

Híbridos Orgânico-Inorgânico Modificado com Íons Fosfatos

Lilian R. Avila(PG)*, Paula F. S. Pereira(PG), Evelisy C. O. Nassor(PG), Kátia J. Ciuffi(PQ), Paulo S. Calefi(PQ), Eduardo J. Nassar(PQ)

E-mail: liliunifran@yahoo.com.br, ejnassar@unifran.br.

Universidade de Franca, Av. Dr. Armando Salles Oliveira, 201 Franca-SP, CEP 14404-600

Palavras Chave: európio III, luminescência, Sol-Gel

Introdução

O processo sol-gel tem possibilitado a combinação adequada de propriedades dos compostos orgânicos com a rigidez e resistência de compostos inorgânicos, nos quais são chamados de híbridos. A ampla variedade de precursores e a adição de agentes modificadores estruturais têm permitido a preparação de materiais nanoestruturados e com uma imensa versatilidade em sua composição contribuindo com interessantes propriedades mecânicas e óticas.

A incorporação de íons de terras raras em sistemas híbrido através do processo sol-gel tem possibilitado a amplificação e melhoramento de sua principal propriedade, a fotoluminescência.

Neste trabalho materiais híbridos foram preparados pela metodologia sol-gel, utilizando os alcóxidos tetraetilortosilicato (TEOS) e feniltrietoxisilano (PTES). Os íons fosfatos foram adicionados na forma de sulfato de amônio como agente modificador estrutural. Adicionou-se aos sóis cloreto de európio III (EuCl_3) como sonda estrutural. As partículas de sílica foram obtidas utilizando a catálise básica, sob agitação magnética, na forma sólida (pó). As amostras foram secas a 50°C . Os pós-resultantes foram caracterizados pela análise térmica (TG/DTG/DTA), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e fotoluminescência (FL).

Resultados e Discussão

A presença de fosfato nas amostras proporcionou a formação de monólitos transparentes, com aspecto vítreo. As curvas termogravimétricas das amostras TEOS+PTES e PTES são bem semelhantes, uma pequena perda de massa inicial (< 5%) e a principal decomposição ocorrendo acima de 400°C , sendo atribuída ao grupo fenil do PTES. Para a amostra preparada somente com TEOS a eliminação dos subprodutos da hidrólise e condensação ocorreu em temperaturas menores que 300°C .

As microscopias eletrônicas de transmissão para as amostras indicaram a presença de materiais amorfos, para a amostra preparada somente com PTES e TEOS apresentaram fraturas concoidal, características de vidro moído ou quebrado¹. A difração de elétrons comprovou que o material é amorfo e o espectro de EDS mostrou que o material é formado pelos elementos silício, carbono, oxigênio e fósforo. O EDS realizado

diretamente na fratura concoidal apresentou uma grande quantidade de fósforo e európio.

Os espectros de excitação do íon Eu III dopado na matriz, apresentou banda correspondente à transição ${}^7\text{F}_J \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (394 nm), quando o máximo de emissão é fixado em 613 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). Os espectros de emissão do íon Eu III na matriz apresentaram bandas nas regiões de (576, 592, 613, 650 e 700 nm) correspondentes às transições eletrônicas do estado excitado ${}^5\text{D}_0$ para o estado fundamental ${}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4). A figura 1 mostra os espectros de emissão do íon nos materiais.

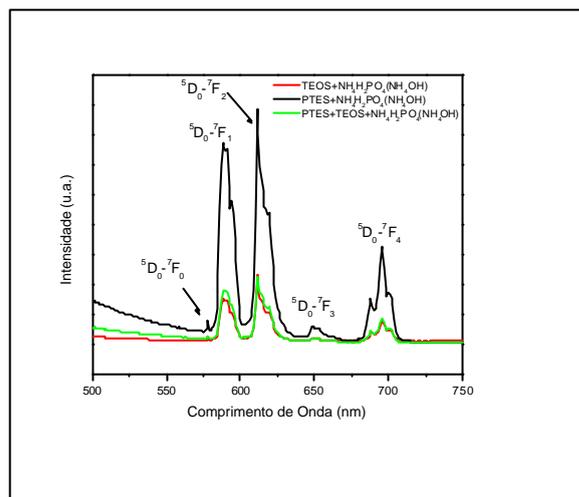


FIGURA 1. Espectros de emissão do íon Eu III nos materiais.

As largas bandas de emissão do íon sugerem sítios não homogêneos, que normalmente acontece em sistemas amorfos. A presença da banda correspondente a transição $0 \rightarrow 0$ no espectro de emissão indica que o íon está ocupando sítio sem centro de inversão na matriz de sílica. As curvas de decaimento apresentaram comportamento bi-exponencial, indicando a existência de diferentes sítios para o íon. Os valores de tempo de vida para as amostras foram da ordem de 1,0 ms.

Conclusões

O material obtido mostrou-se bastante promissor em suas aplicações óticas, pois os espectros de luminescência do íon Eu III apresentaram-se mais intensos, com relação as amostras preparadas sem fosfatos².

Os monólitos obtidos apresentaram características vítreas, comprovando que o processo sol-gel é uma das principais metodologias utilizadas na preparação desses materiais.

Agradecimentos

FAPESP / CAPES / CNPq

¹Perruso, C. R.; Neto, A. A.; Neumann, R.; Nascimento, R. S. V.;
Fonseca, M. V. de A., *Cerâmica*, 289 (1998) 1-11.

² Nassar, E. J.; Avila, L. R.; Pereira, P. F. S.; Nassor, E. C. O.;
Cestari, A.; Ciuffi K. J.; Calefi, P. S., *Quim. Nova*, no prelo (2007).