 2011,
- [50] YUFEI MA, HAIPING WANG, WEISHENG LIU, QIONG WANG, JUN XU, AND YU TANG; **Microstructure, Luminescence, and Stability of a Europium Complex Covalently Bonded to an Attapulgite Clay.** J. Phys. Chem. B; 113, 14139–14145. 2009
- [51] Sanchez, A.; Echeverria, Y.; Torres, C. M. S.; Gonzalez, G.; Benavente, E.; **Intercalation of Europium (III) species into bentonite.** 41, 1185-1191, 2006.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL



3.1 MATERIAL PRECURSOR

3.2 TRATAMENTOS PRÉVIOS DA VERMICULITA

3.3 ATIVAÇÃO ÁCIDA DA VERMICULITA.

3.4 OBTENÇÃO DOS HÍBRIDOS INORGÂNICO-ORGÂNICOS DERIVADOS DA VERMICULITA SÓDICA E LIXIVIADAS.

3.5 SÍNTESE DOS COMPLEXOS

3.6 IMOBILIZAÇÃO DOS COMPLEXOS TETRAQUIS(β -DICETONATOS) DE Eu^{3+} NOS SUPORTES $\text{V}_x\text{-MID}^+\text{Cl}^-$

3.7 CARACTERIZAÇÕES

3.8 REFERÊNCIAS

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAL PRECURSOR

A amostra do argilomineral natural utilizado neste trabalho foi a vermiculita, proveniente da região de Santa Luzia, PB. (Empresa União Brasileira de Mineração - UBM), cuja ilustração na [Figura 3.1](#) refere-se ao sólido sem nenhum tratamento prévio (amostra bruta).



Figura 3.1. Amostra da vermiculita bruta proveniente da região de Santa Luzia, PB.

As demais substâncias utilizadas neste trabalho foram empregadas sem nenhum tratamento prévio com exceção do argilomineral, que foi tratado de acordo com o procedimento descrito na literatura [\[1\]](#).

3.2 TRATAMENTOS PRÉVIOS DA VERMICULITA

3.2.1 Eliminação da matéria orgânica

O argilomineral em seu estado bruto possui impurezas que podem vir a interferir em reações futuras as quais o material será submetido como é o caso da matéria orgânica, que pode ser removida quimicamente utilizando um agente oxidante. Neste caso a amostra foi tratada com peróxido de hidrogênio conforme método descrito a seguir.

❖ *Reagentes Utilizados*

✓ Água Deionizada;

- ✓ Acetato de sódio (Merck);
- ✓ Ácido acético (Merck);
- ✓ Peróxido de hidrogênio 30% P.A (Merck).

Inicialmente 600,0 g do argilomineral foram lavados exaustivamente com água e em seguida secos por 48h em estufa a 333 K. Em seguida foi adicionado à vermiculita sob agitação, uma solução tampão de ácido acético/acetato de sódio pH 5,0. Mantendo-se a agitação, aqueceu-se a solução a temperatura de aproximadamente 313 K. Foram então adicionados 360,0 cm³ de peróxido de hidrogênio PA. Nestas condições, o sistema foi mantido por três dias, sendo o sólido separado por filtração, lavado exaustivamente com água deionizada e seco em estufa à temperatura de 343 K.

3.2.2 Obtenção da argila monoiônica

- ❖ *Reagentes Utilizados.*
- ✓ Água Deionizada;
- ✓ Cloreto de sódio P.A (Carlos Erba).

O sólido resultante do procedimento anterior, [item 3.2.1](#) foi suspenso em uma solução de NaCl 1,0 mol L⁻¹, permanecendo sob agitação mecânica por 24 h a temperatura de 313 K. Em seguida, o material foi filtrado e lavado com água deionizada, sendo este procedimento repetido por três vezes. Finalmente, a vermiculita na forma sódica foi seca em estufa a 333 K e foi designada de V₀. Uma amostra do material pós este tratamento está apresentada na [Figura 3.2](#).



Figura 3.2. Amostra da vermiculita sódica (V₀).

3.3 ATIVAÇÃO ÁCIDA DA VERMICULITA.

❖ *Reagentes Utilizados.*

- ✓ Água Deionizada;
- ✓ Ácido Nítrico (Fluka).

A ativação ácida foi realizada partindo-se da amostra da vermiculita sódica (V_0). Este tratamento tem o objetivo de promover a lixiviação de componentes do sólido, como magnésio, ferro e alumínio, permitindo a geração de grupos silanóis. Neste sentido, para cada grama de sólido utilizado, foi adicionado 10,0 ml de solução de HNO_3 a 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 mol L^{-1} conforme procedimento adotado anteriormente [2].

Em um balão de três bocas foi adicionado uma solução de HNO_3 que foi submetida à aquecimento. Após o sistema atingir 363 K o argilomineral foi adicionado. O sistema permaneceu em agitação mecânica durante 4 h. Após o tempo estabelecido a mistura foi decantada e o sólido obtido foi lavado exaustivamente com água deionizada até pH neutro. Os sólidos obtidos foram denominados por V_x em que x indica a concentração do ácido utilizado no tratamento, neste caso x assume os valores de 1, 2, 3 e 4 mol L^{-1} . A [figura 3.3](#) mostra a série de vermiculitas lixiviadas.

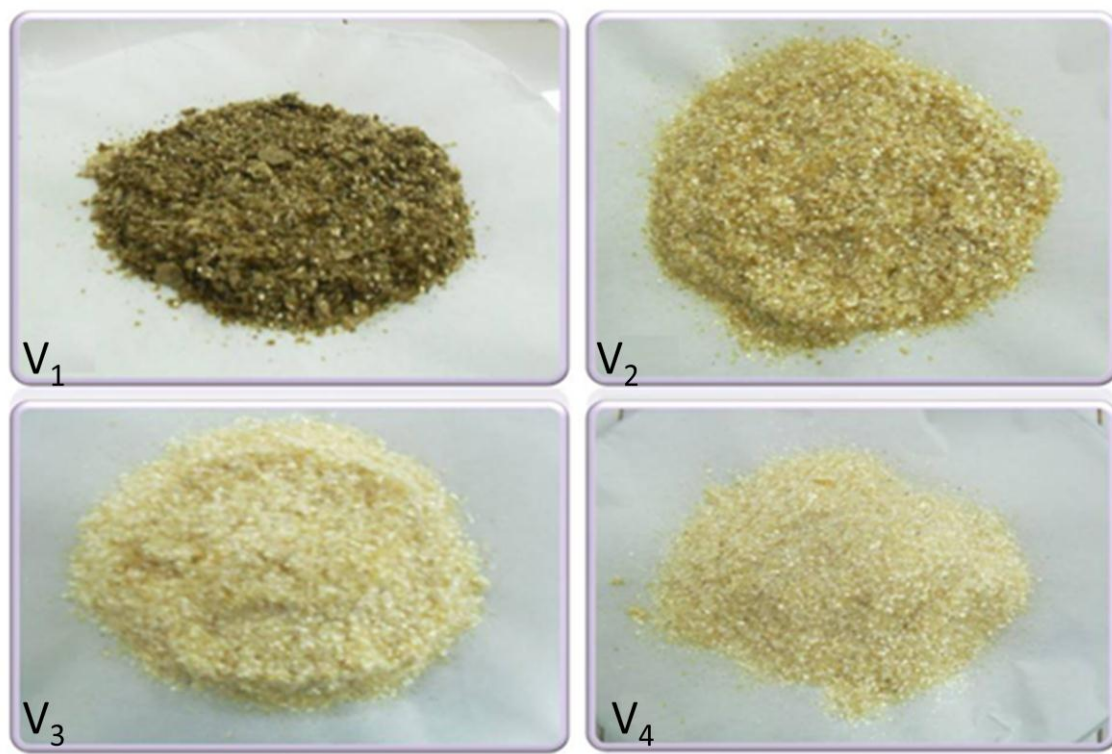


Figura 3.3. Amostras de vermiculita com tratamento ácido de 1 a 4 mol. L^{-1}

Um resumo do procedimento da obtenção das matrizes inorgânicas está apresentado na [Figura 3.4](#).

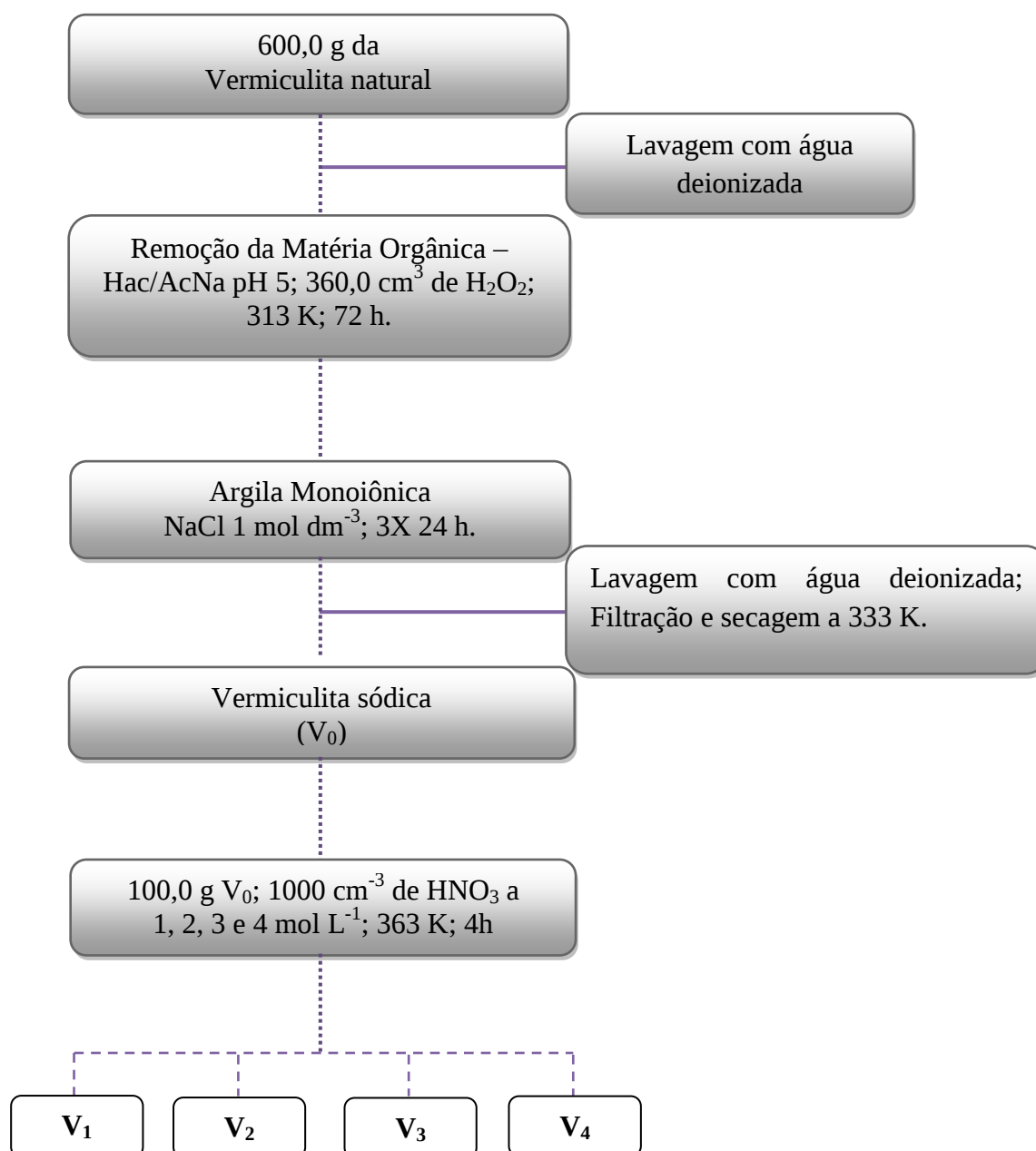


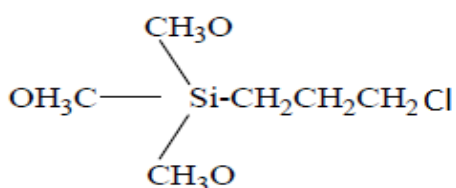
Figura 3.4. Resumo do método utilizado na obtenção das matrizes inorgânicas.

3.4 OBTENÇÃO DOS HÍBRIDOS INORGÂNICO-ORGÂNICOS DERIVADOS DA VERMICULITA SÓDICA E LIXIVIADAS.

3.4.1 Reação com agente sililante clorado.

❖ Reagentes, gás e solventes utilizados.

✓ 3- Cloropropiltrimetoxissilano (Cl) (Aldrich)



✓ Tolueno P.A (Merck)

✓ Nitrogênio gasoso (White Martins).

✓ Álcool Etílico P.A (Cinética)

✓ Água deionizada

As proporções de reagentes e solvente utilizadas para silanização da vermiculita pura (V_0) e da série de vermiculitas ativadas com ácido (V_1 , V_2 , V_3 e V_4) foram as seguintes: 4,0 g do suporte; 6,0 cm³ do agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano e 100,0 cm³ de tolueno.

Em um balão de três bocas com capacidade para 250,0 cm³ foram suspensas cerca de 4,0 g do suporte em tolueno que foi submetido a aquecimento até temperatura de refluxo de 353 K. Na suspensão foram adicionados 6,0 cm³ de 3-cloropropiltrimetoxissilano (31,66 mmol) permanecendo o sistema reacional sob refluxo em atmosfera de nitrogênio por 48 h sob agitação mecânica a 353 K. Ao término da reação, a mistura foi filtrada e o material obtido foi lavado com o tolueno, seguido de etanol e água deionizada, respectivamente. Os sólidos obtidos foram denominados V-Cl (em que V representa V_0 , V_1 , V_2 , V_3 ou V_4).

As etapas de funcionalização dos suportes são esquematizadas conforme o fluxograma apresentado na [Figura 3.5](#)

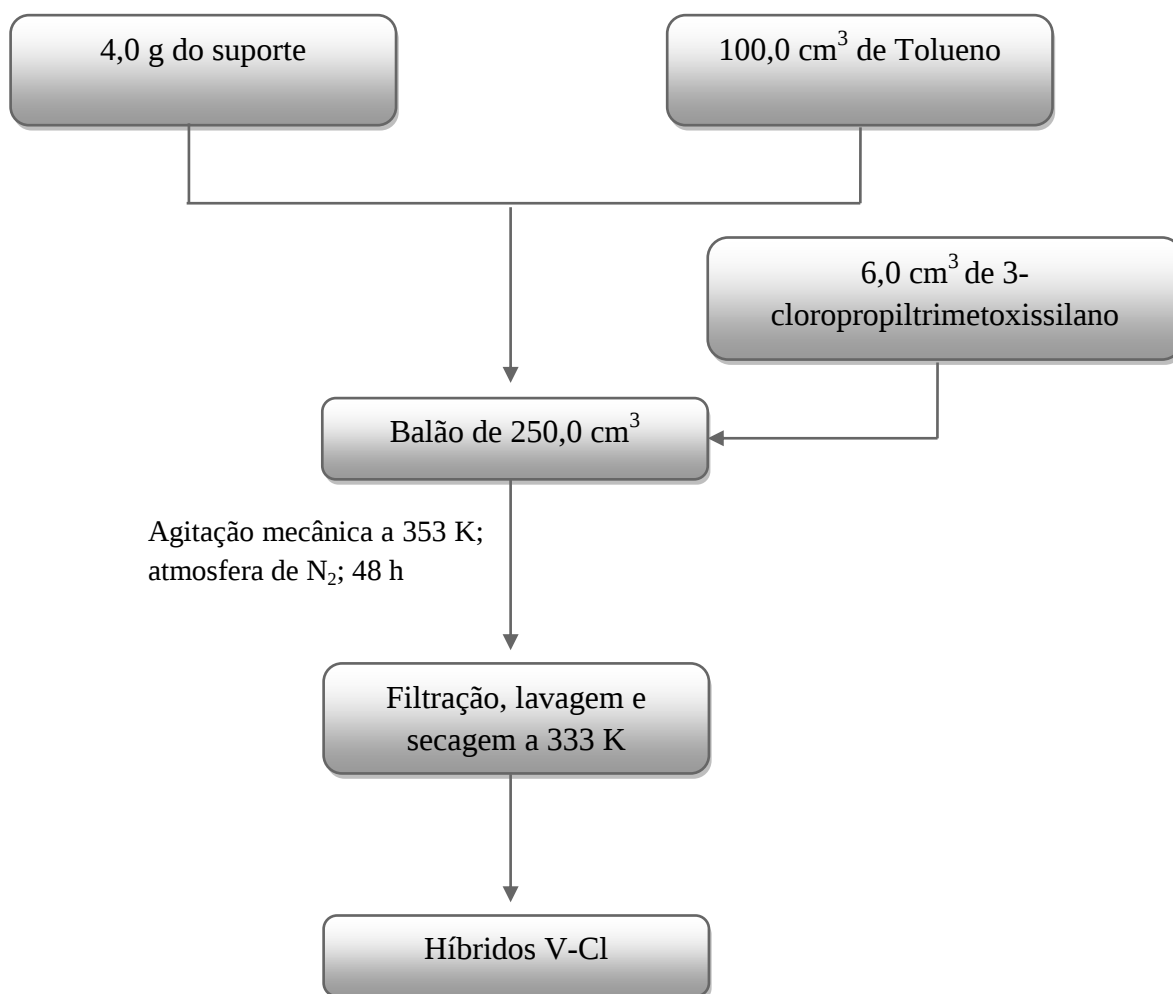
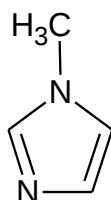


Figura 3.5. Método utilizado na reação de modificação das matrizes inorgânicas com o agente sililante 3-cloropropiltrimetoxissilano.

3.4.2. Imobilização do metil-imidazol nos suportes V-Cl

❖ Reagentes e solventes utilizados.

✓ Metil-Imidazol (Merck)



✓ Tolueno P.A (Merck)

✓ Álcool Etílico P.A (Cinética)

✓ Água deionizada

As quantidades de reagentes utilizadas na síntese para modificação dos suportes V-Cl com metilimidazol foram as seguintes: 2,5 g do suporte; 2,0 cm³ do metil-imidazol e 50,0 cm³ de tolueno. Desta forma, em um balão de três bocas com capacidade para 250,0 cm³ foram suspensas cerca de 2,5 g do suporte em 50,0 cm³ de tolueno sendo mantida sob refluxo. A esta suspensão foram adicionados 2,0 cm³ de metil-imidazol (25,1 mmol g⁻¹). A suspensão foi mantida por um período de 24 h sob agitação constante na temperatura de 353 K. Ao término da reação, a mistura foi filtrada e o material obtido foi lavado com o tolueno, seguido de etanol e água deionizada, respectivamente. Os sólidos obtidos foram denominados V-MID⁺Cl⁻ (em que V pode ser V₀, V₁, V₂, V₃ ou V₄)

As etapas de modificação dos suportes são esquematizadas conforme o fluxograma apresentado na [Figura 3.6](#)

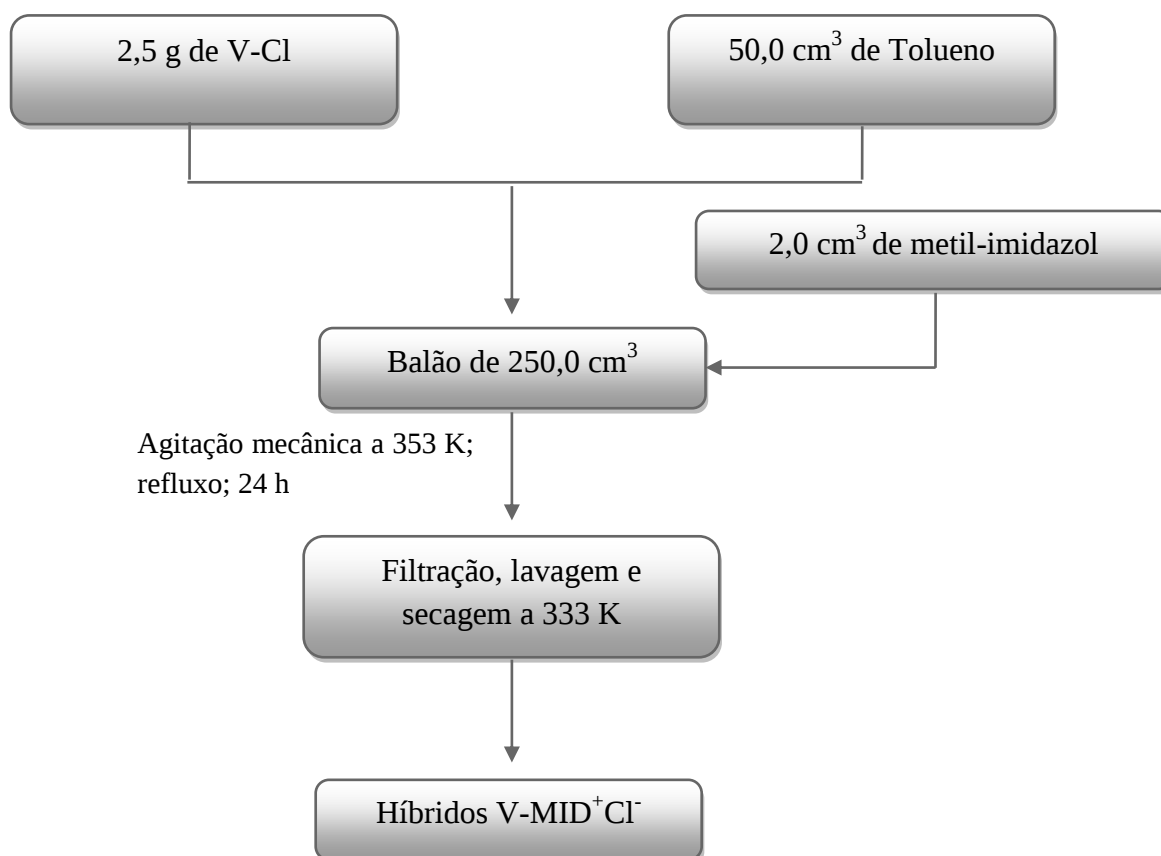


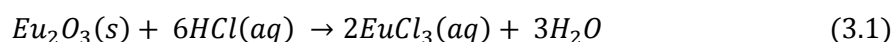
Figura 3.6 Metodologia utilizada na reação de modificação dos suportes V-Cl com metil-imidazol.

3.5 SÍNTESE DOS COMPLEXOS.

❖ Reagentes e solventes utilizados.

- ✓ Óxido de Európio (III) - Eu_2O_3 (Aldrich - 99,99%)
- ✓ Ácido Clorídrico (Merck)
- ✓ Água deionizada

A obtenção do cloreto de európio (Eq. 3.1) consiste na digestão de uma suspensão aquosa do Eu_2O_3 , (2,84 mmol) por meio da adição de ácido clorídrico concentrado (~ 2 ml), até que uma quantidade mínima de óxido permaneça em suspensão e o pH do meio atinja um valor aproximado entre 5,5 e 6,0. A suspensão foi filtrada, sendo a solução-mãe colocada em banho-maria até sua evaporação completa, obtendo o precipitado final $\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ que foi seco sob vácuo e armazenado em um dessecador.



3.5.1. Complexos tetraquis(β -dicetonatos) de Eu^{3+}

❖ Reagentes e Solventes Utilizados.

- ✓ $\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$
- ✓ Etanol (P.A.) (Cinetica)
- ✓ Acetona (P.A.) (Cinética)
- ✓ 2-Tenoiltrifluoroacetona (HTTA) (Aldrich – 99%)
- ✓ Dibenzoilmetano (HDBM) (Aldrich – 98%)
- ✓ Trietilamina (HNEt_3) (Merck)

i) A síntese do complexo $\text{HNEt}_3[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ foi realizada a partir da solubilização de 1,0 mmol de $\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ em $20,0 \text{ cm}^3$ de etanol, que foram adicionados lentamente a uma solução contendo 5,0 mmol de HDBM e 5,0 mmol de trietilamina em $70,0 \text{ cm}^3$ de etanol. Após a adição da solução do sal à solução do ligante, ocorreu instantaneamente a formação do precipitado na solução. A solução resultante foi mantida sob agitação por 2 horas a temperatura ambiente de 298 K. Após o tempo

decorrido, realizou-se uma filtração à vácuo seguido da lavagem do sólido com etanol e acetona, respectivamente.

As etapas de síntese do complexo $\text{HNet}_3[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ são esquematizadas conforme o fluxograma apresentado na Figura 3.7.

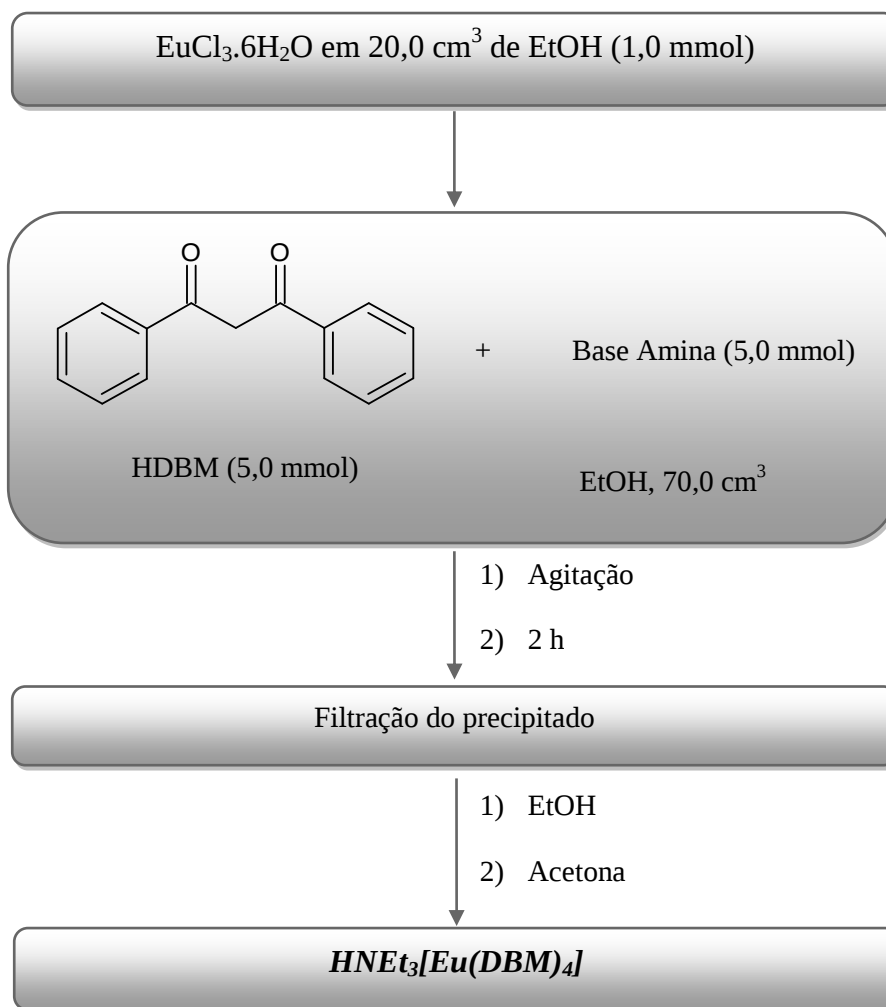


Figura 3.7. Fluxograma da síntese do complexo $\text{HNet}_3[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$.

ii) Na síntese do complexo $\text{HNet}_3[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ uma solução de 1,0 mmol de $\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ solubilizados em $20,0 \text{ cm}^3$ de etanol, foi adicionada lentamente a uma solução etanólica contendo 5,0 mmol de HTTA e 5,0 mmol de trietilamina em $20,0 \text{ cm}^3$ de etanol. A solução foi mantida sob agitação por 6 h e em seguida ficou em repouso por 8 h em temperatura ambiente de 298K para formação do precipitado. O sólido foi separado por filtração a vácuo e lavado com etanol e acetona, respectivamente.

As etapas de síntese do complexo $\text{HNEt}_3[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ são esquematizadas conforme o fluxograma apresentado na Figura 3.8.

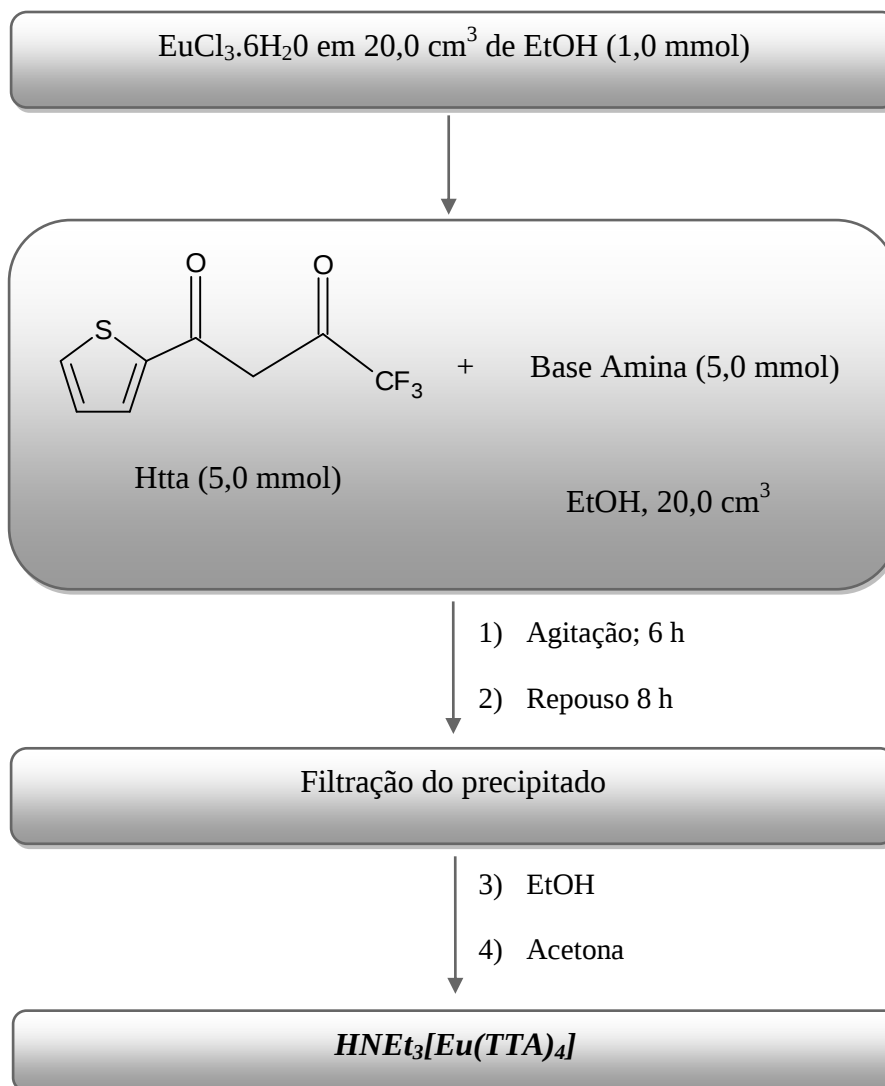


Figura 3.8. Fluxograma da síntese do complexo $\text{HNEt}_3[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$.

3.6 IMOBILIZAÇÃO DOS COMPLEXOS TETRAQUIS(β -DICETONATOS) DE Eu^{3+} NOS SUPORTES $\text{V}_x\text{-MID}^+\text{Cl}^-$

Cerca de 0,3 g dos complexos de Eu^{3+} foram dissolvidos em aproximadamente $40,0 \text{ cm}^3$ de etanol para os complexos com DBM e TTA. Em seguida, 0,5 g dos suportes $\text{V}_x\text{-MID}^+\text{Cl}^-$ foram adicionados à solução do complexo. O sistema foi mantido em uma mesa agitadora por 20 h em temperatura ambiente (298 K). Após o tempo

estabelecido, o material foi filtrado e lavado com excesso de etanol seguido de acetona e seco a vácuo. A lavagem do material foi realizada sendo acompanhada com a presença da luz UV, os suportes foram lavados exaustivamente até que não fossem mais detectados a presença de Eu^{3+} (ausência da cor vermelha na solução do sobrenadante de cada suporte).

As etapas de síntese dos suportes com os complexos são esquematizadas conforme o fluxograma apresentado na [Figura 3.9](#)

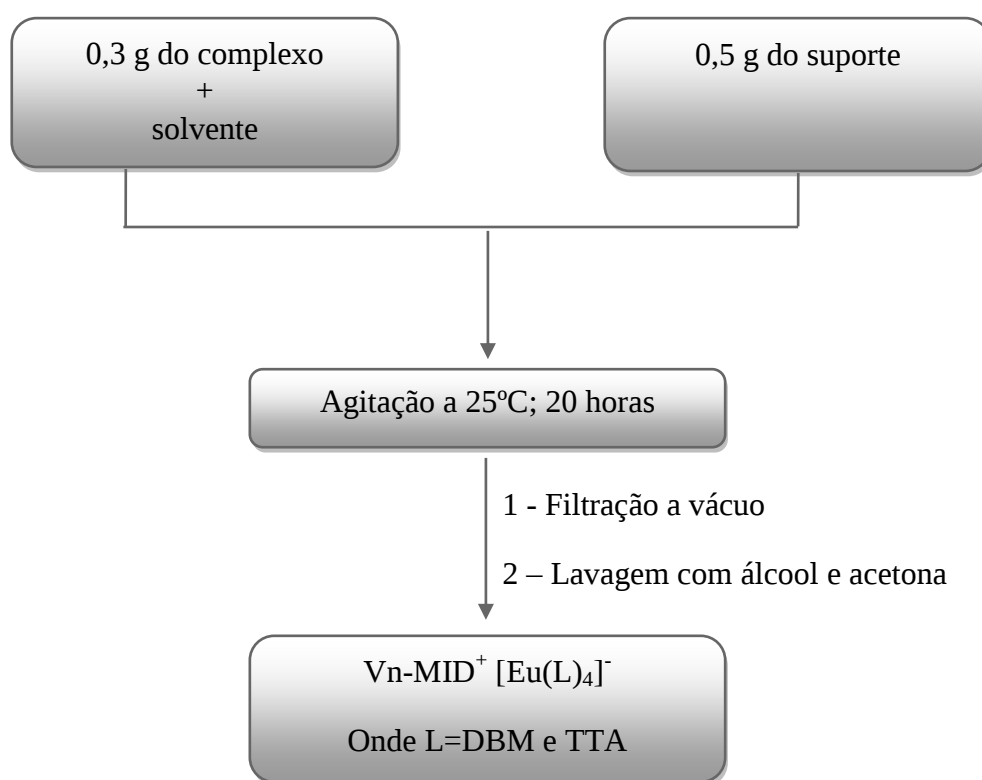


Figura 3.9. Fluxograma para obtenção dos complexos luminescentes imobilizados em vermiculitas.

3.7. CARACTERIZAÇÕES

3.7.1. Análise química

A análise química da vermiculita bruta foi realizada por espectrometria de absorção atômica, utilizando-se um instrumento da Perkin-Elmer, modelo 5100 após

digestão de uma amostra de 5,0 g em uma mistura de HF-HCl ou em HNO₃. O teor de silício foi determinado por gravimetria pelo método da fusão com sódio [1]

3.7.2. Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e cloro

As medidas das percentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e cloro para as matrizes híbridas e os complexos foram realizadas utilizando-se um microanalisador CHN, modelo 2400 Perkin Elmer pertencente ao laboratório da Central Analítica do Instituto de Química da USP-São Paulo.

3.7.3. Quantificação do íon de terra rara trivalente

A determinação quantitativa de íon Eu³⁺ nos complexos foi feita através da titulação complexométrica utilizando EDTA a 0,01 mol L⁻¹ como agente complexante e alaranjado de xilenol como indicador. Pesou-se aproximadamente 20 mg do complexo o qual foi dissolvido em metanol (P.A.) seguido da adição de 3 gotas de piridina no intuito de auxiliar no ponto de viragem, 5,0 mL de uma solução tampão ácido acético/acetato de sódio com pH = 5,8 e 3 gotas do indicador [3,4]. Nessas condições iniciais a solução de cor violeta atingiu uma coloração amarela no ponto de viragem da titulação.

3.7.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IR) foram registrados em um espectrofotômetro FTIR, Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, modelo IRPRESTIGE-21 da Shimadzu, utilizando-se pastilhas de KBr como suporte para a análise das amostras. Os espectros de absorção na região do IR foram registrados via programa computacional IRSolution, na faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução 4 cm⁻¹ e 20 acumulações.

3.7.5. Ressonância magnética nuclear no estado sólido.

A ressonância magnética nuclear (RMN) dos núcleos de ²⁹Si e ²⁷Al foram obtidas com rotação no ângulo mágico (MAS), em um espectrômetro AC 300/P Bruker

operando a 100,62 MHz. Para os espectros de ^{29}Si as condições foram tempo de aquisição 5s, tempo de contato 4ms e com largura de pulso de 90° . Finalmente os espectros de ^{27}Al se utilizou um tempo de aquisição 1s e tempo de contato.

3.6.6. Análise termogravimétrica.

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em uma termobalança Du Pont 951, interfaciada ao computador Du Pont, modelo 9900, a uma razão de aquecimento programada em $0,16 \text{ Ks}^{-1}$, sob atmosfera de nitrogênio. A faixa de temperatura utilizada foi de 298- 1180K.

3.7.7. Difração de Raio-X

As medidas de difração de Raios-X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu modelo XD3A, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 30 kV e uma corrente elétrica de 20 mA. A varredura foi feita na faixa de 2θ de 1,7 a 55 graus. A radiação utilizada foi a $\text{CuK}\alpha$. Todas as medidas foram realizadas através do método do pó.

3.7.8. Caracterização textural

As medidas de análise textural dos sólidos puro e ativados foram obtidas através de isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K usando um porosímetro Micrometris modelo ASAP 2010, conectado a um microcomputador. Todas as amostras foram previamente secas em estufa a 333 K e estocadas em dessecadores. As medidas de área superficial foram obtidas pelo método BET.

3.7.9. Microscopia eletrônica de varredura

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um microscópio JEOL, modelo JSTM-300. As amostras foram fixadas sobre uma fita de carbono de dupla face e, posteriormente, foram recobertas com ouro em um instrumento da Plasma Science. A voltagem empregada foi de 20 keV e a corrente foi de 18 mA.

3.7.10. Espectros de luminescência

Os espectros de emissão e excitação dos complexos β -dicetonatos de európio foram registrados às temperaturas ambiente (298 K) e de nitrogênio líquido (77 K) no intervalo espectral de 250 a 720 nm, utilizando-se um espectrofluorímetro FLUOROLOG 3 da HORIBA, com monocromadores duplos SPEX 1692 e uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Todos os dados espectrais foram coletados em um ângulo de 22,5° (face frontal).

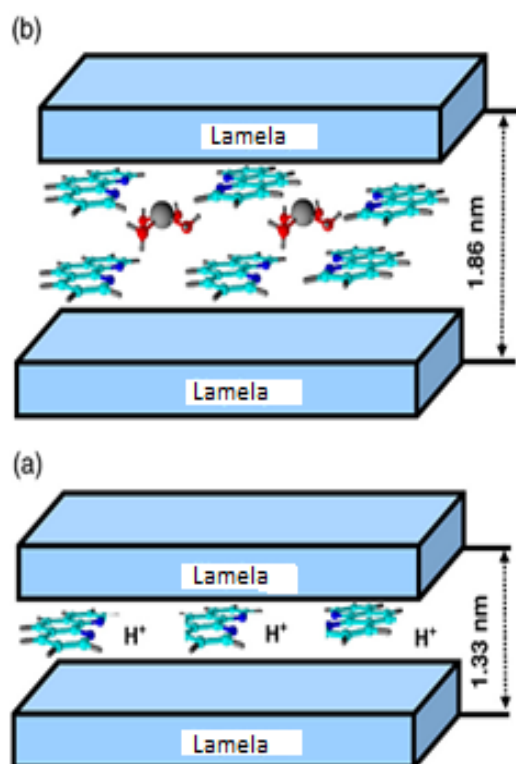
As curvas de decaimento de luminescência foram registradas no intervalo de 0,04 a 10 ms, em temperatura ambiente. Para tal, usou-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro.

3.8 REFERÊNCIAS

- [1] CARRADO, K. A; DECARREAU, A; PETIT, S; BERGAYA, F; LAGALY, G. **Synthetic Clay Minerals and Purification of Natural Clays**; Handbook of Clay Science; Chapter 4; Vol. 1; 2006.
- [2] ALVES, A. P. M. Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsorptivas. 2009. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba.
- [3] LYLE, S. J.; WITTS, A. D.; **A critical examination of some methods for the preparation of tris and tetrakis diketonates of europium(III)**; Inorg. Chim. Acta, 5, 481-484; 1971.
- [4] LYLE, S. J.; RAHMAN, M. M.; **Talanta**, 10, 1177 (1963).

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES HÍBRIDOS INORGÂNICO-ORGÂNICO.



4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES
DAS ARGILAS ATIVADAS.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES
DOS SUPORTES ATIVADOS
FUNCIONALIZADOS COM
AGENTE SILILANTE CLORADO.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES
DAS REAÇÕES COM O GRUPO
METIL-IMIDAZOL.

4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES DAS ARGILAS ATIVADAS.

4.1.1 Análise Química.

Os resultados da composição química da vermiculita original e das amostras lixiviadas encontram-se na [Tabela 4.1](#). A partir dos dados fornecidos, a fórmula estrutural da amostra estudada (calculada com base em $O_{20}(OH)_4$ por unidade de célula) foi $[Si_{5,98}Al_{2,02}][Mg_{4,17}Fe_{0,77}Ti_{0,16}Al_{0,15}]O_{20}(OH)_4[Ca_{0,37}Na_{0,98}K_{0,54}]$.

Tabela 4.1 - Análise química da vermiculita natural e dos sólidos lixiviados.

Constituintes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
V ₀	40,08	12,35	6,83	1,43	2,32	18,74	3,37	2,86
V ₁	51,15	8,67	5,67	1,58	2,37	13,87	0,34	2,59
V ₂	69,49	2,23	1,97	1,74	0,10	2,96	0,02	0,51
V ₃	79,00	0,46	0,56	0,58	0,21	0,39	0,02	0,04
V ₄	78,05	0,40	0,51	0,61	0,13	0,32	0,02	0,04

Os dados da análise elementar confirmam que as diferentes condições nas quais a vermiculita foi submetida, ocasionaram mudanças substanciais na estrutura do argilomineral. Em particular, a queda acentuada nos elementos Al, Mg e Fe que ocupam sítios octaédricos, juntamente com o aumento relativo no teor de sílica comprovam que a estrutura inicial foi completamente alterada [1]. A [Figura 4.1](#) mostra a variação dos principais elementos, demonstrando que o aumento da concentração do ácido no tratamento ocasiona uma perda quase que total dos componentes preservando apenas o Si estrutural.

O aumento considerável de SiO₂ após o tratamento com concentrações crescentes de ácido, deve-se a dissolução dos outros componentes. Nota-se também que a mudança de composição química é semelhante nas amostras V₃ e V₄. Em outras palavras, o aumento da concentração do ácido 3-4 M tem efeito semelhante sobre a lixiviação da vermiculita [2].

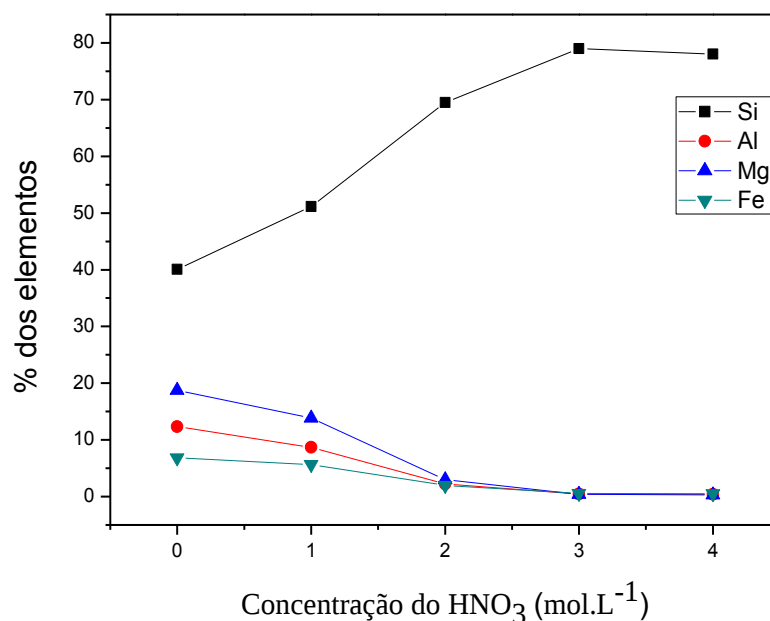


Figura 4.1. Variação dos componentes da vermiculita submetida a diferentes concentrações da solução do ácido.

4.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma caracterização de rotina para argilominerais lixiviados, pois trata-se de uma técnica muito sensível às alterações das ligações químicas na estrutura dos materiais resultante do tratamento ácido [3]. A Figura 4.2 mostra os espectros dos suportes V₀, V₁, V₂, V₃ e V₄. Em uma primeira observação, pode-se perceber uma grande similaridade em todos os espectros na região entre 4000 cm⁻¹ a 1500 cm⁻¹. A banda larga na região de 3500 cm⁻¹ foi atribuída ao estiramento νOH proveniente das moléculas de água que são adsorvidas por ligações de hidrogênio e que se encontram na região interlamelar. A banda em 1643 cm⁻¹ é característica da deformação angular da ligação δO-H da água. As bandas em 2372 cm⁻¹ e 2337 cm⁻¹ revelaram a presença de CO₂ quimissorvido. [4]

A região compreendida entre 1500 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ também conhecida como esqueleto do material é responsável pela grande diferença que os suportes sofrerão devido ao ataque ácido. No espectro da vermiculita sódica (4.2a) observa-se uma banda intensa em torno de 1002 cm⁻¹ atribuída à frequência da ligação Si-O da camada tetraédrica.

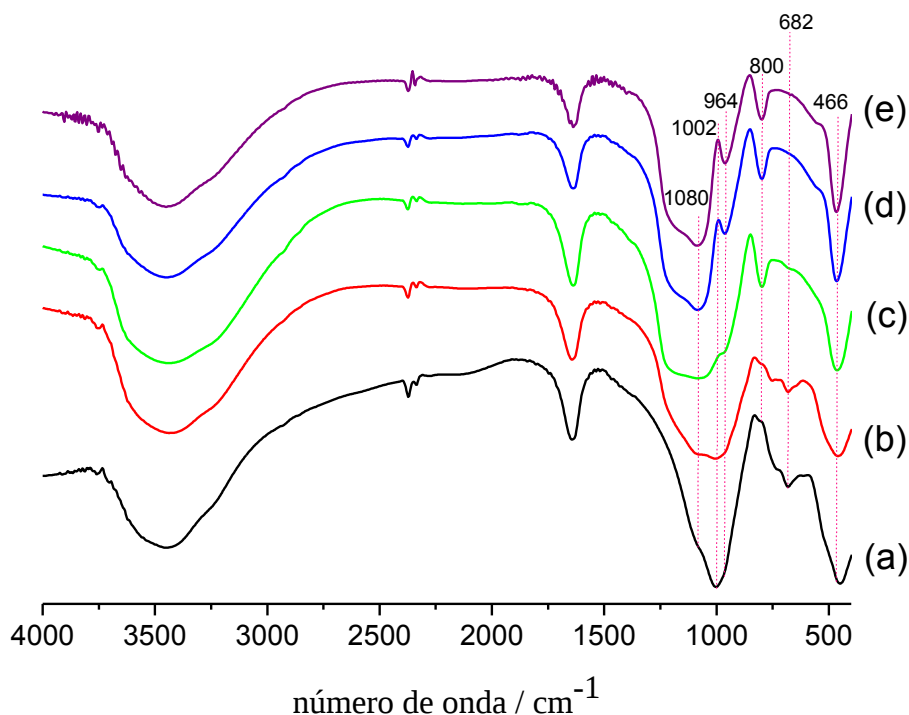


Figura 4.2 – Espectros na região do infravermelho para a vermiculita sódica (a) e para a série de sólidos ativados (b) V_1 , (c) V_2 , (d) V_3 e (e) V_4 .

Nos suportes ativados essa banda se desloca para a região em torno de 1080 cm^{-1} característico de sílica amorfa. Outra banda característica de sílica amorfa aparece por volta de 800 cm^{-1} , percebe-se que essa banda não aparece na vermiculita sódica (a), mas sua intensidade aumenta gradativamente com o tratamento ácido. Em (a) observa-se uma banda em 682 cm^{-1} que esta relacionada com as vibrações dos cátions octaédricos (R-O-Si) onde R pode ser Al, Mg. Nota-se o desaparecimento desta banda com o decorrer do tratamento ácido, evidenciando a lixiviação do metal. Em todos os espectros observa-se uma banda em 466 cm^{-1} atribuído ao estiramento $\nu\text{Si-O-Si}$ [5]. Observa-se o aparecimento de uma banda nos suportes ativados em torno de 964 cm^{-1} característico dos grupos silanóis (Si-OH) [2]. Tal fato resulta do processo de lixiviação que ocasiona a formação de novos grupos hidroxila, proporcionando sólidos com uma reatividade superior aquelas de origem.

4.1.3 Ressonância magnética nuclear no estado sólido para os núcleos de ^{29}Si e ^{27}Al .

A espectroscopia de RMN proporciona um valioso complemento aos métodos de difração na análise da distribuição de íons em sólidos cristalinos. Em particular, a espectroscopia de RMN permite distinguir entre uma coordenação octaédrica e tetraédrica do Al e estabelecer os diferentes ambientes químicos que o Si pode se encontrar na folha tetraédrica do argilomineral [6].

4.1.3.1 Núcleo de ^{29}Si da vermiculita e dos sólidos lixiviados

Na vermiculita, cerca de $\frac{1}{4}$ dos átomos de Si na folha tetraédrica são substituídos por Al. Os possíveis ambientes químicos do silício na folha tetraédrica é consequência de como os átomos de Al estão distribuídos. Assim, existem quatro possíveis ambientes distintos para o Si na folha tetraédrica, que são:

- a. SiO_4 cercado por 3SiO_4
- b. SiO_4 cercado por $2\text{SiO}_4 + 1\text{AlO}_4$
- c. SiO_4 cercado por $1\text{SiO}_4 + 2\text{AlO}_4$
- d. SiO_4 cercado por 3AlO_4

A Figura 4.3 mostra a distribuição dos átomos de Si na folha tetraédrica quando este se apresenta em um mesmo ambiente químico, ou seja, possui apenas Si na folha tetraédrica, por exemplo, nos filossilicatos talco e pirofilita (Figura 4.3a) e quando apresenta ambiente químico diferente devido a substituições de Al, como no caso da vermiculita (Figura 4.3b)

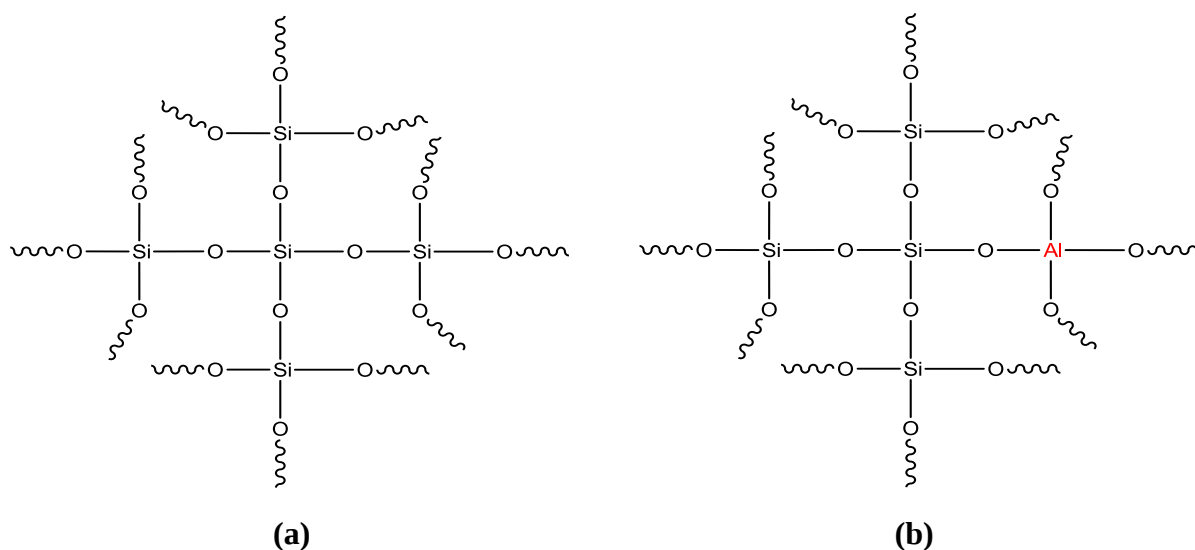


Figura 4.3 - Distribuição dos átomos de Si na folha tetraédrica. a) Sem substituições de Si nos tetraedros e b) Com substituição de Si por Al nos tetraedros.

De acordo com [6] o espectro para a vermiculita pura possui três sinais de ressonância em -92, -88 e -83,5 ppm, que são atribuídos ao Si cercado por três SiO_4 , Si cercado por dois SiO_4 e um AlO_4 e Si cercado por um SiO_4 e dois AlO_4 respectivamente.

Entretanto, o espectro da vermiculita pura (**Figura 4.4 a**) mostra apenas um pico alargado em aproximadamente -90 ppm. O alargamento do sinal reflete a alta concentração de Fe presente na amostra, impedindo então a visualização dos outros dois picos, mas indicando a presença do alumínio na estrutura [7].

Pode-se atribuir ao pico da vermiculita em -90 ppm o ambiente químico do Si cercado por três SiO_4 , ou seja, com apenas uma substituição do Si por Al na folha tetraédrica. Essa atribuição pode ser complementada a partir da fórmula estrutural da vermiculita, cuja razão Si/Al é próximo de 3,0[$\text{Si}_{5,98} \text{Al}_{2,02}$].

Todas as amostras lixiviadas apresentaram três sinais em cerca de -91, -101 e -110 ppm como mostrados na **Figura 4.4**

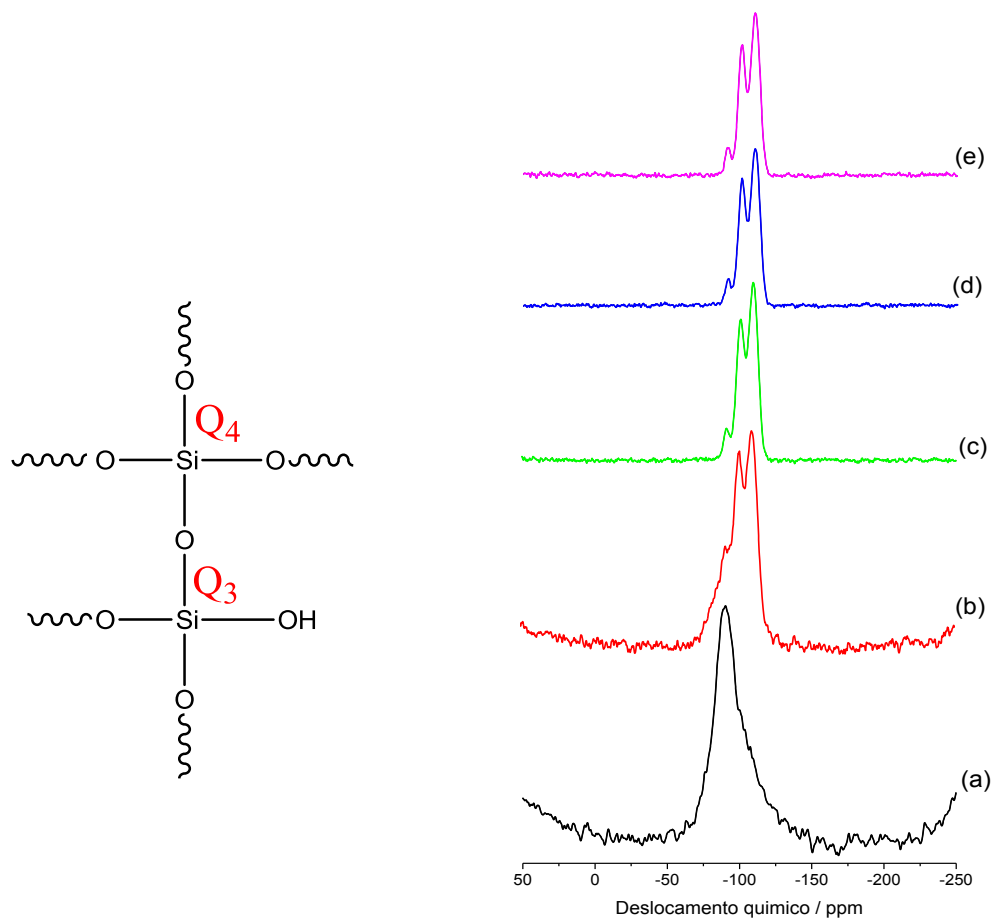


Figura 4.4 Espectros de RMN de ^{29}Si : a) V_0 , b) V_1 , c) V_2 , d) V_3 e e) V_4

O pequeno pico em -91 ppm, provavelmente, corresponde a alguma impureza na amostra da vermiculita que não foi lixiviada completamente. O pico em -110 pode ser atribuído aos grupos siloxano $\text{Si}(\text{SiO})_4$ indicado por Q^4 , enquanto que o pico em -101 ppm corresponde aos grupos silanóis $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$ indicado por Q^3 [2].

Os espectros de RMN de ^{29}Si referentes aos sólidos V_1 , V_2 , V_3 e V_4 demonstram a predominância do sinal Q^4 em relação a Q^3 (Tabela 4.2), ou seja, estas superfícies, mesmo após tratamento ácido possuem um teor predominante de grupos siloxanos. Este fato pode ser explicado devido à vermiculita apresentar apenas uma substituição de Si por Al na folha tetraédrica. O tratamento ácido retira o Al gerando os grupos silanóis, como a superfície possui poucas substituições por Al na folha tetraédrica, consequentemente ocorrerá um teor menor de grupos silanóis formados.

Tabela 4.2—Quantidade de grupos Q^3 e Q^4 e a razão Q^4/Q^3 , obtidos por deconvolução dos espectros de RMN de ^{29}Si das amostras de vermiculita ativada.

Amostras	Área		Q^3/Q^4
	$Q^3 \cdot 10^{-9}$	$Q^4 \cdot 10^{-9}$	
V ₁	3,22	3,48	0,93
V ₂	2,05	2,87	0,71
V ₃	1,74	2,37	0,73
V ₄	1,56	2,45	0,64

4.1.3.2 Núcleo de ^{27}Al da vermiculita e dos sólidos lixiviados

Os espectros de RMN de ^{27}Al consistem em dois componentes principais. De acordo com trabalhos anteriores [8], o pico central próximo a 0,0 ppm é atribuído ao Al octaédrico, Al_{oct} , e o sinal próximo a 60 ppm é característico do Al tetraédrico, Al_{tet} .

Os espectros de RMN de ^{27}Al da vermiculita pura e dos sólidos lixiviados estão ilustrados na Figura 4.5. Observa-se na vermiculita pura (V_0) que praticamente todos os átomos de Al encontram-se nas folhas tetraédricas devido ao intenso pico em 60 ppm. Uma quantidade muito pequena de Al octaédrico está presente na estrutura, porém pelo espectro não se consegue visualizar um pico bem definido em 0ppm. Estas informações corroboram com a fórmula química da vermiculita como mostrado anteriormente, que mostra o predomínio do Al em ambiente tetraédrico.

Após a ativação ácida os espectros de RMN de ^{27}Al mostram uma diminuição de intensidade do pico referente ao Al tetraédrico devido à lixiviação destes cátions [2].

Apesar dos dados obtidos confirmarem a predominância dos átomos de Al nos sítios tetraédricos e uma quantidade muita baixa de Al octaédrico, esse comportamento segundo a literatura, é considerado anômalo. De acordo com os dados obtidos por [8,9] a vermiculita pura apresentou dois picos característicos, um referente ao Al tetraédrico (60ppm) e outro ao Al octaédrico (0ppm). Em [8], observou-se que, à medida que a concentração do ácido utilizado na lixiviação aumentou, a presença do Al_{oct} tornou-se predominante.

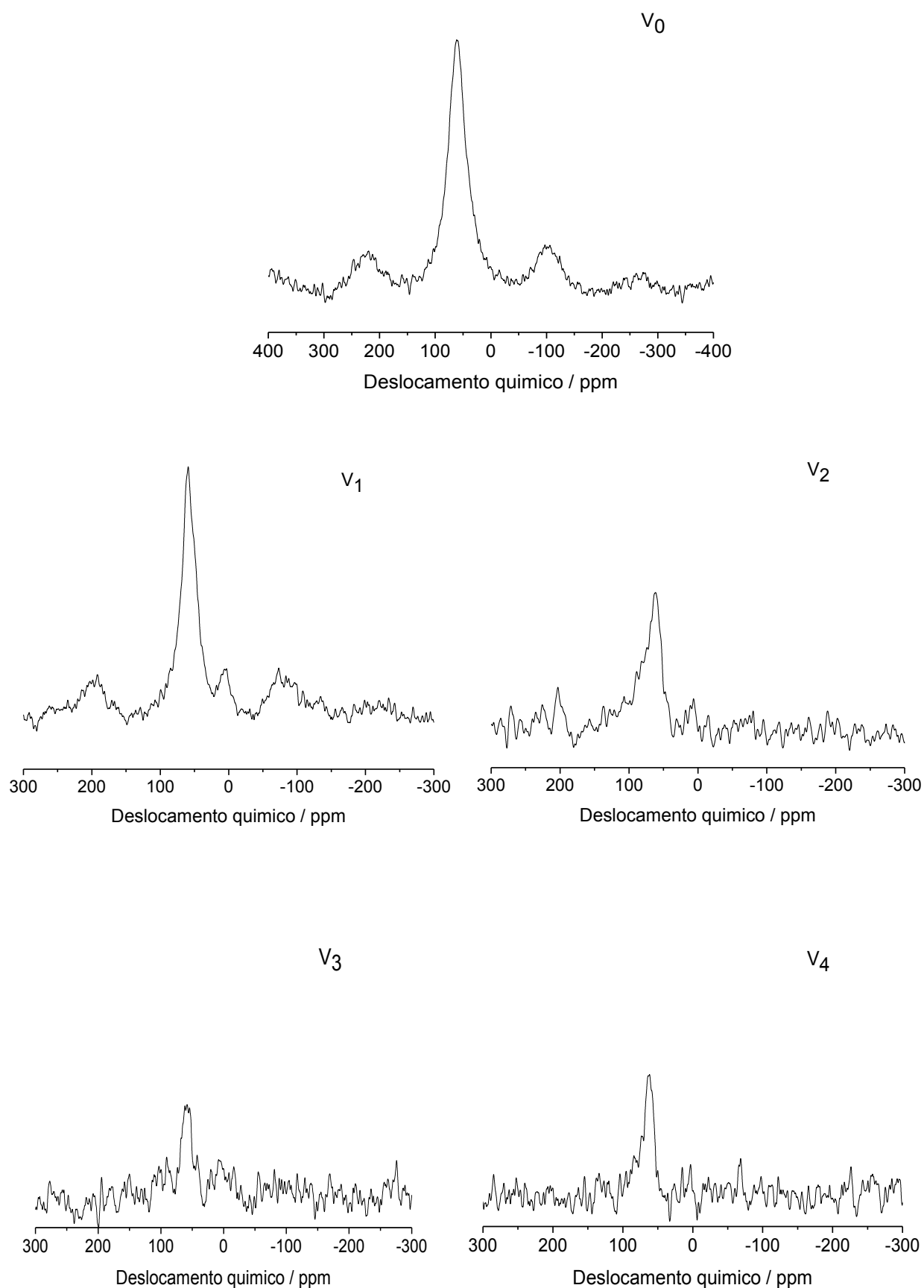


Figura 4.5 - Espectros de RMN de ^{27}Al : V_0 , V_1 , V_2 , V_3 e V_4 .

4.1.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Em meio ácido, o alumínio e ferro estruturais da vermiculita, são dissolvidos levando a uma destruição parcial ou total da estrutura cristalina do argilomineral. As análises dos difratogramas de raios-X são de fundamental importância para avaliar as mudanças na cristalinidade dos sólidos derivados da vermiculita. É importante ressaltar que, argilominerais quando submetidos a tratamentos ácidos prolongados ou sob certas condições de temperatura tornam-se amorfos e limitando a técnica de difratometria de raio-X. A [Figura 4.6](#) mostra os difratogramas de raio-X para a vermiculita pura e os sólidos obtidos no processo de lixiviação.

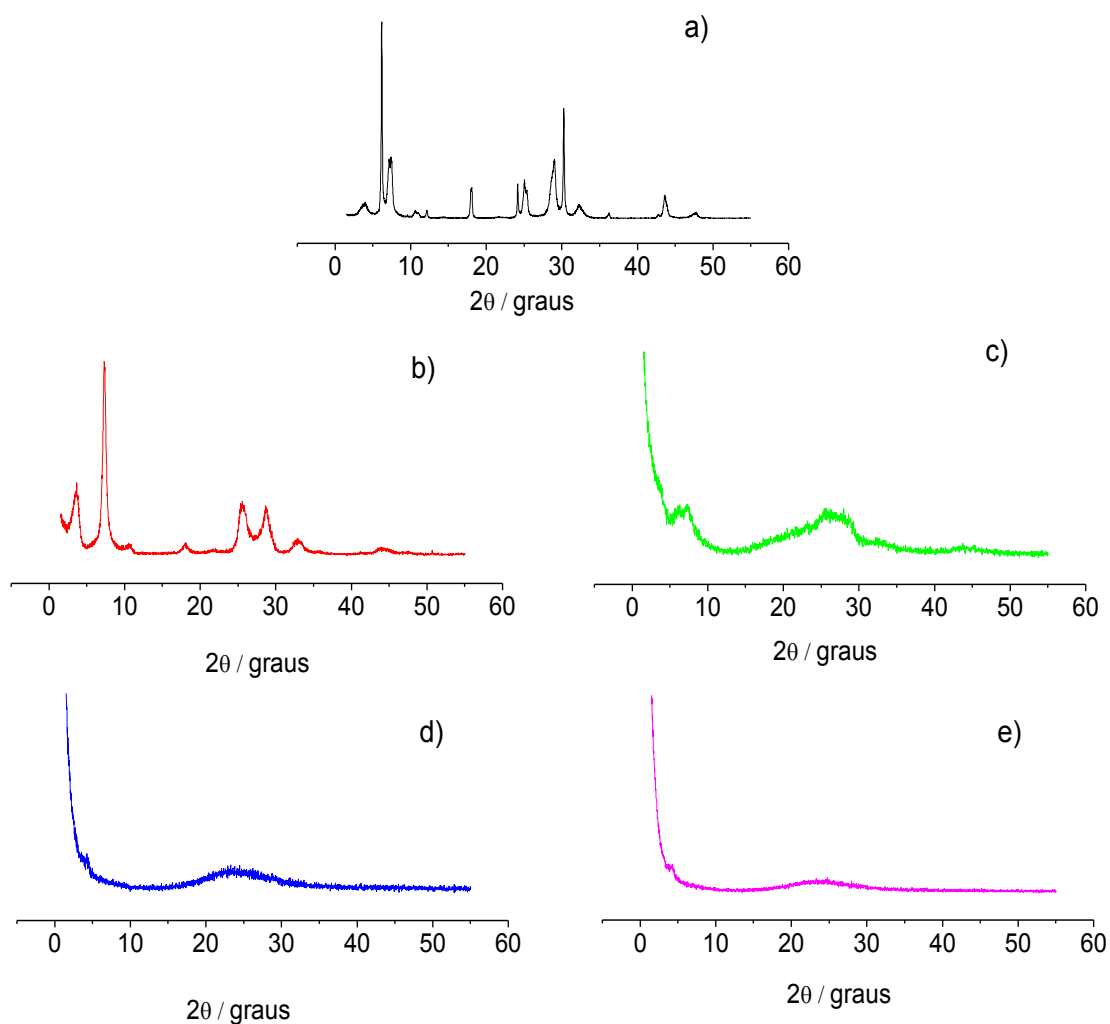


Figura 4.6 - Difratometria de raios-X da vermiculita original e dos sólidos lixiviados a) V_0 , b) V_1 , c) V_2 , d) V_3 e e) V_4 .

Analisando o difratograma de raios-X da vermiculita pura, observa-se um pico intenso em $2\theta = 6,15$ equivalente a uma distância interlamelar de $14,4 \text{ \AA}$ característico da vermiculita. Verifica-se a presença de outros picos que também são característicos da vermiculita, porém, é importante ressaltar que o pico em $2\theta = 7,36$ ($12,0 \text{ \AA}$) representa fase interestratificada [9]. O pico em $2\theta = 7,36^\circ$ corresponde ao mineral do tipo mica [2].

O pico em $2\theta = 6,15$ encontrado na vermiculita pura, não é mais observado a partir do sólido V_2 , enquanto que no sólido V_1 a sua intensidade cai drasticamente em relação ao argilomineral V_0 precursor. À medida que a concentração do ácido aumenta, a cristalinidade dos sólidos diminui. Este comportamento é atribuído a maior quantidade de metais dissolvidos durante o processo de lixiviação indicando, portanto, a destruição da estrutura cristalina da vermiculita.

4.1.5 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL

O método de adsorção de N_2 a 77 K é uma técnica que possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais extrai-se informações para determinar propriedades texturais como área superficial, volume de poro, morfologia e distribuição do tamanho de poros. A forma das isotermas está relacionada com a textura de poros dos materiais [10]. Na Figura 4.7 são mostradas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os suportes lixiviados. De acordo com a classificação da IUPAC (International Union Pure and Applied Chemistry) [11], as isotermas se aproximam a isoterma do tipo I, que ocorrem quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Este comportamento caracteriza sistemas que apresentam microporos, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorvente. Para sólidos microporosos, a isoterma do tipo I mostra um ramo quase vertical na primeira região da curva. Isto se deve à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que $20 \text{ \AA}$. Após o preenchimento dos microporos, que acontece em ordem crescente de tamanho, praticamente não há outras regiões onde a adsorção seja significativa. A curva, portanto mostra uma região quase constante que volta a crescer quando o fenômeno de condensação começa a ocorrer [12].

As isotermas apresentam histereses indicando a presença de mesoporos [2,13]. A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido. Este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa e

sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros. De acordo com a classificação da IUPAC, a histerese se assemelha ao tipo H4 [2].

Observa-se na Figura 4.7 que para baixos valores de pressão relativa ($P/P_0 \sim 0,05$) um brusco aumento do volume de gás adsorvido ocorre. Este aumento de volume em pequenas pressões relativas indica a existência de microporos (diâmetro < 2 nm). Quanto maior a quantidade de microporos, maior será o volume de gás adsorvido [11]. Assim, através da Figura 4.7, pode-se notar que a quantidade de microporos nos sistemas lixiviados aumenta com a elevação da concentração do ácido sendo maior para a superfície V_4 .

A superfície V_1 apresenta um volume máximo de gás adsorvido de aproximadamente $60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, este valor eleva-se para quase $300 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ quando a concentração do ácido utilizada é máxima, ou seja, 4 mol L^{-1} . A superfície V_4 apresenta maior volume poroso e quantidade de microporos mais elevado do que as superfícies V_1 , V_2 e V_3 .

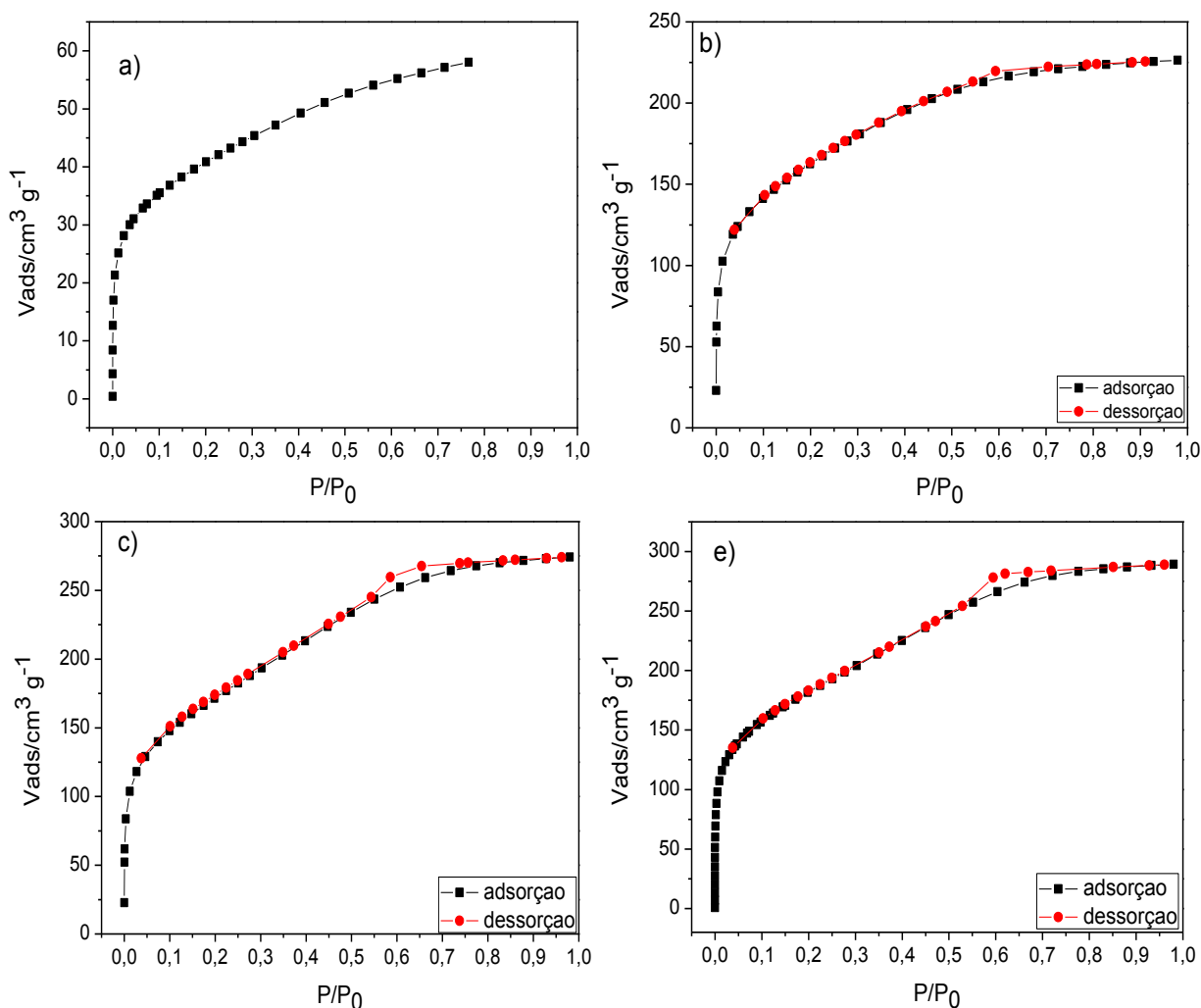


Figura 4.7- Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K para os sólidos obtidos a partir da lixiviação da vermiculita a) V_1 , b) V_2 , c) V_3 e d) V_4 .

A partir das isotermas de adsorção de N_2 foram determinadas a área superficial total (S_{BET}) dos suportes utilizando-se o método de BET. A Figura 4.8 e Tabela 4.3 mostram a evolução dessa magnitude com o tratamento ácido. A vermiculita pura apresenta uma pequena área de $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o valor de S aumenta com a intensidade do tratamento com ácido. O valor máximo de $628 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, foi obtido para a superfície V_4 , indicando que tratamentos mais intensos permitem a obtenção de sólidos com valores mais elevados de área (S) [14]. É importante ressaltar que em todas as superfícies o processo de lixiviação influenciou e ampliou as propriedades texturais em relação a V_0 , ocorrendo um aumento da capacidade máxima de adsorção e da área superficial.

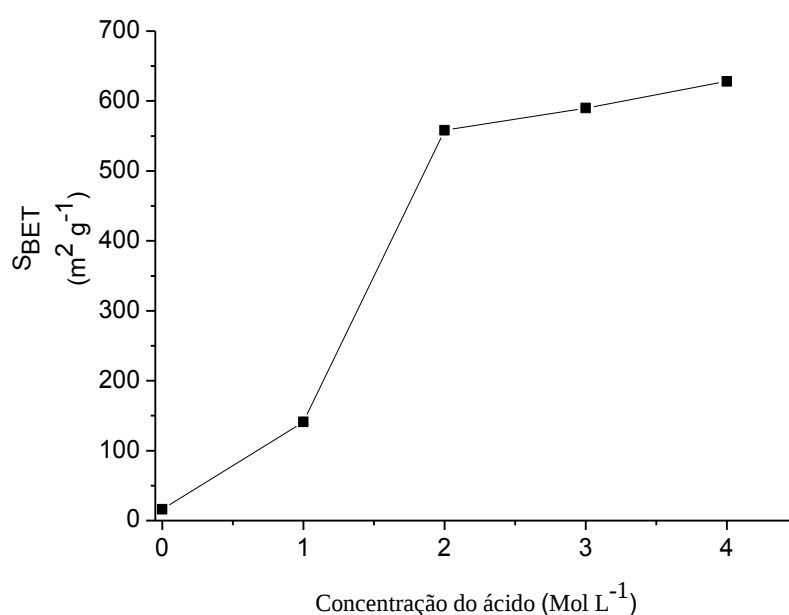


Figura 4.8. Efeito da concentração do ácido na área superficial (BET) da vermiculita pura e lixiviadas.

Tabela 4.3. Dados de área superficial específica (S_{BET}), volume total de poro (V_{tot}), volume de microporos (V_{mic}) e diâmetro médio dos poros (d_p).

Suporte	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_{tot} (cm ³ g ⁻¹)	V_{mic} (cm ³ g ⁻¹)	d_p (nm)
V_1	141,0	0,0898	-	2,5473
V_2	558,5	0,3503	0,1881	2,5091
V_3	590,0	0,4241	0,2768	2,8765
V_4	628,0	0,4475	0,2930	2,8506

As curvas de distribuição de tamanhos de poros para as amostras lixiviadas V_2 , V_3 e V_4 foram obtidas a partir das isotermas de dessorção utilizando o método BJH (Figura 4.9). O tratamento com ácido em diferentes concentrações causou pequenas mudanças quanto à distribuição do tamanho dos poros. Na região abaixo de 2 nm o processo de lixiviação ocasionou uma maior quantidade de poros à medida que a concentração do ácido aumenta. Acima de 2 nm observa-se a presença de mesoporos, tornando-se gradativamente dominante para os sólidos, com a elevação da concentração do ácido utilizado no tratamento.

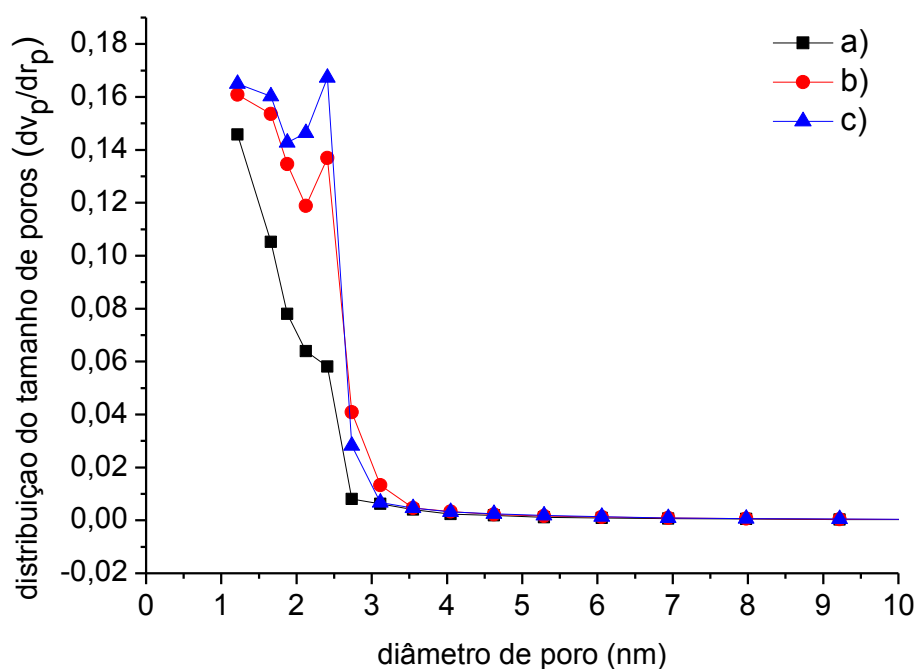


Figura 4.9 – Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH para os sólidos (a) V_2 , (b) V_3 e (c) V_4 .

4.1.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.

A análise termogravimétrica foi utilizada com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos suportes após o tratamento ácido. Em geral, materiais argilosos contêm três tipos de moléculas de água em sua estrutura, as águas fisicamente adsorvidas são fracamente ligadas sendo, portanto facilmente removidas por tratamento térmico abaixo de 200°C, as moléculas de água de coordenação que se encontram nos espaços interlamelares juntamente com os cátions trocáveis são fortemente ligadas e por isso exigem temperaturas mais elevadas na faixa de 300-500°C para sua remoção. Finalmente os grupos de hidroxila estrutural podem se condensar na faixa de temperatura de 500-800°C [15].

A Figura 4.10 traz as curvas termogravimétricas de todas as superfícies com suas respectivas derivadas.

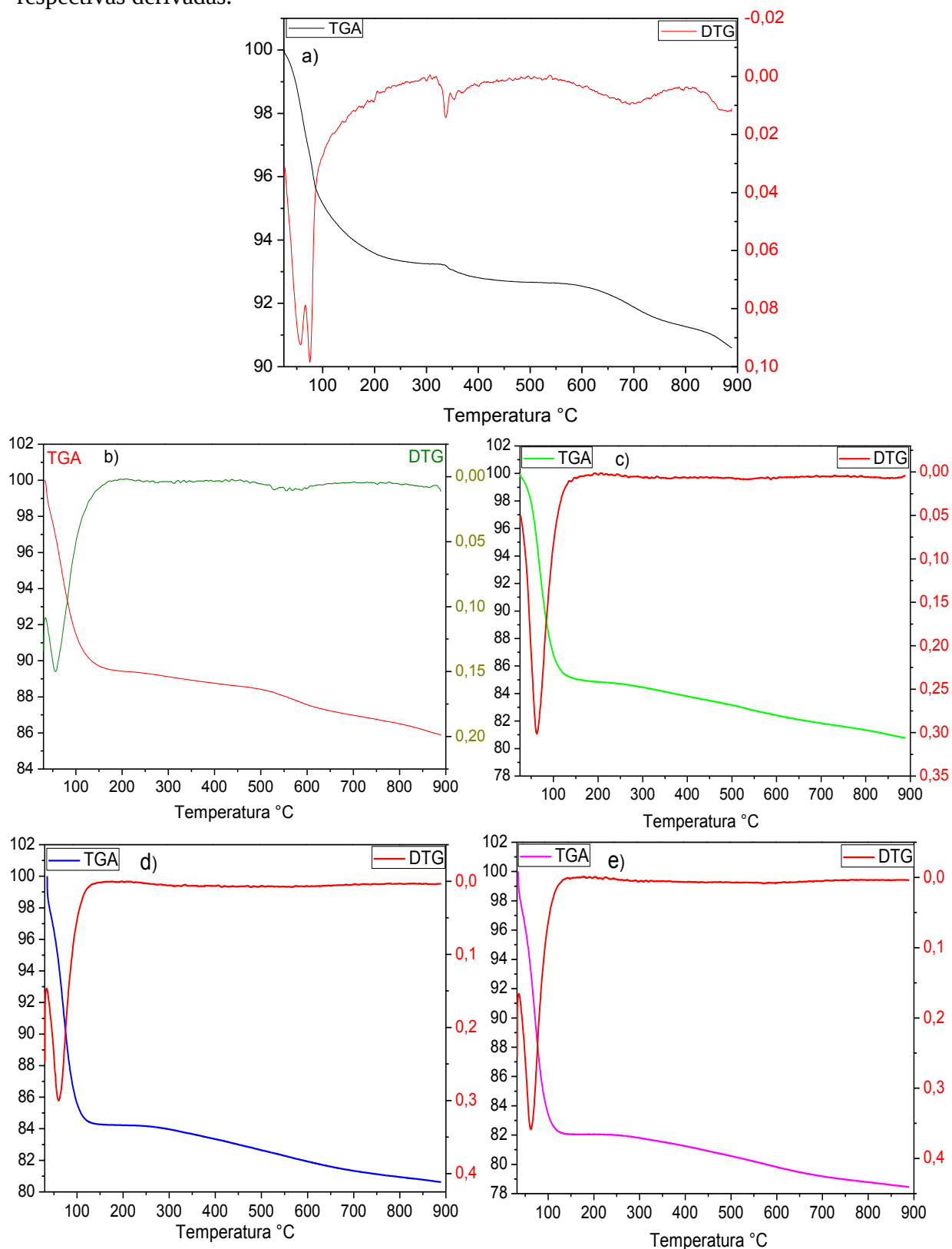


Figura 4.10: Curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas para a vermiculita pura a)V₀ e para a série dos suportes lixiviados b)V₁, c)V₂, d)V₃ e e)V₄.

De acordo com a curva termogravimétrica da vermiculita pura (Figura 4.10a) observa-se uma primeira perda de massa atribuída a dois eventos que ocorrem concomitantemente. No intervalo de 25 a 480 °C se atribuiu à eliminação de moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície através de ligações de hidrogênio seguida da saída de água de coordenação presente no espaço interlamelar. Posteriormente, a segunda perda de massa foi atribuída à condensação dos grupos silanóis livres, como consequência da liberação de moléculas de água anteriormente adsorvidas e formação de novas ligações siloxano $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ na estrutura final do óxido inorgânico.

As curvas termogravimétricas dos suportes lixiviados apresentam perfis semelhantes. Em todas as curvas observam-se uma primeira perda de massa devido à eliminação de moléculas de água que se encontram fisicamente adsorvida na superfície (< 200°C). Em seguida, uma segunda perda de massa foi atribuída à condensação dos grupos silanóis (> 500°C).

No processo de lixiviação, ocorre a perda dos cátions trocáveis presente no espaço interlamelar, os quais estão coordenados à moléculas de água. Assim, espera-se uma diminuição no teor de água nos suportes lixiviados devido ao tratamento ácido retirar quase que por completo todos esses cátions trocáveis hidratados.

Fazendo uma comparação das curvas obtidas e analisando os dados da Tabela 4.4, observa-se que à medida que a concentração do ácido aumenta, ocorre também um aumento de perda de massa referente à água fisicamente adsorvida. Isto se deve ao fato de que com o tratamento ácido, ocorre a formação de materiais com elevada área superficial, fazendo com que a adsorção de água seja mais elevada.

Tabela 4.4 Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) da vermiculita e das vermiculitas lixiviadas.

Superfícies	Δm / %	ΔT / °C
V₀	7,33	25 – 481
	2,09	481 – 889
V₁	10,58	25 – 198
	3,55	198–890
V₂	15,12	25 – 184
	4,11	184–890
V₃	15,77	25 – 184
	3,61	184–890
V₄	17,94	25 – 151
	3,61	151–890

4.1.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

Na [Figura 4.11](#) são apresentadas as imagens obtidas pelo MEV da vermiculita pura e das séries de vermiculita após o tratamento ácido. Observa-se que todas as superfícies apresentam morfologias semelhantes mesmo após o tratamento ácido. As fotomicrografias mostram uma morfologia das partículas em placas sobrepostas de tamanhos variados.

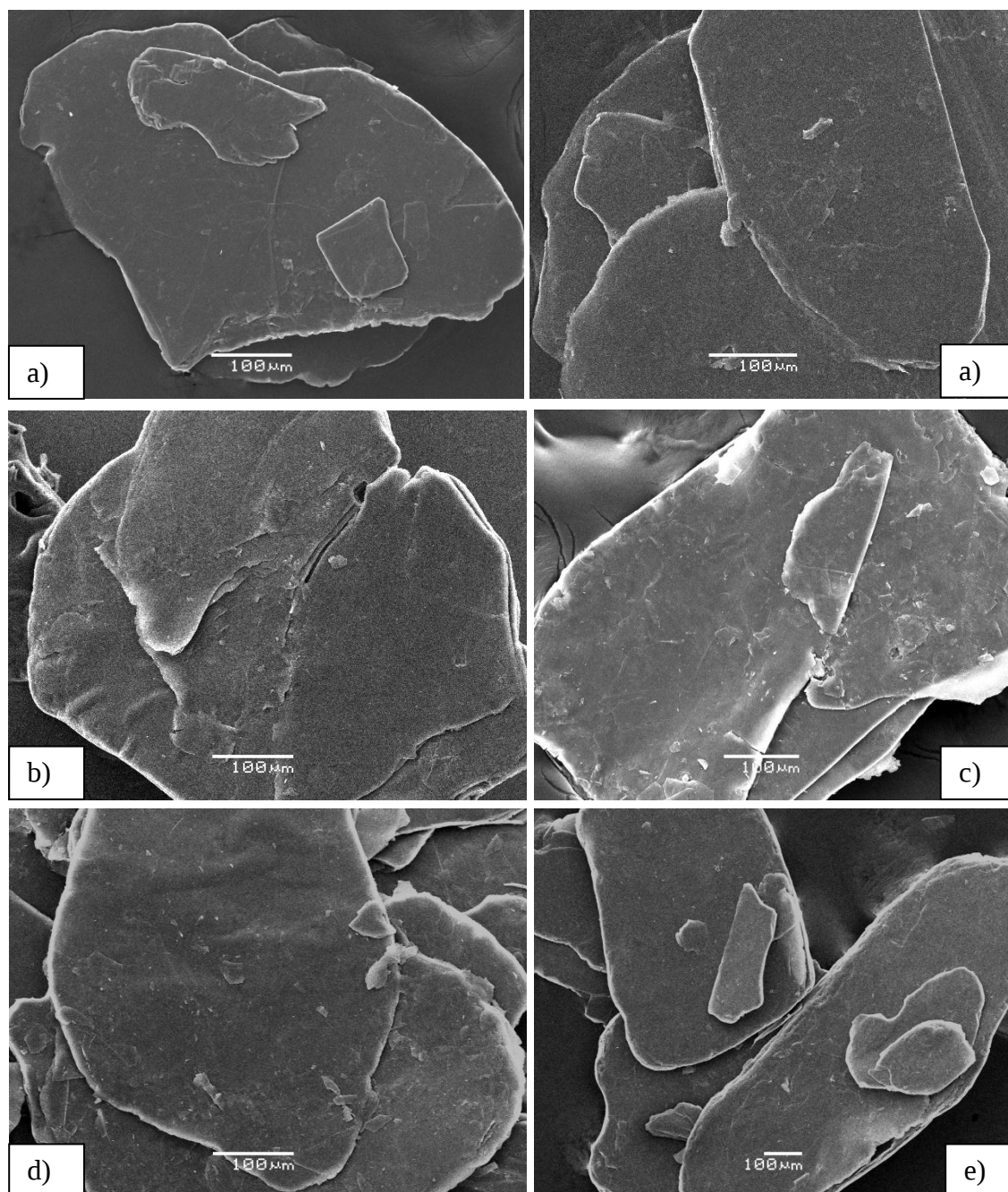


Figura 4.11 Fotomicrografias dos suportes a)V₀, b)V₁, c)V₂, d)V₃ e e)V₄. A barra representa 100 μm.

4.1.8 Referências.

- [1] BREEN, C; et al, **Correlation of catalytic activity with infra-red, ^{29}Si MAS NMR and acidity data for HCl-treated fine fractions of montmorillonites**, Applied Clay Science 10: 219-230; 1995.
- [2] TEMUJIN, J; et al, **Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching**, Applied Clay Science 22: 187– 195; 2003.
- [3] KOMADEL, P; MADEJOVA, J. **Acid activation of clay minerals**. Handbook of Clay Science. Chapter 7.1. Developments in Clay Science, Vol. 1. 2006
- [4] MUIAMBO, H. F; et al, **Thermal properties of sodium-exchanged palabora vermiculite**, Applied Clay Science 50: 51–57; 2010.
- [5] MADEJOVA, J; et al, **Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite**, Spectrochimica Acta Part A 54: 1397–1406; 1998.
- [6] SANZ, J; et al, **^{29}Si and ^{27}Al High-Resolution MAS-NMR Spectra of Phyllosilicates**, J. Am. Chem. SOC. 106, 4790-4793; 1984.
- [7] (MACKENZIE E SMITH, **Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials**, 2002,
- [8] ALVES, A. P. M. **Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsorptivas**. 2009. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba.
- [9] C. MARCOS, Y.C. ARANGO, I. RODRIGUEZ; **X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites**; Applied Clay Science 42 (2009) 368–378.

- [10] BERNARDES, A. A.; BULHOSA, M. C. S.; GONÇALVES, F. F.; D'OCA, M. G. M.; WOLKE, S. I.; DOS SANTOS, J. H. Z. **Materiais $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ para a degradação fotocatalítica de diuron.** Quim. Nova. Vol. 34, No. 8, 1343-1348, 2011.
- [11] GREGG, S. J.; SING, K. S. W; **Adsorption, Surface Area and Porosity**; 2 ed; 1982
- [12] TEIXEIRA, V. G; COUTINHO, F. M. B; GOMES, A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno.** Quim. Nova. Vol. 24, No. 6, 808-818, 2001.
- [13] C. MAQUEDA, A. S. ROMERO, E. MORILLO, J. L. PEREZ-RODRIGUEZ. **Effect of grinding on the preparation of porous materials by acid-leached vermiculite.** Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1220–1224. 2007.
- [14] VICENTE, M. A.; SUAREZ, M.; JUAN DE DIOS LOPEZ-GONZALEZ E MUNOZ, M. A. B. **Characterization, Surface Area, and Porosity Analyses of the Solids Obtained by Acid Leaching of a Saponite.** Langmuir, 12, 566-572, 1996.
- [15] ACHYUT K. PANDA, B. G. MISHRA, D. K. MISHRA, R. K. **Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay.** Colloids and Surfaces A: Physico chem. Eng. Aspects. Singh; 98–104, 2010.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS SUPORTES ATIVADOS FUNCIONALIZADOS COM AGENTE SILILANTE CLORADO.

4.2.1 Análise elementar.

A determinação do grau de imobilização da molécula do cloropropiltrimetoxissilano nos suportes ativados foi baseada na análise elementar de carbono, hidrogênio e cloro presentes nas amostras organofuncionalizadas como apresentado na [Tabela 4.5](#)

Tabela 4.5. Resultados das análises elementares de Carbono, Hidrogênio e Cloro das matrizes organofuncionalizadas.

Suportes	C		H		Cl	
	%	mmol.g ⁻¹	%	%	mmol.g ⁻¹	C/Cl exp
V₀-Cl	0,22	0,18	1,22	0,50	0,14	-
V₁-Cl	5,99	4,99	1,75	5,55	1,56	3,20
V₂-Cl	9,01	7,51	2,38	9,46	2,67	2,81
V₃-Cl	9,31	7,76	2,38	9,57	2,70	2,87
V₄-Cl	10,97	9,14	2,44	11,43	3,22	2,84

Em uma primeira observação, pôde-se perceber um aumento do percentual de carbono e cloro para as amostras lixiviadas em concentrações maiores do ácido. Este fato deve-se ao aumento da reatividade dos suportes devido à presença dos grupos silanóis que são formados no processo de lixiviação. Percebe-se que os valores da análise elementar para a vermiculita sem o tratamento ácido, são muito inferiores quando comparados com os demais suportes chegando a ancorar 3,22 mmol.g⁻¹ de cloro no sólido V₄-Cl enquanto que na vermiculita original o máximo valor de cloro encontrado foi de 0,14 mmol.g⁻¹. Este resultado é bem superior ao apresentado por suportes clássicos como é o caso da sílica gel cuja imobilização do mesmo silano é de 1,0 mmol.g⁻¹. Isto ilustra o melhoramento das propriedades superficiais de matrizes derivadas de argilominerais por lixiviação.

Com os dados de análise elementar podem-se obter as razões teóricas C/Cl levando-se em conta as diferentes formas da molécula imobilizada na matriz como ilustrado na [Figura 4.12](#).

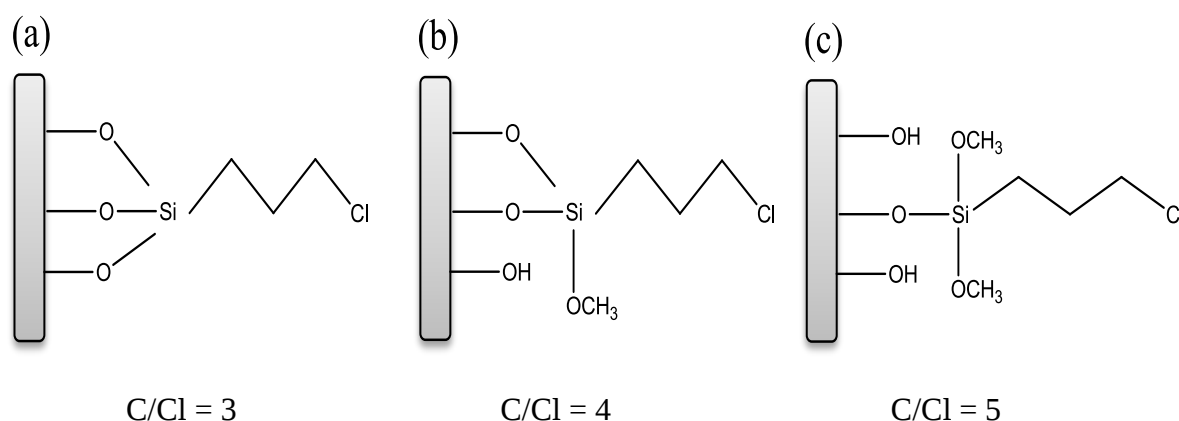


Figura 4.12 – Estruturas possíveis para o ancoramento do agente sililante nas superfícies nas formas a) tridentada; b) bidentada e c) monodentada.

Conforme se observa na [Tabela 4.5](#) há uma boa concordância entre os valores de C/Cl teórico e experimental indicando que a molécula imobilizada está covalentemente ligada de forma tridentada.

4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros da vermiculita pura e lixiviadas modificadas com o agente sililante clorado estão mostrados na [Figura 4.13](#). Em uma primeira avaliação pôde-se perceber que todos os espectros apresentam certa similaridade. A região entre 1500 cm^{-1} a 400 cm^{-1} também conhecida como esqueleto do material como dito anteriormente, praticamente se mantém inalterada quando comparadas aos suportes precursores.

A modificação nos suportes com a molécula orgânica pode ser evidenciada através do aparecimento de novas bandas relativas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo C-H em 2958 e 2854 cm^{-1} , respectivamente.

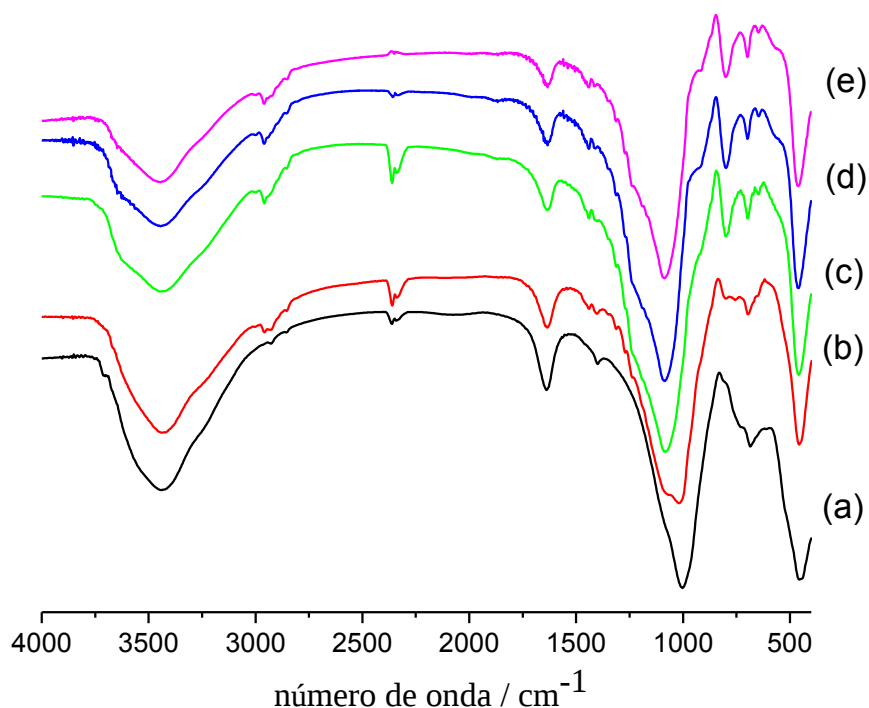


Figura 4.13. Espectros na região do infravermelho para a série dos sólidos híbridos (a) $V_0\text{-Cl}$, (b) $V_1\text{-Cl}$, (c) $V_2\text{-Cl}$, (d) $V_3\text{-Cl}$ e (e) $V_4\text{-Cl}$.

Sabendo que o processo de lixiviação ocasiona a formação dos grupos silanóis, os quais são responsáveis pela reatividade do material, observa-se que o pico característico desses grupos que nos suportes lixiviados aparece em torno de 964 cm^{-1} , nos espectros funcionalizados esse pico não é mais identificado sugerindo que na reação ocorre a interação dos grupos silanóis com os alcoxisilanos na superfície dos suportes lixiviados.

Observa-se no espectro $V_0\text{-Cl}$ (Figura 4.13a) que a reação da vermiculita sódica com o agente sililante cloropropiltrimetoxissilano praticamente não ocorre, observada pela presença das bandas de baixa intensidade, relativas ao estiramento do grupo C-H.

4.2.3. Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas foram obtidas com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos suportes após a incorporação da molécula orgânica. A Figura 4.14 mostra as curvas termogravimétricas e primeira derivada para a vermiculita pura, dos sólidos lixiviados e dos suportes silanizados com o agente sililante cloropropiltrimetoxissilano.

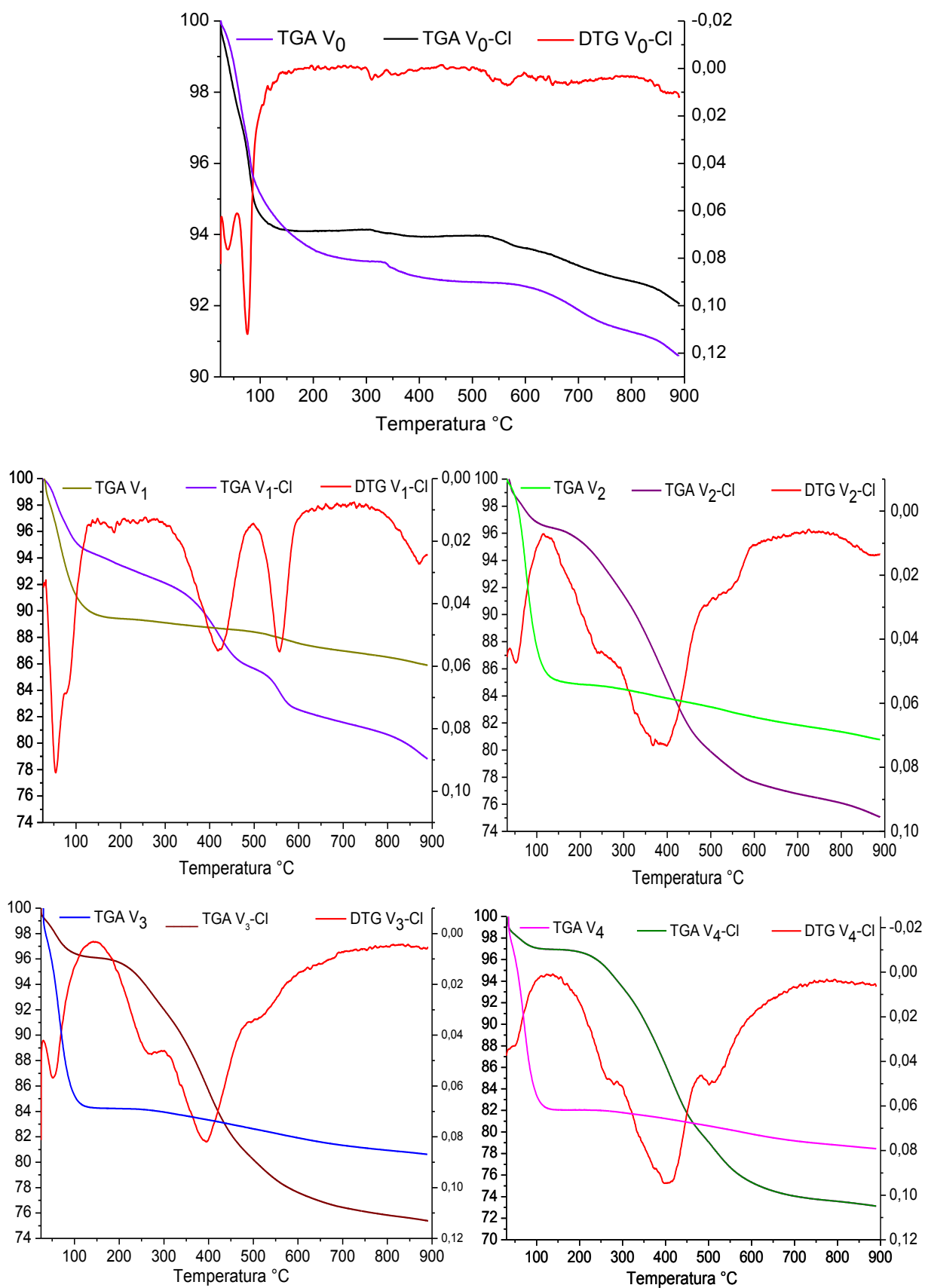


Figura 4.14 Curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas para a vermiculita pura e silanizada e para a série dos suportes lixiviados e silanizados

Observa-se na [Figura 4.14a](#) um perfil muito semelhante entre as duas curvas termogravimétricas (V_0 e $V_0\text{-Cl}$), evidenciando que a reação de silanização na vermiculita pura não ocorre de forma efetiva corroborando com os dados anteriores como a análise elementar e a espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Sobre a curva termogravimétrica da superfície $V_0\text{-Cl}$ a primeira perda de massa ocorre na região de temperatura entre 25 a 150°C atribuída a saída de água fisicamente adsorvida. Na região que compreende a faixa de 150 a 527°C observa-se um comportamento quase constante em relação à perda de massa do material, pois o pequeno valor de perda de massa 0,17% é justificado pela pequena quantidade de agente sililante imobilizado. Por fim, a última perda ocorre na temperatura acima de 527 °C sendo atribuída a condensação dos grupos silanóis remanescentes.

As demais curvas ([Figura 4.14 b, c, d, e](#)) mostram que os sólidos silanizados ($V_1\text{-Cl}$, $V_2\text{-Cl}$, $V_3\text{-Cl}$ e $V_4\text{-Cl}$) apresentam maiores perdas de massa do que os seus sólidos precursores (V_1 , V_2 , V_3 e V_4) sugerindo a reação de imobilização. Em todas as curvas dos sólidos silanizados a primeira perda de massa foi atribuída à saída de água fisicamente adsorvida na superfície. No entanto observa-se que estes percentuais são inferiores aos observados nos sólidos precursores, evidenciando o caráter hidrofóbico das superfícies organicamente modificadas [1]. Uma segunda perda de massa foi atribuída à decomposição da molécula orgânica e finalmente na região acima de 500°C uma pequena perda de massa foi atribuída a condensação dos grupos silanóis remanescentes. A [Tabela 4.6](#) apresenta um resumo dos dados das curvas termogravimétricas para os sólidos clorados.

Tabela 4.6 - Percentual das perdas de massa através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura da vermiculita e das vermiculitas modificadas organicamente.

Superfícies	$\Delta m / \%$	$\Delta T / ^\circ C$
V₀ - Cl	5,87	25 – 150
	1,91	527 – 890
V₁ - Cl	5,67	25 – 140
	11,72	140 – 596
	3,77	596 – 889
V₂ - Cl	3,56	25 – 131,0
	18,73	131 – 590
	2,05	590 – 889
V₃ - Cl	3,90	25 – 148
	17,95	148 – 571
	2,77	571 – 889
V₄ - Cl	3,06	25 – 141
	19,76	141 – 539
	4,05	539 – 889

4.2.4 Área superficial

Na [Tabela 4.7](#) são apresentados os valores de área superficial para os sólidos organicamente modificados e seus precursores.

Tabela 4.7. Dados de área superficial ($m^2 g^{-1}$) para os sólidos precursores e modificados organicamente.

	V ₀	V ₀ -Cl	V ₁	V ₁ -Cl	V ₂	V ₂ -Cl	V ₃	V ₃ -Cl	V ₄	V ₄ -Cl
S _{BET}	16	4,0	141	12	558	19	590	121	628	96

Os resultados indicam que ocorreu uma diminuição na área superficial específica para todas as superfícies em relação aos seus precursores cuja diminuição evidencia que houve um recobrimento de parte dos poros da superfície pelos grupos organossilanos, impedindo o acesso das moléculas de nitrogênio gasoso.

Pôde-se observar claramente o efeito da reação de silanização na área superficial como ilustrado na [Figura 4.15](#). Os baixos valores de área obtidos para as amostras funcionalizadas indicam que a reação ocorreu de forma efetiva para todos os sólidos lixiviados.

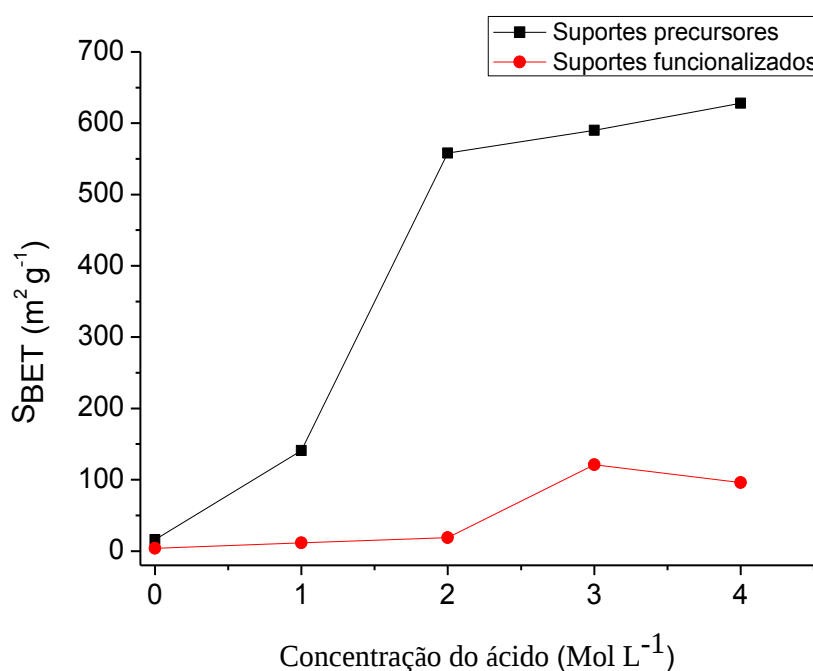


Figura 4.15 Efeito da reação de silanização sobre a área superficial da vermiculita pura e para a série dos sólidos lixiviados.

4.2.5 Difractometria de Raios-x

Os difratogramas dos sólidos silanizados foram avaliados a fim de inferir onde ocorreu a entrada do agente sililante nas matrizes inorgânicas. A [Figura 4.16](#) mostra os difratogramas dos sólidos lixiviados e seus respectivos híbridos.

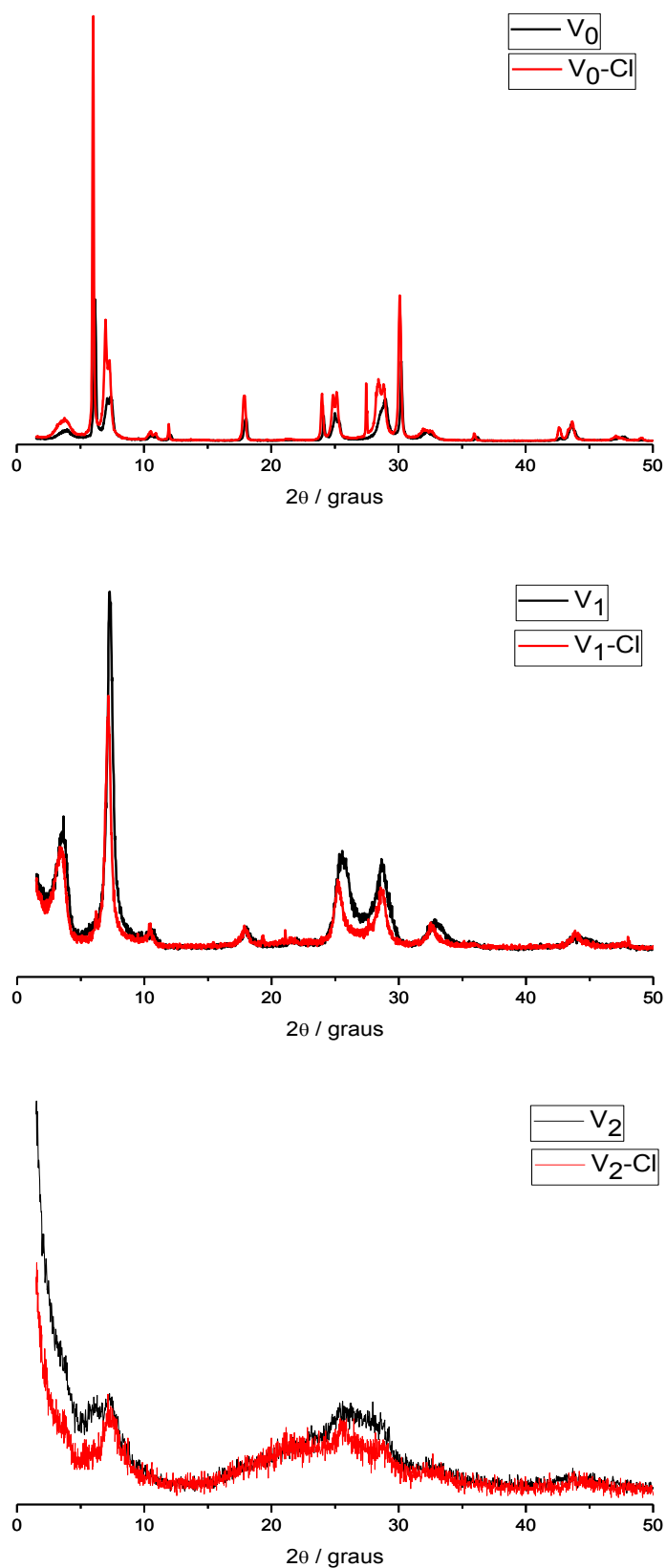


Figura 4.16 Difratoigramas de raios x dos sólidos lixiviados e silanizados na vermiculita pura e para os sólidos V_1 e V_2 .

Observa-se na [Figura 4.16](#) que as amostras resultantes da silanização apresentaram pequenas mudanças na intensidade dos picos sugerindo uma possível alteração na cristalinidade dos sólidos obtidos. Os difratogramas dos sólidos silanizados mostram uma pequena diferença na distância do primeiro pico em relação aos sólidos precursores. Os valores de 2θ e consequentemente as distâncias basais de cada sólido são mostrados na [Tabela 4.8](#).

Tabela 4.8 - Valores de 2θ e d calculados para relativos ao plano (002) para os sólidos precursores e lixiviados

Superfície	2θ (graus)	d (Å)
V_0	6,15	14,4
V_0 -Cl	6,02	14,7
V_1	7,28	12,1
V_1 -Cl	7,18	12,3
V_2	7,44	11,8
V_2 -Cl	7,20	12,3

De acordo com os dados da [Tabela 4.8](#), verifica-se que os valores da distância entre as lamelas (d) para os sólidos silanizados permaneceram praticamente constantes, quando comparados ao seu precursor. A não expansão das lamelas é esperada, devido ao elevado número de substituições de Si por Al na estrutura inorgânica, que conferem uma alta carga lamelar, dificultando à expansão das lamelas na argila [2]. Entretanto, a lixiviação de parte dos metais da estrutura é acompanhada pelo aumento da relação Si/Al diminuindo a carga lamelar facilitando, então, a expansão do espaçamento interlamelar do sólido V_2 pela entrada das moléculas.

Alguns estudos com diferentes espécies orgânicas em argilominerais têm mostrado que o espaçamento basal original pode diminuir, aumentar ou não mudar, dependendo do grau de hidratação do argilomineral e do tamanho das moléculas intercalantes [3]. No presente caso, a imobilização na superfície é a mais provável devido a pequena alteração nos valores de 2θ observados.

É importante mencionar que os difratogramas das amostras V_3 -Cl e V_4 -Cl não foram ilustrados devido às superfícies precursoras (V_3 e V_4) apresentarem comportamento praticamente amorfo como mostrado na [seção 4.1.4](#).

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura.

As micrografias dos sólidos silanizados são ilustradas na [Figura 4.17](#). Observa-se que a morfologia na forma de placas sobrepostas e de tamanhos variados não foram alteradas após as reações de silanização.

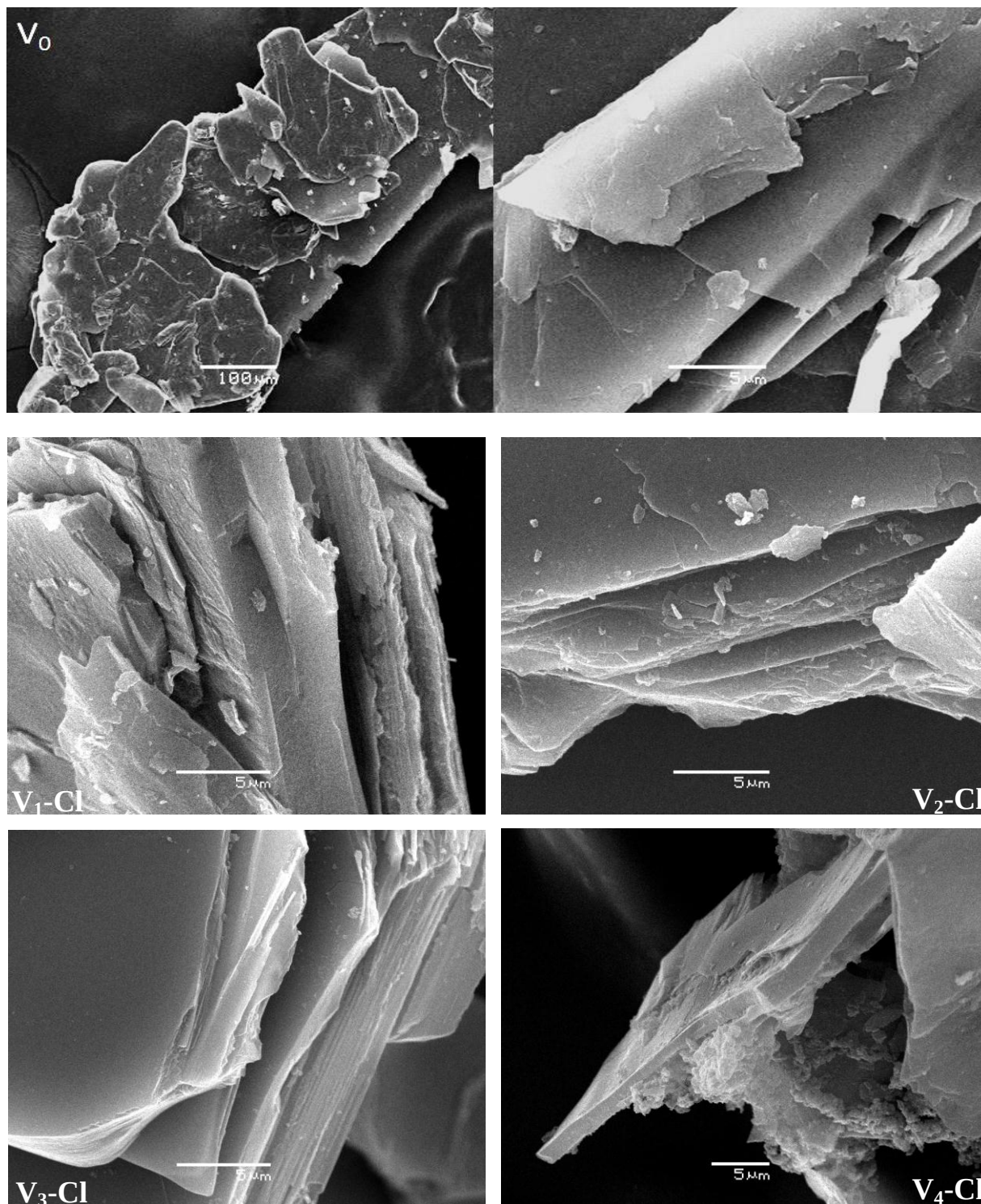


Figura 4.17 Fotomicrografias dos suportes V₀-Cl, V₁-Cl, V₂-Cl, V₃-Cl e V₄-Cl

4.2.7 Referências

- [1] M.U. DE LA ORDEN, J. ARRANZ, V. LORENZO, E. PÉREZ, J. MARTÍNEZ URREAGA. **Study of the effects of the reaction conditions on the modification of clays with polyelectrolytes and silanes.** Journal of Colloid and Interface Science. 185–191. 2010.
- [2] DEL REY-PEREZ-CABALLERO, PONCELET. G. **Preparation and characterization of microporous 18 Å Al-pillared structures from natural phlogopite micas.** Microporous and Mesoporous Materials 41, 169-181, 2000.
- [3] IKHSAN, J., et al, **Surface complexation modeling of the sorption of 2-,3-, and 4-aminopyridine by montmorillonite,** J. Colloid Interface Sci., 284, 283, 2005

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES DAS REAÇÕES COM O GRUPO METIL-IMIDAZOL.

4.3.1 Análise elementar

O acompanhamento quantitativo das reações subseqüentes foi realizado a partir dos percentuais de carbono, nitrogênio e cloro presentes nas superfícies organofuncionalizadas, cujos resultados são mostrados na [Tabela 4.9](#).

Tabela 4.9. Resultados das análises elementares de Carbono, Nitrogênio e Cloro das matrizes modificadas com o grupo metil-imidazol.

Amostras	Carbono		Nitrogênio		Cloro	
	%	mmol g ⁻¹	%	mmol g ⁻¹	%	mmol g ⁻¹
$V_0MID^+Cl^-$	0,54	0,45	0,14	0,1	0,2	0,06
$V_1MID^+Cl^-$	4,79	3,99	1,25	0,89	1,02	0,29
$V_2MID^+Cl^-$	8,84	7,37	1,77	1,26	4,85	1,37
$V_3MID^+Cl^-$	8,75	7,29	1,21	0,86	5,67	1,59
$V_4MID^+Cl^-$	10,11	8,42	0,74	0,53	7,61	2,15

Observando os dados da [Tabela 4.9](#) pode-se afirmar que os grupos imidazólio foram imobilizados nas superfícies das vermiculitas lixiviadas, com exceção da matriz pura em que a quantidade de nitrogênio está dentro do erro experimental da análise.

De forma geral observa-se maiores quantidades de cloro nas matrizes lixiviadas após a entrada do grupo imidazol cujos valores foram 0,29; 1,37; 1,59 e 2,15 mmol g⁻¹ para $V_xMID^+Cl^-$.

Baseando-se no teor de nitrogênio em mol, verifica-se que 0,45; 0,63; 0,43 e 0,25 mmol g⁻¹ de grupos orgânicos imidazol foram imobilizados na reação subsequente com as matrizes cloradas.

A matriz precursora (silanizada) contém em sua superfície átomos de cloro provenientes do agente sililante. A reação com o grupo imidazólio pode ocorrer em três situações distintas, ressaltando que a relação imidazólio/cloreto seja de 1:1

- i) Para cada cloro disponível na superfície, um grupo imidazólio seria imobilizado. Nesse contexto, o teor de cloro em mmol g⁻¹ nas matrizes modificadas seria a mesma de grupos metil-imidazol supondo que o cloro permanece na superfície na forma de cloreto (Figura 4.18a).
- ii) Pode haver a presença de cloro remanescente que não sofreu interação com o metil-imidazol devido a possível impedimento estérico na reação (Figura 4.18b). Neste caso, o teor de grupos cloro em mmol g⁻¹ deve ser superior à quantidade de grupos imidazol em mmol g⁻¹.
- iii) A lixiviação do cloro, indicando que a cadeia orgânica do agente sililante sofreu decomposição no processo de reação com o grupo metil-imidazol. Neste caso o teor de cloro em mmol g⁻¹ nas matrizes modificadas seria inferior a de grupos metil-imidazol acompanhada de uma diminuição no teor de carbono (figura 4.18c).

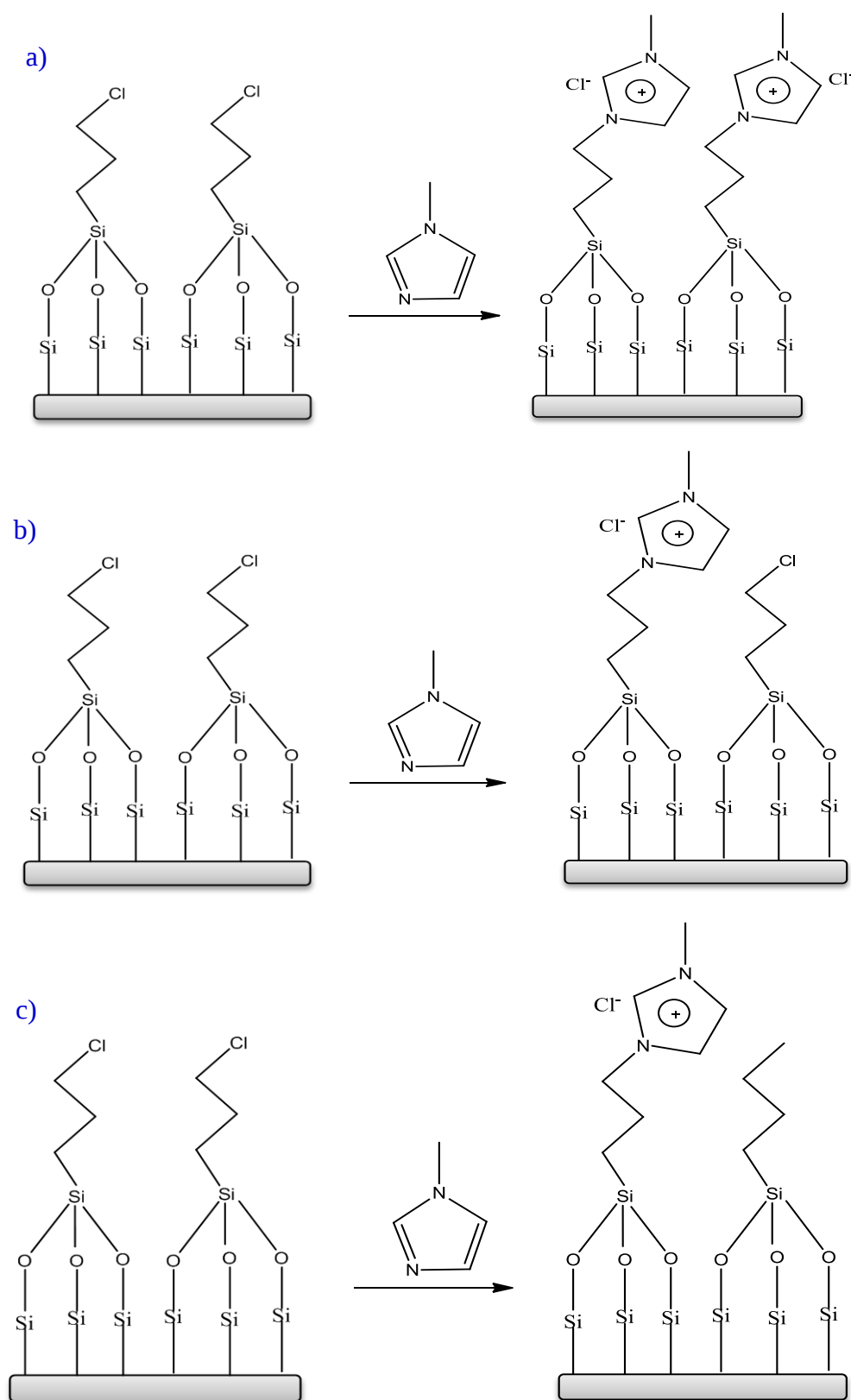


Figura 4.18. Ilustração das possíveis interações dos grupos imidazolio com os átomos de cloro presentes nas matrizes precursoras (a, b, c).

Pelo conjunto de dados da análise elementar e levando em conta a eliminação do HCl, a segunda situação é a mais provável.

4.3.2 Espectroscopia de absorção da região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho das vermiculitas silanizadas modificadas com o grupo metil-imidazol estão mostrados na [Figura 4.19](#). A banda larga na região de 3200 a 3600 cm^{-1} é atribuída ao estiramento $\nu\text{O-H}$ proveniente das moléculas de água que são adsorvidas por ligações de hidrogênio. Observam-se bandas relativas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico do grupo $\nu\text{C-H}$ em 2958 e 2854 cm^{-1} , respectivamente. Em torno de 1634 cm^{-1} verifica-se uma banda característica da deformação angular da ligação OH da água. A modificação dos suportes com o grupo metil-imidazol foi evidenciada pelo aparecimento de novas bandas em 1572 e 1100 cm^{-1} atribuídas ao anel imidazólio [\[1-5\]](#).

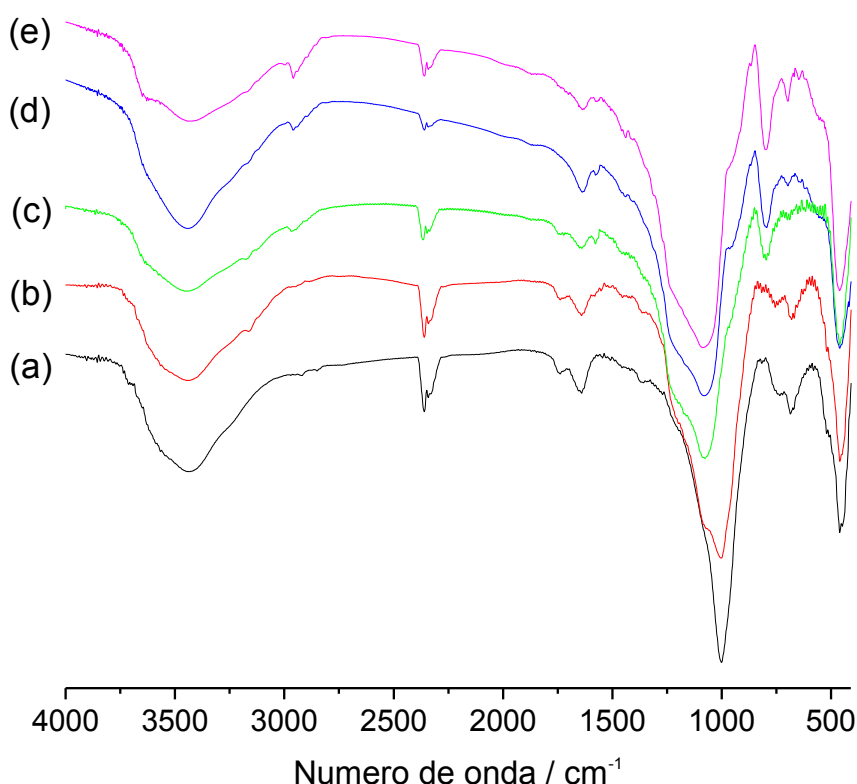


Figura 4.19. Espectros na região do infravermelho para a série dos híbridos (a) $\text{V}_0\text{-MID}^+\text{Cl}^-$, (b) $\text{V}_1\text{-MID}^+\text{Cl}^-$, (c) $\text{V}_2\text{-MID}^+\text{Cl}^-$, (d) $\text{V}_3\text{-MID}^+\text{Cl}^-$ e (e) $\text{V}_4\text{-MID}^+\text{Cl}^-$.

4.3.3 Análise termogravimétrica

A Figura 4.20 mostra as curvas termogravimétricas e suas derivadas para as vermiculitas modificadas com o grupo metil-imidazol. Em todos os sólidos, foram observadas três perdas de massa sendo a primeira perda atribuída à eliminação de águas adsorvidas e águas de coordenação. A segunda perda sendo atribuída a saída parcial das moléculas orgânicas e a última perda de massa foi relacionada à decomposição dos grupos orgânicos e a desidroxilação dos grupos silanóis da rede inorgânica.

Na Tabela 4.10 estão compreendidos todos os dados obtidos da análise térmica para os sólidos modificados com o grupo metil-imidazol.

Tabela 4.10. Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) da vermiculita modificada com o grupo metil-imidazol.

Superfícies	Δm / %	ΔT / °C
V₀-MID⁺Cl⁻	8,91	25 – 140
	1,75	140 – 596
	2,22	596 – 890
V₁-MID⁺Cl⁻	5,96	25 – 150
	8,11	150 – 601
	2,55	601 – 890
V₂-MID⁺Cl⁻	5,00	25 – 150
	14,38	150 – 600
	2,82	600 - 890
V₃-MID⁺Cl⁻	10,02	25 – 150
	12,45	150 – 570
	3,01	570 – 890
V₄-MID⁺Cl⁻	3,15	25 – 150
	14,85	150 – 580
	2,19	580 – 890

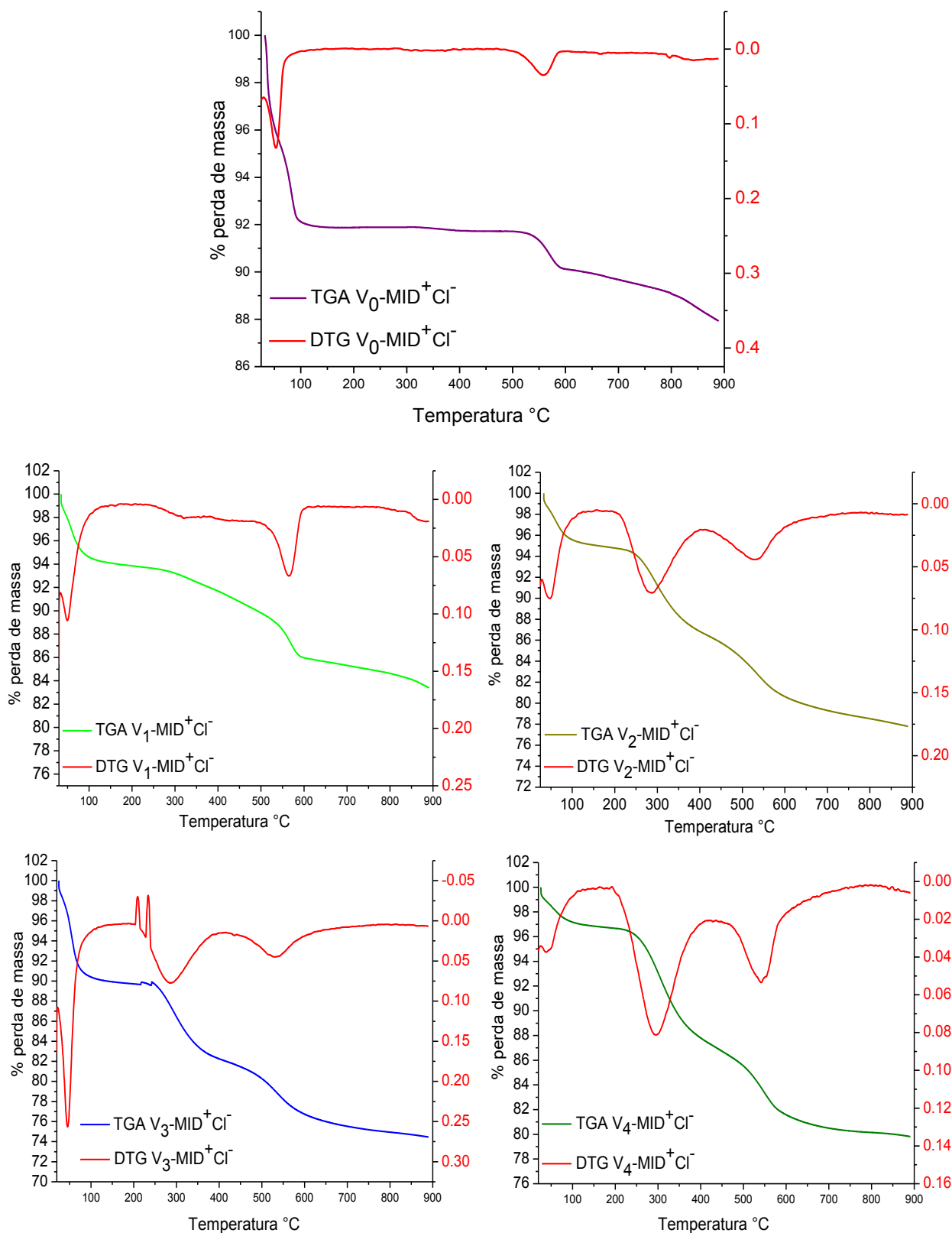


Figura 4.20. Curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas para a vermiculita pura e para a série dos suportes lixiviados modificados com metil-imidazol.

4.3.4 Difratometria de Raios-X.

Observa-se na [Figura 4.21](#) que os difratogramas dos sólidos obtidos após as reações com o grupo metil-imidazol apresentam similaridade em relação aos seus sólidos precursores. No entanto, pequenas mudanças na intensidade dos picos sugerem uma possível alteração na cristalinidade dos materiais. Os difratogramas dos sólidos modificados com o grupo imidazólio mostram uma pequena diferença na distância do primeiro pico em relação aos sólidos precursores. Os valores de 2θ e conseqüentemente as distâncias basais de cada sólido são mostrados na [Tabela 4.11](#).

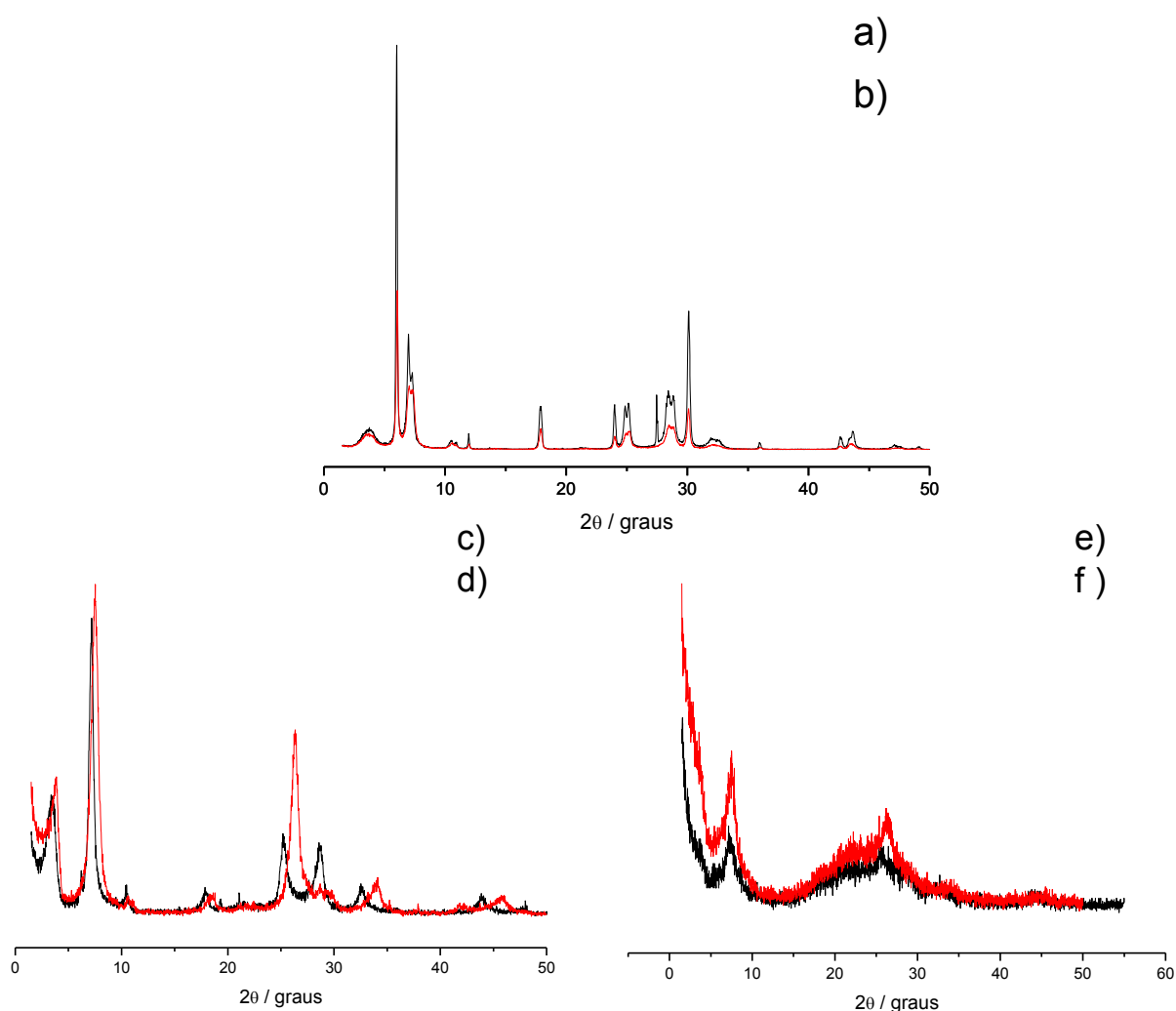


Figura 4.21 - Difratometria de Raios-X dos sólidos silanizados e modificados com o grupo metil-imidazol. a) $V_0\text{-Cl}$, b) $V_0\text{-MID}^+\text{CL}^-$, c) $V_1\text{-Cl}$, d) $V_1\text{-MID}^+\text{CL}^-$, e) $V_2\text{-Cl}$ e f) $V_2\text{-MID}^+\text{CL}^-$.

Tabela 4.11 - Valores de 2θ e d calculados para relativos ao plano (002) para os sólidos silanizados e modificados com o grupo metil-imidazol.

Superfície	2θ (graus)	d (Å)
V_0 -Cl	6,02	14,7
V_0 -MID ⁺ Cl ⁻	6,06	14,6
V_1 -Cl	7,18	12,3
V_1 -MID ⁺ Cl ⁻	7,52	11,7
V_2 -Cl	7,20	12,3
V_2 -MID ⁺ Cl ⁻	7,52	11,7

De acordo com os dados da [Tabela 4.11](#), verifica-se que ocorreu um pequeno decréscimo na distância (d) para os sólidos modificados com o grupo metil-imidazol sugerindo uma leve contração das lamelas possivelmente devido à perda de água interlamelar.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura.

As micrografias dos sólidos modificados com o grupo metil-imidazol são ilustradas nas [Figuras 4.22](#). Observa-se que não houve alterações na morfologia dos materiais quando comparadas com seus sólidos precursores, apresentando-se na forma de placas sobrepostas e de tamanhos variados.

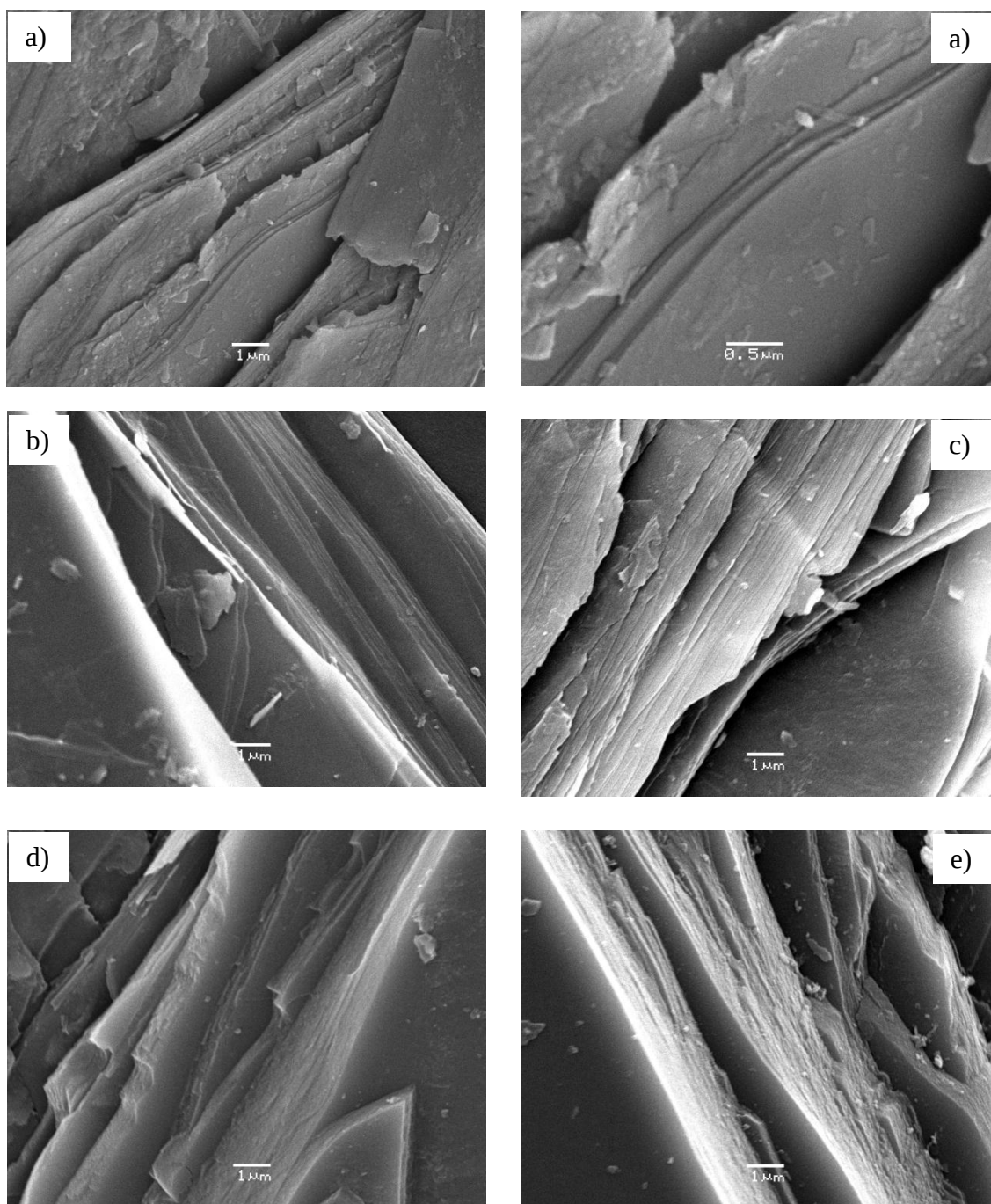


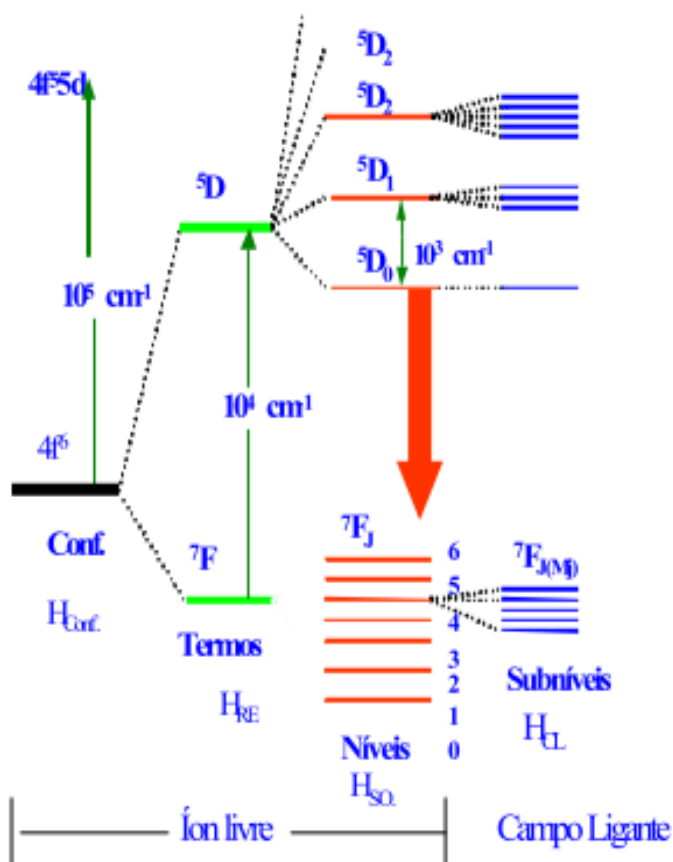
Figura 4.22 Fotomicrografias dos suportes a) $V_0\text{-MID}^+\text{Cl}^-$, b) $V_1\text{-MID}^+\text{Cl}^-$, c) $V_2\text{-MID}^+\text{Cl}^-$, d) $V_3\text{-MID}^+\text{Cl}^-$ e e) $V_4\text{-MID}^+\text{Cl}^-$

4.3.6 Referências.

- [1] LILI ZHU, YINGHUI LIU, AND JI CHEN, **Synthesis of N-Methylimidazolium Functionalized Strongly Basic Anion Exchange Resins for Adsorption of Cr(VI)** Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48, 3261–3267.
- [2] LILI ZHU, CHAO ZHANG, YINGHUI LIU, DONGYANG WANG AND JI CHEN, **Direct synthesis of ordered N-methylimidazolium functionalized mesoporous silica as highly efficient anion exchanger of Cr(VI)**, Journal of Materials Chemistry 2010, 20, 1553–1559 | 1553
- [3] VIOLETA NEAGU, ECATERINA AVRAM, GABRIELA LISA, **N-methylimidazolium functionalized strongly basic anion exchanger: Synthesis, chemical and thermal stability**, Reactive & Functional Polymers 70 (2010) 88–97
- [4] ZHU LILI, CHEN JI, **Adsorption of Ce(IV) in nitric acid medium by imidazolium anion exchange resin**, JOURNAL OF RARE EARTHS, Vol. 29, No. 10, Oct. 2011, P. 969
- [5] YUE CHANGA, HONGWEI LIUA, FEI ZHAA, HUKUI CHENA, XIAONING RENA, ZIQIANG LEI. **Adsorption of Pb(II) by N-methylimidazole modified palygorskite**, Chemical Engineering Journal 167 (2011) 183–189

CAPÍTULO 5

ESTUDOS LUMINESCENTES DOS COMPLEXOS TETRAQUIS(β -DICETONATOS) DE Eu^{3+} IMOBILIZADOS SOBRE A VERMICULITA



5.1 ESTUDO FOTOLUMINESCENTE DOS COMPLEXOS DE Eu^{3+}

5.2 TEMPO DE VIDA DE LUMINESCÊNCIA.

5.3 MEDIDAS DAS COORDENADAS DE CORES (X,Y) DOS MATERIAIS HÍBRIDOS

5.4 REFERÊNCIAS.

5. ESTUDOS LUMINESCENTES DOS COMPLEXOS TETRAQUIS(β -DICETONATOS) DE Eu^{3+} IMOBILIZADOS SOBRE A VERMICULITA

5.1 ESTUDO FOTOLUMINESCENTE DOS COMPLEXOS DE Eu^{3+}

O estudo fotoluminescente dos materiais híbridos $\text{V}_x[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_4]$, onde V = vermiculita; x = concentração (mol L^{-1}) do ácido utilizado no processo de lixiviação (n= 1, 2, 3 e 4) e β -dicetonato = TTA e DBM, foram realizados a partir dos espectros de excitação e emissão registrados a temperatura ambiente (~ 298 K) e nitrogênio líquido (77 K). Os espectros de excitação foram registrados no intervalo de 250 a 590 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~ 612 nm) do íon Eu^{3+} . Enquanto que os espectros de emissão foram registrados no intervalo de 420 a 750 nm correspondente às transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ sob excitação na região espectral de absorção do ligante (~ 350 nm). De posse dos dados espectrais, as propriedades luminescentes desses novos materiais híbridos inorgânico-orgânicos foram investigadas, sendo mostradas logo abaixo.

5.1.1 Espectros de Excitação

No intuito de realizar um estudo sobre as propriedades luminescentes dos complexos tetraquis-dicetonatos imobilizados sobre a superfície da vermiculita contendo o cátion metilimidazólio, os dados espectrais dos complexos livres $\text{HNEt}_3[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ e $\text{HNEt}_3[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ foram utilizados como referências (Figuras 5.1a e 5.4a). É importante ressaltar que os espectros de excitação registrados a 298 e 77 K demonstram perfis semelhantes. No entanto, aqueles registrados a baixa temperatura apresentaram melhor resolução devido ao menor acoplamento vibrônico, facilitando as interpretações espectrais.

De um modo geral, os espectros de excitação (Figuras 5.1-5.6) são caracterizados pela presença de bandas largas na região de 300 a 450 nm atribuídas às transições intraligante do TTA e DBM. Os espectros de excitação dos materiais híbridos luminescentes contendo os complexos com o ligante TTA apresentam perfis espectrais semelhantes (Figuras 5.1b, 5.2 e 5.3). Um comportamento análogo é observado nos materiais híbridos que contem os complexos com o ligante DBM (Figuras 5.4b, 5.5 e 5.6). A presença das bandas largas evidencia que o processo de excitação indireta do íon Eu^{3+} que ocorre através de uma

transferência de energia intramolecular ligante-metal é operativo e, iniciado, pela absorção de radiação eletromagnética pelos ligantes dicetonatos (TTA e DBM) através das transições $S_0 \rightarrow S_2$ (~350 nm) e $S_0 \rightarrow S_1$ (~400 nm). Por outro lado, as bandas finas de maiores intensidades são atribuídas às transições intraconfiguracionais envolvendo os níveis de menor energia 7F_0 e 7F_1 e os níveis excitados $^{2S+1}L_J$ do íon Eu^{3+} [1]. Apesar da semelhança entre os espectros de excitação registrados a temperatura ambiente e nitrogênio líquido, pequenas diferenças são observadas. Primeiramente, as bandas na região de maior energia geralmente exibem uma inversão na intensidade quando a temperatura é diminuída, sugerindo que o estado singleto de maior energia atua como melhor sensibilizador de luminescência do íon Eu^{3+} . Segundo, as bandas finas associadas às transições $^7F_1 \rightarrow ^{2S+1}L_J$ exibem maiores intensidades nos espectros registrados à temperatura ambiente. Esse último comportamento reflete a maior população do primeiro nível excitado 7F_1 do íon Eu^{3+} nesta temperatura. Isso ocorre devido à pequena diferença de energia entre os níveis 7F_0 e 7F_1 que é da ordem de kT (onde k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura). Deste modo, em temperaturas baixas a população desse nível excitado é pequena e, conseqüentemente, as intensidades das transições a partir dele diminuem.

Adicionalmente, observa-se que os espectros registrados a baixa temperatura exibem uma banda larga de baixa intensidade na região espectral de 400 a 450 nm, a qual pode ser atribuída a uma transição de Transferência de Carga do Ligante para o Metal (TCLM). Esse comportamento é o resultado de uma menor supressão da luminescência ativada termicamente pelo estado de transferência de carga [2,3].

Algumas diferenças são observadas quando os espectros dos materiais híbridos são comparados àqueles dos seus respectivos complexos isolados (Figuras 5.1a e 5.4a). Em todos os materiais híbridos observam-se que as intensidades das bandas alargadas na região de 300 a 400 nm com máximos em torno de 350 nm são aumentadas quando comparadas àquelas das bandas centradas no íon Eu^{3+} , sendo as transições intraconfiguracionais $4f\ ^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (464 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ (525 nm) e $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ (535 nm) dificilmente observadas nestes espectros. Esse comportamento deve-se provavelmente às mudanças de caráter estruturais que ocorrem quando o ânion complexo $[\text{Eu}(\text{dicetonato})_4]^-$ é imobilizado na superfície da argila. Esse comportamento foi também observado em outros materiais híbridos inorgânico-orgânicos contendo complexos tetraquis(dicetonatos) de európio [4,5].

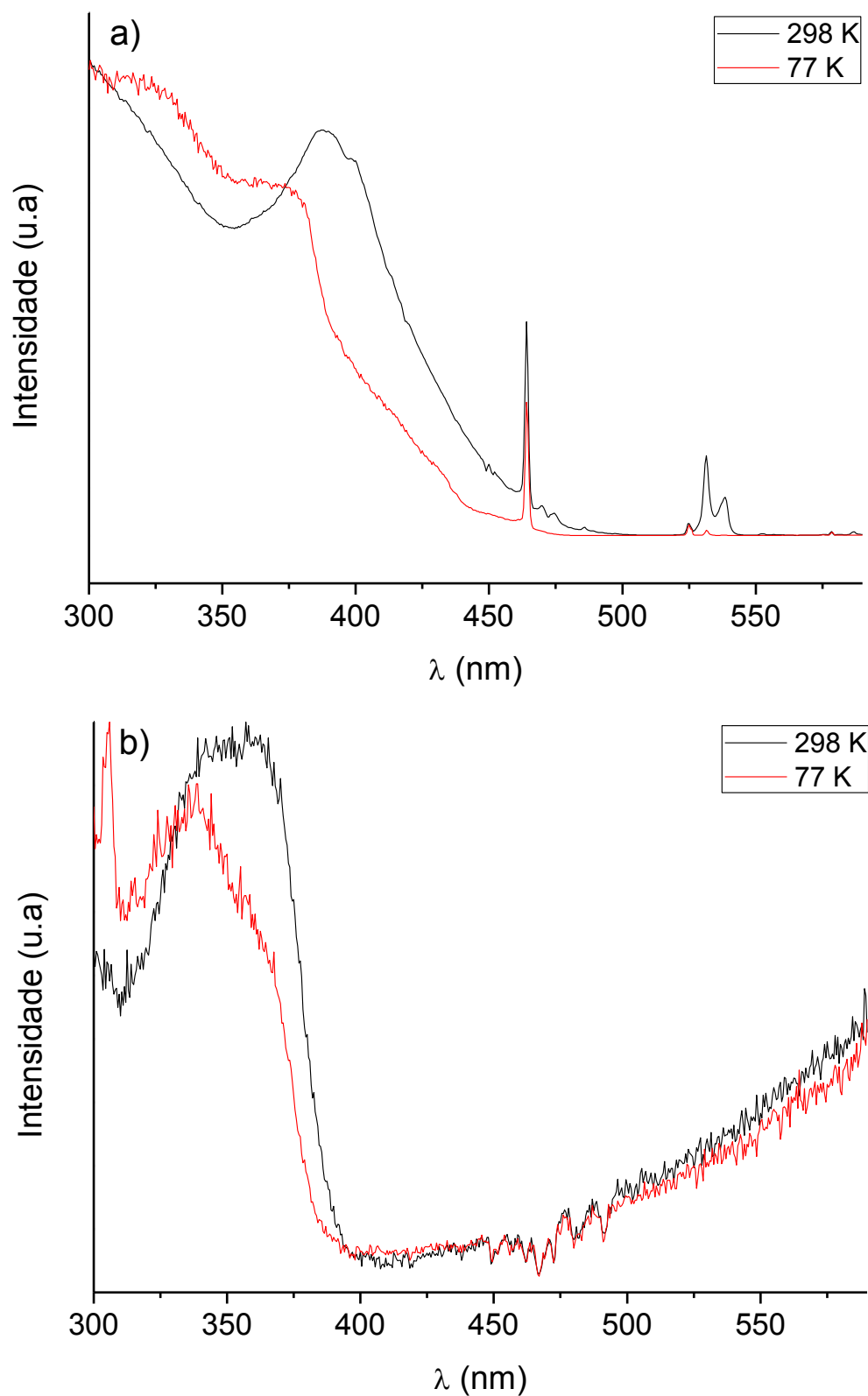


Figura 5.1 Espectros de excitação dos complexos no estado sólido registrados a 298 e 77 K no intervalo de 300 a 590 nm e com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~ 612 nm): a) $\text{HNEt}_3[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ e b) $\text{V}_0\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$

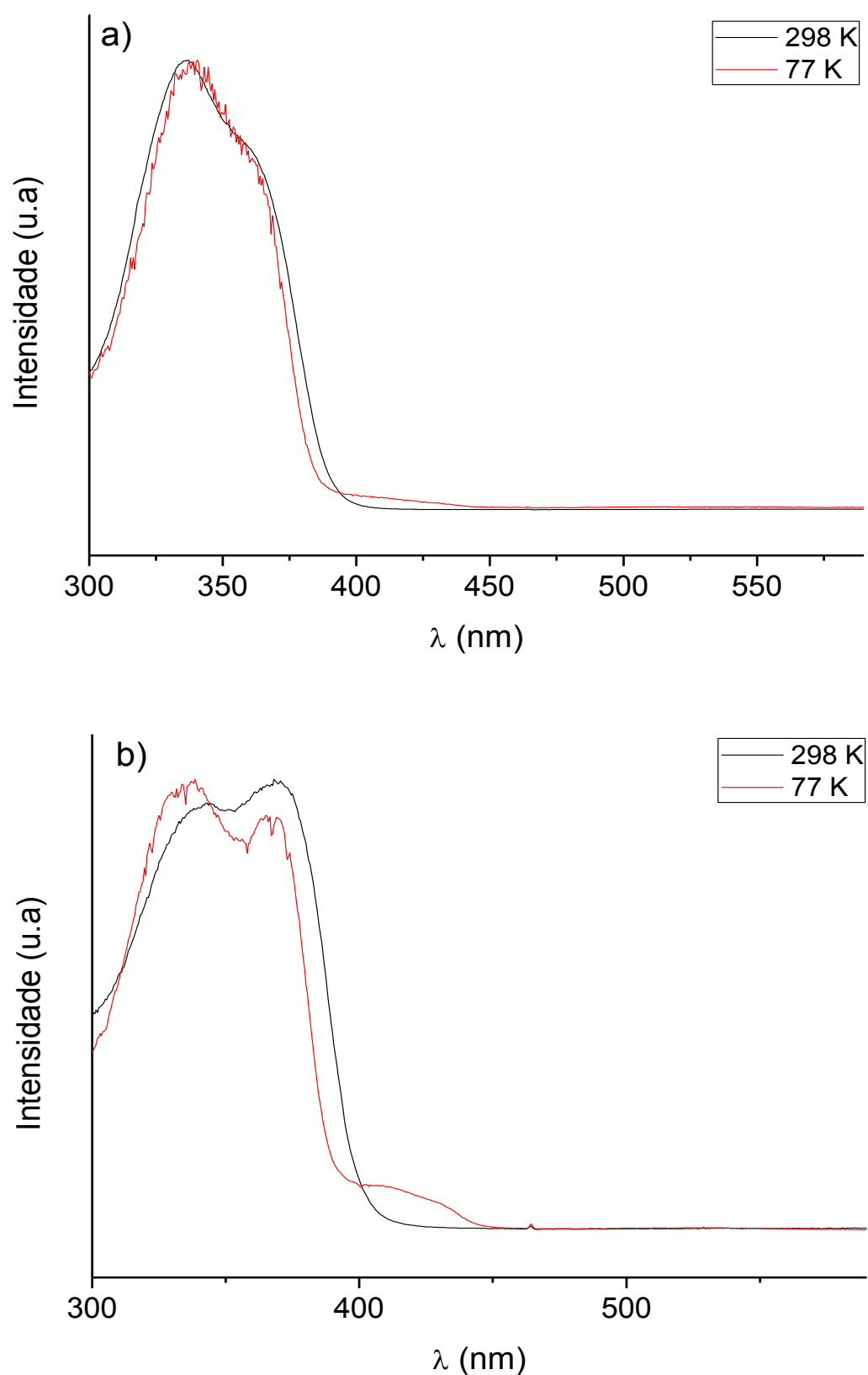


Figura 5.2 Espectros de excitação dos complexos no estado sólido registrados a 298 e 77 K no intervalo de 300 a 590 nm e com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~612 nm): a) V_1 -MID[Eu(TTA) $_4$] e b) V_2 -MID[Eu(TTA) $_4$]

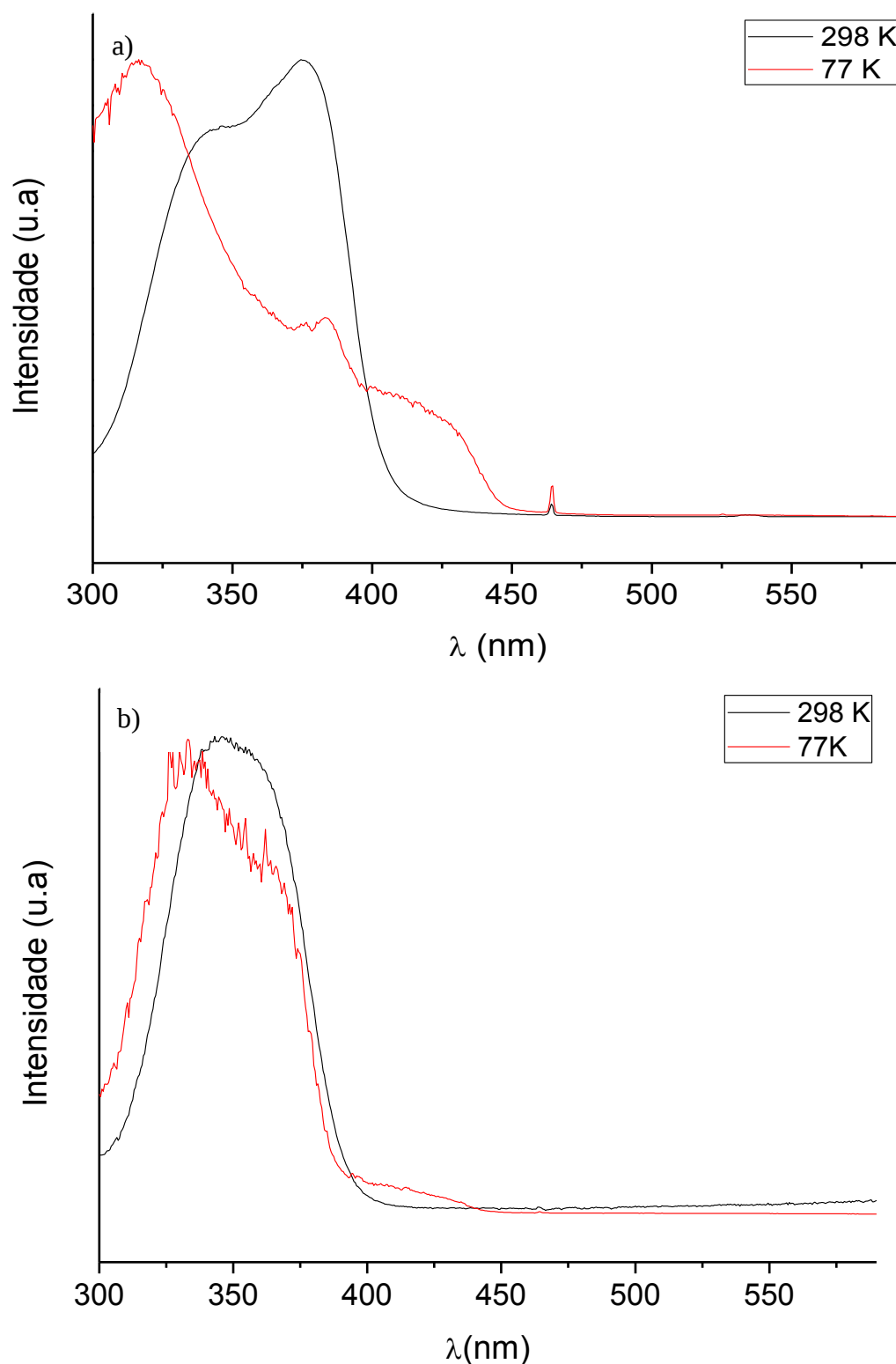


Figura 5.3 Espectros de excitação dos complexos no estado sólido registrados a 298 e 77 K no intervalo de 300 a 590 nm e com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~612 nm): a) V_3 -MID[Eu(TTA) $_4$] e b) V_4 -MID[Eu(TTA) $_4$]

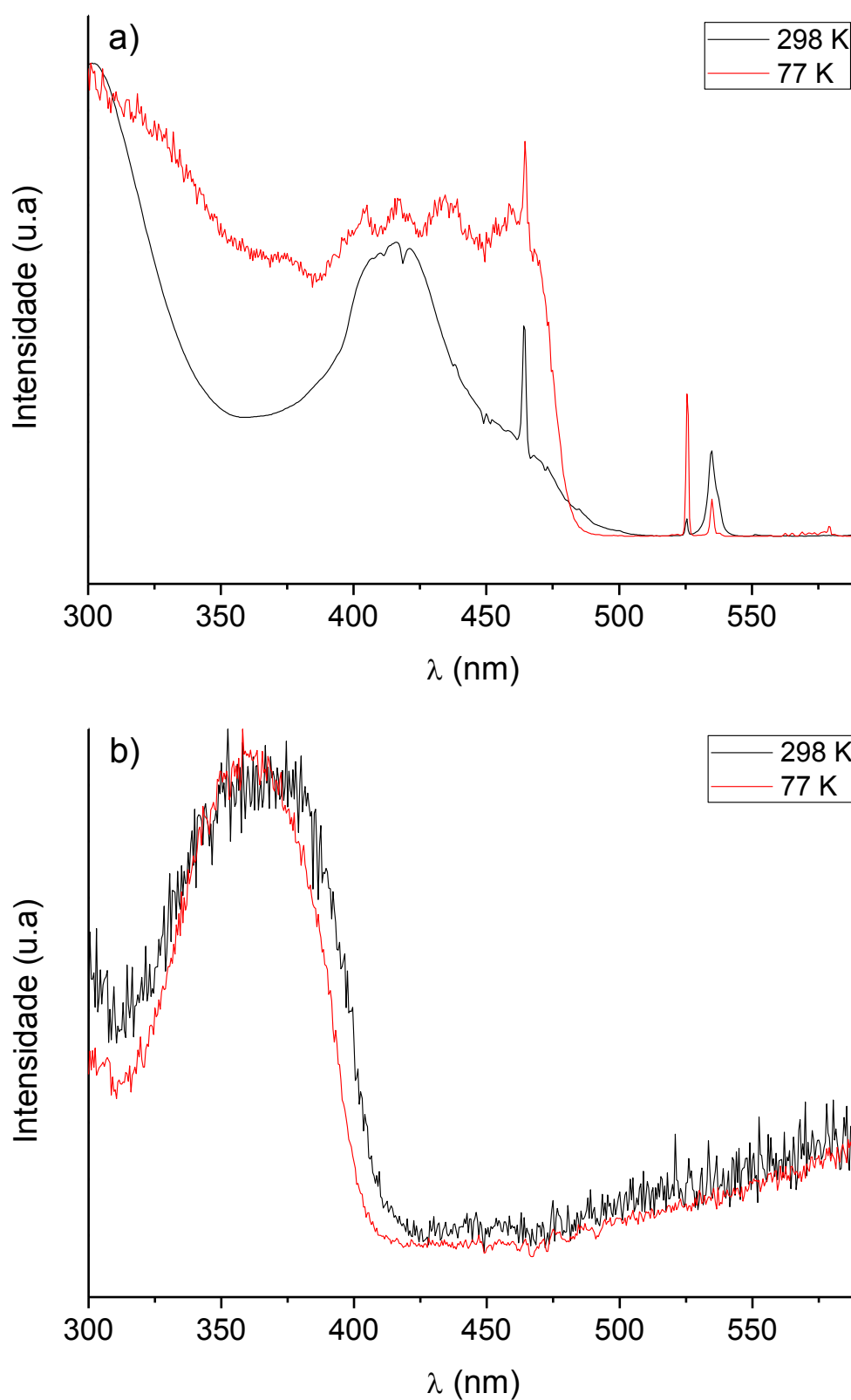


Figura 5.4. Espectros de excitação dos complexos no estado sólido registrados a 298 e 77 K no intervalo de 300 a 590 nm e com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~612 nm): a) HNEt₃[Eu(DBM)₄] e b) V₀-MID[Eu(DBM)₄]

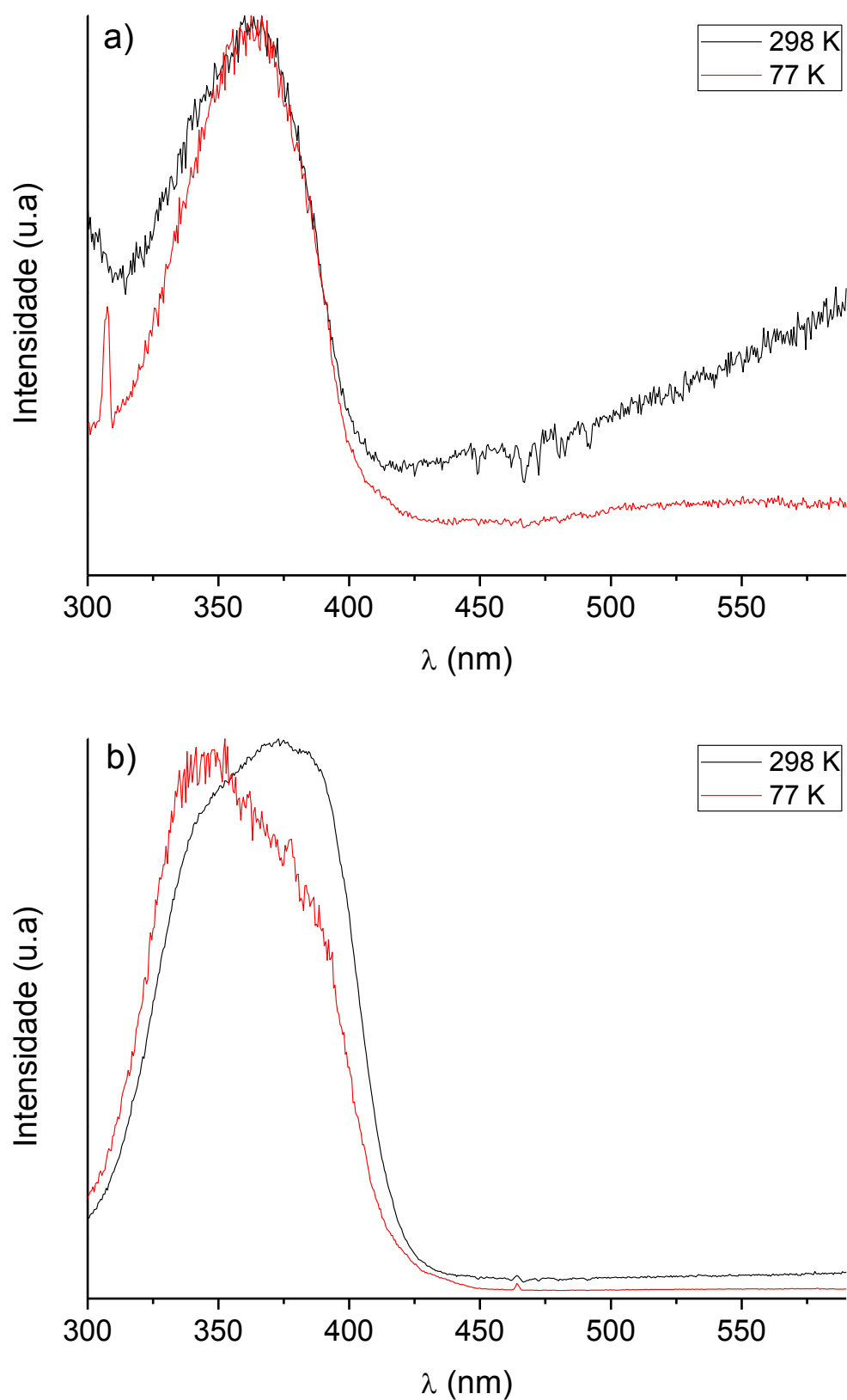


Figura 5.5 Espectros de excitação dos complexos no estado sólido registrados a 298 e 77 K no intervalo de 300 a 590 nm e com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~612 nm): a) V_1 -MID[Eu(DBM)₄] e b) V_2 -MID[Eu(DBM)₄]

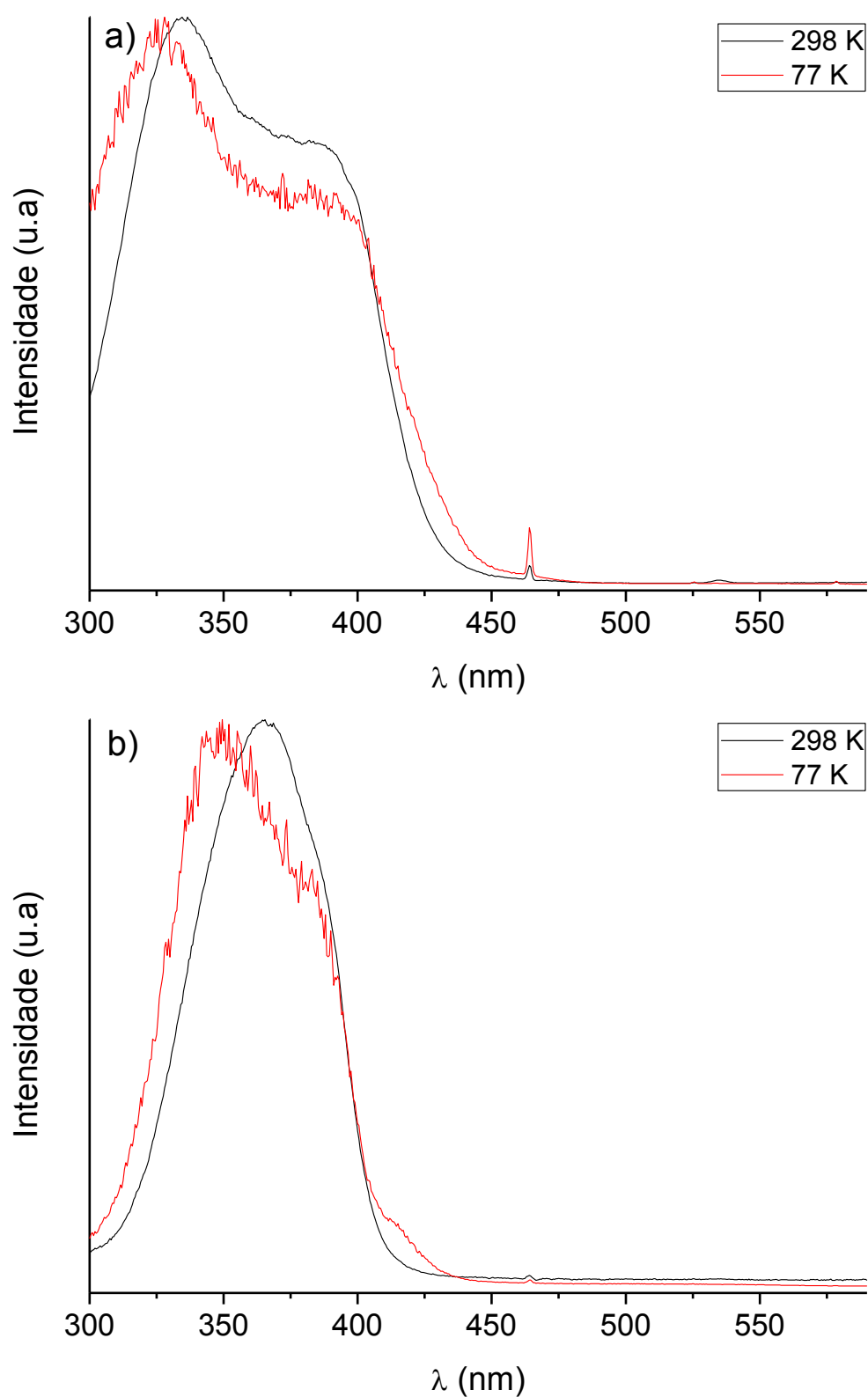


Figura 5.6 Espectros de excitação dos complexos no estado sólido registrados a 298 e 77 K no intervalo de 300 a 590 nm e com emissão monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~ 612 nm): a) $V_3\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ e b) $V_4\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$

5.1.2 Espectros de Emissão

Os espectros de emissão dos complexos e dos materiais híbridos luminescentes registrados à temperatura de nitrogênio líquido no intervalo espectral de 420 a 750 nm estão apresentados nas Figuras 5.7 – 5.12. Esses espectros possuem melhor resolução que aqueles registrados à temperatura ambiente (Anexo A), facilitando as interpretações qualitativas dos dados espectrais.

Os espectros de emissão dos complexos $\text{HNEt}_3[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ (Figura 5.7a) e $\text{HNEt}_3[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ (Figura 5.10a) são caracterizados pela presença de bandas finas atribuídas às transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4$) do íon Eu^{3+} , sendo a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a que apresenta maior intensidade, sugerindo que o sistema não se encontra em um ambiente químico com centro de inversão. A ausência de bandas largas no intervalo espectral de 420 a 570 nm, oriundas da fosforescência dos ligantes TTA (Figura 5.7a) ou do DBM (Figura 5.10a), indica que os processos de transferência de energia intramolecular dos estados tripleto desses ligantes para os níveis emissores do európio são muito eficientes.

As (Figuras 5.7b, 5.8 e 5.9) apresentam os espectros de emissão dos híbridos luminescentes com o ligante TTA. Em todos os casos, as transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4$) do íon Eu^{3+} são observadas, sendo a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ apresentando maior intensidade. É importante destacar a presença de bandas mais alargadas nos espectros das matrizes híbridas quando comparadas ao complexo $\text{HNEt}_3[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$. O principal motivo para tal comportamento é a pequena mudança estrutural do ânion complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]^-$ causada pela sua interação com a superfície heterogênea da vermiculita organofuncionalizada.

Uma análise mais detalhada sobre os perfis espectrais e as intensidades relativas das bandas associadas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, revela que a semelhança entre os espectros de emissão dos materiais híbridos e do complexo isolado aumenta à medida que a imobilização de grupos imidazólio torna-se mais eficiente. Como pode ser observado, a banda referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ possui maior intensidade relativa nas superfícies $\text{V}_0\text{MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ e $\text{V}_1\text{MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$, semelhante ao espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Esse resultado sugere que o complexo tetraquis $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]^-$ está sofrendo decomposição em solução etanólica formando o tris-dicetonado, o qual pode ser fracamente adsorvido na superfície do argilomineral. No entanto, à medida que o grau de imobilização

dos grupos imidazólio aumenta, a adsorção do ânion $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]^-$ complexo aumenta significativamente, passando a dominar o perfil espectral dos materiais híbridos.

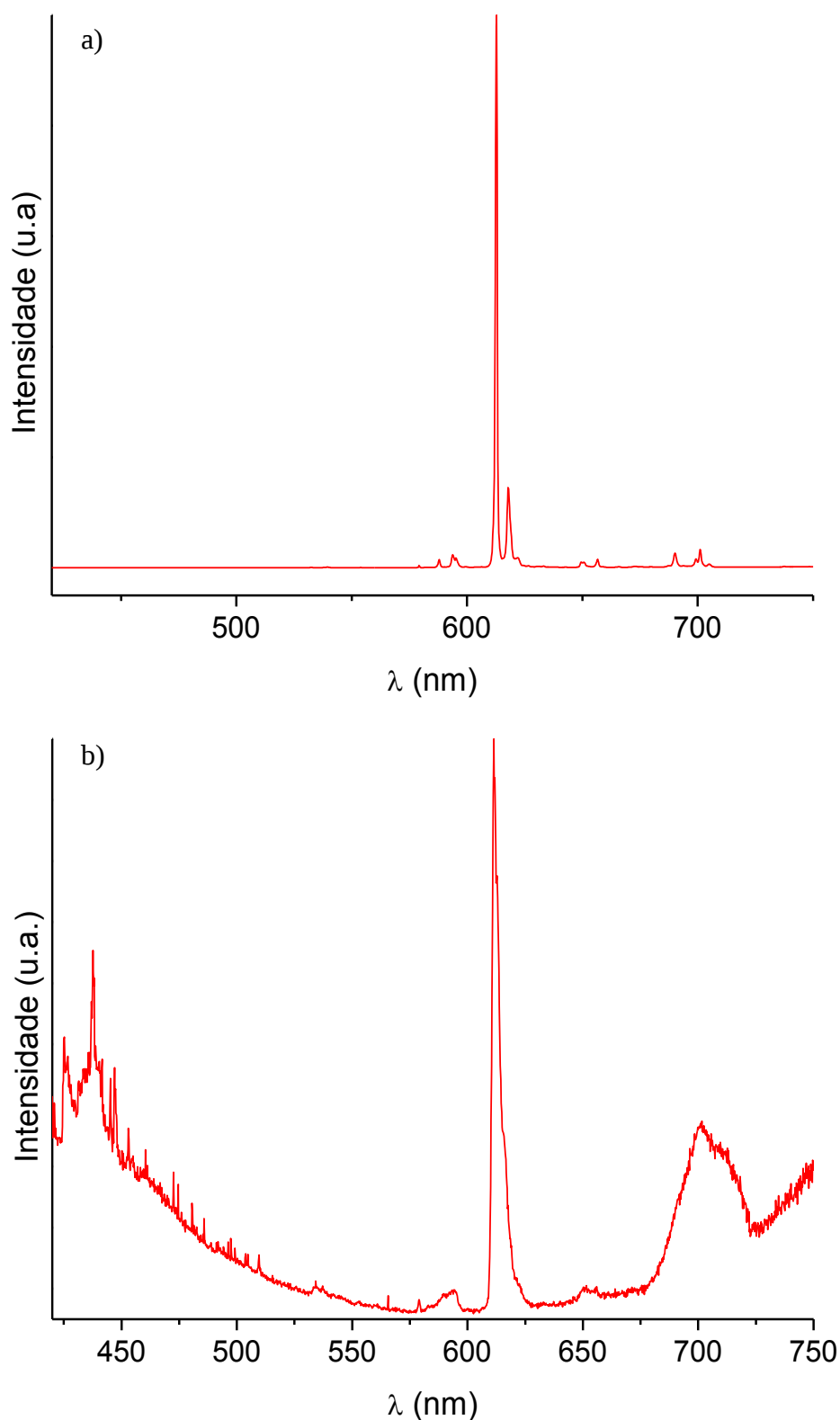


Figura 5.7 Espectros de emissão a) $\text{HNet}_3[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ e b) $\text{V}_0\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K.

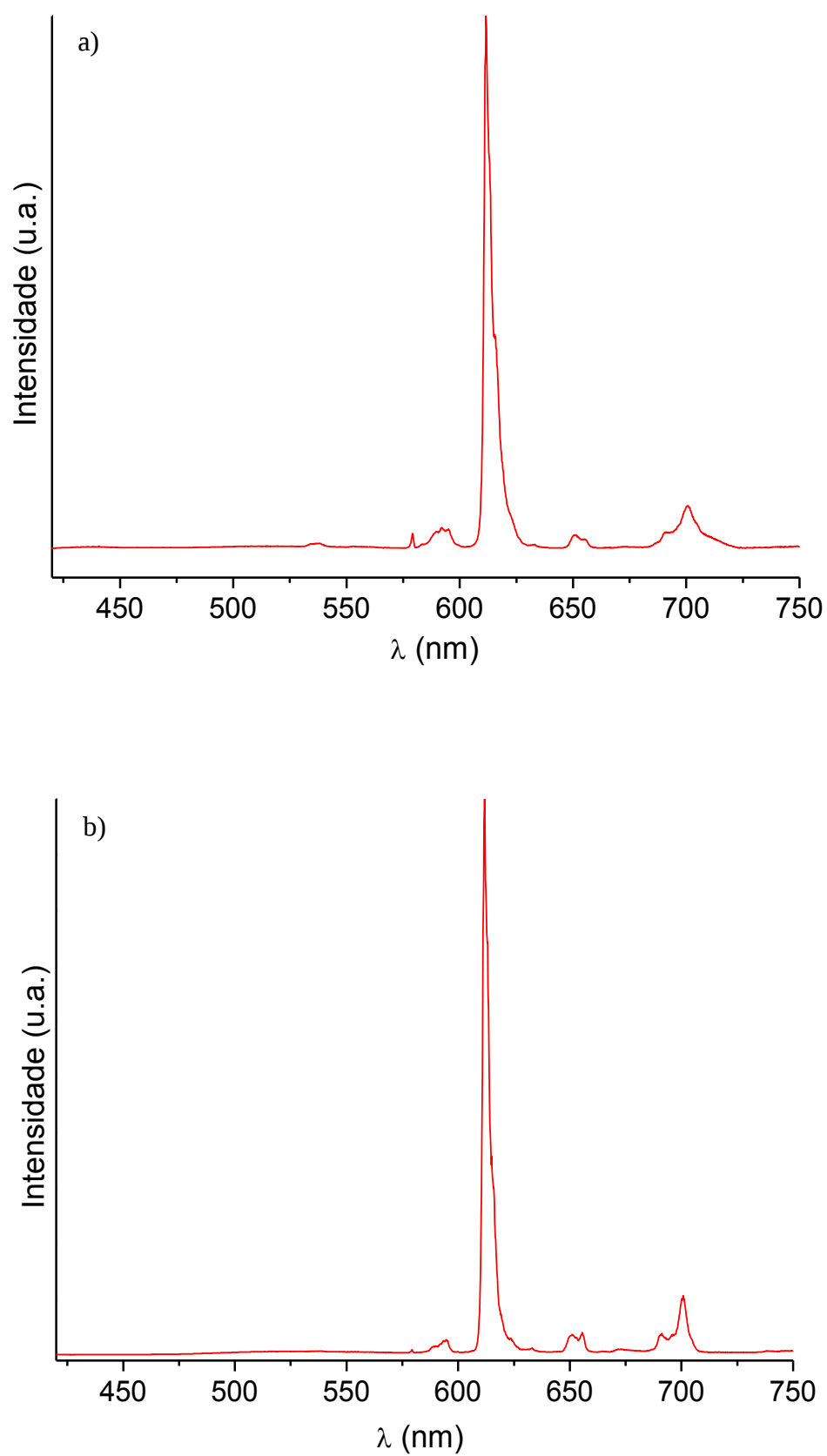


Figura 5.8 Espectros de emissão a) V_1 -MID[Eu(TTA)₄] e b) V_2 -MID[Eu(TTA)₄] no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K.

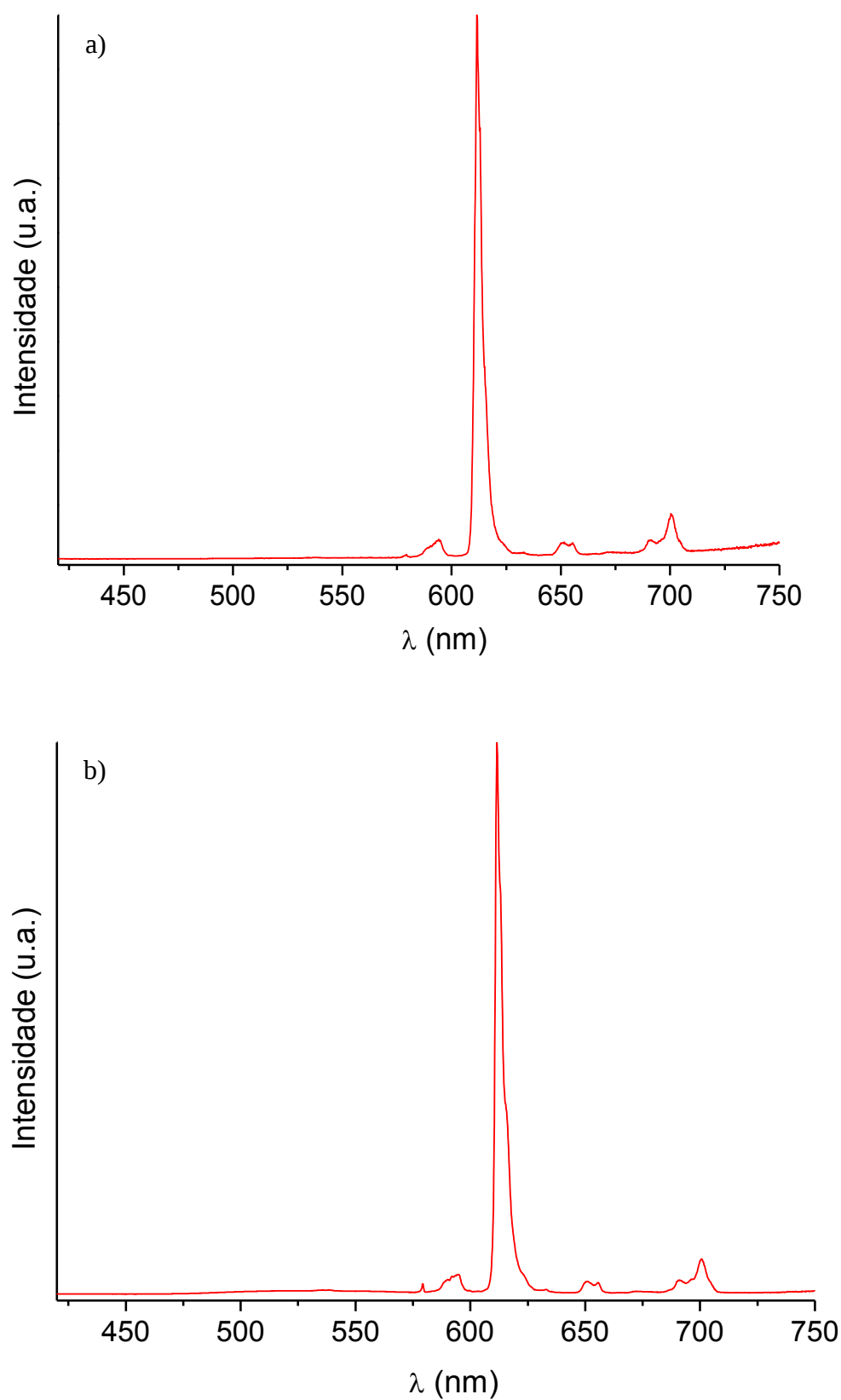


Figura 5.9 Espectros de emissão a) $V_3\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ e b) $V_4\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K.

Os espectros de emissão dos híbridos luminescentes com o ligante DBM (Figura 5.10b, 5.11 e 5.12) apresentam comportamento análogo aos materiais híbridos com o complexo de TTA. Deve-se destacar que nesses sistemas, o complexo tetraquis $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]^-$ sofre uma maior decomposição em solução etanólica formando o tris-dicetonato. Essa análise pode ser embasada pela discussão realizada nos materiais híbridos com TTA. Como observado, os perfis espectrais possuem um caráter dominante do complexo tetraquis $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]^-$ nas superfícies $\text{V}_2\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ e $\text{V}_3\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ (Figura 5.11b e 5.12a), sugerindo que a adsorção do tris-dicetonato é significativa somente nas matrizes que possuem um menor número de grupos imidazólio ancorados. É importante ressaltar a presença de bandas largas com baixa intensidade na região de 420 a 570 nm, associadas à fosforescência dos ligantes dicetonatos. Este fato indica que o processo de transferência de energia do estado tripleto do ligante para os níveis emissores do európio nas matrizes híbridas não apresentam a mesma eficiência quando comparados ao complexo isolado. Este fato pode ser atribuído à mudança estrutural nesses sistemas com alterações no nível tripleto do ligante.

O espectro de emissão da superfície $\text{V}_4\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ (Figura 5.12b) exibe um perfil semelhante aquele do material $\text{V}_1\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ (Figura 5.11a), evidenciando que a razão tetraquis/tris-complexo adsorvido é pequena, sendo o espectro resultado da contribuição dos dois tipos de complexos adsorvidos. Esse resultado pode ser atribuído à baixa eficiência na imobilização do grupo imidazólio, como reportado na (seção 4.3.1), juntamente com o alto grau de decomposição do complexo tetraquis em meio etanólico.

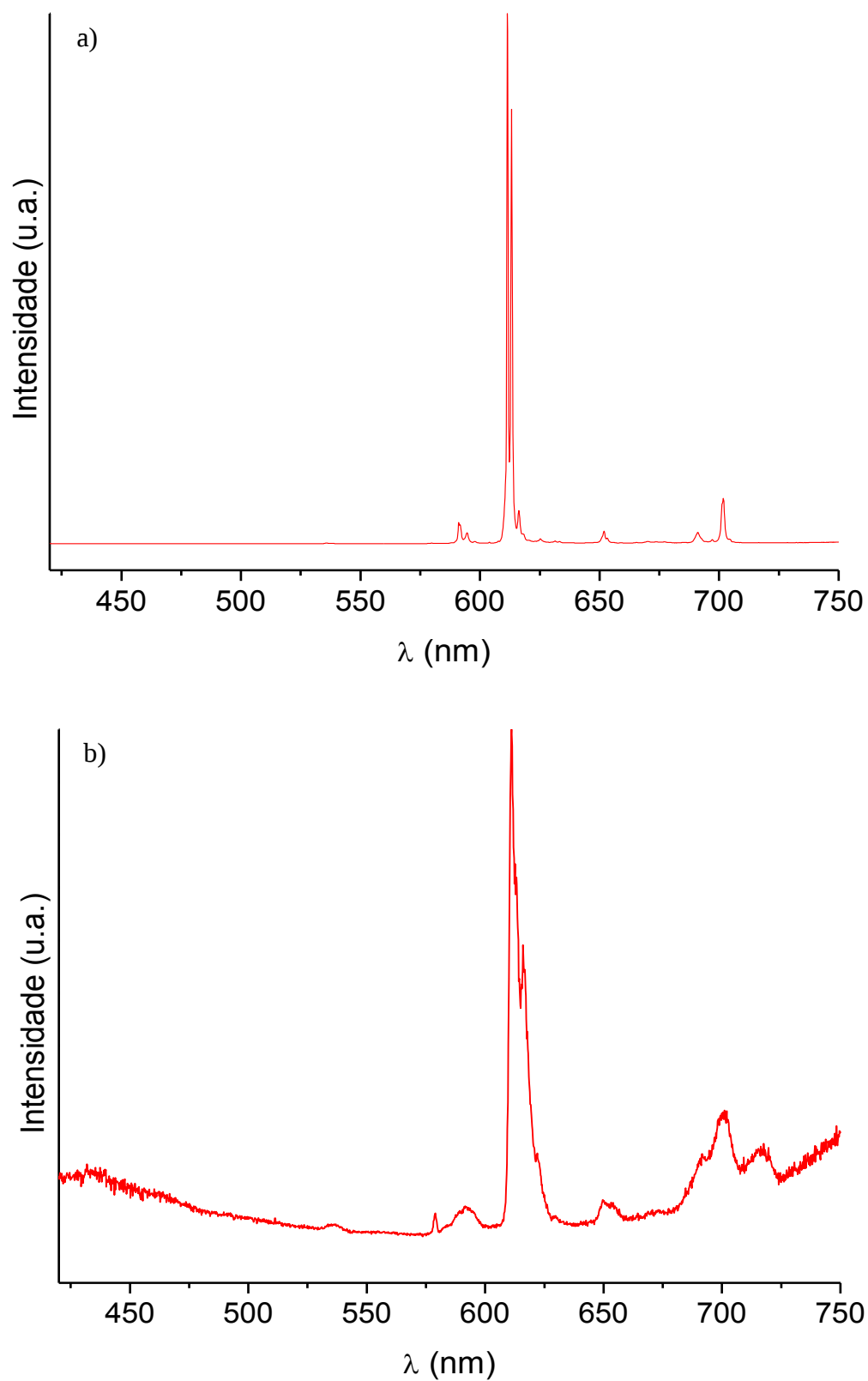


Figura 5.10 Espectros de emissão a) $\text{HNet}_3[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ e b) $\text{V}_0\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K.

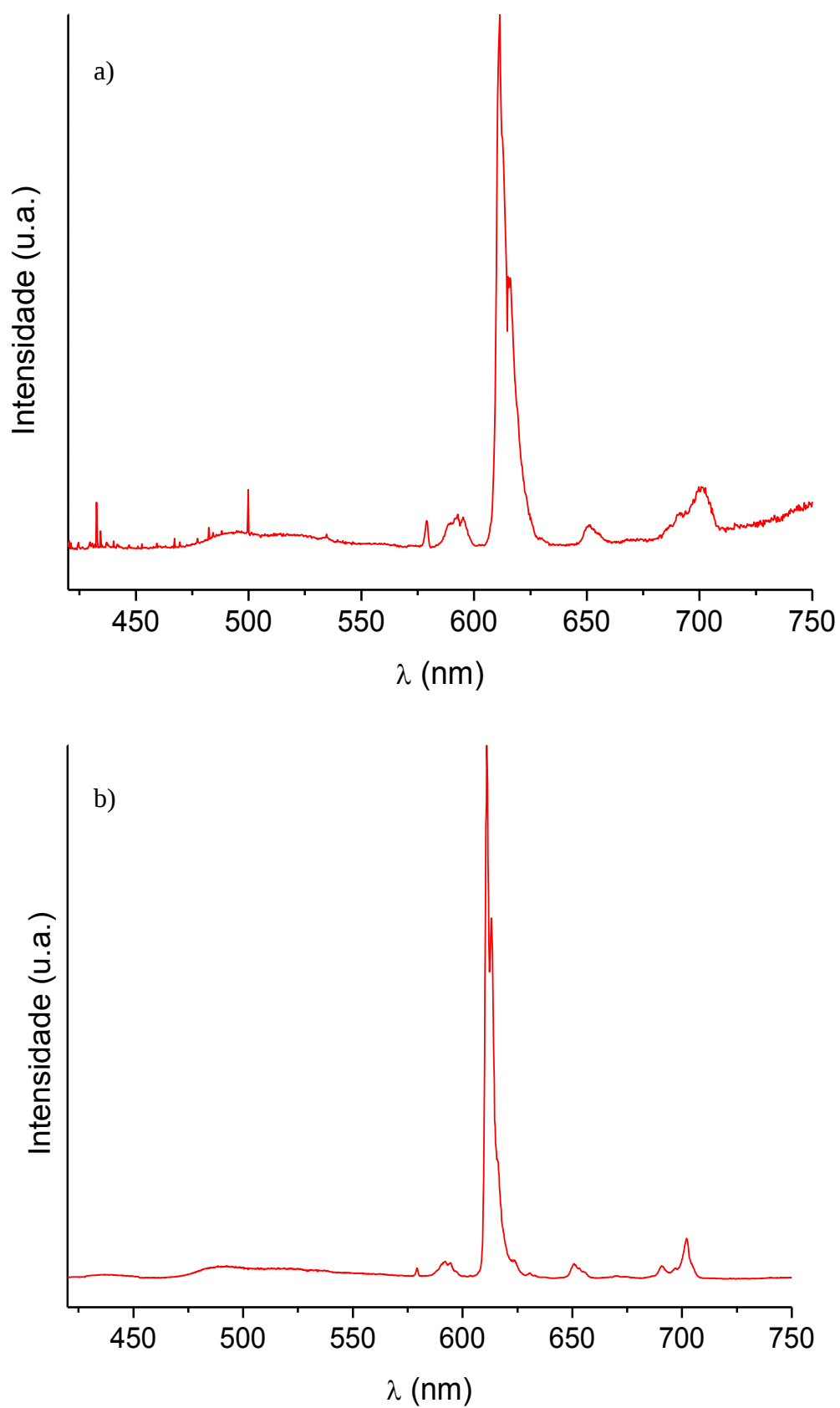


Figura 5.11 Espectros de emissão a) $V_1\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ e b) $V_2\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K.

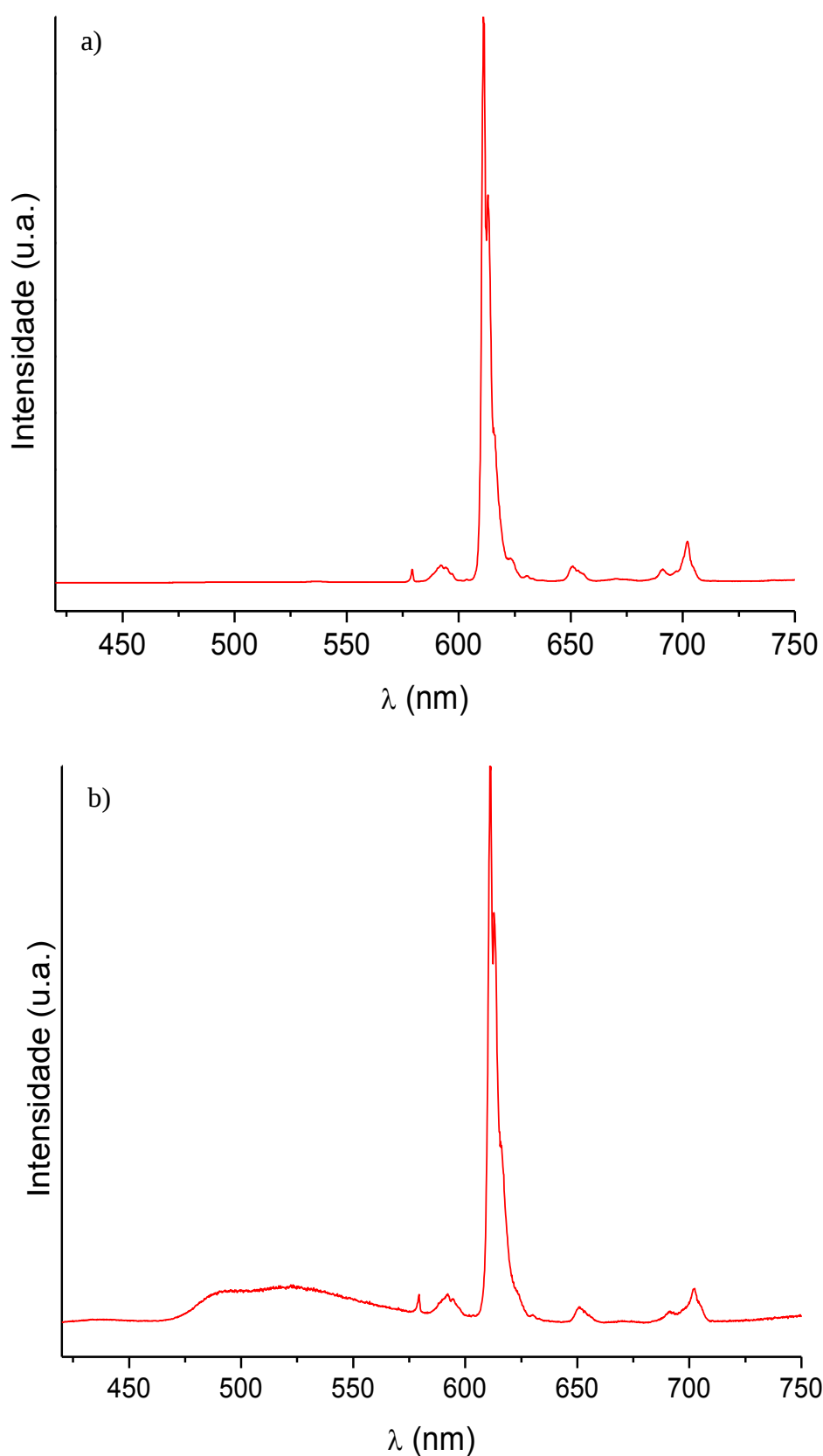


Figura 5.12. Espectros de emissão a) $V_3\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ e b) $V_4\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 77 K.

5.2 TEMPO DE VIDA DE LUMINESCÊNCIA.

O tempo-de-vida de luminescência pode ser definido como o tempo médio no qual um sistema emissor (átomo, molécula, íon) permanece no estado excitado. A determinação do tempo-de-vida é de extrema importância, pois esse dado pode ser correlacionado, por exemplo, com a taxa de transferência de energia. Além disso, o decaimento da luminescência pode revelar detalhes sobre interações entre a espécie luminescente e o ambiente químico [1].

Considerando que os processos radiativos e não-radiativos atuem no processo de despovoamento do estado excitado, o tempo de vida do estado emissor é dado pela equação 5.1.

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_{total}N(t) \quad (5.1)$$

Onde $N(t)$ é o número de espécies no estado excitado em um tempo t após a excitação e A_{total} é a taxa total de emissão. Integrando-se a equação 5.1, obtém-se uma expressão que evidencia um decaimento exponencial da população do estado excitado:

$$N(t) = N_0 \exp(-A_{total}t) \quad (5.2)$$

Através das curvas de decaimento de luminescência, mede-se diretamente a intensidade de luminescência. No entanto, como a intensidade é proporcional à $N(t)$, pode-se substituir $N(t)$ e N_0 pelos respectivos valores de intensidade $I(t)$ e I_0 , obtendo-se:

$$I(t) = I_0 \exp(-A_{total}t) \quad (5.3)$$

A taxa de decaimento total e o tempo-de-vida do estado emissor, τ , estão relacionados pela expressão: $A_{total} = 1/\tau$. Assim, pode-se afirmar que para um decaimento mono-exponencial temos:

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (5.4)$$

No entanto, a interação de complexos em superfícies sólidas, pode gerar um ambiente altamente heterogêneo. Assim, várias espécies emissoras podem estar presentes nesses

sistemas, havendo a necessidade de curvas de decaimento multiexponencial [5-8]. Portanto, a intensidade de luminescência é dada como um somatório das contribuições de cada espécie:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n I_i \exp(-t/\tau_i) \quad (5.5)$$

Em que n representa o número total de espécies emissoras no material. Quando o decaimento de luminescência de um sistema é multi-exponencial, a maneira natural de definir um tempo de decaimento médio é dado pela equação 5.6 [5,9]

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum I_i \tau_i^2}{\sum I_i \tau_i} \quad (5.6)$$

Onde I_i 's são os fatores pré-exponenciais ou amplitude e τ_i representa o valor do tempo de vida para cada componente.

As curvas de decaimento de luminescência do estado emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} nos materiais (Figuras 5.13 e 5.14), foram registradas à temperatura ambiente, monitorando-se a excitação na transição $S_1 \rightarrow S_0$ (~370 nm) dos ligantes dicetonatos e a intensidade de emissão da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~612 nm) do íon Eu^{3+} .

Como pode ser observado, as curvas de decaimento de luminescência dos complexos isolados (Figura 5.13a e 5.14a) apresentaram bons ajustes monoexponencial, evidenciado pelos valores de coeficientes de correlação linear $\cong 1$. Estes dados confirmam a presença de um único centro emissor nos compostos, corroborando com os perfis dos espectros de emissão. Por outro lado, as curvas de decaimento de luminescência dos materiais híbridos (Figura 5.13b-f e 5.14b-f) ajustaram-se melhor às curvas bi-exponenciais ($R \cong 1$). Esse comportamento evidencia a presença de duas espécies emissoras, quais sejam, os complexos tris e tetraquis-dicetonatos.

A Tabela 5.1 apresenta os valores de tempo de vida médios, $\bar{\tau}$, do estado emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} nos complexos isolados e nas superfícies da Vermiculita funcionalizadas. Observa-se que as superfícies $V_0\text{-MID}[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_4]$ apresentam valores de $\bar{\tau}$ inferiores àqueles dos respectivos complexos $\text{HNEt}_3[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_4]$, porém próximos dos valores obtidos para os complexos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$ reportados nos trabalhos de Guedes [2] e Teotonio [10].

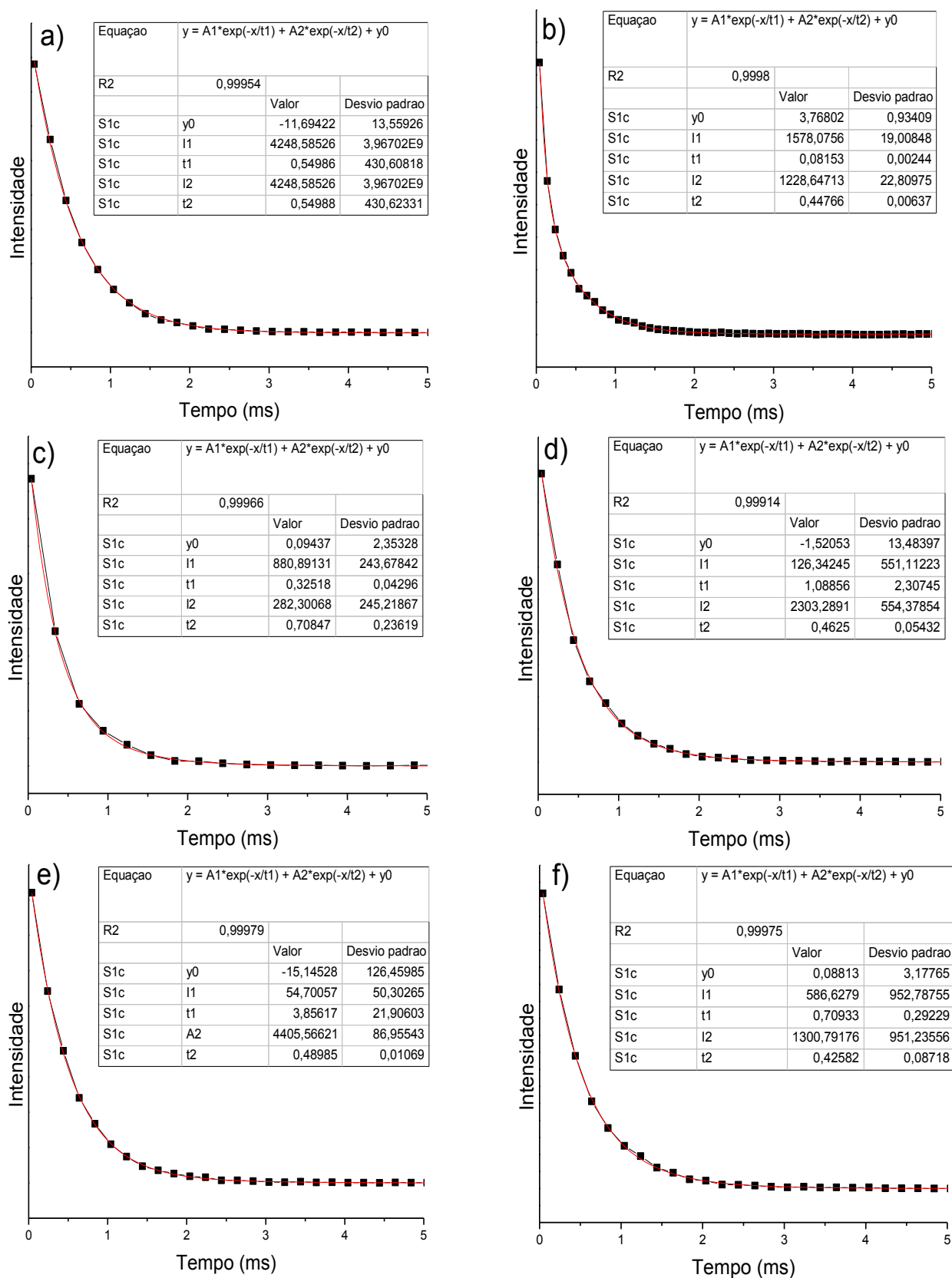


Figura 5.13. Curvas de decaimento do estado emissor 5D_0 a) $\text{HNet}_3[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$, b) $\text{V}_0\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$, c) $\text{V}_1\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$, d) $\text{V}_2\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$, e) $\text{V}_3\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ e f) $\text{V}_4\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$

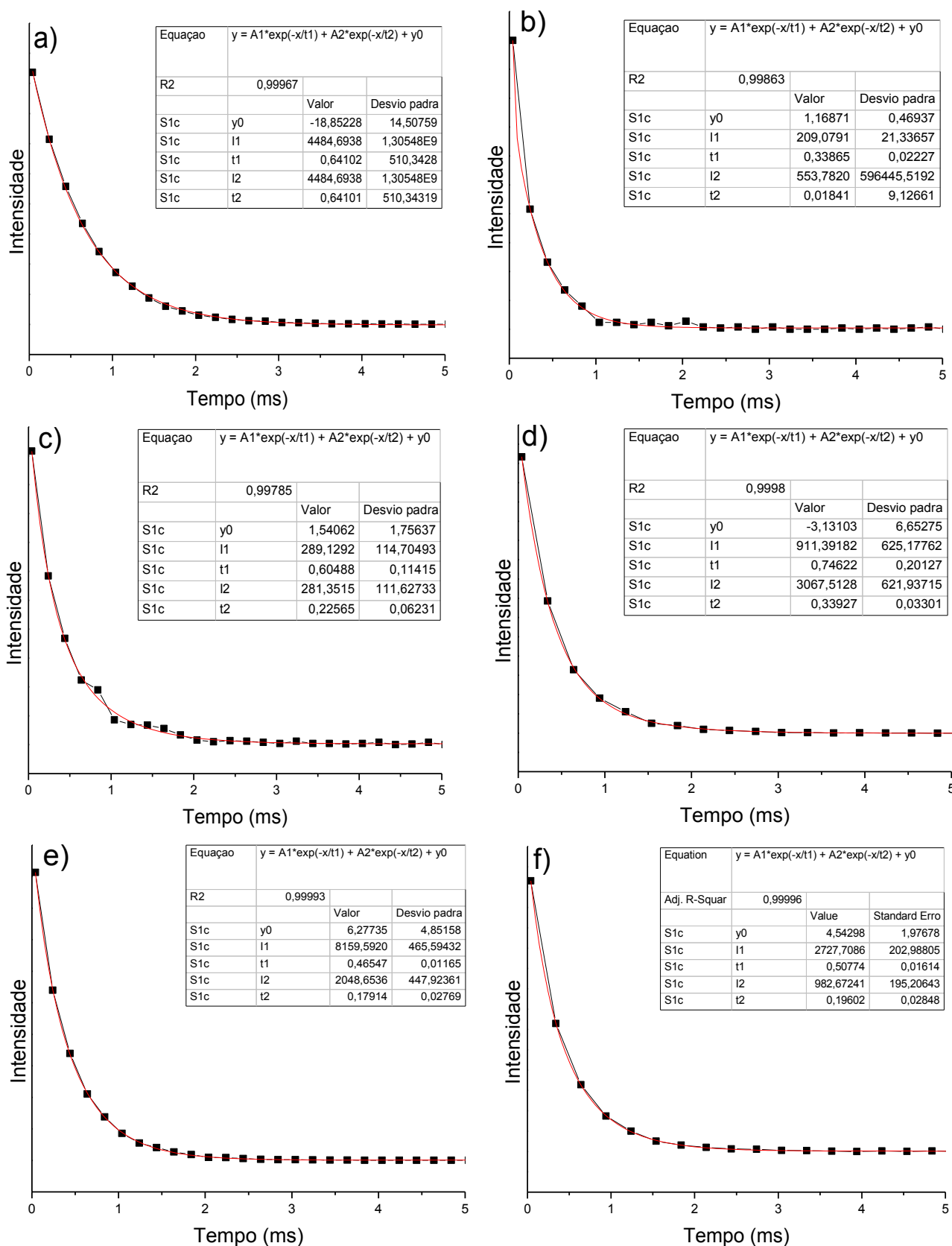


Figura 5.14. Curvas de decaimento do estado emissor 5D_0 a) HNet₃[Eu(DBM)₄], b) V₀-MID[Eu(DBM)₄], c) V₁-MID[Eu(DBM)₄], d) V₂-MID[Eu(DBM)₄], e) V₃-MID[Eu(DBM)₄] e f) V₄-MID[Eu(DBM)₄]

Tabela 5.1- Tempos de vida (em ms) dos níveis emissores 5D_0 (Eu^{3+})

Amostra	(TTA)	(DBM)
	$\bar{\tau}$	$\bar{\tau}$
V_0 -MID[Eu(β -dicetona) $_4$]	0,38	0,30
V_1 -MID[Eu(β -dicetona) $_4$]	0,48	0,50
V_2 -MID[Eu(β -dicetona) $_4$]	0,53	0,50
V_3 -MID[Eu(β -dicetona) $_4$]	0,50	0,44
V_4 -MID[Eu(β -dicetona) $_4$]	0,55	0,47
HNEt $_3$ [Eu(β -dicetona) $_4$]	0,55	0,64
[Eu(β -dicetona) $_3$ (H $_2$ O) $_x$]	0,26	0,23

É importante ressaltar que os valores de τ para os materiais híbridos aumentam gradativamente com o grau de funcionalização das superfícies com o grupo imidazólio, aproximando-se aos valores dos respectivos complexos tetraquis-dicetonatos isolados. Esses valores de $\bar{\tau}$ reforçam as análises realizadas sobre os espectros de emissão, sugerindo que os compostos preferencialmente adsorvidos nas superfícies V_0 tratam-se dos complexos tris-dicetonatos. No caso das outras superfícies, o aumento de grupos imidazólio permite uma maior adsorção dos complexos tetraquis-dicetonatos, os quais passam a governar as propriedades luminescentes dos materiais híbridos.

5.3 PARÂMETROS DE INTENSIDADE EXPERIMENTAIS.

A intensidade de emissão, I , proporcional à superfície sobre a curva de emissão das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$, pode ser expressa pela equação 5.7:

$$I_{0J} = \hbar\omega_J A_{0J} N_0 \equiv S_{0J} \quad (5.7)$$

onde $\hbar\omega$ é a energia da transição, A_{0J} é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein, N_0 é a população do nível emissor (5D_0) e S_{0J} é a área das bandas de emissão pertinente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$. O coeficiente de emissão espontânea de Einstein, A_{0J} pode ser determinado

experimentalmente a partir dos espectros de emissão tomando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ como referência, devido ao fato da mesma ter sua intensidade praticamente insensível às mudanças do ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} . O coeficiente de Einstein A_{01} pode ser calculado exatamente e é dado pela equação:

$$A_{01} = 0,31 \cdot 10^{-11} \cdot n^3 \cdot \sigma_{01}^3 \quad (5.8)$$

em que n é o índice de refração do meio. Para amostras no estado sólido o valor de n é aproximadamente 1,5, e será adotado para a determinação dos parâmetros de intensidade experimentais considerados neste trabalho, σ_{01} é a energia do baricentro (centróide) da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (em cm^{-1}) obtidos a partir dos dados espectrais.

Desta forma, os valores de A_{0J} para as transições de dipolo-elétrico forçado $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ são determinados de acordo com a expressão:

$$A_{0 \rightarrow J} = \left(\frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} \right) \left(\frac{S_{0 \rightarrow J}}{S_{0 \rightarrow 1}} \right) A_{0 \rightarrow 1} \quad (5.9)$$

onde σ e S são respectivamente os baricentros em energia (em cm^{-1}) e as áreas sob as curvas de emissão correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

O somatório das contribuições $A_{0 \rightarrow J}$ de cada transição fornece a taxa total das contribuições radiativas (A_{rad}), ou seja, $A_{\text{rad}} = \sum_{J=2,4,6} A_{0J}$

De posse dos valores de A_{rad} , pode-se calcular a eficiência quântica do nível emissor 5D_0 (η) do íon Eu^{3+} , a qual é definida como a razão entre a taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) e da taxa de decaimento total ($A_{\text{total}} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$). Assim, a eficiência quântica pode ser determinada de acordo com a expressão:

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

Os valores da taxa de decaimento total são determinados através do tempo de vida (τ), de acordo com a relação $A_{total} = \frac{1}{\tau}$. É importante ressaltar que os valores de A_{total} foram determinados utilizando os tempos de vida médios, $\bar{\tau}$, apresentados na [tabela 5.1](#).

Usualmente, os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_λ , são determinados a partir de espectros de absorção. Porém, no caso do Eu^{3+} , o caráter puramente dipolar elétrico das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{J=2, 4 \text{ e } 6}$, juntamente com a regra de seleção associada aos elementos de matrizes, que anula integrais envolvendo os níveis $J=0$ e J' que não satisfazem o critério $J'=\lambda$, permite determinar tais parâmetros Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6) experimentalmente a partir dos valores das taxas radiativas A_{0J} das respectivas transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 2, 4$ e 6) [2]:

$$\Omega_2 = \frac{A_{02}}{2,33 \cdot 10^8 * (\sigma_{02})^3 * \chi} \quad (5.11)$$

$$\Omega_4 = \frac{A_{04}}{7,23 \cdot 10^{10} * (\sigma_{04})^3 * \chi * 0,0023} \quad (5.12)$$

Onde $A_{02,4}$ é coeficiente de emissão espontânea de Einstein, $\sigma_{02,4}$ é o baricentro em energia referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4}$, χ é o termo de correlação de Lorentz local sendo determinado pela relação $\chi = \frac{\eta(\eta+2)^2}{9}$ e η é o índice de refração do meio.

Do ponto de vista teórico, existem duas contribuições distintas para o valor dos parâmetros Ω_λ : dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico [10,11]. O mecanismo de acoplamento dinâmico foi, primeiramente, referido por Jørgensen e Judd [12]. Este mecanismo pode ser explicado de forma simples, considerando que o campo elétrico da radiação incidente induz a formação de dipolos oscilantes nos átomos vizinhos do cátion, produzindo um campo elétrico oscilante adicional. Em primeira aproximação, este mecanismo depende da polarizabilidade isotrópica dipolar dos átomos próximos do cátion.

A maior contribuição para o parâmetro Ω_2 vem das transições intraconfiguracionais-4f hipersensíveis ao ambiente local em torno do centro metálico. A literatura reporta que os compostos com maior grau de covalência na ligação metal-ligante apresentam valores maiores deste parâmetro. Apesar da pouca discussão sobre os parâmetros de intensidade Ω_4 e Ω_6 , alguns trabalhos têm associado às magnitudes desses parâmetros com os modos vibracionais

localizados envolvendo o íon terra-rara [14]. Assim, ambientes químicos com maior rigidez refletem valores maiores destes parâmetros. É importante ressaltar que o parâmetro Ω_6 não é, usualmente determinado devido à fraca intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$. Os valores dos parâmetros de intensidade e das taxas radiativa, não-radiativa e total, dos complexos isolados e sobre as superfícies da Vermiculita funcionalizada estão apresentados na [Tabela 5.2](#).

Tabela 5.2– Parâmetros de intensidade $\Omega_{2,4}$, coeficientes de emissão e eficiências quânticas dos tetraquis complexos de Eu^{3+} com os ligantes TTA e DBM.

Amostras	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	A_{total} (s^{-1})	η %
$\text{V}_0\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$	28,57	6,31	1011	1633	2644	38,24
$\text{V}_1\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$	33,17	6,87	1159	912	2071	55,96
$\text{V}_2\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$	36,00	7,35	1252	620	1872	66,88
$\text{V}_3\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$	35,09	7,13	1221	793,54	2015	60,62
$\text{V}_4\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$	36,79	10,02	1312	514	1827	71,82
$\text{HNET}_3[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$	37,46	6,40	1281	538	1819	70,42
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$	33,0	4,6	1110	2730	3846	29
$\text{V}_0\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$	27,66	7,57	1001	2351	3352	29,86
$\text{V}_1\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$	26,58	5,57	938	1047	1985	47,25
$\text{V}_2\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$	38,61	6,88	1327	673	2000	66,35
$\text{V}_3\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$	44,19	7,93	1511	760	2271	66,54
$\text{V}_4\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$	28,36	6,47	1005	1124	2129	47,21
$\text{HNET}_3[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$	32,15	5,77	1114	446	1560	71,41
$[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$	37	4,4	716	2129	2845	25

De um modo geral, as propriedades luminescentes dos materiais híbridos contendo os complexos do íon Eu^{3+} estão entre dois limites, como descrito nas análises qualitativas dos espectros de emissão. De um lado, encontram-se as propriedades dos tris complexos

hidratados $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e, do outro, aquelas referentes aos complexos tetraquis-dicetonatos de fórmulas $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]^-$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]^-$. Como pode ser observado, os valores altos dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 dos complexos nas superfícies, evidenciam o ambiente químico altamente polarizável ao redor do íon európio. As diferenças observadas em relação aos valores dos complexos isolados podem ser associadas às mudanças estruturais resultantes das interações dos complexos com a superfície.

As taxas A_{rad} dos sistemas híbridos estudados possuem valores aproximadamente iguais a 1000 s^{-1} . Já os valores das taxas A_{nrad} tendem a diminuir à medida que a quantidade de complexos tetraquis aumenta, aproximando-se dos valores encontrados para os complexos tetraquis isolados. Pode-se notar que os valores de A_{nrad} geralmente dominam o comportamento das taxas totais (A_{total}) e, conseqüentemente, os valores de eficiência quântica de emissão (η).

5.4 MEDIDAS DAS COORDENADAS DE CORES (X,Y) DOS MATERIAIS HÍBRIDOS

Um parâmetro extremamente importante em materiais híbridos luminescentes, além das propriedades apresentadas na [Tabela 5.3](#), é a cor emitida pelos sistemas. Essa propriedade tem sido definida na Comissão Internacional de l'Eclairage (CIE), adotando-se um colorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional. As coordenadas x, y, e z de cores CIE são definidas pelas seguintes relações

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; y = \frac{Y}{X+Y+Z} \text{ e } z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (5.13)$$

em que X, Y e Z são calculados pela integração sob a curva do espectro de emissão em toda a região do espectro visível, considerando os valores do estímulo $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$ do observador padrão em cada comprimento de onda:

$$X = \int_0^\infty I(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda, Y = \int_0^\infty I(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda \text{ e } Z = \int_0^\infty I(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda$$

Os estímulos espectrais $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$ (figura 5.15a) representam a sensibilidade do olho humano à radiação eletromagnética, correspondentes às cores primárias de emissão azul, verde e vermelha, respectivamente. Considerando que a soma dos valores de x, y e z é igual a um, o mapa de cor pode ser expresso como uma projeção bidimensional no plano xy (figura 5.15b), em que as cores primárias encontram-se nos vértices. Portanto, os compostos que exibem espectros com coordenadas nestas regiões apresentam grande potencial de aplicações em dispositivos fotônicos por exibirem cores puras (ou monocromáticas).

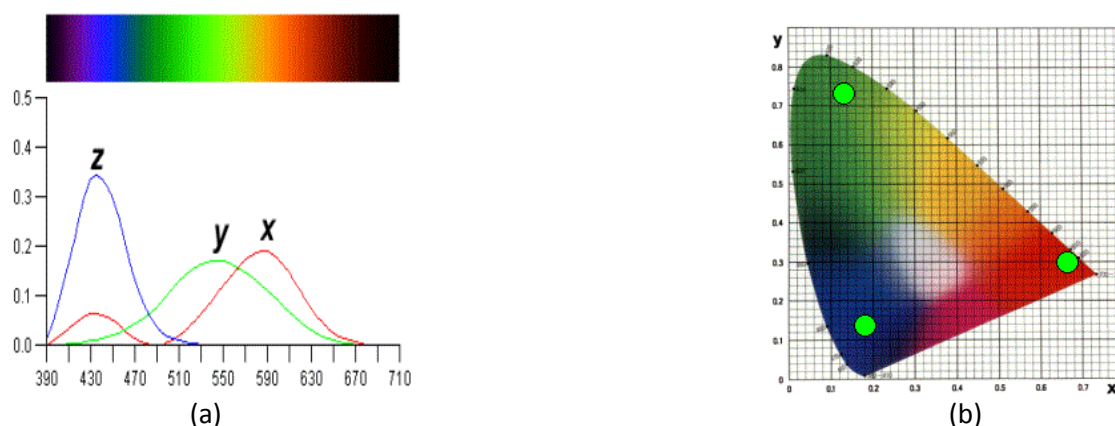


Figura 5.15. (a) Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$; (b) Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as cores da região espectral do visível.

De posse de emissores com estas características é possível combinar criteriosamente as três componentes para obter todas as cores do espectro visível. Neste contexto, os compostos de íons lantanídeos estão entre os mais importantes para aplicações em mostradores, principalmente por exibirem espectros de emissão com bandas extremamente finas localizadas nas regiões de cores primárias. Por exemplo, os compostos dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} geralmente emitem as cores monocromáticas vermelha e verde oriundas das bandas referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 nm), respectivamente.

A Tabela 5.3 apresenta as coordenadas de cores CIE dos complexos $\text{HNet}_3[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ e $\text{HNet}_3[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ e das superfícies contendo os complexos de Eu^{3+} adsorvidos, a partir dos espectros de emissão registrados à temperatura ambiente.

Tabela 5.3: Coordenadas de cores (x,y) CIE exibidas pelos compostos de íons Eu^{3+} .

Amostras	HNEt ₃ [Eu(TTA) ₄]		HNEt ₃ [Eu(DBM) ₄]	
	x	y	x	y
V ₀ -MID[Eu(TTA) ₄]	0.4621	0.2998	0.4457	0.2941
V ₁ -MID[Eu(TTA) ₄]	0.5205	0.2967	0.4956	0.3419
V ₂ -MID[Eu(TTA) ₄]	0.6291	0.334	0.6093	0.3312
V ₃ -MID[Eu(TTA) ₄]	0.6558	0.3348	0.6541	0.3350
V ₄ -MID[Eu(TTA) ₄]	0.616	0.3358	0.5799	0.3225
HNEt ₃ [Eu(β -dicetonato) ₄]	0.6648	0.3318	0.6464	0.33718

Pode-se constatar que as coordenadas (x,y) referentes aos complexos isolados encontram-se próximas ao vértice de cor vermelha (Figuras 5.16a e 5.16b), indicando que esses complexos emitem cores puras. Por outro lado, as coordenadas determinadas para os híbridos de V₀ e V₁ encontram-se mais distantes dessa região. Esse resultado é uma consequência da menor adsorção dos complexos na superfície e da emissão da componente orgânica funcionalizada sobre a matriz inorgânica na região espectral de 420 a 460 nm. De fato, quando a eficiência de adsorção de complexos nas superfícies aumenta, as coordenadas de cores encontram-se próximas àsquelas dos complexos isolados.

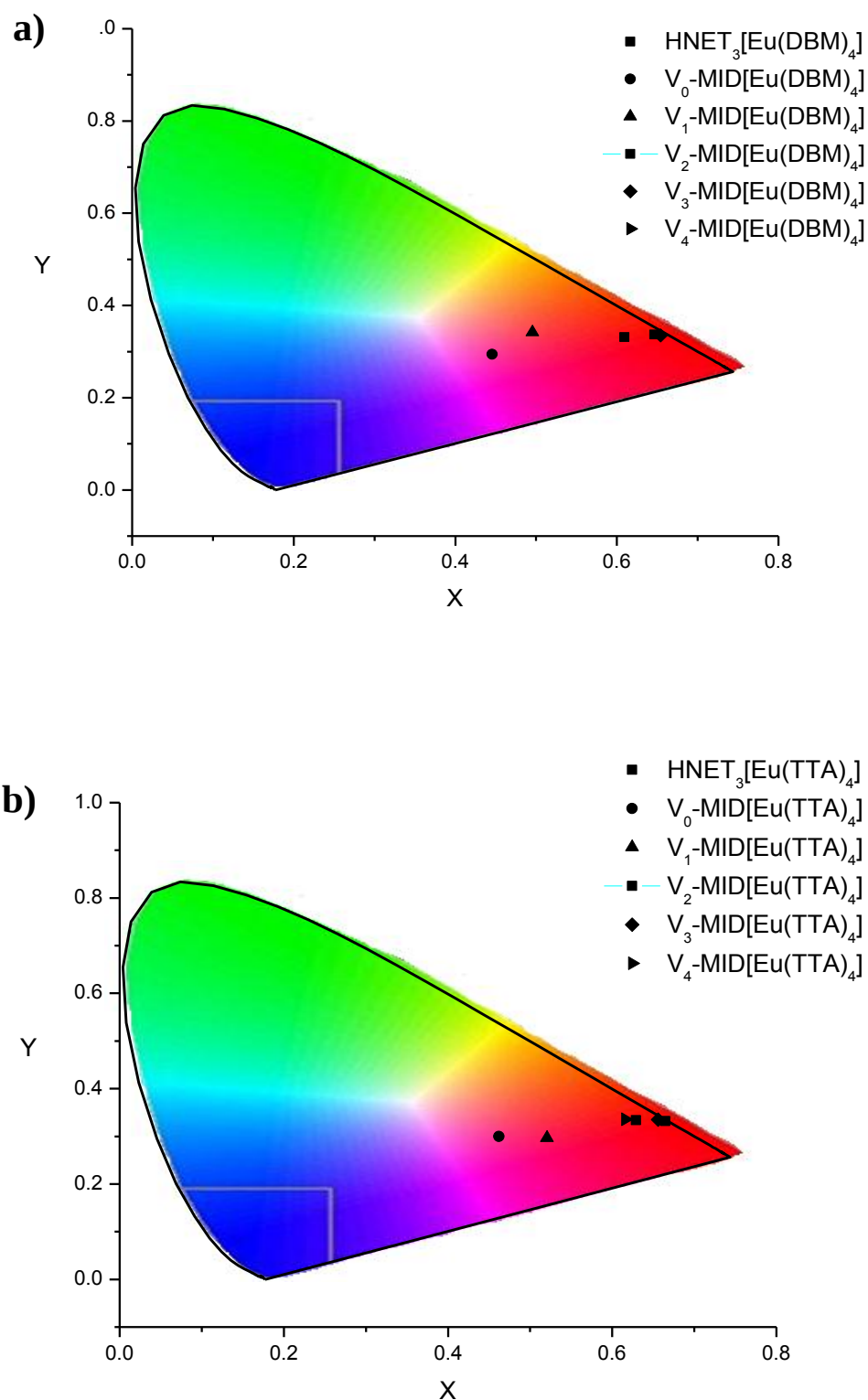


Figura 5.16 Diagrama de cores CIE apresentando as coordenadas de cores (x,y) dos complexos tetraquis(β -dicetonatos) e dos materiais híbridos luminescentes.

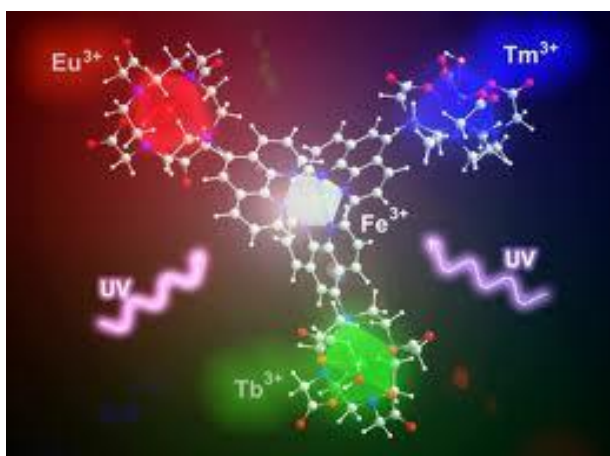
5.5 REFERÊNCIAS.

- [1] SILVA, F. A. Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba.
- [2] GUEDES, M. A. Comportamento fotoluminescente dos ânions complexos tetrakis(β -dicetonatos) de íons terras-raras – Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} . 2007. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo
- [3] FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; TEOTONIO, E. E. S.; BRITO, H. F.; SIMAS, A. M.; SÁ, G. F. **Photoluminescence of europium(III) dithiocarbamate complexes: Electronic Structure, charge transfer and energy transfer.** Journal of Physical Chemistry. A, Molecules, Spectroscopy, Kinetics, Environment, & General Theory, Estados Unidos, V. 110, Nº 7, 2510-2516, 2006.
- [4] BRUNO, S. M.; FERREIRA, R. A. S.; PAZ, F. A. A.; CARLOS, L. D.; PILLINGER, M.; RIBEIRO-CLARO, P. e GONÇALVES, I. S.; **Structural and Photoluminescence Studies of a Europium(III) Tetrakis(β -diketonate) Complex with Tetrabutylammonium, Imidazolium, Pyridinium and Silica-Supported Imidazolium Counterions;** Inorg. Chem. 48, 4882–4895, 2009.
- [5] MA, Y.; WANG, H.; LIU, W.; WAN, Q.; XU, J. E TANG, Y. **Microstructure, Luminescence, and Stability of a Europium Complex Covalently Bonded to an Attapulgite Clay.** J. Phys. Chem. B; 113, 14139–14145; 2009
- [6] WEN, X.; LI, M.; WANG, Y.; ZHANG, J.; FU, L.; HAO, R.; MA, Y.; AI, X. **Colloidal nanoparticles of a europium complex with enhanced luminescent properties.** Langmuir 24, 6932-6, 2008.
- [7] HAGERMAN, M. E.; SALAMONE, S. J.; HERBST, R. W.; PAYEUR, A. L. Chem. Mater. 15, 443, 2003.

- [8] MARTÍNEZ MARTÍNEZ, V.; LÓPEZ ARBELOA, F.; BANUELOS PRIETO, J.; LÓPEZ ARBELOA, I. **Characterization of Rhodamine 6G Aggregates Intercalated in Solid Thin Films of Laponite Clay. 2 Fluorescence Spectroscopy.** J. Phys. Chem. B, 109, 7443-7450, 2005.
- [9] Molecular Fluorescence: Principles and Applications; Cap 6: Principles of steady-state and time-resolved fluorometric techniques;
- [10] TEOTONIO, E. E. S. Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas
- [11] MALTA, O. L.; RIBEIRO, S. J. L.; FAUCHER, M.; PORCHER, P. **Theoretical Intensities of $4f \leftrightarrow 4f$ Transitions Between Stark Levels of the Eu^{3+} Ion in Crystal.** J. Phys. Chem. Solids, 52, 587, 1991.
- [12] MALTA, O. L.; SANTOS, M. A. C.; THOMPSON, L. C.; ITO, N. K. **Intensity Parameters of $4f - 4f$ Transitions in the $\text{Eu}(\text{dipivaloylmethanate})_3$ 1,10-phenanthroline Complex.** J. Lumin. 69, 77, 1996.
- [13] C.K JØRGENSEN E B.R. JUDD, Mol. Phys. **8**, 281 (1945).
- [14] RENATA REISFELD E CHRISTIAN K. JØRGENSEN, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **58(9)**, editado por K.A. Gschneidner Jr. e L. Eyring, Elsevier Science Publishers (1987).

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS



6.1 CONCLUSÃO

6.2 PERSPECTIVAS

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

6.1 CONCLUSÃO

Após o tratamento ácido em diferentes concentrações, a vermiculita apresentou propriedades texturais ampliadas em relação à vermiculita precursora. Os sólidos obtidos foram caracterizados como aluminosilicatos porosos lamelares com elevada área superficial. A vermiculita natural e a série de vermiculitas ativadas foram submetidas às reações com agente sililante 3-cloropropiltrimetoxisilano. Sobre as superfícies dos sólidos resultantes imobilizou-se o grupo metil-imidazol. Todas as matrizes, foram caracterizadas por análise química, espectroscopia na região do IV, DRX, RMN ^{29}Si e ^{27}Al , MEV, volume de poro e área superficial. O conjunto de dados comprovou o êxito nas reações de modificação na vermiculita.

A lixiviação da vermiculita originou sólidos porosos com elevadas áreas superficiais. Observou-se que houve um aumento na reatividade das matrizes ativadas em relação à vermiculita original à medida que a lixiviação se torna mais acentuada. Todas as matrizes funcionalizadas com exceção da vermiculita pura (V_0) apresentaram um elevado teor de grupo orgânico ancorado demonstrando a importância do processo de lixiviação na obtenção de materiais híbridos inorgânico-orgânicos.

Os estudos fotoluminescentes dos complexos tetraquis de Eu^{3+} e dos materiais $V_x[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_4]$ foram realizados através dos espectros de emissão e excitação registrados a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, e da curva de decaimento luminescente.

Os dados obtidos através dos espectros de emissão confirmaram a presença do tetraquis-complexo nas superfícies da vermiculita. A análise dos perfis espectrais e as intensidades relativas das bandas associadas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, revelaram que a semelhança entre os espectros de emissão dos materiais híbridos e do complexo isolado aumentam à medida que a imobilização de grupos imidazólio tornou-se mais eficiente. A banda referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ apresentou maior intensidade relativa nas superfícies $V_0\text{MID}[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_4]$ e $V_1\text{MID}[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_4]$, sendo semelhante aos espectros de emissão dos complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ e $\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})$. Esses resultados evidenciaram que os complexos tetraquis $[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_4]^-$ sofreram decomposição em solução etanólica formando o tris-dicetonato,

o qual pôde ser fracamente adsorvido na superfície do argilomineral. No entanto, pôde-se observar que, à medida que o grau de imobilização dos grupos imidazólio aumentaram, a adsorção do ânion $[\text{Eu}(\beta\text{-dicetonato})_4]^-$ complexo aumentou significativamente, passando a dominar o perfil espectral dos materiais híbridos.

De um modo geral, as propriedades luminescentes dos materiais híbridos contendo os complexos do íon Eu^{3+} apresentam-se entre dois limites. De um lado, possui as propriedades dos complexos hidratados $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e, do outro, aquelas referentes aos complexos tetraquis-dicetonatos de fórmulas $[\text{Eu}(\text{TTA})_4]^-$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_4]^-$.

Os valores altos dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 dos complexos nas superfícies, evidenciaram o ambiente químico altamente polarizável ao redor do íon európio, atribuindo as pequenas diferenças observadas em relação aos valores dos complexos isolados às mudanças estruturais resultantes das interações dos complexos com a superfície.

As taxas A_{rad} dos sistemas híbridos estudados apresentaram valores aproximadamente iguais a 1000 s^{-1} . Enquanto que, os valores das taxas A_{nrad} diminuíram à medida que a quantidade de complexos tetraquis aumentaram. Pode-se notar que os valores de A_{nrad} geralmente dominavam o comportamento das taxas totais (A_{total}) e, conseqüentemente, os valores de eficiência quântica de emissão (η).

6.2 PERSPECTIVAS

As investigações das propriedades luminescentes dos tetraqui-dicetonatos de európio imobilizados nas superfícies da vermiculita quimicamente modificada apresentadas neste trabalho podem ser consideradas como o início de uma série de estudos mais detalhados sobre essa nova classe de materiais. Neste contexto, as seguintes etapas podem ser sugeridas para dar continuidade a esta pesquisa:

- 1) Sintetizar novos compostos tetraqui-dicetonatos com outros íons lantanídeos;
- 2) Sintetizar novos complexos luminescentes variando o ligante β -dicetonato, bem como outros contra-cátions, visando obter compostos com alta intensidade luminescente e com maior estabilidade em solução;
- 3) Sintetizar novos complexos luminescentes bis- e mono-dicetonatos visando imobilizar tais complexos na região interlamelar da vermiculita.

Os resultados obtidos nas etapas supracitadas podem fornecer informações relevantes para o desenvolvimento de novos materiais, haja vista, que os complexos desses dicetonatos nas superfícies e/ou região interlamelar da vermiculita, apresentem propriedades semelhantes aos complexos isolados tornando-se candidatos para aplicações em inúmeras vertentes.

ANEXO A

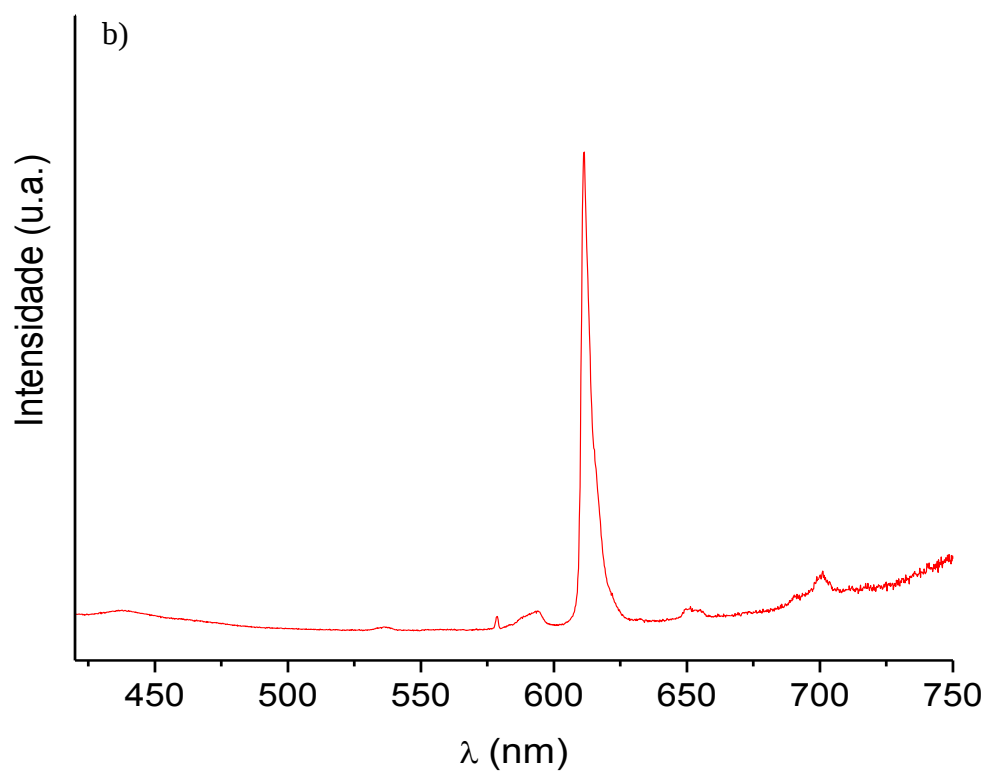
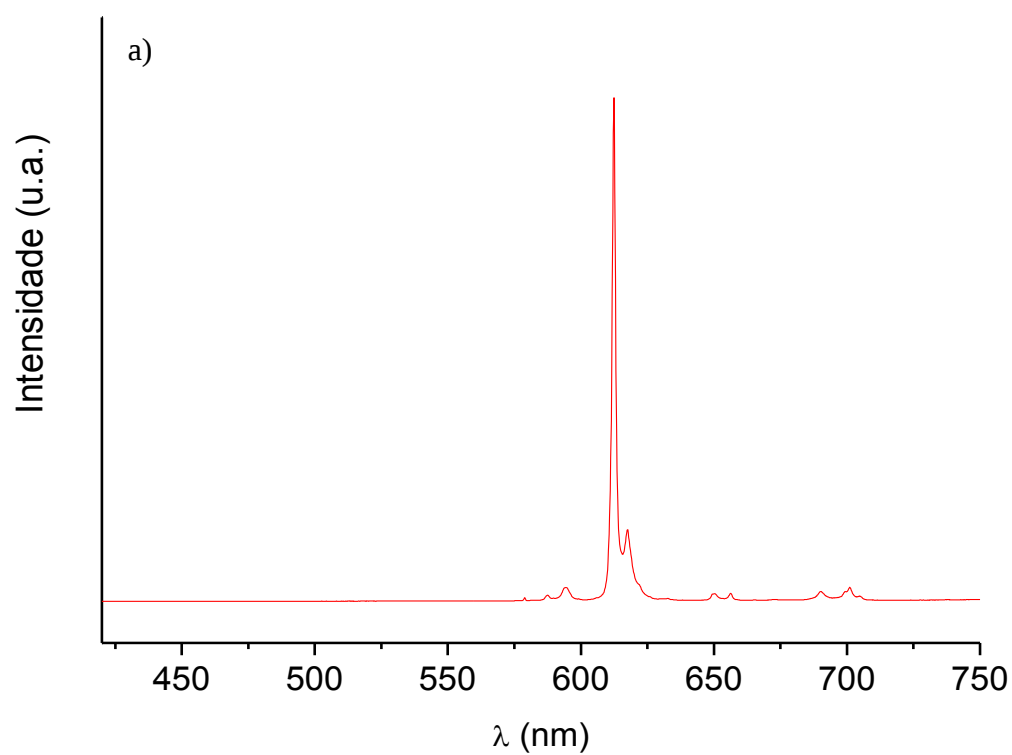


Figura A.1 Espectros de emissão a) HNEt₃[Eu(TTA)₄] e b) V₀-MID[Eu(TTA)₄] no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 298 K.

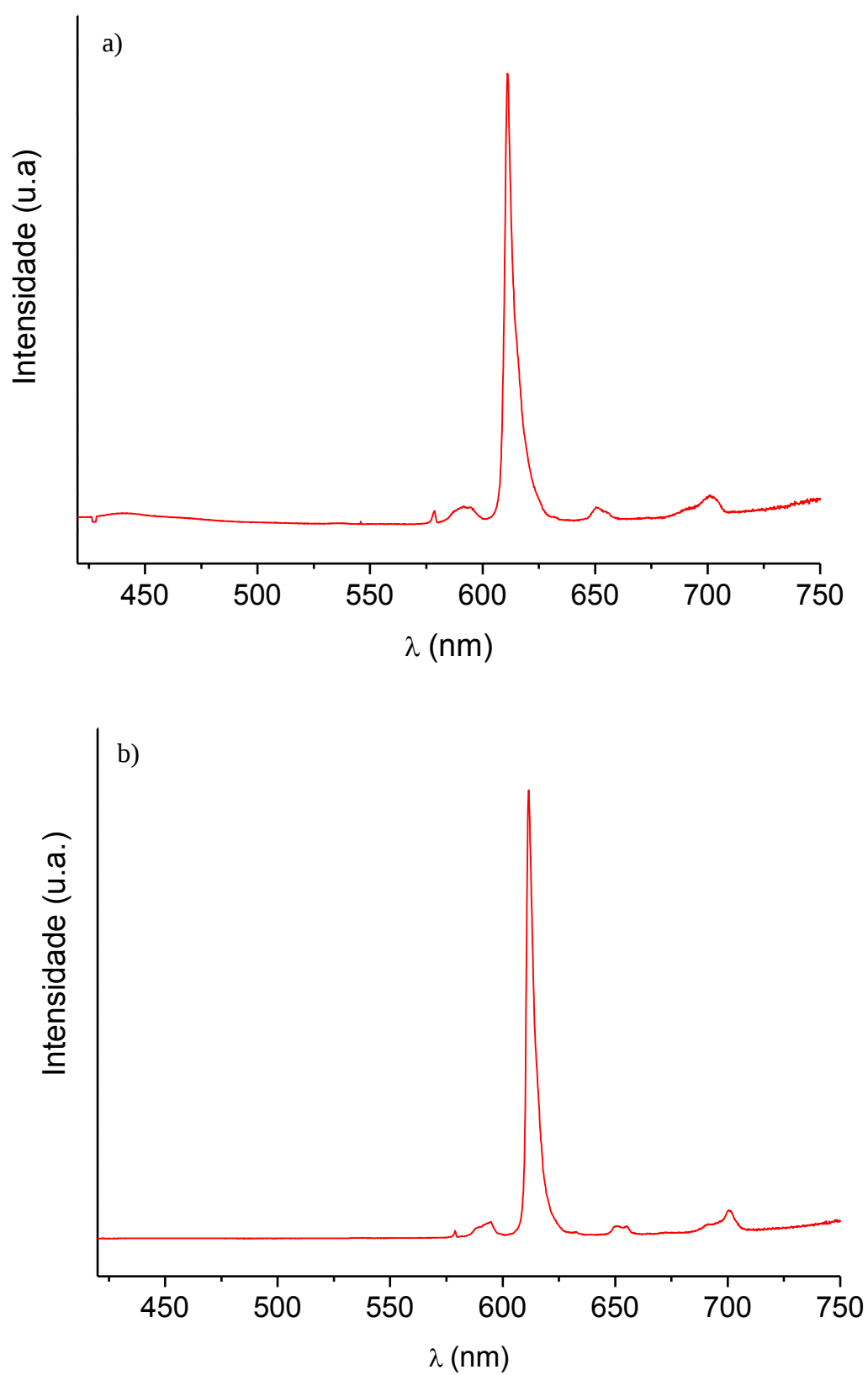


Figura A.2 Espectros de emissão a) V_1 -MID[Eu(TTA)₄] e b) V_2 -MID[Eu(TTA)₄] no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 298 K.

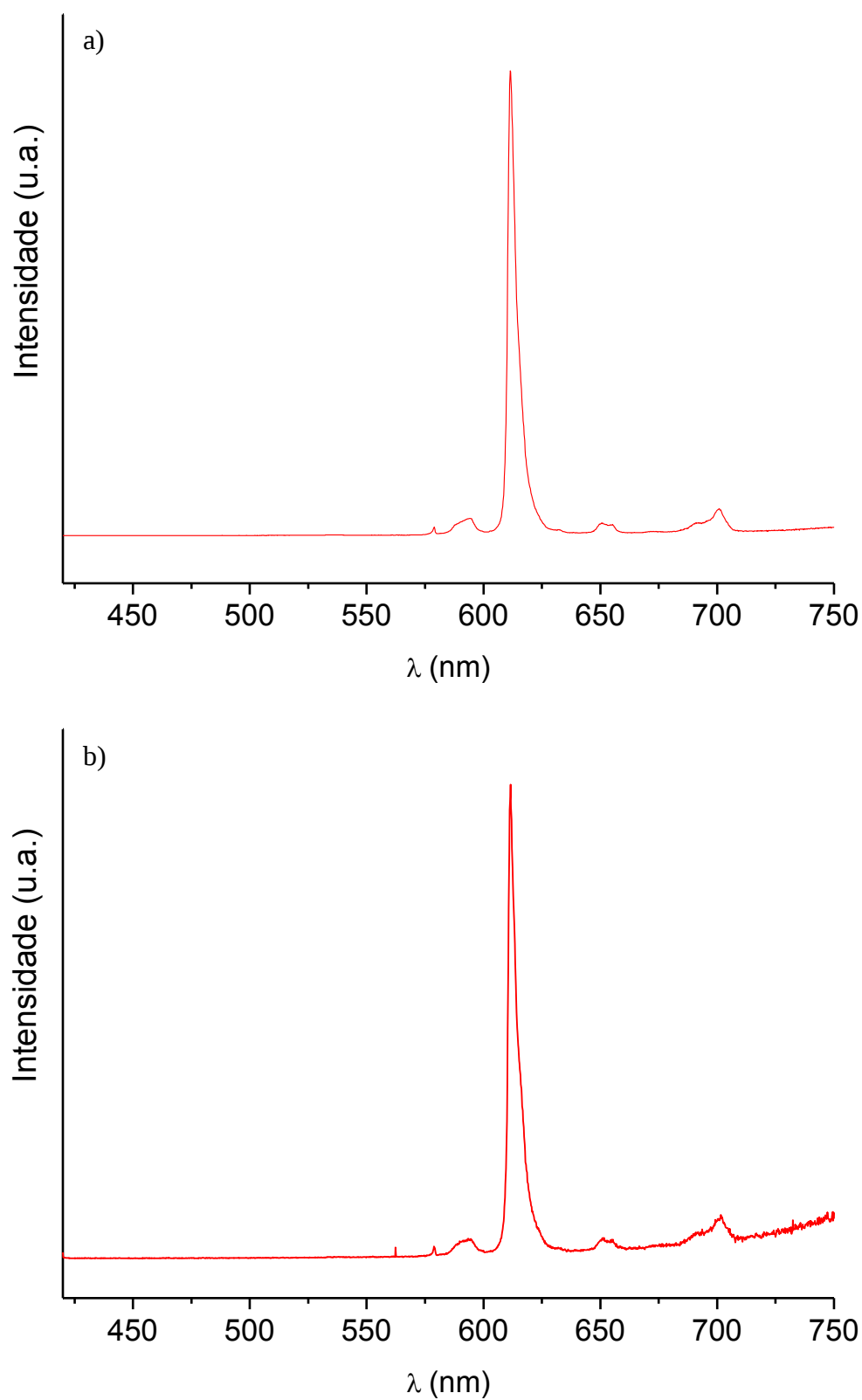


Figura A.3 Espectros de emissão a) $V_3\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ e b) $V_4\text{-MID}[\text{Eu}(\text{TTA})_4]$ no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 298 K.

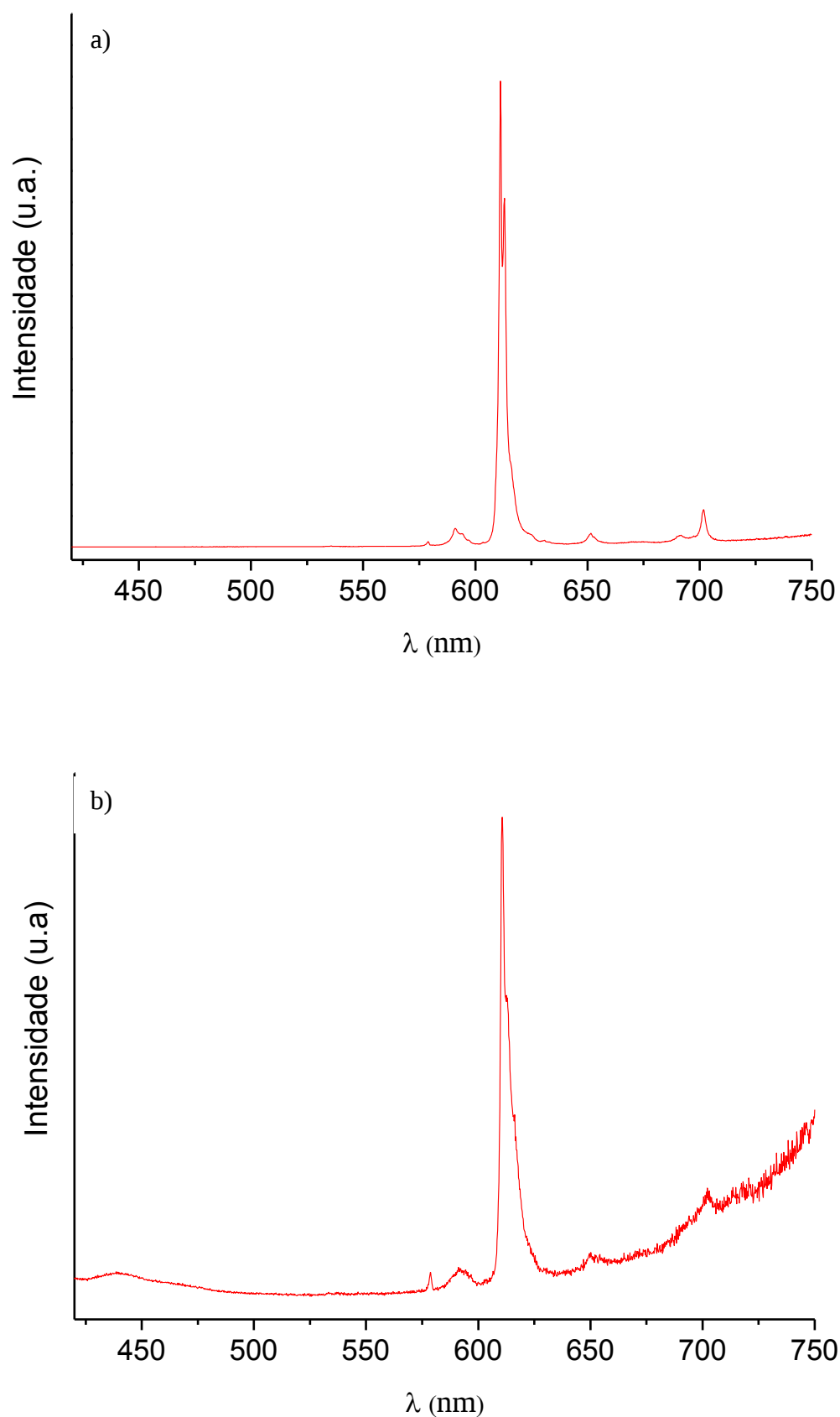


Figura A.4 Espectros de emissão a) $\text{HNEt}_3[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ e b) $\text{V}_0\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 298 K.

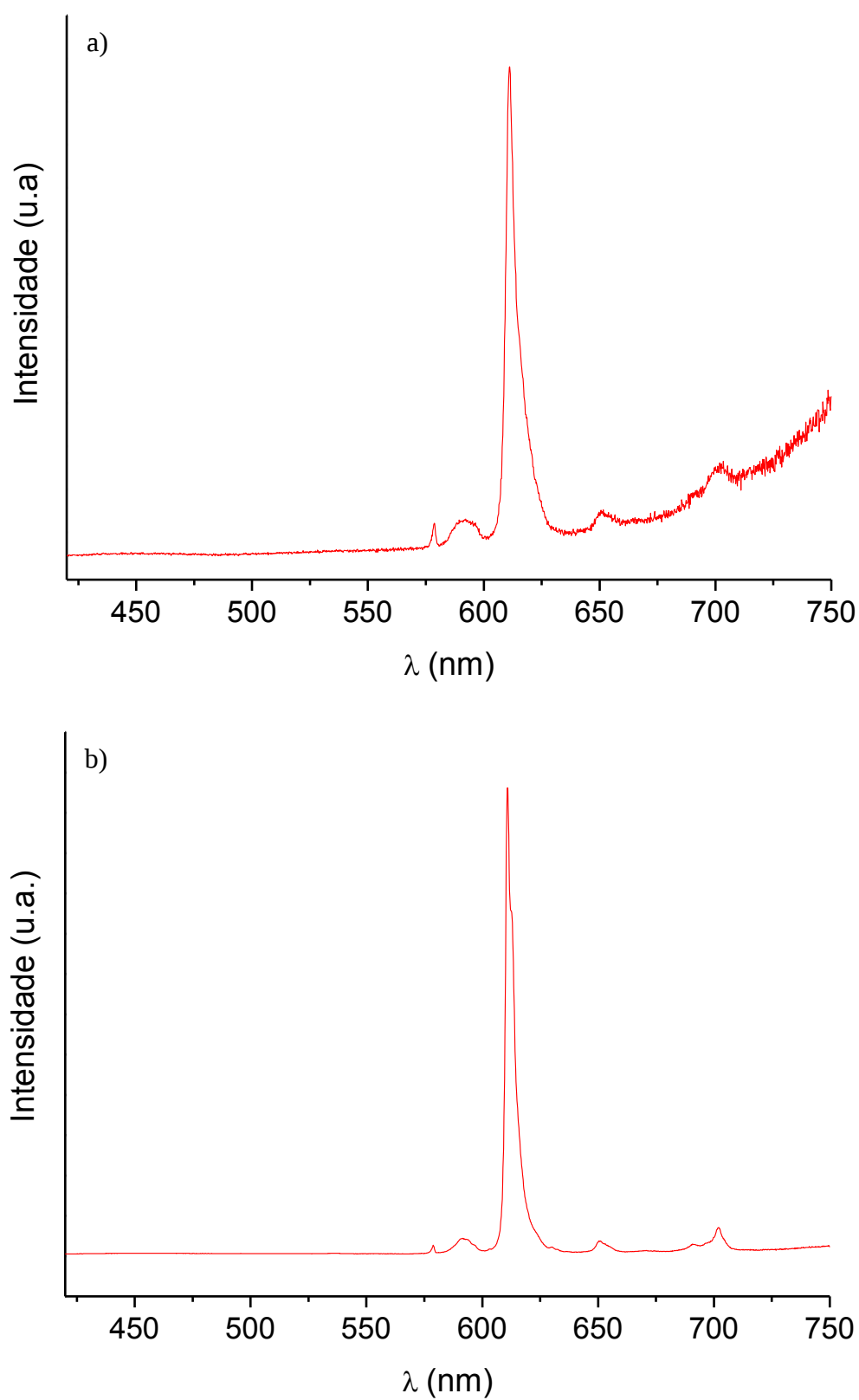


Figura A.5 Espectros de emissão a) $V_1\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ e b) $V_2\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 298 K.

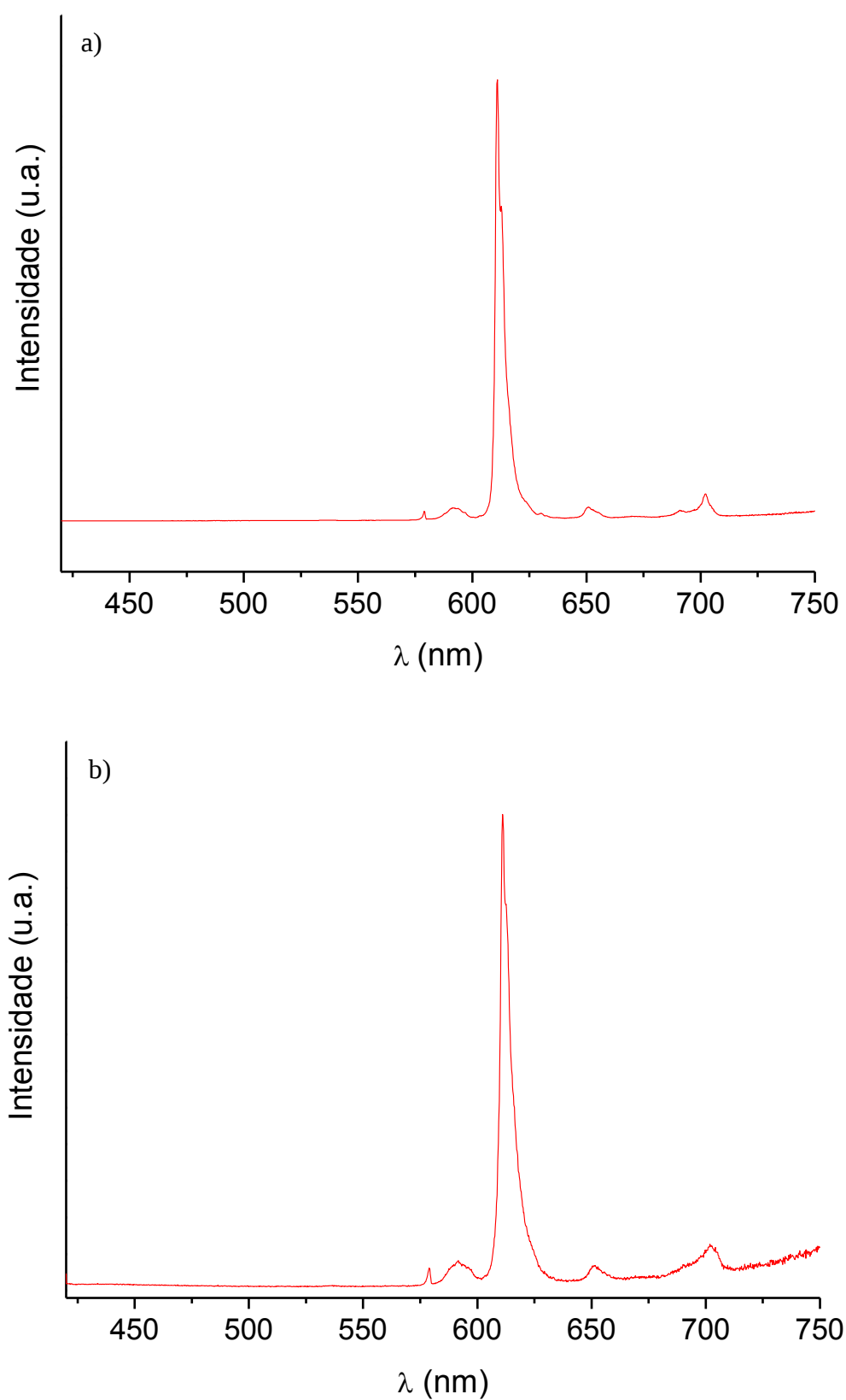


Figura A.6 Espectros de emissão a) $V_3\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ e b) $V_4\text{-MID}[\text{Eu}(\text{DBM})_4]$ no intervalo de 420 a 750 nm, registrados a 298 K.