

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL CATALÃO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARIA APARECIDA BEZERRA DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS DE HIDRÓXIDOS DE TERRAS
RARAS E INVESTIGAÇÃO DA PROPRIEDADE
FOTOLUMINESCENTE**

Bolsa CAPES

Catalão – GO
2016

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

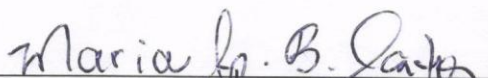
Nome completo do autor: Maria Aparecida Bezerra dos Santos

Título do trabalho: Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Hidróxidos de Terras Raras e Investigação da Propriedade Fotoluminescente

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.


Assinatura do (a) autor (a)

Data: 20 / 09 / 2016

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL CATALÃO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARIA APARECIDA BEZERRA DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS DE HIDRÓXIDOS DE TERRAS
RARAS E INVESTIGAÇÃO DA PROPRIEDADE
FOTOLUMINESCENTE**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Goiás
Regional Catalão como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Mario Godinho Junior

Catalão – GO
2016

Ficha catalográfica elaborada automaticamente
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Santos, Maria Aparecida Bezerra dos
Síntese e caracterização de nanocompósitos de hidróxidos de terras
raras e investigação da propriedade fotoluminescente [manuscrito] /
Maria Aparecida Bezerra dos Santos. - 2016.
xiv, 100 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Mario Godinho Junior.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Regional
Catalão, Catalão, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão,
2016.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras, lista de tabelas.

1. Hidróxidos de terras raras. 2. Nanocompósitos. 3.
Fotoluminescência. 4. Micro-ondas. 5. Síntese sonoquímica. I.
Godinho Junior, Mario, orient. II. Título.

Relatório de Defesa de Dissertação
 Candidata: **Maria Aparecida Bezerra dos Santos**

Aos 22/02/2016 às 09 horas, realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: **“Síntese e caracterização de nanocompósito de hidróxidos de terras raras e investigação da propriedade fotoluminescente”** apresentada pela candidata: **Maria Aparecida Bezerra dos Santos**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

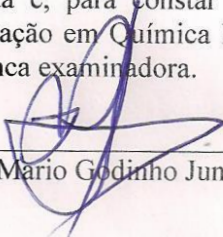
Participantes da Banca:	Função	Instituição
Prof. Dr. Mario Godinho Junior	Presidente	UFG – Catalão
Profa. Dra. Renata Cristina de Lima	Titular	UFU
Profa. Dra. Maria Rita de Cássia Santos	Titular	UFG – Catalão


Resultado Final: APROVADA.

Parecer da Comissão Julgadora:

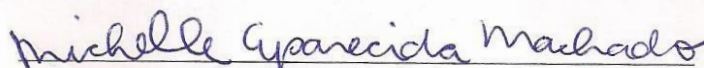
A candidata foi considerada aprovada pela banca após apresentação e arguição do trabalho.

Encerrada a sessão reservada, o presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar eu Michelle Aparecida Machado representante do Programa de Pós Graduação em Química lavrei o presente relatório que será assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.


 Prof. Dr. Mario Godinho Junior


 Profa. Dra. Renata Cristina de Lima


 Profa. Dra. Maria Rita de Cássia Santos


 Representante do PPG Michelle Aparecida Machado

() Não houve alteração no título. () Houve. O novo título passa a ser:

DEDICATÓRIA

Depois de tudo, alegro-me em deixar aqui as belas palavras do poeta:

*Ó Pai
Não deixes que façam de mim
O que da pedra tu fizestes
E que a fria luz da razão
Não cale o azul da aura que me vestes
Dá-me leveza nas mãos
Faze de mim um nobre domador
Laçando acordes e versos
Dispersos no tempo
Pro templo do amor
Que se eu tiver que ficar nu
Hei de envolver-me em pura poesia
E dela farei minha casa, minha asa
Loucura de cada dia
Dá-me o silêncio da noite
Pra ouvir o sapo namorando a lua
Dá-me direito ao açoite
Ao ócio, ao cio
À vadiagem pela rua*

*Deixa-me perder a hora
Pra ter tempo de encontrar a rima
Ver o mundo de dentro pra fora
E a beleza que aflora de baixo pra cima
Ó meu Pai, dá-me o direito
De dizer coisas sem sentido
De não ter que ser perfeito
Pretérito, sujeito, artigo definido
De me apaixonar todo dia
De ser mais jovem que meu filho
E ir aprendendo com ele
A magia de nunca perder o brilho
Virar os dados do destino
De me contradizer, de não ter meta
Me reinventar, ser meu próprio Deus
Viver menino, morrer poeta*

Alma Nua (Vander Lee)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida, por tudo que me permite viver, e pelas boas companhias com as quais decorou meu caminho. És a origem de tudo, e a Ti tudo retorna.

À minha família. Em especial aos meus pais, Luiz e Marlene, pelo amor e dedicação de uma vida inteira. Aos meus irmãos: Júnior, Naiza, Paulo e Ablanym. A todos os familiares. Amor não se diz, amor a gente sente e faz sentir.

Ao professor e orientador Mario Godinho Junior pela confiança, pelos incentivos e principalmente pela disponibilidade em transmitir seus conhecimentos. Melhor que possuir o conhecimento, é saber e desejar compartilhá-lo. Com seu auxílio, pude aprender muito durante esses dois anos de mestrado.

Aos colegas de mestrado pelos momentos compartilhados dentro e fora da vida acadêmica, pelo companheirismo, pela amizade. Fran... (só Fran mesmo, senão acaba a amizade, rs), Paula, Rafaela, Amanda. Temos boas histórias para lembrar! Não são mais apenas colegas de mestrado, mas amizades pra vida.

Aos amigos enfim, com os quais todos nós compartilhamos a vida nas horas tranquilas e nas atribuladas. Aos amigos do Geração Cristã! Como gosto de vocês! À Kellen, grande amiga desde a graduação.

À Universidade Federal de Goiás, Regional Catalão, e ao Programa de Pós-Graduação em Química que possibilitaram a realização deste trabalho.

A Capes pela bolsa concedida.

RESUMO

Hidróxidos de Terras Raras (TR) apresentam propriedades ópticas, fotocatalíticas e exibem potencial aplicação como agentes de contraste e biomarcadores. Neste trabalho, os materiais de partida, hidróxido de samário ($\text{Sm}(\text{OH})_3$) e hidróxido de gadolínio ($\text{Gd}(\text{OH})_3$), foram sintetizados pelo método de precipitação à temperatura ambiente e utilizando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) por 20 minutos, obtendo-se fase pura hexagonal, com morfologia anisotrópica de nanotubos hexagonais, nas dimensões de 200-350 nm x 30-40 nm para o $\text{Sm}(\text{OH})_3$ e de 570-990 nm x 90-245 nm para o $\text{Gd}(\text{OH})_3$. Hidróxidos dopados e nanocompósitos, na forma de $\text{TR}(\text{OH})_3/\text{TR}(\text{OH})_3$, foram sintetizados como sistemas híbridos destes dois hidróxidos. Os nanocompósitos $\text{Sm}(\text{OH})_3/\text{Gd}(\text{OH})_3$ e $\text{Gd}(\text{OH})_3/\text{Sm}(\text{OH})_3$ foram obtidos em porcentagens variadas, por síntese em duas etapas, utilizando método HAM, na qual obteve-se nanotubos decorados, como nanocompósitos do tipo ordenado/desordenado. As caracterizações estrutural e morfológica dos materiais foram realizadas por Difração de raios X (DRX) e por Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET). A presença dos elementos constituintes das fases foi confirmada por Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS). Nanocompósitos de $\text{Sm}(\text{OH})_3$ e $\text{Sm}(\text{OH})_3$ também foram sintetizados por método sonoquímico, possibilitando a obtenção com ambas as fases cristalinas. A propriedade fotoluminescente dos materiais foi investigada por Espectroscopia de Fotoluminescência (EFL), na qual se observou o aprimoramento da fotoluminescência de banda larga tanto para os hidróxidos dopados quanto para os nanocompósitos. Estes últimos apresentaram os melhores resultados, onde o compósito Sm/Gd-20-A mostrou fotoluminescência até sete vezes mais intensa que os hidróxidos precursores puros, comportamento relacionado à formação de defeitos interfaciais.

Palavras chave: hidróxidos de terras raras, nanocompósitos, micro-ondas, método hidrotérmico, síntese sonoquímica, fotoluminescência

ABSTRACT

Rare earth hydroxides show optical and photocatalytic properties, and potential application as contrast agents and biomarkers. In this study, the start materials, samarium hydroxide ($\text{Sm}(\text{OH})_3$) and gadolinium hydroxide ($\text{Gd}(\text{OH})_3$), were synthesized at room temperature by precipitation method and using microwave-assisted hydrothermal (MAH) method for 20 minutes. Pure hexagonal phase with an anisotropic hexagonal nanotubes morphology was obtained, with dimensions of 200-350 nm x 30-40 nm to $\text{Sm}(\text{OH})_3$, and 570-990 nm x 90-245 nm for $\text{Gd}(\text{OH})_3$. Hydroxides doped and nanocomposites in the form of $\text{TR}(\text{OH})_3/\text{TR}(\text{OH})_3$, were synthesized as hybrid systems. Nanocomposites $\text{Sm}(\text{OH})_3/\text{Gd}(\text{OH})_3$ e $\text{Gd}(\text{OH})_3/\text{Sm}(\text{OH})_3$ were obtained in different ratios by two step synthesis by MAH method, resulting in decorated nanotubes as nanocomposites the ordered/disordered type. The structural and morphological characterization of materials were carried out by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). Atoms constituents of phases were confirmed by Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). Nanocomposites of $\text{Sm}(\text{OH})_3$ and $\text{Sm}(\text{OH})_3$ were also synthesized by sonochemical method, which enabled obtain both crystalline phases. The photoluminescent property of the materials was investigated by photoluminescence spectroscopy (PLS) in which was observed the broadband photoluminescence enhancement for both doped hydroxides as for nanocomposites. The latter provides the best results. The composite Sm/Gd-20-A showed photoluminescence up to seven times more intense than the pure precursor hydroxides due to interfacial defects.

Keywords: Rare earth hydroxides, nanocomposites, microwave, hydrothermal method, sonochemistry synthesis, photoluminescence

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.2.1 – Tabela periódica dos elementos.....	20
Figura 1.2.1.1 – Estrutura cristalina hexagonal.	23
Figura 1.4.1 – Estrutura de bandas em (a) semicondutor de <i>gap</i> direto e (b) semicondutor de <i>gap</i> indireto.	30
Figura 1.4.1.1 – Diagrama de Jablonski.....	33
Figura 1.4.1.1.1 – Diagrama de níveis de energia para todos os íons TR ³⁺ dopados na matriz LaF ₃ , no intervalo de 0 - 50x10 ³ cm ⁻¹	36
Figura 1.4.1.1.2 – Diagrama de níveis de energia para todos os íons TR ³⁺ dopados na matriz LaF ₃ no intervalo de 0 - 200x10 ³ cm ⁻¹ ,.....	37
Figura 1.4.1.3.1.1 – Ordem e desordem estrutural.....	42
Figura 1.5.1.1 – Espectro eletromagnético e frequências utilizadas no processamento de micro-ondas.	43
Figura 1.5.1.2 – Moléculas de água com (1) e sem (2) a influência do campo elétrico.....	45
Figura 3.1.1 – Sistema hidrotermal assistido por micro-ondas: 1. forno de micro-ondas adaptado; 2. copo coletor de teflon; 3. reator de teflon; 4. Termopar; 5. Manômetro; 6. válvula de segurança; 7. Controlador.....	51
Figura 3.1.2 – Fluxograma de síntese – etapa 1.....	52
Figura 3.2.1 – Fluxograma de síntese – etapa 2.....	53
Figura 3.3.1 – Esquema da síntese sonoquímica.	54
Figura 3.5.1.1 – Difração de raios X por planos de átomos.....	56
Figura 3.5.1.2 – Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T: fonte de raios X; S: amostra; C: detector; O: eixo ao redor do qual gira a amostra e o detector.	57
Figura 3.5.4.1 – Geração de raios X na técnica de EDS.....	61
Figura 3.5.5.1 – Interações entre radiação e amostra.....	62
Figura 3.5.6.1 – Componentes de um fluorímetro ou espectrofluorímetro.	66

Figura 4.1.1.1 – Difractogramas das amostras de $\text{Sm}(\text{OH})_3$ e dos nanocompósitos de $\text{Sm}(\text{OH})_3/\text{Gd}(\text{OH})_3$ sintetizados em temperatura ambiente e via HAM.....	68
Figura 4.1.1.2 – Análise de EDS das amostras a) Sm/Gd-20-A; b)Sm/Gd-20-H; c)Sm/Gd-50-A e d) Sm/Gd-50-H.	71
Figura 4.1.2.1 – Difractogramas das amostras de $\text{Gd}(\text{OH})_3$ e dos nanocompósitos de $\text{Gd}(\text{OH})_3/\text{Sm}(\text{OH})_3$ sintetizados em temperatura ambiente e via HTMW.....	72
Figura 4.1.2.2 – Análise de EDS das amostras a) Gd/Sm -20-A; b) Gd/Sm -20-H; c) Gd/Sm -50-A e d) Gd/Sm -50-H.....	75
Figura 4.2.1.1 – Micrografias de MET da amostra $\text{Sm}(\text{OH})_3$ H.	76
Figura 4.2.2.1 – Micrografias de MEV da amostra Sm/Gd-20-H.	78
Figura 4.2.2.2 – Micrografias de MEV da amostra Sm/Gd-50-H.	78
Figura 4.2.2.3 – Amostra Sm/Gd-20-H: (a), (b), (c) e (d) micrografias de MET; (1),(2), (3) e (4) espectro de EDS dos pontos 1, 2, 3 e 4, respectivamente, marcados na micrografia em (d).....	79
Figura 4.2.2.4 – Micrografias de MET (a) Sm/Gd-20-A e (b) Sm/Gd-20-H.....	80
Figura 4.2.3.1 – Micrografias de (a) MEV e (b) MET da amostra $\text{Gd}(\text{OH})_3$ H...	81
Figura 4.2.4.1 – Micrografias de MEV das amostras Gd/Sm-20-H.....	82
Figura 4.2.4.2 – Micrografias de MEV das amostras Gd/Sm-50-H.....	83
Figura 4.2.4.3 – Amostra Gd/Sm-20-H: (a) e (b) micrografias de MET; (1) e (1) espectros de EDS.	83
Figura 4.3.1 – Gráficos $(\alpha\hbar\nu)^2 \times (\hbar\nu)$ da amostra (a) $\text{Sm}(\text{OH})_3$ – H e (b) amostra $\text{Gd}(\text{OH})_3$ - H.....	84
Figura 4.3.2 – Gráficos $(\alpha\hbar\nu)^2 \times (\hbar\nu)$ das amostras dos nanocompósitos Sm/Gd-20-A, Sm/Gd-20-H, Sm/Gd-50-A e Sm/Gd-50-H.....	85
Figura 4.4.1 – Difractogramas dos hidróxidos dopados (a) $\text{Sm}:\text{Gd}^{3+}$ e (b) $\text{Gd}:\text{Sm}^{3+}$	86

Figura 4.4.2 – Espectro de emissão FL das amostras Sm(OH) ₃ - H, Gd(OH) ₃ - H, Sm:Gd ³⁺ - A, Sm:Gd ³⁺ - H, Sm/Gd-20-A e Sm/Gd-20-H.....	88
Figura 4.4.3 – Diagrama de níveis de energia do íon Sm ³⁺	91
Figura 4.4.4 – Diagrama de níveis de energia dos íons Sm ³⁺ e Gd ³⁺ , ilustrando a transferência de energia do Gd ³⁺ para o Sm ³⁺	93
Figura 4.4.5 – Espectro de emissão FL dos nanocompósitos Sm/Gd-20-A, Sm/Gd-20-H, Sm/Gd-50-A e Sm/Gd-50-H.	96
Figura 4.5.1 – Difrátogramas das amostras de Sm(OH) ₃ /Gd(OH) ₃ sintetizadas por via sonoquímica. Os asterísticos indicam os picos da fase adicionada na etapa 2.	97
Figura 4.5.2 – Difrátogramas das amostras de Gd(OH) ₃ /Sm(OH) ₃ sintetizadas por via sonoquímica. Os asterísticos indicam os picos da fase adicionada na etapa 2.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.4.1 – Relação de amostras, descrição e códigos.	55
Tabela 4.1.1.1 – Tamanho médio de cristalito das amostras de $\text{Sm}(\text{OH})_3$ e de Sm/Gd , calculados utilizando a equação de Debye-Scherrer.	69
Tabela 4.1.2.1 – Tamanho médio de cristalito das amostras de $\text{Gd}(\text{OH})_3$ e de Gd/Sm , calculados utilizando a equação de Debye-Scherrer.	73

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Compósitos.....	15
1.1.1. Nanocompósitos	15
1.1.1.1. Síntese e Processamento de Nanocompósitos	17
1.2. Metais Terras-raras	19
1.2.1. Hidróxidos de Terras-raras	22
1.2.1.1. Métodos de Síntese.....	25
1.3. Nanocompósitos Baseados em Metais Terras-raras	26
1.4. Teoria de Bandas: Condutores, Semicondutores e Isolantes.....	28
1.4.1. Luminescência	32
1.4.1.1. Luminescência em Íons Terras-raras	34
1.4.1.2. Quenching	38
1.4.1.3. Fotoluminescência.....	40
1.4.1.3.1. Ordem-Desordem	41
1.5. Processamento de Materiais	43
1.5.1. Processamento por Micro-ondas	43
1.5.2. Processamento Hidrotérmico	46
1.5.3. Processamento Sonoquímico	48
2. OBJETIVOS	50
3. METODOLOGIA.....	51
3.1. Síntese dos Hidróxidos TR(OH) ₃ – Etapa 1.....	51
3.2. Síntese dos Nanocompósitos TR(OH) ₃ /TR(OH) ₃ – Etapa 2	52
3.3. Síntese dos Nanocompósitos TR(OH) ₃ /TR(OH) ₃ – Processamento Sonoquímico.....	53
3.4. Síntese dos Hidróxidos Dopados.....	54
3.5. Caracterização	55
3.5.1. Difração de Raios X	55
3.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	58

3.5.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	59
3.5.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X	60
3.5.5. Espectroscopia no UV-Vis por Reflectância Difusa.....	62
3.5.6. Espectroscopia de Fotoluminescência	65
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1. Caracterização: Análises de DRX e EDS das amostras sintetizadas por método HAM.....	67
4.1.1. Sm(OH) ₃ - A, Sm(OH) ₃ - H, Sm/Gd-20-A, Sm/Gd-20-H, Sm/Gd-50-A e Sm/Gd-50-H	67
4.1.2. Gd(OH) ₃ - A, Gd(OH) ₃ - H, Gd/Sm-20-A, Gd/Sm-20-H, Gd/Sm-50-A e Gd/Sm-50-H	72
4.2. Caracterização: Análises de MEV, MET e EDS das amostras sintetizadas por método HAM.....	75
4.2.1. Sm(OH) ₃ - H.....	75
4.2.2. Nanocompósitos Sm/Gd-20-A, Sm/Gd-20-H, Sm/Gd-50-A e Sm/Gd-50-H.....	77
4.2.3. Gd(OH) ₃ - H	81
4.2.4. Nanocompósitos Gd/Sm-20-A, Gd/Sm-20-H, Gd/Sm-50-A e Gd/Sm-50-H.....	82
4.3. Caracterização: Análises de Espectroscopia UV-Vis por Reflectância Difusa (ERD) das amostras sintetizadas por método HAM	84
4.4. Estudo da Propriedade Fotoluminescente	85
4.5. Caracterização: Análises de DRX das amostras sintetizadas via sonoquímica	97
5. CONCLUSÕES	100
6. PERSPECTIVAS.....	101
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102

1. Introdução

1.1. Compósitos

Os materiais que utilizados diariamente em nossas atividades têm sido aprimorados e se tornado marcos da evolução da humanidade devido ao desenvolvimento científico e tecnológico. Esses materiais são classificados como metais, polímeros, cerâmicas ou compósitos de acordo com a sua composição, estrutura e propriedades. Em particular, os compósitos são constituídos por duas ou mais fases pertencentes às classes citadas anteriormente, com a vantagem de que estes materiais, se bem projetados, exibem melhores qualidades que as apresentadas por seus componentes e frequentemente algumas qualidades que nenhum dos componentes possuem. Essa classe de materiais surgiu na metade do século XX, com o reconhecimento do conceito de combinação de materiais diferentes durante a fabricação (Jones, 1998; Mukhopadhyay, 2005; Chung, 2010; Callister, 2013).

1.1.1. Nanocompósitos

Materiais utilizados em aplicações de alta tecnologia, tais como semicondutores, biomateriais e sensores, são materiais tradicionais cujas propriedades foram aprimoradas, sendo assim denominados materiais avançados. Dentro desta categoria estão os nanomateriais, materiais onde uma ou mais dimensões são de até 100 nanômetros (nm, 10^{-9} metros), e cujas propriedades físicas, químicas e biológicas, funções e fenômenos exibidos são inerentes ao seu tamanho, mostrando-se melhores em relação ao material em grande escala – "*bulk*" – (Thostenson *et al.*, 2005; Hu *et al.*, 2010; Ghosh e Paria, 2012; Callister, 2013). Especialmente quando as dimensões são menores que 10 nm, as propriedades dos materiais em grande escala gradualmente desaparecem e se assemelham ao comportamento molecular, quando o tamanho se aproxima de 1 nm (Abdullah *et al.*, 2006). Para os compósitos, especificamente, quando as dimensões atingem o nível nanométrico, as interações nas interfaces das fases são aumentadas e a relação área superficial/volume dos materiais utilizados como reforço é crucial para a compreensão da relação entre estrutura e propriedades (Camargo *et al.*, 2009).

Comparado aos microcompósitos, os nanocompósitos (NC) têm as propriedades físicas e mecânicas grandemente aumentadas, podendo apresentar como vantagens um baixo limiar de percolação (concentração crítica na qual a quantidade de material disperso na matriz é suficiente para formar uma rede contínua de condução elétrica, por contato mútuo (Soares *et al.*, 1998)), alta densidade de partículas por volume, extensa área interfacial e curta distância entre as partículas (Hu *et al.*, 2010). Os nanomateriais híbridos, como também são conhecidos, oferecem a possibilidade e flexibilidade para controlar as suas propriedades através da variação da composição dos materiais e parâmetros relacionados, tais como morfologia e interface (Li e Zhang, 2009). O interesse em nanotecnologia engloba nanobiotecnologia, nanossistemas, nanoeletrônica e materiais nanoestruturados, dos quais os NC são uma parte significativa (Thostenson *et al.*, 2005; Mélinon *et al.*, 2014).

Os NC podem ser classificados de acordo com o seu material matriz, sendo divididos em três diferentes categorias: NC com matriz cerâmica, NC com matriz metálica e NC com matriz polimérica. NC com matriz cerâmica são de bastante interesse pela possibilidade de melhorar as propriedades mecânicas por incorporação de componentes que dissipam energia e por apresentarem potencial aplicação em catalisadores de alto desempenho, tecnologia de armazenamento de dados, sensores, dispositivos optoeletrônicos, dispositivos ferroelétricos de alto desempenho, fósforos, entre outras (Abdullah *et al.*, 2006; Camargo *et al.*, 2009; Bogue, 2011).

Outra característica importante dos NC é quanto aos seus constituintes serem materiais isolantes, semicondutores ou metálicos, e a escolha dos tipos de materiais a serem empregados num mesmo sistema relaciona-se com a aplicação desejada.

Além das propriedades dos materiais constituintes, o projeto geométrico de seus vários elementos estruturais, ou seja, o modo como as fases presente estão dispostas entre si, também afeta as propriedades dos compósitos. Materiais desse tipo são chamados compósitos estruturais, sendo que os mais comuns são os compósitos laminados e tipo painéis-sanduíche. O primeiro é composto por camadas de lâminas empilhadas, e o segundo composto por duas lâminas externas mais finas separadas por um material interno mais espesso (Callister, 2013). Outro tipo de compósito estrutural, que

passou a ser sintetizado por pesquisadores na década de 90, são os NC semicondutores do tipo *core-shell* (núcleo-casca) formados por camadas concêntricas (Ghosh e Paria, 2012). Estas partículas híbridas são altamente funcionais, com propriedades adaptadas, bastante diferentes tanto do material do núcleo quanto da casca. Outra opção é o recobrimento de núcleos de materiais de baixo custo, como a sílica, com cascas de materiais de valores mais altos, necessitando assim de uma menor quantidade deste último (Kalele *et al.*, 2006).

A diferença nas propriedades ópticas entre os NC e seus componentes individuais depende da natureza química de cada componente, bem como da forma como interagem uns com os outros. A interação entre os componentes depende de características como interface, tamanho, forma e estrutura. No caso extremo de pouca ou nenhuma interação entre os componentes, as propriedades ópticas do compósito devem ser equivalentes a uma simples soma das propriedades ópticas dos componentes individuais. Nos casos em que a interação entre os componentes é forte, as propriedades ópticas do sistema podem diferir substancialmente a simples soma das propriedades dos componentes individuais (Li e Zhang, 2009).

A síntese de materiais que modifiquem as interações do par elétron-buraco também é muito importante nos processos de fotocatalise, onde a atividade fotocatalítica se deve à reação de espécies químicas externas com as cargas na superfície da nanopartícula. A recombinação rápida do par elétron-buraco é o maior mecanismo de perda da atividade fotocatalítica (Mélinon *et al.*, 2014).

1.1.1.1. Síntese e Processamento de Nanocompósitos

Os NC são sintetizados a partir de métodos pelos quais são obtidos seus constituintes individuais, podendo ocorrer em uma única etapa ou em várias etapas, dependendo dos materiais envolvidos e da estrutura desejada.

Existem variados métodos para preparar nanopartículas, os quais podem ser listados em três categorias básicas: condensação de vapor, síntese por reação química e reação de estado sólido. Estes métodos dão origem a

nanopartículas puras e também híbridas ou revestidas. Além disso, o desenvolvimento de novas técnicas tem permitido a síntese de partículas nas mais variadas formas, tais como esferas, prismas, discos, tubos, hexágonos, etc. A morfologia dos NC é importante, visto que as propriedades de nanopartículas são dependentes não apenas do seu tamanho, mas também estão relacionadas à sua forma. Propriedades como atividade e seletividade catalítica, elétricas e ópticas, magnéticas e ponto de fusão são altamente dependentes da forma (Ghosh e Paria, 2012). O método hidrotérmico, que consiste no aquecimento de uma solução aquosa do material precursor, tem se mostrado eficiente na síntese nanofitas (Yin *et al.*, 2007; Kohli *et al.*, 2012), nanotubos (Jia, Liu, *et al.*, 2009; Shi *et al.*, 2014), nanobastões (Godinho Jr. *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2012; Padhi *et al.*, 2014; Mousavi-Kamazani *et al.*, 2015), entre outras (Yan *et al.*, 2008; Al-Harbi, 2011; Chen *et al.*, 2012; Singh *et al.*, 2013; Xiao *et al.*, 2014). Tensoativos ou moléculas tamponantes são frequentemente utilizadas para estabilizar as nanopartículas ou para orientar o crescimento das partículas ao longo de um plano cristalino específico (Li e Zhang, 2009)

A tecnologia e o custo dos NC dependem da processabilidade, como exemplo, o modo como os componentes são combinados para formar o compósito e a habilidade que estes possuem em formar um material coeso. O processamento frequentemente envolve elevada temperatura e pressão, e o material matriz é quem dita esses parâmetros, tal como o tempo requerido. Os compósitos reforçados por fibras são mais comumente fabricados por impregnação da matriz ou seu precursor em estado líquido na fibra. Outras alternativas são a reação de estado sólido entre os componentes, o revestimento ou a prensagem das fibras de reforço com o material matriz, entre outros (Chung, 2010).

A síntese desses NC ocorre por métodos "*top-down*" – de cima para baixo – ou "*bottom-up*" – de baixo para cima. O primeiro usa métodos de fabricação tradicionais para cortar, moer e dar forma, tais como processamento com feixes de laser, usinagem, moagem e polimento. O segundo explora as propriedades químicas das moléculas, levando a um alto arranjo em conformação útil, utilizando-se de métodos como síntese química, deposição de vapor, auto-organização, deposição e crescimento de filmes, etc. As

técnicas *bottom-up* podem produzir partículas bem menores e tem potencial de serem mais rentáveis devido a vantagens como absoluta precisão, completo controle sobre o processo e mínima perda de energia se comparada com as técnicas *top-down* (Ghosh e Paria, 2012). A técnica *bottom-up* foi utilizada como base para a obtenção dos materiais produzidos neste trabalho.

A síntese sonoquímica é outro método utilizado na obtenção de materiais de única fase e também compósitos. Este método baseia-se na cavitação acústica resultante da formação contínua, crescimento e colapso implosivo de bolhas em um líquido (Vinila *et al.*, 2009). Jung *et al.* (2007) relataram que a irradiação ultrassônica rapidamente induz o crescimento anisotrópico de óxido de zinco, ZnO, na superfície dos substratos. Hou e Wang (2014), utilizando o mesmo processamento, obtiveram nanofios de ZnO com nanopartículas ocas de sulfeto de cádmio, CdS, em sua superfície, ambos cristalinos e com uma interface bem definida entre os materiais. Essa estrutura altera significativamente os processos interfaciais de transferência de carga e, assim, as propriedades eletroquímicas do material.

A irradiação ultrassônica aumenta dramaticamente o processo de amadurecimento de Oswald através de indução de turbulência, o que resulta no rápido crescimento de nanopartículas (Nguyen e Kim, 2015). A ultrassonicação também provoca a formação de espécies radicais que incluem o átomo de oxigênio ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ e $\cdot\text{HO}_2^-$), pela sonólise da água em ar atmosférico (Jung *et al.*, 2007). A síntese sonoquímica também foi utilizada neste trabalho a fim de se comparar os resultados obtidos.

1.2. Metais Terras-raras

Os metais terras raras (TR) são elementos químicos pertencentes à série dos metais lantanídeos (Ln), mais o escândio e o ítrio (Figura 1.2.1). O termo "terras" deve-se ao fato de que, ao longo dos séculos XVIII e XIX, tais elementos foram isolados na forma de óxidos, à época designados "terras" (terras alcalinas ou metais alcalinos-terrosos). Já o termo "raras" se deve ao fato de que esses elementos eram inicialmente encontrados apenas em alguns minerais e sua separação era consideravelmente complexa. Os metais TR possuem raios iônicos bastante próximos e a substituição entre eles é livre de

impedimentos em diversos retículos cristalinos (Abrão, 1994; Sousa Filho e Serra, 2014).

A tabela periódica dos elementos é apresentada em uma forma compacta, com os lantanídeos e actinídeos separados. Os elementos são organizados em blocos: s, p, d e f. Os números atômicos são indicados em cada célula. Os elementos Sc, Y e La são destacados com fundo cinza escuro.

H 1																	He 2
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88	Ac 89															

Lantanídeos													
Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103

Figura 1.2.1 – Tabela periódica dos elementos.

Os lantanídeos são elementos do bloco f , com a camada eletrônica $4f$ ocupada gradativamente e configuração eletrônica, em ordem energética, $[\text{Xe}] 4f^1 6s^2$ (salvo algumas exceções), formando compostos pela perda de seus elétrons $6s$ e $4f$. Os orbitais f estão profundamente inseridos no interior dos átomos e blindados pelos elétrons $4d$ e $5p$. Metais TR são altamente redutores, com potenciais de redução que variam de $-1,99$ V (Eu) a $-2,35$ (Pr), e exibem estado de oxidação $+3$. O cério pode apresentar-se como Ce^{4+} ao perder seu único elétron f , e o európio apresentar-se como Eu^{2+} , ao receber um elétron, ficando com uma configuração estável de camada semipreenchida, f^7 (Antolini e Perez, 2011).

Na formação de seus compostos, a preferência pela perda de um elétron $4f$ e não de um elétron $5s$ ou $5p$, mais externos, é consequência de uma maior penetrabilidade dos elétrons s e p em relação aos elétrons f (que não apresentam, em sua distribuição radial de probabilidade, máximos locais nas proximidades do núcleo), o que torna estes últimos mais disponíveis (Sousa Filho e Serra, 2014). Os orbitais $4f$ nos íons Ln^{3+} não participam diretamente da

ligação por não conseguirem se superpor com os orbitais dos ligantes, por serem altamente blindados pelos orbitais $5s$ e $5p$. Por esse motivo suas propriedades espectroscópicas e magnéticas não são influenciadas pelos ligantes (Cotton, 2013).

Outras propriedades decorrentes dos elétrons f é o ferromagnetismo do gadolínio metálico e a supercondutividade do lantânio a baixas temperaturas. A susceptibilidade magnética das TR deve-se aos elétrons desemparelhados nos orbitais $4f$. Devido às interações dos orbitais, o momento magnético efetivo não é proporcional ao número de elétrons desemparelhados (Abrão, 1994). O gadolínio apresenta propriedades paramagnéticas e é um agente de contraste utilizado comercialmente em 45% das análises por ressonância magnética (Magnetic Resonance Imaging – MRI) (Lux *et al.*, 2011).

A química das TR é predominantemente iônica e determinada principalmente pelo tamanho de seus cátions trivalentes. Os potenciais de ionização são relativamente baixos, de modo que as TR são altamente eletropositivas e seus compostos são essencialmente iônicos. Vários lantanídeos se apresentam como íons coloridos, e o aparecimento da cor deve-se às transições $f-f$. O comportamento espectroscópico das TR merece destaque devido à existência de fenômenos de luminescência ou fluorescência de certos íons, especialmente o Eu e Y, quando usados como ativadores em óxidos, silicatos e outros fósforos. Entre os metais TR, o Sm, Eu, Tb e Dy apresentam fluorescência na região do visível, e o Ce, Gd e Er fluorescem na região do ultravioleta (Abrão, 1994).

Devido às propriedades eletrônicas, ópticas e características químicas resultantes dos seus elétrons $4f$, compostos de metais TR têm sido desenvolvidos e estudados para utilização em dispositivos luminescentes de alto desempenho (Jia, Liu, *et al.*, 2009; Xiao *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2014), sensores (Shrestha *et al.*, 2006; Attia *et al.*, 2010), semicondutores ferromagnéticos (Miyazaki *et al.*, 2010), sistemas termofotovoltáicos (Sakr *et al.*, 2014), materiais de conversão ascendente (Wang *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2014), catalisadores (Gao *et al.*, 2003), fotocatalisadores (Liu *et al.*, 2012; Du *et al.*, 2013; Dan, Jianfeng, *et al.*, 2014), agentes de tratamento e diagnóstico em medicina (Lux *et al.*, 2011; Duncan *et al.*, 2012), células a combustível (Antolini

e Perez, 2011), determinação de analitos orgânicos (Georges, 1993), indicadores biológicos (Wang *et al.*, 2012; Liu, Tu, Zhu, Ma, *et al.*, 2013; Bünzli, 2016), etc.

1.2.1. Hidróxidos de Terras-raras

Os hidróxidos de metais TR são fortemente básicos. A basicidade decresce na série, estando ligada à diminuição do raio do cátion, com o lantânio sendo o mais básico e o escândio o menos básico. Os métodos clássicos de precipitação com NH_4OH procuram explorar essa ordem de basicidade, onde os cátions que se ligam mais fortemente com o íon hidroxila (OH^-) em compostos insolúveis precipitam primeiro, de modo que os mais básicos precipitam por último (Abrão, 1994).

Estes hidróxidos são precipitados de soluções aquosas por NH_3 e NH_4OH ou hidróxidos alcalinos diluídos, e são insolúveis no excesso de precipitante. Especialmente para hidróxidos fortes, a precipitação só é completa pelo uso de grande excesso de NH_4OH a frio. Pela secagem a $110\text{ }^\circ\text{C}$ os precipitados têm a composição aproximada $\text{TR}(\text{OH})_3$. Entre 200 e $300\text{ }^\circ\text{C}$ se formam os óxidos hidratados $\text{TRO}(\text{OH})$, os quais originam os óxidos acima de 300 - $400\text{ }^\circ\text{C}$. Um controle muito conveniente do pH de hidrólise é conseguido pela técnica de precipitação homogênea, usando-se uréia por exemplo. O pH vai subindo lentamente e o precipitado resultante é, muitas vezes, extremamente fino. Outras vantagens da precipitação homogênea à temperatura constante e com controle do pH estão na velocidade lenta do crescimento dos cristais e no equilíbrio mais próximo entre as fases solução e sólida, diminuindo os fenômenos de adsorção, oclusão, co-precipitação e outros efeitos indesejáveis (Abrão, 1994). Hidróxidos insolúveis de TR precipitam em pH neutro, na ausência de agentes complexantes (Cotton, 2013).

A maior parte dos hidróxidos de TR, $\text{TR}(\text{OH})_3$, possuem estrutura cristalina hexagonal (Figura 1.2.1.1), tal qual o óxido de zinco (ZnO), bastante conhecido por exibir crescimento anisotrópico. Segundo Wang e Li (2002) é razoável imaginar que a força motriz para o crescimento anisotrópico de nanofios de hidróxidos de TR deriva da estrutura cristalina inerente desses

compostos e o seu potencial químico em solução. Em princípio, o crescimento do cristal e a morfologia do cristal são regidos pelo grau de supersaturação, pela difusão da reação, pelas espécies na superfície dos cristais, pelas energias superficiais e interfaciais, e pela estrutura dos cristais. Isto é, fatores extrínsecos e intrínsecos, estrutura cristalina e o ambiente de crescimento são importantes na morfologia final (Yang *et al.*, 2006).

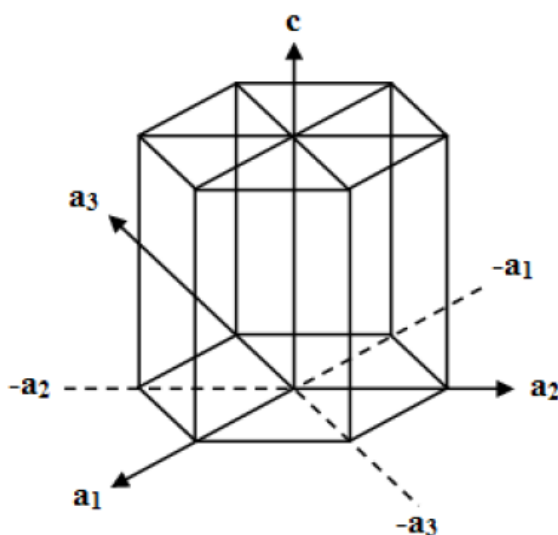


Figura 1.2.1.1– Estrutura cristalina hexagonal.

Para as diferentes faces cristalográficas, a taxa de crescimento é inversamente proporcional ao índice de difração, ou seja, aquelas faces cristalográficas com baixa difração são sempre mantidas nos produtos finais. Outro fator que também pode influenciar a morfologia final é o meio de crescimento de cristal. Para a síntese do hidróxido metálico $\text{In}(\text{OH})_3$, por exemplo, relatada por Tang *et al.* (2005), a abundância de oxigênio produzido por H_2O_2 é uma condição sintética especial. A alimentação contínua com alto teor de oxigênio é suficiente para cristalização das faces.

Dois métodos são comumente utilizados para prever a morfologia na ausência de aditivos e ignorando o efeito do solvente. O primeiro é através da energia de superfície (a diferença em energia entre os íons de superfície e aqueles no *bulk*, por unidade de área superficial). Para um cristal em equilíbrio com o seu meio, a energia de superfície deve ter um valor mínimo para um dado volume. Consequentemente, a importância morfológica de uma face é inversamente proporcional à energia de superfície. A morfologia obtida

desta forma é denominada morfologia de equilíbrio. Um método alternativo incorpora a ideia de energia de fixação, a energia por molécula liberada quando uma nova camada é ligada à face de cristal. Para esta face, assume-se que a energia é proporcional à taxa de crescimento e, por conseguinte, inversamente proporcional à sua importância morfológica. A morfologia obtida por esta metodologia é conhecida como morfologia de crescimento, uma vez que se baseia na ideia de camadas anexando-se a um cristal em crescimento (Lee *et al.*, 1996).

A morfologia dos hidróxidos de TR e suas propriedades decorrentes têm sido estudadas (Yves *et al.*, 2008; Jia, Huang, *et al.*, 2009; Qian *et al.*, 2009; Mu, Q. e Wang, Y., 2011; Liu *et al.*, 2012; Jianfeng *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2014; Giang *et al.*, 2015; Mousavi-Kamazani *et al.*, 2015), porém não extensivamente, e muitos relatos envolvendo sua síntese são voltados para a posterior obtenção e estudo das propriedades dos seus óxidos (Hoener *et al.*, 1992; Gao *et al.*, 2003; Jia, Liu, *et al.*, 2009; Xiao *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2010; Thongtem *et al.*, 2010; Xin *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2013).

Recentemente Dan, Jian-Feng, *et al.* (2014) relataram a síntese de nanocristais de hidróxido de samário, $\text{Sm}(\text{OH})_3$ com microestrutura hexagonal prismática em diferentes temperaturas, nos quais as propriedades ópticas e fotocatalíticas relacionadas à morfologia foram modificadas em função da temperatura de reação. Outro estudo, voltado para o desenvolvimento de materiais biomarcadores, foi feito por Hemmer *et al.* (2010), que investigaram a citotoxicidade (em células normais e cancerígenas) de nanobastões e nanopartículas de hidróxido de gadolínio, $\text{Gd}(\text{OH})_3$, tendo sido observado que não apresentam nenhum potencial inibitório às funções celulares, fato atribuído à formação de aglomerados de partículas que impedem a passagem pela membrana celular, necessária para alterar processos bioquímicos. Porém a presença de grupos hidroxila na superfície do $\text{Gd}(\text{OH})_3$ resultam em biocompatibilidade e modificação superficial *in situ*, devido à atração hidrofílica entre esses grupos e o meio celular aquoso, e então uma potencial aplicação em agentes de contraste e biomarcadores. Thongtem *et al.* (2010) relataram a síntese de nanobastões e nanotubos de $\text{Gd}(\text{OH})_3$, e posterior conversão ao seu óxido, tendo sido verificado que quando

utiliza-se NaOH como precipitante as fitas ficam mais finas e são mais curtas. Já com NH_4OH formam-se tubos, mais largos e compridos. Esse comportamento é interessante, já que esse material apresenta propriedade catalítica, para qual a área superficial é importante.

1.2.1.1. Métodos de Síntese

Hidróxidos e óxidos nanométricos de terras raras, $\text{TR}(\text{OH})_3$, TR_2O_3 e TRO_2 , podem ser sintetizados por diversos métodos, como por exemplo, o método sol-gel por precipitação com hidróxido de sódio (Logvinenko *et al.*, 2014), hidróxido de potássio (Wang e Li, 2002) e dietilenotriamina (DETA) (Dan, Jian-Feng, *et al.*, 2014), método sol-gel utilizando precursores organometálicos e álcool benzílico como solvente (Xiao *et al.*, 2009), o método hidrotérmico utilizando trietilamina e hidróxido de potássio como agentes precipitantes (Zhang *et al.*, 2009), e o método hidrotérmico assistido por micro-ondas (Godinho Jr. *et al.*, 2008; Thongtem *et al.*, 2010; Xiao *et al.*, 2014), de modo que se verificou que o tamanho e a morfologia das nanoestruturas obtidas podem ser controladas ajustando os parâmetros de síntese, como a concentração do agente precipitante, o pH, o tempo e a temperatura de reação. O método sol-gel propicia vantagens como baixa temperatura de processamento, operação e utilização de equipamentos simples, e baixo custo (Logvinenko *et al.*, 2014). Estudos recentes tem demonstrado que processos químicos por via úmida são rotas efetivas e fáceis para sintetizar nanoestruturas unidimensionais (1D) como nanobastões, nanofios, nanotubos e nanofitas, em termos de baixo custo, alta eficiência e com potencial para produção de alta qualidade (Li *et al.*, 2010). Também têm sido sintetizados hidróxidos de metais TR dopados com outros metais TR, bons ativadores em materiais fósforos (Li *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2014; Xiao *et al.*, 2014).

Dentre os métodos hidrotermais de síntese estão o hidrotérmico convencional e hidrotérmico assistido por micro-ondas. No primeiro utiliza-se um aparelho autoclave em Teflon e aquecimento em um forno convencional, o que proporciona um processo de nucleação mais rápido e formação de mais núcleos. No segundo, a radiação de micro-ondas é a fonte de aquecimento, que é gerado dentro do material, em vez de ser originado de fontes externas,

melhorando as constantes cinéticas de reação, além de reduzir o tempo de reação, o gasto de energia, a temperatura de síntese, tamanho de partícula e aumentar a pureza do material (Xiao *et al.*, 2014). No sistema hidrotérmico irradiado por micro-ondas, o aquecimento da solução e processamento é homogêneo e o gradiente térmico quase não existe, tendo-se assim uma nucleação homogênea, um crescimento de partícula uniforme e, conseqüentemente, uma distribuição uniforme no tamanho das partículas (Volanti *et al.*, 2007; Godinho Jr. *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2012; Zhu e Hang, 2013).

1.3. Nanocompósitos Baseados em Metais Terras-raras

Existem diversos materiais híbridos a base de metais TR ou nos quais estes íons estão presentes em alguma quantidade, e que têm sido estudados atualmente. Binnemans (2009), em seu artigo de revisão, deu uma visão geral dos diferentes tipos de materiais híbridos do tipo orgânico-inorgânico à base de lantanídeos descritos na literatura até 2009, com foco nos materiais com propriedades luminescentes. Dentre os materiais relatados estão os dopados e co-dopados com íons TR, tais como vidros óxidos e cerâmicas, que se enquadram em materiais compósitos, e são bastante estudados, como já relatado em sessões anteriores deste trabalho. Outras classes são as de NC orgânico-inorgânico onde moléculas orgânicas são misturadas na rede cristalina de materiais inorgânicos, ou onde os constituintes orgânicos e inorgânicos estão ligados covalentemente.

Existem ainda os compostos de intercalação, formados pela inclusão de moléculas entre camadas de uma matriz sólida com estrutura lamelar, onde a intercalação do material hóspede, camada a camada, aumenta a distância entre as camadas hospedeiras, como no caso dos hidróxidos duplos em camadas (*layered double hydroxides- LDHs*) (Matsumoto *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2011; Gu *et al.*, 2012) contendo compostos orgânicos ou compostos de coordenação.

Sistemas *core-shell*, onde partículas inorgânicas são funcionalizadas por revestimento com moléculas orgânicas, como no estudo realizado por Wu *et al.* (2007) mais recentemente, também foram abordados.

As interações entre hospedeiro e hóspede indicam que as características estruturais de sensibilizadores orgânicos no espaço intercamadas de hidróxidos de TR em camadas podem afetar a luminescência (Liu *et al.*, 2014).

A técnica *core-shell* tem sido extensivamente aplicada na síntese de nanoestruturas semicondutoras e isolantes, para variadas funções. Modificando a estrutura pode-se aprimorar a eficiência quântica dos centros ópticos TR e propiciar o desenvolvimento de biomarcadores, por biofuncionalização. O nanorrecobrimento também possibilita alterar propriedades intrínsecas dos materiais, que não podem ser alcançadas pelo método convencional.

NC do tipo *core-shell* de óxidos de TR dopados com outros íons TR, tais como Eu^{3+} , têm sido preparados através do recobrimento de nanopartículas dielétricas como Al_2O_3 , SiO_2 e ZnO . Assim, tem-se observado mudanças nas propriedades de acordo com a modificação do material de núcleo, a espessura da casca e do sítio de localização do dopante. Outro exemplo é a síntese de NC tipo *core-shell* de ítria estabilizada com zircônia e recoberta com alumina, $\text{ZYO@Al}_2\text{O}_3$, por Gonçalves *et al.* (2013). O sistema, cujo *core* é cristalino e *shell* amorfo, apresenta uma interface com ordem-desordem estrutural na junção dos materiais, propiciando o aprimoramento da propriedade de fotoluminescência.

Lux *et al.* (2011) relataram a síntese de NC tipo *core-shell* de óxido de gadolínio recoberto com polissiloxano modificado com ligante ácido para aplicação como agente de tratamento e diagnóstico, devido às suas propriedades de contraste em ressonância magnética (MRI – Magnetic Resonance Imaging) e radiosensibilizadora. O NC inicial tem tamanho suficiente para ser filtrado pelos rins, porém, em solução aquosa, ocorre a dissolução do *core* em íons Gd^{3+} e sua posterior quelação pelo ácido ligante, seguido do colapso do *shell* e conseqüente redução do tamanho de partícula, que é essencial para a depuração hepática.

Recentemente, no trabalho de Baitha e Manam (2015), obteve-se pelo método de precipitação e posterior calcinação o NC de óxido de zinco e óxido de estanho dopado com európio, $\text{ZnO/SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, onde ambas as fases se apresentam cristalinas. Comparando o NC obtido com os óxidos dopados

em separado, verificou-se um aprimoramento da propriedade fotoluminescente no sistema compósito.

1.4. Teoria de Bandas: Condutores, Semicondutores e Isolantes

A condutividade eletrônica além de ser característica dos metais também é característica dos materiais semicondutores. Os semicondutores têm como característica, intrínseca ou extrínseca, uma pequena diferença entre os níveis de energia da banda de valência (última banda preenchida) e banda de condução (primeira banda vazia), denominada "banda proibida" ou "*band gap*". A banda proibida é estreita o suficiente para permitir a excitação térmica de transportadores de carga em temperatura ambiente (Sapoval *et al.*, 2003). Entretanto a condutividade nos metais decresce com o aumento da temperatura e nos semicondutores aumenta com o aumento da temperatura (Shriver e Atkins, 2008).

Em geral, os semicondutores podem ser divididos em semicondutores do tipo *n* e tipo *p*. Estas designações estão relacionadas com os dois tipos de transportadores presentes em materiais semicondutores, os elétrons e os buracos, de modo que podem existir três tipos de condução: do tipo-*n* (elétrons em maior quantidade), do tipo-*p* (buracos em maior quantidade) e intrínseca (quantidade de elétrons e buracos iguais) (Wright e Edwards, 2008).

As propriedades destes sólidos inorgânicos, que são um agregado de um número praticamente infinito de átomos, são explicadas por uma extensão da Teoria do Orbital Molecular (TOM), na qual átomos estão suficientemente próximos para que ocorra a superposição dos orbitais de valência, de modo que a superposição de *n* orbitais atômicos dá origem a *n* orbitais moleculares (ligantes, antiligantes e não ligantes). A sobreposição de um grande número de orbitais atômicos em um sólido produz um grande número de orbitais moleculares com energias muito próximas, formando uma banda praticamente contínua de níveis de energia. Estas bandas são separadas por intervalos denominados banda proibida ou *band gap*, valores de energia para os quais não há orbitais moleculares. A linha divisória entre isolantes e semicondutores se relaciona com o tamanho do "*band gap*" (Cotton

et al., 1995; Shriver e Atkins, 2008). O intervalo entre a banda de valência e a banda de condução para semicondutores é normalmente maior que o de materiais condutores e menor que 4 eV, valor encontrado para materiais isolantes (Ghosh e Paria, 2012).

A energia do estado quântico de um elétron é dependente do número de onda k de sua função de onda, e pelo princípio de conservação dos momentos espera-se que o momento cristalino seja conservado quando um elétron na rede cristalina interage com outra partícula, tal como na absorção óptica em cristais, onde o valor de k de um elétron não sofre mudanças porque o momento de um fóton na região do visível é muito pequeno se comparado ao de um elétron.

Em muitos materiais de interesse a parte mais baixa da banda de condução e o topo da banda de valência, que é onde a transição banda-a-banda é mais provável de ocorrer, são localizados no mesmo ponto do espaço dos momentos. Portanto a transição eletrônica ocorre diretamente, sem a mudança do valor de k . O tipo de transição que satisfaz essa regra de seleção é chamada transição direta, e os materiais que possuem essa estrutura de banda são ditos materiais de *gap direto*. Por outro lado, em alguns materiais a parte mais baixa da banda de condução é deslocada em relação ao topo da banda de valência. Nesse tipo de estrutura de bandas, a transição direta entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência é proibida pela regra de seleção de k da transição direta. Dessa forma, essa transição requer uma grande mudança no vetor de onda. Isso só é possível de ser realizado se a transição for intermediada pela absorção ou emissão de fônons. Esse tipo de transição assistida por fônons é chamada transição indireta (Figura 1.4.1). Os compostos em que as transições ópticas ocorrem dessa forma recebem o nome de materiais de *gap indireto* (Rodrigues e Galzerani, 2012).

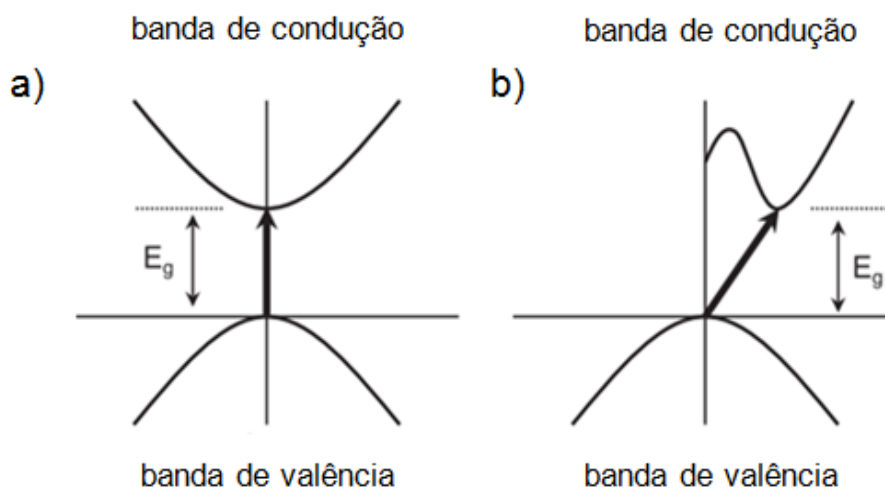


Figura 1.4.1 – Estrutura de bandas em (a) semicondutor de *gap* direto e (b) semicondutor de *gap* indireto. Fonte: (Abdullah *et al.*, 2006), adaptada.

As transições eletrônicas diretas e indiretas podem ser permitidas ou proibidas, e para cada uma delas existe um valor n associado. Para as transições permitidas direta e indireta os valores são $1/2$ e $3/2$, respectivamente. Para as transições proibidas direta e indireta os valores são 2 e 3 , respectivamente (Ebraheem e El-Saied, 2013; Chen, F. *et al.*, 2016).

O coeficiente de absorção, que mede a intensidade da absorção dos materiais, é dado pela equação de Wood e Tauc (Wood e Tauc, 1972):

$$\alpha = \frac{A(\hbar\nu - E_g)^n}{\hbar\nu}$$

Onde:

A - constante de proporcionalidade

\hbar - constante de Planck

ν - frequência da luz

E_g - energia de *band gap*

α - coeficiente de absorção próximo à borda de absorção

n - valor associado ao tipo de transição

e a energia do *band gap* pode ser determinada plotando-se $(\alpha\hbar\nu)^2 \times (\hbar\nu)$, e pela extrapolação uma linha reta até a intersecção do eixo de abscissas (Wood e Tauc, 1972; Abdullah *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2015).

O silício (Si), por exemplo, é um semicondutor de *band gap* indireto. Este tipo de *band gap* faz do silício um emissor de luz pouco eficiente, uma vez que a transição eletrônica para emissão de luz é um processo de segunda ordem se comparado com semicondutores de *band gap* direto. A produção de silício poroso por Canham (1990), reduzindo o tamanho da partícula, mostrou-se eficiente no aprimoramento da eficiência luminescente a temperatura ambiente, relatada pela primeira vez. Este comportamento explica-se pelo efeito de confinamento quântico. Semicondutores nanoestruturados oferecem a possibilidade de modificar a energia da estrutura de bandas do material para aprimorar mecanismos específicos que sejam vantajosos em determinados dispositivos. (Wright e Edwards, 2008).

Para nanopartículas, o aumento do *band gap* depende do tamanho da partícula, aumentando com a redução do tamanho. Por exemplo, partículas de HgSe com diâmetro de 50 nm tem um *band gap* de 0,3 eV, enquanto o mesmo material com diâmetro de 3 nm apresenta um *band gap* de 3,2 eV (Abdullah *et al.*, 2006).

Nanopartículas semicondutoras, nas quais os efeitos quânticos tornam-se importantes, são frequentemente chamadas de pontos quânticos. Dois efeitos importantes ocorrem nos semicondutores quando os elétrons estão confinados em pequenas regiões: maior separação entre o HOMO-LUMO (*High Occuped Orbital Molecular e Low Unocuped Orbital Molecular*) em relação aos valores observados nos cristais usuais, e quantização dos níveis de energia dos elétrons nos LUMOs e dos buracos (ausência de elétrons) nos HOMOs, como os de uma partícula numa caixa. Ambos os efeitos são importantes na definição das propriedades dos pontos quânticos. As transições de elétrons entre os estados da banda de valência (estados HOMO) e os da banda de condução (estados LUMO), são chamadas transições interbandas, e a menor energia para essas transições aumenta para os pontos quânticos em relação aos semicondutores em quantidades macroscópicas. As transições interbandas controlam as propriedades de luminescência desses materiais e, como a separação entre as bandas é função do tamanho, é possível ajustar a luminescência simplesmente pela alteração dos seus tamanhos. Nos pontos quânticos a probabilidade de transição entre dois estados é alta para a maioria das transições a partir dos estados HOMO para os estados LUMO, explicando

a natureza da absorção destes semicondutores como uma banda larga (Shriver e Atkins, 2008).

Os estados eletrônicos envolvidos nas transições eletrônicas são caracterizados por 3 números quânticos:

- S – momento angular orbital total,
- L – momento angular de spin total e
- J – momento angular total,

dentro do esquema de acoplamento Russel–Saunders, e designados por um símbolo $^{2S+1}L_J$ em função da configuração eletrônica (Harris e Bertolucci, 1978).

As transições eletrônicas podem ser transições permitidas ou transições proibidas, fato que reflete nas intensidades das transições observadas para uma determinada substância. Duas regras devem ser observadas para as transições eletrônicas. Primeira: o campo eletromagnético da radiação incidente não pode mudar as orientações relativas dos spins dos elétrons (regra de seleção de spin). Deste modo, um estado singleto (spin total $S=0$, multiplicidade $2S+1=1$) não pode sofrer uma transição para um estado tripleto (spin total $S=1$, multiplicidade, $2S+1=3$). Segunda: uma molécula ou íon centrossimétrico só apresenta transições permitidas se acompanhada por mudança de paridade ($g \leftrightarrow u$), ou seja, para espécies centrossimétricas apenas transições com mudança de número quântico l ($s-p$, $p-d$, $d-f$) são permitidas (regra de seleção de Laporte). O acoplamento spin-órbita pode relaxar a regra de seleção de spin, mas geralmente as transições proibidas por spin são muito mais fracas do que as permitidas (Shriver e Atkins, 2008).

1.4.1. Luminescência

Luminescência é a emissão de luz por alguma substância após ter sido eletronicamente excitada pela absorção de radiação (Lakowicz, 2007; Shriver e Atkins, 2008). Em função do método de excitação, são definidos diferentes tipos de luminescência, por exemplo, fotoluminescência (emissões após a excitação por irradiação com radiação eletromagnética), eletroluminescência (emissão por recombinação de elétrons e buracos sob a influência de um campo elétrico), quimioluminescência (produção não térmica

de luz através de uma reação química), ou triboluminescência (emissão observada por aplicação de tensões mecânicas aos cristais ou por fratura de cristais) (Binnemans, 2009).

A luminescência é normalmente dividida em duas categorias: fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado, e têm como característica o tempo de duração da emissão. Na fluorescência o decaimento radiativo ocorre de um estado excitado de mesma multiplicidade que o estado fundamental. Na fosforescência o decaimento radiativo é de um estado de multiplicidade diferente daquele do estado fundamental. Algumas possíveis transições após a excitação, incluindo as descritas acima, estão ilustradas na Figura 1.4.1.1 (Lakowicz, 2007; Shriver e Atkins, 2008; Binnemans, 2009).

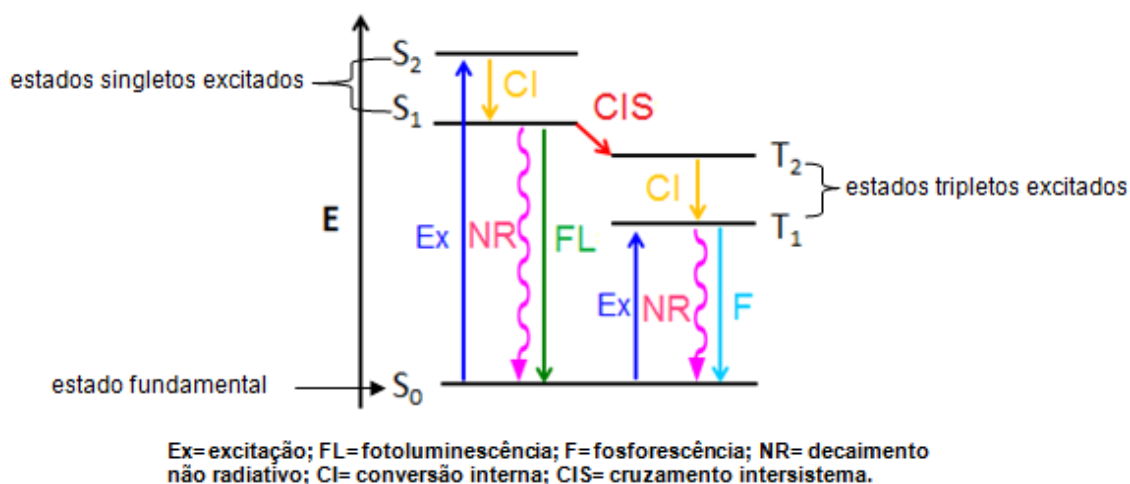


Figura 1.4.1.1 – Diagrama de Jablonski.

Na fluorescência, nos estados excitados do tipo singlete, por exemplo, o elétron no orbital excitado é emparelhado (*spins* opostos, $\uparrow\downarrow$), ao retornar ao estado fundamental, ao segundo elétron. Conseqüentemente o retorno ao estado fundamental é permitido por spin e ocorre rapidamente (tempo de vida de aproximadamente 10 nanossegundos), com a emissão de um fóton. Já a fosforescência é a emissão de luz de um estado excitado do tipo tripleto, por exemplo, na qual o elétron excitado tem a mesma orientação de spin ($\uparrow\uparrow$ ou $\downarrow\downarrow$) que o elétron no estado fundamental, sendo esta transição proibida por spin, apresentando tempos de vida com valores entre

milissegundos e segundos. A fluorescência também pode ocorrer pela transferência de energia de ressonância, um fenômeno eletrodinâmico que ocorre entre uma espécie doadora em estado excitado e uma espécie aceptora em estado fundamental. Os doadores normalmente emitem em curto comprimento de onda que se superpõem com o espectro de absorção do acceptor. Os lantanídeos não são aceptores diretos muito úteis, porém podem ter altos rendimentos quânticos (relação entre o número de fótons absorvidos e emitidos), e atuam como doadores (Lakowicz, 2007).

A fosforescência normalmente não é vista em soluções à temperatura ambiente devido à existência de muitos processos que competem com a emissão, como decaimentos não radiativos (sem emissão de fótons) e processos de *quenching* (supressão da luminescência). A fluorescência ocorre tipicamente em moléculas orgânicas aromáticas, e os átomos são geralmente não fluorescentes em fases condensadas, com exceção dos elementos TR, nos quais a fluorescência resulta das transições eletrônicas entre os orbitais f . Os TR apresentam altos tempos de vida devido aos orbitais f serem altamente blindados e baixas taxas de emissão devido aos seus pequenos coeficientes de extinção (que mede a intensidade da absorção) (Lakowicz, 2007).

As propriedades luminescentes dos semicondutores nanoestruturados são afetadas não apenas pelas características gerais das nanoestruturas, como tamanho, morfologia e composição, mas também pela estrutura, especialmente pela cristalinidade, desordem reticular e defeitos. A espectroscopia de luminescência tem sido largamente reconhecida como uma ferramenta útil para caracterizar a qualidade de materiais semicondutores bem como para elucidar comportamentos físicos que podem acompanhar a recombinação radiativa (Wright e Edwards, 2008).

1.4.1.1. Luminescência em Íons Terras-raras

Os íons TR mostram abundantes cores de emissão baseadas em suas transições $4f-4f$ ou $5d-4f$. Interessantemente, tem sido observado que as propriedades ópticas exibidas pelas nanopartículas diferem ligeiramente quando comparadas com as do material em maior escala. É reportado que o tempo de vida, eficiência quântica de luminescência e *quenching* da

concentração (concentração na qual a FL é reduzida) são fortemente dependentes do tamanho de partícula, numa escala nanométrica (Vinila *et al.*, 2009).

Apesar de a fotoluminescência de íons TR poder ser um processo eficiente, todos os íons TR sofrem fraca absorção de luz, uma vez que os coeficientes de absorção molar, ϵ , da maioria das transições nos espectros de absorção destes são menores do que $10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, e apenas uma quantidade muito limitada de radiação é absorvida por excitação direta nos níveis $4f$. Devido à intensidade de luminescência não ser apenas proporcional ao rendimento quântico de luminescência, mas também à quantidade de luz absorvida, baixa absorção de luz resulta em baixa luminescência. No entanto, o problema da baixa absorção de luz pode ser superado pelo chamado efeito antena (ou sensibilização). Weissman descobriu que uma intensa luminescência centrada no metal pode ser observada para complexos de TR com ligantes orgânicos, quando os ligantes estão em estado excitado. Devido às intensas bandas de absorção de cromóforos orgânicos, muito mais luz pode ser absorvida pelos ligantes orgânicos do que pelo próprio íon lantanídeo. Subsequentemente, a energia de excitação é transferida a partir dos ligantes orgânicos para o íon lantanídeo por transferência de energia intramolecular (Binnemans, 2009).

Entre 1950 e 1960 foram feitas diversas medidas referentes aos níveis de energia dos íons TR de configuração $4f^n$ em várias matrizes cristalinas. Grande parte deste trabalho foi realizada por Dieke e colaboradores, cujos resultados foram apresentados em livro póstumo. Entre eles, um diagrama de níveis de energia para íons TR trivalentes, conhecido como "Diagrama de Dieke" (Figura 1.4.1.1.1) (Reisfeld *et al.*, 1974; Martel *et al.*, 2000; Peijzel *et al.*, 2005).

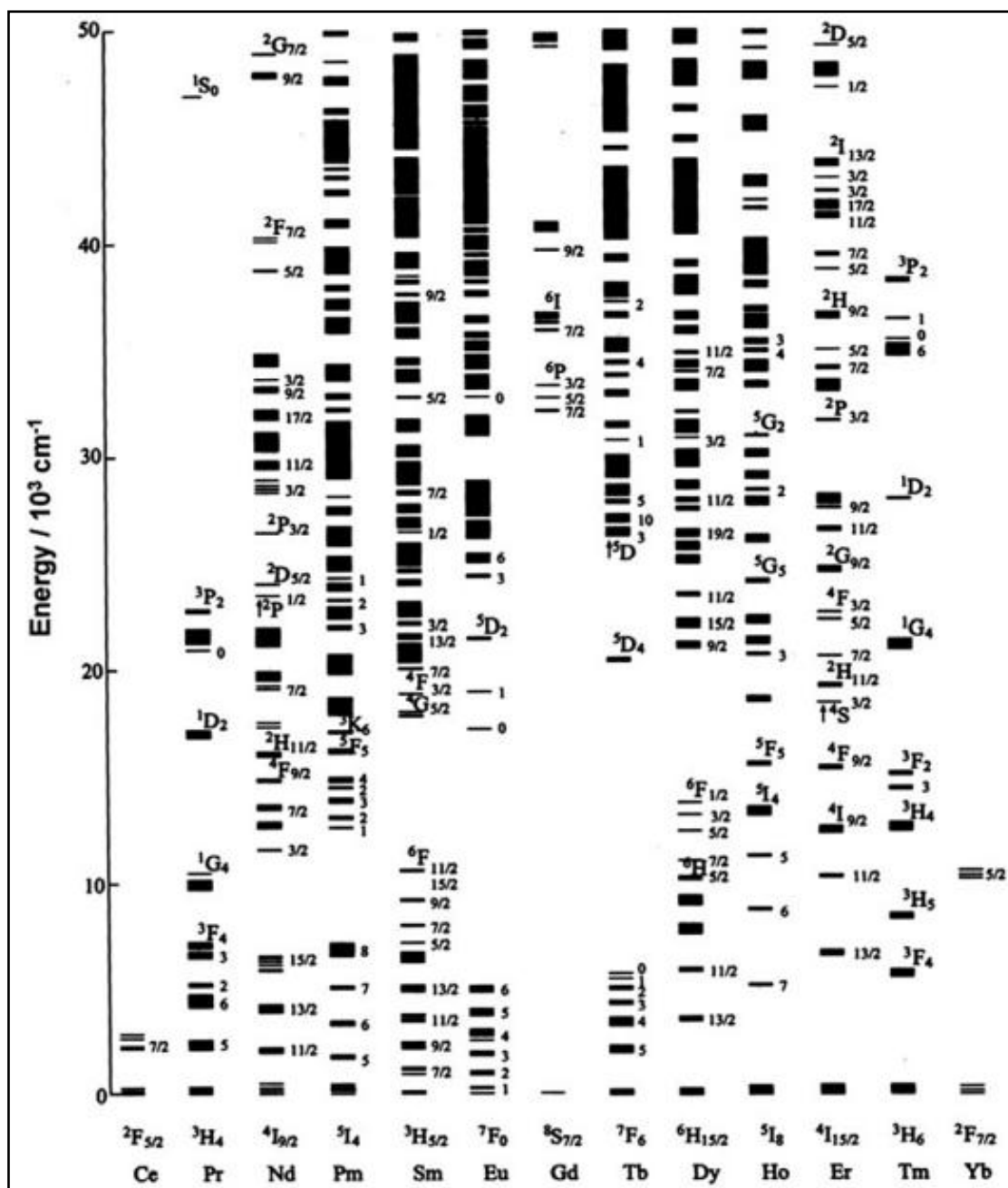


Figura 1.4.1.1 – Diagrama de níveis de energia para todos os íons TR^{3+} dopados na matriz LaF_3 , no intervalo de $0 - 50 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Fonte: (Carnall *et al.*, 1989).

O diagrama permite uma rápida identificação dos níveis de energia em novas matrizes e tem sido uma ferramenta crucial para o desenvolvimento de materiais aplicáveis em fósforos e lasers. Mais recentemente Peijzel *et al.* (2005) publicaram um diagrama completo para estes íons (Figura 1.4.1.1.2).

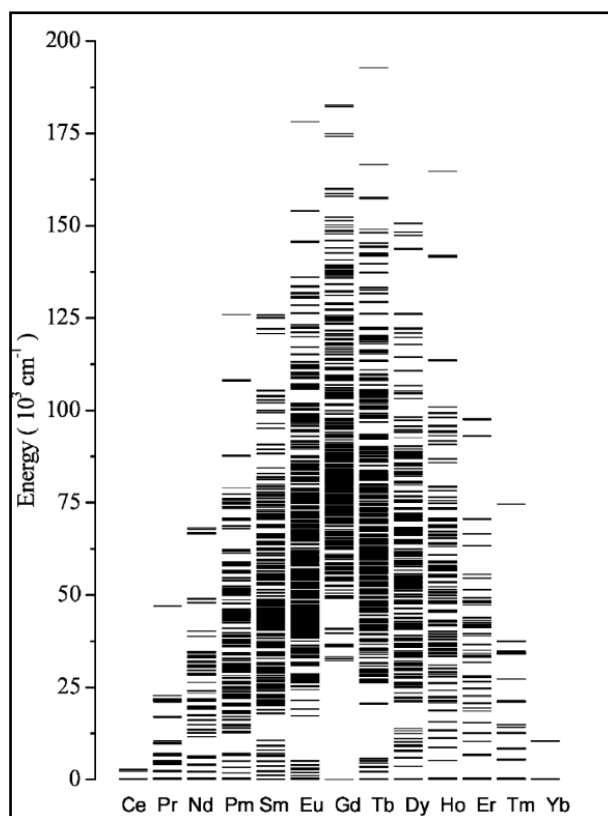


Figura 1.4.1.1.2 – Diagrama de níveis de energia para todos os íons TR³⁺ dopados na matriz LaF₃ no intervalo de 0 - 200x10³ cm⁻¹. Fonte: (Peijzel *et al.*, 2005).

Uma vez que os níveis de energia dos íons Ln³⁺ são bem definidos devido à blindagem dos orbitais *4f* pelas camadas 5s² 5p⁶ cheias, os íons Ln³⁺ mostram pouca sensibilidade para os ambientes químicos em que estão inseridos. Portanto, as transições nas camadas interiores *4f-4f* dos íons Ln³⁺, que abrangem desde a região do visível à região do infravermelho, são finas e facilmente reconhecidas (Liu, Tu, Zhu e Chen, 2013). Pelo mesmo motivo, tratamentos térmicos tem pequena influência sobre o comprimento de onda de emissão, mas influenciam a intensidade de emissão em alguma extensão (Lin *et al.*, 2010). As transições permitidas e proibidas por spin para íons TR trivalentes com configuração eletrônica com mais de 7 elétrons *4f* podem ser melhor entendidas no trabalho de Peijzel *et al.* (2005).

Nanopartículas inorgânicas dopadas com TR possuem características físico-químicas superiores, tais como luminescência de longa duração, largo efeito antena gerado pelo deslocamento Stokes ou anti-Stokes, bandas de emissão estreitas, alta resistência à fotodegradação e baixa toxicidade, e, portanto, são considerados como uma nova geração de biossondas luminescentes em comparação com sondas moleculares

convencionais como corantes orgânicos e quelatos de lantanídeos (Chen *et al.*, 2013; Liu, Tu, Zhu e Chen, 2013; Liu, Tu, Zhu, Ma, *et al.*, 2013).

Íons Ln^{3+} dopando nanopartículas (NP) podem servir como ativadores ópticos, assim como atuar como sensores sensíveis à estrutura local em torno do íon lantanídeo no retículo catiônico de uma matriz. Espera-se que estes compostos de matrizes inorgânicas estáveis sejam mais fotoestáveis e agentes mais econômicos para utilização em biomarcadores se comparados com os quelatos de lantanídeos, pouco estáveis e de alto custo (Liu, Tu, Zhu e Chen, 2013).

O óxido de gadolínio, Gd_2O_3 , é uma promissora matriz hospede, com boa durabilidade química, estabilidade térmica e baixa energia de fônon. Possui um *band gap* direto largo (4,9 eV). Estas propriedades são apropriadas para aplicações práticas por aumentar a possibilidade de transições radiativas, resultando em um alto rendimento quântico (Thongtem *et al.*, 2010). O Gd_2O_3 absorve luz em torno de 230-240 nm, e sua excitação pode resultar numa transferência de energia entre a matriz e íons TR luminescentes ativadores (os íons Gd^{3+} transferem energia do estado ${}^6\text{P}_{7/2}$ para a maioria dos íons TR) (Vinila *et al.*, 2009). Íons inertes com configuração eletrônica estável (camadas *4f* vazias, semipreenchidas e cheias) como o La^{3+} , Y^{3+} e o Gd^{3+} dopando cristais tem atraído considerável interesse de pesquisa devido a poderem aprimorar a luminescência de íons TR ativadores, como Tb^{3+} e Eu^{3+} (Liu *et al.*, 2014). Kim *et al.* (2014) relataram que sob excitação para os estados ${}^6\text{I}_0$ e ${}^6\text{P}_j$ do Gd(III), no óxido dopado sintetizado via método hidrotérmico, a energia foi transferida para os estados excitados do Eu(III) ou Tb(III), resultando em transições luminescentes destes. A intensidade fotoluminescente aumentou significativamente após a calcinação devido ao aumento da cristalinidade e redução dos sítios de supressão (*quenching*) – água adsorvida e OH.

1.4.1.2. *Quenching*

O *quenching* da luminescência se refere a qualquer processo que reduza a intensidade de fluorescência de uma amostra, e pode ocorrer devido a uma larga variedade de processos e por diferentes mecanismos. Um destes é o *quenching* colisional, onde o fluóforo ou centro luminescente em estado

excitado é desativado após, por exemplo, contato com outra molécula em solução, retornando ao estado fundamental por caminhos não-radiativos. Alguns exemplos de *quenchers* são o oxigênio, halogênios, aminas e moléculas deficientes em elétrons. Estas últimas podem suprimir a luminescência devido à transferência de elétrons entre o par fluóforo-*quencher*. Outro mecanismo é o *quenching* estático, que ocorre no estado fundamental, sem difusão ou colisão molecular, como por exemplo, na formação de complexo não luminescente entre o par fluóforo-*quencher*. A supressão da luminescência também pode ocorrer pela atenuação da luz incidente pela própria espécie luminescente ou por outra espécie (Lakowicz, 2007). A presença de água ou grupos OH⁻ também pode causar redução da luminescência, já que neste caso, em vez de ocorrerem transições radiativas pode ocorrer transferência de energia para produzir vibrações dos grupos OH (Matsumoto *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2014; Kuhn *et al.*, 2015).

Os grupos hidroxila provenientes de água, solvente e grupos silanol em vidros causam o *quenching* da luminescência em íons lantanídeos (*quenching* por hidroxila). As vibrações de alta energia associadas aos grupos hidroxila podem interagir com os estados eletrônicos excitados dos íons lantanídeos, e isso proporciona um canal eficiente para a desativação de estados excitados via relaxamento não radiativo. Esta flexibilização não radiativa de estados excitados por grupos hidroxila é especialmente um problema para íons TR que emitem na região do infravermelho, porque neles o *gap* de energia entre o nível emissor e o estado final é pequeno (Binnemans, 2009).

Em uma comparação entre os íons TR Sm³⁺ e Yb³⁺, o Sm³⁺ é mais sensível a mecanismos de relaxação não radiativa, tais como a relaxação multifônon e *quenching* por OH⁻, do que o Yb³⁺, devido ao seu menor *band gap*, fácil de ser transposto por relaxação multifônon. Para materiais dopados com Sm³⁺, pode também ocorrer um mecanismo adicional de perda de energia por transferência parcial de energia de um íon Sm³⁺ excitado (doador) para um íon Sm³⁺ não-excitado (receptor) vizinho ao primeiro, chamada relaxação cruzada (Lin *et al.*, 2010; Kuhn *et al.*, 2015). Como uma regra geral, quanto menor for este intervalo de energia, os processos de desativação não radiativa ocorrerão mais facilmente através das vibrações de espécies na superfície das NP,

particularmente grupos vibracionais de alta energia, tais como O-H (Liu, Tu, Zhu e Chen, 2013).

1.4.1.3. Fotoluminescência

Fotoluminescência é o processo em que uma substância absorve radiação eletromagnética – fótons – e irradia fótons, novamente. Ou seja, ocorre a excitação de um elétron para um estado de maior energia e então o retorno deste para um estado de energia mais baixo, acompanhado da emissão de um fóton (Wright e Edwards, 2008). Quando os elétrons retornam aos seus estados de equilíbrio o excesso de energia é expelido do material e pode incluir a emissão de luz (processo radiativo) ou não (processo não radiativo). A energia da radiação emitida está relacionada com a diferença entre os dois estados eletrônicos envolvidos na transição. A quantidade de luz emitida depende da contribuição relativa ao processo radiativo (Rodrigues e Galzerani, 2012).

Geralmente a fonte de energia são fótons na região do ultravioleta e a liberação de energia é luz visível (Shriver e Atkins, 2008). Com base nas frequências relativas da luz de excitação e luz emitida, duas grandes categorias de emissão para os íons TR^{3+} podem ser distinguidas: conversão descendente (*downconversion*) e conversão ascendente (*upconversion*). O processo de *downconversion* (ou seja, tipo Stokes convencional) é a conversão de fótons de energia mais altas em fótons de energia mais baixas. Por outro lado, a luminescência *upconversion* (isto é, tipo anti-Stokes) é um processo no qual luz de baixa energia é convertida em luz de maior energia através da absorção seqüencial de vários fótons ou de etapas de transferência de energia (Liu, Tu, Zhu, Ma, *et al.*, 2013).

A emissão fotoluminescente (FL) em temperatura ambiente apresenta uma forma típica de processos multifônon, com muitos canais de relaxação, envolvendo a participação de muitos estados, indicativos de *band gap* largo. Assim, a emissão FL de banda larga consiste na soma das emissões individuais, originadas da recombinação radioativa entre elétrons e buracos armadilhados nos estados do *gap*. À temperatura ambiente, entretanto, se nenhuma carga armadilhada promove as recombinações radiativas, a energia é

usada para vibrações (recombinações não radiativas) na rede cristalina. A presença de elétrons e buracos armadilhados no *gap* é associada à presença de imperfeições ou defeitos (Orhan *et al.*, 2005; Wright e Edwards, 2008). Em NC a inserção de defeitos no sistema pode ser realizada, por exemplo, empregando-se ao menos um material com algum grau de ordem-desordem ou pela interação dos materiais nas interfaces, como relatado por Gonçalves *et al.* (2013) no desenvolvimento de NC tipo *core-shell*, YSZ@Al₂O₃, que apresenta desordem estrutural na junção dos materiais, cujo *core* é cristalino e *shell* amorfo.

São poucos os relatos na literatura sobre propriedades FL em hidróxidos metálicos, sendo os estudos mais voltados para propriedades fotocatalíticas. Entretanto Yan *et al.* (2008) relataram a obtenção de nanocubos de In(OH)₃ que exibiram inesperadamente forte e larga emissão PL na região azul-verde (com máxima intensidade em 480 nm), emissão que não pode ser atribuída à transição banda-a-banda do In(OH)₃ (este material possui *band gap* de aproximadamente 5,14 eV, na região UV). A propriedade FL foi então atribuída a vacâncias de oxigênio e demais defeitos inseridos devido ao processamento hidrotérmico, já relatados na síntese de óxidos semicondutores (ex. In₂O₃, ZnO, SnO₂). Anteriormente Yang *et al.* (2006) haviam relatado que aglomerados de nanobastões e esferas de In(OH)₃ não apresentaram qualquer luminescência sob luz UV de excitação.

1.4.1.3.1. Ordem-Desordem

A emissão FL em temperatura ambiente de materiais com algum grau de ordem-desordem é atribuída à presença de éxcitons autoarmadilhados, vacâncias de oxigênio, estados de superfície e transferência de carga via defeitos intrínsecos. A desordem estrutural a curto alcance e a médio alcance, em função dos defeitos, gera estados localizados no *band gap* (acima da banda de valência e abaixo da banda de condução) e uma distribuição não homogênea de cargas na célula, permitindo o armadilhamento de elétrons, que após a excitação do fóton, recombina-se com o buraco por diferentes caminhos, levando à emissão de banda larga.

Existe um conceito de ordem-desordem em materiais como vidros, materiais amorfos e cerâmicas, que explica algumas de suas propriedades. Um sólido estruturalmente desordenado é um sólido em que não existe completa ordem na posição dos átomos. Usualmente para descrever a estrutura do material leva-se em consideração a escala de um átomo e seu vizinho mais próximo, e talvez dois ou três átomos distantes. Todo sólido ou líquido tem alguma estrutura nesta escala, que é chamada ordem a curto alcance. Para sólidos cristalinos esta ordem estrutural persiste por uma distância mais longa (dezenas ou centenas de distâncias atômicas), de modo que estes materiais apresentam ordem a longo alcance, caso da maioria dos metais e alguns sólidos ligados covalentemente (Figura 1.4.1.3.1.1). A ordem a longo alcance dá origem a picos de difração estreitos que podem ser analisados para determinar a estrutura cristalina com maior precisão. A ordem a curto alcance pode ser avaliada por espectroscopia Raman, sensível às ligações químicas dos átomos dentro dos clusters (Wright e Edwards, 2008).

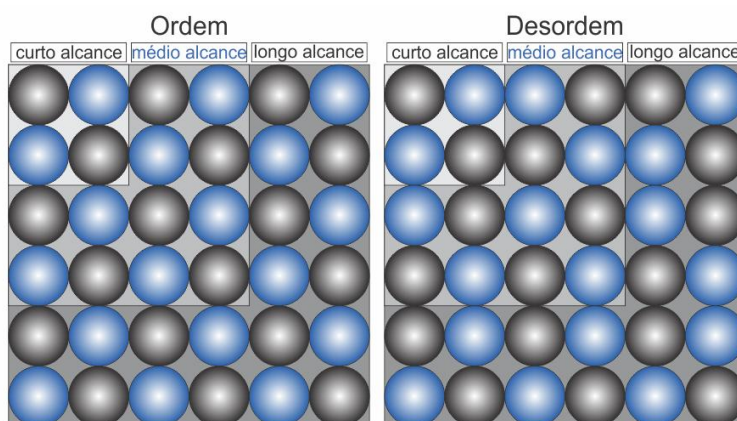


Figura 1.4.1.3.1.1 – Ordem e desordem estrutural.

As propriedades ópticas dos nanomateriais podem diferir significativamente daquelas em seus homólogos em maior tamanho. Em NP dopadas com TR o tamanho de partícula pode afetar o tempo de vida de emissão, a eficiência quântica, e a concentração de *quenching*. Muitos destes fenômenos observados resultam da distorção estrutural induzida pela redução do tamanho e de defeitos de superfície que afetam o campo cristalino em torno dos íons TR. É bem conhecido que as propriedades ópticas dos íons TR³⁺ são muito sensíveis ao seu ambiente de coordenação local, e a intensidade de

emissão das NP dopadas com TR^{3+} é criticamente dependente da estrutura cristalina e do campo cristalino em torno dos íons TR^{3+} . Uma ligeira variação da estrutura local irá dar origem a uma alteração significativa nas propriedades ópticas NP dopadas. Em nanoescala, a desordem estrutural e defeitos de superfície são inevitáveis após a introdução de íons TR^{3+} em diferentes NP inorgânicas. (Liu, Tu, Zhu e Chen, 2013).

1.5. Processamento de Materiais

1.5.1. Processamento por Micro-ondas

O espectro de ondas eletromagnéticas abrange um intervalo de poucos ciclos por segundo, na região de radiofrequência, até 10^{20} ciclos por segundo, para os raios gama. As micro-ondas são ondas eletromagnéticas que ocupam a parte do espectro na frequência de 300 MHz (3×10^8 ciclos/s) a 300 GHz (3×10^{11} ciclos/s) – correspondentes aos comprimentos de onda de 1 milímetro a 1 metro –, sendo que as frequências típicas para processamento de materiais são 915 MHz, 2,45 GHz, 5,8 GHz e 24,124 GHz (Figura 1.5.1.1) (Systems *et al.*, 1994; Chandrasekaran *et al.*, 2012; Zhu e Hang, 2013).

O uso de micro-ondas no processamento industrial de materiais pode ser uma ferramenta versátil para processar alguns tipos de materiais, em um largo intervalo de condições. É também um processamento complexo e multidisciplinar, e envolve desenvolvimento de equipamentos eletromagnéticos e materiais variáveis, muitos dos quais mudam significativamente com a temperatura (Systems *et al.*, 1994).

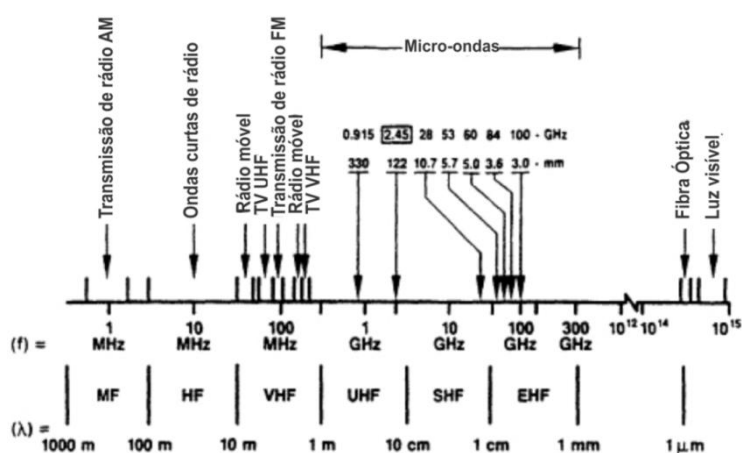


Figura 1.5.1.1 – Espectro eletromagnético e frequências utilizadas no processamento de micro-ondas. Fonte: (Systems *et al.*, 1994), adaptado.

O aquecimento utilizando micro-ondas também tem sido utilizado para o processamento de cerâmicas desde o final da década de 1940, com um grande impulso na década de 80, porém não resultaram na obtenção de produtos úteis no campo da cerâmica. Posteriormente uma série de inovações e novos desenvolvimentos no campo de processamento de cerâmicas ocorreram no final da década de 90, onde o uso de sinterização por micro-ondas foi estendido a novos grupos de materiais, compreendendo não apenas cerâmicas brancas e semicondutores, mas também compósitos contendo quantidades substanciais de metais, metais puros e ligas (Komarneni *et al.*, 1992; Agrawal, 1998; Komarneni, 2003).

Os estudos do processamento de cerâmicas evidenciaram uma série de peculiaridades do uso da energia de micro-ondas no processamento em altas temperaturas, como a redução no consumo de energia e o tempo de processamento, distribuição invertida do perfil de temperatura e aquecimento seletivo. Em cerâmica, além da sinterização, para a qual são exigidos requisitos como elevadas temperaturas, elevadas taxas de aquecimento, uniformidade de temperatura e história térmica equivalente em toda a amostra, as micro-ondas podem ser utilizadas para síntese, secagem e eliminação de orgânicos (Menezes *et al.*, 2007). Keyson *et al.* (2006) utilizaram um forno micro-ondas doméstico adaptado com uma célula rádio-susceptível inserida em sua cavidade (tendo como susceptor o SiC, carbetto de silício, responsável pela conversão de micro-ondas em calor). Este sistema possibilitou pela primeira vez a utilização de micro-ondas na preparação e ordenação de filmes finos e o uso de fornos domésticos de micro-ondas na síntese e processamento de materiais não susceptíveis, ampliando os materiais e substâncias que podem ser sintetizadas e processadas usando micro-ondas como fonte de energia.

No processo de aquecimento por micro-ondas, materiais interagem com as micro-ondas e absorvem energia eletromagnética volumetricamente, transformando-a em calor. Portanto, o calor é gerado a partir do interior do material, em contraste com o aquecimento convencional, onde o calor é transferido do exterior para o interior através de condução de calor. Comparado com a maneira convencional de aquecimento, o aquecimento micro-ondas tem várias vantagens, tais como taxas rápidas de aquecimento, redução do tempo de processamento, eficiência energética, o que proporciona

microestruturas mais finas. Nos últimos anos, a aplicação de micro-ondas como fonte de energia no processamento de materiais tem sido amplamente investigada, tais como os campos de cerâmicas, semicondutores, materiais poliméricos (Zhu e Hang, 2013).

No aquecimento por micro-ondas, as ondas eletromagnéticas contínuas são produzidas no magnetron e transmitidas através de um tubo metálico oco dentro de uma cavidade de ressonância onde os materiais são processados. Os materiais são aquecidos devido aos atritos moleculares provocados pela polarização das moléculas, e que envolvem dois processos principais: a polarização dipolar e a condução iônica. Uma vez que a radiação eletromagnética pode produzir um campo oscilante, ocorre o alinhamento dos dipolos ou íons das amostras ao longo da direção do campo elétrico (Figura 1.5.1.2).

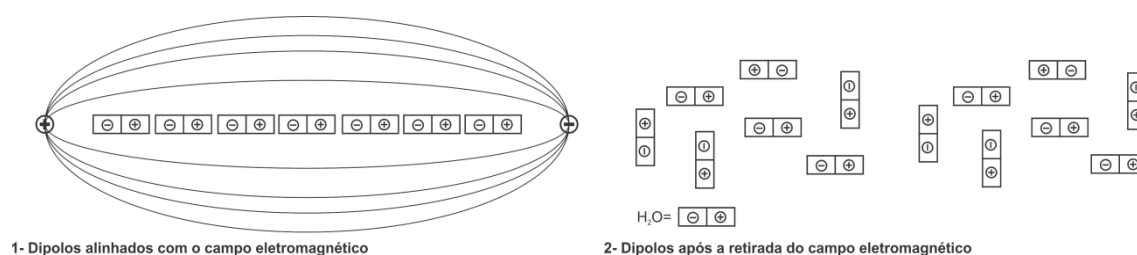


Figura 1.5.1.2 – Moléculas de água com (1) e sem (2) a influência do campo elétrico. Fonte: (Sanseverino, 2002), adaptado.

Devido à duração do fenômeno de orientação e desorientação, relativos à frequência da irradiação por micro-ondas, diferentes quantidades de calor são produzidas através do atrito molecular e perda dielétrica. Como as frequências de rotação de muitas moléculas polares na solução começam a ficar atrás da frequência das oscilações do campo elétrico, o aquecimento resistivo começa a ser produzido no meio. Este fenômeno é denominado perda dielétrica, a porção da energia de um campo elétrico oscilante em um meio dielétrico que é convertida em calor e perdido na amostra. No caso da condução iônica as partículas dissolvidas carregadas oscilam para frente e para trás sob a influência da irradiação de micro-ondas, colidem com moléculas vizinhas, e assim, geram calor. O mecanismo de condução iônica é mais forte do que a polarização dipolar no que diz respeito à capacidade de geração de

calor, e certamente gera grandes consequências para a síntese de nanopartículas em líquidos iônicos (Zhu e Hang, 2013).

A propriedade dielétrica é uma propriedade importante para avaliar a viabilidade do efeito de aquecimento devido às micro-ondas. A capacidade de um material dielétrico de absorver micro-ondas e armazenar energia é dada por a permissividade complexa, ϵ^* :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$$

onde a constante dielétrica (ϵ') da substância é uma medida que indica a sua polaridade, e perda dielétrica (ϵ'') representa a eficiência do material para converter a energia absorvida em calor. A razão entre perda dielétrica e constante dielétrica é numericamente igual a $\tan \delta$, sendo chamada de fator de dissipação, que é a habilidade de uma amostra em converter radiação eletromagnética em calor. Quanto maior este valor mais a substância é aquecida por micro-ondas (Sanseverino, 2002; Chandrasekaran *et al.*, 2012). Os valores de ϵ' , ϵ'' e $\tan \delta$ para a água à 25°C são respectivamente 76,7-12,0419 - 1570; para o NaCl aq. 0,5M, 67 - 41,875 - 6250; e para o heptano 1,9 - 0,00019 - 1. As porcelanas possuem $\epsilon' = 6,0-8,0$. Materiais cristalinos altamente ordenados são pouco aquecidos por micro-ondas (já que não há pouca ou nenhuma rotação de dipolo), substâncias como teflon e vidro pyrex são transparentes às micro-ondas, e os metais as refletem (Sanseverino, 2002).

1.5.2. Processamento Hidrotérmico

O processo hidrotérmico utilizado nas sínteses de materiais cerâmicos consiste no aquecimento de uma solução aquosa do material precursor, usualmente em autoclave, sob temperatura e pressão relativamente alta. De acordo com a fonte de aquecimento o método hidrotérmico pode ser dividido em duas categorias: hidrotérmico convencional e hidrotérmico assistido por micro-ondas (Xiao *et al.*, 2014).

Na síntese hidrotérmica convencional o solvente é aquecido indiretamente, por transmissão de calor, de modo que o reator é aquecido e, por conseguinte aquece a solução, existindo um gradiente de temperatura. Na

síntese de óxidos nanométricos utilizando esse método, geralmente empregam-se temperaturas brandas, da ordem de 120 a 200°C (Volanti *et al.*, 2007). O método hidrotérmico tem se mostrado eficiente na síntese nanofitas (Yin *et al.*, 2007; Kohli *et al.*, 2012; Singh *et al.*, 2013), nanotubos (Jia, Liu, *et al.*, 2009), entre outras.

No sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas a fonte de aquecimento é a radiação por micro-ondas, e o aquecimento da solução e processamento é direto e homogêneo. Devido à associação do processo hidrotérmico com a irradiação de micro-ondas, o gradiente térmico quase não existe, tendo-se assim uma nucleação homogênea, um crescimento de partícula uniforme e, conseqüentemente, uma distribuição uniforme no tamanho das partículas. Essa tecnologia pode ser considerada como uma alternativa para a redução dos custos de energia e do processamento (Volanti *et al.*, 2007; Xiao *et al.*, 2014). O aquecimento de materiais cristalinos, pouco suscetíveis às micro-ondas, em sínteses hidrotérmicas ocorre então pela liberação de calor provocada pelo solvente envolvido.

Esta técnica proporciona também a economia de tempo, por meio do aumento altamente significativo da cinética de cristalização, e fornece acesso a novas ou diferentes fases metaestáveis. Ao longo dos últimos anos a síntese hidrotérmica tem sido utilizada para obter óxidos nanométricos, com a vantagem de empregar baixa temperatura de síntese comparada com as reações tradicionais de estado sólido e em fase vapor, além de dar origem a produtos cristalinos sem qualquer outro tratamento pós-aquecimento, como a calcinação necessária no processo sol-gel (Zhu e Hang, 2013).

Godinho Jr. *et al.* (2008) relataram a síntese de nanofitas de óxido de cério dopado com gadolínio ($Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-x}$) por processo baseado na precipitação à temperatura ambiente e sob condições hidrotérmicas em um forno convencional e em forno de micro-ondas, onde a morfologia anisotrópica deste material nanocristalino foi relacionada ao mecanismo de crescimento dos nanocristais por ataque orientado e ao aquecimento por micro-ondas, que influencia o processo de crescimento aumentando a taxa de colisões efetivas, além de diminuir drasticamente o tempo de tratamento. O aquecimento por micro-ondas além de promover o ataque orientado também proporciona atingir rapidamente a temperatura desejada devido à possibilidade de utilizar altas

taxas de aquecimento, de até 250 °C/min. Outra vantagem é a utilização de ambientes básicos ou ácidos nesse sistema, proporcionando a dissolução e recristalização dos materiais. Na recristalização, os íons dissolvidos precipitam em planos cristalinos mais estáveis termodinamicamente, levando assim à formação de novas morfologias.

1.5.3. Processamento Sonoquímico

A síntese sonoquímica é um método que tem sido bastante explorado por pesquisadores na obtenção de materiais de única fase (Jung *et al.*, 2007; Vinila *et al.*, 2009; Nguyen e Kim, 2015) e compósitos (Yu *et al.*, 2010; Amiri *et al.*, 2014; Hou e Wang, 2014). Este método baseia-se na cavitação acústica resultante da formação contínua, crescimento e colapso implosivo de bolhas em um líquido (Vinila *et al.*, 2009).

Jung *et al.* (2007) relataram que a irradiação ultrassônica rapidamente induz o crescimento anisotrópico de óxido de zinco, ZnO, na superfície dos substratos com uma taxa de crescimento média de cerca de 500 nm/h, dez vezes mais rápido do que a taxa de crescimento de ZnO via processo hidrotérmico. Já Hou e Wang (2014), utilizando o mesmo processamento, obtiveram nanofios de ZnO com nanopartículas ocas de sulfeto de cádmio, CdS, em sua superfície, formando uma estrutura de ZnO decorada com CdS, ambos cristalinos e com uma interface bem definida entre os materiais. Essa estrutura altera significativamente os processos interfaciais de transferência de carga e, assim, as propriedades eletroquímicas do material. Uma morfologia porosa, esférica e oca foi obtida por Nguyen e Kim (2015) na síntese sonoquímica de ZnO com a utilização de mistura dos solventes dimetilsulfóxido e água em variadas percentagens. Segundo os autores a nucleação do ZnO e rápida evolução morfológica poderia ser atribuída à alta temperatura e pressão na interface entre uma bolha em colapso e a solução, a qual presumiu-se acelerar a hidrólise, a pirólise e a condensação do precursor.

Entre os vários métodos de síntese, a utilização de ultrassom de alta intensidade oferece uma abordagem fácil e versátil para a fabricação de materiais nanoestruturados devido à sua capacidade de fornecer altas temperaturas e pressões, de curta duração, em solução. A irradiação

ultrassônica aumenta dramaticamente o processo de amadurecimento de Oswald através de indução de turbulência, o que resulta no rápido crescimento de nanopartículas (Nguyen e Kim, 2015). A ultrassonicação também provoca a formação de espécies radicais que incluem o átomo de oxigênio ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$ e $\bullet\text{HO}_2^-$), pela sonólise da água em ar atmosférico. Para a síntese do ZnO a presença do radical $\bullet\text{O}_2^-$ é importante para o crescimento (Jung *et al.*, 2007).

2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo a síntese e a caracterização de nanocompósitos de hidróxidos de metais terras raras, à base de $\text{Sm}(\text{OH})_3$ e $\text{Gd}(\text{OH})_3$, em diferentes proporções, utilizando síntese *botton-up* para a formação dos nanocompósitos por método hidrotérmico assistido por micro-ondas e também por síntese sonoquímica de alta potência. A formação da interface entre os materiais e a sinergia entre eles foi o principal foco de investigação das propriedades ópticas destes nanocompósitos.

3. Metodologia

3.1. Síntese dos Hidróxidos $TR(OH)_3$ – Etapa 1

As sínteses dos hidróxidos de samário, $Sm(OH)_3$, e hidróxido de gadolínio, $Gd(OH)_3$ foram realizadas pelo método de precipitação na presença de base e posterior processamento HAM. Para a síntese do $Sm(OH)_3$ inicialmente foi dissolvida quantidade suficiente do óxido de samário, Sm_2O_3 comercial (Aldrich, 99,9%), em pequena quantidade de ácido nítrico, completando-se o volume com água destilada de modo a obter uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Em seguida adicionou-se ao sistema sob agitação magnética excesso de solução de hidróxido de amônio e água destilada, na proporção 1:1, de modo a obter pH 10. A dispersão coloidal de aparência gelatinosa formada, contendo íons Sm^{3+} , NO_3^- , NH_4^+ e OH^- , foi transferida para o reator hidrotérmico e processado em forno micro-ondas adaptado (Figura 3.1.1) a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos, com taxa de aquecimento de $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Também foram sintetizadas amostras de $Sm(OH)_3$ e $Gd(OH)_3$ à temperatura ambiente (sem utilização do processamento HAM).



Figura 3.1.1 – Sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas: 1. forno de micro-ondas adaptado; 2. copo coletor de teflon; 3. reator de teflon; 4. Termopar; 5. Manômetro; 6. válvula de segurança; 7. Controlador.

Após resfriamento do sistema, o precipitado amarelado obtido foi lavado e filtrado a vácuo e seco em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas. A Figura 3.1.2 ilustra o fluxograma da síntese. O mesmo procedimento foi realizado para síntese do $Gd(OH)_3$.

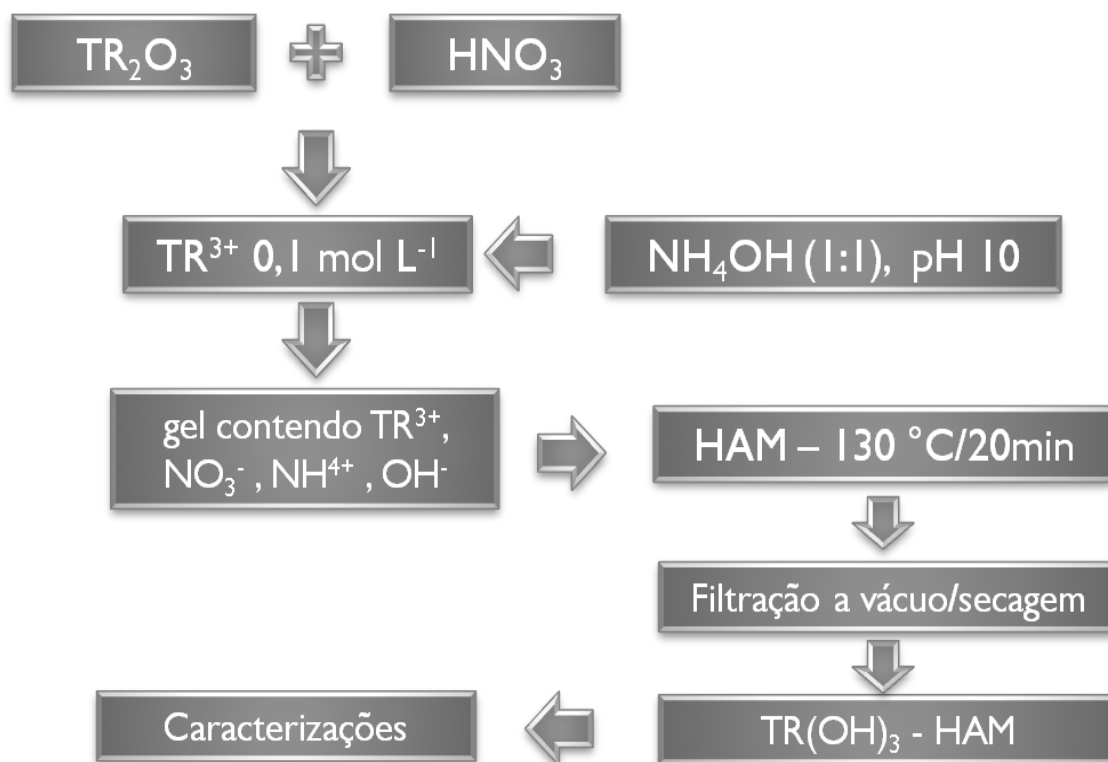


Figura 3.1.2 – Fluxograma de síntese – etapa 1.

3.2. Síntese dos Nanocompósitos TR(OH)₃/TR(OH)₃ – Etapa 2

Para a síntese do nanocompósito Sm(OH)₃/Gd(OH)₃ 20% foi disperso sob agitação magnética em água destilada quantidade suficiente do Sm(OH)₃ sintetizado na etapa 1, e adicionada solução de hidróxido de amônio, de modo a manter o pH 10. A este sistema sob agitação, foi gotejada lentamente uma solução de Gd³⁺ na proporção de 20% em mol em relação ao Sm(OH)₃, mantendo o pH 10, pela adição de NH₄OH. Metade da dispersão obtida, com aparência gelatinosa, foi transferida para um reator hidrotérmico e processado em micro-ondas a 130 °C por 5 minutos, com taxa de aquecimento de 30 °C/min. Os precipitados foram lavados, filtrados a vácuo e secos em estufa a 80 °C por 12 horas. A Figura 3.2.1 ilustra o fluxograma da síntese. O mesmo procedimento foi realizado para síntese do Sm(OH)₃/Gd(OH)₃ 50% e Gd(OH)₃/Sm(OH)₃ 20% e 50%.

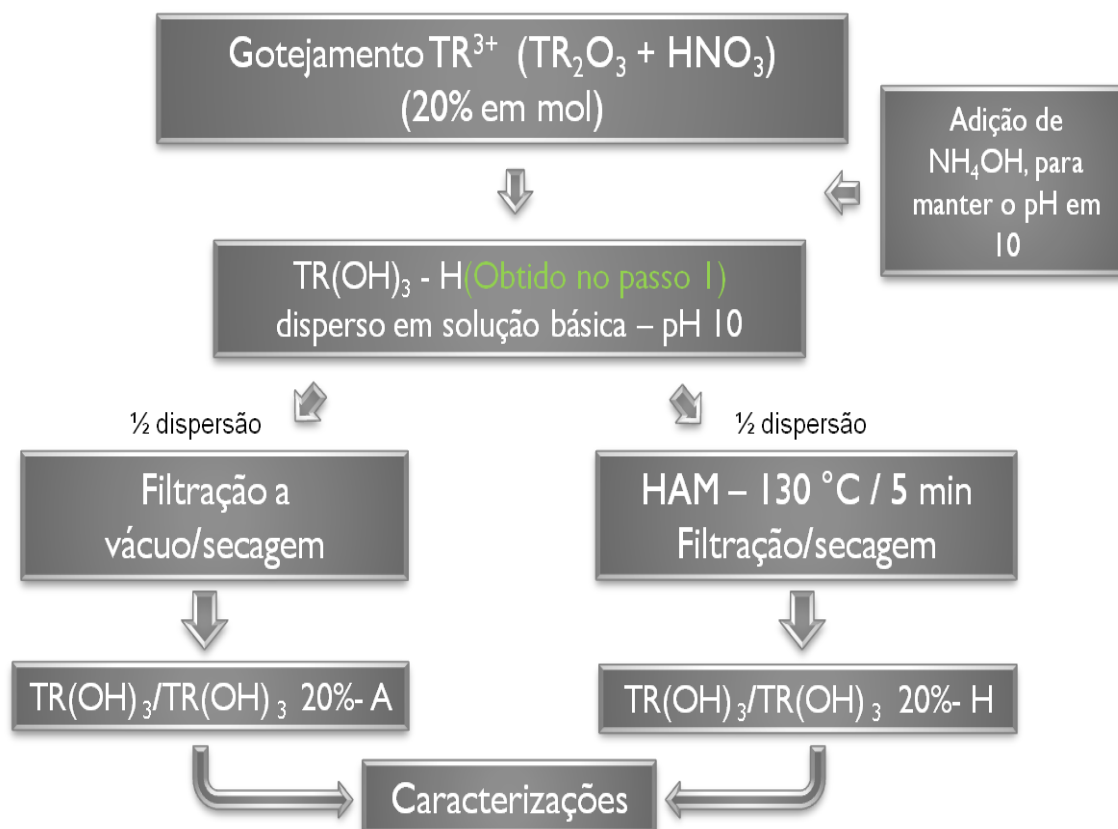


Figura 3.2.1 – Fluxograma de síntese – etapa 2.

3.3. Síntese dos Nanocompósitos TR(OH)₃/TR(OH)₃ – Processamento Sonoquímico

A síntese sonoquímica dos nanocompósitos TR(OH)₃/TR(OH)₃ foi realizada do mesmo modo que as relatadas no item 3.2, porém, em vez da agitação magnética, utilizou-se o ultrassom de ponteira de alta potência (Cole-Parmer Ultrasonic Processor, modelo GEX 750, 750 watts, 20 kHz). A concentração da solução precursora dos hidróxidos sintetizados na *etapa 1* foi 0,05 mol.L⁻¹, com processamento HAM de 130 °C por 10 minutos e taxa de aquecimento de 30 °C/min. A sonicação da dispersão em água do hidróxido obtido na *etapa 1* foi realizada com pulsação "2s on - 2s off", por 10 minutos. Já a sonicação durante o gotejamento foi realizada com pulsação "2s on - 2s off", com tempo total de 40 minutos. A porcentagem de íons TR³⁺ gotejados na *etapa 2* foi de 300%, e a temperatura do sistema durante o processamento manteve-se em 40 °C, aproximadamente. Metade da dispersão final obtida foi processada via HAM a 130 °C por 30 minutos. Os materiais obtidos à

temperatura ambiente e via HAM foram filtrados a vácuo e secos em estufa por 12 h. A Figura 3.3.1 ilustra o sistema montado.



Figura 3.3.1 – Esquema da síntese sonoquímica.

3.4. Síntese dos Hidróxidos Dopados

Os hidróxidos de samário dopado com gadolínio, $\text{Sm}(\text{OH})_3:\text{Gd}^{3+}$ 16% e hidróxido de gadolínio dopado com samário, $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Sm}^{3+}$ foram sintetizados pelo método de coprecipitação com NH_4OH . Para cada síntese preparou-se uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo os cátions TR^{3+} , com o cátion dopante da proporção de 16% em mol, e a esta solução foi adicionada uma mistura de NH_4OH e água destilada, 1:1, para elevar o pH a 10. Os precipitados de aparência gelatinosa foram lavados, filtrados a vácuo e secos em estufa, a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas.

Na Tabela 3.4.1 estão relacionadas todas as amostras sintetizadas, descrições e seus respectivos códigos, a fim de facilitar a descrição no texto.

Tabela 3.4.1 – Relação de amostras, descrição e códigos.

Amostra	Descrição	Código
Sm(OH) ₃	Temperatura Ambiente	Sm(OH) ₃ – A
Gd(OH) ₃	Temperatura Ambiente	Gd(OH) ₃ – A
Sm(OH) ₃	HAM 130 °C / 20 min	Sm(OH) ₃ – H
Gd(OH) ₃	HAM 130 °C / 20 min	Gd(OH) ₃ – H
Sm(OH) ₃ /Gd(OH) ₃ 20%	Temperatura Ambiente	Sm/Gd-20-A
Sm(OH) ₃ /Gd(OH) ₃ 20%	HAM 130 °C / 5 min	Sm/Gd-20-H
Sm(OH) ₃ /Gd(OH) ₃ 50%	Temperatura Ambiente	Sm/Gd-50-A
Sm(OH) ₃ /Gd(OH) ₃ 50%	HAM 130 °C / 5 min	Sm/Gd-50-H
Gd(OH) ₃ /Sm(OH) ₃ 20%	Temperatura Ambiente	Gd/Sm-20-A
Gd(OH) ₃ /Sm(OH) ₃ 20%	HAM 130 °C / 5 min	Gd/Sm-20-H
Gd(OH) ₃ /Sm(OH) ₃ 50%	Temperatura Ambiente	Gd/Sm-50-A
Gd(OH) ₃ /Sm(OH) ₃ 50%	HAM 130 °C / 5 min	Gd/Sm-50-H
Sm(OH) ₃ /Gd(OH) ₃ 300%	Ultrassom - 40 min / Temperatura Ambiente	Sm/Gd-300-UA
Sm(OH) ₃ /Gd(OH) ₃ 300%	Ultrassom - 40 min / HAM 130 °C-30 min	Sm/Gd-300-UH
Gd(OH) ₃ /Sm(OH) ₃ 300%	Ultrassom - 40 min / Temperatura Ambiente	Gd/Sm-300-UA
Gd(OH) ₃ /Sm(OH) ₃ 300%	Ultrassom – 40 min / HAM 130 °C-30 min	Gd/Sm-300-UH
Sm(OH) ₃ :Gd ³⁺ 16%	Temperatura Ambiente	Sm:Gd ³⁺ - A
Sm(OH) ₃ :Gd ³⁺ 16%	HAM 130 °C / 20 min	Sm:Gd ³⁺ - H
Gd(OH) ₃ :Sm ³⁺ 16%	Temperatura Ambiente	Gd:Sm ³⁺ - A
Gd(OH) ₃ :Sm ³⁺ 16%	HAM 130 °C / 20 min	Gd:Sm ³⁺ - H

3.5. Caracterização

As técnicas utilizadas para caracterização da estrutura cristalina, morfologia, composição e propriedades ópticas foram, respectivamente: Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS), Espectroscopia de Fotoluminescência (EFL) e Espectroscopia no UV-Vis por Reflectância Difusa (ERD). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

3.5.1. Difração de Raios X

A Difração de raios X (DRX) pelo método do pó para materiais policristalinos é um método analítico capaz de fornecer informações qualitativas

de fases cristalinas ou compostos presentes em uma amostra. Cada fase cristalina tem um modelo característico, o qual pode ser usado como uma impressão digital para identificação do composto. Por esta técnica é possível a obtenção de informações importantes como tamanho médio dos cristallitos, cristalinidade relativa e parâmetro de rede, além das distâncias interplanares e intensidades das reflexões.

A difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente separados, que são capazes de dispersar a onda e possuem espaçamento comparáveis em magnitude ao comprimento de onda (λ) da radiação. Um feixe difratado é composto por um grande número de ondas, em fase, dispersas que se reforçam mutuamente (Callister, 2013). O mecanismo específico de espalhamento é a interação de um fóton de radiação eletromagnética com um elétron orbital no átomo (Shackelford, 2008). Os tamanhos dos átomos e íons são da ordem de 0,1 nanômetros e a parte do espectro eletromagnético com o comprimento de onda nesse intervalo é a radiação X – radiação de alta energia e pequeno comprimento de onda. Deste modo a difração de raios X (Figura 3.5.1.1) é capaz de caracterizar a estrutura cristalina (Shackelford, 2008; Callister, 2013).

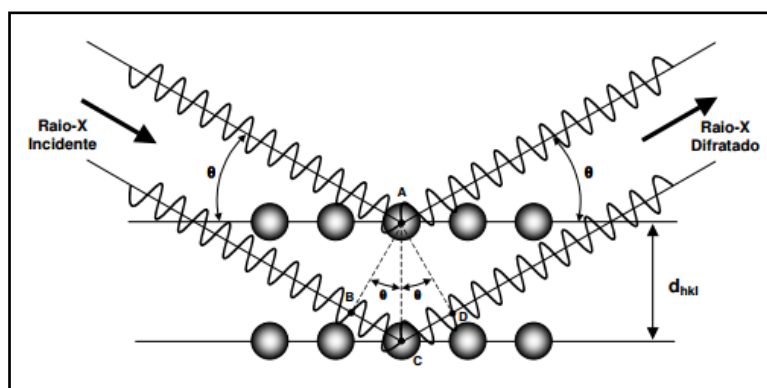


Figura 3.5.1.1 – Difração de raios X por planos de átomos.

A condição necessária para a difração de raios X por um arranjo periódico de átomos é conhecida como Lei de Bragg e a relação que demonstra essa condição é a equação 1:

$$n\lambda = d_{hkl} \text{sen } \theta + d_{hkl} \text{sen } \theta \quad \text{Equação 1}$$

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen } \theta \quad \text{Equação 2}$$

onde d_{hkl} : distância entre os planos A e B, de mesmos índices de Miller (hkl);
 n : número inteiro de comprimentos de onda λ (ordem de reflexão).

O difratômetro (Figura 3.5.1.2) é um aparelho empregado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras pulverizadas ou policristalinas, compostas por inúmeras partículas finas e orientadas aleatoriamente.

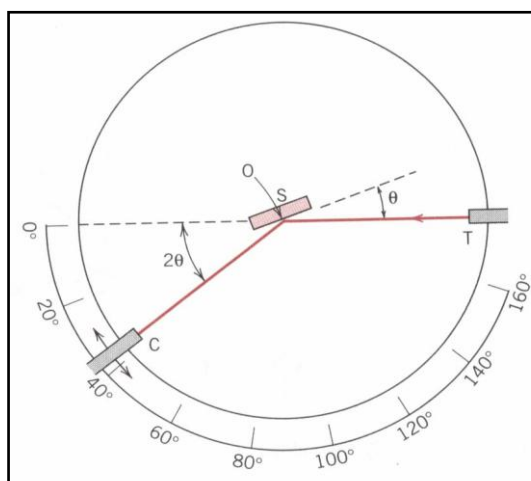


Figura 3.5.1.2 – Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T: fonte de raios X; S: amostra; C: detector; O: eixo ao redor do qual gira a amostra e o detector. Fonte: (Callister, 2013).

O tamanho médio dos cristalitos pode ser calculado pela equação de Debye-Scherrer (Patterson, 1939; Langford e Wilson, 1978; Monshi *et al.*, 2012), (equação 3):

$$D = \frac{k\lambda_{k\alpha 1}}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação 3}$$

onde D é o tamanho do cristalito, k é o fator da forma da partícula (considerando a partícula esférica e de tamanho uniforme, utiliza-se $k=0,9$), $\lambda_{k\alpha 1}$ é o comprimento de onda da radiação, θ é o ângulo de difração de Bragg em radianos e β é a largura a meia altura do pico correspondente a θ , que é corrigido pela equação 4:

$$\beta = (B_{\text{obs}}^2 - b^2)^{1/2} \quad \text{Equação 4}$$

em que B é a largura a meia altura do pico difratado da amostra, com intensidade de 100% e b é a largura a meia altura do padrão interno (SiO_2).

O valor de k depende da forma do cristalito e é diferente para cada índice hkl . Também ocorre uma variação no valor de k se houver uma distribuição de tamanho de cristalito, ou seja, se não possuírem o mesmo tamanho (Lele e Anantharaman, 1966; Langford e Wilson, 1978).

As análises de DRX foram realizadas na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, em um equipamento difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6100, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos com 2θ variando de 5° a 75° , com velocidade de escaneamento de $2^\circ/\text{min}$, e comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma das técnicas mais versáteis para observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. Nesta técnica, um microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons (fonte de radiação com comprimento de onda menor que a luz visível) no lugar dos fótons utilizados em um microscópio convencional, aumentando assim a resolução do que se deseja tornar visível. Os aparelhos modernos permitem aumentos de mais de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, proporcionando imagens de alta resolução da ordem de 2 a 5 nanômetros em instrumentos comerciais, e podendo alcançar resolução melhor que 1 nanômetros em instrumentos de pesquisa avançada. Na MEV a aparência da imagem das amostras é tridimensional (Dedavid *et al.*).

A MEV consiste na varredura da superfície da amostra com um feixe de elétrons, onde o feixe de elétrons retroespalhado é coletado e, então, exibido na mesma taxa de varredura em um tubo de raios catódicos. A imagem na tela, que pode ser fotografada, representa as características da superfície da amostra, podendo esta ser ou não polida e ter sido atacada quimicamente, mas tem que ser condutora de eletricidade, devendo ser aplicado um filme metálico superficial muito fino sobre materiais não condutores (Callister, 2013).

Na MEV os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários, de baixa energia e que resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra, e os retroespalhados, elétrons com energia próxima a do feixe primário e que sofreram espalhamento elástico (Valadares, 1992). À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

As análises de MEV foram feitas utilizando um microscópio eletrônico por emissão de campo (MEV-FE, FEG-VP ZEISS, modelo SUPRA 35), nas dependências do Centro Multidisciplinar de Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (CMDMC), Universidade Federal de São Carlos.

3.5.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é uma ferramenta fundamental para caracterização de materiais, permitindo não só visualizar morfologia como também identificar defeitos, estrutura cristalina, relações de orientação entre fases, entre outros.

Na MET a imagem é formada por um feixe de elétrons que passa através da amostra. Os contrastes na imagem são obtidos pelas diferenças na dispersão ou difração do feixe, produzidas entre os vários elementos da microestrutura ou defeitos (Callister, 2013). Os feixes resultantes da interação com a amostra, combinados através da lente objetiva vão trazer informação interna do material analisado, tais como morfologia, estrutura cristalina, defeitos etc. O instrumento usa como fonte de iluminação elétrons devido a seu pequeno comprimento de onda que é inversamente proporcional a energia do feixe incidente na amostra, por exemplo, 0,0025 nm a 200 kV e 0,0017 nm a 300 kV, permitindo observar estruturas com resolução inclusive na escala atômica. Além disto, usando detectores especiais, os sinais gerados pela interação do feixe com a amostra podem ser coletados, por exemplo, para se obter informação composicional.

Uma vez que os materiais sólidos absorvem fortemente o feixe de elétrons, para que uma amostra possa ser examinada ela deve ser preparada na forma de uma folha muito fina, assegurando a transmissão de uma fração apreciável do feixe incidente. O feixe transmitido é projetado sobre uma tela fluorescente ou um filme fotográfico. São possíveis ampliações que se aproximam de 1.000.000 de vezes (Callister, 2013).

As análises de MET foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da Universidade Federal de Goiás - *Campus* Samambaia, utilizando um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (MET-AR) da marca Jeol, modelo JEM-2100, equipado com detector de energia dispersiva de raios X (EDS).

3.5.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

A Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS) é uma técnica microanalítica de raios X, qualitativa e quantitativa, que pode providenciar informações da composição química de uma amostra. Esta técnica pode ser utilizada a partir de equipamento espectrofotômetro individual ou acoplada aos microscópios eletrônicos de varredura ou transmissão.

A técnica de EDS consiste na medida de raios X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons em um microscópio eletrônico de varredura ou em um microscópio eletrônico de transmissão. As linhas de raios X característicos são específicas do número atômico dos átomos da amostra e o seu comprimento de onda ou energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo radiação. Espectros de raios- X podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio (Dedavid *et al.*).

Os raios X característicos são produzidos por transições de elétrons entre as camadas eletrônicas, através do processo de ionização seguida de relaxamento. Primeiramente um elétron é removido de uma das camadas internas do átomo por um elétron do feixe primário, de modo que o átomo é ionizado em um estado instável. Posteriormente, o átomo é estabilizado quando um elétron de uma camada externa preenche a lacuna na camada interna, e um fóton de raios X é emitido (Figura 3.5.4.1). A energia do

raio-X emitido é igual à diferença entre as energias de ionização dos elétrons envolvidos na transição (Ammrf, 2016).

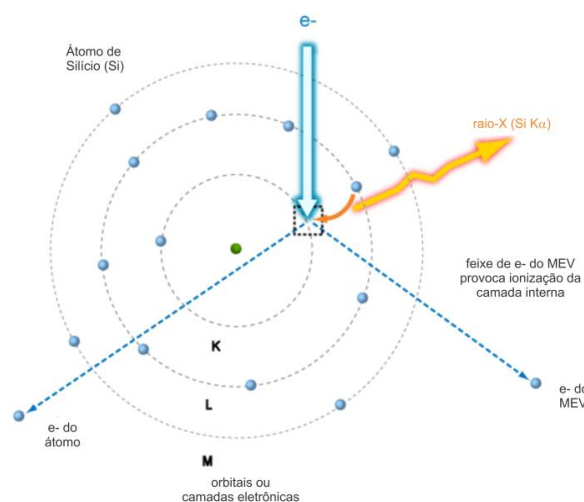


Figura 3.5.4.1 – Geração de raios X na técnica de EDS. Fonte: (Ammrf, 2016), adaptado.

A análise de EDS está principalmente preocupada com os elétrons nas camadas internas dos átomos, ou seja, camadas K, L e M. A camada K tem a maior energia de ionização, ou seja, é necessário mais energia para remover um elétron a partir desta camada do que das outras. As energias de ionização são diferentes para cada elemento, isto é, a energia de ionização para a camada K do Si (1,84 keV) é diferente da energia de ionização da camada K da Pt (78,4 keV), por exemplo.

Os raios X são detectados por um detector de energia dispersiva que mostram os sinais como espectros da intensidade versus a energia dos raios X. O limite de detecção da análise EDS no MEV depende da composição da amostra a ser analisada, mas está no intervalo de 0,1-0,5% em massa. No MET limites de detecção de 0,01-0,1% em massa podem ser obtidos (Ammrf, 2016).

As medidas de EDS foram feitas em um espectrofotômetro de bancada Shimadzu EDX-7000 (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer), nas dependências da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, e também em microscópio eletrônico de alta resolução da marca Jeol, modelo JEM-2100, equipado com detector de energia dispersiva

de raios X, no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LABMIC) da Universidade Federal de Goiás - *Campus* Samambaia.

3.5.5. Espectroscopia no UV-Vis por Reflectância Difusa

Espectroscopia é um termo geral empregado para designar a ciência que trata das interações dos diversos tipos de radiação com a matéria. Dentre os métodos espectrométricos, que medem a intensidade da radiação envolvida, a espectrometria de absorção molecular nas regiões espectrais do ultravioleta e do visível é largamente utilizada para a determinação quantitativa de espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas (Skoog *et al.*, 2009).

Quando a luz incide sobre uma amostra pode interagir com ela de diferentes formas: ser absorvida, transmitida de maneira regular ou espalhada, refletida de forma especular ou difusa, retrorefletida de volta à fonte, ou difratada (Figura 3.5.5.1). Materiais especulares refletem a maior parte da radiação em um ângulo igual ou oposto ao da radiação incidente. Materiais difusamente reflectivos espalham a luz em um largo intervalo de ângulos (Springsteen, 1998; Workman Jr, 1998).

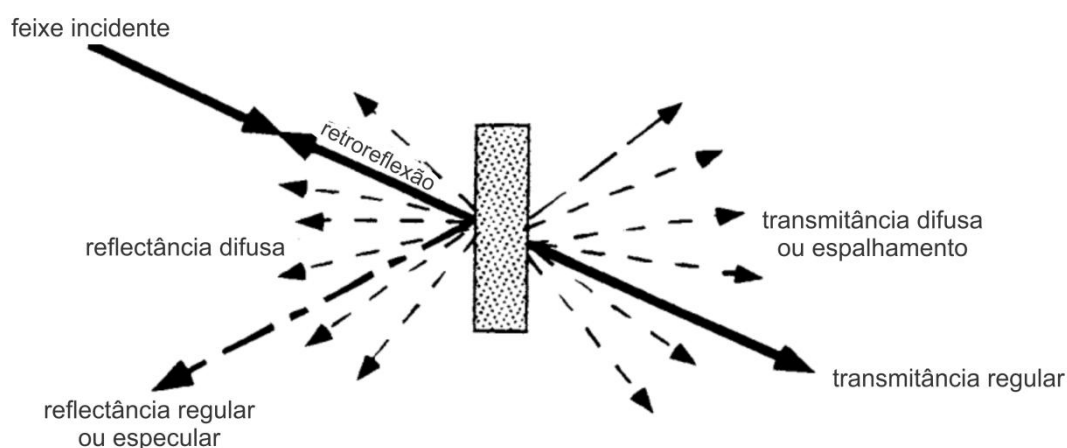


Figura 3.5.5.1 – Interações entre radiação e amostra. Fonte: (Springsteen, 1998), adaptado.

A espectroscopia de reflectância difusa é uma ferramenta versátil que permite medir com precisão o fluxo, por comprimento de onda, da luz refletida de forma dispersa a partir de uma amostra, e diz muito sobre as suas características físicas e químicas (Springsteen, 1998; Workman Jr, 1998). A absorção de luz pode ser estimada pela diferença entre a luz incidente e a

refletida ou transmitida. No modo reflectância a reflexão total de uma amostra é a soma da reflectâncias especular e difusa.

O *band gap* (E_g) é a energia mínima absorvida necessária para excitar um elétron do topo da banda de valência para a parte inferior da banda de condução, sendo um dos mais importantes dados na física de semicondutores, cujas propriedades eletrônicas podem frequentemente ser determinadas pela análise de seus diagramas de energia de banda.

Algumas alternativas para determinação do *band gap* de semicondutores e sólidos amorfos são os métodos ópticos. Dentre eles, a Espectroscopia de UV-Vis por Reflectância Difusa (ERD) é um dos mais usados, sendo uma técnica que descreve o comportamento eletrônico na estrutura de um sólido (Morales *et al.*, 2007; López e Gómez, 2012). A ERD é uma técnica que localiza as principais regiões de absorção de um material e fornece informações sobre a energia, a largura e a intensidade das bandas de absorção (Wood e Strens, 1979).

Na ERD, a excitação óptica de elétrons da banda de valência para a banda de condução é evidenciada pelo aumento da absorbância em um dado comprimento de onda. Em 1958, Shapiro foi um dos primeiros cientistas a medir o *band gap* por extrapolação da porção linear da curva de absorção, interceptando o eixo de comprimento de onda. A cauda de absorção nos espectros de semicondutores apresenta uma variação exponencial, que tem sido indicada como o método mais apropriado para determinar a posição da borda de absorção. (López e Gómez, 2012).

Pelo princípio de conservação dos momentos espera-se que o momento cristalino seja conservado quando um elétron na rede cristalina interage com outra partícula, tal como na absorção óptica em cristais. Deste modo, existem dois tipos de transições eletrônicas banda-a-banda possíveis: as transições diretas (com conservação do momento) e as transições indiretas (sem conservação do momento) (Rodrigues e Galzerani, 2012). As transições eletrônicas diretas e indiretas podem ser permitidas ou proibidas, e para cada uma delas existe um valor n associado, utilizado na equação de Wood e Tauc. Para as transições permitidas direta e indireta os valores são $1/2$ e $3/2$, respectivamente. Para as transições proibidas direta e indireta os valores de n

são 2 e 3, respectivamente (López e Gómez, 2012; Rodrigues e Galzerani, 2012; Ebraheem e El-Saied, 2013; Chen, F. *et al.*, 2016).

O coeficiente de absorção, que mede a intensidade da absorção dos materiais, é dado pela equação de Wood e Tauc (equação 5) (Wood e Tauc, 1972):

$$\alpha = \frac{A(\hbar\nu - E_g)^n}{\hbar\nu} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

A - constante de proporcionalidade

\hbar - constante de Planck

ν - frequência da luz

E_g - energia de *band gap*

α - coeficiente de absorção próximo à borda de absorção

n - valor associado ao tipo de transição

Rearranjando a equação, temos que:

$$\hbar\nu\alpha = A(\hbar\nu - E_g)^n \quad \text{Equação 6}$$

$$\sqrt[n]{\hbar\nu\alpha} = A(\hbar\nu - E_g) \quad \text{Equação 7}$$

$$(\hbar\nu\alpha)^{1/n} = A(\hbar\nu - E_g) \quad \text{Equação 8}$$

Igualando $(\hbar\nu\alpha)^{1/n}$ a zero, temos que $\hbar\nu = E_g$, e então, a energia do *band gap* pode ser determinada plotando-se $(\alpha\hbar\nu)^{1/n} \times (\hbar\nu)$, e pela extrapolação uma linha reta perpendicular à curva, até a intersecção com o eixo de abscissas, onde $(\hbar\nu\alpha)^{1/n}$ a zero (Wood e Tauc, 1972; Abdullah *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2015).

A determinação do *band gap* pelo método Kubelka-Munk oferece grandes vantagens. Este método baseia-se na equação 9:

$$f(r) = \frac{(1-r)^2}{2r} \cong \frac{\alpha}{s} \quad \text{Equação 9}$$

Onde r - reflectância

α - coeficiente de absorção próximo à borda de absorção

s - coeficiente de espalhamento

Devido à s variar lentamente com o comprimento de onda, $f(r)$ providencia uma boa representação do espectro de absorção do material (equação 10) (Wood e Strens, 1979).

$$f(r) = \alpha = \frac{A(\hbar\nu - E_g)^n}{\hbar\nu} \quad \text{Equação 10}$$

Assim, $F(r)$ é proporcional ao coeficiente de extinção (α), e pode ser usado para obtenção do valor de *band gap* através da ERD (Wood e Strens, 1979; López e Gómez, 2012).

Os espectros de ERD foram produzidos utilizando um espectrofotômetro em modo reflectância difusa, marca Varian Cary 5G (USA), nas dependências do INCTMF, na Universidade Federal de São Carlos.

3.5.6. Espectroscopia de Fotoluminescência

As medidas de intensidade de fotoluminescência (FL) permitem a determinação quantitativa de uma variedade de espécies inorgânicas e orgânicas. Uma das características mais atrativas dos métodos luminescentes é a inerente sensibilidade, frequentemente, com limites de detecção de até três ordens de magnitude menor que os encontrados na espectrometria de absorção.

Os instrumentos utilizados para medidas de FL são chamados fluorímetros ou espectrofluorímetros. Quase todos os instrumentos de fluorescência empregam ótica de duplo feixe. O feixe superior à amostra passa através do seletor de comprimento de onda de excitação (filtro ou monocromador), que por sua vez transmite a radiação que excita a fluorescência, mas exclui a radiação referente a comprimentos de onda de emissão fluorescente da amostra. A radiação emitida passa então através de um seletor de comprimento de onda de emissão (filtro ou monocromador) que isola a emissão da fluorescência. A detecção é feita por um fototransdutor, onde ocorre a conversão em sinal elétrico para quantificação.

Os fluorímetros empregam apenas filtros para seleção de comprimento de onda, já os espectrofluorímetros empregam dois monocromadores. Os espectrofluorímetros permitem a produção de um espectro de excitação e em espectro de emissão de fluorescência. Tanto os fluorímetros quanto os espectrofluorímetros são compostos basicamente por uma fonte de radiação, um seletor de comprimento de onda de excitação, um seletor de comprimento de onda de emissão, um transdutor e componentes eletrônicos/sistema computacional para aquisição de dados (Figura 3.5.6.1).

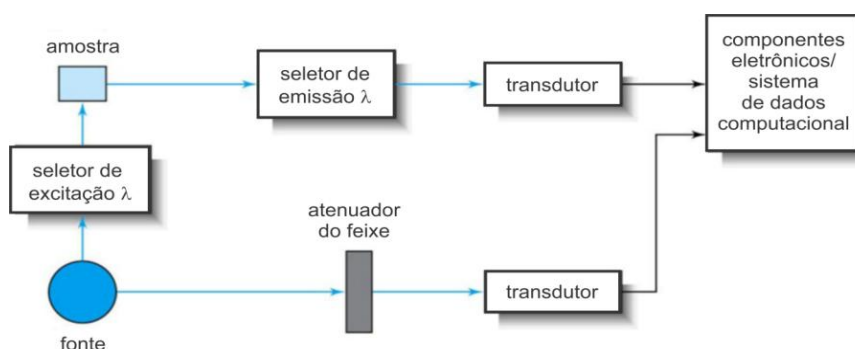


Figura 3.5.6.1 – Componentes de um fluorímetro ou espectrofluorímetro. Fonte: (Skoog *et al.*, 2009).

A fonte mais comum para fluorímetros de filtro é uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão, que produz linhas úteis para excitar nos comprimentos de onda 254, 302, 313, 546, 578, 691 e 773 nm. Já para os espectrofluorímetros, nos quais uma fonte de radiação contínua é necessária, geralmente é empregada uma lâmpada de arco de xenônio de alta pressão, de 75 a 450W. O espectro dessa lâmpada é contínuo, de 300 a 13000 nm (Skoog *et al.*, 2009).

As análises de emissão fotoluminescente foram realizadas com o comprimento de onda de excitação de 350,7 nm, utilizando um laser com íons de Criptônio (Coherent Innova), com saída nominal do laser mantida a 200 mW. O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel-Ash Mono Spec Monochromator e fotomultiplicadora Hamatsu R446. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da USP, *Campus* São Carlos.

4. Resultados e Discussão

Nesta sessão serão apresentados inicialmente os resultados das caracterizações estruturais e quanto à composição das amostras sintetizadas, seguindo-se da discussão. Posteriormente serão apresentados os resultados e discussão da morfologia adotada pelos hidróxidos puros e compósitos. Em um segundo momento serão discutidos os resultados quanto às propriedades ópticas. Por fim serão discutidos os resultados obtidos para os compósitos sintetizados com processamento sonoquímico.

4.1. Caracterização: Análises de DRX e EDS das amostras sintetizadas por método HAM

A caracterização das amostras quanto à formação de fase cristalina, índices de Miller e tamanho de cristalito foi realizada através da técnica de Difração de raios X, e a caracterização de composição elementar, pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X.

4.1.1. $\text{Sm}(\text{OH})_3$ - A, $\text{Sm}(\text{OH})_3$ - H, Sm/Gd-20-A, Sm/Gd-20-H, Sm/Gd-50-A e Sm/Gd-50-H

A Figura 4.1.1.1 mostra os difratogramas das amostras $\text{Sm}(\text{OH})_3$ - A, $\text{Sm}(\text{OH})_3$ - H, Sm/Gd-20-A, Sm/Gd-20-H, Sm/Gd-50-A e Sm/Gd-50-H.

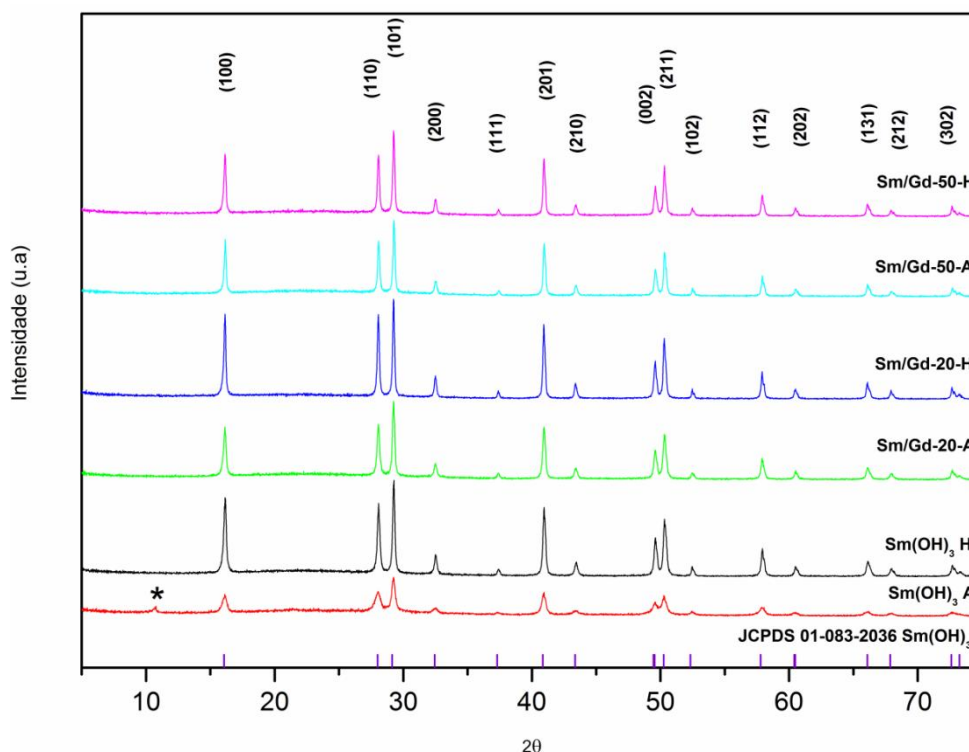


Figura 4.1.1.1 – Difratomogramas das amostras de $\text{Sm}(\text{OH})_3$ e dos nanocompósitos de $\text{Sm}(\text{OH})_3/\text{Gd}(\text{OH})_3$ sintetizados em temperatura ambiente e via HAM.

O difratograma da amostra de $\text{Sm}(\text{OH})_3$ precipitada à temperatura ambiente, $\text{Sm}(\text{OH})_3$ - A, apresenta picos característicos da fase hexagonal do hidróxido de samário (ficha cristalográfica JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standard – 01-083-2036), assinalados com seus respectivos índices de Miller (hkl). A presença de picos indica que o material possui ordem estrutural a longo alcance. Porém, próximo a $2\theta = 11^\circ$ existem picos que são de fase deletéria (demarcados com "*"). Estas impurezas são relativas a nitratos de samário hidratado (JCPDS 01-071-6631 e 00-035-0950), provenientes do método de síntese, cujos picos 100% dos seus padrões de difração estão localizados próximos a $2\theta = 11^\circ$.

Já a amostra com processamento HAM, $\text{Sm}(\text{OH})_3$ - H, apresenta-se pura e com alto grau de cristalinidade, com picos de difração somente da fase hexagonal, estreitos e de maior intensidade em relação à amostra sintetizada em temperatura ambiente. Estes resultados indicam que o processamento HAM é eficiente e essencial para obtenção de materiais monofásicos e cristalinos. As condições de pressão e temperatura proporcionadas pelo método HAM provocam a dissolução e recristalização das partículas, que leva a obtenção de material monofásico. A maior cristalinidade

também pode ser verificada pelo aumento no tamanho médio de cristalito, calculados pela equação de Debye-Scherrer, listados na Tabela 4.1.1.1. A redução da largura à meia altura (FWHM) do pico 100% é indicativo do aumento da cristalinidade das amostras e também foi verificado quando o material foi sintetizado por método HAM.

Tabela 4.1.1.1 – Tamanho médio de cristalito das amostras de $\text{Sm}(\text{OH})_3$ e de Sm/Gd , calculados utilizando a equação de Debye-Scherrer.

Amostra	Descrição	Largura à meia altura (FWHM)	Tamanho médio de cristalito (nm)
$\text{Sm}(\text{OH})_3$ – A	Temperatura Ambiente	0,6090	13,85
$\text{Sm}(\text{OH})_3$ – H	HAM 130 °C / 20 min	0,1717	77,01
Sm/Gd -20-A	Temperatura Ambiente	0,1766	71,78
Sm/Gd -20-H	HAM 130 °C / 5 min	0,1485	130,94
Sm/Gd -50-A	Temperatura Ambiente	0,1537	110,56
Sm/Gd -50-H	HAM 130 °C / 5 min	0,1523	115,12

Os difratogramas dos compósitos de hidróxido de samário e hidróxido de gadolínio Sm/Gd -20-A, Sm/Gd -20-H, Sm/Gd -50-A e Sm/Gd -50-H, na Figura 4.1.1.1, exibem apenas os picos referentes à fase hexagonal do $\text{Sm}(\text{OH})_3$, adicionado na primeira etapa de síntese. Os picos da fase adicionada na segunda etapa da síntese estão somados ou encobertos pelos picos do material base. Esse fato é explicado devido às similaridades dos padrões de difração entre esses hidróxidos de TR. Para os dois hidróxidos, de Sm e de Gd, o pico 100% da fase hexagonal é em 2θ referente ao índice de Miller (100). O encobrimento dos picos de difração da segunda fase também é uma indicação de que esta se encontra parcialmente cristalina, ou seja, ainda apresenta certo grau de ordem-desordem, levando assim a picos alargados e de menor intensidade em relação ao material base, e conseqüente sobreposição. Além disso, quando se comparam as amostras Sm/Gd -20-A e Sm/Gd -50-A, nota-se que a intensidade dos picos referentes à fase hexagonal do $\text{Sm}(\text{OH})_3$ reduzem na amostra com maior percentagem de segunda fase ($\text{Gd}(\text{OH})_3$), como esperado devido à menor quantidade de material base (fase majoritária). O mesmo ocorre quando se comparam as amostras Sm/Gd -20-H e Sm/Gd -50-H.

Verifica-se também nos difratogramas que ocorre o aumento da cristalinidade nos compósitos quando utiliza-se o processamento HAM na

etapa 2 da síntese, visto que os picos se apresentam mais intensos tanto para a amostra Sm/Gd-20-H quanto para a amostra Sm/Gd-50-H, em relação às amostras sintetizadas em temperatura ambiente, Sm/Gd-20-A e Sm/Gd-50-A. Esse aumento da cristalinidade é intrínseco ao método de processamento HAM, onde há uma maior organização devido a pressão e a energia de micro-ondas utilizada.

O crescimento das partículas durante o processamento hidrotérmico assistido por micro-ondas está relacionado ao aumento da taxa de colisões efetivas e ao ataque orientado, proporcionados pelo método, levando à redução da energia de superfície pela redução dos planos cristalinos de alta energia (Tang *et al.*, 2005; Yang *et al.*, 2006; Godinho Jr. *et al.*, 2008). O crescimento ocorre de forma rápida, já que nesta fase da síntese foram utilizados apenas 5 minutos de processamento HAM.

A confirmação da presença de gadolínio nas amostras de Sm/Gd-20-A, Sm/Gd-20-H, Sm/Gd-50-A e Sm/Gd-50-H foi realizada por EDS. Conclui-se pelos espectros de EDS que átomos de gadolínio estão presentes em todas as amostras dos compósitos. Os espectros apresentam picos em energias correspondentes à emissão de raios X decorrentes da ejeção de elétrons das camadas L ($GdL\alpha$, $GdL\beta_1$, $GdL\beta_2$, $GdL\gamma_1$ e $GdL\gamma_2$) e M ($GdM\alpha$) do átomo de gadolínio, assim como das camadas L ($SmL\alpha$, $SmL\beta_1$, $SmL\beta_2$, $SmL\gamma_1$ e $SmL\gamma_3$) e M ($SmM\alpha$) do átomo de samário (Figura 4.1.1.2).

O EDS é uma técnica qualitativa e quantitativa, e as intensidades dos picos revelam que os átomos de samário estão presentes em quantidade superior à quantidade de átomos de gadolínio, como esperado, já que este último foi adicionado em percentagem de 20% e 50%.

Verifica-se também o aumento na intensidade dos picos referentes ao Gd nas amostras Sm/Gd-50-A e Sm/Gd-50-H, em relação às amostras Sm/Gd-20-A e Sm/Gd-20-H. Os picos mais evidentes e de maior intensidade, referentes aos átomos de Gd, aparecem próximo às energias 5 keV e 7 keV.

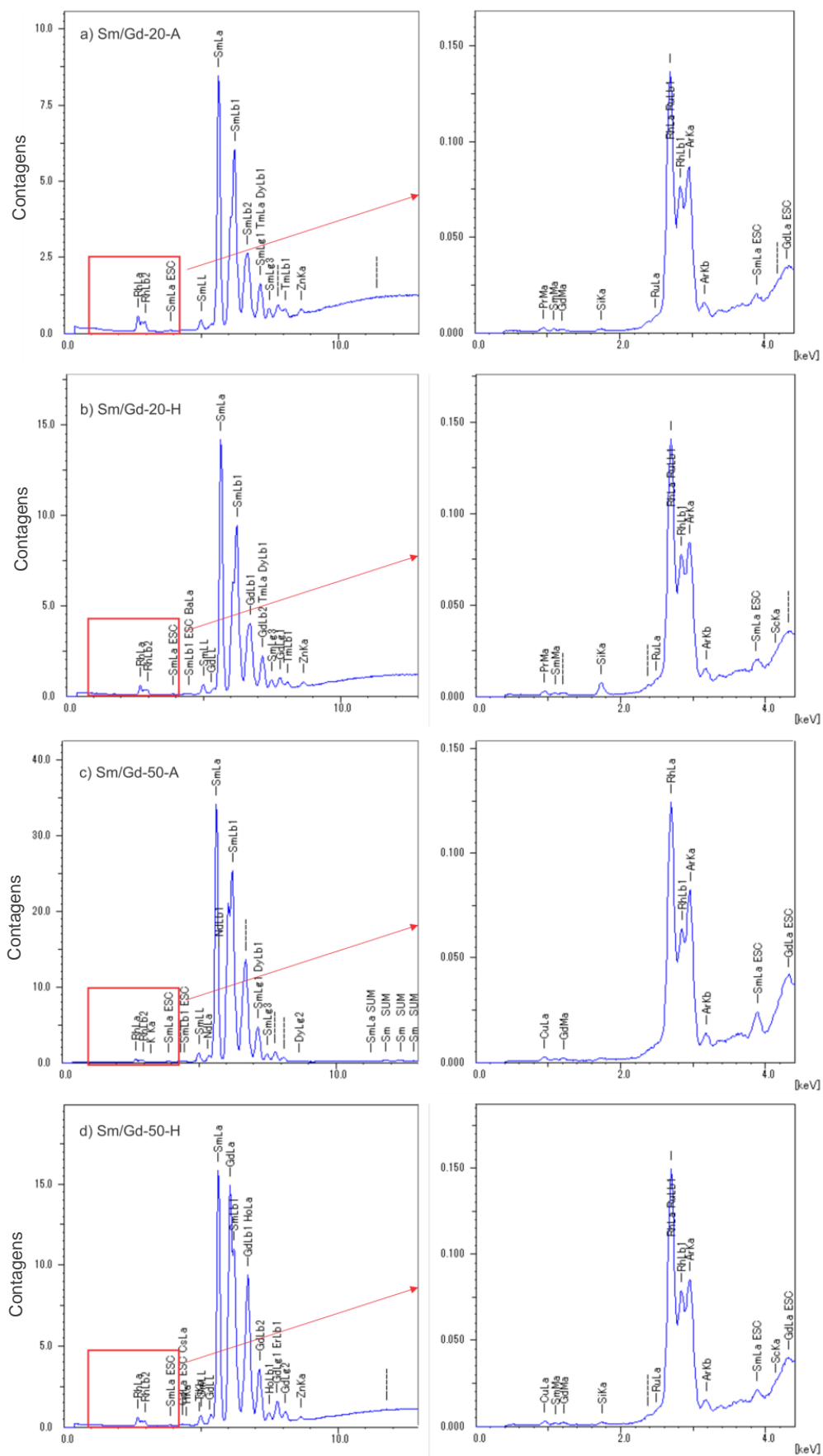


Figura 4.1.1.2 – Análise de EDS das amostras a) Sm/Gd-20-A; b) Sm/Gd-20-H; c) Sm/Gd-50-A e d) Sm/Gd-50-H.

4.1.2. Gd(OH)₃ - A, Gd(OH)₃ - H, Gd/Sm-20-A, Gd/Sm-20-H, Gd/Sm-50-A e Gd/Sm-50-H

Resultados semelhantes aos relatados na sessão 4.1.1 foram obtidos nos difratogramas das amostras Gd(OH)₃ - A, Gd(OH)₃ - H, Gd/Sm-20-A, Gd/Sm-20-H, Gd/Sm-50-A e Gd/Sm-50-H (Figura 4.1.2.1).

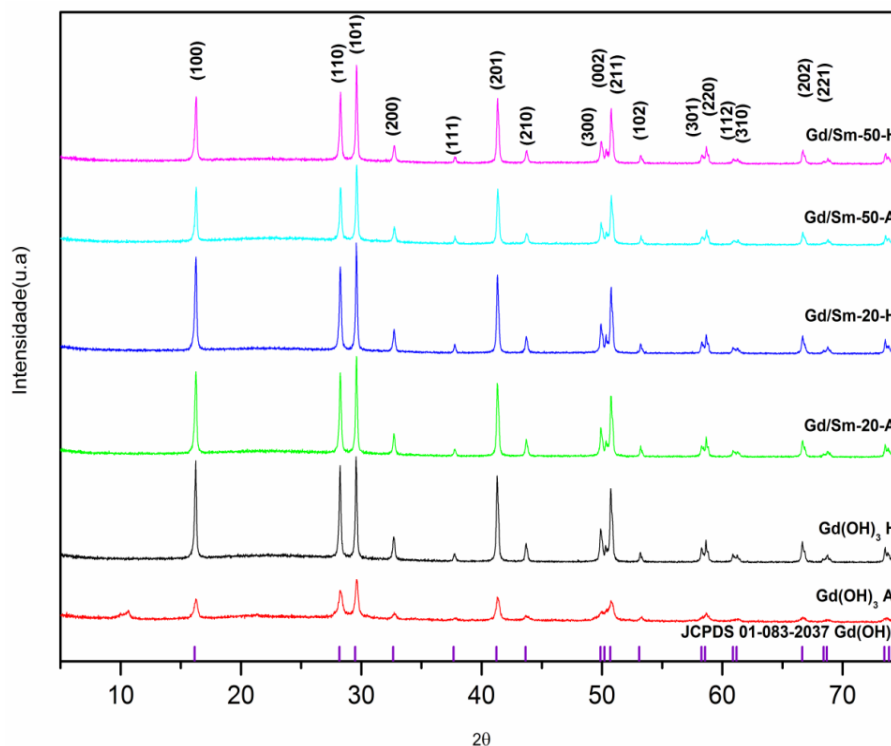


Figura 4.1.2.1 – Difratogramas das amostras de Gd(OH)₃ e dos nanocompósitos de Gd(OH)₃/Sm(OH)₃ sintetizados em temperatura ambiente e via HAM.

O difratograma da amostra de hidróxido de gadolínio sintetizada em temperatura ambiente, Gd(OH)₃ - A, apresenta picos deletérios próximo a $2\theta = 11^\circ$, proveniente de nitrato de gadolínio hidratado (ficha JCPDS 01-088-1295). Já a amostra processada via HAM, Gd(OH)₃ - H, apresenta somente picos referentes à fase hexagonal do hidróxido de gadolínio (ficha JCPDS 01-083-2037), reafirmando a eficiência do processamento HAM na obtenção de fase pura.

Do mesmo modo que para os nanocompósitos Sm/Gd, os difratogramas dos compósitos de hidróxido de gadolínio e hidróxido de samário Gd/Sm-20-A, Gd/Sm-20-H, Gd/Sm-50-A e Gd/Sm-50-H apresentam apenas picos referentes à fase hexagonal de Gd(OH)₃, adicionado na primeira etapa da síntese. Os picos da fase adicionada na segunda etapa da síntese (Sm(OH)₃)

se encontram encobertos. Igualmente ao sistema Sm/Gd, quando se comparam as amostras Gd/Sm-20-A e Gd/Sm-50-A, e as amostras Gd/Sm-20-H e Gd/Sm-50-H, nota-se que a intensidade dos picos referentes à fase hexagonal do $\text{Gd}(\text{OH})_3$ reduzem na amostra com maior percentagem de segunda fase ($\text{Sm}(\text{OH})_3$).

Na Tabela 4.1.2.1 estão listados os tamanhos médios de cristalito, onde nota-se o aumento do tamanho de partícula com o processamento HAM, resultado este que pode ser atribuído à somatória dos planos de $\text{Gd}(\text{OH})_3$ e $\text{Sm}(\text{OH})_3$ e também ao aumento da cristalinidade. Quando é comparado o tamanho médio de cristalito da fase obtida à temperatura ambiente e a obtida por método HAM pode-se concluir que a energia das micro-ondas e a pressão resultante, no caso do $\text{Gd}(\text{OH})_3$, é essencial para formação da fase pura. Sem essa energia e a diferença de pressão dada pelo sistema hidrotérmico, parte dos íons formam o hidróxido e outra parte o nitrato de gadolínio, impedindo assim o crescimento de todo o sistema na forma de hidróxido.

Tabela 4.1.2.1 – Tamanho médio de cristalito das amostras de $\text{Gd}(\text{OH})_3$ e de Gd/Sm, calculados utilizando a equação de Debye-Scherrer.

Amostra	Descrição	Largura à meia altura (FWHM)	Tamanho de médio de cristalito (nm)
$\text{Gd}(\text{OH})_3 - \text{A}$	Temperatura Ambiente	0,5660	14,97
$\text{Gd}(\text{OH})_3 - \text{H}$	HAM 130 °C / 20 min	0,1537	110,67
Gd/Sm-20-A	Temperatura Ambiente	0,1518	117,12
Gd/Sm-20-H	HAM 130 °C / 5 min	0,1489	128,82
Gd/Sm-50-A	Temperatura Ambiente	0,1542	109,29
Gd/Sm-50-H	HAM 130 °C / 5 min	0,1464	142,77

Análises de EDS confirmaram a presença de Sm em todas as amostras de compósitos (Figura 4.1.2.2), porém em quantidades relativamente maiores que as amostras do sistema Sm/Gd.

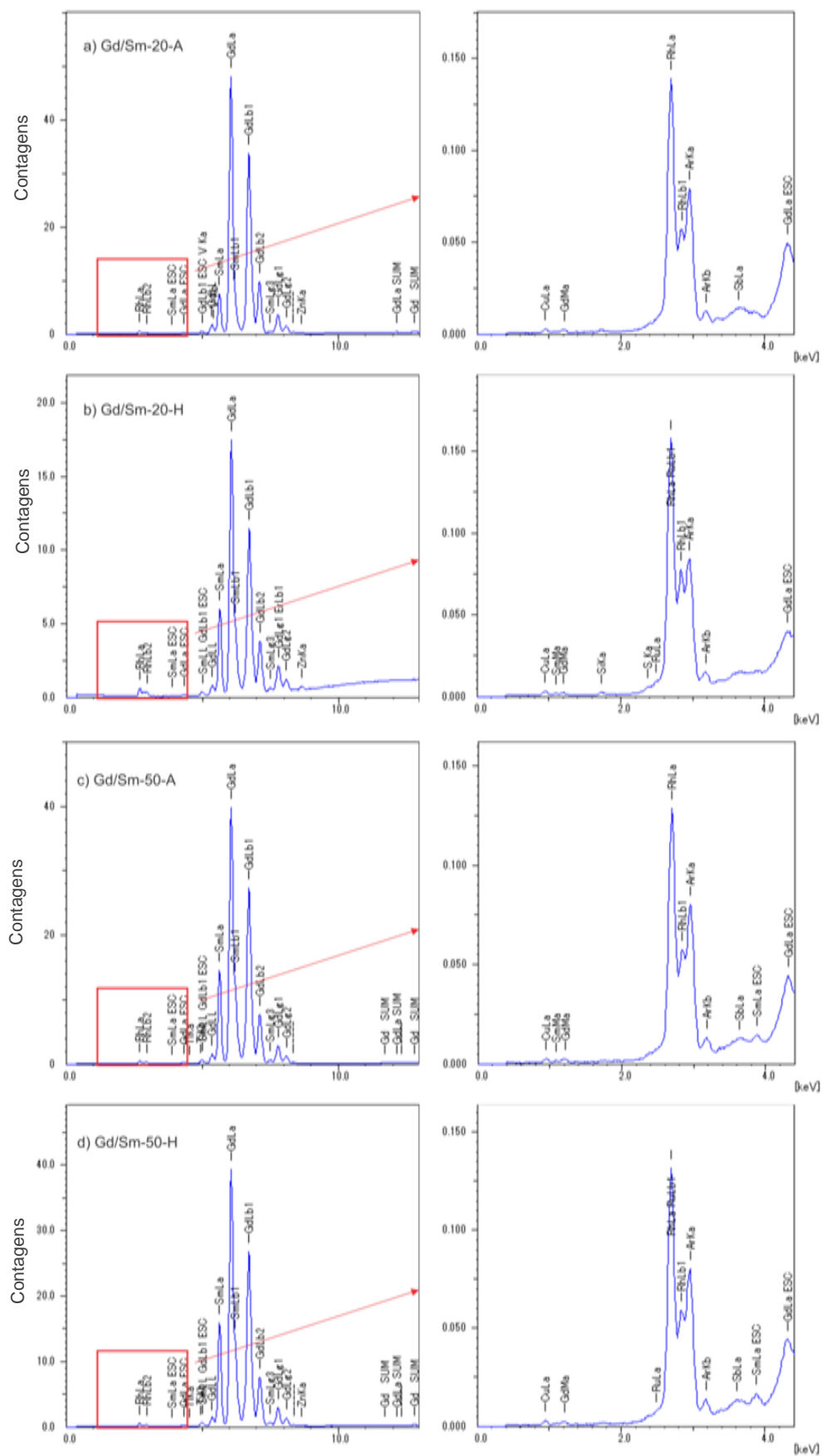


Figura 4.1.2.2 – Análise de EDS das amostras a) Gd/Sm-20-A; b) Gd/Sm -20-H; c) Gd/Sm -50-A e d) Gd/Sm -50-H.

Os picos de maior intensidade, referentes aos átomos de Sm, aparecem próximo às energias 6 keV e 7,5 keV.

4.2. Caracterização: Análises de MEV, MET e EDS das amostras sintetizadas por método HAM

A fim de elucidar a morfologia adotada pelos materiais sintetizados pelo método HAM foram realizadas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (MET-AR) foram utilizadas para melhor entendimento da forma das partículas, assim como para medida das distâncias interplanares, identificação dos respectivos planos cristalinos a que se referem e identificação de como estão dispostas as fases nos sistemas híbridos. Medidas de Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS) acoplada ao MET possibilitaram a identificação da composição de diferentes regiões nas amostras dos nanocompósitos.

4.2.1. Sm(OH)₃ - H

As micrografias de MET da amostra Sm(OH)₃ H, Figura 4.2.1.1, mostram que a utilização do método HAM levou a obtenção de partículas com morfologia tubular hexagonal, com crescimento anisotrópico.

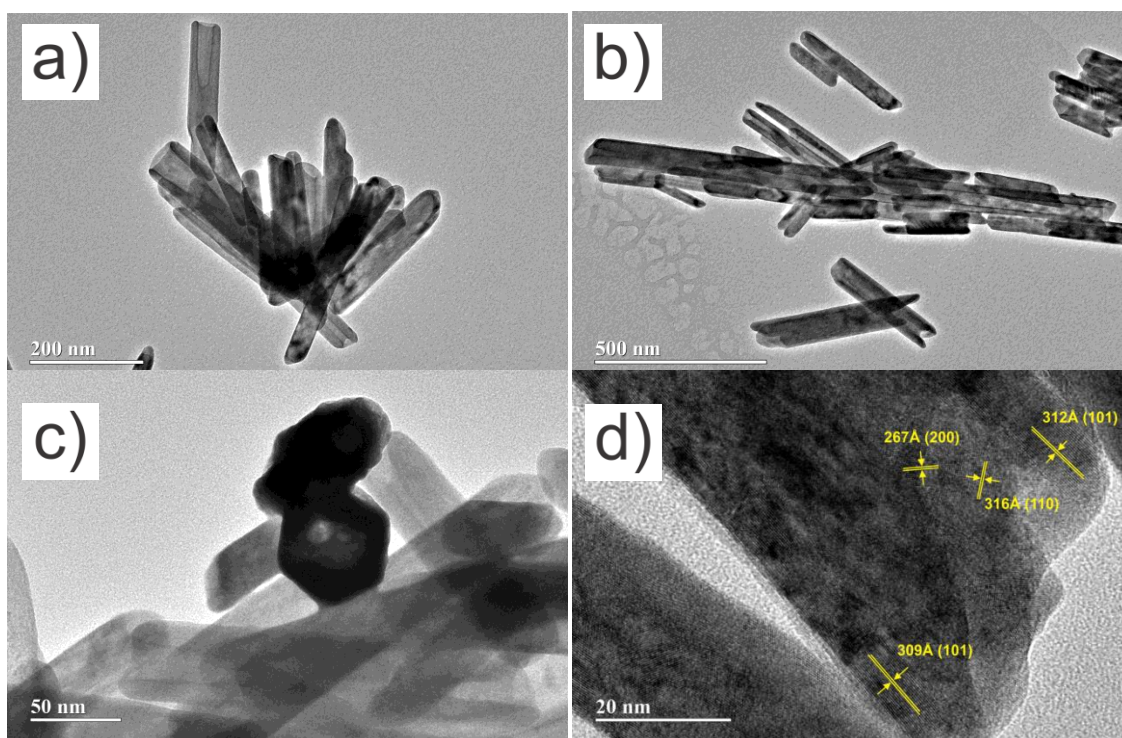


Figura 4.2.1.1 – Micrografias de MET (a), (b), (c) e (d) da amostra $\text{Sm}(\text{OH})_3 \text{H}$.

Na Figura 4.2.1.1 (a) nota-se que os nanotubos não são totalmente ocos e apresentam comprimentos e larguras bastante homogêneos. A espessura média das paredes é de 14 nm, largura e comprimento 42 nm e 276 nm, respectivamente. Na Figura 4.2.1.1 (b) destaca-se um tubo com comprimento aproximado de 1,5 μm e largura de 76,7 nm, bastante maior que os demais, e em (c) a forma perfeita hexagonal de um tubo perpendicular ao plano da imagem, com laterais medindo aproximadamente 34 nm, e largura de 66 nm. A região mais clara ao centro do hexágono deixa claro que trata-se de nanotubo oco.

Na figura 4.2.1.1 (d) destacam-se os planos cristalinos (101), plano de maior intensidade no difratograma (Figura 4.1.1), (110) e (200). Outro fato importante é que cada nanotubo aparenta ser um monocristal, com planos que se seguem por comprimentos relativamente longos, como já verificado pelas medidas de tamanho médio de cristalito. O crescimento do tubo se dá então na direção $[\bar{1}01]$, paralela ao plano (101), inclinada em relação à direção $[001]$ paralela aos outros dois planos com picos mais intensos no difratograma, (100) e (110), o que justifica as extremidades pontiagudas dos nanotubos.

A obtenção de morfologia anisotrópica para hidróxidos de TR tem sido bastante relatada na literatura, dentre elas nanofios (Yang *et al.*, 2008), nanofitas (Qiuying *et al.*, 2009), e nanotubos (Jia, Liu, *et al.*, 2009), grande parte utilizando processamento hidrotérmico (Ozawa *et al.*, 2006; Yin *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2009; Hemmer *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2010; Thongtem *et al.*, 2010; Su *et al.*, 2011; Singh *et al.*, 2013; Dan, Jianfeng, *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2014), na maioria das vezes convencional e com tempos de reação maiores que 1 hora, e bastante superiores ao tempo utilizado neste trabalho, 20 minutos. Em alguns trabalhos, além do processamento hidrotérmico, também foram utilizados na síntese compostos tais como uréia (Li *et al.*, 2010) e ácidos orgânicos (Su *et al.*, 2011; Singh *et al.*, 2013), cuja influência na morfologia foi relatada. A facilidade em sintetizá-los com crescimento preferencial está relacionada à estrutura cristalina hexagonal intrínseca do material (Wang e Li, 2002; Yang *et al.*, 2006).

Jia, Liu, *et al.* (2009) já haviam relatado a síntese de nanotubos de hidróxido de gadolínio via método hidrotérmico convencional, utilizando temperatura branda (18 a 75 °C), porém longo período de reação (18 horas). Utilizando NH₄OH como agente precipitante, os pesquisadores obtiveram partículas com dimensões de 40 nm x 200-300 nm, valores bastante próximos aos obtidos neste trabalho, onde o processamento HAM teve tempo curto de 20 minutos. Jia, Liu, *et al.* relacionaram a morfologia obtida à, além da estrutura cristalina hexagonal, contínua alimentação de sítios nas bordas das superfícies (faces) das partículas sementes, devido a estes possuírem relativamente maior energia livre que outros sítios. Tão logo essa região tenha crescido, ocorre uma subsaturação na região central da face em crescimento, resultando na formação de tubos ocos. O agente precipitante tem papel crucial na morfologia obtida, por modificar a taxa de difusão do precipitado, de modo que quando a base foi NaOH, formaram-se nanofios e com dimensões menores.

4.2.2. Nanocompósitos Sm/Gd-20-A, Sm/Gd-20-H, Sm/Gd-50-A e Sm/Gd-50-H

Nas micrografias de MEV (Figura 4.2.2.1 e Figura 4.2.2.2) das amostras dos nanocompósitos Sm/Gd-20-H e Sm/Gd-50-H, respectivamente,

nota-se que a morfologia nanotubular hexagonal foi mantida após o segundo processamento HAM, e que além da presença majoritária de nanotubos hexagonais, existem agora partículas disformes (circuladas nas imagens) "decorando" os tubos, formando assim os nanocompósitos desejados.



Figura 4.2.2.1 – Micrografias de MEV da amostra Sm/Gd-20-H.

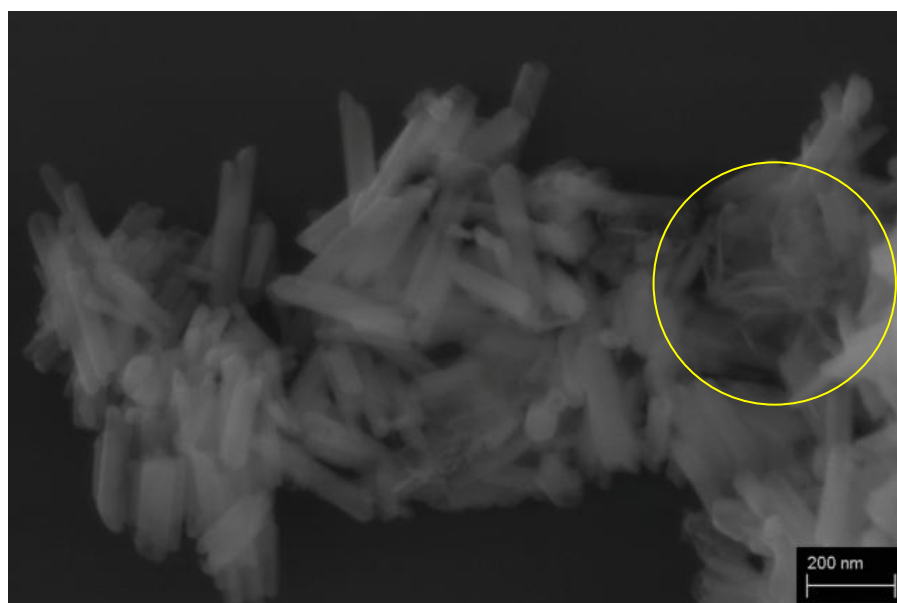


Figura 4.2.2.2 – Micrografias de MEV da amostra Sm/Gd-50-H.

Na imagem 4.2.2.2, da amostra contendo $Gd(OH)_3$ numa proporção de 50%, é mais notável a presença destas partículas depositadas. Isto indica que o material adicionado na segunda etapa da síntese não sofreu influência do processamento HAM, quanto à definição de morfologia.

Na Figura 4.2.2.3 estão as micrografias de MET do nanocompósito Sm/Gd-20-H onde visualiza-se em (a), (b) e (d) os nanotubos e as partículas depositadas na superfície destes, numa estrutura que pode ser descrita como nanotubos decorados. Os aglomerados na Figura 4.2.2.3 (d) são formados por partículas com aproximadamente 22 nm e em (b) vê-se que existem nanotubos que não possuem partículas em sua superfície. A micrografia na Figura 4.2.2.3 (c) é de um aglomerado de partículas.

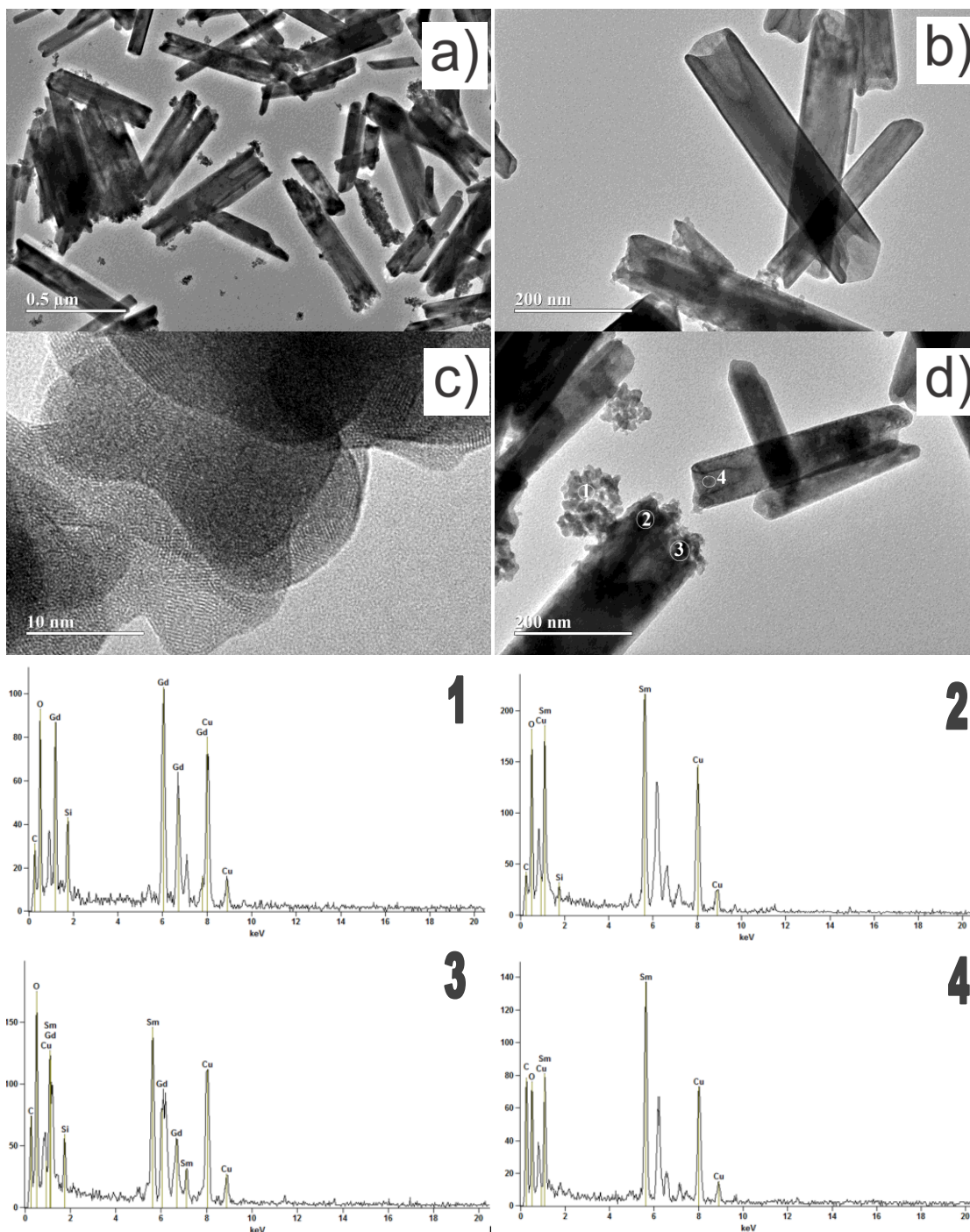


Figura 4.2.2.3 – Amostra Sm/Gd-20-H: (a), (b), (c) e (d) micrografias de MET; (1),(2), (3) e (4) espectro de EDS dos pontos 1, 2, 3 e 4, respectivamente, marcados na micrografia em (d).

Na Figura 4.2.2.3 (d) foram marcados pontos nos quais foram feitas medidas de EDS, acoplado ao MET. O espectro de EDS das partículas depositadas, no ponto 1 da Figura 4.2.2.3 (1), apresenta apenas picos referentes aos átomos de gadolínio e oxigênio (os demais átomos listados são referentes ao suporte para amostras). Os pontos 2 e 4 (espectros na Figura 4.2.2.3 (2) e (4)), em regiões onde não existem partículas depositadas, apresentam energias referentes apenas aos átomos samário e oxigênio, e o ponto 3 (espectro na Figura 4.2.2.3 (3)), localizado numa região do nanotubo onde existem partículas em sua superfície, apresenta picos em energias referentes tanto aos átomos de samário, quanto aos átomos de gadolínio. Estes resultados confirmam a presença de duas fases distintas no material sintetizado, e a obtenção de um sistema compósito.

Quando se compara a micrografia da amostra do nanocompósito Sm/Gd-20-A, na qual não foi utilizado processamento HAM na segunda etapa da síntese (Figura 4.2.2.4 (a)) com a micrografia da amostra Sm/Gd-20-H (Figura 4.2.2.4 (b)), nota-se que os nanotubos além de possuírem menor quantidade de partículas de $Gd(OH)_3$ em sua superfície, também apresentam dimensões menores. As dimensões médias dos nanotubos em Sm/Gd-20-A são de 200-350 nm de comprimento e 30-40 nm de largura, enquanto as dimensões médias dos nanotubos em Sm/Gd-20-H são de 200-720 nm de comprimento, com maior quantidade de tubos com comprimentos acima de 500 nm, e largura de 50-150 nm, maior quantidade acima de 75 nm.

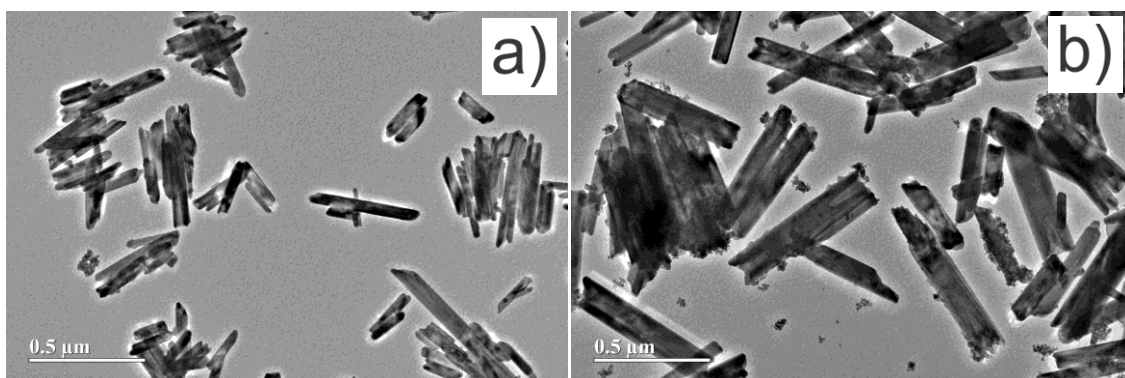


Figura 4.2.2.4 – Micrografias de MET (a) Sm/Gd-20-A e (b) Sm/Gd-20-H.

A diferença entre as dimensões calculadas pela equação de Debye-Scherrer para tamanho de cristalito e os dimensões nas micrografias se

devem provavelmente ao fator de forma utilizado para o cálculo, que foi 0,9, valor para partículas esféricas, o que não é o caso da morfologia obtida nesse trabalho.

O crescimento dos nanotubos de $\text{Sm}(\text{OH})_3$ quando houve o processamento HAM na segunda etapa da síntese dos nanocompósitos já havia sido identificado nos difratogramas das amostras e nas medidas de tamanho de cristalito, sendo reafirmado nas micrografias. Desta forma, conclui-se que o método hidrotérmico assistido por micro-ondas é eficiente para o rápido crescimento das partículas cristalinas dispersas existentes, de modo a reduzir a energia superficial, por dissolução e recristalização. Entretanto o processamento HAM por 5 minutos não é suficiente para a obtenção da segunda fase no nanocompósito totalmente ordenada, o $\text{Gd}(\text{OH})_3$, que apresenta algum grau de ordem/desordem.

Outra observação importante é que, apesar de não serem obtidos puros pelo método de precipitação à temperatura ambiente, os hidróxidos são cristalinos. Entretanto, quando havia no sistema racional uma fase já cristalina dispersa, neste caso o $\text{Sm}(\text{OH})_3$, tanto à temperatura ambiente, quanto com o processamento HAM, a fase depositada ($\text{Gd}(\text{OH})_3$) não se organizou adequadamente. Assim, a energia necessária para a total cristalização da fase depositada deve estar sendo utilizada para uma melhor cristalização da fase suporte, de modo a reduzir a energia dos planos de maior energia superficial.

4.2.3. $\text{Gd}(\text{OH})_3$ - H

Os resultados de microscopia obtidos para as amostras de $\text{Gd}(\text{OH})_3$ (Figura 4.2.3.1) foram semelhantes aos descritos para o $\text{Sm}(\text{OH})_3$.

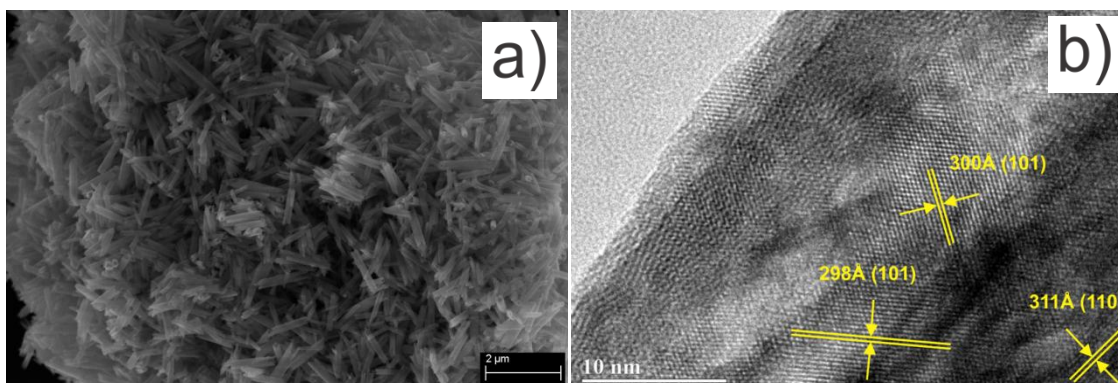


Figura 4.2.3.1 – Micrografias de (a) MEV e (b) MET da amostra $\text{Gd}(\text{OH})_3$ H.

A micrografia de MEV da amostra $\text{Gd}(\text{OH})_3 \text{ H}$, na Figura 4.2.3.1 (a), mostra que foram obtidos nanotubos hexagonais, com dimensões de 570-990 nm de comprimento, com a maior parte do tubos medindo aproximadamente 600 nm, e largura de 90-245 nm, com a maior parte medindo aproximadamente 140 nm. Essas dimensões são bastante maiores do que as encontradas para a amostra de $\text{Sm}(\text{OH})_3$.

A micrografia de MET em (b) destaca as distâncias interplanares referentes aos planos cristalinos (110) e (101).

4.2.4. Nanocompósitos Gd/Sm-20-A, Gd/Sm-20-H, Gd/Sm-50-A e Gd/Sm-50-H

As amostras dos nanocompósitos Gd/Sm-20-H, Figura 4.2.4.1, e Gd/Sm-50-H, Figura 4.2.4.2, também apresentaram partículas de morfologias diferenciadas, destacadas na imagem, além dos nanotubos de $\text{Gd}(\text{OH})_3$.

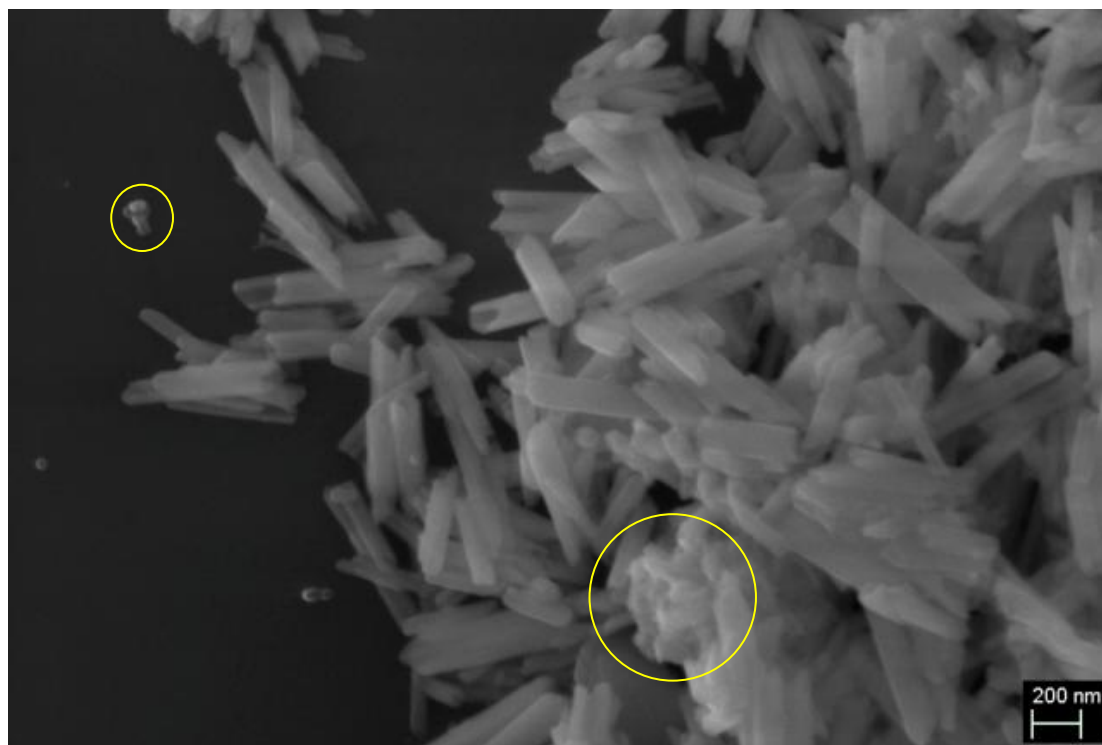


Figura 4.2.4.1 – Micrografias de MEV das amostras Gd/Sm-20-H.

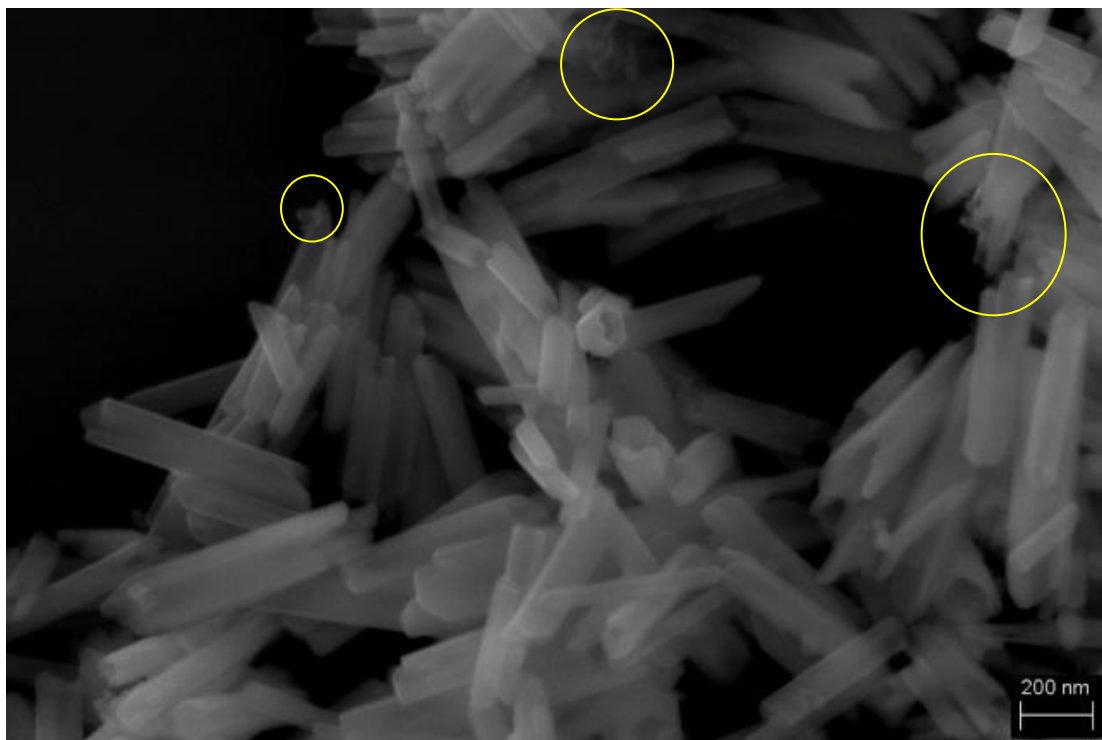


Figura 4.2.4.2 – Micrografias de MEV das amostras Gd/Sm-50-H.

A Figura 4.2.4.3 mostra as micrografias de MET e análises de EDS dos nanocompósitos.

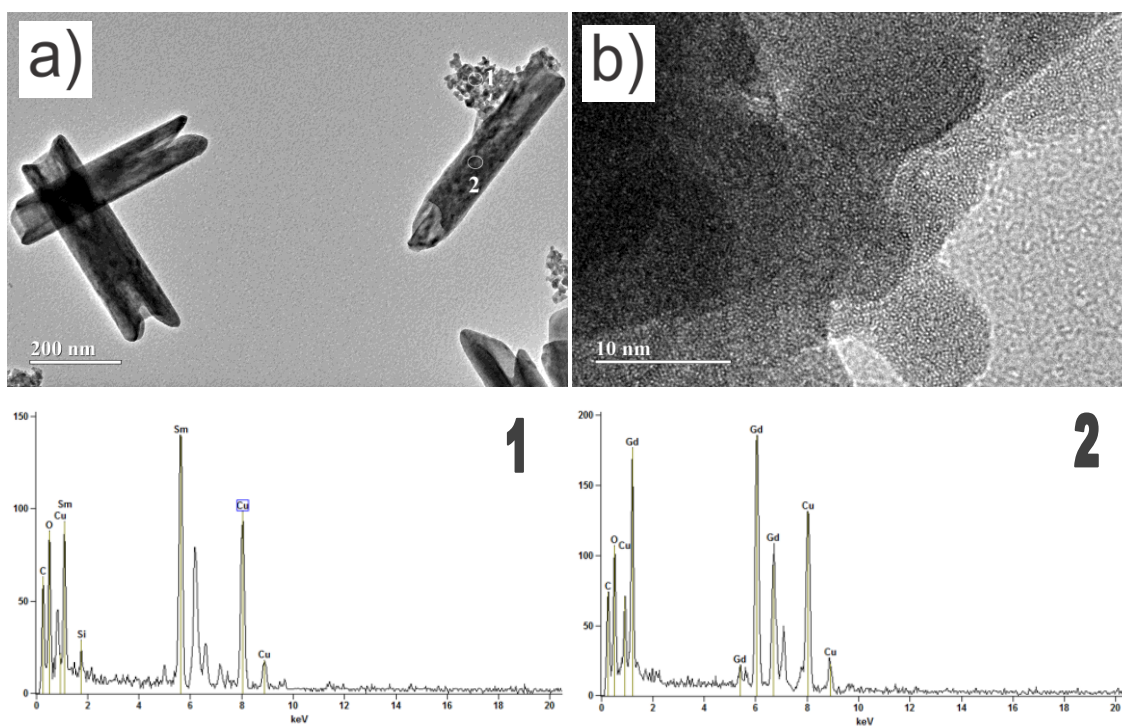


Figura 4.2.4.3 – Amostra Gd/Sm-20-H: (a) e (b) micrografias de MET; (1) e (2) espectros de EDS.

Foram realizadas medidas de EDS nos dois pontos em destaque na Figura 4.2.4.3 (a). No espectro das partículas depositadas no ponto 1 (Figura 4.2.4.3 (1)) aparecem picos somente em energias referentes aos átomos de samário e de oxigênio, que identificamos como $\text{Sm}(\text{OH})_3$ (Figura 4.2.7 (b)). Já no espectro da superfície do nanotubo não decorado, ponto 2 (Figura 4.2.4.3 (2)), aparecem apenas picos em energias referentes aos átomos de gadolínio e oxigênio, de $\text{Gd}(\text{OH})_3$, cristalino.

4.3. Caracterização: Análises de Espectroscopia UV-Vis por Reflectância Difusa (ERD) das amostras sintetizadas por método HAM

A caracterização dos materiais quanto a serem semicondutores ou isolantes foi realizada por medidas de Espectroscopia UV-Vis por Reflectância Difusa (ERD) e posterior cálculo de *band gap*. Valores de *band gap* acima de 4 eV caracterizam materiais isolantes.

O cálculo foi realizado através das equações de Wood-Tauc e Kubelka-Munk, e os valores obtidos lançados em um gráfico $(\alpha\hbar\nu)^{1/n} \times (\hbar\nu)$. Os hidróxidos de samário e gadolínio possuem *band gap* direto, e então o valor de n utilizado nos cálculos foi 1/2 (Figura 4.3.1).

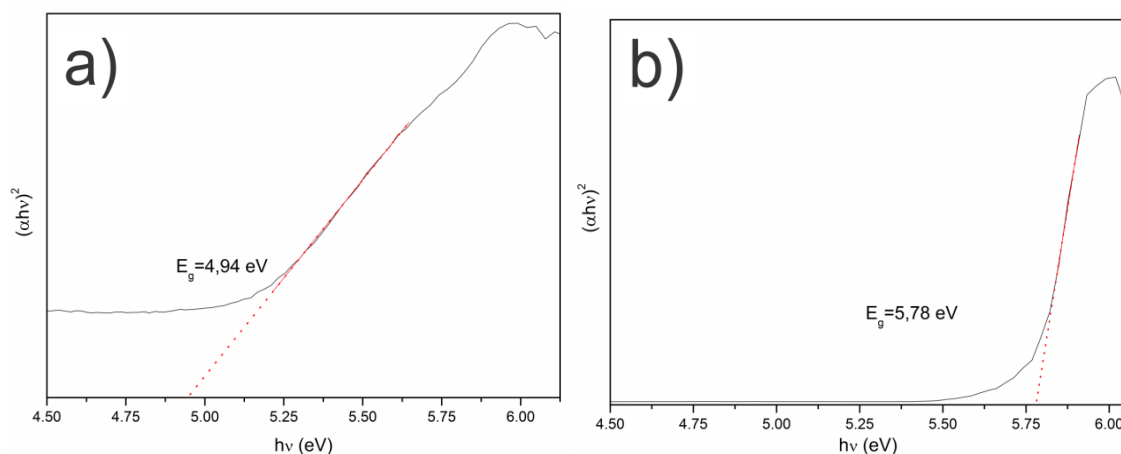


Figura 4.3.1 – Gráficos $(\alpha\hbar\nu)^2 \times (\hbar\nu)$ da amostra (a) $\text{Sm}(\text{OH})_3 - \text{H}$ e (b) amostra $\text{Gd}(\text{OH})_3 - \text{H}$.

Nos gráficos, a extrapolação da reta tangente à porção linear da curva indica o valor de *band gap* das amostras de $\text{Sm}(\text{OH})_3 - \text{H}$, 4,94 eV, e da amostra de $\text{Gd}(\text{OH})_3 - \text{H}$, 5,78 eV.

Estes valores estão em concordância com os valores encontrados na literatura para os dois materiais, de 3,89 a 4,76 eV para o $\text{Sm}(\text{OH})_3$, e de

5,10 a 5,60 para o $\text{Gd}(\text{OH})_3$ (Mu, Q. e Wang, Y., 2011; Dan, Jian-Feng, *et al.*, 2014; Dan, Jianfeng, *et al.*, 2014; Chen, F. *et al.*, 2016), ou seja, são classificados como materiais isolantes. A variação nos valores se deve aos diferentes métodos de síntese empregados, que podem levar a variações na textura, morfologia e propriedades.

A Figura 4.3.2 mostra os gráficos $(\alpha\hbar\nu)^2 \times (\hbar\nu)$ das amostras do nanocompósitos Sm/Gd.

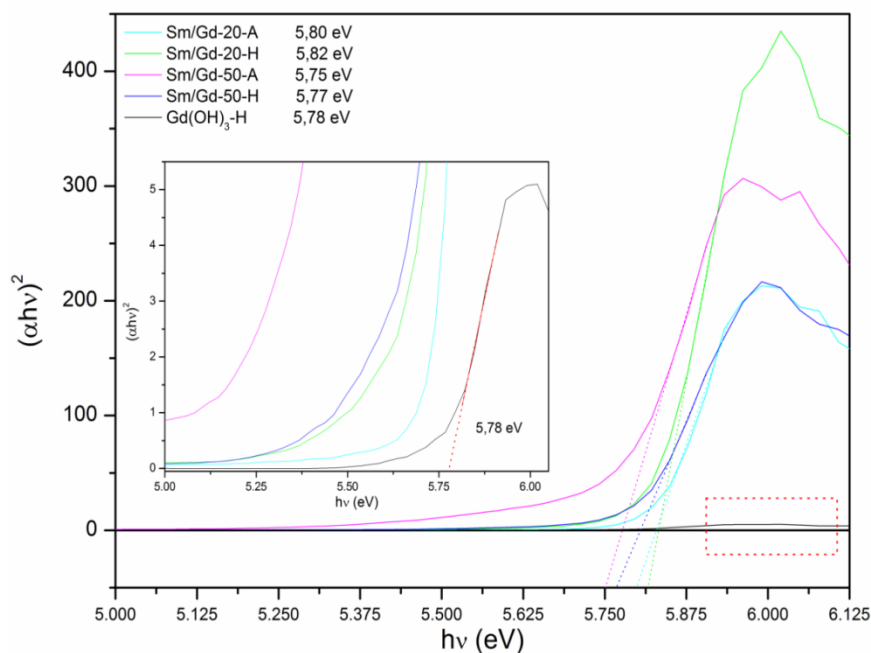


Figura 4.3.2 – Gráficos $(\alpha\hbar\nu)^2 \times (\hbar\nu)$ das amostras dos nanocompósitos Sm/Gd-20-A, Sm/Gd-20-H, Sm/Gd-50-A e Sm/Gd-50-H.

Os gráficos $(\alpha\hbar\nu)^2 \times (\hbar\nu)$ das amostras do nanocompósitos Sm/Gd-20-A, Sm/Gd-20-H, Sm/Gd-50-A e Sm/Gd-50-H mostram que na formação do compósito o *band gap* do hidróxido de gadolínio "prevalece" (comparando com o *band gap* do hidróxido de samário descrito na literatura), ocorrendo uma mínima variação no valor em decorrência da variação na composição e processamento (de 5,75 eV a 5,80 eV). Entretanto verifica-se que a absorção das amostras é significativamente aumentada nos nanocompósitos.

4.4. Estudo da Propriedade Fotoluminescente

Os hidróxidos de TR puros têm sido estudados quanto à morfologia das partículas e quanto a propriedades catalíticas, porém, quando se trata de propriedades luminescentes, grande parte dos estudos têm sido

realizados em óxidos de TR dopados com outros íons TR com propriedades luminescentes acentuadas, tais como Eu^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} . Tais óxidos dopados são obtidos mais comumente através de decomposição térmica dos hidróxidos dopados, porém estudos das propriedades ópticas dos hidróxidos dopados raramente são realizados.

Neste trabalho, um estudo comparativo entre as propriedades fotoluminescentes de hidróxidos dopados e de nanocompósitos de TR foi realizado. Deste modo, a fim de se comprovar a efetividade do material suportado (depositado), ou seja, comprovar a sinergia nos nanocompósitos sintetizados por método de precipitação e processamento HAM com a formação da interface, alguns sistemas dopados foram preparados ($\text{Sm}(\text{OH})_3$ dopado com Gd^{3+} e $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopado com Sm^{3+}) e ambos foram analisados por espectroscopia de FL e comparados.

A Figura 4.4.1 (a) ilustra os difratogramas das amostras de hidróxido de samário dopado com 16% em mol de Gd^{3+} sintetizados a temperatura ambiente e com processamento HAM a $130\text{ }^\circ\text{C}/20\text{ min}$, $\text{Sm}:\text{Gd}^{3+}$ - A e $\text{Sm}:\text{Gd}^{3+}$ - H; e a Figura 4.4.1 (b) os difratogramas das amostras de hidróxido de gadolínio dopado com 16% em mol de Sm^{3+} , $\text{Gd}:\text{Sm}^{3+}$ - A e $\text{Gd}:\text{Sm}^{3+}$ - H. A dopagem com 16% foi realizada em função da percentagem relativa de 20% utilizada nos nanocompósitos.

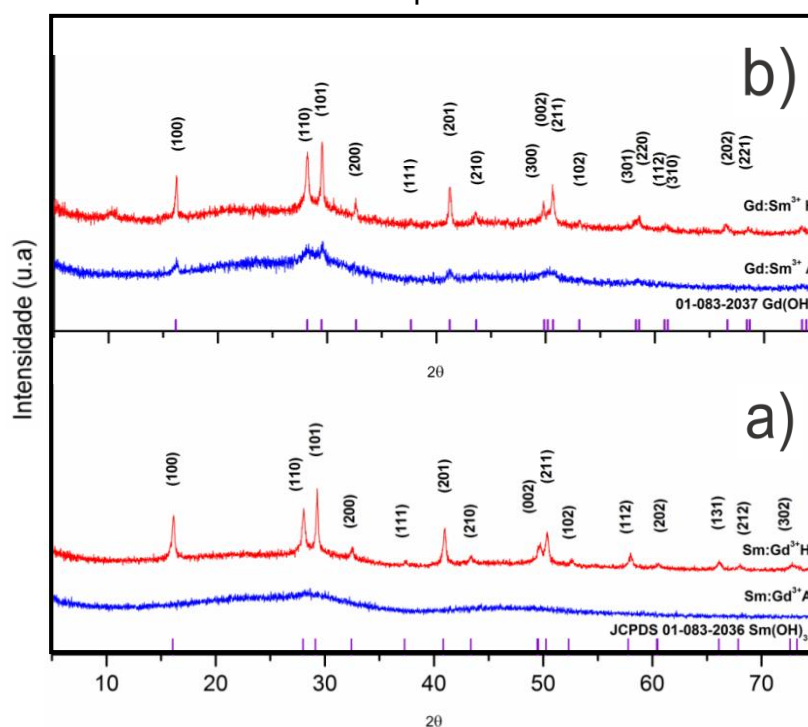


Figura 4.4.1 – Difratogramas dos hidróxidos dopados (a) $\text{Sm}:\text{Gd}^{3+}$ e (b) $\text{Gd}:\text{Sm}^{3+}$.

Nota-se que para os dois compostos dopados a síntese em temperatura ambiente resultou em materiais praticamente amorfos, diferentemente da síntese dos hidróxidos puros, relatada nas sessões 4.1.1 e 4.1.2, para os quais são obtidos picos da fase hexagonal além de picos deletérios. Nas amostras dos hidróxidos dopados processados em sistema HAM são obtidos picos da fase hexagonal.

Na amostra Gd:Sm³⁺ - A, pode-se perceber a presença de alguns picos referentes à fase hexagonal do Gd(OH)₃, indicando o início da formação de fase cristalina. O sistema Gd:Sm³⁺ - H apresenta picos deletérios próximos a 2θ=10° indicando que o material não foi obtido em fase única. Acredita-se que um maior tempo de processamento HAM é necessário para obtenção dos materiais em fase única. Já para o sistema Sm:Gd³⁺ - H não foi observado a presença de fase deletéria. Assim quando comparado o sistema Sm:Gd³⁺ - H com o Gd:Sm³⁺ - H, o primeiro sistema responde melhor a dopagem e ao processamento por micro-ondas. Desta forma, pode-se concluir que o método hidrotérmico assistido por micro-ondas é essencial para a obtenção de hidróxido de samário e hidróxido de gadolínio dopados com TR monofásicos.

A substituição de íons TR em compostos de outros íons TR é facilitada em função de seus raios iônicos apresentarem valores bastante próximos. Para os íons Sm³⁺ e Gd³⁺ os valores são respectivamente 100 picômetros e 97 picômetros, diferença de somente 3% entre eles.

Na Figura 4.4.2 estão os espectros de FL das amostras Sm(OH)₃ - H, Gd(OH)₃ - H, Sm:Gd³⁺ - A, Sm:Gd³⁺ - H, Sm/Gd-20-A e Sm/Gd-20-H.

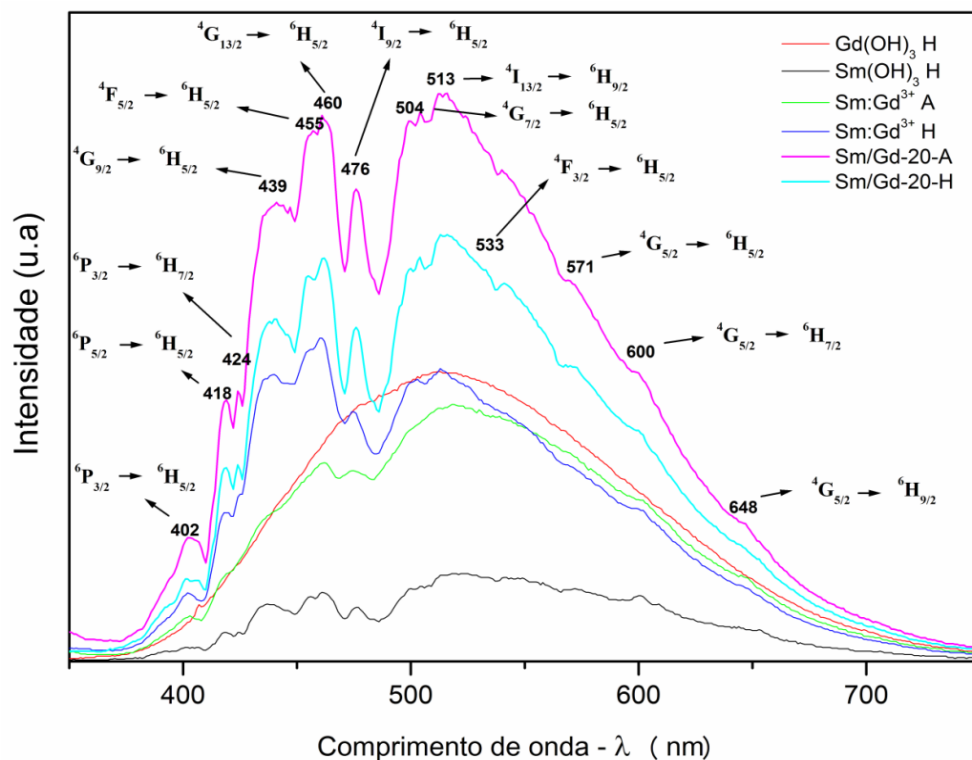


Figura 4.4.2 – Espectro de emissão FL das amostras $\text{Sm}(\text{OH})_3$ - H, $\text{Gd}(\text{OH})_3$ - H, $\text{Sm}:\text{Gd}^{3+}$ - A, $\text{Sm}:\text{Gd}^{3+}$ - H, $\text{Sm}/\text{Gd-20-A}$ e $\text{Sm}/\text{Gd-20-H}$.

As medidas de FL das amostras foram feitas todas sob as mesmas condições experimentais. Observa-se que os hidróxidos puros de samário, $\text{Sm}(\text{OH})_3$ - H, e de gadolínio, $\text{Gd}(\text{OH})_3$ - H, sob excitação de luz de comprimento de onda 350,7 nm, apresentam emissão luminescente de banda larga abrangendo a região de 375 nm a 740 nm, região visível do espectro eletromagnético, com máximo de emissão na região de 515 nm, entre o azul e o verde. Entretanto, o $\text{Gd}(\text{OH})_3$ - H possui emissão 3 vezes mais intensa que o $\text{Sm}(\text{OH})_3$ - H. O menor *band gap* do $\text{Sm}(\text{OH})_3$ - H faz com que a presença de níveis energéticos próximos dentro do *band gap* facilite o decaimento não radiativo, reduzindo a intensidade FL para este material em relação ao $\text{Gd}(\text{OH})_3$ - H.

Além disso, tanto as amostras dopadas, $\text{Sm}:\text{Gd}^{3+}$ - A e $\text{Sm}:\text{Gd}^{3+}$ - H, quanto os nanocompósitos $\text{Sm}/\text{Gd-20-A}$ e $\text{Sm}/\text{Gd-20-H}$, apresentam um aprimoramento da FL. O nanocompósito $\text{Sm}/\text{Gd-20-A}$ mostrou o melhor resultado.

Dentre os poucos relatados de propriedades FL para os hidróxidos de metais TR puros (Qian *et al.*, 2009; Qiuying *et al.*, 2009; Mu, Q. e

Wang, Y., 2011; Mu, Q. Y. e Wang, Y. D., 2011), estão o trabalho de Qian *et al.* (2009), onde foi relatada a síntese de nanobastões hidróxidos de La, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd por método de precipitação em temperatura ambiente em tempos que variaram de 1 a 30 dias, e a propriedade luminescente do $\text{Eu}(\text{OH})_3$, com forte emissão na região de 550-700 nm, centrada em 610 nm. Também o trabalho de Mu, Q. e Wang, Y. (2011), com a síntese de nanobastões de hidróxidos de La, Sm, Tb, Eu e Gd por precipitação com surfactante em temperatura ambiente com tempo de reação de um mês, no qual o $\text{Tb}(\text{OH})_3$ apresentou luminescência com banda estreita na região de 480-510 nm, centrada em 491 nm. Os resultados publicados para hidróxidos dopados (Jia, Huang, *et al.*, 2009; Yadav *et al.*, 2012; Kim *et al.*, 2014; Giang *et al.*, 2015) mostram também emissão em picos finos.

Os demais trabalhos apresentam resultados de luminescência através da conversão dos hidróxidos aos seus óxidos, bastante conhecidos por serem boas matrizes hóspedes para luminescência de íons TR, porém sempre com emissão na forma de picos finos, referentes às transições *f-f*, características dos metais TR (Jia, Liu, *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2013; Wu *et al.*, 2014). Para os compostos luminescentes contendo Sm^{3+} relatados na literatura, os picos de emissão FL ocorrem nos comprimentos de onda próximos a 565, 610 e 652 nm, referentes às transições $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ e $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ (Li *et al.*, 2012; Yadav *et al.*, 2012; Brahmachary *et al.*, 2015), bastante intensas. Já para os compostos contendo Gd^{3+} não ocorrem transições na região do visível, pois este íon não possui estados eletrônicos em energias que possam levar a emissões nesta região (pode ser verificado no diagrama de níveis de energia, Figura 1.4.1.1.1, pág.36).

Entretanto Yan *et al.* (2008) relataram a obtenção de nanocubos do hidróxido metálico $\text{In}(\text{OH})_3$, que exibiram inesperadamente forte e larga emissão PL na região azul-verde (com máxima intensidade em 480 nm), emissão que não pode ser atribuída à transição banda-a-banda do $\text{In}(\text{OH})_3$ (este material possui *band gap* de aproximadamente 5,14 eV, na região UV). A propriedade FL foi então atribuída a vacâncias de oxigênio e demais defeitos inseridos devido ao processamento hidrotérmico, já relatados na síntese de óxidos semicondutores (ex. In_2O_3 , ZnO , SnO_2). Anteriormente Yang *et al.*

(2006) haviam relatado que aglomerados de nanobastões e esferas de $\text{In}(\text{OH})_3$ não apresentaram qualquer luminescência sob luz UV de excitação.

Desta forma, pode-se concluir que a presença da interface e a inserção de dopantes contribuem para um aumento na intensidade fotoluminescente dos nanocompósitos, e que a presença de material desordenado (segunda fase, suportada), que dá origem a defeitos como vacâncias de oxigênio e defeitos intersticiais, aumenta ainda mais a propriedade óptica deste tipo de nanocompósito.

A emissão FL de banda larga à temperatura ambiente para os materiais produzidos neste trabalho, com algum grau de ordem-desordem, se deve então à existência de vários canais de decaimento radiativo, após a excitação de elétrons para estados excitados, pela inserção de níveis energéticos dentro do *band gap* em decorrência da inserção de defeitos por dopagem, formação de interface e redução do tamanho.

Outro fato importante é que propriedade FL nesses materiais está intimamente ligada ou dependente do método de síntese utilizado, visto que os hidróxidos apresentaram FL de banda larga sem a utilização de dopantes, comportamento não observado nas sínteses de hidróxido de samário e hidróxido de gadolínio relatadas na literatura.

Estes resultados são significativos e inéditos quando se trata de propriedades FL em hidróxidos de TR, com tempo de síntese via método HAM bastante pequeno (apenas 20 minutos para os sistemas dopados e 5 minutos para os nanocompósitos), além da FL de banda larga para todos os materiais sintetizados em escala nanométrica (puros, dopados e compósitos), não relatada na literatura para hidróxidos de TR, e a partir de um método simples, rápido e de baixo custo energético.

No espectro de emissão da amostra de $\text{Sm}(\text{OH})_3$ puro, $\text{Sm}(\text{OH})_3$ H, observam-se picos em comprimentos de onda referentes às transições *f-f* características do íon Sm^{3+} , assinalados. A maior parte das transições é de estados excitados para o estado fundamental do íon, ${}^6\text{H}_{5/2}$ (${}^6\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{P}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ e ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$), e, as demais, de estados excitados para os estados ${}^6\text{H}_{7/2}$ (${}^6\text{P}_{3/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ e ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$) e ${}^6\text{H}_{9/2}$ (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ e ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$). As transições ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ e ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$, nos comprimentos de onda

571 nm, 600 nm e 648 nm, respectivamente, são as encontradas normalmente nos compostos contendo Sm^{3+} , porém neste trabalho, inesperadamente, elas não são as mais intensas e nem as únicas.

Na Figura 4.4.3, o diagrama de níveis de energia, construído com base nos resultados publicados na literatura que descrevem os estados eletrônicos de energia possíveis para compostos contendo o íon Sm^{3+} (Reisfeld *et al.*, 1974; Martel *et al.*, 2000), mostra os níveis de energia dos estados possíveis para o Sm^{3+} e as transições referentes aos picos no espectro de FL. Contudo os estados existentes podem levar a muitas outras possíveis transições pela recombinação entre os diferentes estados.

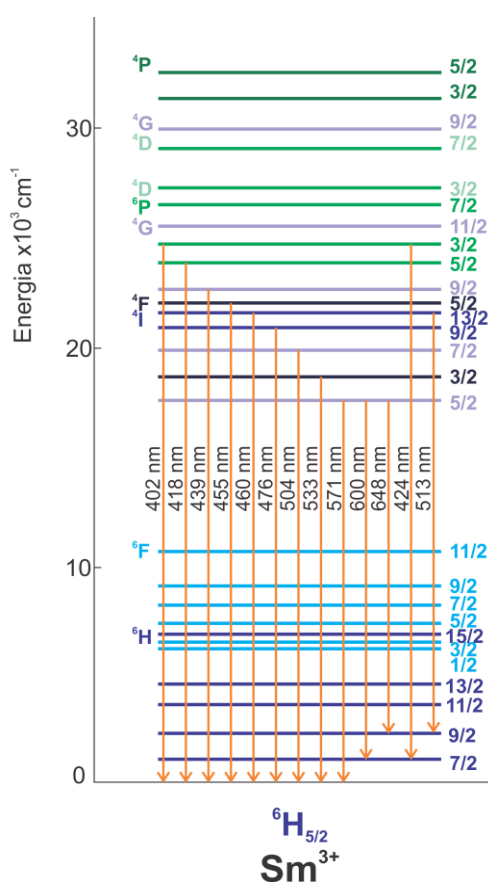


Figura 4.4.3 – Diagrama de níveis de energia do íon Sm^{3+} .

Já o espectro de FL da amostra $\text{Gd}(\text{OH})_3 - \text{H}$ exibe uma banda larga 3 vezes mais intensa que a do $\text{Sm}(\text{OH})_3 - \text{H}$, porém sem picos relativos a transições *f-f*, como esperado, já que não o íon Gd^{3+} não possui configurações eletrônicas em energias que possam gerar transições na região do visível. Além disso, o *band gap* calculado para este material foi de 5,78 eV,

correspondente a um comprimento de onda de 215 nm, e então nenhuma transição na banda larga pode ser atribuída à transição banda-a-banda. Porém como se trata de um material nanométrico espera-se a inserção de níveis de energia intermediários dentro do *band gap*, devido a defeitos decorrentes da menor escala e do processamento, tornando possível a ocorrência de FL de banda larga nos materiais sintetizados, como observado.

A dopagem do hidróxido de samário com íons Gd^{3+} nas amostras $Sm:Gd^{3+}$ - A e $Sm:Gd^{3+}$ - H levou ao aprimoramento da FL, com emissões aproximadamente 3 e 4 vezes, respectivamente, mais intensas que a do hidróxido de samário puro. Na literatura é bastante relatado que a inserção de dopantes leva a distorções na rede cristalina, gerando defeitos e, conseqüentemente, inserindo certo grau de ordem-desordem nos materiais, o que pode levar a formação de níveis intermediários de energia e assim ao aprimoramento da propriedade FL nas amostras (Leite *et al.*, 2004; Lucena *et al.*, 2004; Avram *et al.*, 2014; Mazzo, Oliveira, *et al.*, 2014; Mazzo, Pinatti, *et al.*, 2014; Baitha e Manam, 2015; Pinatti *et al.*, 2016). Também é conhecido que o íon Gd^{3+} transfere energia (dos estados ${}^6P_{5/2}$ ${}^6P_{7/2}$), quando excitado com energia de comprimento de onda menor que 313 nm, para a maioria dos íons TR, o denominado "efeito antena" (Reisfeld *et al.*, 1974; Li *et al.*, 2013; Chen, G. *et al.*).

Todos os íons TR sofrem fraca absorção de luz, devido aos coeficientes de absorção molar da maioria das transições serem menores do que $10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, levando à absorção limitada da radiação por excitação direta nos níveis *4f*. A intensidade luminescente é proporcional ao rendimento quântico de luminescência e à quantidade de luz absorvida. Assim, a baixa absorção de luz resulta em baixa luminescência. No entanto, o problema da baixa absorção de luz pode ser superado pelo "efeito antena" (ou sensibilização), onde a transferência de carga entre os íons é possível devido a possuírem estados eletrônicos coincidentes em energia.

Por meio das medidas de *band gap* dos sistemas compósitos Sm/Gd obtidos em nosso trabalho, verificou-se que a formação dos compósitos levou a um significativo aumento da absorção óptica em todas as amostras. Este resultado está de acordo com o aprimoramento observado da FL, já que a intensidade luminescente depende também da quantidade de luz absorvida.

Indica também que há uma interação sinérgica entre as fases pela formação da interface e pela a transferência de energia do Gd^{3+} para o Sm^{3+} . Entretanto a melhora na propriedade FL foi conseguida na presença de íons Gd^{3+} sob excitação de energia de comprimento de onda 350 nm, de menor energia do que o esperado em função dos estados de energia possíveis para este íon.

A Figura 4.4.4 ilustra a transferência de energia entre os íons.

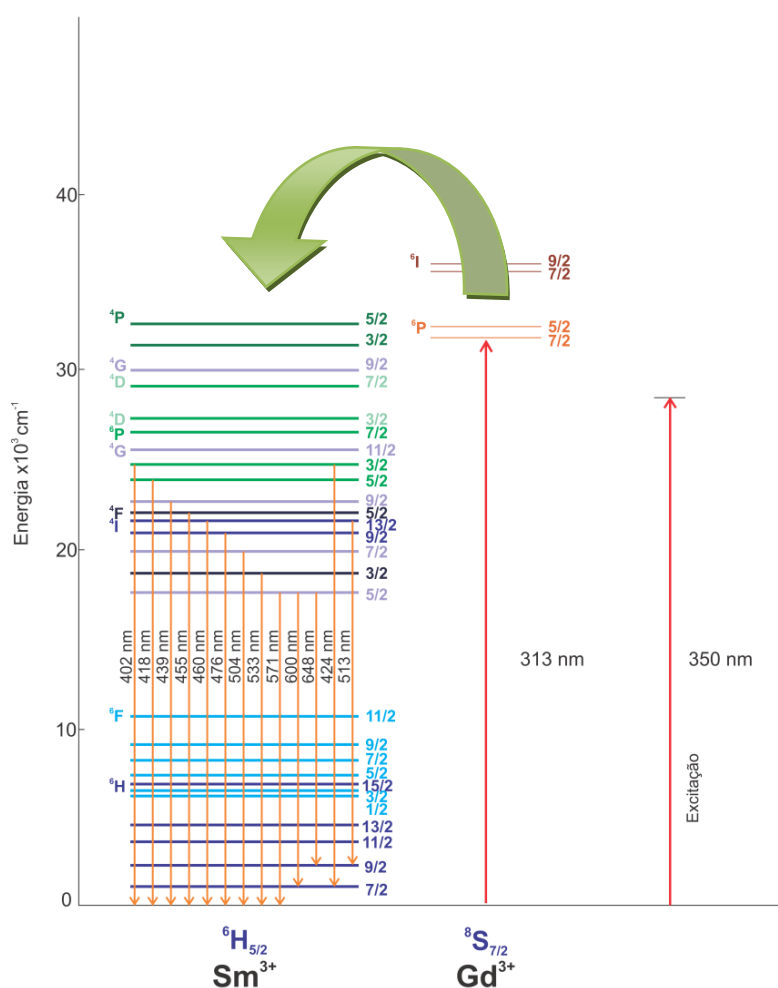


Figura 4.4.4 – Diagrama de níveis de energia dos íons Sm^{3+} e Gd^{3+} , ilustrando a transferência de energia do Gd^{3+} para o Sm^{3+} .

Reisfeld *et al.* (1974) já haviam relatado o aprimoramento da FL do Sm^{3+} na presença de Gd^{3+} , quando excitado com comprimento de onda de 403 nm, ou seja, em menor energia. Mais recentemente, Liu *et al.* (2014) avaliaram o efeito sinérgico do íon Gd^{3+} e sensibilizadores orgânicos no aprimoramento da luminescência em hidróxidos de térbio em camadas, sob excitação de radiação com comprimento de onda de 365 nm. Devido aos níveis excitados do íon Gd^{3+} não estarem acessíveis sob excitação a 365 nm, o efeito

sensibilizador do íon foi atribuído à ação da matriz hospedeira (hidróxido em camada) como ponte de transferência de energia do íon sensibilizador Gd^{3+} para o íon ativador Tb^{3+} , assim como à existência de outros canais de transferência de energia para melhorar essa luminescência.

Deste modo, a matriz hidróxido de samário, de alguma maneira pode estar influenciando no aprimoramento da FL no material sintetizado, por possibilitar a transferência de energia entre os íons TR, mesmo com utilização de menor energia de excitação. Entretanto o mecanismo de transferência de energia entre o Gd^{3+} e o Sm^{3+} no $Sm(OH)_3:Gd^{3+}$ ainda precisa ser estudado.

A intensidade FL das amostras dos nanocompósitos Sm/Gd-20-A e Sm/Gd-20-H foram ainda maiores que a das amostras dopadas. A amostra Sm/Gd-20-A, para a qual não houve processamento HAM na segunda etapa da síntese do nanocompósito, apresentou o melhor resultado, com FL 2,2 vezes mais intensa que a amostra $Sm:Gd^{3+} - H$. Quando compara-se com o hidróxido não dopado, $Sm(OH)_3 - H$ a intensidade é 6,8 vezes maior. Para a amostra Sm:Gd-20-H o aprimoramento em relação às amostras $Sm:Gd^{3+} - H$ e $Sm(OH)_3 - H$ foi de 1,6 e 4,7 vezes, respectivamente.

A menor intensidade FL dos materiais dopados pode estar ligada ao grau de ordem/desordem, já que as amostras não estão totalmente cristalinas, levando a uma maior quantidade de defeitos. Já nos nanocompósitos, nanométricos, porém mais ordenados, os defeitos superficiais em conjunto com a interação entre as fases ordenada (cristalina) e desordenada podem estar contribuindo para a melhor FL.

Os defeitos pontuais afetam sítios isolados em uma estrutura cristalina, caso da inserção de impurezas por dopagem, que altera o padrão cristalino em um único ponto. Os defeitos superficiais são bidimensionais, tais como a superfície de cristalitos unidos entre si. Um dos tipos de defeitos superficiais é o de superfície livre, a superfície externa que delimita duas fases. Esses defeitos dependem da orientação na estrutura cristalina e tem energia positiva (Morris Jr., 2007). Átomos da superfície possuem ligações químicas pendentes e, em virtude disto, tem energias mais elevadas que os átomos mais internos. As ligações pendentes dos átomos da superfície dão origem a uma energia superficial ou energia interfacial. A redução desta energia adicional é

obtida pela redução da área superficial (Drew, 1999), caso dos materiais produzidos neste trabalho.

A redução da intensidade FL com o processamento HAM, na amostra Sm/Gd-20-H em relação à amostra Sm/Gd-20-A, evidencia a importância dos defeitos superficiais e interação superficial, já que o processamento leva ao crescimento das partículas (verificado no difratograma da Figura 4.1.1.1, que apresentou picos mais intensos, no tamanho de cristalito calculado e nas micrografias de MEV e MET), e conseqüente redução da área superficial/interfacial.

Em todas as amostras contendo Sm^{3+} os picos em 571, 600 e 648 nm estão bastante encobertos pela banda e o fato de não serem os mais intensos pode estar relacionado ao *quenching* por OH^- , já que são as transições características do íon com menores energias, relativamente mais próximas às energias das vibrações do grupo OH^- (vibrações de estiramento e de torção da ligação O–H na rede cristalina do hidróxido, entre 3600 e 3700 cm^{-1} , e vibrações em 3421,4 cm^{-1} e 1631 cm^{-1} atribuídas as vibrações da ligação O–H de moléculas de água adsorvidas na superfície do material (Thongtem *et al.*, 2010; Mu, Q. e Wang, Y., 2011; Chen, F. *et al.*, 2016)).

Na comparação dos espectros de FL dos nanocompósitos de hidróxido de samário com 20% e 50% de hidróxido de gadolínio (Figura 4.4.5), Sm/Gd-20-A, Sm/Gd-20-H, Sm/Gd-50-A e Sm/Gd-50-H, as variações também podem ser melhor entendidas em função da área superficial dos nanotubos de $\text{Sm}(\text{OH})_3$ e das partículas de $\text{Gd}(\text{OH})_3$. O contato entre as fases é primordial para a transferência de energia entre eles.

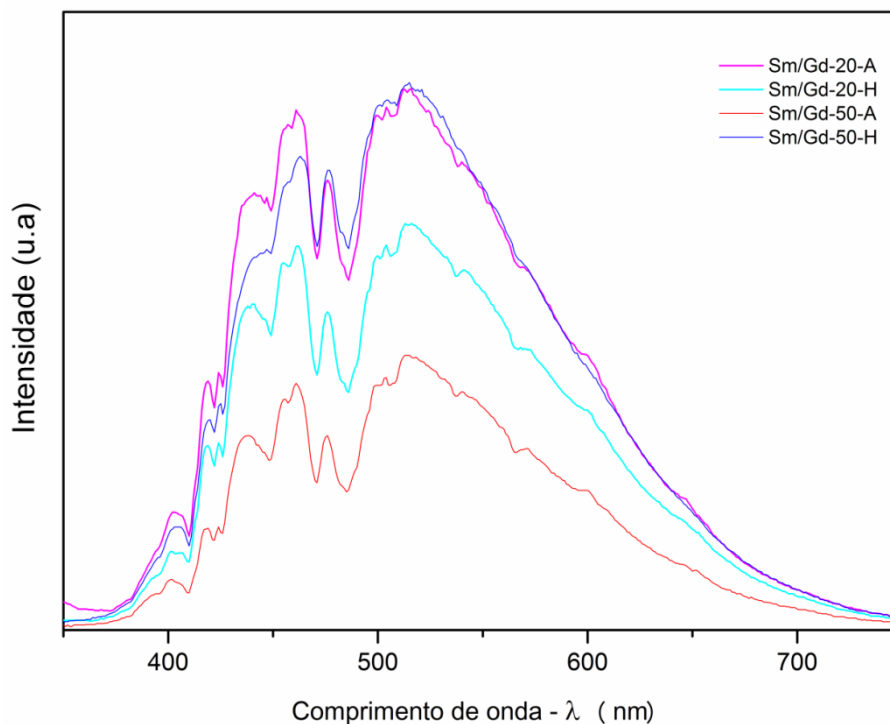


Figura 4.4.5 – Espectro de emissão FL dos nanocompósitos Sm/Gd-20-A, Sm/Gd-20-H, Sm/Gd-50-A e Sm/Gd-50-H.

As amostras Sm/Gd-20-A e Sm/Gd-50-H exibem intensidades FL próximas, embora a segunda possua a fase suportada, responsável pelo efeito antena, em proporção de 50% (30% a mais). Isso se deve ao processamento HAM levar ao crescimento dos nanotubos e conseqüente redução de área interfacial e maior ordenação. A menor intensidade da amostra Sm/Gd-20-H em relação às amostras Sm/Gd-20-A e Sm/Gd-50-H se deve também à redução de área superficial, mantendo-se o material suportado em 20%, e em Sm/Gd-50-A tem-se o *quenching* da FL por alta concentração de material suportado.

Todos os nanocompósitos sintetizados apresentam maior intensidade FL que os hidróxidos puros e esse comportamento pode estar relacionado com a interface formada entre as duas fases, com grande desordem estrutural, onde ocorre uma competição entre as estruturas das fases. Neste caso, a fase desordenada suportada tenta inicialmente se organizar em função da fase cristalina, suporte. Este comportamento está de acordo com o relatado por Gonçalves *et al.* (2013), na síntese de nanocompósito *core-shell* de ítria estabilizada com zircônia e recoberta com alumina.

4.5. Caracterização: Análises de DRX das amostras sintetizadas via sonoquímica

A síntese sonoquímica tem sido bastante utilizada na obtenção de materiais cristalinos de única fase (Jung *et al.*, 2007; Vinila *et al.*, 2009; Nguyen e Kim, 2015) e compósitos (Yu *et al.*, 2010; Amiri *et al.*, 2014; Hou e Wang, 2014). Esta técnica oferece uma abordagem fácil e versátil para a fabricação de materiais nanoestruturados devido à sua capacidade de fornecer extremamente altas temperaturas e pressões, de curta duração, em solução (Nguyen e Kim, 2015). Assim, visando a obtenção de ambas as fases do nanocompósito cristalinas, e posterior avaliação de propriedades, foi utilizado processamento sonoquímico na segunda etapa da síntese dos nanocompósitos de $\text{Sm}(\text{OH})_3$ e $\text{Gd}(\text{OH})_3$.

A Figuras 4.5.1 ilustra os difratogramas dos compósitos Sm/Gd-300-UA e Sm/Gd-300-UH, e a Figura 4.5.2 os difratogramas dos compósitos Gd/Sm-300-UA e Gd/Sm-300-UH, sintetizados utilizando ultrassom de alta potência.

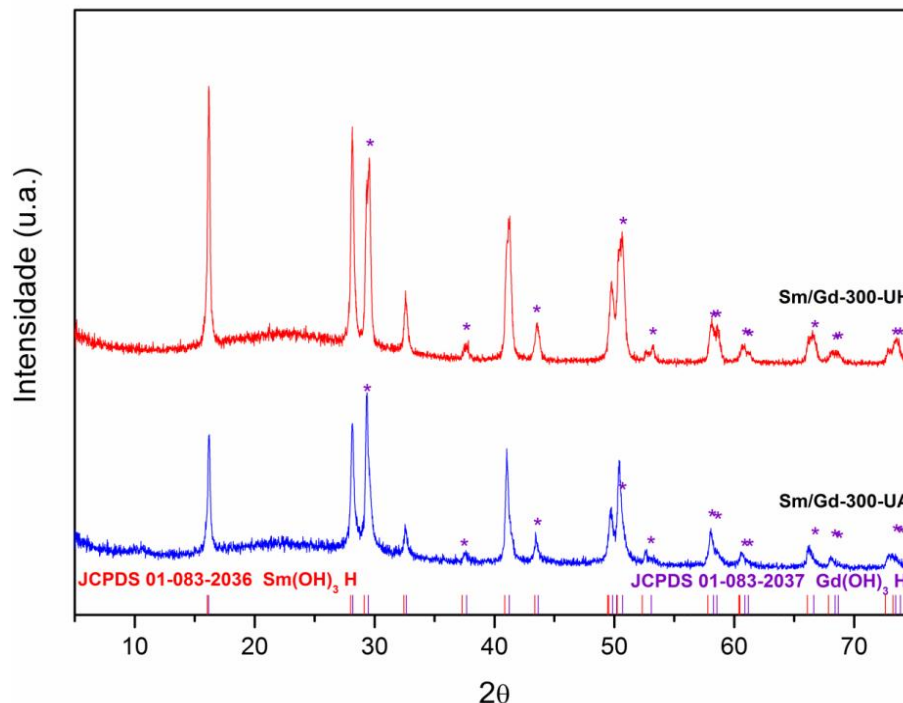


Figura 4.5.1 – Difratogramas das amostras de $\text{Sm}(\text{OH})_3/\text{Gd}(\text{OH})_3$ sintetizadas por via sonoquímica. Os asterísticos indicam os picos da fase adicionada na etapa 2.

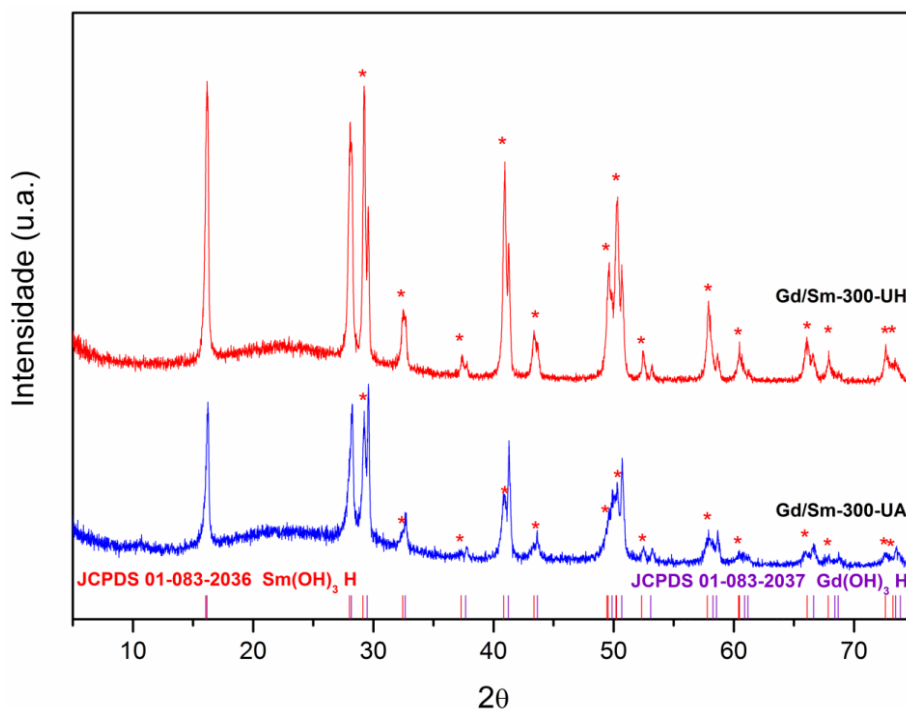


Figura 4.5.2 – Difratomogramas das amostras de $\text{Gd(OH)}_3/\text{Sm(OH)}_3$ sintetizadas por via sonoquímica. Os asterísticos indicam os picos da fase adicionada na etapa 2.

Todos os difratogramas exibem picos referentes à fase hexagonal do Sm(OH)_3 (ficha JCPDS 01-083-2036) e do Gd(OH)_3 (ficha JCPDS 01-083-2037). Porém, nas amostras sintetizadas sem o processamento HAM final, Sm/Gd-300-UA e Gd/Sm-300-UA , verifica-se a presença de picos deletérios na região de 10° , como nas amostras de $\text{Sm(OH)}_3 - A$ e $\text{Gd(OH)}_3 - A$.

Estes resultados indicam que o processamento sonoquímico durante a síntese dos compósitos é essencial para a total cristalização da fase adicionada na segunda etapa da síntese. Diferentemente, as amostras sintetizadas em temperatura ambiente (Sm/Gd-20-A , Sm/Gd-50-A , Gd/Sm-20-A e Gd/Sm-50-A) e com a utilização do processamento HAM somente (Sm/Gd-20-H , Sm/Gd-50-H , Gd/Sm-20-H e Gd/Sm-50-H), apresentaram algum grau de ordem/desordem nas fases suportadas. Os resultados indicam também que, apesar de não ser suficiente para a total cristalização das fases suportadas quando utilizado sozinho (com o tempo de reação utilizado), o método HAM é eficiente para a obtenção das fases puras, pois as amostras processadas via sonoquímica com posterior processamento HAM a 130°C por 30 minutos não apresentam picos deletérios.

Zhang *et al.* (2006) investigaram a formação de nanocintos de ouro por síntese sonoquímica em diferentes estágios e verificaram que a morfologia mudou com o aumento no tempo de síntese, passando de aglomerado de partículas para estrutura 1D. Com 1 hora de sonicação houve a formação de nanocintos altamente cristalinos. Foi sugerido que o crescimento ocorreu por formação de um núcleo, crescimento, dissolução e recristalização ao longo de um plano preferencial, seguindo o processo de amadurecimento de Ostwald. A irradiação ultrassônica aumenta dramaticamente este processo através de indução de turbulência, o que resulta no rápido crescimento de nanopartículas (Nguyen e Kim, 2015). A completa cristalização da fase adicionada na segunda etapa da síntese com processamento sonoquímico está de acordo com o observado por Nguyen e Kim (2015), onde a dissolução e recristalização das partículas desta fase, em função da turbulência, leva à obtenção da fase totalmente cristalina.

Acredita-se que a utilização de um maior tempo de processamento sonoquímico pode ocasionar a obtenção direta da fase suportada cristalina e pura.

5. Conclusões

Em síntese, foi possível a obtenção de nanocompósitos de hidróxido de samário e hidróxido de gadolínio em variadas proporções pelo método de precipitação, nas formas ordenada/desordenada através do processamento HAM, e na forma ordenada/ordenada (cristalina/cristalina) com a utilização em conjunto dos processamentos sonoquímico e HAM. Os resultados mostraram que o método HAM é eficiente para a obtenção das fases e o que processamento sonoquímico é essencial para a cristalização de hidróxido de TR na presença de outro hidróxido TR já cristalino. As amostras dos hidróxidos puros, dos nanocompósitos tipo ordenado/desordenado e dos hidróxidos dopados apresentaram propriedade FL de banda larga, não relatada anteriormente na literatura para esses materiais. Os nanocompósitos apresentaram os melhores resultados, de modo que a amostra Sm/Gd-20-A exibiu FL sete vezes mais intensa que o $\text{Sm}(\text{OH})_3$ puro. O aprimoramento da FL nas amostras dopadas e híbridas sintetizadas se deve à transferência de energia do íon Gd^{3+} para o íon Sm^{3+} e à interação na interface entre as fases, evidenciando a importância das interações e dos defeitos superficiais. O modo como a matriz hidróxido influencia na transferência de energia ainda precisa ser estudado.

6. Perspectivas

- Estudo da síntese e processamento dos nanocompósitos utilizando somente o método sonoquímico.
- Dopagem das fases no sistema compósito.
- Estudo de propriedades fotocatalíticas.

7. Referências Bibliográficas

ABDULLAH, M. et al. Chapter 9 - Semiconductor Nanoparticle-Polymer Composites. In: TJONG, S. C. (Ed.). **Nanocrystalline Materials**. Oxford: Elsevier Science Ltd, 2006. p.275-310. ISBN 978-0-08-044697-4.

ABRÃO, A. **Química e Tecnologia Das Terras-Raras**. Rio de Janeiro: 1994. 212p ISBN 85-7227-045-0/ ISSN 0103-7382.

AGRAWAL, D. K. Microwave Processing Of Ceramics. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 3, n. 5, p. 480-485, 1998. ISSN 1359-0286.

AL-HARBI, T. Hydrothermal Synthesis and Optical Properties of Ni Doped ZnO Hexagonal Nanodiscs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 2, p. 387-390, 2011. ISSN 0925-8388.

AMIRI, O. et al. Sonochemical Synthesis and Characterization of CdS/ZnS Core-Shell Nanoparticles and Application in Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution. **Superlattices and Microstructures**, v. 66, p. 67-75, 2014. ISSN 0749-6036.

AMMRF. EDS - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy. 2016. Disponível em: < <http://www.ammrf.org.au/myscope/analysis/eds/> >.

ANTOLINI, E.; PEREZ, J. The Use of Rare Earth-Based Materials in Low-Temperature Fuel Cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 24, p. 15752-15765, 2011. ISSN 0360-3199.

ATTIA, M. S. et al. Novel Spectrofluorimetric Method for Measuring the Activity of the Enzyme α -L-Fucosidase Using the Nano Composite Optical Sensor Samarium(III)-Doxycycline Complex Doped in Sol-Gel Matrix. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 14, p. 6230-6236, 2010. ISSN 0003-2700.

AVRAM, D. et al. Lanthanide-Lanthanide and Lanthanide-Defect Interactions in Co-Doped Ceria Revealed by Luminescence Spectroscopy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 616, p. 535-541, 2014. ISSN 0925-8388.

BAITHA, P. K.; MANAM, J. Structural and Spectroscopic Diagnosis of ZnO/SnO₂ Nanocomposite Influenced by Eu³⁺. **Journal of Rare Earths**, v. 33, n. 8, p. 805-813, 2015. ISSN 1002-0721.

BINNEMANS, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4283-4374, 2009. ISSN 0009-2665.

BOGUE, R. Nanocomposites: A Review of Technology and Applications. **Assembly Automation**, v. 31, n. 2, p. 106-112, 2011.

BRAHMACHARY, K.; RAJESH, D.; RATNAKARAM, Y. C. Radiative Properties and Luminescence Spectra of Sm^{3+} Ion in Zinc–Aluminum–Sodium-Phosphate (ZANP) Glasses. **Journal of Luminescence**, v. 161, p. 202-208, 2015. ISSN 0022-2313.

BÜNZLI, J.-C. G. Lanthanide Light for Biology and Medical Diagnosis. **Journal of Luminescence**, v. 170, Part 3, p. 866-878, 2016. ISSN 0022-2313.

CALLISTER, W. D. **Ciência E Engenharia De Materiais: Uma Introdução**. 8ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2013. ISBN 9788521612889.

CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. **Materials Research**, v. 12, p. 1-39, 2009. ISSN 1516-1439.

CANHAM, L. T. Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers. **Applied Physics Letters**, v. 57, n. 10, p. 1046-1048, 1990.

CARNALL, W. T. et al. A Systematic Analysis of The Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF_3 **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 7, p. 3443-3457, 1989.

CHANDRASEKARAN, S.; RAMANATHAN, S.; BASAK, T. Microwave Material Processing—A Review. **AIChE Journal**, v. 58, n. 2, p. 330-363, 2012. ISSN 1547-5905.

CHEN, F. et al. Synthesis and Characteristics of Nanorods of Gadolinium Hydroxide and Gadolinium Oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 664, p. 311-316, 2016. ISSN 0925-8388.

CHEN, G. et al. Improved Luminescence of $\text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ Microspheres by Codoping Gd^{3+} . **Superlattices and Microstructures**, 2016. ISSN 0749-6036.

CHEN, W. et al. Microwave-Assisted Rapid Synthesis of ZnO Hexagonal Quasi-Hourglasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 7, p. 2322-2329, 2012. ISSN 1551-2916.

CHEN, X.; LIU, L.; LIU, G. Recent Progress on the Spectroscopy of Rare Earth Ions in Core-Shells, Nanowires, Nanotubes, and Other Novel Nanostructures. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 3, p. 1126-1137, 2008.

CHEN, X.; LIU, Y.; TU, D. **Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials: From Fundamentals to Bioapplications**. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN 9783642403644.

CHUNG, D. D. L. **Composite Materials: Science and Applications**. Springer London, 2010. ISBN 9781848828315.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; GAUS, P. L. **Basic Inorganic Chemistry**. J. Wiley, 1995. ISBN 9780471505327.

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. Wiley, 2013. ISBN 9781118681367.

DAN, W. et al. Photocatalytic Activity of Hexagonal Prism $\text{Sm}(\text{OH})_3$ Nanocrystallites for Decomposition of Rhodamine B. **Materials Letters**, v. 116, n. 0, p. 393-395, 2014. ISSN 0167-577X.

DAN, W. et al. Facile Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity of $\text{Sm}(\text{OH})_3$ Nanorods. **RSC Advances**, v. 4, n. 84, p. 44491-44494, 2014.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura : Aplicações e Preparação de Amostras : Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores**. EDIPUCRS, 2007. ISBN 9788574307022.

DREW, M. **Surfaces, Interfaces and Colloids**. Wiley, New York, 1999.

DU, W. et al. RE/ ZrO_2 (RE = Sm, Eu) Composite Oxide Nano-Materials: Synthesis and Applications in Photocatalysis. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 10, p. 3735-3742, 2013. ISSN 0025-5408.

DUNCAN, A. K. et al. Silica Microparticles as a Solid Support for Gadolinium Phosphonate Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 19, p. 8046-8049, 2012. ISSN 0002-7863.

EBRAHEEM, S.; EL-SAIED, A. Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Measurements of Irradiated Lead Borate Glass System Doped with TiO_2 by Using Diffuse Reflectance Technique. **Materials Sciences and Applications**, v. Vol.04No.05, p. 6, 2013.

GAO, J. et al. Preparation of Samarium Oxide Nanoparticles and its Catalytic Activity on the Esterification. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, n. 1, p. 65-69, 2003. ISSN 0254-0584.

GEORGES, J. Lanthanide-Sensitized Luminescence and Applications to the Determination of Organic Analytes. A Review. **Analyst**, v. 118, n. 12, p. 1481-1486, 1993. ISSN 0003-2654.

GHOSH, R. C.; PARIJA, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 4, p. 2373-2433, 2012. ISSN 0009-2665.

GIANG, L. T. K. et al. Preparation and Characterization of Yttrium Hydroxide and Oxide Doped with Rare Earth Ions (Eu^{3+} , Tb^{3+}) Nano One-dimensional. **Physics Procedia**, v. 76, p. 73-79, 2015. ISSN 1875-3892.

GODINHO JR., M. et al. Influence of Microwave Heating on the Growth of Gadolinium-Doped Cerium Oxide Nanorods. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 2, p. 384-386, 2008. ISSN 1528-7483.

GONÇALVES, R. F. et al. Photoluminescence of Core-Shell Nanoparticles Made from Yttrium Stabilized Zirconia Powder Grain Coated with Alumina. **CrystEngComm**, v. 15, n. 17, p. 3292-3295, 2013.

GU, Q. et al. Intercalation of Amino Acids into Eu^{3+} -Doped Layered Gadolinium Hydroxide and Quenching of Eu^{3+} Luminescence. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2012, n. 28, p. 4407-4412, 2012. ISSN 1099-0682.

HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy**. Dover Publications, 1978. ISBN 9780486661445.

HEMMER, E. et al. Probing Cytotoxicity of Gadolinium Hydroxide Nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 12, p. 4358-4365, 2010. ISSN 1520-6106.

HOENER, C. F. et al. Demonstration of a Shell-Core Structure in Layered Cadmium Selenide-Zinc Selenide Small Particles by X-Ray Photoelectron and Auger Spectroscopies. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 9, p. 3812-3817, 1992. ISSN 0022-3654.

HOU, X.; WANG, L. Sonochemical Synthesis and Charge Transfer Property of Core/Shell ZnO/CdS Nano hybrids. **Materials Letters**, v. 122, p. 29-32, 2014. ISSN 0167-577X.

HU, H.; ONYEBUEKE, L.; ABATAN, A. Characterizing and Modeling Mechanical Properties of Nanocomposites - Review and Evaluation. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 9, n. 4, p. 275-319, 2010.

JIA, G. et al. Controllable Synthesis and Luminescence Properties of $\text{La}(\text{OH})_3$ and $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Tb}^{3+}$ Nanocrystals with Multiform Morphologies. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2009, n. 25, p. 3721-3726, 2009. ISSN 1099-0682.

JIA, G. et al. Highly Uniform $\text{Gd}(\text{OH})_3$ and $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Nanotubes: Facile Synthesis and Luminescence Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 15, p. 6050-6055, 2009. ISSN 1932-7447.

JIANFENG, H. et al. Influence of DETA on the Structure and Photocatalytic Activity of $\text{Sm}(\text{OH})_3$ Nanocrystallites Prepared by Hydrothermal Process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 612, n. 0, p. 233-238, 2014. ISSN 0925-8388.

JONES, R. M. **Mechanics Of Composite Materials**. Taylor & Francis, 1998. ISBN 9781560327127.

JUNG, S. H. et al. A Sonochemical Method for Fabricating Aligned ZnO Nanorods. **Advanced Materials**, v. 19, n. 5, p. 749-753, 2007. ISSN 1521-4095.

KALELE, S. et al. Nanoshell Particles: Synthesis, Properties and Applications. **Current Science (00113891)**, v. 91, n. 8, p. 1038-1052, 2006. ISSN 00113891.

KEYSON, D. et al. Síntese e Processamento de Cerâmicas em Forno de Microondas Doméstico. **Cerâmica**, v. 52, p. 50-56, 2006. ISSN 0366-6913.

KIM, W. J. et al. Photoluminescence Imaging of Eu(III), Eu(III)/Ag, Eu(III)/Tb(III), and Eu(III)/Tb(III)/Ag-Doped $\text{Gd}(\text{OH})_3$ and Gd_2O_3 nanorods. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, Part A, p. 12035-12044, 2014. ISSN 0272-8842.

KOHLI, P. S. et al. Mechanism for the Formation of Low Aspect Ratio of $\text{La}(\text{OH})_3$ Nanorods in Aqueous Solution: Thermal and Frequency Dependent Behaviour. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 23, n. 12, p. 2257-2263, 2012. ISSN 0957-4522.

KOMARNENI, S. Nanophase Materials by Hydrothermal, Microwave-Hydrothermal and Microwave-Solvothermal Methods. **Current Science-Bangalore-**, v. 85, n. 12, p. 1730-1734, 2003. ISSN 0011-3891.

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. Microwave-Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders. **Materials Research Bulletin**, v. 27, n. 12, p. 1393-1405, 1992. ISSN 0025-5408.

KUHN, S.; HERRMANN, A.; RÜSSEL, C. Quenching Behavior of Sm^{3+} Doped Lanthanum Aluminosilicate Glasses. **Journal of Luminescence**, v. 158, p. 333-339, 2015. ISSN 0022-2313.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Springer US, 2007. ISBN 9780387463124.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, p. 102-113, 1978. ISSN 0021-8898.

LEE, K.-H. et al. Transparent $Gd_2O_3 : Eu$ Phosphor Layer Derived from Exfoliated Layered Gadolinium Hydroxide Nanosheets. **Chemical Communications**, v. 46, n. 9, p. 1461-1463, 2010. ISSN 1359-7345.

LEE, M. et al. The Influence of Metal Ion Inclusion on the Morphology of Gibbsite. In: (Ed.). **Chemical Engineering Research and Design. Part A: Transactions of the Institute of Chemical Engineers**, v.74, 1996. p.739-743. ISBN 85295 387 9.

LEITE, E. R. et al. An Investigation of Metal Oxides which are Photoluminiscent at Room Temperature. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 668, n. 2–3, p. 87-91, 2004. ISSN 0166-1280.

LELE, S.; ANANTHARAMAN, T. R. Influence of Crystallite Shape on Particle Size Broadening of Debye-Scherrer Reflections. **Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A**, v. 64, n. 5, p. 261-274, 1966. ISSN 0370-0089.

LI, G. et al. Facile Synthesis, Growth Mechanism and Luminescence Properties of Uniform $La(OH)_3 : Ho^{3+}/Yb^{3+}$ and $La_2O_3 : Ho^{3+}/Yb^{3+}$ Nanorods. **CrystEngComm**, v. 12, n. 12, p. 4208, 2010.

LI, G. et al. Facile Synthesis and Luminescent Properties of $LaPO_4 : Eu^{3+}, Sm^{3+}$ Nanorods Via a Designed Two-Step Hydrothermal Method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 133, n. 1, p. 263-268, 2012. ISSN 0254-0584.

LI, J.; ZHANG, J. Z. Optical Properties and Applications of Hybrid Semiconductor Nanomaterials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, n. 23–24, p. 3015-3041, 2009. ISSN 0010-8545.

LI, Q. et al. Improving Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cell by Downshift Luminescence and p-Doping Effect of $Gd_2O_3 : Sm^{3+}$. **Journal of Luminescence**, v. 134, p. 59-62, 2013. ISSN 0022-2313.

LIN, Z. et al. Full Color Photoluminescence of Tb^{3+}/Sm^{3+} Codoped Oxyfluoride Aluminosilicate Glasses and Glass Ceramics for White Light Emitting Diodes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 496, n. 1–2, p. L33-L37, 2010. ISSN 0925-8388.

LIU, L. et al. Dramatically Enhanced Luminescence of Layered Terbium Hydroxides as Induced by the Synergistic Effect of Gd^{3+} and Organic Sensitizers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 26, p. 14511-14520, 2014. ISSN 1932-7447.

LIU, S. et al. Catalytic Photodegradation of Congo Red in Aqueous Solution by $Ln(OH)_3$ ($Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, \text{ and } Dy$) Nanorods. **Applied Catalysis A: General**, 2012.

LIU, Y. et al. Lanthanide-Doped Luminescent Nanoprobes: Controlled Synthesis, Optical Spectroscopy, And Bioapplications. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 16, p. 6924-6958, 2013. ISSN 0306-0012.

LIU, Y. et al. Lanthanide-Doped Luminescent Nano-Bioprobes: from Fundamentals to Biodetection. **Nanoscale**, v. 5, n. 4, p. 1369-1384, 2013. ISSN 2040-3364.

LOGVINENKO, V.; BAKOVETS, V.; TRUSHNIKOVA, L. Dehydroxylation Kinetics of Gadolinium Hydroxide. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 1, p. 517-521, 2014. ISSN 1388-6150.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-Gap Energy Estimation from Diffuse Reflectance Measurements on Sol–Gel and Commercial TiO₂: A Comparative Study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology** v. 61, n. 1, p. 1-7, 2012. ISSN 1573-4846.

LUCENA, P. R. D. et al. Fotoluminescência em Materiais com Desordem Estrutural. **Cerâmica**, v. 50, p. 138-144, 2004. ISSN 0366-6913.

LUX, F. et al. Ultrasmall Rigid Particles as Multimodal Probes for Medical Applications. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 51, p. 12299-12303, 2011. ISSN 1521-3773.

MARTEL, J. F. et al. Crystal-Field Study of Sm³⁺ Ions in Sm₂O₃, Sm³⁺:Gd₂O₃ and Sm³⁺:Y₂O₃. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 9, p. 1455-1463, 2000. ISSN 0022-3697.

MATSUMOTO, Y. et al. Synthesis and Photoluminescent Properties of Titanate Layered Oxides Intercalated with Lanthanide Cations by Electrostatic Self-Assembly Methods. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 26, p. 12748-12754, 2005. ISSN 1520-6106.

MAZZO, T. M. et al. Photoluminescence Properties of CaTiO₃:Eu³⁺ Nanophosphor Obtained by the Polymeric Precursor Method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 145, n. 1–2, p. 141-150, 2014. ISSN 0254-0584.

MAZZO, T. M. et al. Europium-Doped Calcium Titanate: Optical and Structural Evaluations. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 585, p. 154-162, 2014. ISSN 0925-8388.

MÉLINON, P. et al. Engineered Inorganic Core/Shell Nanoparticles. **Physics Reports**, v. 543, n. 3, p. 163-197, 2014. ISSN 0370-1573.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de Cerâmicas em Microondas. Parte I: Aspectos Fundamentais. **Cerâmica**, v. 53, p. 1-10, 2007.

MIYAZAKI, H. et al. La-Doped EuO: A Rare Earth Ferromagnetic Semiconductor With the Highest Curie Temperature. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 23, p. 232503, 2010.

MONSHI, A.; FOROUGHI, M. R.; MONSHI, M. R. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. Vol.02No.03, p. 7, 2012.

MORALES, A. E.; MORA, E. S.; PAL, U. Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of Un-supported Nanostructures. **Revista Mexicana de Fisica S**, v. 53, n. 5, p. 18, 2007.

MORRIS JR., J. W. **A Survey of Materials Science - I. Structure**. University of California, Berkeley: Department of Materials Science and Engineering

138 p. 2007.

MOUSAVI-KAMAZANI, M. et al. A Controllable Hydrothermal Method to Prepare La(OH)₃ Nanorods Using New Precursors. **Journal of Rare Earths**, v. 33, n. 4, p. 425-431, 2015. ISSN 1002-0721.

MU, Q.; WANG, Y. A Simple Method to Prepare Ln(OH)₃ (Ln = La, Sm, Tb, Eu, and Gd) Nanorods Using CTAB Micelle Solution and Their Room Temperature Photoluminescence Properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 2060-2065, 2011. ISSN 0925-8388.

MU, Q. Y.; WANG, Y. D. Synthesis, Characterization, Shape-Preserved Transformation, and Optical Properties of La(OH)₃, La₂O₂CO₃, and La₂O₃ Nanorods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 2, p. 396-401, 2011. ISSN 0925-8388.

MUKHOPADHYAY, M. **Mechanics of Composite Materials and Structures**. Universities Press, India, 2005. ISBN 9788173714771.

NGUYEN, D. T.; KIM, K.-S. Structural Evolution of Highly Porous/Hollow ZnO Nanoparticles in Sonochemical Process. **Chemical Engineering Journal**, v. 276, p. 11-19, 2015. ISSN 1385-8947.

ORHAN, E. et al. Towards an Insight on the Photoluminescence of Disordered CaWO₄ from a Joint Experimental and Theoretical Analysis. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 4, p. 1284-1291, 2005. ISSN 0022-4596.

OZAWA, M.; ONOE, R.; KATO, H. Formation and Decomposition of Some Rare Earth (RE=La, Ce, Pr) Hydroxides and Oxides by Homogeneous Precipitation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408-412, n. 0, p. 556-559, 2006. ISSN 0925-8388.

PADHI, D. K. et al. Facile Fabrication of Gd(OH)₃ Nanorod/RGO Composite: Synthesis, Characterisation and Photocatalytic Reduction of Cr(VI). **Chemical Engineering Journal**, v. 255, n. 0, p. 78-88, 2014. ISSN 1385-8947.

PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978-982, 1939.

PEIJZEL, P. S. et al. A Complete Energy Level Diagram for All Trivalent Lanthanide Ions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 2, p. 448-453, 2005. ISSN 0022-4596.

PINATTI, I. M. et al. CaTiO₃ and Ca_{1-3x}Sm_xTiO₃: Photoluminescence and Morphology as a Result of Hydrothermal Microwave Methodology. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, Part B, p. 1352-1360, 2016. ISSN 0272-8842.

QIAN, L. et al. Controlled Synthesis of Light Rare-Earth Hydroxide Nanorods Via a Simple Solution Route. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, n. 3-4, p. 688-693, 2009. ISSN 0022-3697.

QIUYING, M.; TING, C.; YUDE, W. Synthesis, Characterization and Photoluminescence of Lanthanum Hydroxide Nanorods by A Simple Route at Room Temperature. **Nanotechnology**, v. 20, n. 34, p. 345602, 2009. ISSN 0957-4484.

REISFELD, R.; GREENBERG, E.; BIRON, E. Energy Transfer Between Gd³⁺ and Sm³⁺ the Effect of Gd³⁺ on Quenching of Sm³⁺ and Intensity Parameters of Sm³⁺ in Borate Glasses. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 9, n. 3, p. 224-233, 1974. ISSN 0022-4596.

RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de Infravermelho, Raman e de Fotoluminescência: Potencialidades e Complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, p. 1-9, 2012. ISSN 1806-1117.

SAKR, E. S.; ZHOU, Z.; BERMEL, P. High Efficiency Rare-Earth Emitter for Thermophotovoltaic Applications. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 11, p. 111107, 2014.

SANSEVERINO, A. M. Microondas em Síntese Orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660-667, 2002. ISSN 0100-4042.

SAPOVAL, B.; HERMANN, C.; HERMANN, C. **Physics of Semiconductors**. Springer New York, 2003. ISBN 9780387406305.

SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. PRENTICE HALL BRASIL, 2008. ISBN 9788576051602.

SHI, L. et al. Synthesis and Characterization of Gadolinium-Doped Nanotubular Titania for Enhanced Photocatalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 617, p. 756-762, 2014. ISSN 0925-8388.

SHRESTHA, S. et al. Modified Rare Earth Semiconductor Oxide As a New Nucleotide Probe. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 51, p. 25633-25637, 2006. ISSN 1520-6106.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. Bookman, 2008. ISBN 9788577801992.

SINGH, V. et al. Hydrothermal Synthesis of Inorganic-Organic Hybrid Gadolinium Hydroxide Nanoclusters with Controlled Size and Morphology. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 45, p. 16176-16184, 2013. ISSN 1477-9226.

SKOOG, D. A. et al. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. ISBN 9788573079760.

SOARES, B. G.; FERREIRA, A. J. B.; CAMARGO JR., S. Condutividade Elétrica de Misturas de Poliestireno/Polibutadieno e Poliestireno/Copolímero em Bloco de Estireno-Butadieno Contendo Negro de Fumo. **Polímeros**, v. 8, p. 61-66, 1998. ISSN 0104-1428.

SOUSA FILHO, P. C. D.; SERRA, O. A. Terras Raras no Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas. **Química Nova**, v. 37, p. 753-760, 2014. ISSN 0100-4042.

SPRINGSTEEN, A. 6 - Reflectance Spectroscopy: An Overview of Classification and Techniques. In: (Ed.). **Applied Spectroscopy**. San Diego: Academic Press, 1998. p.193-224. ISBN 978-0-12-764070-9.

SU, L. T. et al. High Index, Reactive Facet-Controlled Synthesis of One-Dimensional Single Crystalline Rare Earth Hydroxide Nanobelts. **CrystEngComm**, v. 13, n. 17, p. 5367, 2011.

SYSTEMS, C. E. T. et al. **Microwave Processing of Materials**. National Academies Press, 1994. ISBN 9780309050272.

TANG, Q. et al. Size-Controllable Growth of Single Crystal $\text{In}(\text{OH})_3$ and In_2O_3 Nanocubes. **Crystal Growth & Design**, v. 5, n. 1, p. 147-150, 2005. ISSN 1528-7483.

THONGTEM, T. et al. Controlled Gd_2O_3 Nanorods and Nanotubes by The Annealing of $\text{Gd}(\text{OH})_3$ Nanorod and Nanotube Precursors and Self-Templates Produced by a Microwave-Assisted Hydrothermal Process. **Crystengcomm**, v. 12, n. 10, p. 2962-2966, 2010. ISSN 1466-8033.

THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T.-W. Nanocomposites in Context. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 3–4, p. 491-516, 2005. ISSN 0266-3538.

VALADARES, E. D. C. Introdução aos Microscópios Eletrônicos de Varredura e Tunelamento. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 14, n. 2, p. 63-71, 1992.

VINILA, B. et al. Rare-Earth Doped Gadolinia Based Phosphors for Potential Multicolor and White Light Emitting Deep UV LEDs. **Nanotechnology**, v. 20, n. 12, p. 125707, 2009. ISSN 0957-4484.

VOLANTI, D. P. et al. Materiais Nanoestruturados Obtidos Por Síntese Hidrotermal Assistida Por Micro-Ondas. **Metalurgia & Materiais**, v. 63, 2007.

WANG, L. et al. Tunable Compositions and Luminescent Performances on Members of The Layered Rare-Earth Hydroxides $(Y_{1-x}Ln_x)_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ (Ln = Tb, Eu). **Dalton Transactions**, v. 40, n. 44, p. 11781-11787, 2011. ISSN 1477-9226.

WANG, X.; LI, Y. Synthesis and Characterization of Lanthanide Hydroxide Single-Crystal Nanowires. **Angew. Chem. Int.**, v. 41, n. 24, p. 4790-4793, 2002. ISSN 1433-7851.

WANG, Y.-F. et al. Rare-Earth Nanoparticles with Enhanced Upconversion Emission and Suppressed Rare-Earth-Ion Leakage. **Chemistry – A European Journal**, v. 18, n. 18, p. 5558-5564, 2012. ISSN 1521-3765.

WANG, Y. et al. $La(OH)_3:Ln^{3+}$ (Ln=Sm, Er, Gd, Dy, and Eu) Nanorods Synthesized by a Facile Hydrothermal Method and Their Enhanced Photocatalytic Degradation of Congo Red in the Aqueous Solution. **Ceramics International**, v. 40, n. 3, p. 5091-5095, 2014. ISSN 0272-8842.

WOOD, B. J.; STRENS, R. G. J. Diffuse Reflectance Spectra and Optical Properties of some Sulphides and Related Minerals **Mineralogical Magazine**, v. 43, p. 509-18, 1979.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

WORKMAN JR, J. 7 - Spectroscopy of Solids. In: (Ed.). **Applied Spectroscopy**. San Diego: Academic Press, 1998. p.225-246. ISBN 978-0-12-764070-9.

WRIGHT, H. K.; EDWARDS, G. V. **Photoluminescence Research Progress**. Nova Science Publishers, 2008. ISBN 9781604565386.

WU, S. et al. Radiative Properties of Rare Earth Complexes/Silver Nanoparticles Nanocomposite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, n. 2–3, p. 97-103, 2007. ISSN 1010-6030.

WU, X. et al. Enhanced Red Luminescence in $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+},\text{Sm}^{3+}$ and its dependence on Temperature. **Optics Communications**, v. 328, p. 23-29, 2014. ISSN 0030-4018.

XIAO, H. et al. General Nonaqueous Sol-Gel Synthesis of Nanostructured Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , and $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Phosphor. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 50, p. 21034–21041, 2009. ISSN 1932-7447 1932-7455.

XIAO, X.; HUANG, Y.; DONG, F. Synthesis and Application of One-Dimensional $\text{La}(\text{OH})_3$ Nanostructures: An Overview. **Journal of Chemistry**, v. 2014, p. 1, 2014. ISSN 2090-9063.

XIN, Y. et al. Synthesis of Rare Earth (Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) Hydroxide and Oxide Nanorods (Nanobundles) by a Widely Applicable Precipitation Route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 507, n. 1, p. 105-111, 2010. ISSN 0925-8388.

YADAV, R. S.; DWIVEDI, Y.; RAI, S. B. Structural and Optical Characterization of Nanosized $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Sm}^{3+}$ Phosphor. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 96, p. 148-153, 2012. ISSN 1386-1425.

YAN, T. et al. Urea-Based Hydrothermal Growth, Optical and Photocatalytic Properties of Single-Crystalline $\text{In}(\text{OH})_3$ Nanocubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 325, n. 2, p. 425-431, 2008. ISSN 0021-9797.

YANG, H. et al. Synthesis and Strong Red Photoluminescence of Europium Oxide Nanotubes and Nanowires Using Carbon Nanotubes as Templates. **Acta Materialia**, v. 56, n. 5, p. 955-967, 2008. ISSN 1359-6454.

YANG, J. et al. $\text{In}(\text{OH})_3$ and In_2O_3 Nanorod Bundles and Spheres: Microemulsion-Mediated Hydrothermal Synthesis and Luminescence Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 22, p. 8973-8979, 2006. ISSN 0020-1669.

YIN, Y. D.; HONG, G. Y.; XIN, B. F. Preparation and Characterization of Gadolinium Hydroxide Single-Crystalline Nanorods by a Hydrothermal Process. **Chinese Chemical Letters**, v. 18, n. 4, p. 491-494, 2007. ISSN 1001-8417.

YU, W.; LI, G.; ZHOU, L. Sonochemical Synthesis and Photoluminescence Properties of Rare-Earth Phosphate Core/Shell Nanorods. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 2, p. 171-175, 2010. ISSN 1002-0721.

YVES, G. et al. Physico-Chemical and NMR Relaxometric Characterization of Gadolinium Hydroxide and Dysprosium Oxide Nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 19, n. 47, p. 475102, 2008. ISSN 0957-4484.

ZHANG, F. et al. Fabrication of α -Fe₂O₃/In₂O₃ Composite Hollow Microspheres: A Novel Hybrid Photocatalyst for Toluene Degradation under Visible Light. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 457, p. 18-26, 2015. ISSN 0021-9797.

ZHANG, J. et al. Sonochemical Formation of Single-Crystalline Gold Nanobelts. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 7, p. 1116-1119, 2006. ISSN 1521-3773.

ZHANG, N. et al. Lanthanide Hydroxide Nanorods and their Thermal Decomposition to Lanthanide Oxide Nanorods. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, n. 1, p. 160-167, 2009. ISSN 02540584.

ZHOU, L. et al. Mesoporous NaYbF₄@NaGdF₄ Core-Shell Up-Conversion Nanoparticles for Targeted Drug Delivery and Multimodal Imaging. **Biomaterials**, v. 35, n. 26, p. 7666-7678, 2014. ISSN 0142-9612.

ZHU, X. H.; HANG, Q. M. Microscopical and Physical Characterization of Microwave and Microwave-Hydrothermal Synthesis Products. **Micron**, v. 44, n. 0, p. 21-44, 2013. ISSN 0968-4328.