



Universidade Federal de Pernambuco  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Química Fundamental  
Programa de Pós-Graduação em Química

Fernanda Lira de Menezes

# GÉIS LUMINESCENTES DERIVADOS DO ÁCIDO IMINODIACÉTICO COM ÍONS LANTANÍDEOS: DA SÍNTESE A CARACTERIZAÇÃO

Recife  
2013

Fernanda Lira de Menezes\*

**GÉIS LUMINESCENTES DERIVADOS DO ÁCIDO  
IMINODIACÉTICO COM ÍONS LANTANÍDEOS:  
DA SÍNTESE A CARACTERIZAÇÃO**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-graduação em Química da  
UFPE como parte dos requisitos necessários para  
a obtenção do título de Mestre em Química.**

**Orientador: Prof. Severino Alves Júnior**

**\*Bolsista CNPq**

Recife

2013

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Menezes, Fernanda Lira de.

Géis luminescentes derivados do ácido  
iminodiacético com íons lantanídeos: da síntese a  
caracterização / Fernanda Lira de Menezes. – Recife: O  
Autor, 2013.

79 f.: fig., tab.

Orientador: Severino Alves Júnior.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de  
Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2013.

Inclui referências.

1. Metais de terras-raras. 2. Luminescência.  
I. Alves Júnior, Severino (orientador). II. Título.

546.41

(22. ed.)

FQ 2014-28

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:

---

**Prof. Severino Alves Junior**  
(Orientador)  
Departamento de Química Fundamental  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof<sup>a</sup> Ana Cláudia Vaz de Araújo**  
Unidade Acadêmica de Garanhuns  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

---

**Prof. Jorge Luiz Neves**  
Departamento de Química Fundamental  
Universidade Federal de Pernambuco

**Géis Luminescentes Derivados do Ácido Iminodiacético com  
Íons Lantanídeos: Da Síntese à Caracterização**

**Por**

**Fernanda Lira de Menezes**

**Departamento de Química Fundamental  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Universidade Federal de Pernambuco  
Recife-PE-Brasil  
12 de Agosto de 2013**

## **AGRADECIMENTOS**

- Ao CNPq pelo suporte financeiro.
- A Central Analítica-DQF-UFPE, CETENE e DR-X (Departamento de Física-UFPE) pelas caracterizações e medidas realizadas.
- Laboratório de síntese orgânica (DQF-UFPE), em especial a professora Janaína Versiani pela disponibilidade do uso do micro-ondas.
- Secretaria da pós-graduação (em especial a Maurílio Souza e Patrícia Santa Rosa, pessoas maravilhosas que sempre estão à disposição para ajudar e resolver nossos problemas).
- Ao professores, Benício de Barros Neto (in memória), Eduardo Falcão, Ana Paula Paim, Fernando Halwass, por suas experiências compartilhadas e que sempre estiveram a postos a me ouvir, ajudar e contribuir.
- Aos Amigos Agrinaldo Júnior e Marcelo Bourguignon pela amizade e generosidade em tantas vezes.
- A pediatra Edilene F. de Lima, nossa segunda mãe em Recife, que tanto nos atendeu a qualquer momento que precisávamos.
- A creche CMEI Paulo Rosas-UFPE, nas pessoas de Verônica (gestora), Marcela (coordenadora), Irani, Arroz, a todos os professores e todos os outros funcionários por suas experiências também compartilhadas e onde receberam e cuidaram com muito carinho da minha filha. A Dilian e Daniely, e seus filhos maravilhosos, Sara e Daniel respectivamente, que também nos acolheram quando foi necessário e pela maravilhosa amizade.
- A todos os familiares (tios, avós e primos) e amigos que torceram e apoiaram essa minha jornada.
- Ao Laboratório de Terras Raras, onde minha pesquisa se realizou durante o tempo do mestrado...obrigada a todos pelas boas conversas e gargalhadas.

- Meus agradecimentos ao Professor Júnior, que me orientou durante essa pesquisa, e sempre se mostrou disponível, compreensivo, amigo, divertido e sério nas horas certas e de maneira sensata. Me apoiou e me ajudou quando foi necessário. Meu respeito e admiração.
- Aos amigos,  
lane, Alice, Cintya e Leôniz, a vocês um obrigado sem limites pela amizade, apoio, ajuda e solidariedade neste momento final.

Quero agradecer também a todos descritos a baixo, que de muitas formas e cada um de seu jeito somaram a minha jornada acadêmica e pessoal:

Allana, Amanda, Audrey, Carlos, Ciele, Daniel, Danilo, Elisabete, Euzébio, Fausthon, Gemima, Gilson, Gilvaldo, Isis, Janine, Kaline, Kelly, Marcelo, Marcos, Guilherme, Nadja, Naiana, Raquel, Rodrigo, Sidicléia, Suelle, Talita...não consigo lembrar de todos, mas fica minhas desculpas se faltou alguém, mas recebam meus sinceros agradecimentos.

Conhecer todos vocês foi extremamente válido e honroso para mim.

Em especial,

À meus pais, Débora e Fernando, e irmãs, Patrícia e Lorena,  
base do ser humano que sou hoje...  
não há como dimensionar tamanha riqueza de educação  
e de valores de vida que ficarão marcados eternamente em meu coração.  
Sempre foram presentes e compreensivos em todos  
os momentos de minha vida;  
Amo vocês.

À meu esposo Josivandro do Nascimento Silva,  
meu companheiro, cúmplice e amigo há 12 anos.  
Que nunca deixou de me apoiar, me incentivar e ajudar.  
Sou grata por suportarmos e lidarmos com as mais diversas situações  
geradas durante essa pesquisa.  
Te Amo Van.

À minha filha Alícia Lira Silva (2 anos e 10 meses) meu amor sublime,  
sempre a cada dia foi meu melhor e preferido  
momento de lazer em todos os dias deste mestrado.  
Minha menina sapeca, carinhosa e que sua felicidade é tanta  
que acorda de madrugada para dar boas e altas gargalhadas,  
e como ela mesma sempre nos fala, deixo aqui em registro  
a mesma fala para ela: “*Te ama quiquinininho também*”.

Amo vocês,  
obrigada de todo o coração, por tanto apoio e compreensão,  
embarcando nesse mundo e que agora chega ao final,  
Obrigada pelo AMOR INCONDICIONAL.

Sou profundamente grata por ter essas pessoas em minha vida e aos amigos,  
*Obrigada DEUS*, pela a oportunidade de viver e aprender com as ocasiões  
e desafios dessa vida. Meu espírito se engrandece e se renova a cada novo  
amanhecer...obrigada também por se fazer presente das mais diversas formas  
e nas mais belas situações, trazendo e restaurando  
o equilíbrio, a fé, a paciência e a perseverança.  
É extraordinário Sua sutileza e prova de existência  
nas mínimas e singelas atitudes.

"Desistir...

...eu já pensei seriamente nisso, mas nunca me levei realmente a sério; é que tem mais chão nos meus olhos do que o cansaço nas minhas pernas, mais esperança nos meus passos, do que tristeza nos meus ombros, mais estrada no meu coração do que medo na minha cabeça." (Cora Coralina)

"Caí sete vezes, mas levantei-me oito."



## RESUMO

O presente trabalho descreve as sínteses de géis e criogéis a partir do ligante ácido iminodiacético (IDA) com íons lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Tb} \text{ e } \text{Gd}$ ), por método hidrotermal em estufa e assistida por micro-ondas. Para estes materiais foram realizadas caracterizações via técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise elementar, difração de raios-X de pó, análise termogravimétrica e espectroscopia de luminescência. Através dos difratogramas dos géis observamos características de materiais amorfos. Em adição, a análise termogravimétrica indica elevada quantidade de água, aproximadamente 100% em massa, presente nas referidas amostras. Por meio da espectroscopia de luminescência foi observado a emissão dos íons  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  nos géis nas regiões do verde (545 nm) e do vermelho (615 nm), respectivamente, além de indicar mais de um centro de simetria em torno dos íons metálicos. Para os criogéis os difratogramas apresentaram picos característicos de cristalinidade. Morfologicamente, as estruturas apresentaram cavidades e aspecto irregular em toda extensão superficial. A análise termogravimétrica exibiu três eventos térmicos que estão relacionados à perda de água (hidratação e coordenação) e degradação da fase orgânica. A espectroscopia vibracional na região do infravermelho permitiu a visualização da coordenação do ligante ao íon lantanídeo, através do deslocamento das vibrações de estiramento  $\nu(\text{C}=\text{O})$ . No que diz respeito ao comportamento fotoluminescente, os criogéis apresentaram as mesmas transições e desdobramentos de níveis starks que os géis, com uma melhor definição dos picos, indicando a cristalinidade do material, o que corrobora com os resultados de difração de raios-X.

Palavras-chave: Gel. Luminescência. Ácido iminodiacético. Lantanídeo.

## ABSTRACT

The present work describes the synthesis of gels and cryogels from ligand iminodiacetic acid (IDA) with lanthanide ions ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}, \text{Tb}$  and  $\text{Gd}$ ) by hydrothermal method assisted greenhouse and microwave. For these materials were characterizations performed through techniques of scanning electron microscopy, vibrational spectroscopy in the infrared region, elemental analysis, X-ray diffraction powder, thermogravimetric analysis and luminescence spectroscopy. Through the difratograms of the gels we observed characteristics of amorphous materials. In addition, thermogravimetric analysis indicating a high amount of water, approximately 100% by mass, present in said samples. By luminescence spectroscopy the emission of ions  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  in the gels in the regions of the green (545 nm) and red (615 nm) was observed, respectively, and indicate more than one center of symmetry around the metal ions. For cryogels diffractograms showed characteristic peaks of crystallinity. Morphologically, the structures suggesting cavities and irregular appearance throughout superficial extension. Thermogravimetric analysis showed three thermal events which are related to the loss of water (hydration and coordination) and degradation of the organic phase. The vibrational spectroscopy in the infrared region allowed the visualization of the coordination of the ligand to the lanthanide ion, through of the displacement of the stretching vibration  $\nu(\text{C} = \text{O})$ . With regard to the photoluminescent behavior, cryogels have submitted the same as transitions splits of starks levels that gels with a better definition of the peaks, indicating the crystallinity of the material, which agrees with the results of X-ray diffraction.

Keywords: Gel. Luminescence. Iminodiacetic acid. Lanthanide.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes usados no procedimento experimental .....	33
Tabela 2: Tabela com os significados e códigos de cada material da síntese. ....	36
Tabela 3: Planejamento fatorial $2^k$ ( $k=3$ ) para obtenção dos géis de lantanídeos. .....	39
Tabela 4: Porcentagens da análise elementar dos criogéis de $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Gd}^{3+}$ preparados via hidrotermal em estufa e micro-ondas. ....	48
Tabela 5: Percentagem da análise elementar experimental e teórico para a amostra do criogel XE-Eu.....	48

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplos de géis. Respectivamente, 1-geléia [37], 2-sílica-gel [38], 3-gel capilar [39].	19
Figura 2: Esquema ilustrativo do processo de gelação para o sistema coloidal (a) e polimérico (b), adaptado de [13].	20
Figura 3: Exemplo dos quatro tipos de estrutura de géis de acordo com a classificação de Flory, [13].	21
Figura 4: Esquema geral do Processo Sol-Gel (adaptado de <a href="https://www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html">https://www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html</a> ).	23
Figura 5: Evolução da gelação ("gelation"), [12].	24
Figura 6: Ilustração demonstrando de forma simplificada a diferença entre o aquecimento convencional e o auxiliado por micro-ondas [59].	26
Figura 7: Estabilização relativa de um estado de transição mais polar [59].	27
Figura 8: Fórmula estrutural do ácido iminodiacético (IDA).	31
Figura 9: Imagens digitais da (A) estufa e (B) reator hidrotermal utilizado para a preparação dos géis de lantanídeos.	34
Figura 10: Imagens digitais do (A) forno de micro-ondas e (B) reator de vidro com capacidade de 35 mL utilizado para a preparação dos géis de lantanídeos pelo método assistido por microondas.	35
Figura 11: Imagem do liofilizador, modelo L101-liobrás, utilizado para a obtenção dos criogéis. [ <a href="http://www.liobras.com.br/">http://www.liobras.com.br/</a> ]	36
Figura 12: Foto digital do gel de lantanídeo contendo $\text{Eu}^{3+}$ . O gel da foto esquerda (A) corresponde ao experimento 03. O gel da foto direita (B) corresponde ao experimento 05.	40
Figura 13: Fotos digitais dos géis de $\text{Ln}^{3+}$ obtido através da (A) rota hidrotermal em estufa e (B) assistido por micro-ondas.	40
Figura 14: Fotos digitais dos criogéis de európio, térbio e gadolínio, (1) via estufa (GE-Eu, GE-Tb, GE-Gd) e (2) via micro-ondas (GM-Eu, GM-Tb, GM-Gd).	41
Figura 15: Difractograma do gel GE-Eu indicando características amorfas.	42
Figura 16: Difractograma do gel de $\text{SiO}_2/\text{PCL}$ apresentando características amorfas, extraído da literatura [64].	43

Figura 17: Difractogramas das amostras de criogéis via hidrotermal em estufa..	44
Figura 18: Difractogramas das amostras de criogéis via hidrotermal assistida por micro-ondas.....	44
Figura 19: Análise termogravimétrica do gel de európio realizada em atmosfera de N <sub>2</sub> . ....	45
Figura 20: Análise termogravimétrica das amostras de criogéis via hidrotermal em estufa.....	46
Figura 21: Análise termogravimétrica das amostras de criogéis via micro-ondas. ....	47
Figura 22: Espectro de absorção de infravermelho do ácido iminodiacético (IDA) livre e dos criogéis preparados via hidrotermal em estufa. ....	50
Figura 23: Espectro de absorção de infravermelho do iminodiacético (IDA) livre e dos criogéis preparados via micro-ondas.....	51
Figura 24: Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos criogéis XE-Eu e XM-Eu. ....	52
Figura 25: Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos criogéis XE-Tb e XM-Tb.....	53
Figura 26: Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos criogéis XE-Gd e XM-Gd.....	54
Figura 27: Imagens de microscopia eletrônica de varredura sob efeito de umidade crescente e .....	56
Figura 28: Fotos digitais dos géis de európio e térbio, (1) via estufa (GE-Eu e GE-Tb) e (2) via micro-ondas (XM-Eu e XM-Tb) na presença de luz ultravioleta .....	58
Figura 29: Fotos digitais dos criogéis de európio e térbio, (1 e 3) via estufa (GE-Eu e GE-Tb) e (2 e 4) via micro-ondas (XM-Eu e XM-Tb) na presença de luz violeta.....	59
Figura 30: Espectro de Excitação ( $\lambda_{em}$ 614 nm) do gel GE-Eu. ....	60
Figura 31: Espectro de Emissão ( $\lambda_{exc}$ 394 nm) do composto GE-Eu.....	61
Figura 32: Tempo de vida do estado excitado do gel GE-Eu ( $\lambda_{exc}$ = 395 nm, $\lambda_{em}$ = 616 nm). ....	62
Figura 33: Espectros de excitação (linha preta) e emissão (linha verde) do GE-Tb. ....	63

Figura 34: Tempo de vida do estado excitado do GE-Tb ( $\lambda_{exc} = 378 \text{ nm}$ , $\lambda_{em} = 545 \text{ nm}$ ). .....	64
Figura 35: Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 614 \text{ nm}$ ) dos compostos GE-Eu, XE-Eu e GE-Eu-R. ....	65
Figura 36: Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 394 \text{ nm}$ ) dos compostos GE-Eu, XE-Eu e GE-Eu-R. ....	66
Figura 37: Espectros de excitação (esquerda) e de emissão (direita) dos géis GE-Eu (A) e GM-Tb (B). ....	67
Figura 38: Espectros de excitação (esquerda) e de emissão (direita) dos compostos comparativos dos óxidos utilizados na síntese e dos compostos GE-Eu (A) e GE-Tb (B). ....	68

## LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Ausência de resíduo no gel úmido
$C_4H_7O_4N$	Ácido iminodiacético
CHNS	Carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre
DRX	Difração de raio-X
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
em	emissão
Eu	Európio
$Eu_2O_3$	Óxido de európio
exc	excitação
Gd	Gadolínio
$Gd_2O_3$	Óxido de gadolínio
GE-Eu	Gel de európio de estufa
GE-Eu-R	gel de európio via estufa reidratado
GE-Gd	Gel de gadolínio de estufa
GE-Tb	Gel de térbio de estufa
GM-Eu	Gel de európio de micro-ondas
GM-Gd	Gel de gadolínio de micro-ondas
GM-Tb	Gel de térbio de micro-ondas
h	horas
$H_2O$	Água
IDA	Ácido Iminodiacético
IV	Infravermelho
KBr	Brometo de potássio
Ln	Lantanídeo
$Ln^{3+}$	Íon lantanídeo (neste trabalho: európio, térbio e gadolínio)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NaOH	Hidróxido de sódio
nm	nanômetros
P	Presença de resíduo no gel úmido
pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão

SiO <sub>2</sub>	Óxido de silício (sílica)
t	tempo
Tb	Térbio
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de térbio
TEOS	Tetraetil-ortosilicato
TGA	Análise Termogravimétrica
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de vanádio
W	Watts
XE-Eu	Criogel de európio de estufa
XE-Gd	Criogel de gadolínio de estufa
XE-Tb	Criogel de térbio de estufa
XM-Eu	Criogel de európio de micro-ondas
XM-Gd	Criogel de gadolínio de micro-ondas
XM-Tb	Criogel de térbio de micro-ondas



# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>APRESENTAÇÃO GERAL</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>18</b>
2.1	GÉIS	18
2.2	CLASSIFICAÇÃO DE GÉIS	19
2.2.1	<i>Quanto à preparação</i>	19
2.2.2	<i>Quanto à estrutura</i>	20
2.3	SÍNTESE DE GEL	22
2.3.1	<i>Processo Sol-Gel</i>	22
2.3.2	<i>Método Hidrotermal</i>	25
2.4	SECAGEM DE GÉIS	28
2.4.1	<i>Xerogéis</i>	28
2.4.2	<i>Aerogéis</i>	29
2.4.3	<i>Criogéis</i>	29
2.5	GÉIS DE LANTANÍDEOS	29
2.5.1	<i>Uso dos Ligantes</i>	30
2.5.1.2	<i>Ligante Ácido Iminodiacético</i>	30
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b>	<b>32</b>
<b>4</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>32</b>
4.1	<i>Objetivos Específicos</i>	32
<b>5</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>33</b>
5.1	REAGENTES UTILIZADOS NO TRABALHO	33
5.2	PREPARAÇÃO DOS GÉIS DE LANTANÍDEOS	33
5.2.1	<i>Síntese dos géis via rota hidrotermal em estufa</i>	33
5.2.2	<i>Sínteses dos géis assistida por micro-ondas</i>	34
5.3	PREPARAÇÃO DOS CRIOGÉIS	35
5.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	37
5.4.1	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i>	37
5.4.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	37
5.4.3	<i>Análise termogravimétrica</i>	37
5.4.4	<i>Difração de raios X</i>	38
5.4.5	<i>Análise elementar</i>	38
5.4.6	<i>Espectroscopia de Luminescência</i>	38
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>39</b>
6.1	PLANEJAMENTO FATORIAL PARA OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE HIDROTERMAL DOS GÉIS	39
6.2	OBTENÇÃO DOS CRIOGÉIS	41

6.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	41
6.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	45
6.5	ANÁLISE ELEMENTAR	48
6.6	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	49
6.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	51
6.8	ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA	58
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>69</b>
<b>8</b>	<b>PERSPECTIVAS</b>	<b>72</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>74</b>

# 1 APRESENTAÇÃO GERAL

A fotoluminescência de complexos de lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) incorporados em matriz de gel de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) ou poliméricas são bem conhecidos e são considerados sistemas promissores [1,2]. As aplicações mais usuais destes sistemas são como sondas em testes analíticos não invasivos, como amplificador de sinal e dispositivos eletroluminescentes [3]. Porém, é relatado na literatura que os métodos utilizados para incorporar os complexos de  $\text{Ln}^{3+}$  na matriz de  $\text{SiO}_2$ , em elevadas concentrações destes íons são ainda um desafio [4].

A preparação de géis de  $\text{SiO}_2$  pode ser obtido através do método sol-gel ou hidrotermal [6]. Neste contexto, os complexos de  $\text{Ln}^{3+}$  que são incorporados aos géis de  $\text{SiO}_2$  são preparados utilizando ligantes polidentados, por exemplo, ácido iminodiacético (IDA) [7]. O IDA, ácido iminodiacético, é um ligante polidentado com capacidade de formar complexos com íons terras raras [7]. Cai e colaboradores estudaram a formação de uma rede aberta em 3D contendo  $\text{Cu(II)-Sm(III)}$  utilizando o IDA como a parte orgânica de uma rede de coordenação, através do método hidrotermal. O estudo mostrou que esta rede possui alta estabilidade térmica e estrutural nas condições experimentais que foram utilizadas [8]. É relatado na literatura também, redes híbridas de lantanídeos em 3D via método hidrotermal, contendo IDA, demonstrando possibilidades de aplicação devido às propriedades luminescentes que apresenta [46].

Redes de coordenação contendo íons lantanídeos vêm atraindo ano a ano mais interesse da comunidade científica. Este fato se deve ao desenvolvimento de materiais avançados e de novas tecnologias, tais como carreadores de fármacos luminescentes, sistemas ópticos [3], magnetos permanentes, marcadores para fluoroimunoensaios [48], marcadores de resíduo de pólvora [49], dentre outros.

Dentro de uma visão supramolecular utilizamos o ácido iminodiacético com o intuito de coordená-lo aos íons  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ), via método hidrotermal. Este método nos proporcionou a obtenção de géis luminescentes e em seguida a formação de criogéis através do processo de liofilização.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Géis

Colóides são misturas heterogêneas de no mínimo duas fases diferentes, onde uma das fases na forma finamente dividida (sólido, líquido ou gás) com diâmetro médio entre 1 e 1000 nanômetros ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$ ), denominada fase dispersa espalhada num meio contínuo (denominado meio de dispersão) e é chamada colóide (do grego kólla (cola) + eidos (forma)). A palavra foi introduzida pelo cientista escocês Thomas Graham, em 1861. Há vários tipos de colóides de acordo com o estado físico da fase dispersa no meio. Dentre eles, o tipo sol e gel serão destacados aqui [51,52].

Caracteriza-se *sol* como o sistema coloidal onde o disperso é sólido e o dispersante é líquido, sem forma definida, predominando o estado líquido. Ex.: tintas, gomas [53].

Gel é um sistema coloidal constituído por uma fase dispersora ou contínua líquida (água/ silicone/ óleo mineral, entre outros) e uma fase dispersa sólida (macromoléculas, polímeros, derivados de celulose, argilas, entre outros) que apresenta propriedades macroscópicas parecidas às dos sólidos (como por exemplo, elasticidade, viscosidade) [53]. O gel é constituído por uma rede tridimensional de macromoléculas, na qual está aprisionado o líquido e pode conter de 80 a 98% de fase líquida (água, álcool, entre outros), podendo ser considerado como um sistema heterogêneo ou homogêneo e também pode ser transparente ou translúcido. [36]

Géis formam uma rede com natureza elástica e gelatinosa, tal como gelatina ou geléia de frutas, ou como um sólido rígido (exemplo, sílica gel) [35], figura 1.

Figura 1: Exemplos de géis. Respectivamente, 1-geléia [37], 2-sílica-gel [38], 3-gel capilar [39].



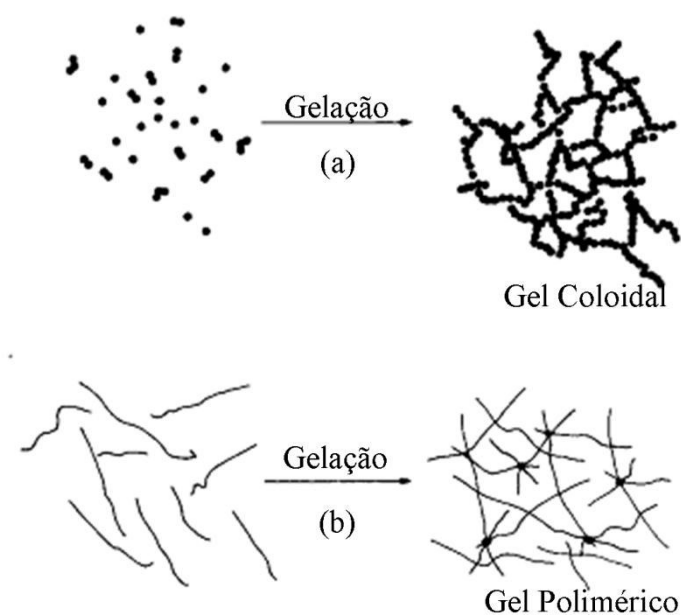
## **2.2 Classificação de Géis**

Dentre a variedade de tipos de géis existentes, alguns químicos estudaram melhor sua natureza e características. Livage, um químico importante na área de colóides, classificou os géis apenas quanto a forma de obtenção e reações que provavelmente ocorriam. Flory foi outro químico, o qual realizou um estudo mais aprofundado e detalhado sobre os géis [15]. A seguir é relatado como se baseia a classificação destes dois químicos que estudaram os géis.

### **2.2.1 Quanto à preparação**

De acordo com o químico francês, Jacques Livage, [13], a química dos géis é baseada em reações de polimerização inorgânica (hidrólise e condensação), após esses processos chega-se a formação de partículas coloidais (sistema coloidal) ou de cadeias poliméricas (sistema polimérico), Figura 2.

Figura 2: Esquema ilustrativo do processo de gelação para o sistema coloidal (a) e polimérico (b), adaptado de [13].

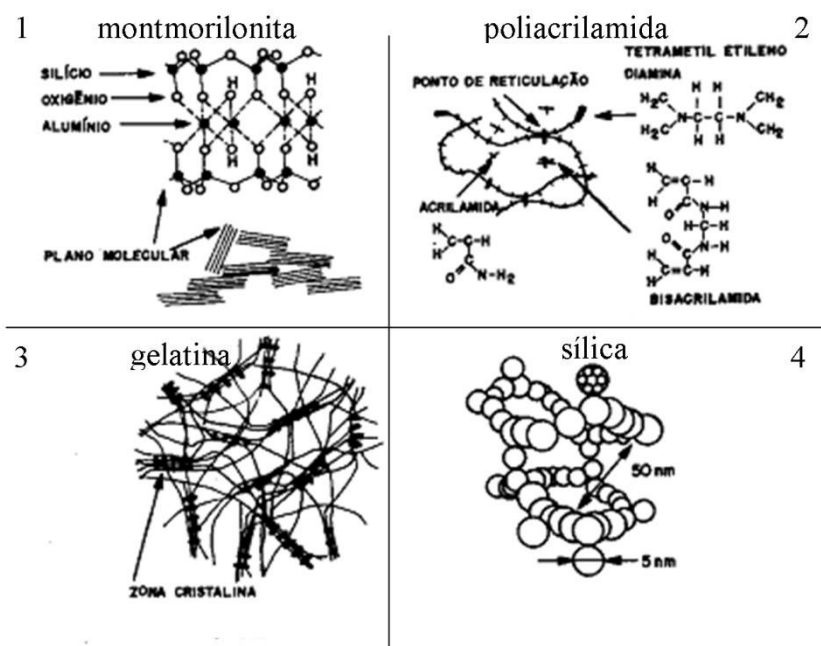


Géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias (Figura 2 (a)) que ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde promove-se as reações de polimerização. Nesse caso a gelação se dá pela interação entre longas cadeias poliméricas lineares, (Figura 2 (b)), [13].

### 2.2.2 Quanto à estrutura

Para o químico Flory, dependendo das características físico-químicas do sol pode-se obter géis com os mais diversos tipos de estruturação. De acordo com sua classificação, baseadas em critérios estruturais, ele subdividiu os diferentes tipos de géis em quatro classes principais, Figura 3.

Figura 3: Exemplo dos quatro tipos de estrutura de géis de acordo com a classificação de Flory, [13].



Para a classificação de Flory, apresentam as características intrínsecas que cada tipo de gel revela:

Estruturas lamelares ordenadas (1): Nesta classificação os géis apresentam estrutura lamelar paralela das camadas. As forças existentes entre estas estruturas podem ser de natureza eletrostática ou predomínio de forças de van der Waals, [13, 15].

Redes poliméricas covalentes de estrutura desordenada (2): para esta classificação, os géis possuem uma rede tridimensional formada por unidades interconectadas por ligações covalentes. Esta rede estende-se por todo o sistema, sendo geralmente isenta de regiões ordenadas, micelas ou agregados estruturados, [13, 15].

Redes poliméricas formadas através de agregação física, que são predominantemente desordenadas, mas com regiões de ordem local (3): suas unidades primárias são polímeros lineares de tamanho finito e que se interligam através de pequenas regiões cristalinas, ou a partir de estruturas helicoidais. Em alguns casos, são formados arranjos do tipo “hélice tríplice”, como no colágeno, e após novas agregações, há a formação de pequenos domínios cristalinos, [13,15].

Particulados (coloidais) com estruturas desordenadas (4): nesta categoria os géis são normalmente constituídos de partículas de geometria

anisotrópica; incluem-se também os géis cujas redes são reticulados de fibras (géis de  $V_2O_5$ ). Em geral, as forças que regem a agregação das partículas nesses sistemas são de curto alcance, do tipo de van der Waals e/ou dipolo-dipolo, [13,15].

## **2.3 *Síntese de Gel***

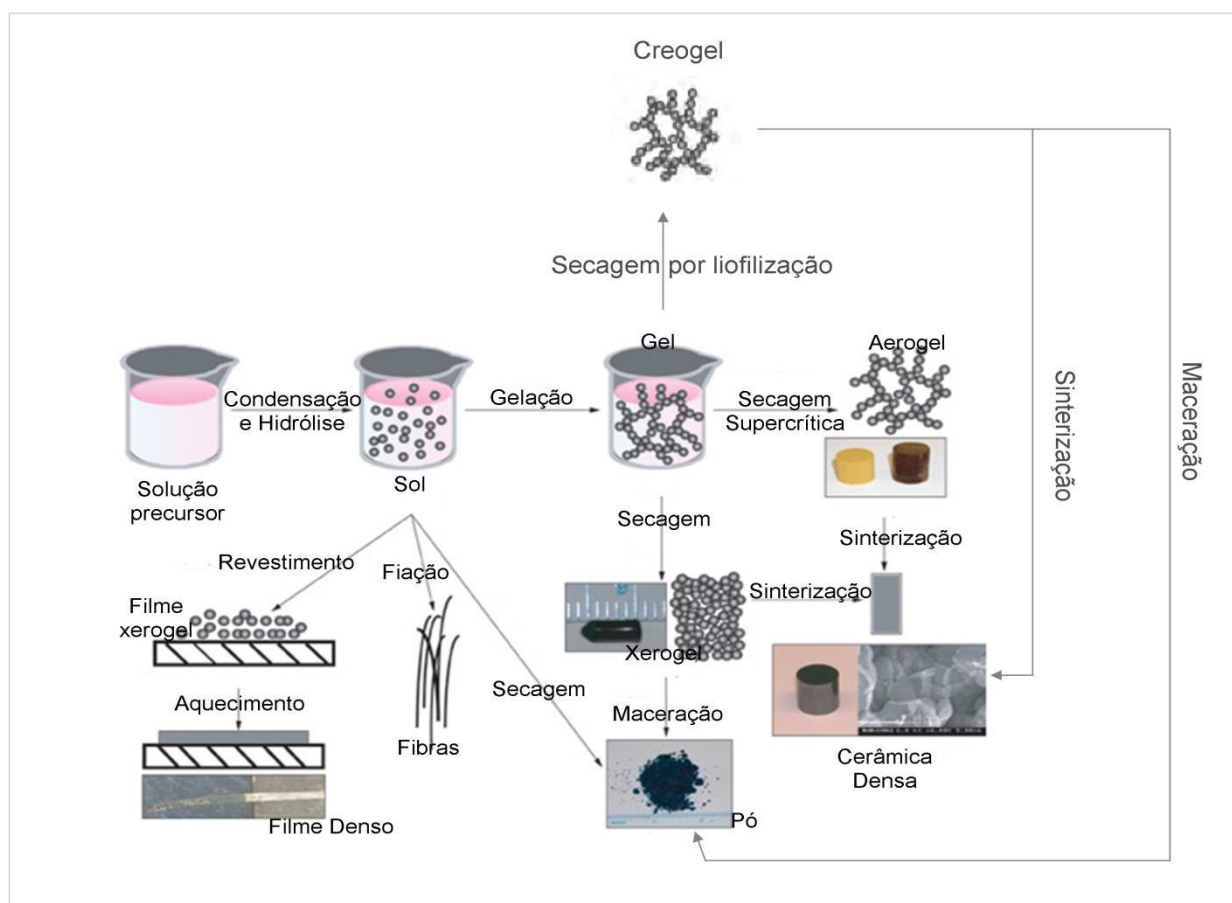
### **2.3.1 Processo Sol-Gel**

O processo sol-gel é o processo mais convencional e tradicional para se sintetizar géis, conhecido há mais de um século. Basicamente reações de hidrólise e reações de condensações sucessivas ocorrem. Os géis de sílica são os mais conhecidos, que são obtidos a partir do tetraetil-ortossilicato (TEOS), de fórmula molecular  $Si(OC_2H_5)_4$ , sob condições ácidas, formando dióxido de silício ( $SiO_2$ ) na forma de um material vítreo, [9].

Por esse método, processo sol-gel, também se pode obter outras formas de materiais, como fibras, cerâmicas, filmes, membranas, pó, géis, aerogéis, xerogéis, criogéis, Figura 4.

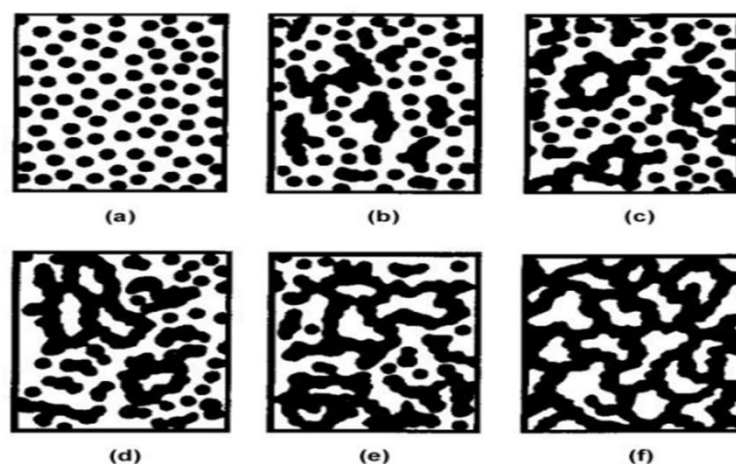


Figura 4: Esquema geral do Processo Sol-Gel (adaptado de <https://www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>)



A transição sol-gel, também chamada de “gelation” (gelação), é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução – sol – transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional. Consequentemente, o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico, [13]. Esta transição pode ser melhor visualizada acompanhando as transformações na Figura 5.

Figura 5: Evolução da gelação ("gelation"), [12].



Observando a figura 5, nota-se que o sistema em (Fig.5a) é constituído por partículas coloidais dispersas, resultantes da polimerização do monômero. Com base nas condições do ambiente desta reação, estas partículas vão se ligando e formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais, como visto em (Fig 5b e 5c), denominadas microgel (agregação de partículas para formar cadeias curtas).

Estas regiões estruturadas crescem até formar uma rede sólida e ocupar cerca de metade do volume total (Fig 5d), situação onde a viscosidade tende ao infinito, o sistema atinge o ponto de gel e passa a comporta-se como um sólido elástico, que aumenta continuamente pela incorporação de partículas do sol que estão presentes nesta fase. Esse processo prossegue até a fase de gel ocupar todo o volume do sistema. A partir do ponto de gel (Fig. 5d) as cadeias estruturadas crescem conjuntamente (Fig. 5e), culminando na formação de uma rede contínua por todo o sistema (Fig. 5f). [13]

A transição de sol para gel é irreversível, e o líquido passa a um sistema de duas fases: o gel final é constituído por partículas amorfas de dimensões variáveis, com uma fase de líquido intersticial. Esse gel é uma rede e pode conter também fibras, construída por polímeros unidos por ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, pontes iônicas, forças covalentes ou o próprio emaranhado das cadeias, [14].

### 2.3.2 Método Hidrotermal

O termo *hidrotermal* foi usado pela primeira vez pelo geologista Roderick Murchison [30], e referia-se a uma reação heterogênea em presença de água de modo a dissolver e/ou recristalizar materiais que são insolúveis em condições normais de síntese. Dentre os métodos de síntese que vem sendo utilizado na busca de materiais apresentando novas morfologias e dimensões, o método de síntese baseado no tratamento hidrotermal tem sido muito explorado [30]. Este é um dos métodos da preparação de polímeros de coordenação [40], podendo também se obter géis [41,43], redes híbridas [46, 54], nanomateriais [55,56], entre outros.

Nesse contexto a água torna-se um constituinte muito importante para o sistema hidrotermal, principalmente por possuir propriedades únicas sob diferentes condições de temperatura e pressão bem como importantes mudanças de viscosidade, densidade, constante dielétrica, morfologias e fase cristalina [30].

Esta técnica tem como base a preparação de uma mistura reacional que é posteriormente transferida para um reator de teflon que fica acondicionado dentro de um recipiente em aço. Posteriormente, a mistura reacional é levada à estufa ou forno programável. A temperatura de reação requerida neste método de síntese pode variar de 100°C a 250 °C. A pressão auto-gerada dentro do reator pode variar de 10 a 100 atm [40].

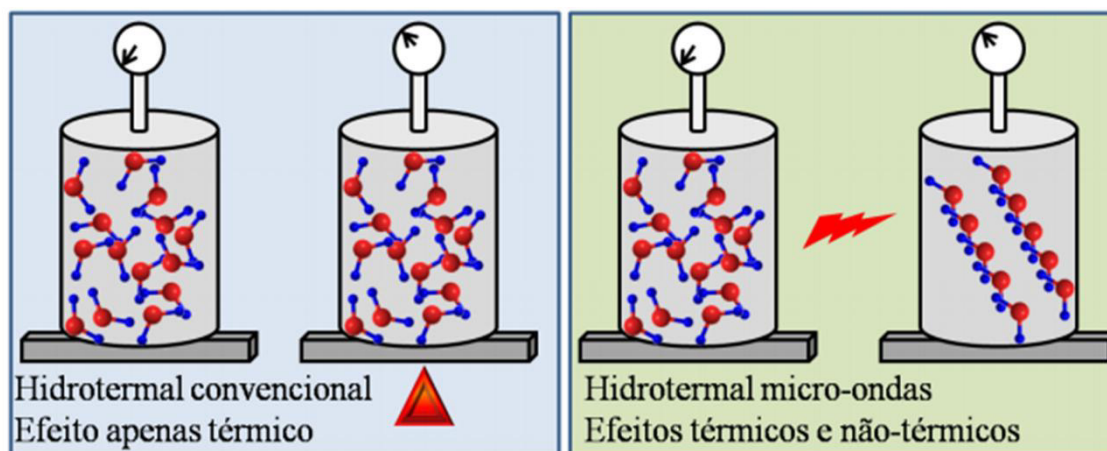
Uma das vantagens deste método é a possibilidade de variar os parâmetros de uma mesma mistura reacional e obter diferenças, como por exemplo, da rede coordenação entre os produtos obtidos e em termos rentáveis, chega a quase 100% a eficiência de conversão do material precursor [30].

O método hidrotermal é também assistido por micro-ondas [50, 57], comumente utilizado na área científica para obter praticamente os mesmos e novos materiais do modo convencional. Uma vantagem do método assistido por micro-ondas é o tempo reacional, no modo convencional para obter um produto em 2 dias, via micro-ondas, o período cai para menos de 12 horas ou menos, na formação do mesmo produto [43].

O uso das micro-ondas permite transferir a energia diretamente para dentro do material onde é convertida em calor através da interação entre os átomos e moléculas com o campo eletromagnético gerado. Assim, o aumento na cinética de cristalização em até duas ordens de magnitude é conseguido devido ao superaquecimento localizado na solução provocado pelas micro-ondas, reduzindo marcadamente os tempos de processamento. Essas vantagens fazem a tecnologia de micro-ondas muito atrativa em virtude de seus potenciais econômicos e benefícios tecnológicos [58].

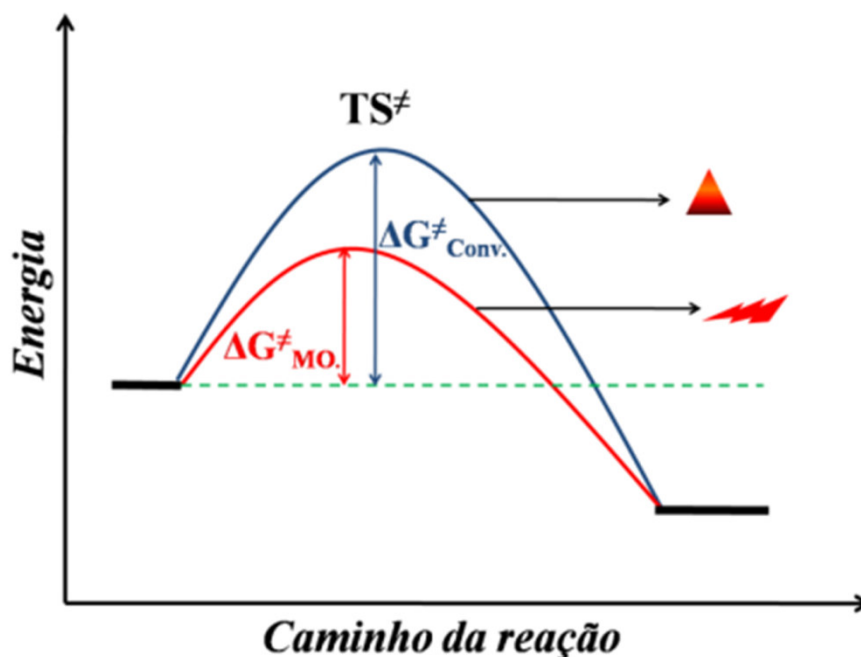
Embora, o processo hidrotermal convencional tenha mostrado bons resultados, a introdução de uma nova fonte de calor para realizar este tipo de síntese vem tornando-a popular. Esta fonte se refere às micro-ondas, e a atração é principalmente devido à alta cinética agregada às micro-ondas que por muitas vezes vem reduzindo o tempo de síntese com relação ao método convencional, figura 6, [59].

Figura 6: Ilustração demonstrando de forma simplificada a diferença entre o aquecimento convencional e o auxiliado por micro-ondas [59].



O aquecimento através das micro-ondas advém da interação do material com a radiação eletromagnética, devido ao fenômeno de polarização dipolar. Assim quanto maior a polaridade, maior a interação com as micro-ondas [60]. A Figura 7 apresenta uma ilustração da mesma reação ocorrendo sob a influência do aquecimento convencional e o aquecimento induzido por micro-ondas.

Figura 7: Estabilização relativa de um estado de transição mais polar [59].



Perreux e Loupy propuseram que se considerada a equação de Arrhenius (equação 1), é possível observar as nuances da influência das micro-ondas em seus fatores, por exemplo, o fator pré-exponencial  $A$ , que é uma relação empírica entre a temperatura e a velocidade de reação, usualmente associada à frequência de colisão, pode ser influenciado fortemente, pelo direcionamento mútuo em moléculas polares. Assim uma reação pode correr de forma mais eficiente mesmo sem afetar os demais fatores, [59, 60].

Equação 1: Equação de Arrhenius.

$$k = Ae^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad \text{Onde:}$$

$k$  = constante de velocidade

$A$  = constante pré-exponencial

$\Delta G$  = variação da energia livre de Gibbs

$R$  = constante universal dos gases

$T$  = temperatura (Kelvin)

Em relação à energia de ativação, esta é dependente da entalpia, entropia e temperatura (equação 2). A magnitude do termo ( $-T\Delta S^\ddagger$ ) é influenciada pelo aquecimento das micro-ondas, devido a sua “organização”, a qual induz a polarização dipolar, quando comparada com o aquecimento convencional, [59, 60].

Equação 2: Energia Livre de Gibbs.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad \text{Onde:}$$

$\Delta G$  = variação da energia livre de Gibbs

$\Delta H$  = variação de entalpia

$T$  = temperatura (Kelvin)

$\Delta S$  = variação de entropia

## 2.4 *Secagem de Géis*

Para se obter outras classes deste segmento, tais como os xerogéis, aerogéis e criogéis, é necessário a eliminação da fase líquida; existe basicamente três maneiras de ser feito esse processo: por evaporação, processo hipercrítico e por sublimação [42].

### 2.4.1 Xerogéis

Na eliminação da fase líquida intersticial de um gel úmido, pelo processo de evaporação lenta (durante dias ou semanas), à temperatura e pressão ambientes, geralmente observam-se os seguintes eventos: a contração e fragmentação do material e em algumas vezes endurecimento progressivo da estrutura (envelhecimento), e estes materiais foram classificados como xerogéis [42].

Durante a secagem de géis de sílica a 150°C pelo processo lento, uma tensão superficial exercida pelo solvente nas paredes dos capilares na interface vapor-líquido, e a textura porosa do material colapsa por fechamento dos capilares ou quebra-se em pequenos pedaços. O gel é profundamente modificado ao passar por esse processo até chegar a um xerogel, pois tanto as unidades poliméricas individuais, como a própria estrutura podem se contrair, provocando reações de condensação adicionais entre os polímeros. Esta

contração irreversível da rede leva a variação das propriedades mecânicas do material, e diminuição da área superficial bem como volume de poros. [42,44]

#### **2.4.2 Aerogéis**

A fim de eliminar as dificuldades encontradas na formação dos xerogéis, foi utilizado o processo de secagem supercrítica. O processo consiste na eliminação do solvente à temperatura e pressão acima dos valores críticos. Isto permite uma maior reprodutibilidade e, principalmente, obter materiais em um período de tempo curto, com uma área superficial alta ( $1000\text{m}^2/\text{g}$ ), com propriedades mecânicas mais resistentes, mantendo a estrutura anteriormente do gel (não ocorre coalescimento) e densidade baixíssima, obtendo assim aerogéis menos densos, [42,44].

#### **2.4.3 Criogéis**

A eliminação de solvente para a formação dos criogéis se dá pelo processo de secagem por sublimação. O processo consiste em congelar o gel e retirar a fase líquida (congelada) por sublimação, fazendo uso da técnica de liofilização. De modo geral, obtêm-se materiais porosos, apresentando área superficial e volume de poro menor do que os dos aerogéis. Foi observado para este método que o tempo de liofilização de géis gera resultados diferentes, por exemplo, no caso do gel de sílica a liofilização por um período de 70 até 122 h obtêm-se uma mistura de fase amorfa e cristalinizada, enquanto que por um período inferior a 50 h obtêm-se criogéis completamente amorfos, [42, 44].

### **2.5 *Géis de Lantanídeos***

Nos últimos anos tem-se estudado sobre os materiais luminescentes, e dentre as mais variadas linhas, aplicações e produtos obtidos, uma delas são os géis luminescentes, com destaque aos géis à base de íons lantanídeos.

Géis híbridos de lantanídeos como emissores de luz branca [61], hidrogéis luminescentes de lantanídeos para estudos fotofísicos [1], géis de sílica dopados de complexos de Ln para estudo óptico e espectroscópicos

[3,5]. Sobre este último, no método de obtenção são observadas matrizes orgânicas dopadas com complexos dos  $\text{Ln}^{3+}$ , preparados previamente [5].

### **2.5.1 Uso dos Ligantes**

No que diz respeito as sínteses utilizadas para a produção de redes de coordenação a escolha de ligantes multifuncionais são primordiais, devido à presença de vários grupos orgânicos doadores de elétrons dentro de uma molécula e permitindo mais de uma possibilidade de coordenação com os íons metálicos e diversificando o número de estruturas distintas finais acessíveis. Os policarboxilatos são supremacia entre as classes de ligantes, mas é saliente enfatizar que a rigidez dos anéis resulta em um direcionamento espacial preferencial dos grupos funcionais e consequentemente das ligações a serem formadas. Este direcionamento das ligações, juntamente com as interações intermoleculares do tipo entre os anéis aromáticos facilitam a formação da rede tridimensional [40]. Novos materiais continuam sendo obtidos com estes policarboxilatos, como redes em 3D de complexos de cobre [62], materiais luminescentes [63], polímeros de coordenação [64], neste último é observado as diferentes estruturas de complexos que sofrem influência dos ligantes à base de policarboxilato e para cada uma variação no modo de coordenação polimérica.

Os ligantes orgânicos utilizados para as sínteses envolvendo compostos de lantanídeos são bi, tri ou polidentados com oxigênios e nitrogênios, assim facilitando a complexação destas áreas com o lantanídeo em estudo. Muitos destes ligantes são derivados de ácidos dicarboxílicos, [34].

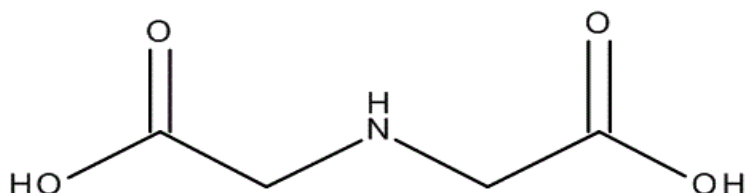
#### **2.5.1.2 Ligante Ácido Iminodiacético**

O ácido iminodiacético (IDA) é um ligante orgânico, que pode ser obtido comercialmente para sua utilização em processos sintéticos. Aparentemente se apresenta na forma de um pó branco e apresenta fórmula molecular  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$ , descrito estruturalmente como mostra a figura 8. O IDA foi o ligante utilizado



neste trabalho a fim de se obter, através de sua coordenação à íons metálicos, os géis estudados.

Figura 8: Fórmula estrutural do ácido iminodiacético (IDA).



Recentemente este ligante foi utilizado em uma síntese hidrotermal obtendo-se redes híbridas com lantanídeos [46]. Através das análises de difração de raios revelou que os materiais obtidos são isoamorfo. Os autores sugerem três formas de coordenação do IDA com o Ln. Os infravermelhos confirmam a coordenação do íon metal ao ligante de acordo com as bandas características carboxílicas. Os resultados espectroscópicos demonstram o quão esses híbridos são promissores como materiais fluorescentes. Outra característica intrínseca do material é a capacidade de desidratação e reidratação, comportamentos que revelam a reversibilidade do mesmo [46].

### **3 Justificativa**

Visto que materiais luminescentes apresentam propriedades físicas e químicas inerentes aos seus constituintes, e que como já exposto, são de vasta aplicação. Diante do contexto, visualizamos a possibilidade de obter novos materiais com o ligante IDA e os lantanídeos através do método hidrotermal.

### **4 Objetivos**

Sintetizar géis contendo íons lantanídeos utilizando o ácido iminodiacético como ligante pelo método hidrotermal.

#### **4.1 Objetivos Específicos**

- ✓ Sintetizar géis contendo  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  através do método hidrotermal em estufa e assistido por micro-ondas e caracterizá-los.
- ✓ Obtenção de criogéis a partir dos géis contendo  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  e caracterizá-los.
- ✓ Estudar as propriedades espectroscópicas dos géis e criogéis.

## 5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 5.1 Reagentes utilizados no trabalho

Os reagentes usados no procedimento experimental foram adquiridos em grau analítico e comercialmente, sem prévia purificação (Tabela 1). Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultra pura (resistividade 18,3 MΩ cm).

Tabela 1: Reagentes usados no procedimento experimental

Nome	Fórmula	Fabricante	Pureza
Ácido Iminodiacético	$C_4H_7O_4N$	Sigma-Aldrich	98%
Óxido de Európio	$Eu_2O_3$	Sigma-Aldrich	99,99%
Óxido de Térbio	$Tb_2O_3$	Sigma-Aldrich	99,99%
Óxido de Gadolínio	$Gd_2O_3$	Sigma-Aldrich	99,99%
Hidróxido de Sódio	$NaOH$	Dinâmica	97%

### 5.2 Preparação dos géis de lantanídeos

Os géis de lantanídeos foram preparados por duas rotas hidrotermais: em estufa e assistida por micro-ondas.

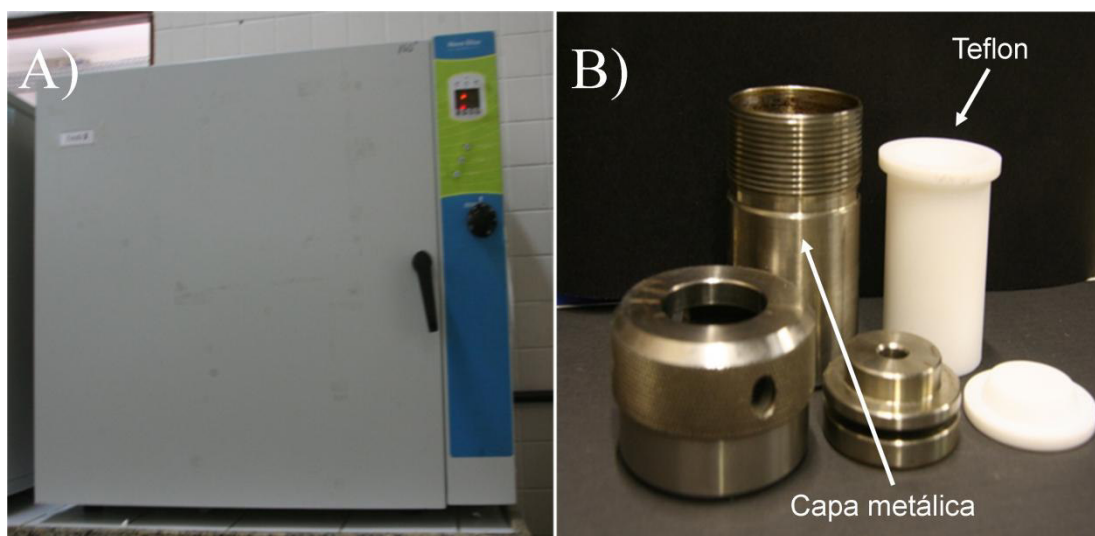
#### 5.2.1 Síntese dos géis via rota hidrotermal em estufa

Em um béquer de 25 mL foram pesados separadamente 53 mg (0,15 mmol) dos óxidos de európio ( $Eu_2O_3$ ). A estes foram adicionadas uma solução 0,9 mmol L<sup>-1</sup> do ligante ácido iminodiacético com pH=5 (o pH da solução do ligante IDA foi ajustado com uma solução 2 mol L<sup>-1</sup> de NaOH). As dispersões

dos óxidos contidas em cada béquer foram mantidas sobre agitação magnética por um período de 20 min.

Em seguida, a solução do óxido de  $\text{Eu}^{3+}$  foi transferida para um recipiente de teflon, acondicionada em reator metálico e levada à estufa (Figura 9). Para os outros lantanídeos ( $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ), o procedimento experimental é o mesmo descrito como exposto para o európio.

Figura 9: Imagens digitais da (A) estufa e (B) reator hidrotermal utilizado para a preparação dos géis de lantanídeos.

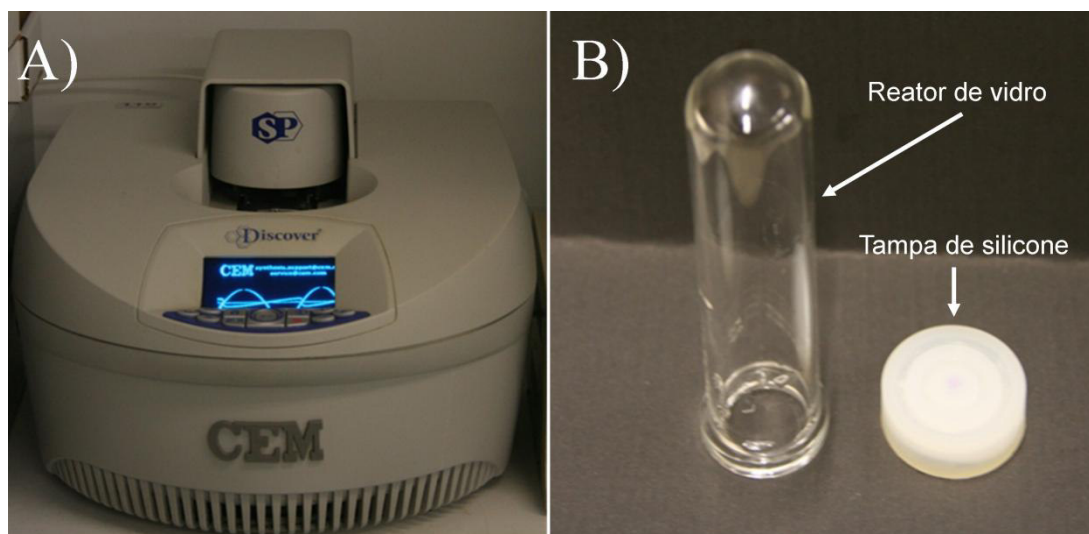


As condições utilizadas para a obtenção dos géis de  $\text{Ln}^{3+}$  foram: temperatura  $120^{\circ}\text{C}$  e tempo de 6 dias (144 h). Após o término da reação hidrotermal os reatores foram retirados da estufa, resfriados sobre a bancada até temperatura ambiente e abertos. Os géis obtidos por esta rota serão classificados como GE-Eu, GE-Tb, GE-Gd.

### 5.2.2 Sínteses dos géis assistida por micro-ondas

Os procedimentos experimentais utilizados para as preparações dos géis de  $\text{Ln}^{3+}$  assistidas por micro-ondas foram análogos aos procedimentos experimentais utilizados na seção anterior. As dispersões contendo os óxidos de  $\text{Ln}^{3+}$  foram adicionadas separadamente em reatores de vidro (capacidade máxima de 35 mL), vedado com uma tampa de silicone e levado para o forno de micro-ondas (Figura 10).

Figura 10: Imagens digitais do (A) forno de micro-ondas e (B) reator de vidro com capacidade de 35 mL utilizado para a preparação dos géis de lantanídeos pelo método assistido por microondas.



A potência do forno de micro-ondas foi mantida em 100 W, o tempo de síntese foi fixado em 30 min e a temperatura foi de 120°C. Os géis preparados por esta rota foram denominados de GM-Eu, GM-Tb e GM-Gd.

### 5.3 *Preparação dos Criogéis*

A obtenção dos criogéis se deu a partir dos géis anteriormente preparados (GE-Eu, GE-Tb, GE-Gb, GM-Eu, GM-Tb, GM-Gb). Para isso, os géis anteriormente citados foram armazenados em freezer a -30°C durante 16 h. Após este tempo os géis congelados foram colocados em um liofilizador (Liofilizador Liobras – modelo L101), figura 11, onde permaneceram (com interrupções diárias de 16 h) durante 40 h até a completa retirada de água.

Os criogéis advindos da síntese hidrotermal em estufa foram denominados de: XE-Eu, XE-Tb, XE-Gb. Os decorrentes da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas foram denominados de: XM-Eu, XM-Tb, XM-Gb.

Figura 11: Imagem do liofilizador, modelo L101-liobrás, utilizado para a obtenção dos criogéis.  
[<http://www.liobras.com.br/>]



Os termos usados (códigos) para cada material obtido na síntese e processos posteriores, se encontram na tabela 2.

Tabela 2: Tabela com os significados e códigos de cada material da síntese.

MATERIAL	CÓDIGO
Gel de Európio via Estufa	GE-Eu
Gel de Térbio via Estufa	GE-Tb
Gel de Gadolínio via Estufa	GE-Gd
Gel de Európio via Micro-ondas	GM-Eu
Gel úmido de Térbio via Micro-ondas	GM-Tb
Gel úmido de Gadolínio via Micro-ondas	GM-Gd
Criogel de Európio via Estufa	XE-Eu
Criogel de Térbio via Estufa	XE-Tb
Criogel de Gadolínio via Estufa	XE-Gd
Criogel de Európio via Micro-ondas	XM-Eu
Criogel de Térbio via Micro-ondas	XM-Tb
Criogel de Gadolínio via Micro-ondas	XM-Gd

## **5.4 Caracterização das amostras**

### **5.4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho**

Os espectros do ligante e dos criogéis foram obtidos em um espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIR) da Bruker, modelo IFS66, na região de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , à temperatura ambiente e usando pastilha de KBr. As medidas foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

### **5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura**

As análises da morfologia dos criogéis foram analisadas qualitativamente via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Cada amostra foi previamente metalizada com uma camada de 10-20 nm de ouro e as imagens foram obtidas em um microscópio de filamento de tungstênio da SHIMADZU SS550, com voltagem de 15 KV, sonda 4.0 e distância de trabalho de 12 mm. Para a avaliação de composição elementar das amostras as imagens foram obtidas em um microscópio FEI modelo Quanta 200 FEG, acoplado com um espectrofotômetro de energia dispersiva (EDS) operando em baixo vácuo e no modo ambiental. Todas estas medidas foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

### **5.4.3 Análise termogravimétrica**

A avaliação da estabilidade térmica e a dinâmica de decomposição dos géis e criogéis foram feitas via análise termogravimétrica em um Thermogravimetric Analyzer da Shimadzu, modelo TGA-60/60H, utilizando porta amostra de alumina, fluxo de 50 mL/min de  $\text{N}_2$  com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $800^\circ\text{C}$ . Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Terras Raras do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

#### **5.4.4 Difração de raios X**

As medidas foram realizadas usando um equipamento de raios X modelo SIEMENS D5000, em uma faixa de varredura de  $5^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$ , com velocidade de varredura de  $0,01^\circ$  por 5 segundos. Os difratogramas foram obtidos no Laboratório de raios-X do Departamento de Física da UFPE.

#### **5.4.5 Análise elementar**

As análises de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram realizadas nas amostras dos criogéis. O analisador elementar foi o CE Instruments, modelo EA1110. Esta análise foi realizada na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

#### **5.4.6 Espectroscopia de Luminescência**

Os espectros de emissão e excitação à temperatura ambiente dos géis e criogéis foram realizados em um fluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog-3. O aparelho é equipado com um monocromador modelo FL-1039/40, lâmpadas de Xenônio (contínua de 450 W e pulsada de 150 W) e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Terras Raras do Departamento de Química Fundamental da UFPE.



## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na discussão dos resultados, será apresentado primeiramente o planejamento fatorial de obtenção dos parâmetros de síntese hidrotermal dos géis e a formação dos criogéis. Seguidamente, se dará a discussão dos resultados para os géis e criogéis em paralelo às análises de difração de raios X, análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de luminescência.

### 6.1 Planejamento Fatorial para obtenção dos parâmetros de síntese hidrotermal dos géis

A fim de avaliar preliminarmente os melhores parâmetros experimentais na obtenção dos géis de lantanídeos por estufa, foi realizado um planejamento fatorial  $2^3$  completo. Os fatores de controle foram temperatura (x1), tempo (x2) e proporção (x3). A variável x3 é uma razão entre a massa do ligante IDA e os óxidos de lantanídeos ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , onde  $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) utilizados neste trabalho (Tabela 1). O fator resposta (R) para os géis preparados foi avaliado, de forma qualitativa, quanto à presença (P) ou ausência (A) de resíduos após o término da reação hidrotermal.

Tabela 3: Planejamento fatorial  $2^k$  ( $k=3$ ) para obtenção dos géis de lantanídeos.

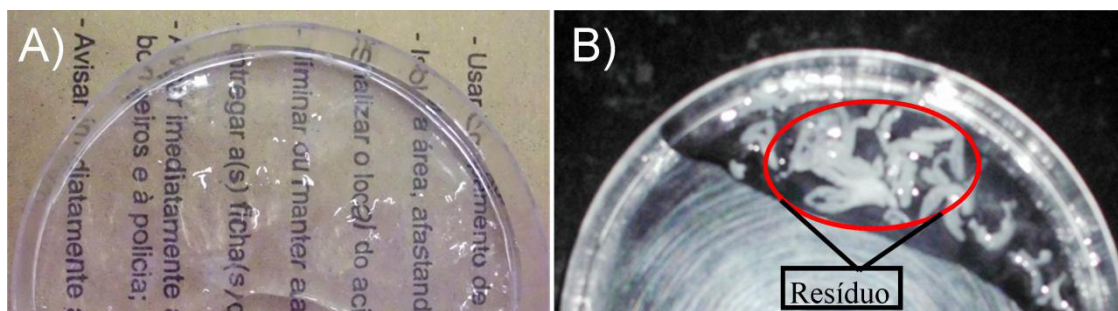
Experimento	X1 (C°)	X2 (dias)	X3 (a*)	R
01	120 (-)	3 (-)	6 (-)	A
02	140 (+)	3 (-)	6 (-)	A
03	120 (-)	6 (+)	6 (-)	A
04	140 (+)	6 (+)	6 (-)	A
05	120 (-)	3 (-)	3 (+)	P
06	140 (+)	3 (-)	3 (+)	P
07	120 (-)	6 (+)	3 (+)	P
08	140 (-)	6 (+)	3 (+)	P

\*a=razão entre o número de mols do ligante IDA/ $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ).

De acordo com os resultados preliminares obtidos foi observado que os experimentos 01, 02, 03, 04 não apresentaram resíduos o que não foi

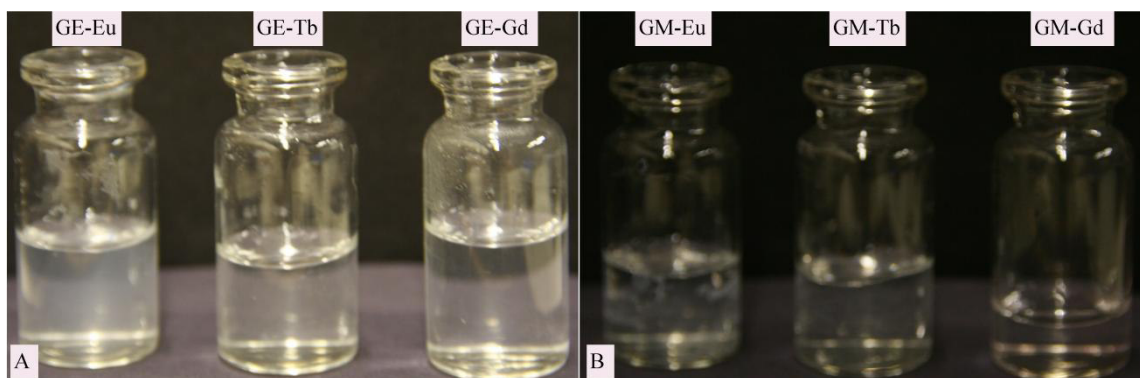
observado nos experimentos 05, 06, 07, 08 que apresentaram resíduos após o término da reação hidrotermal. No entanto, os géis dos quatro primeiros experimentos mostraram-se com graus variados de transparência, mas o experimento 03 foi o mais transparente visualmente. Na figura 12 está representado experimentos sem e com a formação de resíduos.

Figura 12: Foto digital do gel de lantanídeo contendo  $\text{Eu}^{3+}$ . O gel da foto esquerda (A) corresponde ao experimento 03. O gel da foto direita (B) corresponde ao experimento 05.



Com base nas respostas deste planejamento fatorial, o gel preparado segundo os fatores do experimento 03, visualmente apresentou maior grau de transparência e nenhuma formação de resíduo. Diante do melhor resultado obtido (experimento 03) os parâmetros de síntese dos géis para a rota hidrotermal em estufa foram fixados em x1 (120°C), x2 (6 dias) e x3 (6). As imagens digitais dos géis preparados nas condições do experimento 03 podem ser visualizadas na Figura 13.

Figura 13: Fotos digitais dos géis de  $\text{Ln}^{3+}$  obtido através da (A) rota hidrotermal em estufa e (B) assistido por micro-ondas.

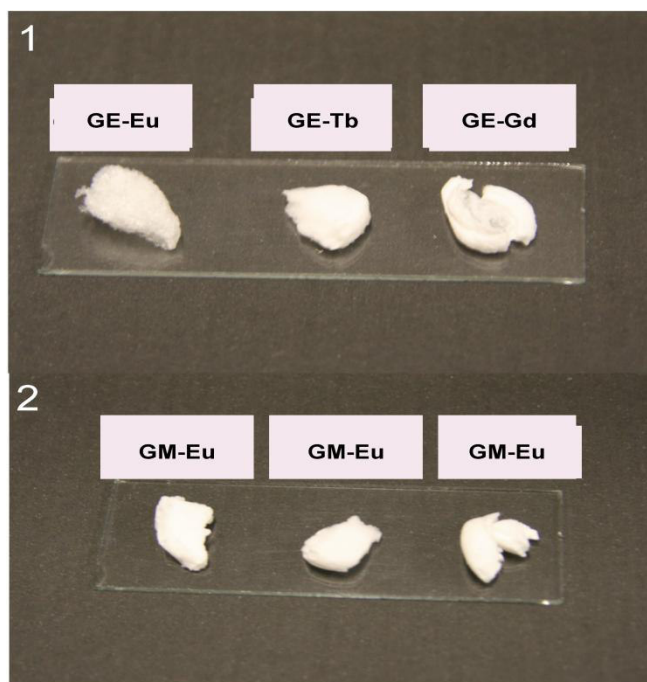


## 6.2 Obtenção dos criogéis

Como já descrito na parte experimental, todos os géis foram armazenados em freezer a  $-30^{\circ}\text{C}$  durante 16 h. Após este tempo os géis congelados foram postos em um liofilizador onde permaneceram (com interrupções diárias de 16 h) durante 40 h até a completa retirada de água, as amostras ficavam guardadas em dessecador.

Os criogéis de todas as sínteses, figura 14, apresentaram-se com tonalidade branca e com fragilidade (quebrando-se ao mínimo de pressão com os dedos). Outra característica a ser destacada é que eles são reversíveis a géis quando adicionado água.

Figura 14: Fotos digitais dos criogéis de európio, térbio e gadolínio, (1) via estufa (GE-Eu, GE-Tb, GE-Gd) e (2) via micro-ondas (GM-Eu, GM-Tb, GM-Gd).

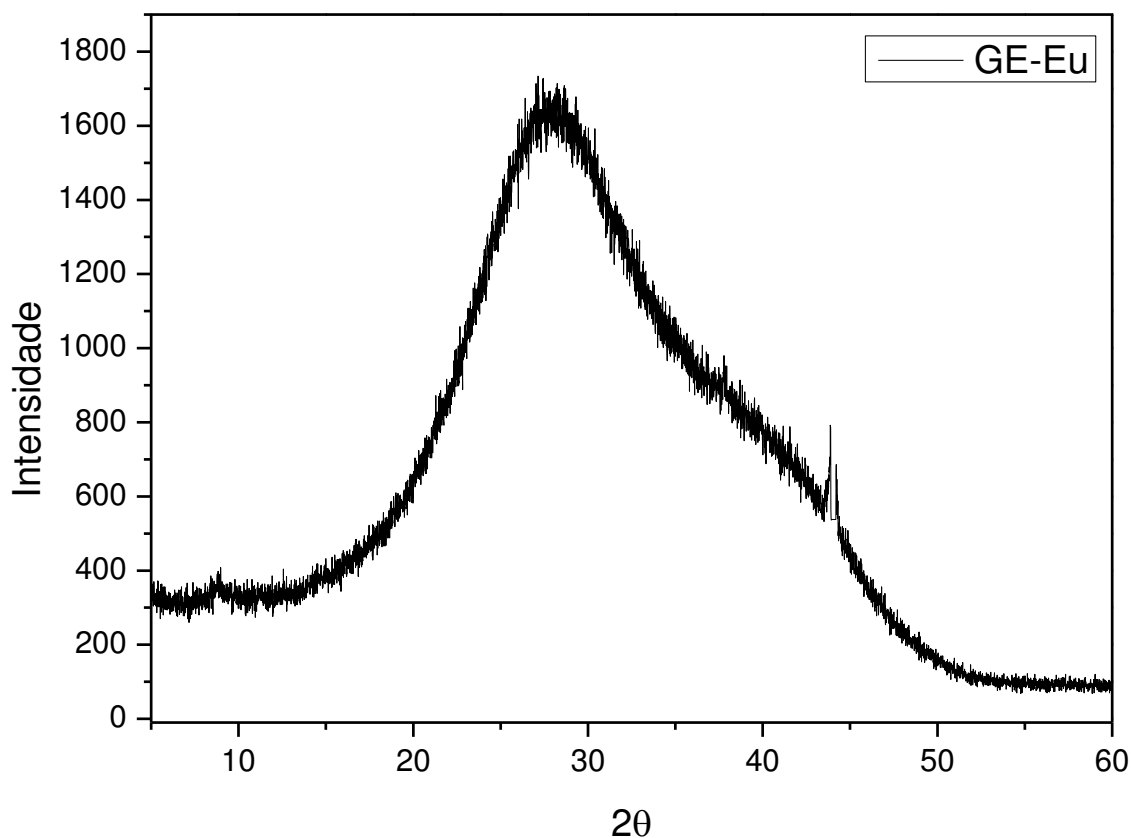


## 6.3 Difração de raios X

Os difratogramas obtidos apresentaram o mesmo resultado para todas as amostras de géis de lantanídeos provindos de estufa e micro-ondas. Como podemos observar na figura 15 representada pelo difratograma do gel de

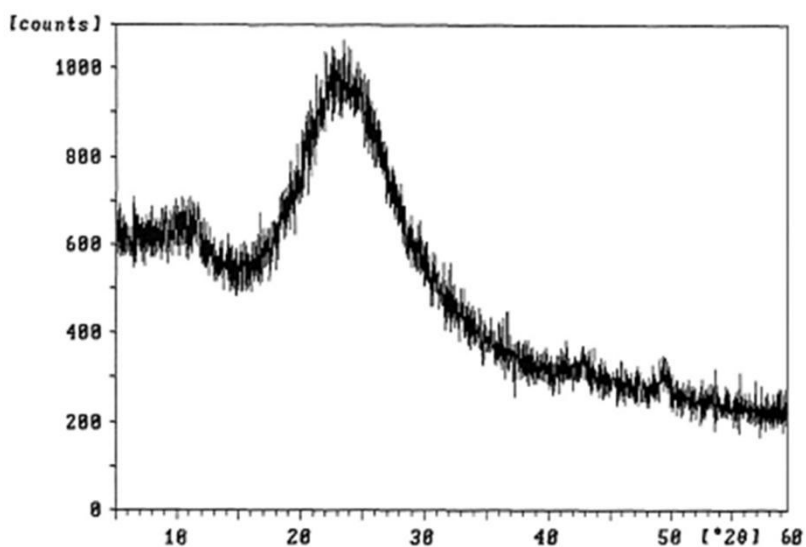
europio provindo de estufa, o mesmo sugere uma natureza amorfa do material sintetizado.

Figura 15: Difratoograma do gel GE-Eu indicando características amorfas.



É relatado na literatura géis apresentando características amorfas em resultados de DR-X. Como podemos notar, os géis de  $\text{SiO}_2/\text{PCL}$  sintetizados via processo sol-gel [64], apresentam difratogramas muito parecidos ao do nosso resultado, figura 16. Esta característica amorfa também é observada em outras literaturas [65].

Figura 16: Difratoograma do gel de  $\text{SiO}_2/\text{PCL}$  apresentando características amorfas, extraído da literatura [64].



Os resultados de difração de raios-x das amostras dos criogéis via hidrotermal em estufa apresentaram de forma geral um perfil cristalino, figura 17, contendo muitos picos. Já para os criogéis preparados via micro-ondas apresentaram difratogramas com perfil amorfo, figura 18, o qual se esperava o mesmo comportamento das de estufa. Diante desse resultado, é provável que as amostras não ficaram secas o suficiente para a realização da medida.

Figura 17: Difrátogramas das amostras de criogéis via hidrotermal em estufa.

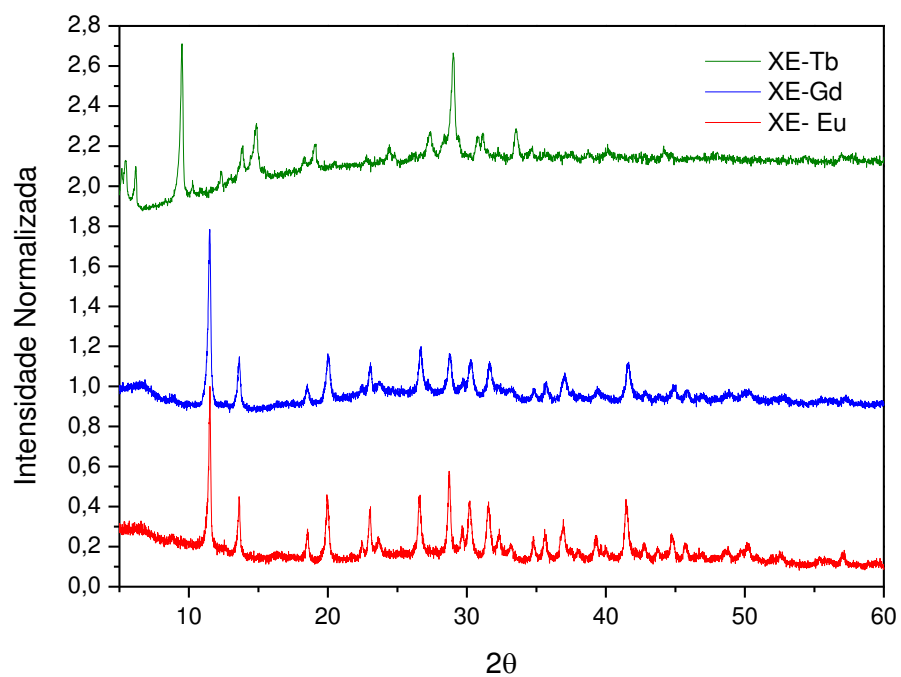
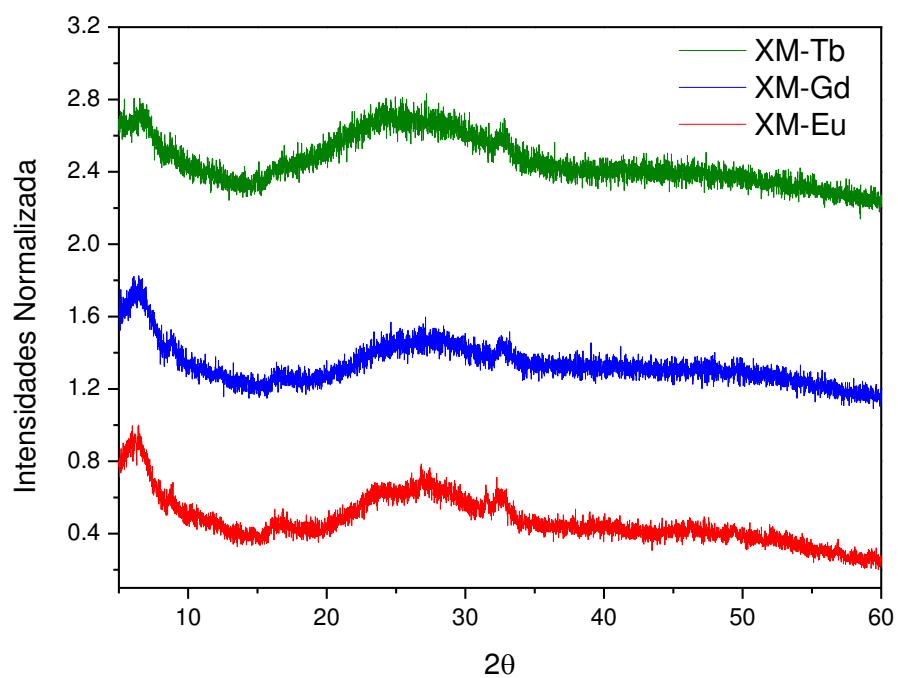


Figura 18: Difrátogramas das amostras de criogéis via hidrotermal assistida por micro-ondas.

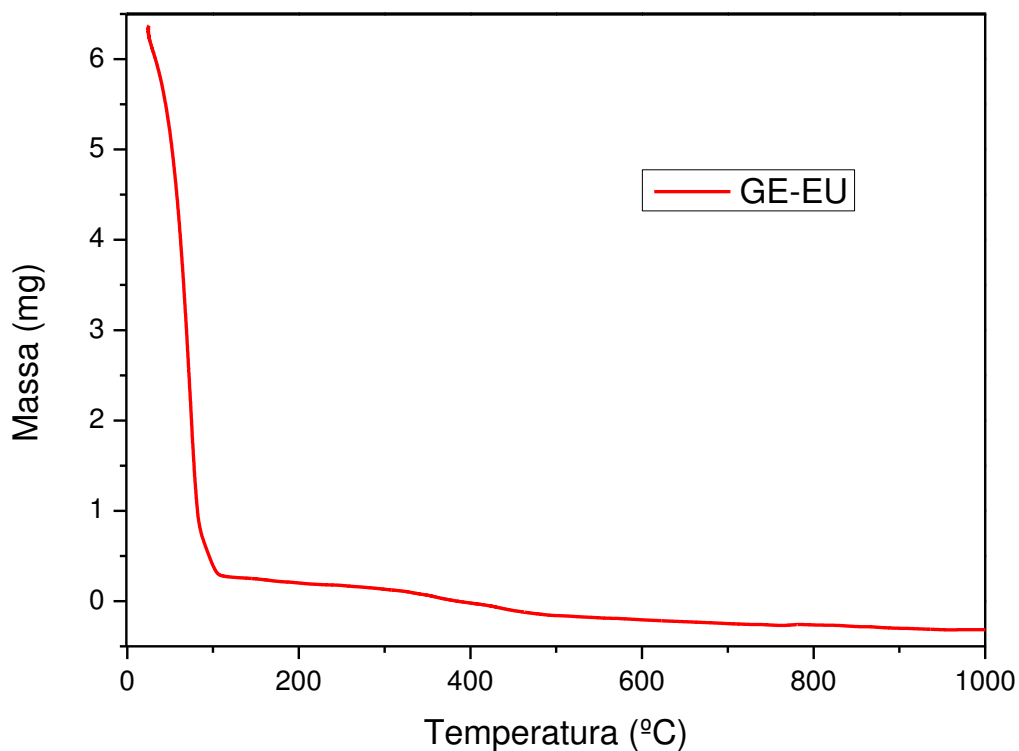


## 6.4 Análise Termogravimétrica

Como se pode observar na figura 19, representada para a análise do gel GE-Eu, o processo inicia por volta de 25°C e quando chega próximo ao ponto de ebulição da água, constata-se 95% de perda de massa referente à água, após esse evento era esperado que ocorressem as perdas de massa do polímero, mas a massa real foi tão desprezível (em torno de 5%) que não se conseguiu finalizar com coerência a medida, chegando ao ponto de ficar negativa a perda de massa.

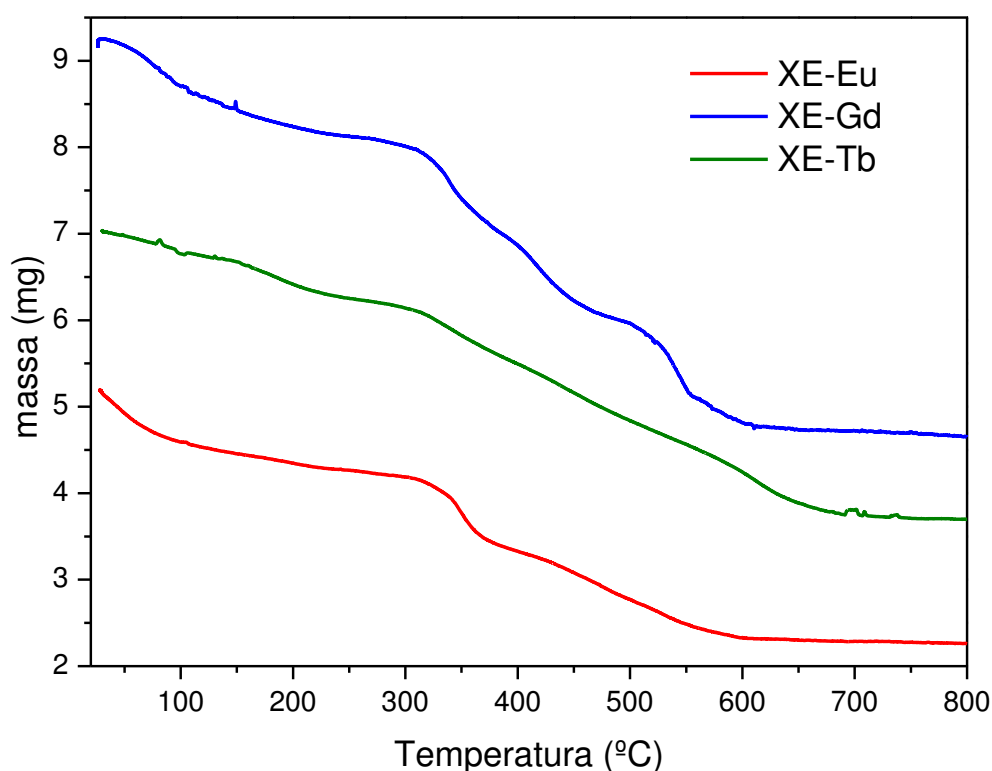
As análises dos géis dos outros lantanídeos (térbio e gadolínio) se comportaram semelhantemente ao gel de európio. Obtiveram perdas de massa de água, em torno de 95% e apresentaram ao final da medida, perdas negativas.

Figura 19: Análise termogravimétrica do gel de európio realizada em atmosfera de N<sub>2</sub>.



Os criogéis via síntese hidrotermal em estufa apresentaram comportamentos similares quanto à perda de massa da água de hidratação e coordenação a qual ocorre até aproximadamente 240°C (figura 20), correspondente a 16% (XE-Eu), 9,5% (XE-Tb) e 11% (XE-Gd); isto denota que a amostra de criogel de európio via estufa continha mais umidade em relação as outras, já a amostra de térbio mostrou-se menos hidratada. Após esta temperatura, ocorre a perda da fase orgânica (ligante) entre aproximadamente 350 a 620 °C, com perdas de massas de 40% (XE-Eu), 37% (XE-Tb) e 37% (XE-Gd); esses processos ocorrem em etapas exotérmicas e endotérmicas.

Figura 20: Análise termogravimétrica das amostras de criogéis via hidrotermal em estufa.

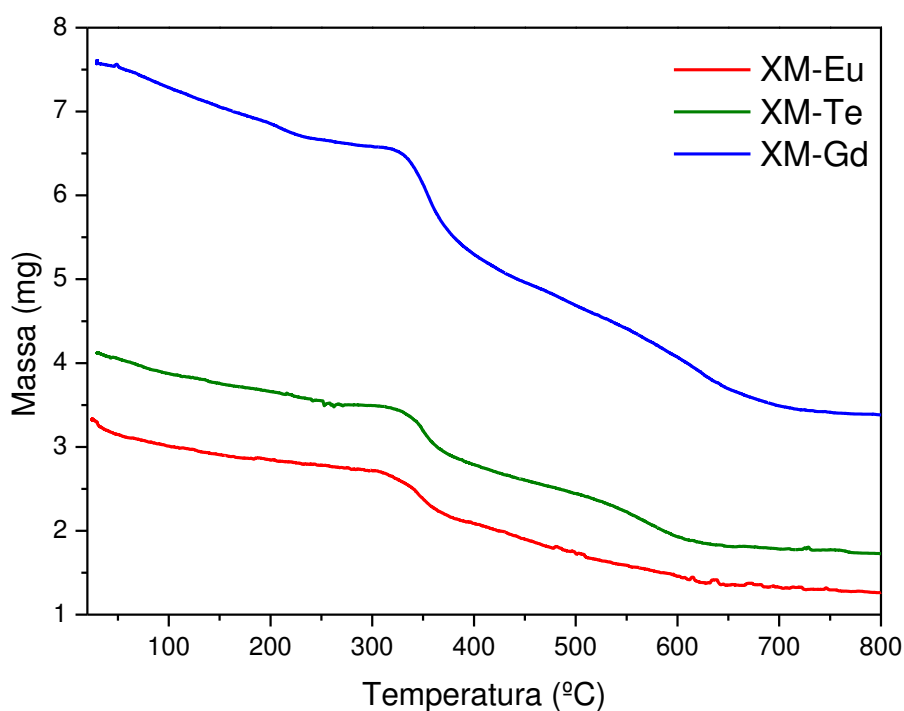


Para os criogéis preparados via micro-ondas o comportamento térmico foi bem similar durante toda a análise, figura 21, a perda de água de hidratação e coordenação ocorreu até cerca de 250°C para todas as amostras, sendo com perdas de massas correspondentes de 14,7% (XM-Eu), 11% (XM-Tb) e 11%



(XM-Gd); neste caso também é percebido que a mostra de európio via micro-ondas se mostrou mais hidratada, havendo uma porcentagem de perda de água maior em relação as outras amostras. A perda de massa referente a fase orgânica (ligante) ocorre em meio a processos endotérmicos e exotérmicos, sendo esta registrada ente 400 e 650°C, com perdas de massa correspondente a 42% (XM-Eu), 44% (XM-Tb) e 44% (XM-Gd).

Figura 21: Análise termogravimétrica das amostras de criogéis via micro-ondas.



É percebido que os criogéis de micro-ondas apresentam maior quantidade de fase orgânica que os de estufa, isto significa que estes materiais quando ainda eram géis, antes da liofilização, também apresentam maior quantidade de fase orgânica e são mais densos que os géis úmidos via estufa.

## 6.5 Análise Elementar

A análise elementar foi feita apenas para os criogéis uma vez que há inviabilização da utilização desta técnica para os materiais na forma de gel. A Tabela 4 apresenta as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio de cada composto. Os resultados são muito próximos entre os criogéis com os diferentes tipos de lantanídeos. Em relação ao ligante observa-se uma acentuada redução nas suas porcentagens de carbono e nitrogênio.

Tabela 4: Porcentagens da análise elementar dos criogéis de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  preparados via hidrotermal em estufa e micro-ondas.

Amostra	% C	% H	% N
Ligante (IDA-comercial)	36,6	5,1	11,1
XE-Eu	20,0	4,4	5,6
GM-Eu	20,3	4,5	5,7
XE-Tb	19,8	4,4	5,6
GM-Tb	19,3	4,1	5,3
XE-Gd	19,2	4,1	5,4
GM-Gd	20,1	4,4	5,6

Foram utilizados os dados da análise elementar para fazer os cálculos dos valores teóricos e comparar com os dados experimentais, a fim de propor uma fórmula molecular para os criogéis. Esses cálculos foram feitos apenas para o criogel XE-Eu.

Tabela 5: Percentagem da análise elementar experimental e teórico para a amostra do criogel XE-Eu

XE-Eu	% C	% H	% N
Calculado	19,9	3,7	5,8
Experimental	20,0	4,4	5,6

Com base na tabela 5, nota-se que os valores experimentais tiveram uma boa proximidade com os teóricos. A partir deste resultado sugerimos uma fórmula molecular indicando que para cada dois IDA (ligante) temos um íon  $\text{Eu}^{3+}$ , esta por sua vez pode ser assim descrita:  **$\text{Eu}_1(\text{IDA})_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Na}_1$** .

## 6.6 *Espectroscopia vibracional na região do infravermelho*

Os espectros de infravermelho do ácido iminodiacético (IDA) livre, bem como dos criogéis foram registrados à temperatura ambiente (25°C) no intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , como pode ser observado nas figuras 22 e 23, correspondente aos criogéis de estufa e micro-ondas, respectivamente. Apesar dos espectros dos criogéis apresentarem um espectro com muitas bandas de vibrações, deformação e estiramentos na região do infravermelho relativo às suas estruturas, neste estudo serão avaliados os mais relevantes para obtermos informações estruturais através das frequências dos diferentes tipos de movimentos vibracionais das ligações. Para todas as amostras de criogéis observa-se que elas apresentam o mesmo perfil geral de infravermelho.

Os espectros do ligante e dos criogéis tanto via hidrotermal em estufa quanto em micro-ondas apresentam uma banda intensa e larga na faixa de 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde às vibrações de estiramento do grupo  $\nu(\text{O-H})$  de moléculas de água ligadas ao hidrogênio. O ácido iminodiacético (IDA) apresenta também uma intensa banda em 1711  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde às vibrações de estiramento  $\nu(\text{C=O})$ , quando coordenado com os lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}$ , Tb e Gd), observa-se um deslocamento para aproximadamente 1583  $\text{cm}^{-1}$  para todas as amostras de criogéis.

Os espectros mostram que há deslocamentos de bandas de absorção referentes aos grupos funcionais do ácido iminodiacético (IDA), devido a coordenação provável com o metal ( $\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}$ , Tb e Gd), pois quando observamos o espectro do ligante, o estiramento C=O em 1711  $\text{cm}^{-1}$ , desloca-se para direita nos espectros dos criogéis. A banda de estiramento C-O-H para o ligante em dublete em (1400 e 1396)  $\text{cm}^{-1}$  indicam desprotonação deste e se encontram deslocadas para a esquerda nos espectros dos criogéis, em torno de 1408  $\text{cm}^{-1}$ .

É observável também que a banda em 1583  $\text{cm}^{-1}$  para o espectro do ligante que corresponde a deformação angular do COOH desaparece nos espectros dos criogéis, indicando novamente desprotonação da carboxila, sugerindo a coordenação com o metal lantanídico. Já a banda de estiramento assimétrica C-N em 1329  $\text{cm}^{-1}$  para o espectro do ligante se mostra muito pouco alterado comparado aos espectros dos criogéis, indicando a não

coordenação de lantanídeos com o nitrogênio. Mas o pouco que se mostra alterado, deve-se ao fato de lantanídeos estarem coordenados ao ligante modificando por completo todos os valores bases de infravermelho devido a forte influência que os metais terras raras promovem.

Figura 22: Espectro de absorção de infravermelho do ácido iminodiacético (IDA) livre e dos criogéis preparados via hidrotermal em estufa.

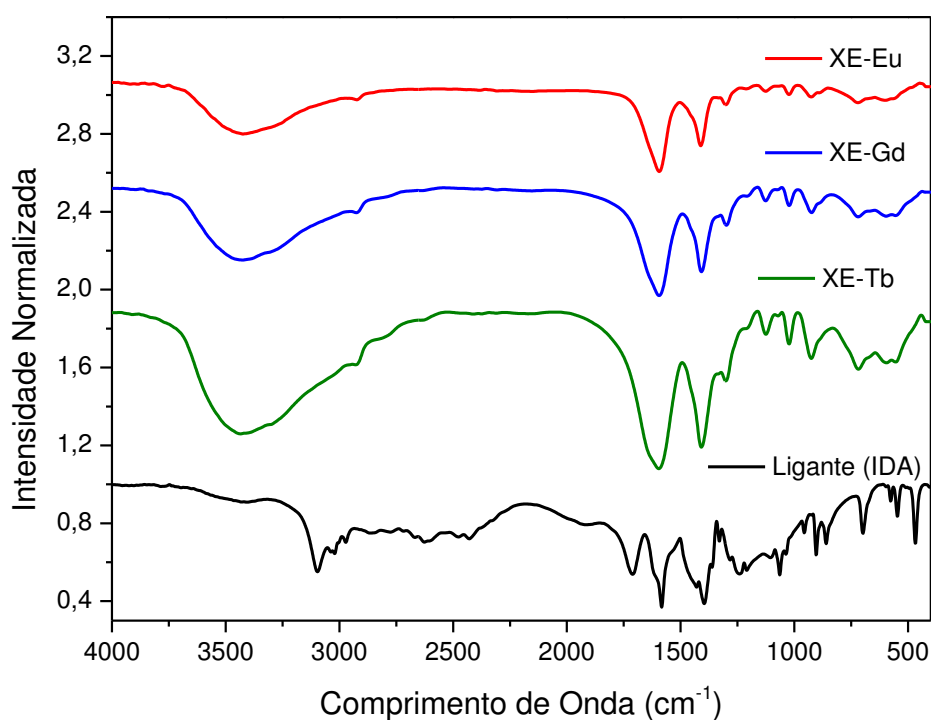
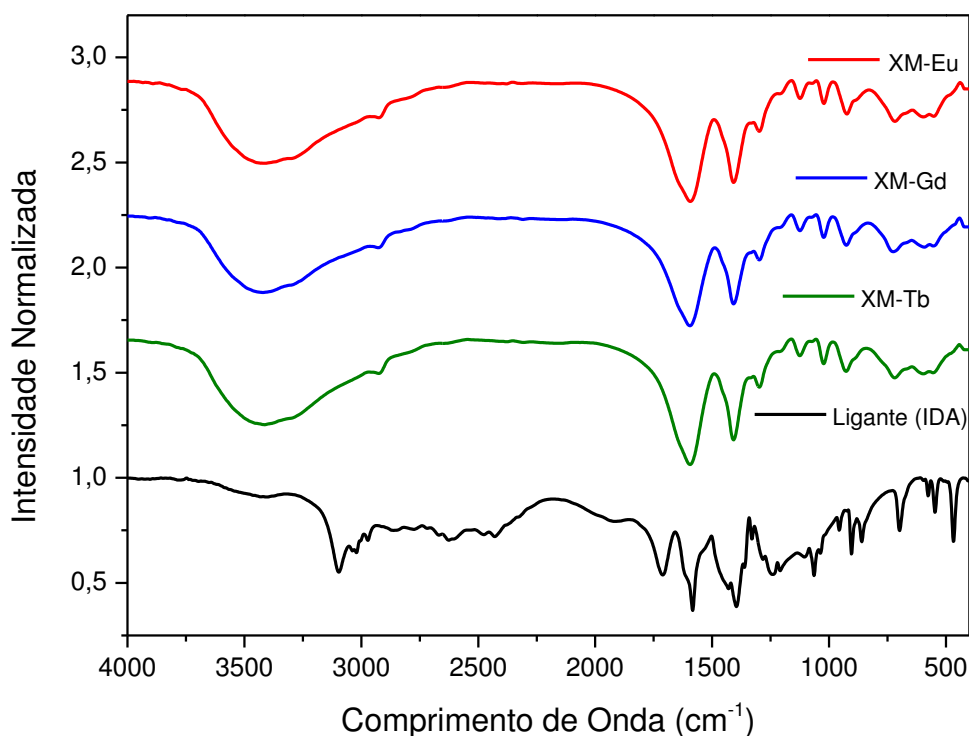


Figura 23: Espectro de absorção de infravermelho do iminodiacético (IDA) livre e dos criogéis preparados via micro-ondas.



## 6.7 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia realizadas nas amostras dos criogéis de todos os lantanídeos mostraram-se similares e os resultados de EDS apresentaram coerência em respeito aos elementos químicos presentes de acordo com cada material em análise. Examinando as imagens, pode-se observar cavidades irregulares, variando em tamanho e quantidades de uma amostra para outra. As imagens foram feitas com magnificações de 1600, 3000 e 8000.

Analisando as imagens de MEV dos criogéis da figura 24, observamos diferenças entre elas. Nota-se que o material XE-Eu estava mais seco em relação ao XM-Eu, este que, por sua vez mostra-se ainda com certa umidade.

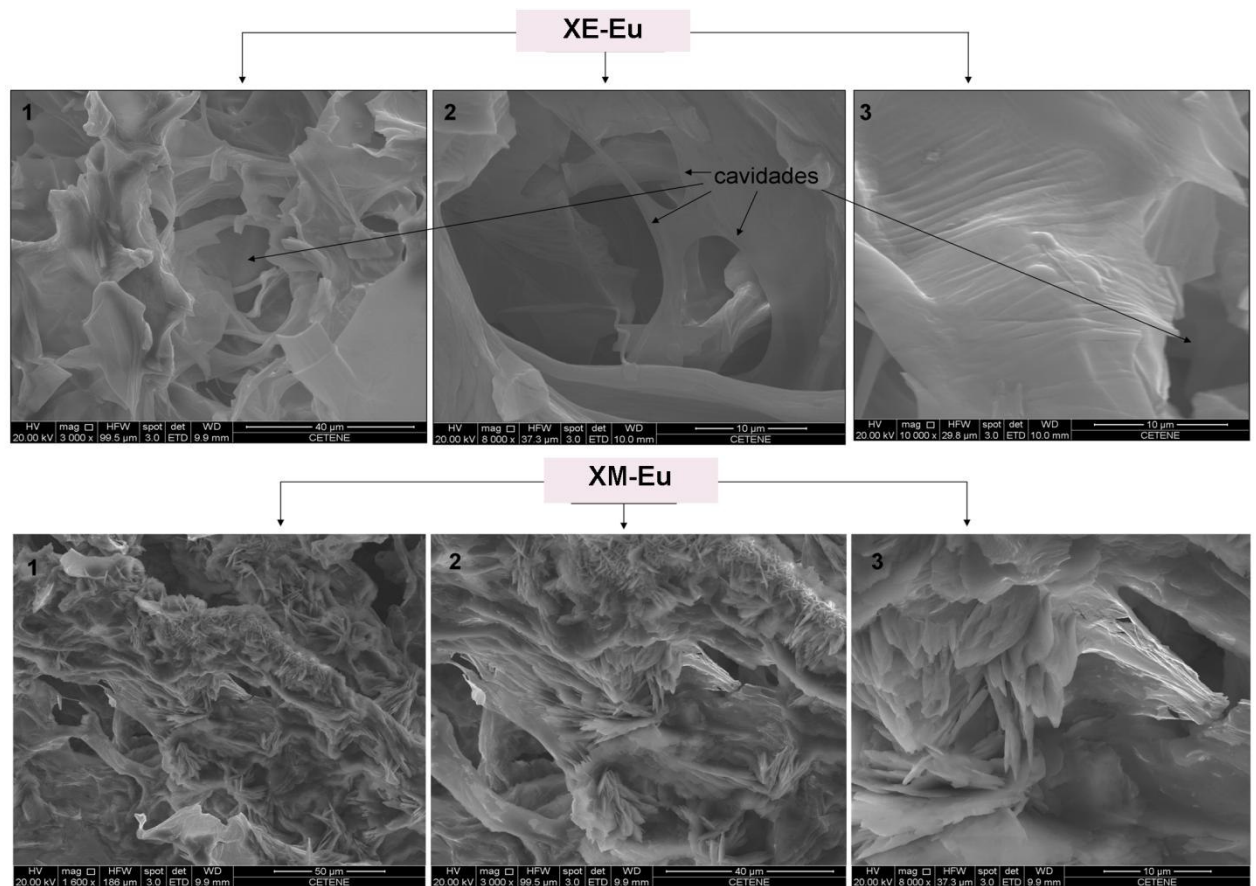


Figura 24: Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos criogéis XE-Eu e XM-Eu.

O criogel XE-Eu apresenta muitas cavidades e paredes do material onde em alguns pontos espessas e em outros mais finas, mostrando a fragilidade da ocorrência de fraturas e fissuras. Já o material XM-Eu mostrou-se com menas cavidades e portando paredes mais rugosas (demonstrando um material não tão seco) e paredes com espessuras mais grossas e em camadas, apresentando em muitos pontos um formato “agulhado com pontas arredondadas” e em cone, esfolhiados, como se fosse estalactites.

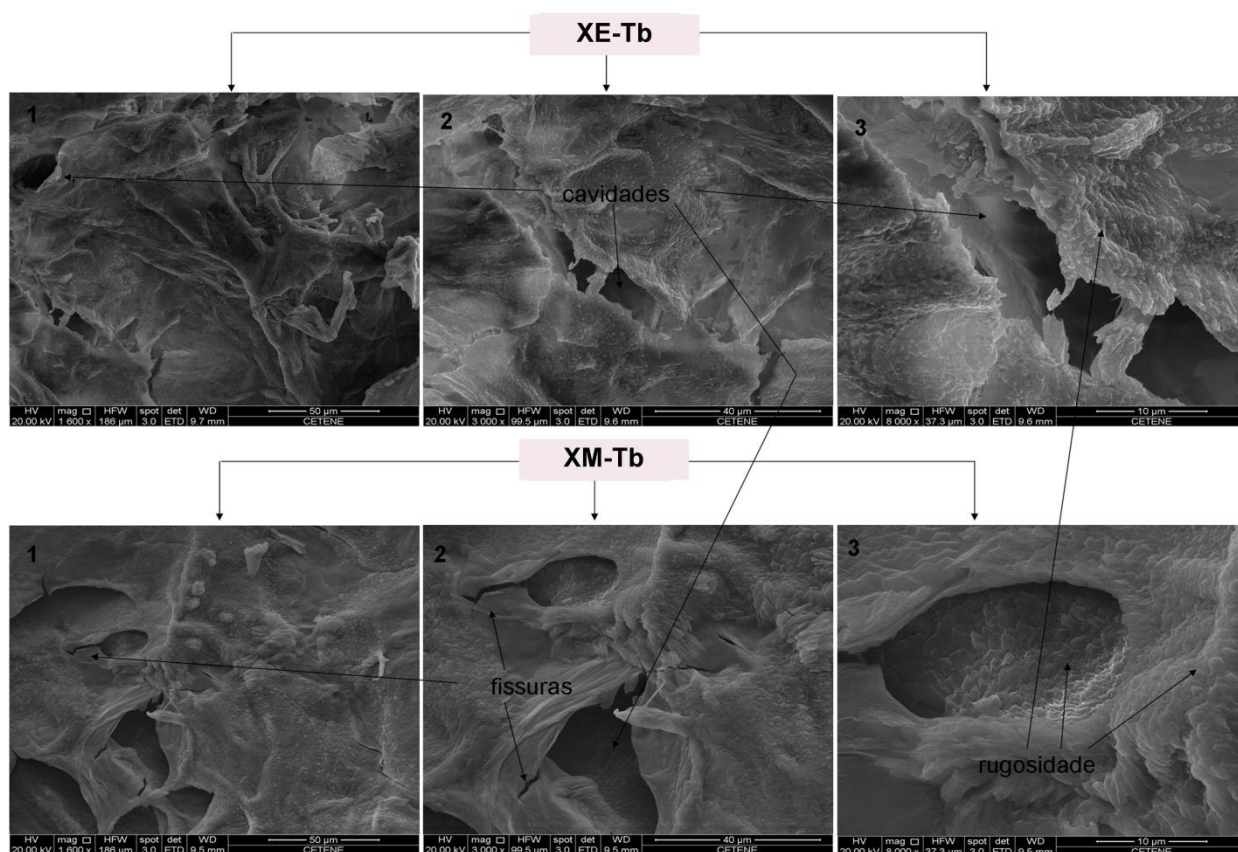


Figura 25: Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos criogéis XE-Tb e XM-Tb.

Em especial as imagens dos criogéis de térbio, figuras 25; observa-se que o material não estava seco o suficiente para a realização do método microscópico e assim comprometendo a análise do resultado, certamente estas análises deverão ser repetidas.



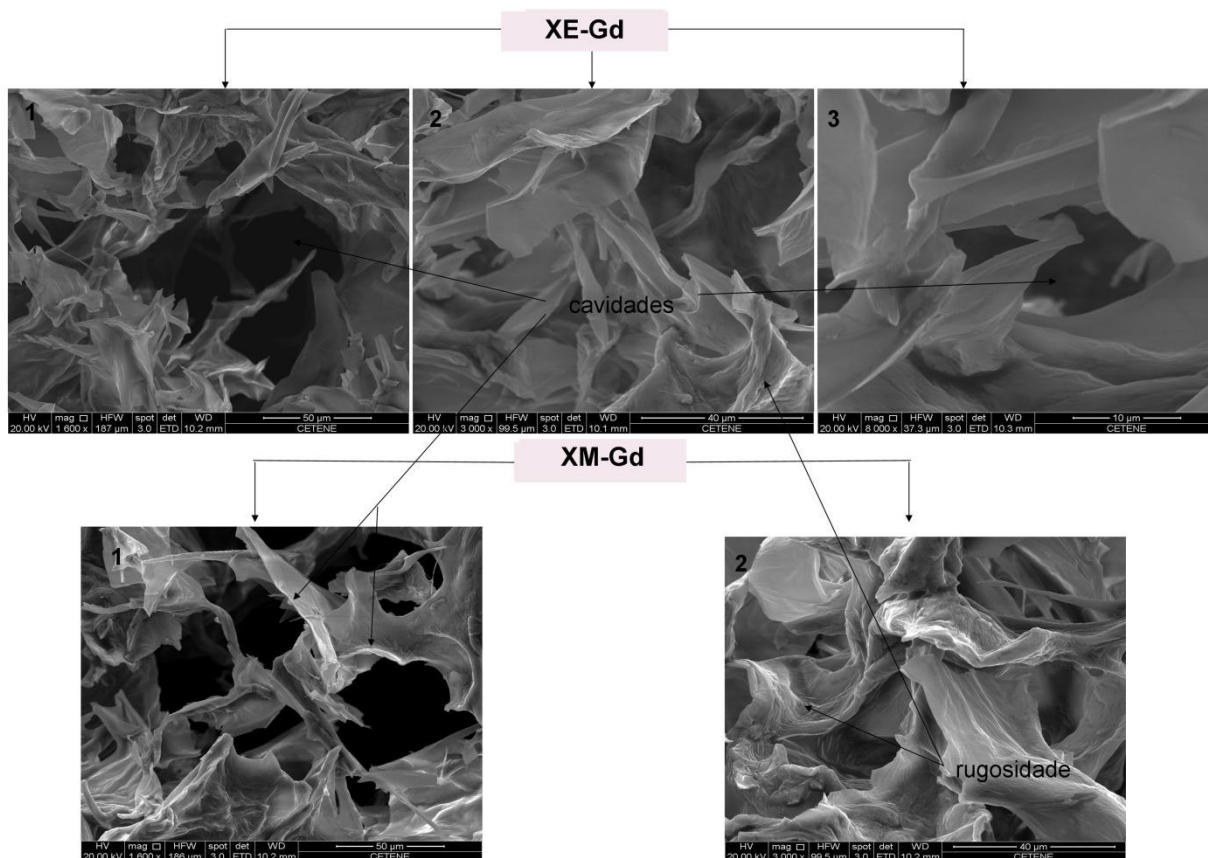


Figura 26: Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos criogéis XE-Gd e XM-Gd.

Sobre os criogéis de gadolínio, ambos em estufa e micro-ondas, figura 26, mostram um resultado similar entre si, independente do método de síntese; como também apresentam similaridade e concordância com os resultados do material de európio via estufa.

É perceptível que quase não há rugosidade nas imagens dos materiais de gadolínio (estufa e micro-ondas) e nem no material de európio (estufa), provavelmente devido a estarem bem secos, enquanto que a amostra de európio (micro-ondas) e as amostras de térbio (estufa e micro-ondas) apresentam muitas rugosidades, isto provavelmente devido a umidade que as mesmas ainda continham. De modo geral a morfologia dos criogéis mostram aspectos irregulares e com cavidades.

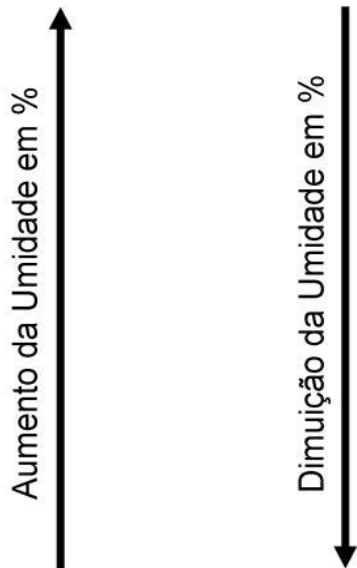
Na tabela 6 se encontra um resumo geral das características morfológicas, como cavidades, paredes do material, fissuras e rugosidades das amostras analisadas via MEV.



Análise de microscopia eletrônica de varredura com efeito de hidratação foi realizado apenas com as amostras de európio (XE-Eu) e térbio (XM-Tb), mas devido ao comportamento idêntico entre ambas, será relatada e mostrada as imagens sequenciais para a amostra de térbio.

Para a verificação do comportamento do material seco na presença de um ambiente úmido sob temperatura constante de 2°C e à pressões entre 200 e 710 Pascal ( $\ll$  1atm), foi realizada a análise com efeito de umidade crescente e decrescente. Inicialmente a umidade é de 28,2%, como observado na figura 27, e quase nenhuma mudança na amostra com 49,4% de umidade é observada; já com 79,0% a diferença é percebida ao notarmos os contornos da amostra tornam-se “arredondados”; com 87,4% observa-se que partes da amostra que eram pequenas já quase não é possível serem identificadas quando comparada à primeira imagem; ao chegar em 95,9% é possível notar que a umidade está presente e a amostra parece mais densa.

descescente do criogel XE-Tb.



O ápice deste efeito ocorre quando chega-se a 100% de umidade, e amostra demonstra um crescimento realmente dimensional, suas bordas tornam-se completamente arredondadas, provavelmente chegando a modalidade de gel. Ainda sobre esta imagem, é perceptível que a amostra mesmo com o máximo de umidade presente não apresenta espalhamento de material infindo, como uma solução aquosa, e isso demonstra mais uma vez que o material tornou-se gel contendo espalhamento desordenado devido à viscosidade que apresenta e o refreia.

Após a culminância deste modo de hidratação do MEV, a amostra sofre o processo inverso, a desumidificação. Com 95,9% a mudança é muito pequena em relação a imagem de 100%, mas nota-se que o material não está tão encorpado e crescido. Diminuindo para 87,4% já se observa que o material vai ficando um pouco mais seco já sendo possível notar os detalhes das camadas da amostra que apresentava inicialmente.

Seguidamente nas imagens que apresentam sequencialmente as umidades decrescentes de 77,5% e 49,4% não há muita diferença entre ambas, mesmo sendo estágios diferentes de desumidificação.

Em 28,3% de umidade, é notável que o material esteja mais seco comparado ao estágio de 100%. Confrontado com a imagem do início do processo desta análise (com 28,2%, a primeira imagem) percebe-se que a amostra está mais hidratada e apresenta aspecto mais crescido verticalmente e arredondado em relação à imagem inicial. Isto provavelmente explica que para obter o gel na forma seca, só através da liofilização é possível devido às condições que o processo ocorre (sob vácuo), o que não sucede no modo de umidificação/desumidificação da análise de microscopia eletrônica de varredura.

## 6.8 Espectroscopia de Luminescência

Como neste trabalho os géis e criogéis são à base de lantanídeos, na presença de luz ultravioleta, eles emitem as cores características dos respectivos íons aqui estudados, para o Európio a cor vermelha e para o Térbio a cor verde, figuras 28 e 29.

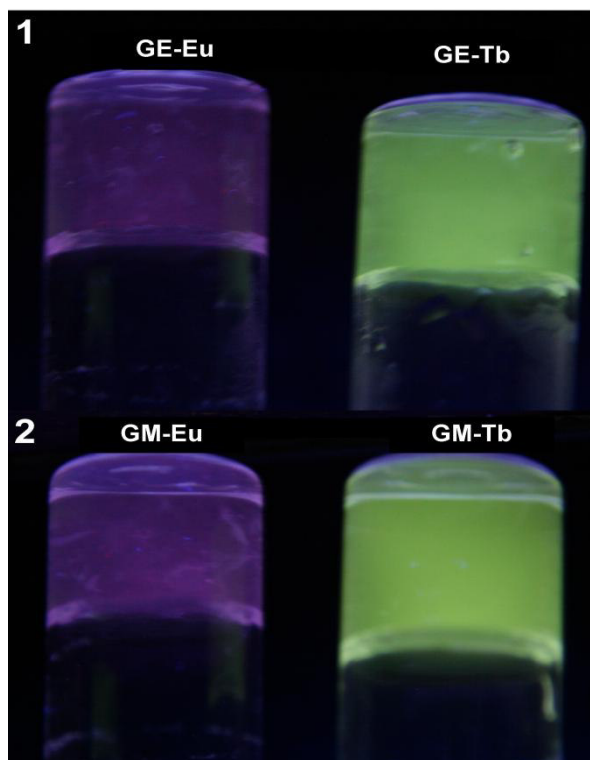


Figura 28: Fotos digitais dos géis de európio e térbio, (1) via estufa (GE-Eu e GE-Tb) e (2) via micro-ondas (GM-Eu e GM-Tb) na presença de luz ultravioleta

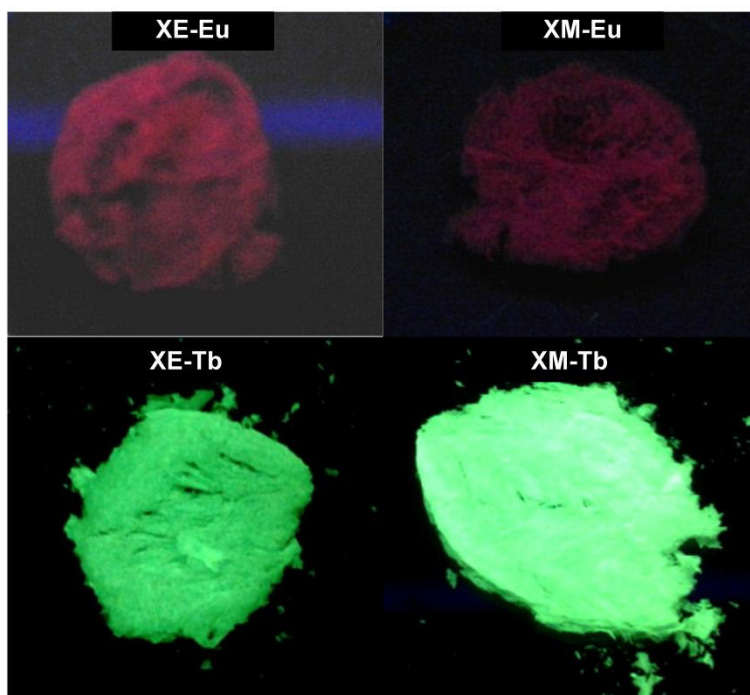


Figura 29: Fotos digitais dos criogéis de európio e térbio, (1 e 3) via estufa (GE-Eu e GE-Tb) e (2 e 4) via micro-ondas (XM-Eu e XM-Tb) na presença de luz violeta.

As propriedades fotofísicas (excitação, emissão e tempo de vida) dos compostos GE-Eu, GE-Tb, GM-Eu, GM-Tb, XE-Eu, XE-Tb e GE-Eu-R foram investigadas à temperatura ambiente. O espectro de excitação do composto GE-Eu, figura 30, foi adquirido monitorando-se a emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em 615 nm. Nele, pode-se observar estreitas bandas devido às transições intra-configuracionais 4f-4f do íon. Estas observações corroboram com o fato de o ligante orgânico utilizado na síntese, IDA, não possuir grupos cromóforos. Os sinais foram atribuídos às transições  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$  (533 nm),  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  (463 nm),  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$  (414 nm),  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  (394 nm),  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_J$  (387 a 367 nm),  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$  (360 nm) e  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_6$  (317 nm).

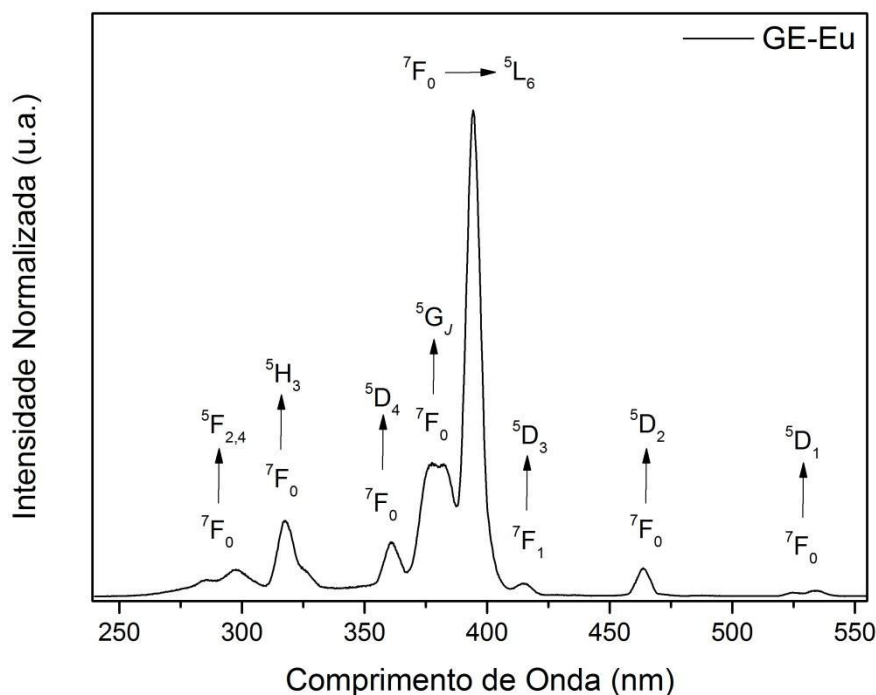


Figura 30: Espectro de Excitação ( $\lambda_{em}$  614 nm) do gel GE-Eu.

O espectro de emissão, figura 31, obtido por excitação direta no íon  $\text{Eu}^{3+}$  (394 nm) exibe finas bandas características das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0 - 4$ ) do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . A transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (~614 nm), hipersensível, é a mais intensa e a principal responsável pela coloração vermelha de fotoluminescência, típica de compostos contendo íons  $\text{Eu}^{3+}$ . O alargamento das bandas reflete a baixa cristalinidade do meio que corrobora com os resultados de difração de raios-X. A alta intensidade da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (mecanismo de dipolo elétrico) em relação à  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (mecanismo de dipolo magnético), indicam uma baixa simetria ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . As regras de seleção para transição por dipolo elétrico proíbe transições entre estados de mesma paridade. No entanto, essas regras podem ser relaxadas devido à mistura de configurações eletrônicas com paridades opostas. Essas misturas decorrem de efeitos de acoplamentos como o acoplamento intermediário, o acoplamento dinâmico e o acoplamento J-J. A presença da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  é verificada em sistemas de baixa simetria do tipo  $C_s$ ,  $C_n$  ou  $C_{nv}$ . O alargamento dessa transição, assim como a aproximação diexponencial para curva de decaimento de tempo de vida de fluorescência,

figura 32, em escala logarítmica, sugerem que existem, pelo menos, dois ambientes de coordenação diferentes para os íons  $\text{Eu}^{3+}$ , em concentrações apreciáveis, uma vez que o estado fundamental  $^7\text{F}_0$  é não degenerado e o campo ligante não pode dividi-lo.

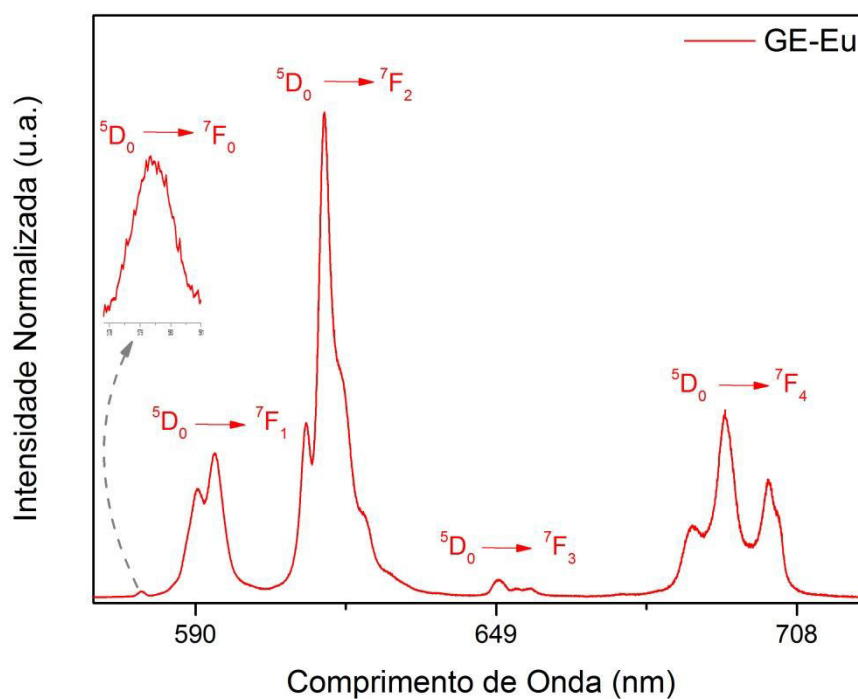


Figura 31: Espectro de Emissão ( $\lambda_{\text{exc}}$  394 nm) do composto GE-Eu.

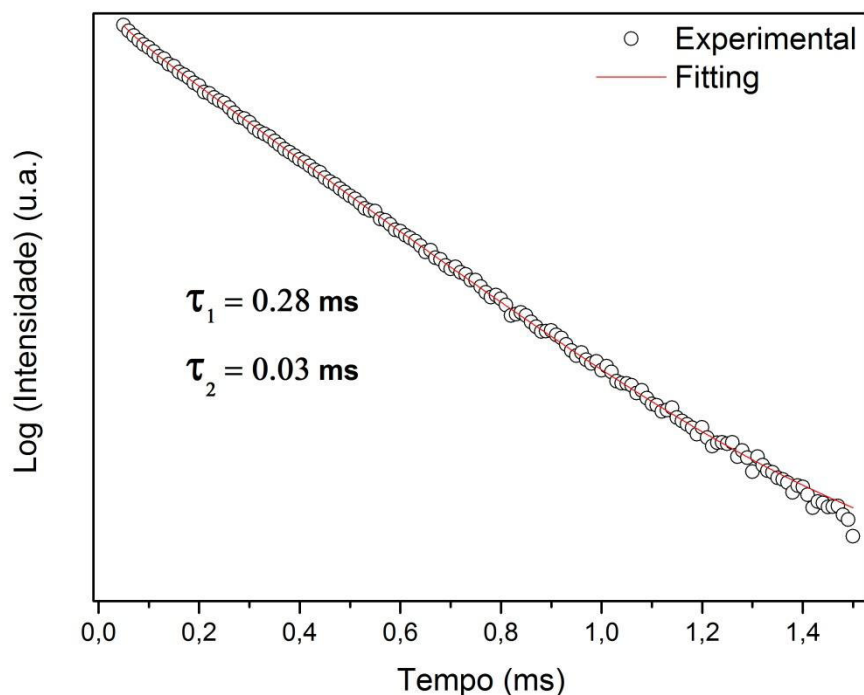


Figura 32: Tempo de vida do estado excitado do gel GE-Eu ( $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$ ).

Devido aos indícios da existência de mais de um ambiente de coordenação para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  e por não se ter informações da estrutura molecular do composto, optou-se por não se determinar os parâmetros de intensidade experimentais  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , as taxas de decaimentos radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e não radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ), eficiência quântica e rendimento quântico de emissão.

O espectro de excitação do composto GE-Tb, figura 33, foi adquirido monitorando-se a emissão em  $545 \text{ nm}$  ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ). Nele, pôde-se observar entre  $250$  e  $500 \text{ nm}$ , apenas bandas devido a transições intraconfiguracionais  $4f-4f$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$ . No espectro de emissão, figura 33, ( $\lambda_{\text{exc}} = 374$ ), observa-se linhas devido a transições a partir do estado emissor  $^5\text{D}_4$  para os estados  $^7\text{F}_J$  ( $J = 6, 5, 4, 3, 2, 1$ ) do íon  $\text{Tb}^{3+}$ . Sendo a transição  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ , a mais intensa e a principal responsável pela cor verde de fotoluminescência típica de compostos contendo íons  $\text{Tb}^{3+}$ .



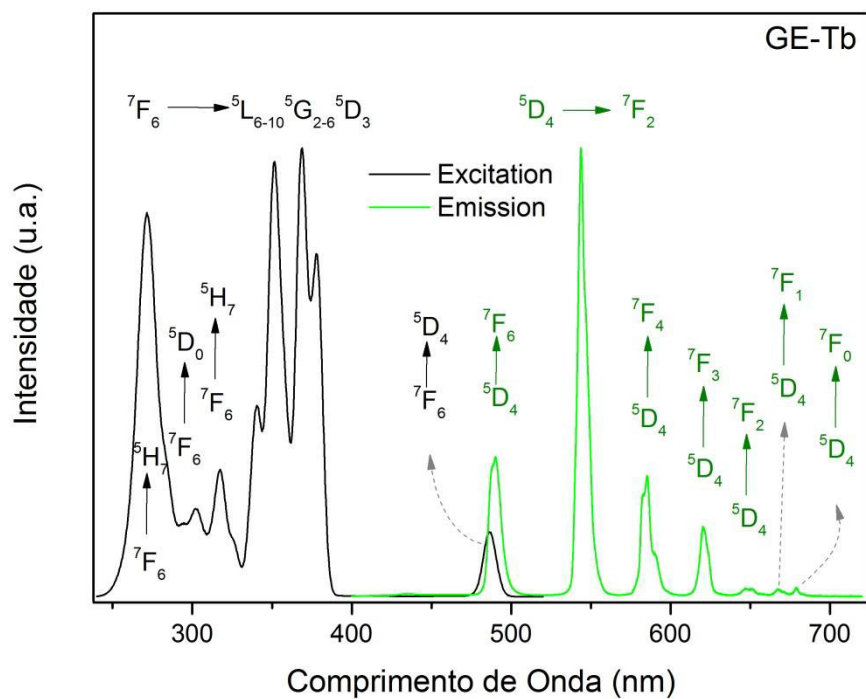


Figura 33: Expectros de excitação (linha preta) e emissão (linha verde) do GE-Tb.

De forma similar ao gel GE-Eu, a curva de decaimento radiativo a partir do estado emissor  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , figura 34, também apresenta dois tempos de vida.

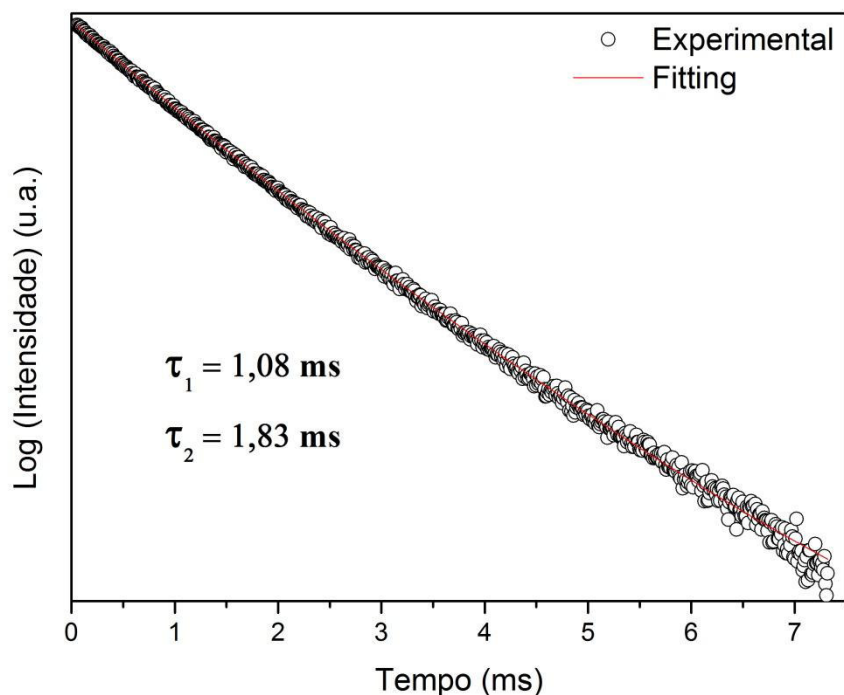


Figura 34: Tempo de vida do estado excitado do GE-Tb ( $\lambda_{exc} = 378$  nm,  $\lambda_{em} = 545$  nm).

Os géis produzidos apresentam reversibilidade entre os estados gel e criogel e constância nas propriedades luminescência entre estes estados. Nas figuras 35 e 36, verifica-se que os materiais GE-Eu, XE-Eu e GE-Eu-R não apresentam mudanças significativas nos espectros de emissão e de excitação, em termos de transições observadas e desdobramento de níveis. Observa-se, apenas, que o XE-Eu apresenta os desdobramentos de níveis starks mais bem definidos, indicando o maior caráter cristalino do meio, corroborado com os resultados de raios-X;

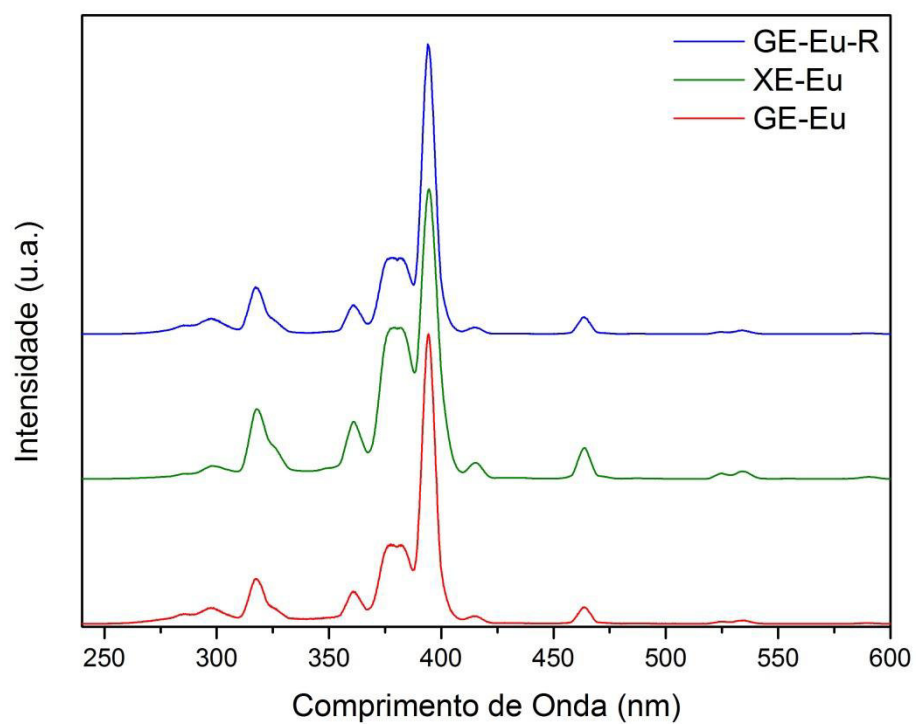


Figura 35: Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 614$  nm) dos compostos GE-Eu, XE-Eu e GE-Eu-R.

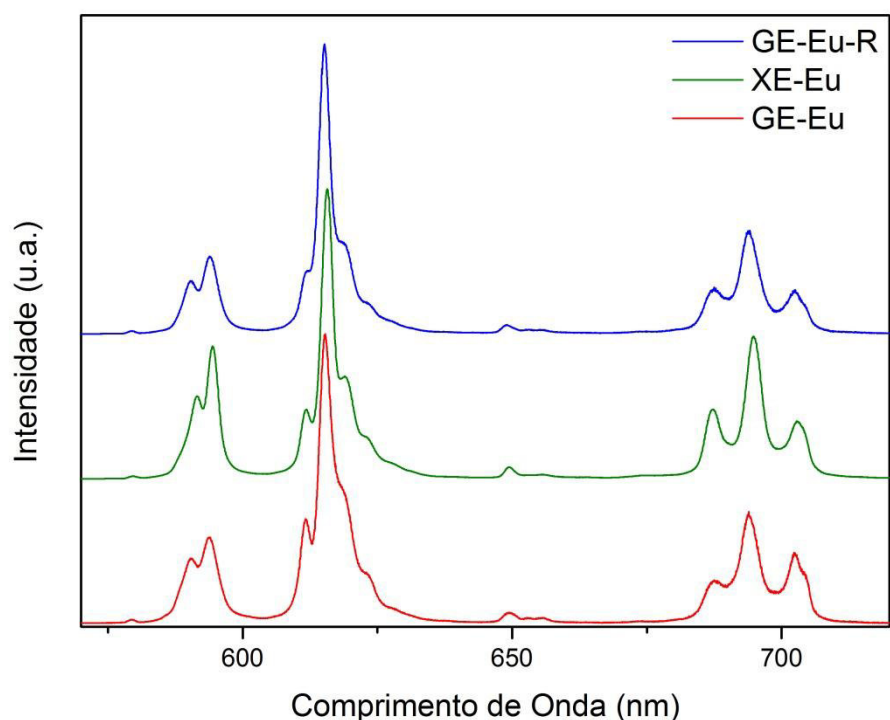


Figura 36: Espectros de emissão ( $\lambda_{exc} = 394 \text{ nm}$ ) dos compostos GE-Eu, XE-Eu e GE-Eu-R.

Com relação aos materiais GE-Eu e ME-Eu, os espectros de emissão e de excitação, figura 37, apesar de apresentarem os mesmos desdobramentos dos níveis starks, em todas as transições observadas. Nos géis obtidos via estufa, os desdobramentos starks estão mais definidos. Este fato indica que o material obtido na estufa tem um maior caráter cristalino, corroborando com os resultados de difração de raios X de pó já apresentados anteriormente.

Os espectros de emissão e de excitação dos óxidos de térbio ( $\text{Tb}_3\text{O}_3$ ) e európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), figura 38, utilizados na síntese dos géis apresentam perfis muito diferentes dos géis. Estas observações sugerem que os tempos de vida observados para os compostos GE-Eu e GE-Tb não têm contribuições de possíveis resíduos dos óxidos.

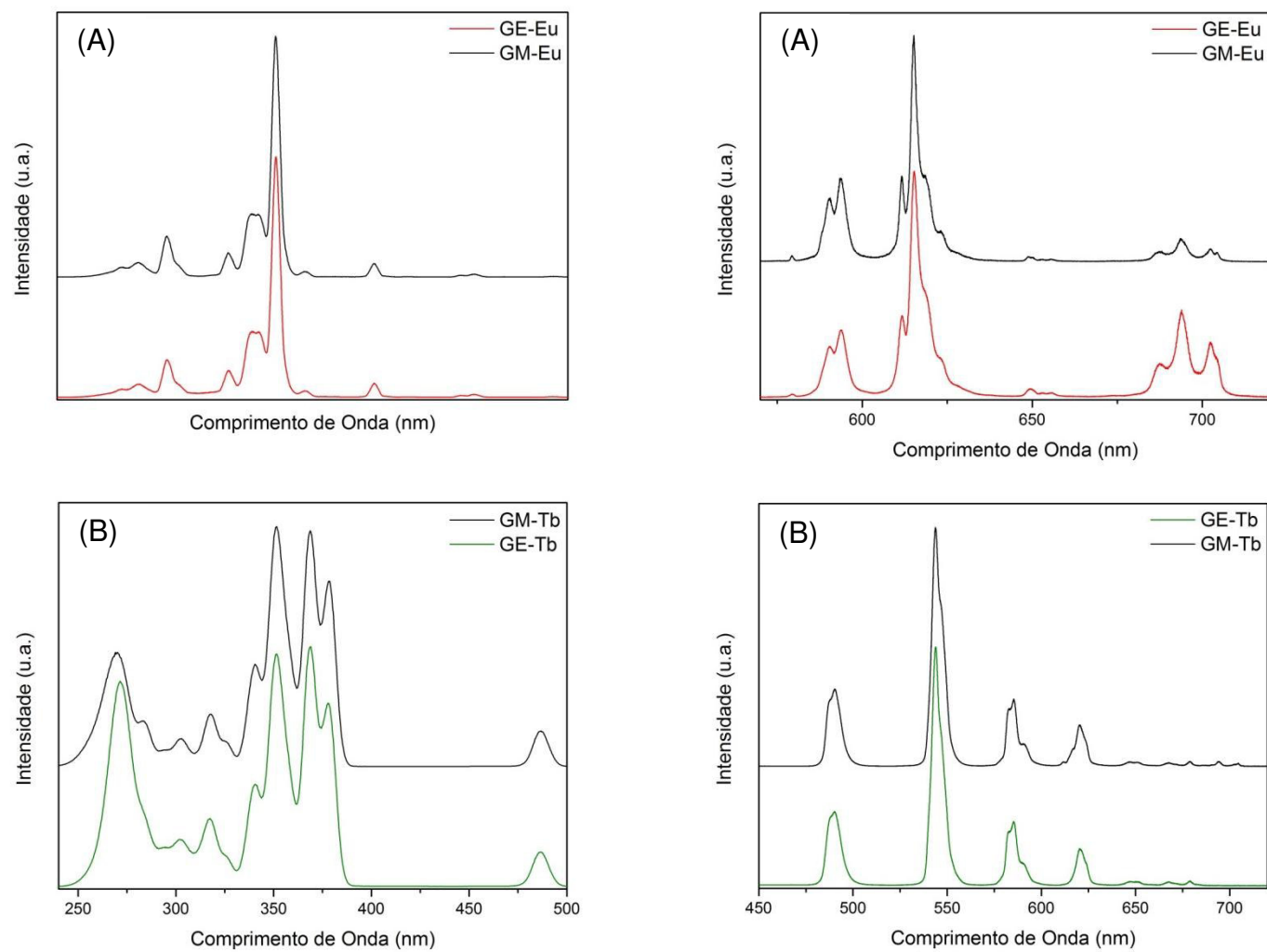


Figura 37: Espectros de excitação (esquerda) e de emissão (direita) dos géis GE-Eu (A) e GM-Tb (B).

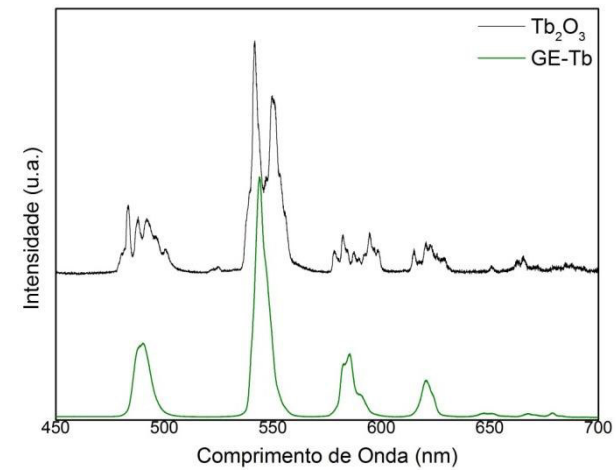
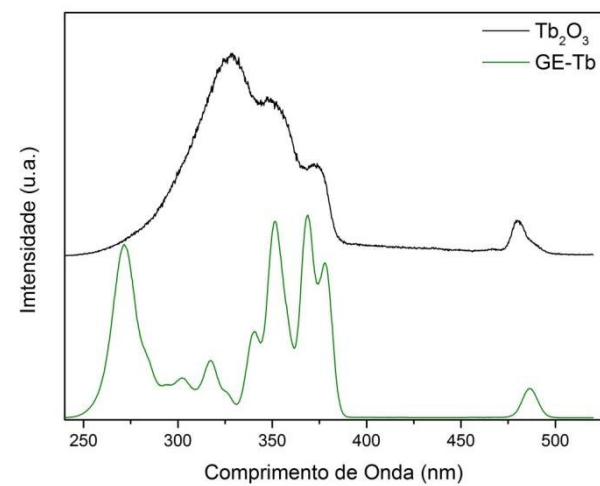
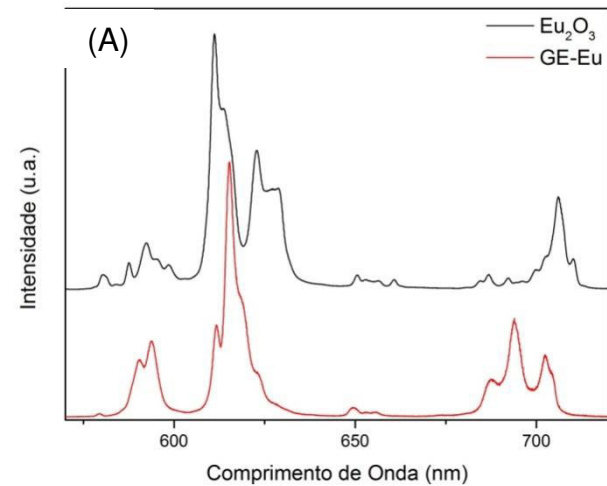
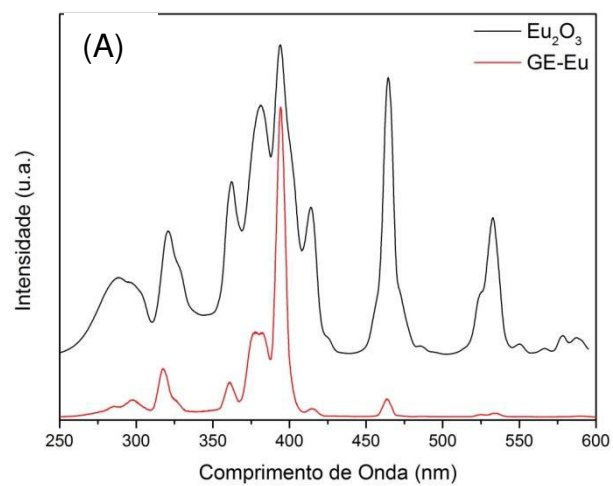


Figura 38: Espectros de excitação (esquerda) e de emissão (direita) dos compostos comparativos dos óxidos utilizados na síntese e dos compostos GE-Eu (A) e GE-Tb (B).

## 7 CONCLUSÕES

O método hidrotermal utilizado neste trabalho na obtenção de géis, se mostrou bastante eficaz , uma vez que géis geralmente são obtidos via método sol-gel.

Os géis de nosso trabalho podem ser afirmados como géis de lantanídeos, pois como visto na literatura os géis com lantanídeos são dopados com os complexos de Ln. Outra característica superior aos de outros trabalhos é que são facilmente reproduzíveis.

O tempo das sínteses por método hidrotermal via micro-ondas se mostrou eficientemente superior (em 30 minutos) em relação ao hidrotermal por estufa (em 6 dias), e obtendo os mesmos materiais e com uma transparência dos géis.

Foram sintetizados três (3) géis de lantanídeos (Eu, Tb e Gd) via método hidrotermal em estufa realizado a 120°C, por 6 dias e a uma proporção de mistura reacional de ligante para o óxido de Ln ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) de 3:0,5. Os géis se mostraram transparentes e viscosos.

Foram sintetizados três (3) géis de lantanídeos (Eu, Tb e Gd) via método hidrotermal assistida por micro-ondas realizado a 120°C, durante 30 minutos e a uma proporção de mistura reacional de ligante para o óxido de Ln ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) de 3:0,5. Os géis se mostraram superiores em transparência quando comparados aos obtidos por estufa.

Foram obtidos seis (6) criogéis de lantanídeos (Eu, Tb, Gd), provindos dos géis de estufa e micro-ondas que foram congelados a -30°C por 16 h e secos através da técnica de liofilização por um período de 40 h (com interrupções de 16 h). Os criogéis apresentavam mesma forma de quando eram géis, característica principal de materiais que geralmente passam por liofilização e mostrando o não

coalescimento da estrutural. Apresentavam-se na cor branca, demonstrando que a água é a grande responsável pela transparência do material na forma úmida, e quando seco revela-se opaco. Também se mostrou um material bastante frágil e quebradiço ao mínimo de pressão com os dedos.

Os criogéis mostraram a reversibilidade a géis, ao adicionar água, garantindo a mesma transparência e viscosidade, anteriormente obtidas.

Os resultados de DRX dos géis apresentaram uma natureza completamente amorfa. Já para os resultados dos criogéis provindos de estufa se mostraram cristalinos; e com características amorfos os provindos de micro-ondas.

Os resultados de TGA dos géis foram em inconclusivos, devido as massas ficarem negativas ao final da análise, provavelmente devido à grande quantidade de água que o material continha. Já as amostras de criogéis foram bem similares entre si, e mostram que as águas (de hidratação e coordenação) saem até a uma temperatura de 240°C, e as decomposições orgânicas geralmente ocorrem em processos endotérmicos e exotérmicos até uma temperatura de 650°C.

Os resultados de MEV dos criogéis revelam que são materiais com cavidades e aspectos irregulares e frágeis (fraturas e fissuras presentes nas paredes das amostras). Também apresentam paredes finas em alguns pontos e em outros locais um pouco mais espessas. Em alguns dos resultados não é tão observável as cavidades e a predominância são de rugosidades em camadas, demonstrando que o material estava com muita umidade, e deverão ser refeitas estas últimas medidas. Já a análise de MEV em modo ambiental, demonstra que o comportamento do material seco vai se alterando e tornando-se úmido com muita facilidade, a ponto de se tornar, provavelmente gel.

Os resultados de infravermelho sugerem que ocorre a coordenação do íon metal Ln com o ligante IDA, como é observado nas frequências vibracionais de estiramento correspondente a carbonila.



A espectroscopia de luminescência mostra que tanto os géis e criogéis apresentam propriedades fotofísicas e transições características correspondente a cada íon lantanídeo estudado bem como revela que géis e criogéis apresentaram as mesmas transições e desdobramentos de níveis starks, com uma melhor definição dos picos, indicando a cristalinidade do material para os criogéis. Indicando que são promissores como materiais luminescentes.

## 8 PERSPECTIVAS

- Avaliar a possibilidade de obtenção de géis de lantanídeos utilizando outros ligantes orgânicos dicarboxílicos (ácido succínico)
- Realizar um planejamento fatorial para encontrar os melhores parâmetros ideais para a síntese em micro-ondas.
- Realizar um estudo do tempo secagem (maior tempo de liofilização) para obtenção de criogéis mais secos para realização das caracterizações, que não foram conclusivas.
- Refazer a análise de MEV para as amostras de XM-Gd, XE-Tb e XM-Tb.
- Refazer a análise de DRX para as amostras de criogéis de micro-ondas com tempo de liofilização superior a 70 horas.
- Realizar medidas de porosimetria dos criogéis, e identificar área superficial do material.
- Realizar medidas de luminescência em todas as amostras de xerogéis após reversibilidade a géis, para se verificar se as eficiências luminescentes se mantêm ou se alteram.
- Realizar medidas de reologia em todas as amostras após reversibilidade a géis, para verificar se as eficiências viscosímetras desses materiais se mantêm ou se alteram.

- Realizar reversibilidade dos criogéis a géis com outras soluções aquosas contendo outras substâncias (nanopartículas de ouro, de prata) e realizar todo um estudo comparativo com os géis deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- [1] TAN, C. and Q. WANG, *Photophysical studies of novel lanthanide (Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>) luminescent hydrogels*. Inorganic Chemistry Communications, 2011. **14**(4): p. 515-518.
- [2] BAZZI, R., et al., *Synthesis and luminescent properties of sub-5-nm lanthanide oxides nanoparticles*. Journal of Luminescence, 2003. **102–103**(0): p. 445-450.
- [3] PETKOVA, N., et al., *Preparation and optical properties of silica gels doped with a new Eu(III) complex*. Optical Materials, 2011. **33**(11): p. 1715-1720.
- [4] ZHANG, J., et al., *Luminescent properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu synthesized by sol-gel processing*. Journal of Materials Processing Technology, 2002. **121**(2–3): p. 265-268.
- [5] NASSAR, E.J., et al., *Europium incorporated in silica matrix obtained by sol-gel: luminescent materials*. Materials Research, 2003. **6**: p. 557-562.
- [6] KOMARNENI, S. and V.C. MENON, *Hydrothermal and microwave-hydrothermal preparation of silica gels*. Materials Letters, 1996. **27**(6): p. 313-315.
- [7] BASHIR, W. and B. Paull, *Ionic strength, pH and temperature effects upon selectivity for transition and heavy metal ions when using chelation ion chromatography with an iminodiacetic acid bonded silica gel column and simple inorganic eluents*. Journal of Chromatography A, 2002. **942**(1–2): p. 73-82.
- [8] CAI, Y.-P., et al., *Syntheses and characterization of the samarium(III)–copper(II) 3D coordination network constructed by iminodiacetic acid*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(12): p. 3729-3734.
- [9] HENCH, L.L. and J.K. WEST, *The sol-gel process*. Chemical Reviews, 1990. **90**(1): p. 33-72.
- [10] <http://hdl.handle.net/10183/10322>; acesso em 17/06/2013.
- [11] ALFAYA, A.A.K., L. T., *A utilização de materiais obtidos pelo processo sol-gel na construção de biossensores*. Química Nova, 2002. **v. 25**: p. p. 835-841.
- [12] ILER, R.K., *The Chemistry of Silica*. 1979.

- [13] HIRATSUKA, R.S.i.m.S., C. V. e PULCINELLI, S. H., *O processo sol-gel: uma visão físico-química*. Química Nova, 1995. **2**: p. 18.
- [14] WHISTLER, R.L., & BEMILLER, J. N. , *Carbohydrate chemistry for food scientists*. St. Paul, MN: Eagan Press 2006. **41**: p. 318.
- [15] FLORY, P.J., *Introductory lecture*. Faraday Discussions of the Chemical Society, 1974. **57**(0): p. 7-18.
- [16] BURGARDT, V.d.C.d.F. *Estudo das interações físico-químicas entre caseinomacropéptido e carboximetilcelulose: efeito do pH e concentração*. . 2012.: Curitiba. p. 165 f.
- [17] BARNES, H.A.H., J. F.; WALTERS, F. R. S. K., *An Introduction to Rheology*. 1 ed. Vol. 3: Elsevier.
- [18] CANEVAROLO Jr., S.V., *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. . 2ª ed. 2002, São Paulo: Artliber Editora.
- [19] BARRA, G., *Fundamentos de materiais poliméricos*: Florianópolis - Ufsc.
- [20] AKCELRUD, L., *Fundamentos da Ciência dos Plímeros*. 1ª ed. 2007, Barueri, São Paulo: Manole.
- [21] MACOSKO, C.W., R. P., *Measurements and Applications*. 1994, EUA: Wiley - VCH.
- [22] PEDRO, R. (2009) *Reologia e modificadores reológicos*.
- [23] FALCÃO, A.P., *Estabilidade de antocianinas de uvas em sistema modelo de geléia*, in *Programa de Pós-Graduação de Ciência dos Alimentos*. 2006, UFSC: Florianópolis.
- [24] PRATES, V.R., *Avaliação de glicerina residual da produção de biodiesel como solvente de pómero hidrossolúvel utilizado na recuperação de petróleo.*, in *Departamento de Pós-Graduação de Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica*. 2012, UFRJ: Rio de Janeiro.
- [25] Braseq, B.d.E.L. 2012; disponível em: [www.braseq.com.br/pdf/brookfield.pdf](http://www.braseq.com.br/pdf/brookfield.pdf), acesso em 25/05/2013.
- [26] HIRATSUKA, R.S.i.m.S., C. V. e PULCINELLI, S. H., *O processo sol-gel: uma visão físico-química*. Química Nova, 1995. **2**: p. 18.

- [27] ROHR, T.G., *Mistura carboximetilcelulose/amido e sua utilização como veículo de inoculação bacteriano.*, in *Pós -Graduação em Engenharia Química* 2007, UFRRJ: Seropédica, RJ. p. 113.
- [28] <http://www.isel.pt/fisica/Investigacao/Laboratorios/LabReologia.html>, acesso em 28/05/2013.
- [29] <http://www.malvern.com.br/labpor/technology/rheometry-rotational.htm>, acesso em 28/05/2013.
- [30] JÚNIOR, W.A., *Síntese de nanopartículas de óxido de vanádio obtidas pela decomposição de peróxido.*, in *Departamento de Pós-Graduação em Física*. 2010, USP-IFSC: São Carlos, SP. p. 153.
- [31] SOUSA, V.d.S.R.d., *Estudo do efeito magnetocalórico em sistemas magnéticos com terras raras.*, in *Departamento de Pós-Graduação em Física*. 2010, UERJ: Rio de Janeiro. p. 163.
- [32] SILVA, H.R.M.d., *Complexos luminescentes de európio trivalente imobilizados em vermiculitas modificadas com 1-metil-imidazol*. 2012, UFPB: João Pessoa. p. 120.
- [33] SOUSA, V.da S.R.d., *Estudo do efeito magnetocalórico em sistemas magnéticos com Terras Raras*. 2010: UFRJ. p. 163.
- [34] LIMA, P.P.; MALTA, O. L. e JÚNIOR, S. A. *Estudo espectroscópico de complexos de  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Gd^{3+}$  com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos*. Química Nova, 2005.
- [35] CORREA, N.M.C.J., IGNACIO, R. F. and LEONARDI, G. R. . *Avaliação do comportamento reológico de diferentes géis hidrofílicos*. Rev. Bras. Cienc. Farm. [online] 2005 [cited 41; 73-78].
- [36] ROSSI, R.D.C.P., *Estudo fotoacústico in vivo e in vitro da cinética de permeação dos géis carbopol e transdérmico para uso tópico*. 2006, UVP: São José dos Campos, SP. p. 160.
- [38] <http://tudosobresilicagel.blogspot.com.br/>, acesso em 18/04/2013.
- [39] <http://easybiker.wordpress.com/2010/09/20/lutlisation-du-gel-pour-les-selles-confort-remise-en-question/>, acesso em 18/04/2013.
- [40] SILVA, F.F.D., *Ligantes não convencionais como precursores de novas redes de coordenação*. 2012, UFPE: Recife. p. 131.

- [41] FIGUEIRA, B. A. M.; ANGELICA, R. S. and SCHELLER, T.. Síntese e caracterização de óxido hidróxido de manganês do tipo manganita ( $\gamma$ - $\text{nOOH}$ ). *Cerâmica* [online], 2008, vol.54, n.330, pp. 193-197. ISSN 0366-6913. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132008000200009>, acesso em 30/06/2013.
- [42] SILVA, A. A., Aerogel de sílica: caracterização estrutural e estudo da propriedade da água adsorvida na superfície. USP: São Carlos- SP. P.154.
- [43] KOMARNENI, S. and V.C. MENON, *Hydrothermal and microwave-hydrothermal preparation of silica gels*. Materials Letters, 1996. **27**(6): p. 313-315.
- [44] ARENILLAS, A., E.G. CALVO, and J.A. MENÉNDEZ, *Designing Nanostructured Carbon Xerogels*. 2011, INTECH.
- [45] MONTOYA, N., G. HERRERA, and J. ALARCÓN, *Synthesis and characterization of praseodymium-containing  $\text{ZrSiO}_4$  solid solutions from gels*. Ceramics International, 2011. **37**(8): p. 3609-3616.
- [46] ZHANG, L., et al., *Syntheses, structure, and properties of a series of three-dimensional lanthanide-based hybrid frameworks*. Inorganica Chimica Acta, 2013. 400(0): p. 67-73.
- [47] LIU, F., et al., *Photoluminescent Porous Alginate Hybrid Materials Containing Lanthanide Ions*. Biomacromolecules, 2008. **9**(7): p. 1945-1950.
- [48] YAN, B., Y.-Y. Li, and L. GUO, *Photofunctional ternary rare earth ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , and  $\text{Sm}^{3+}$ ) hybrid xerogels with hexafluoroacetylacetonate derived building block and bis(2-methoxyethyl)ether through coordination bonds*. Inorganic Chemistry Communications, 2011. **14**(6): p. 910-912.
- [49] WEBER, I.T., et al., *Up-conversion properties of lanthanide-organic frameworks and how to track ammunitions using these materials*. RSC Advances, 2012. **2**(7): p. 3083-3087.
- [50] KOMARNENI, S. and V.C. MENON, *Hydrothermal and microwave-hydrothermal preparation of silica gels*. Materials Letters, 1996. **27**(6): p. 313-315.
- [51] <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc09/quimsoc.pdf>, acesso em 21/06/2013.
- [52] <http://qnint.sbq.org.br/qni/visualizarConceito.php?idConceito=26>, acesso em 30/07/2013.

- [53] [www.iq.ufrgs.br/qui01009/baixar\\_arq.php?pasta...file=Coloides.pdf](http://www.iq.ufrgs.br/qui01009/baixar_arq.php?pasta...file=Coloides.pdf), acesso em 09/06/2013.
- [54] YAN, B. and R.-F. YAO, *Fabrication of luminescent layered lanthanide silicate hybrids by hydrothermal and sol-gel technology*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. **304**(1-3): p. 82-87.
- [55] KAWASAKI, S.-I., et al., *Engineering study of continuous supercritical hydrothermal method using a T-shaped mixer: Experimental synthesis of NiO nanoparticles and CFD simulation*. The Journal of Supercritical Fluids, 2010. **54**(1): p. 96-102.
- [56] CHEN, M., et al., *Modelling and simulation of continuous hydrothermal flow synthesis process for nano-materials manufacture*. The Journal of Supercritical Fluids, 2011. **59**(0): p. 131-139.
- [57] PAULA, A.J., et al., *Synthesis of KNbO<sub>3</sub> nanostructures by a microwave assisted hydrothermal method*. Materials Letters, 2008. **62**(17-18): p. 2581-2584.
- [58] OLIVEIRA, A.L.M., *Nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas pelo Método Hidrotermal de Micro-ondas Doméstico in Departamento de Química Programa de Pós-Graduação em Química*. 2009, UFPB: João Pessoa, PB. p. 124.
- [59] ANDRADE, J.M., *Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica.*, in *Programa de Pós-graduação em Química 2012*, UFPB: João Pessoa. p. 124.
- [60] PERREUX, L. and A. LOUPY, *A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations*. Tetrahedron, 2001. **57**(45): p. 9199-9223.
- [61] CARLOS, L.D., *Coordenação local do Eu (III) em híbridos orgânicos/inorgânico emissores de luz branca*. Química Nova, 2001. **24**: p. 453-459.
- [62] WANG, X.-L., et al., *Two novel 3D copper(II) complexes based on a rigid bis-pyridyl-bis-amide and two polycarboxylates mixed ligands: Assembly, structures and properties*. Journal of Molecular Structure, 2013. **1036**(0): p. 380-385.



- [63] YAN, L., C. Li, and D. ZHU, *Two 2D metal–organic frameworks based on N-heterocyclic and polycarboxylates ligands: Syntheses, structures, and photoluminescent properties*. Journal of Molecular Structure, 2013. **1033**(0): p. 1-7.
- [64] CATAURO, M., et al., *Structure and magnetic properties of SiO<sub>2</sub>/PCL novel sol–gel organic–inorganic hybrid materials*. Journal of Solid State Chemistry, 2013. **203**(0): p. 92-99.
- [65] MATIJAŠIĆ, G. and S. KURAJICA, *Grinding kinetics of amorphous powder obtained by sol–gel process*. Powder Technology, 2010. **197**(3): p. 165-169.