

## Intensificação na Luminescência de Materiais Híbridos Baseados em Caulinita Funcionalizada com Complexos de Ácido Picolínico.

Emerson H. de Faria (IC)<sup>1</sup>, Eduardo J. Nassar (PQ)<sup>1</sup>, Katia J. Ciuffi (PQ)<sup>1</sup>, Raquel Trujillano (PQ)<sup>2</sup>, Miguel A. Vicente (PQ)<sup>2</sup>, Paulo S. Calefi (PQ)<sup>1\*</sup>. e-mail: [eh.defaria@gmail.com](mailto:eh.defaria@gmail.com) ou [pscalefi@unifran.br](mailto:pscalefi@unifran.br)

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

2 - Departamento de Química Inorgânica – Universidade de Salamanca, Salamanca – Espanha

Palavras Chave: Caulinita, complexos luminescentes, ligantes secundários.

### Introdução

As propriedades espectroscópicas de complexos de íons lantanídeos com ligantes orgânicos possibilitam uma larga faixa de aplicações, como em sensores luminescentes, lasers, fibras ópticas, amplificadores, materiais eletroluminescentes e em fluoroimunoensaios<sup>1</sup>. Nestes materiais, o ligante orgânico intensifica a absorção-transferência de energia (efeito antena). Por outro lado faz com que apresentem baixa estabilidade térmica, apontando para a necessidade de suportá-los em matrizes inorgânicas. Entretanto, a presença de radicais -OH e moléculas de água nestes materiais diminuem o rendimento quântico dos complexos. No presente estudo, relatamos o efeito do ligante secundário acetilacetato (acac) no complexo de Tb<sup>3+</sup> com o ácido picolínico funcionalizado na caulinita<sup>2</sup>.

### Resultados e Discussão

Para incorporação do ligante secundário foi adicionada a caulinita funcionalizada com o complexo de Tb<sup>3+</sup> em solução etanólica de acac (proporção íon:ligante = 1:2) mantendo sob agitação por 6 h. O sólido resultante foi separado por centrifugação, lavado com etanol e seco em estufa a 80 °C, sendo denominado (Ka-pa)Tb(acac). As análises deste material foram comparadas com as da amostra sem o ligante secundário. A análise termogravimétrica indicou um aumento da quantidade de matéria orgânica. A difração de raios X mostrou que o espaçamento basal aumentou de 13,5 para 14,2 Å. Os espectros de absorção no infravermelho mostram deslocamento das bandas na região de 1400 a 1600 cm<sup>-1</sup>. Os espectros de excitação (Figura 1) apresentaram bandas largas com máximos centrado em 275 e 315 nm, característica de transferência de energia ligante-metal. Após a incorporação do acac ocorreu a intensificação da banda de excitação centrada em 315 nm que caracteriza a absorção e transferência de energia pelo ligante secundário. Os espectros de emissão apresentaram bandas relativas às transições eletrônicas características do íon Tb<sup>3+</sup> relativas as transições do estado excitado <sup>5</sup>D<sub>4</sub> para os estados <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 5, 4, 3). Nos espectros de emissão do material com ligante secundário são

observadas bandas mais finas e definidas, o que indica a substituição das moléculas de água pela acetilacetato, sendo que este passa a participar dos mecanismos de absorção e transferência de energia.

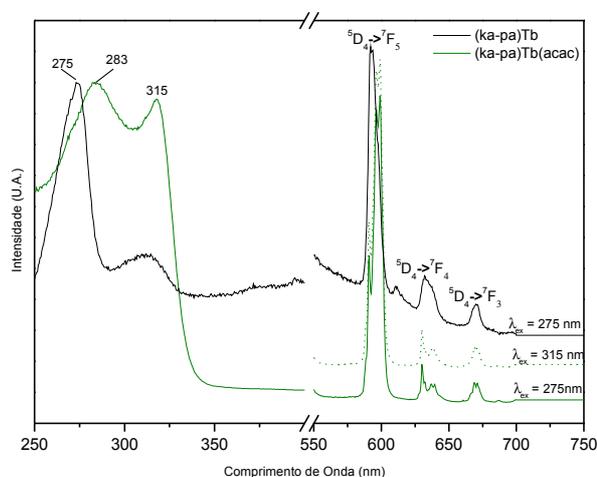


Figura 1. Espectros de excitação e emissão dos materiais, (Ka-pa)Tb e (Ka-pa)Tb(acac).

Os valores dos tempos de vida do estado excitado são apresentados na Tabela 1. Os valores foram obtidos pelos ajustes matemáticos das curvas de decaimento radiativo.

Tabela 1: Tempos de vida ( $\tau$ ) do estado excitado <sup>5</sup>D<sub>4</sub> do íon Tb<sup>3+</sup>

Amostra	$\tau_1$ (ms)(%)	$\tau_2$ (ms)(%)
(KaO- PIC)Tb – $\lambda_{ex}$ = 275 nm	0,163 (85)	0,638 (15)
(KaO-PIC)Tb(acac) – $\lambda_{ex}$ = 275 nm	1,562 (100)	-
(KaO-PIC)Tb(acac) – $\lambda_{ex}$ = 315 nm	2.241 (75)	3.938 (25)

### Conclusões

Os resultados evidenciam que a incorporação do acac na esfera de coordenação melhora as propriedades luminescentes do material, ampliando suas perspectivas de aplicação tecnológica.

### Agradecimentos

FAPESP, CAPES, MEC (PHB2005-0077), CNPq.

<sup>1</sup> Escribano, P.; Júlían-Lopez, B.; Planelles-Aragó, J.; Cordoncillo, E.; Vianna, B.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 23.

<sup>2</sup> Faria, E. H.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; Morais, D. C.; Revolta, B. S.; Vicente, M. A.; Trujillano, R.; Calefi, P. S.; XIC Brazilian Inorganic Chemistry - PB247 - 2008.