Capítulo 4

Caracterização

4. Caracterização

4.1. Síntese dos complexos de terras raras

Os dados de análise elementar (CHN) de carbono e hidrogênio e da titulação complexométrica para os íons TR^{3+} dos complexos sintetizados são apresentados na Tabela 4.1. Os resultados confirmam as seguintes fórmulas: $[Eu(ACAC)_3(H_2O)_3]$ [1-3], $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$ [4-6] e $[TR(BTC)(H_2O)_n]$ (TR^{3+} = Eu^{3+} ou Tb^{3+} e n = 0, 2, 4 ou 6) [7]. Todos os complexos apresentaram-se na forma de pó branco e fino, com exceção do complexo com o ligante TTA, que se apresentou amarelo.

Tabela 4.1. Porcentagens de C, H e dos íons TR^{3+} dos complexos sintetizados.

Complexo	% C		% H		% TR^{3+}	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
$[Eu(ACAC)_3(H_2O)_3]$	35,79	35,53	5,41	5,12	30,19	29,94
$[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$	33,85	33,98	1,89	1,95	17,85	17,50
$[Eu(EMA)(H_2O)_2]$	27,36	27,50	1,79	2,07	38,46	38,01
$[Eu(TLA)(H_2O)_4]$	25,07	25,20	2,57	2,39	35,25	35,31
$[Eu(TMA)(H_2O)_6]$	23,14	23,03	3,24	3,37	32,53	32,33
$[Tb(EMA)(H_2O)_2]$	26,88	26,79	1,75	2,10	39,53	39,35
$[Tb(TLA)(H_2O)_4]$	24,67	24,59	2,53	2,45	36,28	36,58
[Tb(TMA)]	29,53	29,42	0,83	0,92	43,42	42,83

4.2. Preparação das partículas contendo os complexos de TR incorporados na sílica amino-funcionalizada

4.2.1. Partículas de sílica amino-funcionalizadas com o complexo Eu-(β-dicetonato): método Stöber

As partículas de sílica foram preparadas baseadas no método Stobër modificado [8-9]. A reação envolveu a hidrólise e a condensação do ortosilicato de tetraetila (TEOS) na presença do complexo Eu-(β-dicetonato), onde β-dicetonato = ACAC e TTA, catalisada por NH_4OH, em meio alcoólico (Figura 4.1).

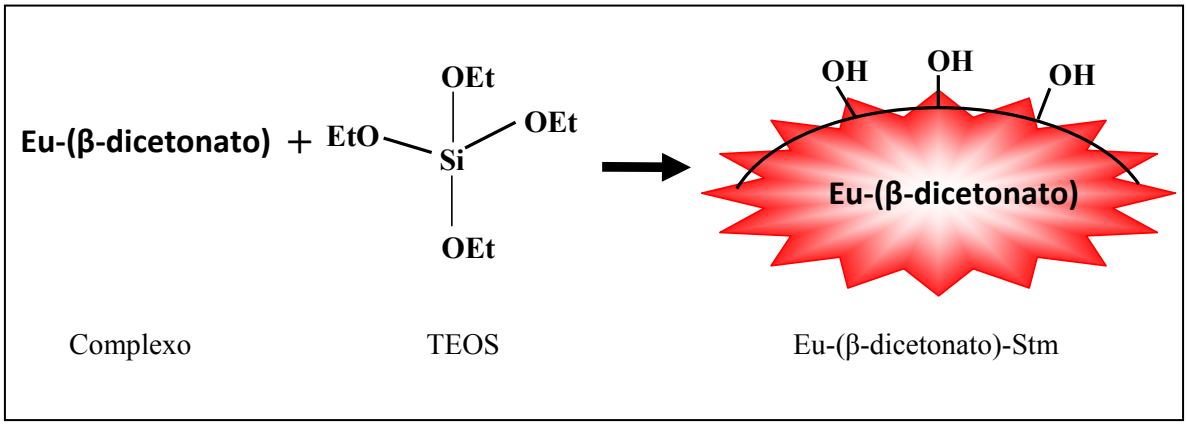


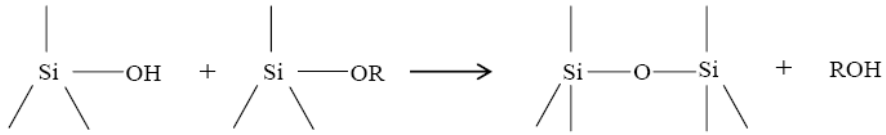
Figura 4.1. Representação esquemática do processo para a preparação de partículas de sílica incorporando o complexo Eu-(β-dicetonato) ($[Eu(ACAC)_3(H_2O)_3]$ e $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$), utilizando o método Stöber.

Deve-se ressaltar que as reações de hidrólise promovem a formação de grupos silanóis a partir de grupos alcóxidos (reação 4.1). Na condensação, ocorre o ataque nucleofílico do grupo silanol do alcoxisilano hidrolisado ao átomo de silício do alcoxisilano, produzindo álcool (reação 4.2) ou o ataque do grupo silanol ao átomo de silício de outro grupo silanol, produzindo água (reação 4.3) [10,11]. A condensação produzindo água ou álcool gera uma rede de sílica tridimensional.

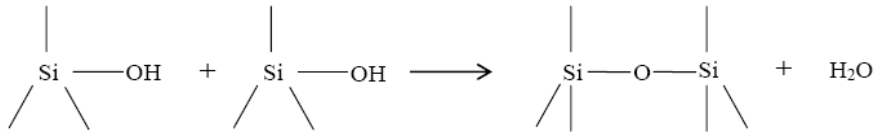
Hidrólise

(4.1)

Condensação



(4.2)



(4.3)

Em seguida, as partículas de sílica incorporadas com os complexos (na forma de pó) foram amino-funcionalizadas (Figura 4.2) utilizando o APTES (3-amino-propiltrietoxisilano), por meio da reação de silanização [12,13]. Esta reação compreende a hidrólise do grupo Si-O-C_2H_5 do reagente APTES, seguida pela reação de condensação do grupo Si-OH da superfície (reação 4.1) com o grupo Si-OH oriundo do APTES hidrolisado levando a formação do marcador luminescente Eu-(β-dicetonato)-Si (Figura 4.2).

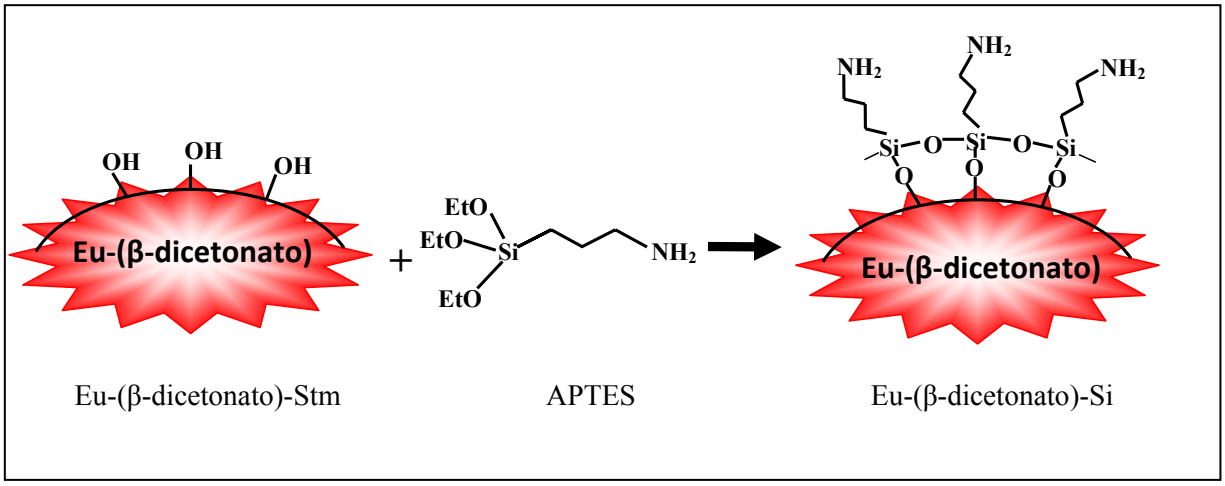


Figura 4.2. Representação esquemática da amino-funcionalização das partículas de sílica contendo o complexo Eu-(β-dicetonato) ([$Eu(ACAC)_3(H_2O)_3$] e [$Eu(TTA)_3(H_2O)_2$]), utilizando o método Stöber.

4.2.2. Partículas de sílica amino-funcionalizadas incorporadas com o complexo TR-BTC: método micro-ondas

A utilização de uma rota alternativa para as reações de hidrólise e condensação do organosilano na presença do complexo de terras raras foi a reação pelo método micro-ondas. Deve-se considerar que os complexos de terras raras em questão TR–BTC (TR^{3+} = Eu^{3+} ou Tb^{3+} e BTC^{3-} = 1,2,3-benzenotricarboxilato - EMA, 1,2,4-benzenotricarboxilato - TMA e 1,3,5-benzenotricarboxilato - TMA) são insolúveis em água e em diferentes solventes orgânicos (dimetilsulfóxido, dimetilformamida, metanol, etanol, isopropanol, acetona, clorofórmio, tetracloreto de carbono, tolueno, nitrometano etc.) [14]. Recentemente, diversos trabalhos [15-17] têm demonstrado a eficiência da reação de polimerização por meio de irradiação de micro-ondas. Assim sendo, o meio reacional é compreendido pelo complexo no estado sólido e o amino-silano no estado líquido.

Neste caso, na preparação das partículas de sílica amino-funcionalizadas incorporadas com os complexos TR-BTC foi utilizada a reação por micro-ondas (Figura 4.3). Dados da literatura [18] indicam que o composto APTES não é susceptível à radiação de micro-ondas, portanto o complexo de TR absorve esta energia. A energia eletromagnética absorvida desencadeia a reação de polimerização. A transmissão de energia é dada por perda dielétrica, diferentemente do aquecimento convencional observado pelos processos de condução e convecção, e distribuída para o meio reacional [19-21]. A reação de polimerização do amino-silano ocorre na interface sólido-líquido, onde a camada de sílica interage covalentemente ao complexo de TR^{3+} [18].

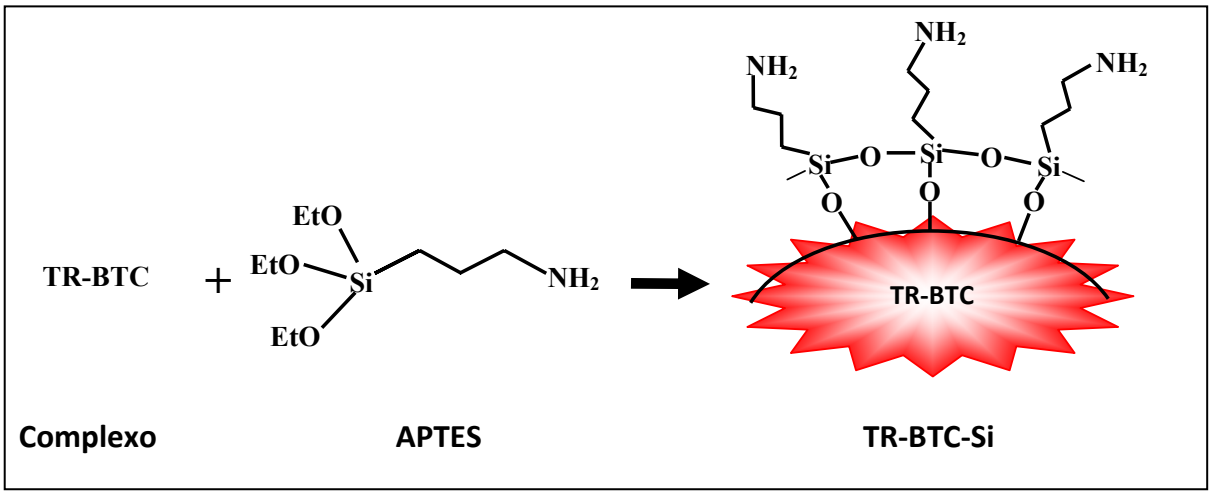


Figura 4.3. Representação esquemática do processo para a preparação de partículas de sílica amino-funcionalizadas incorporando o complexo TR-BTC ($[TR(EMA)(H_2O)_2]$, $[TR(TLA)(H_2O)_4]$ e $[TR(TMA)(H_2O)_n]$, sendo n= 6 para o íon Eu^{3+} e 0 para o íon Tb^{3+}, utilizando o método micro-ondas.

4.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho

A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) foi utilizada como ferramenta na caracterização das partículas de sílica amino-funcionalizadas incorporadas com complexos de TR^{3+} com o intuito de investigar a presença de bandas de absorção referentes aos modos vibracionais da rede de sílica. Os espectros IV dos complexos e dos sistemas funcionalizados foram registrados em pastilhas de KBr na região espectral de 4000 à 400 cm^{-1}, à temperatura ambiente (298 K).

4.3.1. Espectroscopia de absorção no infravermelho: partículas de sílica amino-funcionalizadas contendo complexo de TR: método Stöber

A Tabela 4.2 apresenta as freqüências das principais atribuições dos modos vibracionais presentes na partícula de sílica (Si-Stm), nos complexos Eu-ACAC e Eu-TTA, na partícula de sílica que incorpora o complexo Eu-ACAC (Eu-ACAC-Stm) e na partícula de sílica amino-funcionalizada incorporada com o complexo Eu-ACAC (Eu-ACAC-Si) e Eu-

TTA (Eu-TTA-Si). Nesta parte, todas as amostras foram preparadas pelo método Stöber modificado.

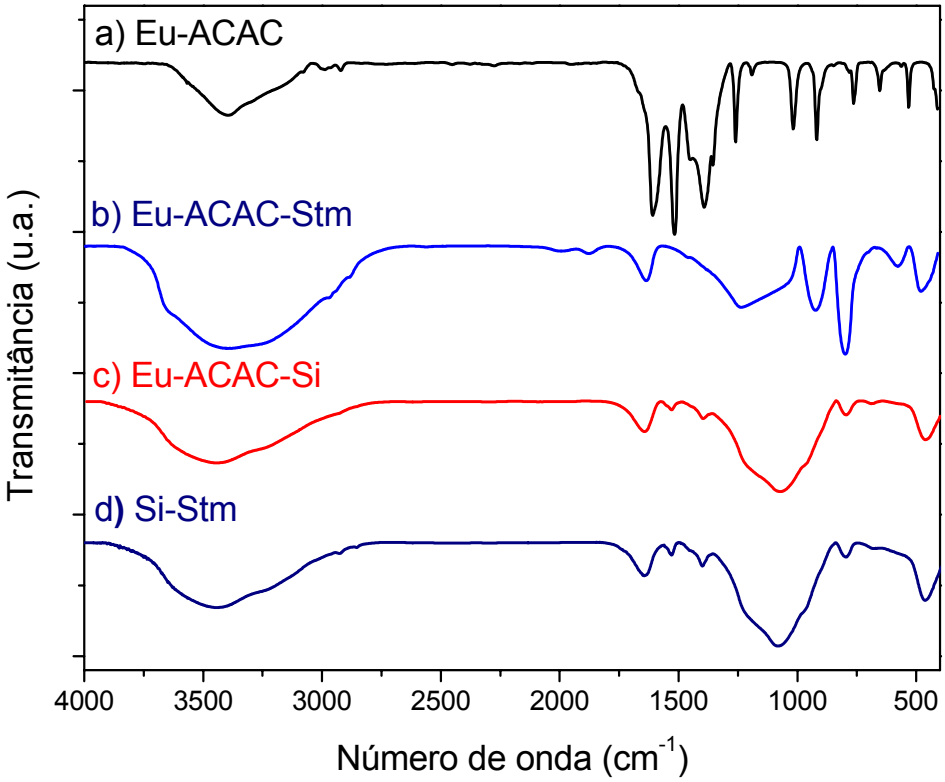


Figura 4.4. Espectros de absorção na região do infravermelho do a) complexo Eu-ACAC, b) da partícula de sílica incorporando o complexo Eu-ACAC, c) da partícula de sílica amino-funcionalizada incorporando o complexo Eu-ACAC e d) da partícula de sílica, obtidos em pastilha de KBr e à temperatura ambiente.

Os espectros de absorção dos complexos Eu-ACAC (Figura 4.4a) e Eu-TTA (Figura 4.5a) apresentam a banda de absorção referente ao estiramento simétrico do grupo carbonila (ν_sC=O) da dicetona deslocada para região de menor energia quando comparada com o respectivo ligante [22]. Este comportamento vibracional indica que os ligantes atuam como quelantes, os quais se coordenam ao íon Eu^{3+} através dos átomos de oxigênio dos grupos carbonilas. Ademais, a presença de uma banda larga situada na região de 3400 cm^{-1} confirma que a água presente no complexo refere-se à água coordenada ao íon metálico central, com fórmula geral de $[Eu(ACAC)_3(H_2O)_3]$ e de $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$.

Por outro lado, os espectros de absorção no infravermelho das amostras Eu-ACAC-Si (Figura 4.4b) e Eu-TTA-Si (Figura 4.5b) apresentam picos intensos em 1072 e 1080 cm^{-1}, respectivamente, atribuídos ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si. Também são observados picos em torno de 795 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico e outro em 461 cm^{-1} atribuído à deformação angular da ligação Si-O-Si da sílica funcionalizada. Estes modos vibracionais indicam que a rede de sílica foi incorporada ao complexo.

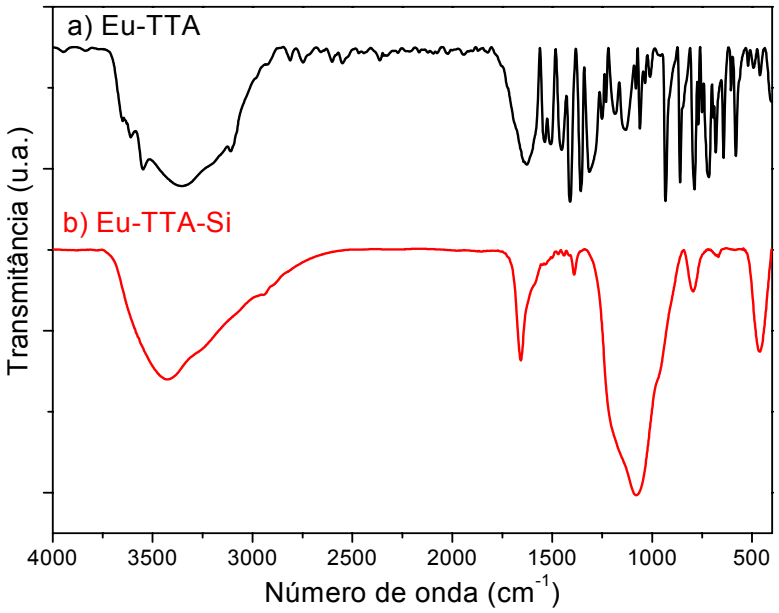


Figura 4.5. Espectros de absorção na região do infravermelho do a) complexo Eu-TTA e da b) partícula de sílica amino-funcionalizada incorporando o complexo Eu-TTA, obtidos em pastilha de KBr e à temperatura ambiente.

Já a presença da banda de absorção em 1650 cm^{-1} deve-se a deformação angular OH das moléculas de água fisiosorvidas. Também são observadas bandas largas referentes ao estiramento OH do silanol e da água adsorvida, centradas em 3442 cm^{-1} para o Eu-ACAC-Si e 3425 cm^{-1} para o Eu-TTA-Si. No entanto, o modo vibracional da ligação NH não pode ser observado, pois sobrepõe com modos vibracionais do OH. Portanto, os principais modos vibracionais da rede de sílica são observados na partícula Si-Stm (Figura 4.4d) e na partícula Eu-ACAC-Stm (Fig. 4.4c). No material Eu-ACAC-Stm, a deformação axial assimétrica da ligação Si–O–Si aparece como uma banda larga entre 1500-1000 cm^{-1}.

A ausência das bandas de absorção no IV relativos aos modos vibracionais dos complexos de terras raras nos materiais amino-funcionalizados, na região entre 1770-400 cm^{-1}, é provavelmente devido ao fato da baixa concentração de complexo em relação à sílica [23-26].

Tabela 4.2. Atribuição das freqüências (cm^{-1}) dos principais modos vibracionais das ligações presentes nos materiais Eu-ACAC, Eu-TTA, Eu-ACAC-Si, Eu-TTA-Si, Eu-ACAC-Stm e Si-Stm.

Material	Atribuição dos modos vibracionais						
	ν (O–H)	δ (O–H)	ν_s (C⋯O)	ν_{as} (C⋯C)	δ_{as} (CH_3)	ν_{as} (Si–O–Si)	ν_s (Si–O–Si)
Eu-ACAC	3406	–	1610	1518	1450	–	–
Eu-TTA	3355	*	1627	1539	–	–	–
Eu-ACAC-Si	3442	1644	–	–	–	1072	795
Eu-TTA-Si	3425	1656	–	–	–	1080	796
Eu-ACAC-Stm	3404	1637	–	–	–	1050	800
Si-Stm	3448	1643	–	–	–	1082	798

*Região no espectro com banda larga

4.3.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho: partículas de sílica amino-funcionalizadas contendo complexo de TR: método micro-ondas

As partículas funcionalizadas contendo os complexos benzenotricarboxilatos de terras raras (TR-BTC-Si) preparadas por meio da reação por micro-ondas exibem também as bandas de absorção na região do infravermelho referentes aos complexos precursores (Figuras 4.6 a 4.11).

Os complexos TR-BTC apresentam bandas de estiramento simétrico e assimétrico, referentes ao grupamento COO^- (carboxilato), situados entre a faixa espectral de 1363 a 1414 cm^{-1} e 1491 a 1583 cm^{-1}, respectivamente. Os estiramentos simétrico (~2675 cm^{-1}) e assimétrico (~2535 cm^{-1}) da ligação OH do dímero ácido não são observados, que sugere a complexação dos ligantes por meio dos átomos de oxigênio do grupo carboxilato. Todos os complexos TR-BTC apresentam uma banda larga na região de 3500 cm^{-1}, atribuída ao estiramento OH da molécula de água coordenada ao íon central, exceto para os complexos TR-TMA anidros (TR^{3+}= Tb a Lu), como citado na literatura [7].

Os espectros de absorção no IV do sistema TR-BTC-Si mostram uma banda larga no intervalo espectral de 1100-1000 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, indicativo da formação da rede de sílica. O perfil espectral da banda alargada na região de 3500-3000 cm^{-1} é atribuído ao modo de vibração Si-OH, presente na superfície do material. O modo vibracional da ligação NH é localizado nesta mesma região. Enquanto que, a banda estreita localizada em torno de 3750 cm^{-1} é atribuída à molécula de H_2O livre [23-26].

Com base nos dados espectrais na região do infravermelho nota-se a preservação das principais características vibracionais dos complexos TR-BTC após a amino-funcionalização, por meio da reação utilizando micro-ondas [27,28]. Este resultado indica que o material TR-BTC-Si apresenta as características da rede de sílica bem como do complexo luminescente TR-BTC. Ao contrário, o material Tb-TMA-Si não apresentou estas características vibracionais, provavelmente seja devido ao complexo precursor Tb-TMA ser anidro (Tabela 4.3).

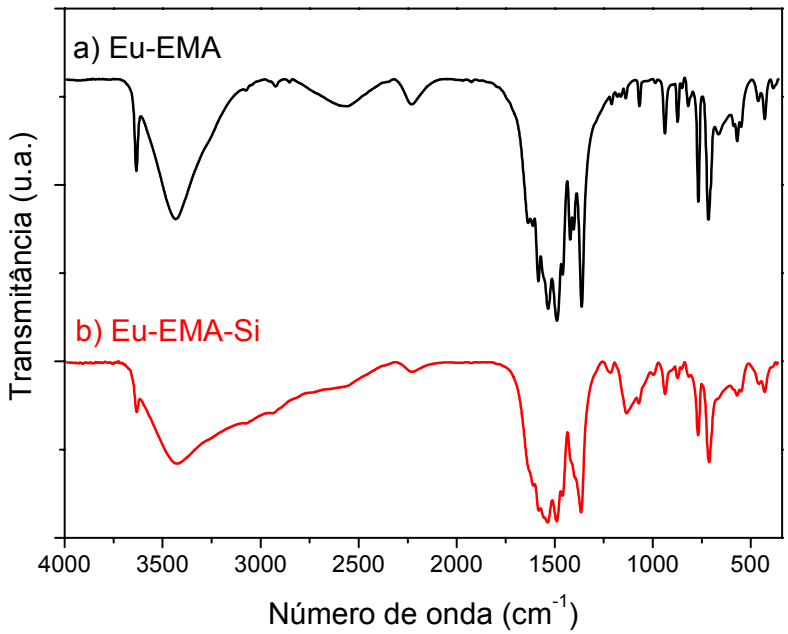


Figura 4.6. Espectros de absorção na região do infravermelho: a) do complexo Eu-EMA e b) da partícula Eu-EMA-Si, obtidos em pastilha de KBr e à temperatura ambiente.

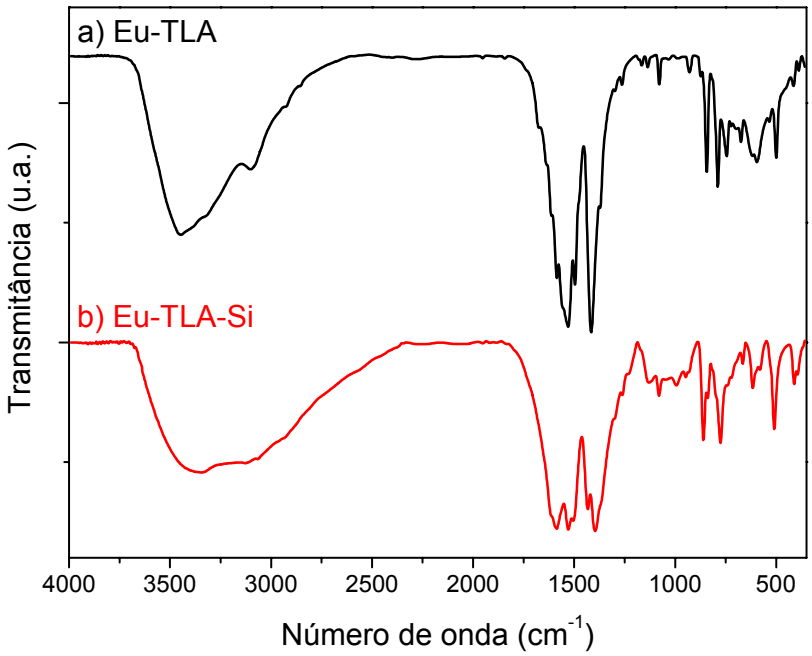


Figura 4.7. Espectros de absorção na região do infravermelho: a) do complexo Eu-TLA e b) da partícula Eu-TLA-Si, obtidos em pastilha de KBr e à temperatura ambiente.

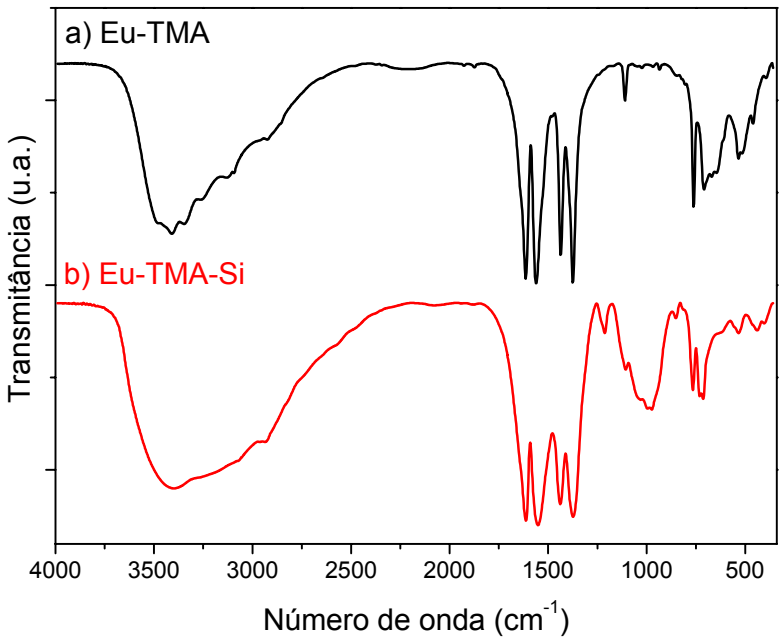


Figura 4.8. Espectros de absorção na região do infravermelho: a) do complexo Eu-TMA e b) da partícula Eu-TMA-Si, obtidos em pastilha de KBr e à temperatura ambiente.

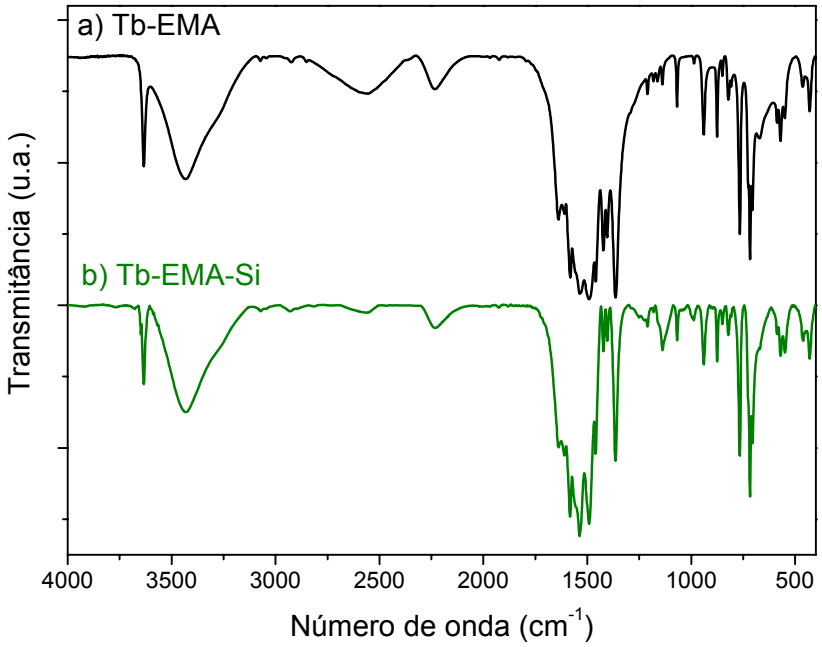


Figura 4.9. Espectros de absorção na região do infravermelho: a) do complexo Tb-EMA e b) da partícula Tb-EMA-Si (b), obtidos em pastilha de KBr e à temperatura ambiente.

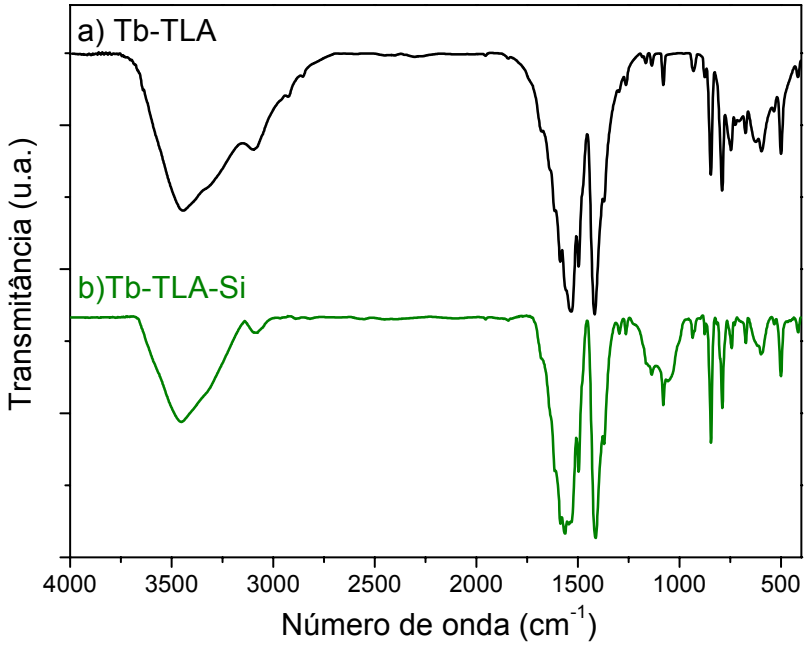


Figura 4.10. Espectros de absorção na região do infravermelho: a) do complexo Tb-TLA e b) da partícula Tb-TLA-Si, obtidos em pastilha de KBr e à temperatura ambiente.

A Figura 4.11 apresenta ao espectro de absorção do complexo Tb-TMA anidro, porém é observada uma banda de em torno de 3400 cm^{-1} referente ao modo vibracional OH oriunda da água absorvida pela pastilha de KBr (Figura 4.11).

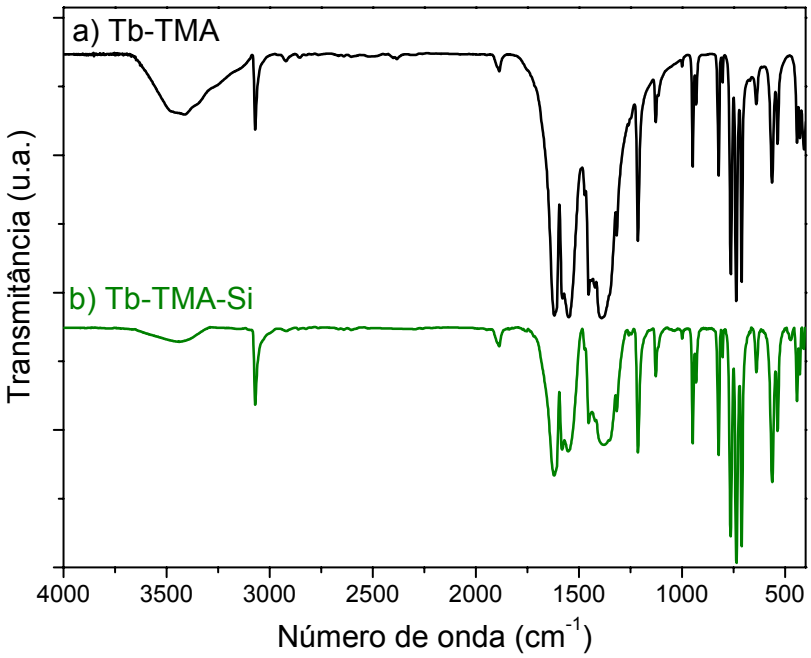


Figura 4.11. Espectros de absorção na região do infravermelho a) do complexo Tb-TMA e b) da partícula Tb-TMA-Si, obtidos em pastilha de KBr e à temperatura ambiente.

Tabela 4.3. Atribuição das freqüências (cm^{-1}) dos principais modos vibracionais dos complexos TR-BTC e dos materiais TR-BTC-Si.

Material	Atribuição dos modos vibracionais					
	O–H (livre)	ν (O–H)	ν_s (COO^-)	ν_{as} (COO^-)	ν_{as} (Si–O–Si)	ν_s (Si–O–Si)
Eu-EMA	3633	3435	1363	1489	–	–
Eu-EMA-Si	3631	3427	1365	1489	1134	–
Eu-TLA	–	3412	1373	1562	–	–
Eu-TLA-Si	–	3408	1373	1552	–	973
Eu-TMA	–	3450	1415	1531	–	–
Eu-TMA-Si	–	3344	1398	1529	–	991
Tb-EMA	3633	3433	1363	1490	–	–
Tb-EMA-Si	3633	3435	1365	1492	1137	–
Tb-TLA	–	3442	1417	1535	–	–
Tb-TLA-Si	–	3448	1413	1564	*	–
Tb-TMA	–	3420	1386	1550	–	–
Tb-TMA-Si	–	3439	1375	1548	**	**

* Apresenta uma banda larga na região 1200-1000 cm^{-1}, devido aos modos vibracionais da rede de sílica.
** Ausência dos modos vibracionais da rede de sílica.

4.4. Difratometria de raios X

4.4.1. Difratometria de raios X dos complexos Eu-(β-dicetonato) e das partículas Eu-(β-dicetonato)-Si: método Stöber

A Figura 4.12 apresenta os difratogramas de raios X do complexo Eu-ACAC e da partícula de sílica amino-funcionalizada Eu-ACAC-Si preparada pelo método Stöber, no intervalo de 3 a 70°. Observa-se que o complexo Eu-ACAC (Figura 4.12a) apresenta vários picos de difração, indicando alta cristalinidade do composto de coordenação. Por outro lado, o difratograma de raios X do sistema Eu-ACAC-Si (Figura 4.12a) exibe apenas uma banda

larga centrada em 2θ = 25°, característico de sílica amorfa corroborado com os dados da literatura [24,25,29].

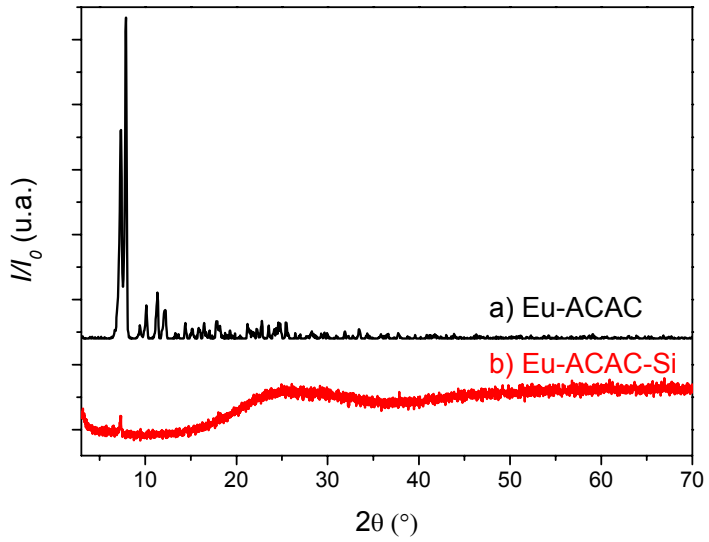


Figura 4.12. Difratogramas de raios X do a) complexo Eu-ACAC e b) material Eu-ACAC-Si.

Nota-se a partir dos difratogramas de raios X, que os sistemas Eu-(ACAC)-Si (Figura 4.12b) e Eu-TTA-Si (Figura 4.13b) apresentam perfil cristalográfico característico da sílica amorfa, com poucos picos de difração referentes aos complexos precursores Eu-ACAC (Figura 4.12a) e Eu-TTA (Figura 4.13a). Isto se deve a diferentes interações entre os complexos de terras raras e a rede sílica no processo de silanização para o sistema preparado pelo método Stöber [30-33].

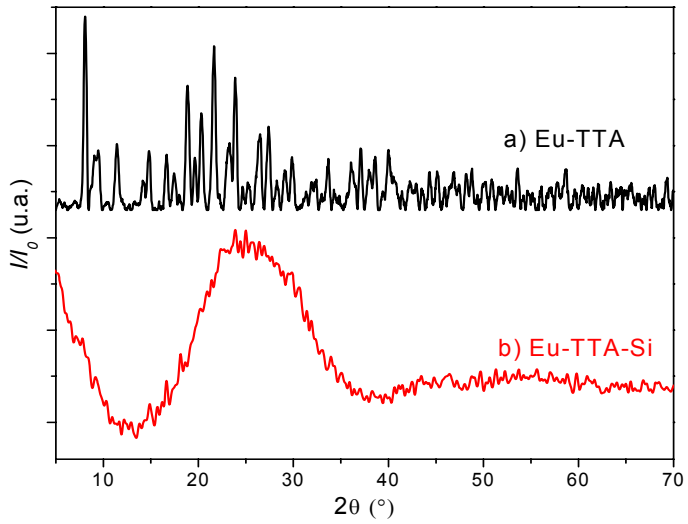


Figura 4.13. Difratogramas de raios X do a) complexo Eu-TTA e b) material Eu-TTA-Si.

4.4.2. Difratometria de raios X dos complexos TR-BTC e das partículas TR-BTC-Si: método micro-ondas

Os difratogramas de raios X dos complexos TR-BTC (BTC = EMA, TLA e TMA) e das partículas de sílica amino-funcionalizadas TR-BTC-Si preparadas pelo método utilizando micro-ondas, no intervalo de 3 a 70°, estão apresentadas nas Figuras 4.14 a 4.19. Os difratogramas dos materiais luminescentes Eu-TLA-Si (Figura 4.15b) e Eu-TMA-Si (Figura 4.16b) exibem uma banda larga centrada em 2θ = 25º atribuída a banda de difração da sílica SiO_2 evidenciando a forma amorfa [24,25,29]. Observam-se também picos de difração característicos dos respectivos complexos incorporados, mostrando que a estrutura cristalina do composto de coordenação não foi comprometida com a silanização, mantendo suas propriedades cristalinas.

O difratograma do sistema incorporado com o complexo Eu-TLA (Figura 4.15b) evidencia maior cristalinidade devido ao menor recobrimento da rede de sílica comparado com o sistema contendo o complexo Eu-TMA (Figura 4.16b). Além do mais, o difratograma de raios X do material Eu-EMA-Si (Figuras 4.14b) não apresenta a banda característica da sílica amorfa, sugerindo baixa concentração da sílica neste material.

Nesta etapa do trabalho foi observado que a preparação por micro-ondas das partículas Eu-BTC-Si, onde Eu-BTC = $[Eu(EMA)(H_2O)_2]$, $[Eu(TLA)(H_2O)_4]$ e $[Eu(TMA)(H_2O)_6]$ utilizando o APTES como fonte de sílica depende do número de água coordenada ao íon terra rara. Portanto, notou-se que com o aumento do número de água coordenada de 2, 4 e 6 aumenta também o caráter amorfo do sistema, evidenciada pelo perfil dos picos alargados dos difratogramas de raios X ilustrados nas Figuras 4.14 a 4.16. Estes dados de difração corroboram com aqueles obtidos pela técnica de espectroscopia vibracional a partir dos espectros no infravermelho, que apresentaram bandas de absorção referentes aos modos vibracionais do complexo Eu-BTC na partícula de sílica amino-funcionalizada (Tabela 4.3).

Outro ponto importante em relação ao método de preparação por micro-ondas é que o processo de hidrólise e condensação da sílica para a formação da rede revestindo o complexo envolve apenas uma fonte de sílica (APTES). Por outro lado, na preparação do material utilizando o método Stöber foram realizadas duas etapas de silanização compreendendo da hidrólise e condensação do TEOS, seguida pelo APTES. Este resultado indica que a camada de sílica é mais fina quando se utiliza o método micro-ondas.

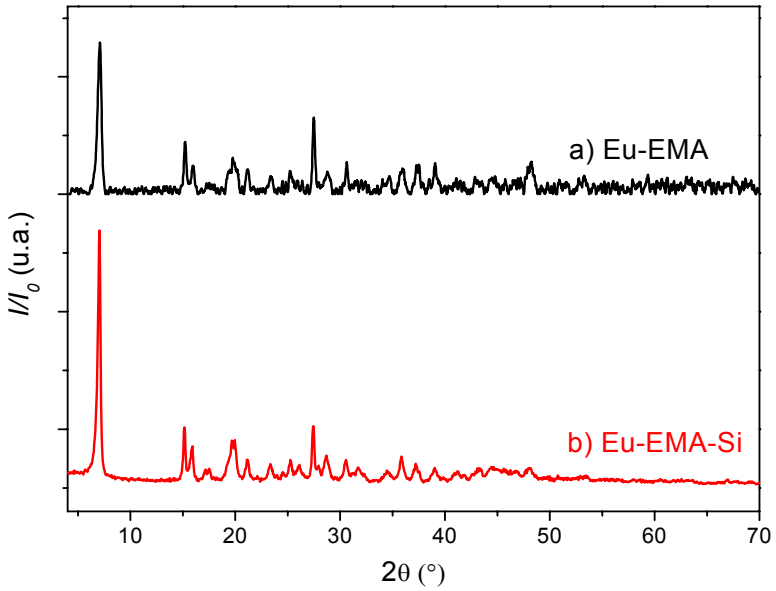


Figura 4.14. Difratogramas de raios X do a) complexo Eu-EMA e b) material Eu-EMA-Si.

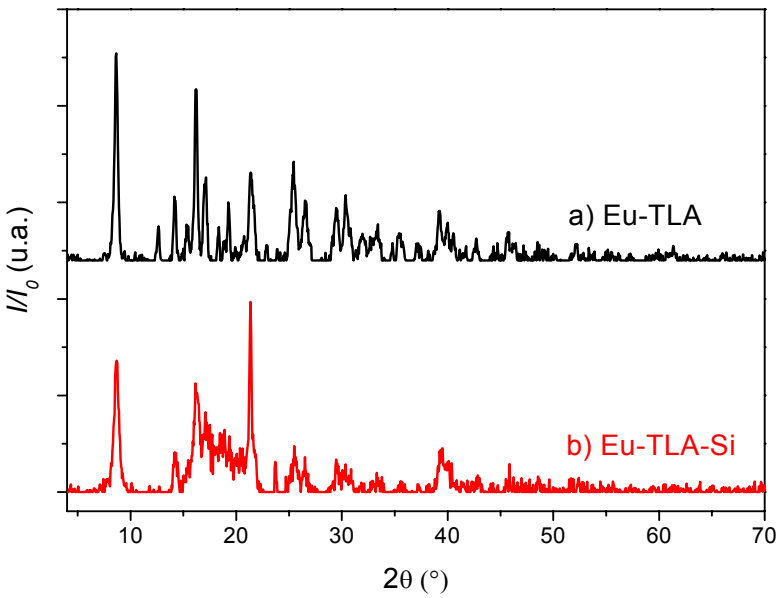


Figura 4.15. Difratogramas de raios X do a) complexo Eu-TLA e b) material Eu-TLA-Si.

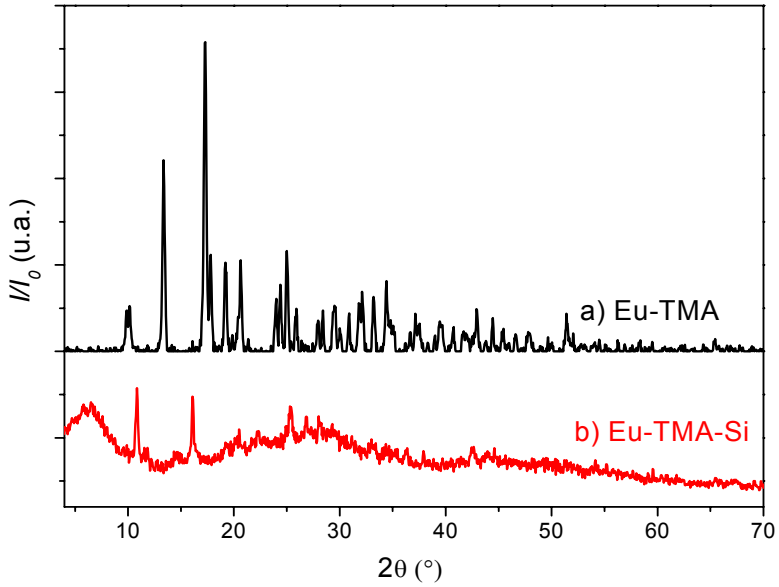


Figura 4.16. Difratogramas de raios X do a) complexo Eu-TMA e b) material Eu-TMA-Si.

As Figuras 4.17 a 4.19 mostram os difratogramas de raios X dos complexos Tb-BTC e dos materiais Tb-BTC-Si. A silanização do complexo Tb-EMA não provocou mudanças nas difrações, indicando uma pequena quantidade de rede de sílica incorporada ao complexo (Figura 4.17b). Os difratogramas nas Figuras 4.18b e 4.19b referentes aos materiais Tb-TLA-Si e Tb-TMA-Si, respectivamente, apresentam mudanças no perfil de difração. É verificado uma banda larga centrada em 2θ = 22º (Figuras 4.18b) atribuída a banda larga de difração da sílica amorfa SiO_2 e picos característicos do complexo Tb-TLA.

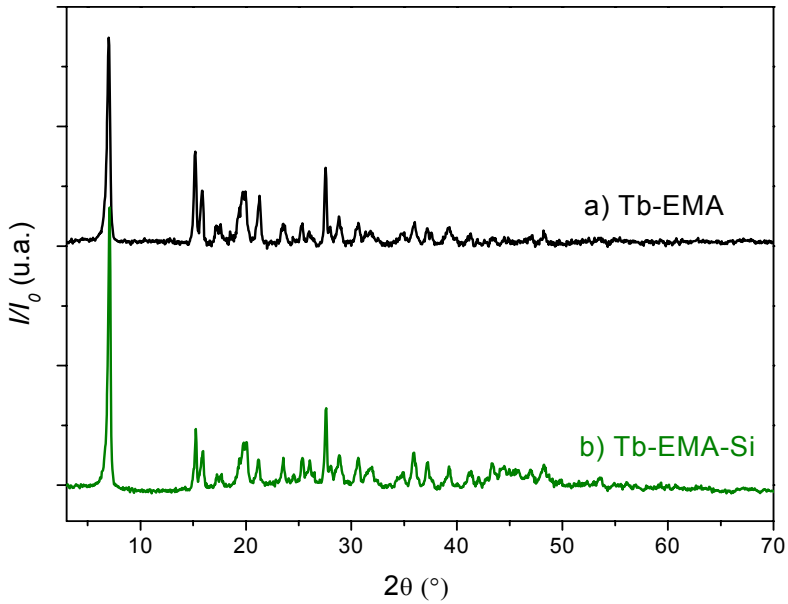


Figura 4.17. Difratogramas de raios X do a) complexo Tb-EMA e b) material Tb-EMA-Si.

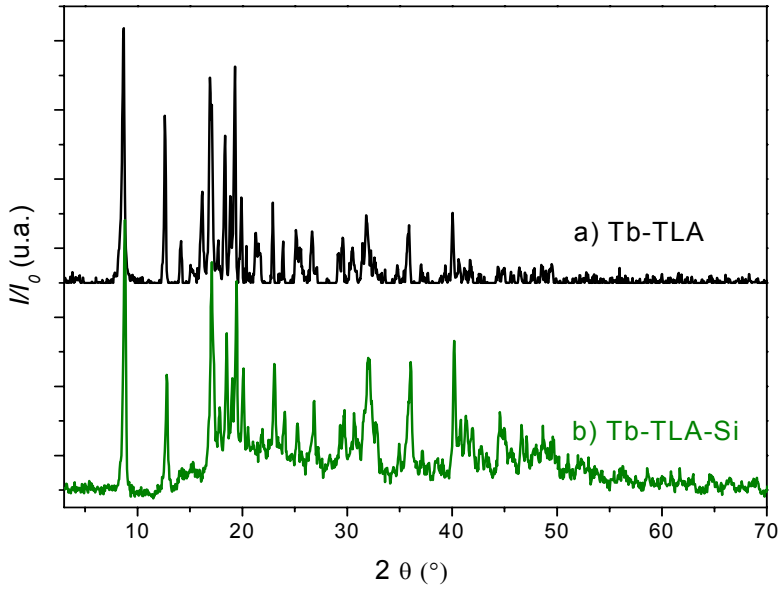


Figura 4.18. Difratogramas de raios X do a) complexo Tb-TLA e b) material Tb-TLA-Si.

No entanto, o difratograma de raios X do material Tb-TMA-Si (Figuras 4.19b) apresenta alterações nas intensidades dos picos de difração comparado com as difrações referentes ao complexo, indicando que incorporação de sílica afeta preferencialmente o plano cristalográfico com reflexão em 2θ = 25 ° do complexo Tb-TMA. Verifica-se um deslocamento das reflexões para valores maiores de 2θ com a incorporação de sílica, o que indica que o material deve apresentar menores parâmetros de célula.

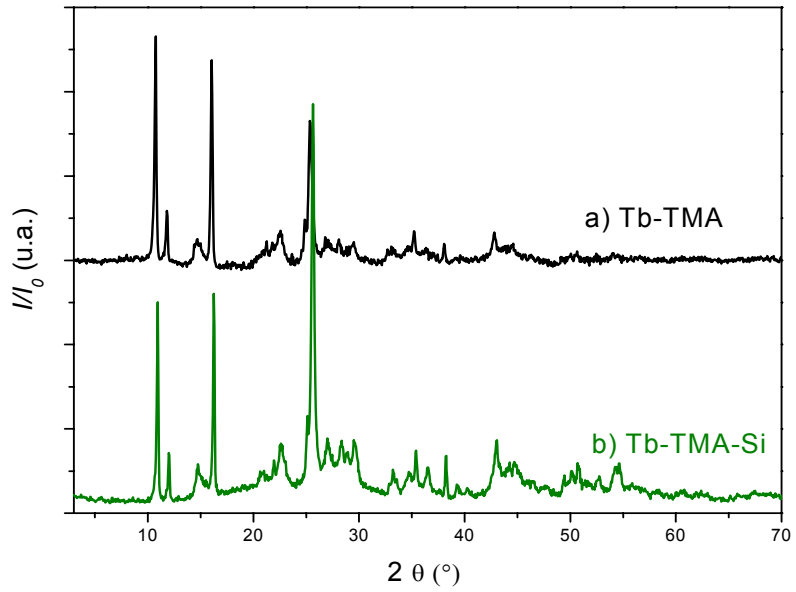


Figura 4.19. Difratogramas de raios X do a) complexo Tb-TMA e b) material Tb-TMA-Si.

4.5. Análise Térmica

Análise térmica, segundo o Comitê Internacional de Análises Térmicas (ICTA) e a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC compreende um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química da substância, ou de um de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou da temperatura. Neste caso, a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada [34,35]. A termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a massa de uma amostra é medida em função da temperatura.

4.5.1. Termogravimetria dos complexos Eu-(β-dicetonato) e das partículas Eu-(β-dicetonato)-Si: método Stöber

As Figuras 4.20 e 4.21 mostram as curvas termogravimétricas, variação da massa da amostra em função de uma rampa de aquecimento, para os complexos de Eu-(β-dicetonato), para os sistemas Eu-(β-dicetonato)-Si e para a partícula Si-Stm.

De um modo geral, as curvas TG dos complexos Eu-ACAC (Figuras 4.20a) e Eu-TTA (Figura 4.21a) apresentam-se complexas sem patamares com linhas horizontais bem definidas, o que tem dificultado uma atribuição dos processos envolvidos nas reações de termodecomposição, que acontecem de formas consecutivas. Para estes complexos, observam-se inicialmente eventos relativos ao processo de desidratação e perda das águas coordenadas ao íon terra rara, no intervalo de 50 a 116 ˚C. Após estes eventos, as perdas de massa correspondem à decomposição térmica dos ligantes, apresentando uma perda de massa significativa (Tabela 4.4). O resíduo final do complexo Eu-ACAC está associado à formação do óxido de terra rara de fórmula TR_2O_3, enquanto que o resíduo final dos complexos de TTA está associado à formação dos oxifluoretos, TROF.

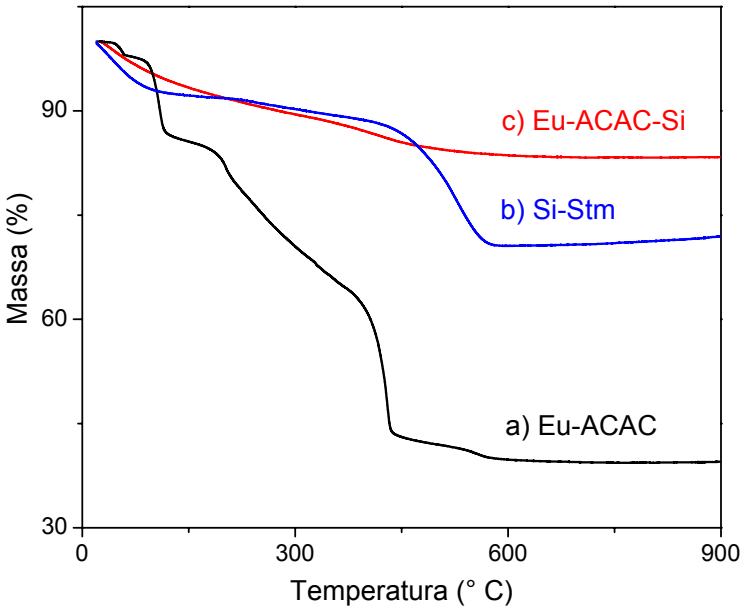


Figura 4.20. Curvas termogravimétricas do a) complexo Eu-ACAC, b) partícula Si-Stm e do c) material Eu-ACAC-Si.

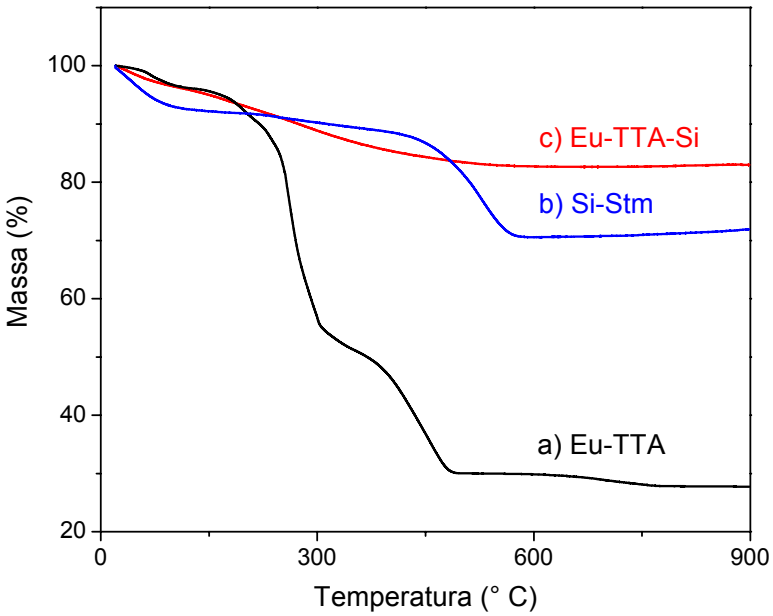


Figura 4.21. Curva termogravimétrica do a) complexo Eu-TTA, b) partícula Si-Stm e c) do material Eu-TTA-Si.

O perfil das curvas TG para os materiais Eu-(β-dicetonato)-Si são similares (Figuras 4.20c e 4.21c). A perda de massa até 200 ˚C está associada a perda de água e da dehidroxilação. Nota-se no intervalo de temperatura entre 200 e 700 ˚C a decomposição

térmica do APTES e do respectivo complexo de terra rara [36,37]. Já a curva TG da partícula Si-Stm (Figuras 4.20b) evidenciou, entre 25 e 100 ˚C, perda de massa correspondente à eliminação de água e álcool fracamente ligadas a superfície do material. Além do mais, a perda de massa entre 100 e 600 ºC corresponde as moléculas de água e álcool presentes no interior da estrutura da partícula, assim como a pirólise dos grupos etóxi ($-OC_2H_5$) residuais. Neste intervalo ocorre também a reação de condensação e colapso da estrutura inorgânica, resultando em SiO_2 [38].

Com base nas curvas termogravimétricas ilustradas nas Figuras 4.20 e 4.21, observa-se que o resíduo final dos materiais Eu-(β-dicetonato)-Si é maior do que no sistema Si-Stm, indicando a interação do complexo no processo de incorporação na rede de sílica.

Tabela 4.4. Perda de massa dos complexos Eu-ACAC e Eu-TTA e dos materiais Eu-ACAC-Si e Eu-TTA-Si.

Composto	Intervalo de temperatura (˚C)	Δm (%)
Eu-ACAC	50 – 70	4,5
	70-120	11,1
	120-730	47,3
Eu-ACAC-Si	25-730	16,7
Eu-TTA	25-110	3,6
	110-210	5,3
	210-750	63,0
Eu-TTA-Si	25-700	17,4
Si-Stm	25-100	7,0
	100-600	22,4

4.5.2. Termogravimetria dos complexos TR-BTC e das partículas TR-BTC-Si: método micro-ondas

As curvas termogravimétricas dos complexos TR-BTC (BTC = EMA, TLA e TMA) e das partículas de sílica amino-funcionalizadas TR-BTC-Si são mostradas nas Figuras 4.22 a 4.27. Perdas de massa abaixo de 50 °C são atribuídas a evaporação de água fisiosorvida. Os eventos de desidratação dos complexos TR-BTC confirmam o número de moléculas água coordenada ao íon terra rara [14]. Os valores percentuais de perdas de massa dos compostos estão discriminados nas Tabelas 4.5 e 4.6.

O perfil da curva termogravimétrica dos complexos precursores TR-BTC utilizados na reação de silanização difere do material amino-funcionalizado TR-BTC-Si em todos os casos, exceto para o Tb-TMA-Si (Figura 4.27b). Esta observação confirma a presença da rede de sílica amino-funcionalizada nos materiais TR-BTC-Si. A decomposição da matéria orgânica nos sólidos amino-funcionalizados foi em menor percentagem que o observado nos complexos, devido a presença de óxido de silício no resíduo, indicando interação do complexo luminescente no material TR-BTC-Si.

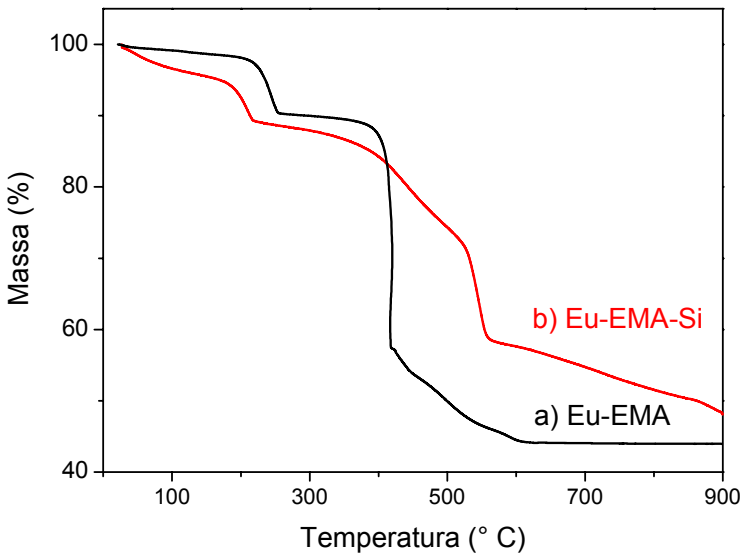


Figura 4.22. Curvas termogravimétricas do a) complexo Eu-EMA e b) material Eu-EMA-Si.

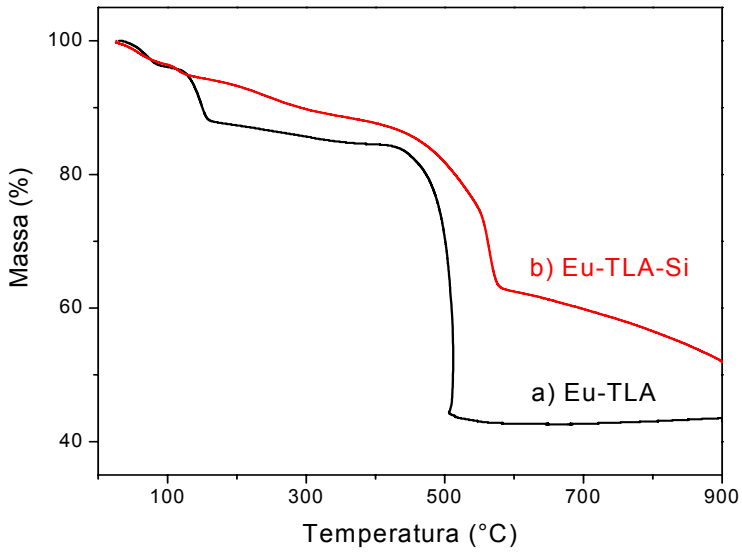


Figura 4.23. Curvas termogravimétricas do a) complexo Eu-TLA e b) material Eu-TLA-Si.

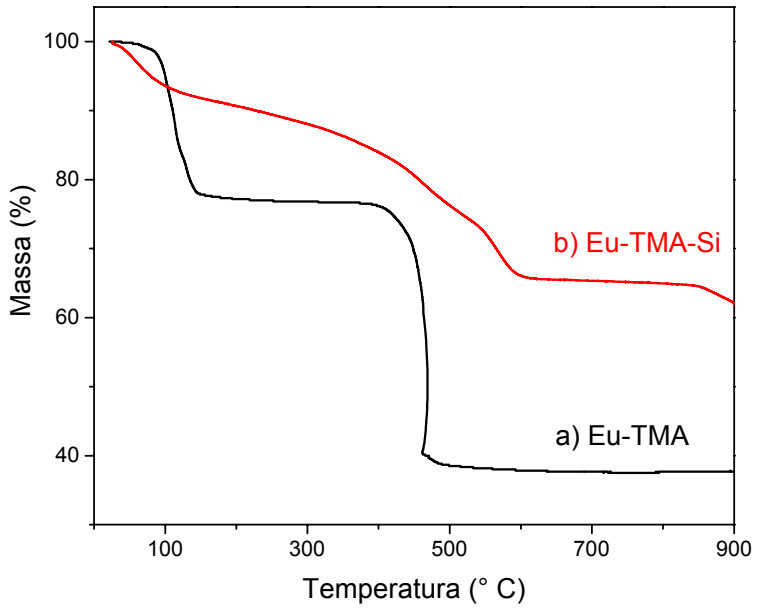


Figura 4.24. Curvas termogravimétricas do a) complexo Eu-TMA e b) material Eu-TMA-Si.

Tabela 4.5. Perda de massa dos complexos Eu-BTC e dos materiais Eu-BTC-Si.

Composto	Intervalo de temperatura (° C)	Δm (%)
Eu-EMA	50-260	9,2
	350-700	45,5
Eu-EMA-Si	25-220	10,7
	219-900	41,2
Eu-TLA	50-170	12,0
	350-600	42,1
Eu-TLA-Si	25-300	10,3
	300-900	37,9
Eu-TMA	50-150	22,0
	300-600	38,8
Eu-TMA-Si	25-150	8,2
	150-900	29,8

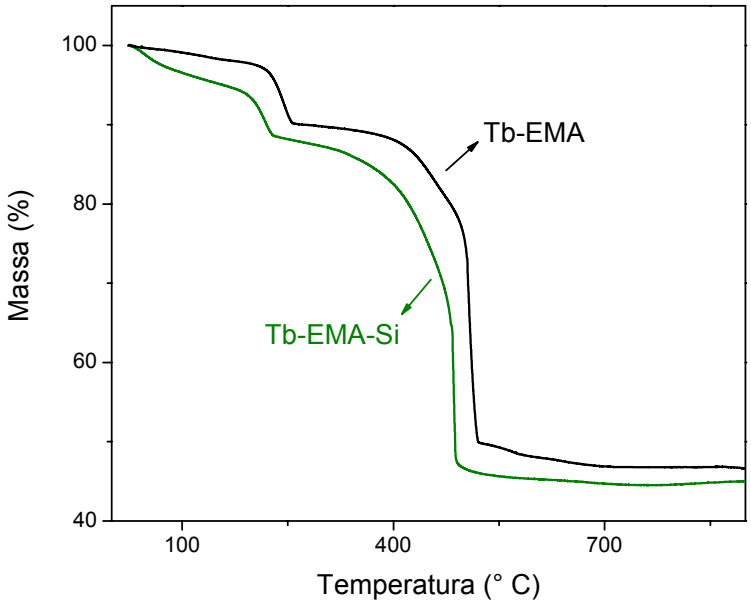


Figura 4.25. Curvas termogravimétricas do a) complexo Tb-EMA e b) material Tb-EMA-Si.

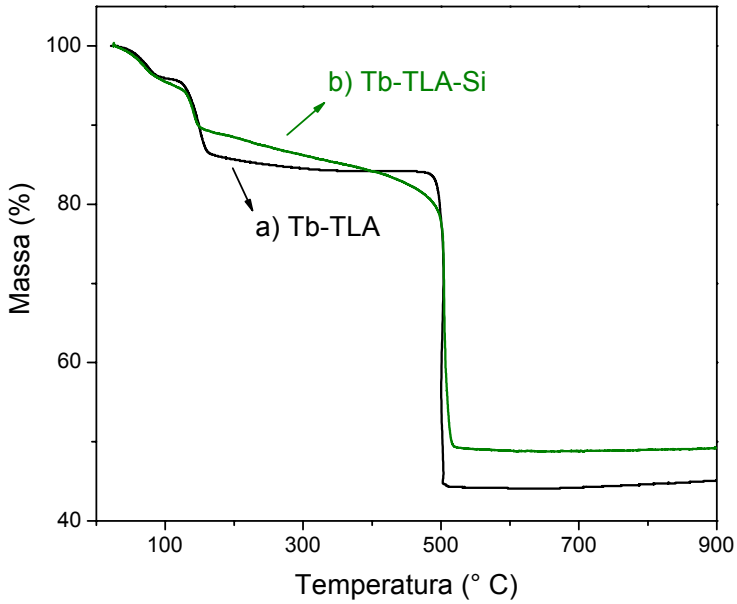


Figura 4.26. Curvas termogravimétricas do a) complexo Tb-TLA e b) material Tb-TLA-Si.

Também foi observado que o complexo Tb-TMA (Figura 4.27a) não apresenta perda de massa referente a eventos de desidratação, corroborando com os dados de análise elementar. O comportamento análogo foi observado no material Tb-TMA-Si (Figura 4.27b).

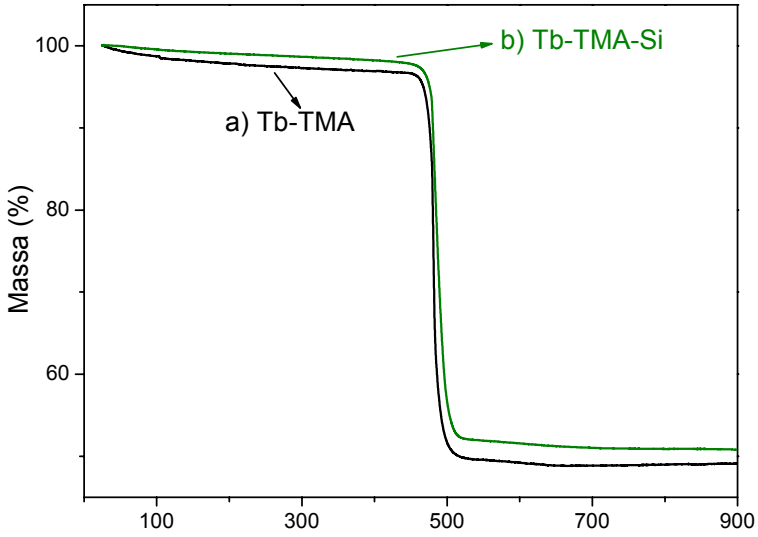


Figura 4.27. Curvas termogravimétricas do a) complexo Tb-TMA e b) material Tb-TMA-Si.

Tabela 4.6. Perda de massa dos complexos Tb-BTC e dos materiais Tb-BTC-Si.

Composto	Intervalo de temperatura (˚ C)	Δm (%)
Tb-EMA	50-260	9,5
	330-700	42,6
Tb-EMA-Si	25-230	11,4
	330-700	41,7
Tb-TLA	50-200	13,6
	450-600	40,2
Tb-TLA-Si	25-200	11,5
	200-600	39,6
Tb-TMA	400-650	48,1
Tb-TMA-Si	400-650	47,0

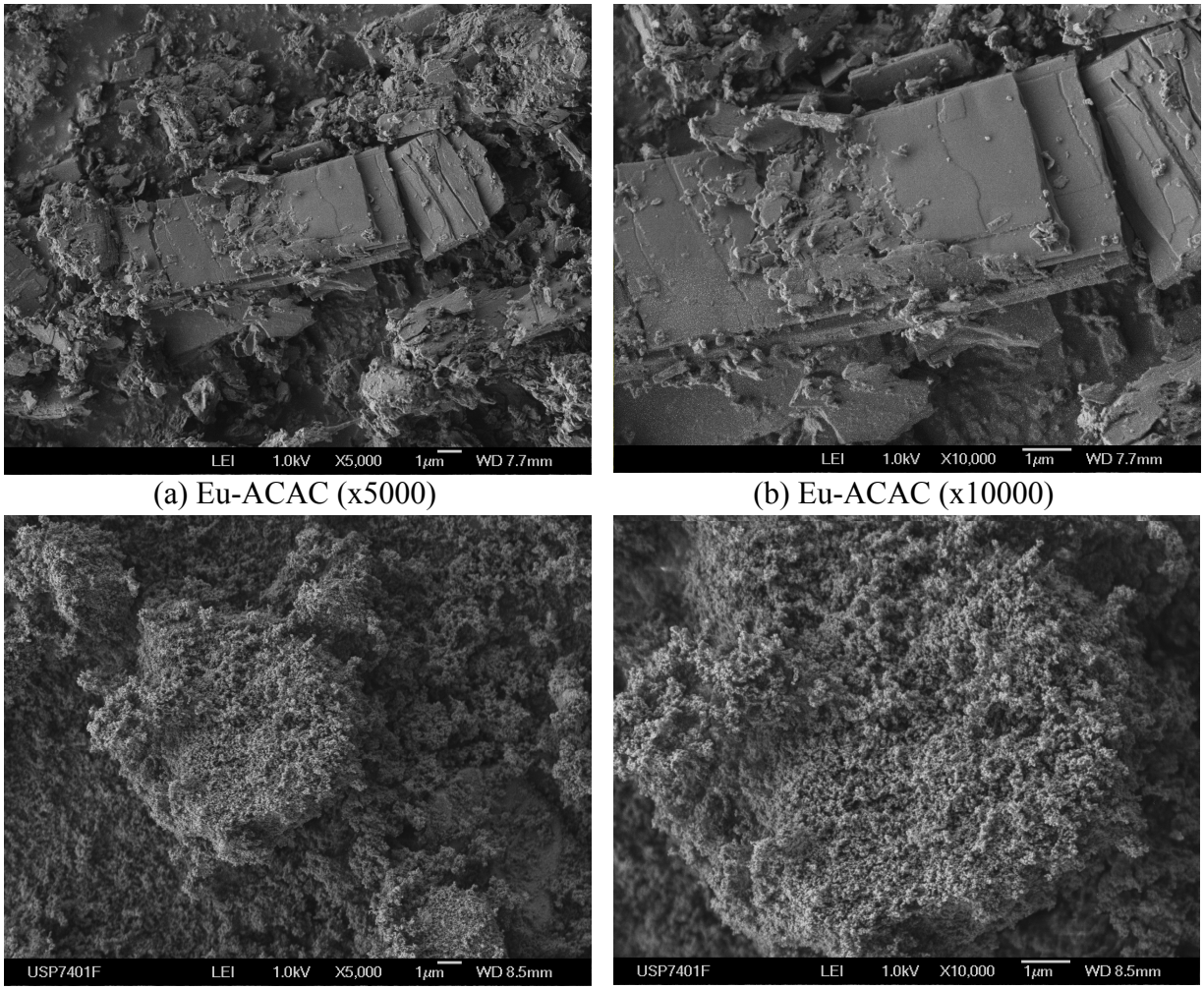
As curvas termogravimétricas dos materiais de sílica amino-funcionalizadas indicaram a interação dos complexos precursores com a rede de sílica, levando a formação de resíduo constituído por óxidos de európio e sílica. Ademais, a preparação do material luminescente amino-funcionalizado pelo método Stöber apresenta uma maior quantidade de sílica, dado a utilização de duas etapas de silanização da fonte de sílica.

4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 4.28 a 4.35 apresentam as micrografias dos complexos e das partículas de sílica amino-funcionalizadas incorporando o complexo, em duas escalas diferentes (5000 e 10.000 vezes), obtidas com as amostras depositadas sobre uma fita de cobre dupla face, aderida ao porta-amostra de cobre. Comparando as imagens dos compostos antes e após a

funcionalização, verificam-se diferenças na morfologia das amostras, especificamente na superfície. Esta alteração é atribuida à presença da rede de sílica na superfície do complexo precursor.

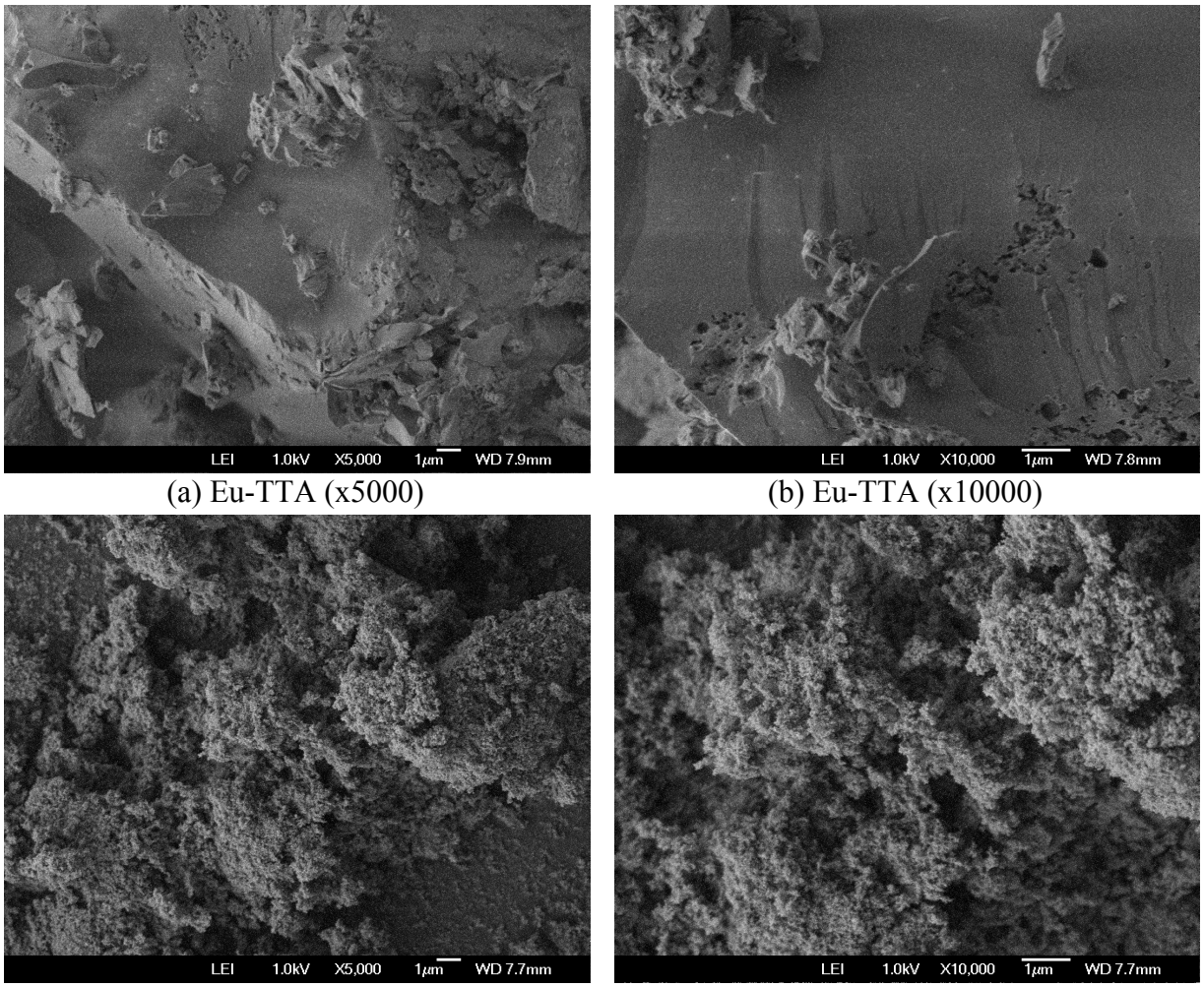
A micrografia do complexo $[Eu(ACAC)_3(H_2O)_3]$, Figura 4.28a,b, mostra forma de placas e de pequenos grãos e uma superfície lisa. Após a funcionalização com a rede de sílica, Figura 4.28c,d, a micrografia revela um material com revestimento homogêneo e com uma superfície rugosa. O mesmo comportamento foi também verificado quando se analisa as micrografias do complexo Eu-TTA e do material Eu-TTA-Si, Figura 4.29.



(a) Eu-ACAC (x5000) (b) Eu-ACAC (x10000)

(c) Eu-ACAC-Si (x5000) (d) Eu-ACAC-Si (x10000)

Figura 4.28. Micrografias eletrônica de varredura do a) e b) complexo Eu-ACAC e do c) e d) partícula Eu-ACAC-Si.



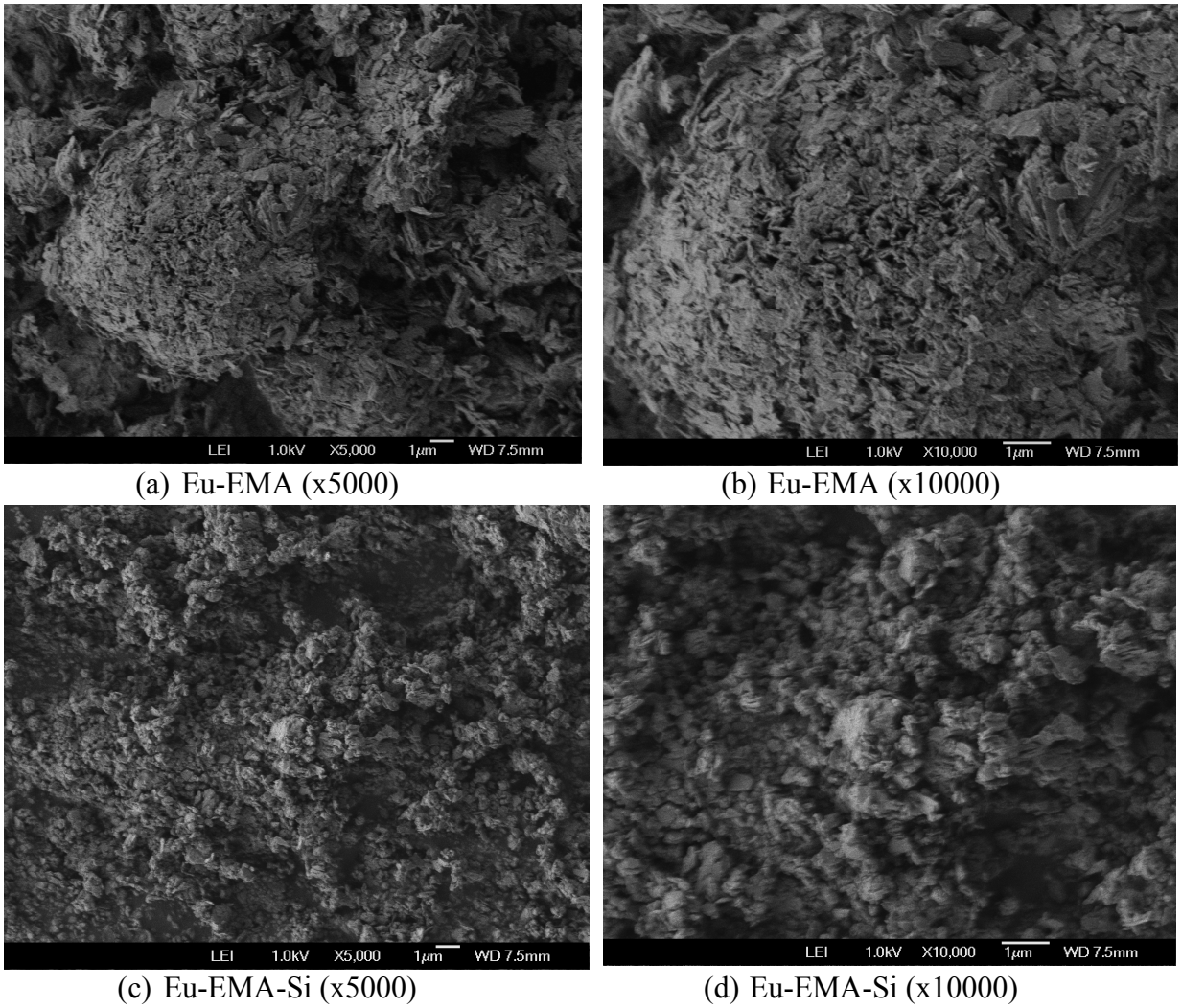
(a) Eu-TTA (x5000) (b) Eu-TTA (x10000)

(c) Eu-TTA-Si (d) Eu-TTA-Si (x10000)

Figura 4.29. Micrografias eletrônica de varredura do a) e b) complexo Eu-TTA e do c) e d) partícula Eu-TTA-Si.

As imagens do material Eu-EMA-Si (Figura 4.30c,d) apresentam as placas do complexo aglomeradas devido a rede de sílica aderida na superfície do complexo (Figura 4.30a,b). Nas micrografias do complexo Eu-TLA (Figura 4.31a,b), observa-se grãos com superfície rugosa devido à presença de partículas menores. O revestimento da sílica (Figura 4.31c,d) no complexo leva a tamanhos de grãos menores. Além do mais, observa-se partículas de sílica pequenas, com forma diferente das partículas do complexo, aderidas a

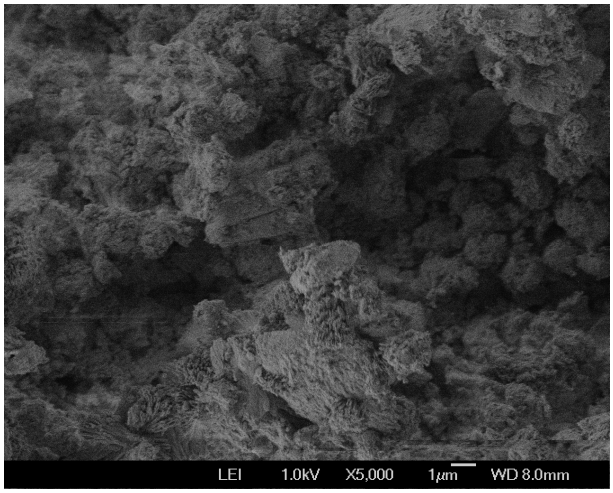
superfície. Por outro lado, as imagens registradas para o complexo Eu-TMA (Figura 4.32a,b) mostram bastões uniformes, porém quando este complexo é funcionalizado com APTES, altera da forma de bastões para grãos rugosos, indicando que a rede de sílica atua na mudança da morfologia do material Eu-TMA-Si (Figura 4.32c,d).



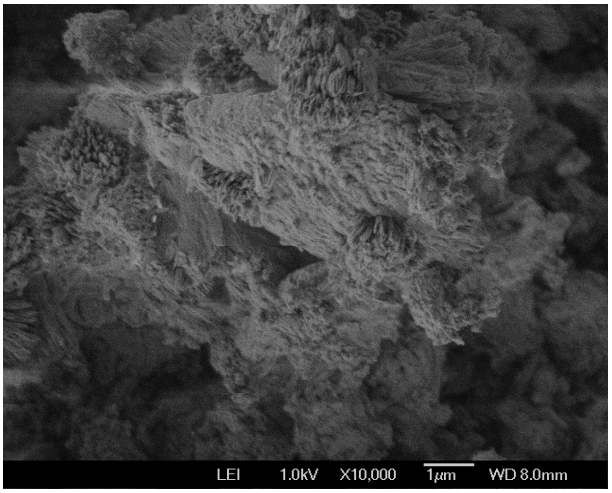
(a) Eu-EMA (x5000) (b) Eu-EMA (x10000)

(c) Eu-EMA-Si (x5000) (d) Eu-EMA-Si (x10000)

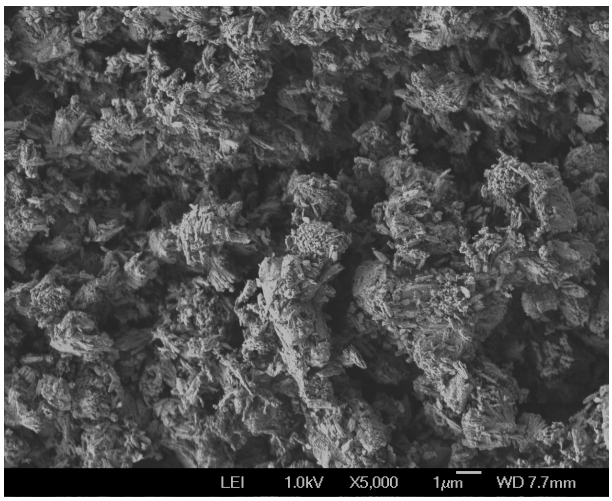
Figura 4.30. Micrografias eletrônica de varredura do a) e b) complexo Eu-EMA e do c) e d) partícula Eu-EMA-Si.



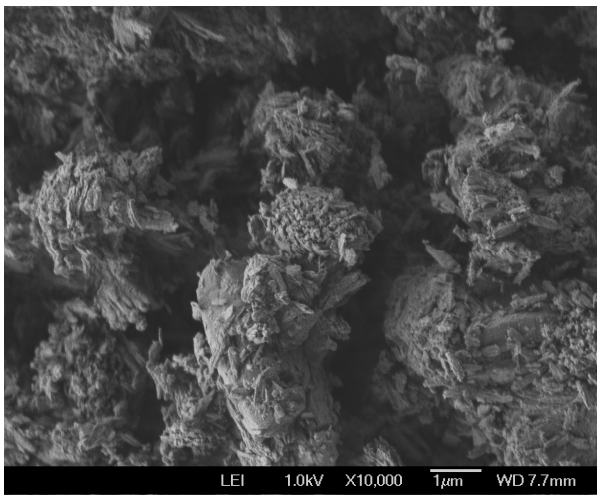
(a) Eu-TLA (x5000)



(b) Eu-TLA (x10000)

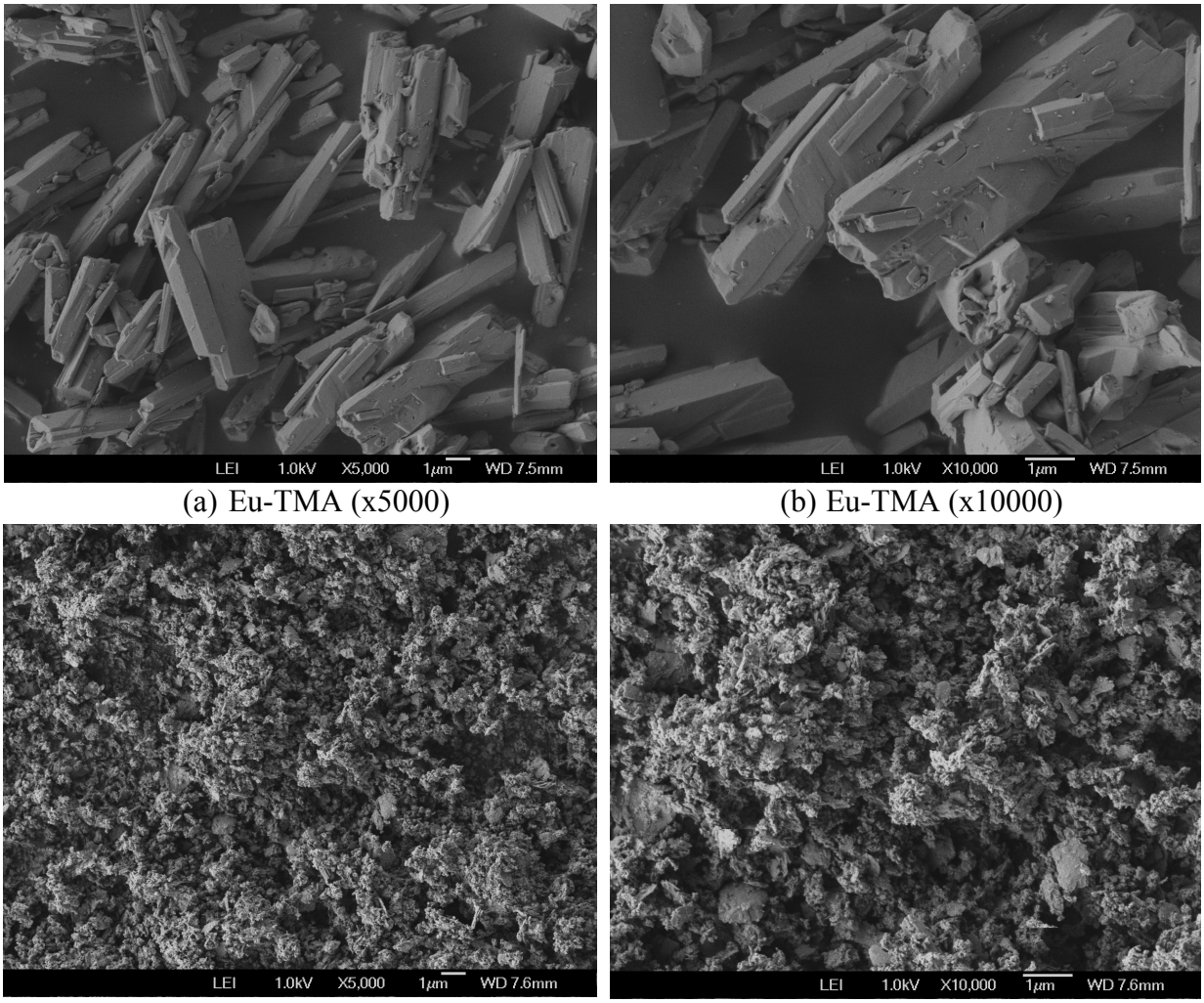


(c) Eu-TLA-Si (x5000)



(d) Eu-TLA-Si (x10000)

Figura 4.31. Micrografias eletrônica de varredura do a) e b) complexo Eu-TLA e do c) e d) partícula Eu-TLA-Si.



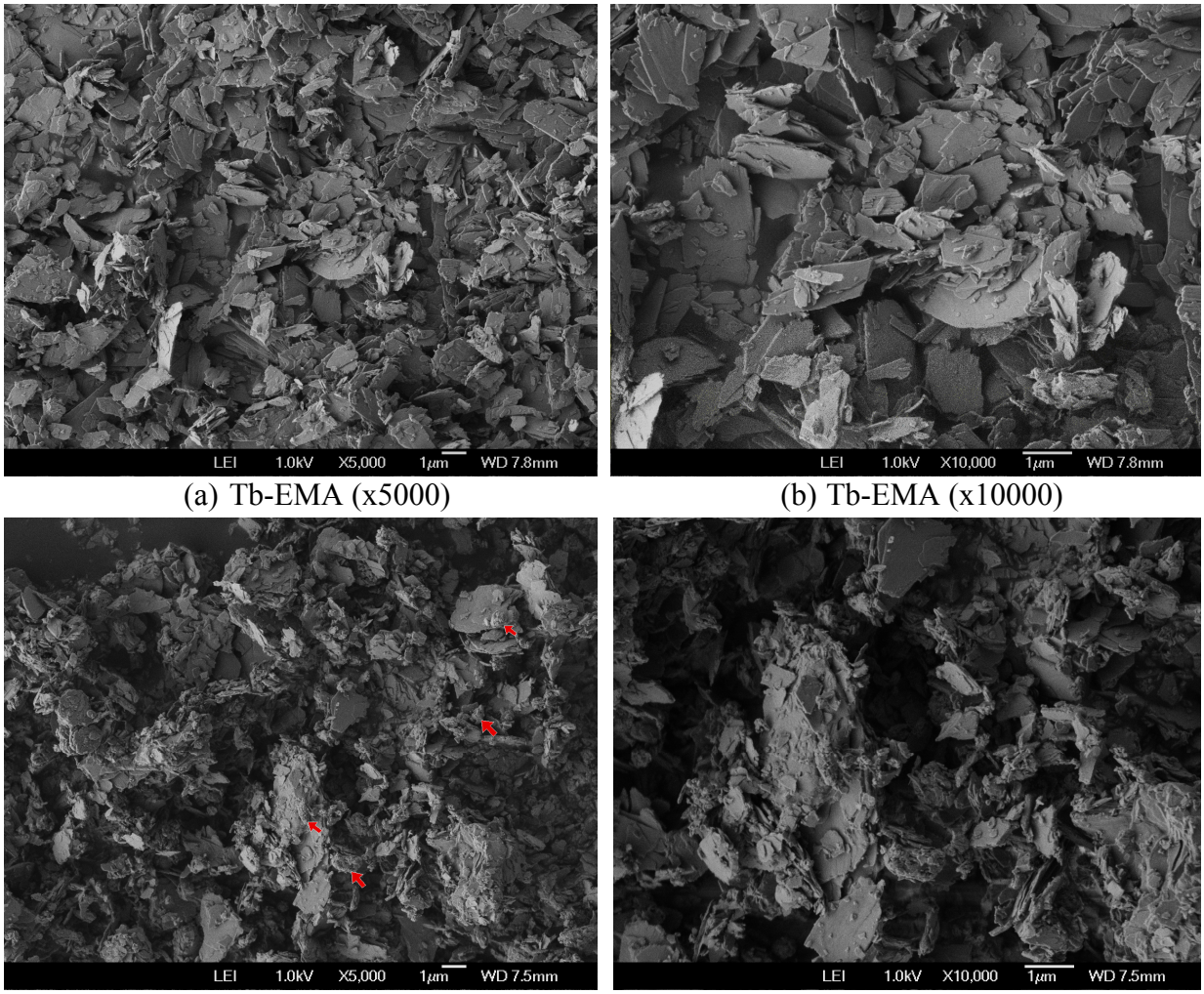
(a) Eu-TMA (x5000) (b) Eu-TMA (x10000)

(c) Eu-TMA-Si (x5000) (d) Eu-TMA-Si (x10000)

Figura 4.32. Micrografias eletrônica de varredura do a) e b) complexo Eu-TMA e do c) e d) partícula Eu-TMA-Si.

Também foram obtidas as micrografias eletrônicas de varredura do complexo Tb-EMA (Figura 4.33a,b), que apresentaram placas aglomeradas com diferentes tamanhos. A Figura 4.33c mostra a imagem deste complexo após a silanização, onde as regiões indicadas apresentam diferenças nas superfícies quando comparadas com o complexo Tb-EMA, devido à presença de sílica. A presença de uma menor quantidade de sílica observada nas micrografias (Figura 4.33c,d) deste material silanizado corrobora com os dados de espectroscopia no infravermelho e de difração de raios X.

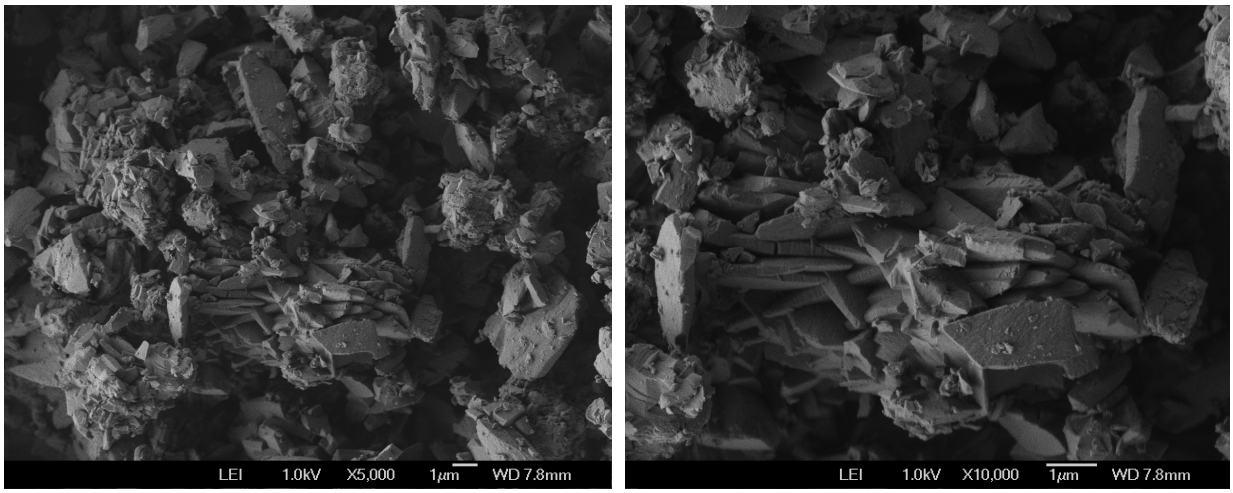
No complexo Tb-TLA (Figura 4.34a,b), após a reação com o APTES (Figura 4.34c,d), passa de morfologia de placas lisas para grãos rugosos, devido à presença da rede de sílica. Na imagem do complexo Tb-TMA (Figura 4.35a,b) observam-se a presença da forma tanto de placas como de bastões. As imagens de micrografias da amostra Tb-TMA-Si (Figura 4.35c,d) mostram a presença de grãos de sílica na superfície do composto aglomerado, evidenciando a funcionalização do sistema.



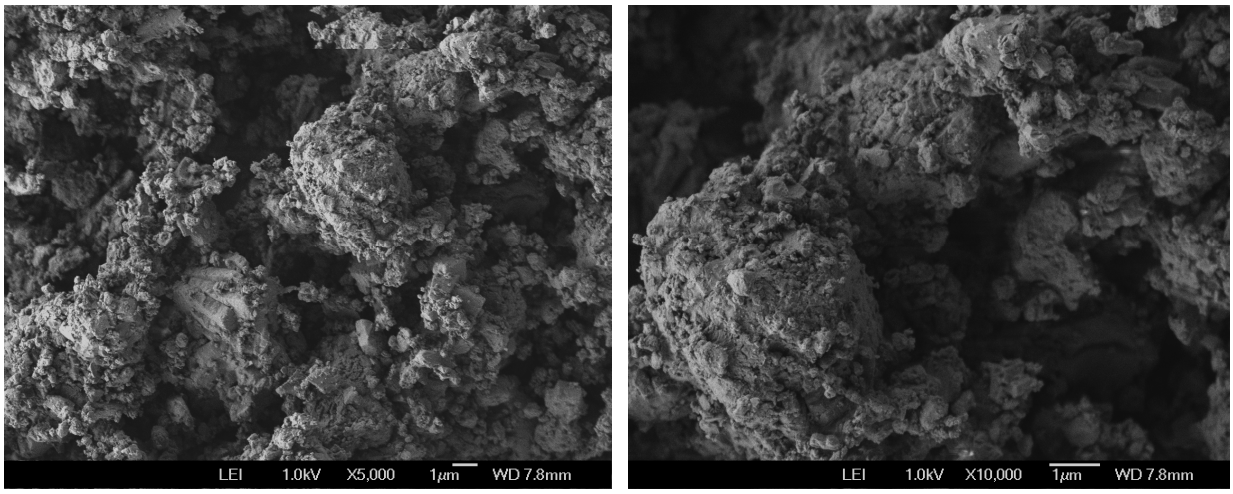
(a) Tb-EMA (x5000) (b) Tb-EMA (x10000)

(c) Tb-EMA-Si (x5000) (d) Tb-EMA-Si (x10000)

Figura 4.33. Micrografia eletrônica de varredura do a) e b) complexo Tb-EMA e c) e d) partícula Tb-EMA-Si.

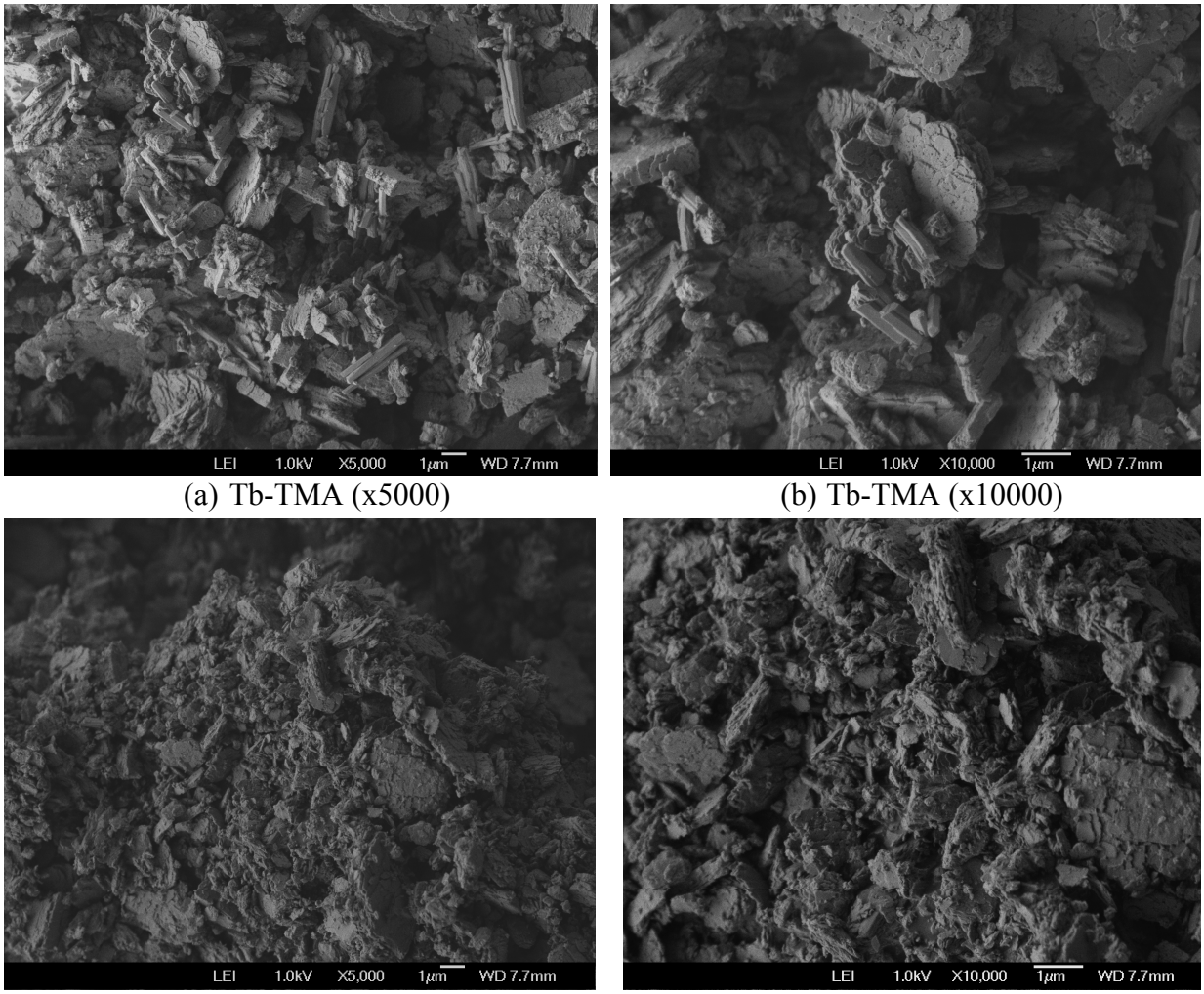


(a) Tb-TLA (x5000) (b) Tb-TLA (x10000)



(c) Tb-TLA-Si (x5000) (d) Tb-TLA-Si (x10000)

Figura 4.34. Micrografia eletrônica de varredura do a) e b) complexo Tb-TLA e c) e d) partícula Tb-TLA-Si.



(a) Tb-TMA (x5000) (b) Tb-TMA (x10000)

(c) Tb-TMA-Si (x5000) (d) Tb-TMA-Si (x10000)

Figura 4.35. Micrografia eletrônica de varredura do a) e b) complexo Tb-TMA e c) e d) partícula Tb-TMA-Si.

A técnica de microspopia eletrônica de varredura mostrou que ocorreu o processo de hidrólise e condensação da fonte de sílica, modificando a morfologia dos complexos precursores. O revestimento da rede de sílica observado na superfície dos materiais amino-funcionalizados é um indicativo qualitativo da eficiência da reação de silanização. As imagens indicaram que as partículas Eu-(β-dicetonato)-Si possuem um maior revestimento daquelas partículas TR-BTC-Si preparadas pelo método micro-ondas, corroborando com as observações feitas por meio das técnicas de caracterização de difração de raios X e espectroscopia de absorção no infravermelho.

4.7. Determinação de aminas primárias – método da ninidrina

Os complexos de terras raras revestidos com a rede de sílica funcionalizada possuem pontes de ligação com biomoléculas, por meio do grupo NH_2 presentes na superfície da partícula. Portanto, faz-se necessário quantificar este grupo nestes materiais para confirmar a viabilidade da interação com espécies biológicas. Neste caso foi utilizado o "Teste da Ninidrina" com o intuito de detectar e quantificar os grupamentos de aminas primárias presentes nos marcadores luminescentes.

A ninidrina 2,2-di-hidróxi-1,3-indanodiona é um reagente heterocíclico (Figura 4.36), que após reagir exclusivamente com aminas primárias [39-42] forma o composto de Ruhemann de coloração violeta. A concentração de aminas é diretamente proporcional à intensidade de absorção do complexo formado. Deste modo, esta reação (Figura 4.37) foi utilizada para a determinação quantitativa das aminas primárias nos materiais amino-funcionalizados.

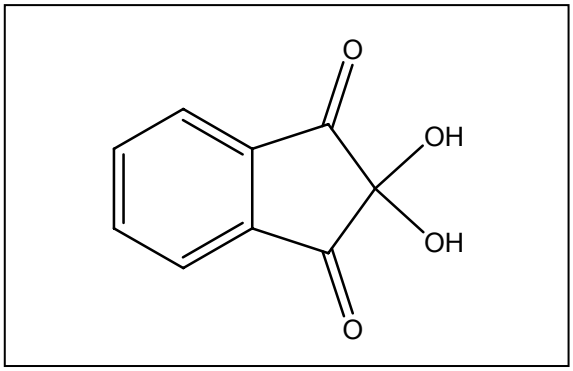


Figura 4.36. Estrutura molecular da ninidrina.

O estudo colorimétrico foi realizado a partir do máximo da banda de absorção na região do UV-VIS, centrada em 570 nm, que é característica do produto da reação entre a

ninidrina e os grupos NH_2 (Figura 4.37) [39,40]. A curva padrão de concentração foi construída a partir da glicina, como material de referência.

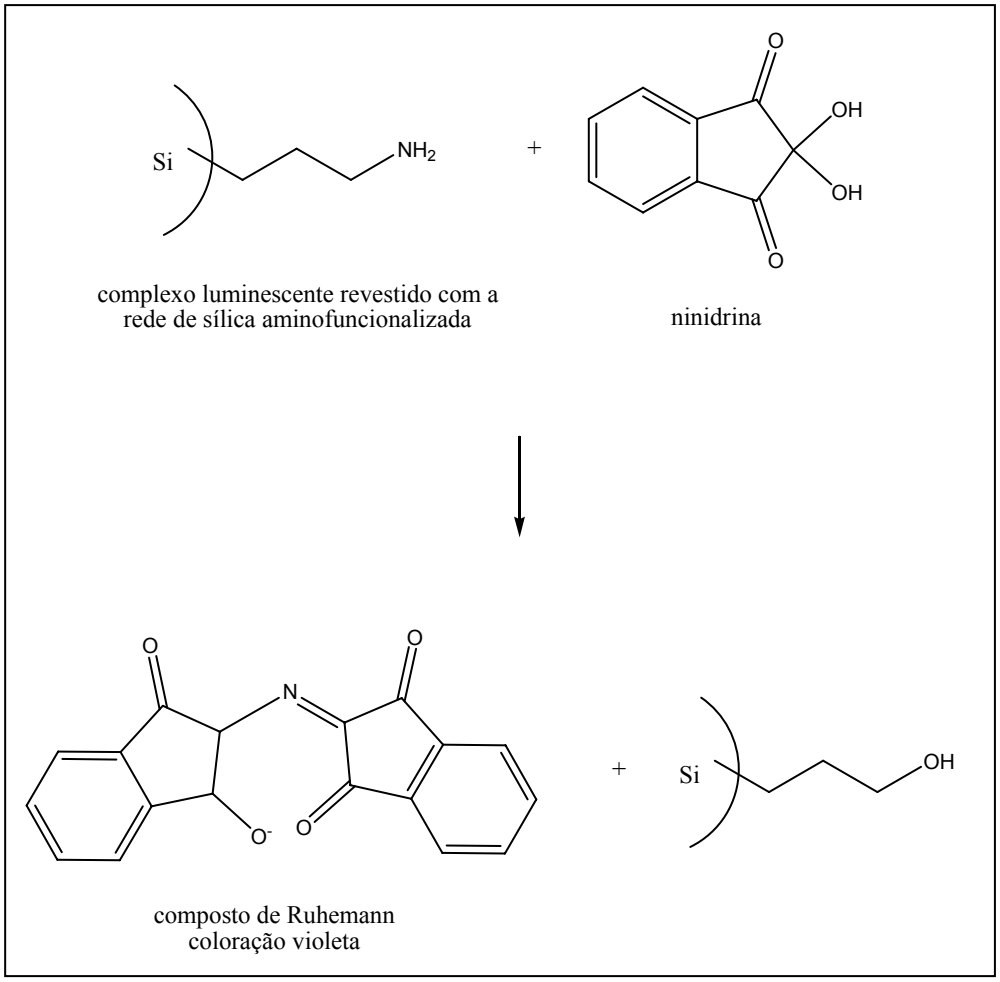


Figura 4.37. Reação da superfície da partícula amino-funcionalizada com a ninidrina.

Neste trabalho foi aplicada a técnica colorimétrica para quantificar os grupamentos NH_2 dos sistemas partículas de sílica amino-funcionalizadas e, também, das partículas após a conjugação com o glutaraldeído 1,5-pentanedial (Figura 4.38). O produto da reação da partícula com glutaraldeído agora é representado com a adição da palavra Glut (Figura 4.39), por exemplo, Eu-ACAC-Si-Glut. Deve-se frisar que o glutaraldeído é usualmente utilizado como um espaçador em reações antígeno-anticorpo [43].

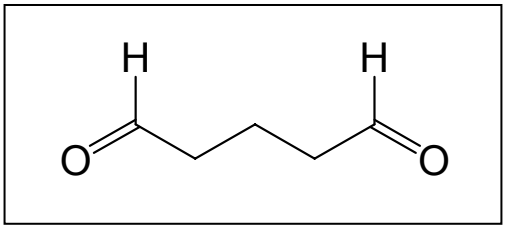


Figura 4.38. Estrutura molecular do glutaraldeído.

Todas as partículas amino-funcionalizadas reagiram com a ninidrina, desenvolvendo cor violeta, indicando assim a presença de aminas primárias. Deste modo, os resultados indicam que ocorreu com sucesso o revestimento de sílica no complexo, e que a rede de sílica contém grupamentos de amina primária em sua superfície. Portanto, a presença do grupamento amino- permite a aplicação destas partículas como marcadores luminescentes de espécies biológicas. Os materiais também foram submetidos a conjugação com o glutaraldeído, para verificar a disponibilidade destas aminas primárias para reações biológicas. Notou-se que a concentração de aminas primárias decresce após a reação com o glutaraldeído, devido a interação do grupamento amino- com o espaçador (Figura 4.39).

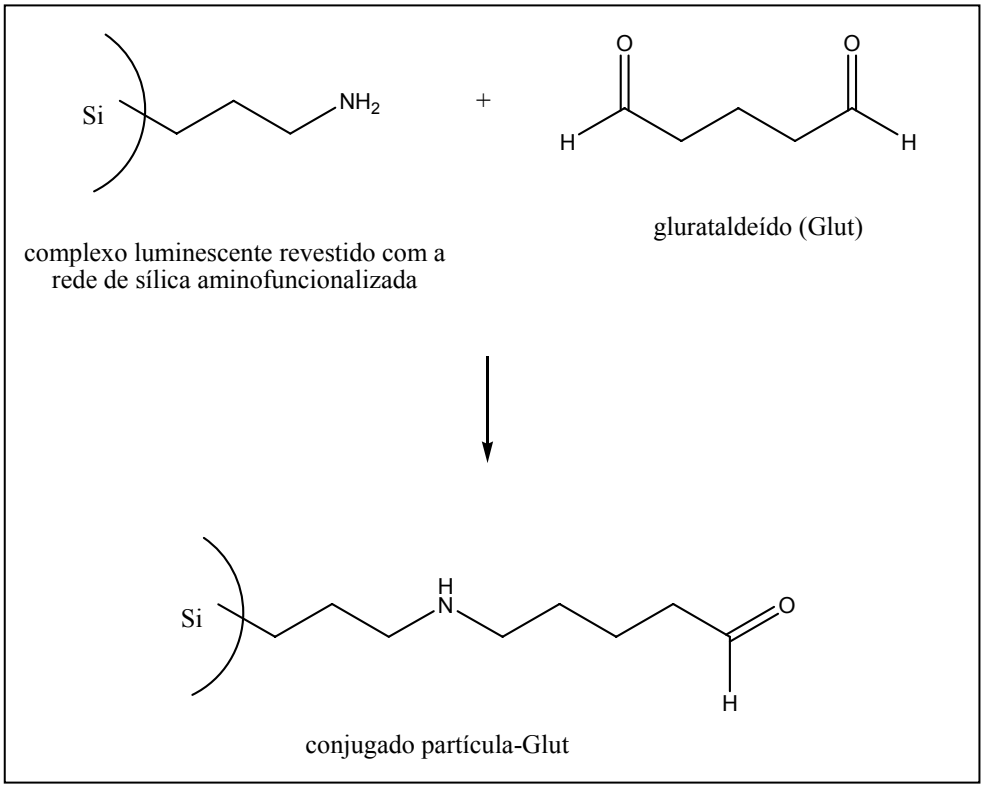


Figura 4.39. Reação da partícula de sílica amino-funcionalizada com o glutaraldeído.

A Tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos na quantificação de aminas primárias das partículas de sílica amino-funcionalizadas antes e após a reação com o espaçador glutaraldeído. A coluna 3 da Tabela 4.7 mostra a percentagem do grupo amino- que interagiu com o espaçador Glut, indicando que os materiais Eu-ACAC-Si e Eu-TMA-Si atuam como potenciais candidatos como marcadores biológicos luminescentes. Embora o material Tb-TMA-Si tenha uma porcentagem alta de NH_2 disponível para interação com o espaçador Glut, não são bons candidatos a marcadores ópticos, dado a baixa concentração inicial de grupamentos amino.

Tabela 4.7. Concentração de aminas primárias das partículas de sílica amino-funcionalizadas antes e após a reação com o glutaraldeído, em nmol mg^{-1}, determinadas pelo método colorimétrico utilizando ninidrina. A coluna 3 apresenta a percentagem de NH_2 disponível para interação com o espaçador Glut.

Amostra	$[NH_2]$ nmol mg^{-1}	% NH_2 disponível
Eu-ACAC-Si	17.847	74,53
Eu-ACAC-Si-Glut	4.546	
Eu-TTA-Si	10.899	54,53
Eu-TTA-Si-Glut	4.955	
Eu-EMA-Si	1.652	41,16
Eu-EMA-Si-Glut	972	
Eu-TLA-Si	3.630	77,07
Eu-TLA-Si-Glut	832	
Eu-TMA-Si	43.597	86,30
Eu-TMA-Si-Glut	5.977	
Tb-EMA-Si	2.659	19,26
Tb-EMA-Si-Glut	2.147	
Tb-TLA-Si	1.539	36,13
Tb-TLA-Si-Glut	983	
Tb-TMA-Si	299	98,32
Tb-TMA-Si-Glut	5	

4.8. Emissão de raios X induzida por partículas carregadas (PIXE)

O método Emissão de Raios X Induzida por Partículas Carregadas (PIXE = *Particle Induced X-ray Emission*), proposto em 1970 por Johansson e Johansson [44], baseia-se essencialmente na espectroscopia de raios X em que o feixe de íons (prótons ou alfas) incidente é usado para ionizar camadas eletrônicas mais internas (K ou L) dos átomos na amostra. Os raios X são coletados com um detector de Si(Li) refrigerado em nitrogênio líquido (77K) e o sinal armazenado em um analisador multicanal. O método PIXE é capaz de identificar e quantificar elementos com Z>10, com limite de detecção de 10^{-6} g/g (ppm), e precisão absoluta de 5 a 30%.

Quando o elétron de um átomo excitado desloca para uma camada eletrônica mais interna ocorre uma emissão característica de radiação eletromagnética (Figura 4.40). As transições de interesse na análise PIXE são aquelas que têm como base a camada K identificada pelos seus números quânticos n = 1, ℓ = 0, s = ±½, j = ½, que envolvem as camadas L e M [45].

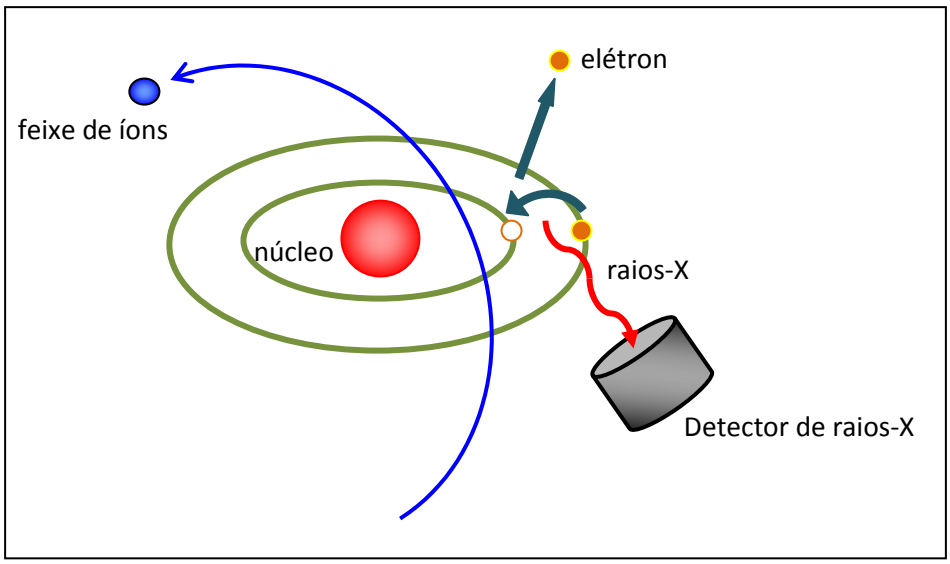


Figura 4.40. Esquema simplificado do processo de emissão de raios X induzidos pela colisão de partículas carregadas.

Todas as amostras foram irradiadas com feixe de prótons de 2,4 MeV, por dez minutos, mantendo uma taxa de contagens de 2000 fótons/segundo. Um filamento de tungstênio foi utilizado como emissor de elétrons para neutralizar a carga acumulada nas amostras.

Os espectros obtidos são apresentados na Figura 4.41 juntamente com os ajustes de picos realizados pelo programa AXIL. O segundo pico, da esquerda para a direita, presente em todos os espectros, é relativo à quantidade de Si na amostra, e o conjunto dos dez últimos picos são relativos ao európio presente na amostra.

A carga coletada é medida experimentalmente e está relacionada com a quantidade de íons que incidem na amostra durante a irradiação. O fator de resposta do detector é tabelado para cada elemento químico, enquanto o fator de alvo grosso é calculado levando em conta os elementos constituintes da matriz da amostra. A Tabela 4.8 contém a relação de massa e molar entre Si e Eu. Foi estimado em 10% a incerteza nos valores determinados.

A amostra Eu-ACAC-Si possui uma relação molar Si/Eu maior em relação as obtidas nas amostras Eu-BTC-Si. Este comportamento deve estar associado ao método de preparação. No método Stöber, há primeiramente a formação da camada de sílica no complexo, tendo como precursor o TEOS. Posteriormente, forma-se uma segunda camada de sílica, sendo o APTES como fonte de sílica. Já no método micro-ondas, a camada é formada apenas pelo APTES. Estes dados corroboram com os de difração de raios X, onde a banda de difração da sílica é mais proeminente no método Stöber.

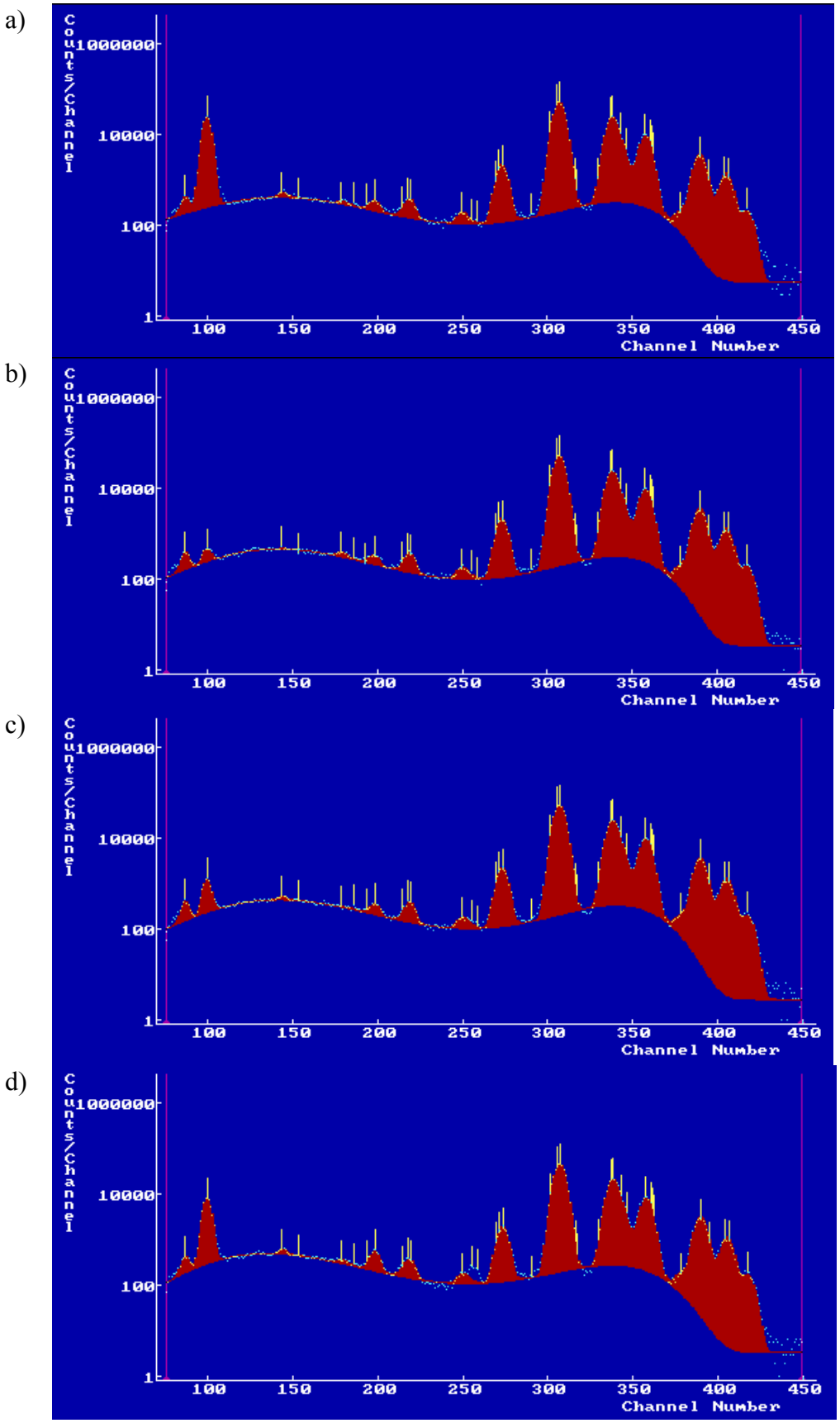


Figura 4.41. Espectros PIXE das amostras a) Eu-ACAC-Si, b) Eu-EMA-Si, c) Eu-TLA-Si e d) Eu-TMA-Si.

A relação molar Si/Eu da amostra Eu-ACAC-Si é maior quando comparado a Eu-TMA-Si (Tabela 4.8). Por outro lado, a concentração de NH_2 é menor quando se faz a comparação entre estes dois materiais (Tabela 4.7). Este comportamento é coerente quando se analisa os métodos de preparação por Stöber e micro-ondas, considerando que o grupamento amina é oriundo apenas da fonte de sílica APTES. A relação molar Si/Eu indicou um maior revestimento de sílica funcionalizada na ordem de ligante TMA > TLA > EMA, a mesma tendência foi apresentada para a quantificação de aminas primárias. Ressalta-se que um comportamento semelhante também foi verificado pela técnica de difração de raios X destes materiais (secção 4.4.2).

Tabela 4.8. Relação Si/Eu obtida através do espectro PIXE, após cálculos matemáticos.

Amostra	Si/Eu (massa)	Si/Eu (molar)
Eu-ACAC-Si	0,300	1,62
Eu-EMA-Si	0,004	0,02
Eu-TLA-Si	0,015	0,08
Eu-TMA-Si	0,120	0,65

Referências

[1] MELBY, L.R.; ABRAMSON, E.; CARIS, J.C.; ROSE, N.J. Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, v.86, n.23, p.5117–5125, 1964.

[2] BAUER, H.; BLANC, J.; ROSS, D.L. Octacoordinate Chelates of Lanthanides. 2 Series of Compounds. *Journal of the American Chemical Society*, v.86, n.23, p.5125–5131, 1964.

[3] ZHENG, Y.; LIN, J.; LIANG, Y.; YU, Y.; ZHOU, Y.; GUO, C.; WANG, S.; ZHANG, H. A novel way to enhance electroluminescence performance based on soluble binary and ternary europium 1,1,1-trifluoroacetylacetonate complexes**.** *Journal of Alloys and Compounds*, v.336, n1/2, p.114-118, 2002.

[4] CHARLES, R. G.; OHLMANN, R. C. Europium thenoyltrifluoroacetonate preparation and fluorescence properties. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, v.27, n.1, p.255-259, 1965.

[5] BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; CARVALHO, C.A.A.; MENEZES, J.F.S.; SOUZA, L.R.; FERRAZ, R. Luminescence behavior of Eu^{3+} with thenoyltrifluoroacetonate, sulfoxides and macrocyclics. *Journal of Alloys and Compounds*, v.275/277, p.254-257, 1998.

[6] TEOTONIO, E.E.S.; FETT, G.M.; BRITO, H.F.; FAUSTINO, W.M.; SA, G.F.; FELINTO, M.C.F.C.; SANTOS, R.H.A. Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis-and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. *Journal of Luminescence*, v.128, n.2, p.190-198, 2008.

[7] SOUZA, E.R.; Silva, I.G.N.; TEOTONIO, E.E.S.; FELINTO, M.C.F.C.; BRITO, H.F. Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds. *Journal of Luminescence*, v.130, n.2, p.283-291, 2010.

[8] STOBER, W; FINK, A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.26, n.1, p.62-69, 1968.

[9] JIN, Y.; LI, A.; HAZELTON, S.G.; LIANG, S.; JOHN, C.L.; SELID, P.D.; PIERCE, D.T.; ZHAO, J.X. Amorphous silica nanohybrids: Synthesis, properties and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, v.253, n.23/24, p.2998–3014, 2009.

[10] COLTRAIN, B.K.; KELTS, L.W. The Chemistry of Hydrolysis and Condensation of Silica Sol–Gel Precursors. In: BERGNA, H.E.; ROBERTS, W.O., eds**.** *Colloidal sílica: fundamentals and applications*. Boca Raton:CRC Press, 2006. cap.48, p.637-644.

[11] BAGWE, R.P.; HILLIARD, L.R.; TAN, W. Surface modification of silica nanoparticles to reduce aggregation and nonspecific binding. *Langmuir*, v.22, n.9, p.4357-4362, 2006.

[12] AN, Y.; CHEN, M.; XUE, Q.; LIU, W. Preparation and self-assembly of carboxylic acid-functionalized silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.311, n.2, p.507-513, 2007.

[13] KNOPP, D.; TANG, D.; NIESSNER, R. Bioanalytical applications of biomolecule-functionalized nanometer-sized doped silica particles. *Analytica Chimica Acta*, v.647, n.1, p.14-30, 2009.

[14] SOUZA, E.R. *Síntese de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes*. São Paulo: 2008, 128p. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química - Universidade de São Paulo.

[15] BACCILE, N.; BABONNEAU, F.; THOMAS, B.; CORADIN, T. Introducing ecodesign in silica sol–gel materials. *Journal of Materials Chemistry*, v.19, p.8537–8559, 2009.

[16] XU, Z.-S.; DENG, Z.-W.;HU, X.-X.; LI, L.; YI, C.-F. Monodisperse polystyrene microspheres prepared by dispersion polymerization with microwave irradiation. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v.43, n.11, p.2368-2376, 2005.

[17] GALEMA, S. A. Microwave chemistry. *Chemical Society Reviews*, v.26, n.3, p.233-238, 1997.

[18] FENG, J.; SHAN, G.; MAQUIEIRA, A.; KOIVUNEN, M.E.; GUO, B.; HAMMOCK, B.D.; KENNEDY, I.M. Functionalized europium oxide nanoparticles used as a fluorescent label in an immunoassay for atrazine. *Analytical Chemistry*, v.75, n.19, p.5282-5286, 2003.

[19] LIDSTRÖM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WETSMAN, J. Microwave assisted organic synthesis – a review. *Tetrahedron*, v.57, n.45, p.9225-9283, 2001.

[20] CADDICK, S.; FITZMAURICE, R. Microwave enhanced synthesis. *Tetrahedron*, v.65, n.17, p.3325–3355, 2009.

[21] GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, E.H.; HALSTEAD, B.S.J.; MINGOS, D.M.P. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chemical Society Reviews*, v.27, n.3, p.213-223, 1998.

[22] KAI, J.; PARRA, D.F.; BRITO, H.F. Polymer matrix sensitizing effect on photoluminescence properties of Eu^{3+}-β-diketonate complex doped into poly-β-hydroxybutyrate (PHB) in film form. *Journal of Materials Chemistry*, v.18, n.38, p.4549–4554, 2008.

[23] CAO, Q.-Y; CHEN, Y.-H.; LIU, J.-H.; GAO, X.-C. Novel luminescent europium(III) complexes covalently bonded to bis(phosphino)amine oxide functionalized MCM-41. *Inorganic Chemistry Communications*, v.12, n.1, p.48–51, 2009.

[24] LIU, J.L.; YAN, B. Lanthanide (Eu^{3+}, Tb^{3+}) centered hybrid materials using modified functional bridge chemical bonded with silica: molecular design, physical characterization, and photophysical properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.112, n.35, p.10898–10907, 2008.

[25] REN, C.; LI, J.; SUN, J.; CHEN, X.; HUA, Z.; XUE, D. Preparation and characterization of a novel luminescent nanoparticles. *Journal of Luminescence*, v.130, n.1, p.65–69, 2010.

[26] PRASSAS, M.; PHALIPPOU, J.; HENCH, L. L.; ZARZYCKI, J. Preparation of xNa_2O-(1 - x)SiO_2 gels for the gel-glass process: I. atmospheric effect on the structural evolution of the gels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.48, n.1, p.79-95, 1982.

[27] LI, Y.; YAN, B.; YANG, H. Construction characterization, and photoluminescence of mesoporous hybrids containing europium(III) complexes covalently bonded to SBA-15 directly functionalized by modified β-diketone. *The Journal of Physical Chemistry C*, v.112, n.10, p.3959-3968, 2008.

[28] COUSINIÉ, S.; GRESSIER, M.; REBER, C.; DEXPERT-GHYS, J.; MENU, M.-J. Europium(III) complexes containing organosilyldipyridine ligands grafted on silica nanoparticles. *Langmuir*, v.24, n.12, p.6208-6214, 2008.

[29] HOFFMANN, H.; STAUDT, P.B.; COSTA, T.M.H.; MOROAND, C.C.; BENVENUTTI, E.V. FTIR study of the electronic metal–support interactions on platinum dispersed on silica modified with titania. *Surface and Interface Analysis*, v.33, n.8, p.631-634, 2002.

[30] FENG, B.; HONG, R.Y.; WANG, L.S.; GUO, L.; LI, H.Z.; DING, J.; ZHENG, Y.; WEI, D.G. Synthesis of Fe_3O_4/APTES/PEG diacid functionalized magnetic nanoparticles for MR imaging. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.328, n.1/3, p.52-59, 2008.

[31] YANG, P.; QUAN, Z.; LU, L.; HUANG, S.; LIN, J. Luminescence functionalization of mesoporous silica with different morphologies and applications as drug delivery systems. *Biomaterials*, v.29, n.6, p.692–702, 2008.

[32] YU, M.; LIN, J.; FANG, J. Silica spheres coated with YVO_4:Eu^{3+} layers via sol-gel process: a simple method to obtain spherical core-shell phosphors. *Chemistry of Materials*, v.17, n.7, p.1783-1791, 2005.

[33] SHENG, K.;YAN, B. A new luminescent molecular based terbium hybrid material containing both organic polymeric chains and inorganic silica networks. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v.21, n.1, p.65-71, 2010.

[34] IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. Disponível em: http://abratec1.tempsite.ws/abratec/ download/nomenclatura_anal_termica.pdf. Acessada em 24 maio 2010.

[35] PIMENTEL, A.S.; ARBILLA, G. Cinética não-isotérmica na análise térmica de sólidos. *Quimica Nova*, v.21, n.3, p.263-266, 1998.

[36] BO, S.; LIU, X.; ZHEN, Z. Preparation and luminescence properties of hybrid materials containing lanthanide complexes covalently bonded to a terpyridine-functionalized silica matrix. *Journal of Luminescence*, v.128, n.10, p.1725–1730, 2008.

[37] LI, H.; YU, J.; LIU, F.; ZHANG, H.; FU, L.; MENG, Q.; PENG, C.; LIN, J. Preparation and luminescence properties of in situ formed lanthanide complexes covalently grafted to a silica network. *New Journal of Chemistry*, vol.28, p.1137–1141, 2008.

[38] STEFANESCU, M.; STOIA, M.; STEFANESCU, O. Thermal and FT-IR study of the hybrid ethylene-glycol-silica matrix. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol.41, p.71–78, 2007.

[39] SARIN, V. K.; KENT, B. H.; TAM, J. P.; MERRIFIELD, R. B. Quantitative monitoring of solid-phase peptide-synthesis by the ninhydrin reaction. *Analitycal Biochemistry*, v.17, p. 147-157, 1981.

[40] WALL, J. S. *Synthesis and characterization of organo-silica hybrid nanoparticles*. Richmond: 2001. Tese de Doutorado Programa de Pós-Graduação em Philosophy Virginia Commonwealth University.

[41] XU, Z.; XU, T.; CHENG, Y.; MA, m.; XU, P.; QU, H.; WEN, L. Colorimetric determination of polyamidoamine dendrimers and their derivates using a simple and rapid ninhydrin assay. *Analytical Letters*, v.41, p.444–455, 2008.

[42] HANSEN, D. B.; JOULLIE, M. M. The development of novel ninhydrin analogues. *Chemical Society Reviews*, v.34, p.408-417, 2005.

[43] MIGNEAULT, I; DARTIGUENAVE, C.; BERTRAND, M.J.; WALDRON, K.C. Glutaraldehyde: behavior in aqueous solution, reaction with proteins, and application to enzime crooslinking. *Biotechniques*, v.37, p.790-802, 2004.

[44] JOHANSSON, T. B.; AKSELSSON, R.; JOHANSSON, S. A. E. X-ray analysis elemental trace analysis at the 10^{-12} g level. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section*, v.84, p.141-143, 1970.

[45] GOVIL, I. M. Proton induced X-ray emission – a tool for non-destructive trace element analysis. *Current Science*, v.80, p.1542-1549, 2001.