



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Câmpus de São José do Rio Preto

Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Departamento de Química e
Ciências Ambientais

Ariane Carolina Ferreira Beltrame

“Síntese e avaliação fotoluminescente de filmes poliméricos de PMMA e
PVDF baseados em complexos de európio(III) e térbio(III) utilizando
derivados de β –dicetonas”

DISSERTAÇÃO

São José do Rio Preto

2022

Ariane Carolina Ferreira Beltrame

“Síntese e avaliação fotoluminescente de filmes poliméricos de PMMA e
PVDF baseados em complexos de európio(III) e térbio(III) utilizando
derivados de β –dicetonas”

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Química junto ao
Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de
Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de
São José do Rio Preto.

Orientador: Profa. Dra. Ana Maria Pires

Coorientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima

São José do Rio Preto

2022

B453s

Beltrame, Ariane Carolina Ferreira

Síntese e avaliação fotoluminescente de filmes poliméricos de PMMA e PVDF baseados em complexos de európio(III) e térbio(III) utilizando derivados de beta-dicetonas / Ariane Carolina Ferreira Beltrame. -- São José do Rio Preto, 2022
114 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientadora: Ana Maria Pires

Coorientador: Sergio Antonio Marques de Lima

1. Química Inorgânica. 2. Európio. 3. Térbio. 4. beta-dicetonas. 5. Filmes poliméricos. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Ariane Carolina Ferreira Beltrame

“Síntese e avaliação fotoluminescente de filmes poliméricos de PMMA e
PVDF baseados em complexos de európio(III) e térbio(III) utilizando
derivados de β –dicetonas”

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Química junto ao
Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de
Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de
São José do Rio Preto.

Orientador: Profa. Dra. Ana Maria Pires

Coorientador: Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Ana Maria Pires

UNESP – Câmpus de Presidente Prudente, SP

Orientadora

Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

UFPB – Câmpus João Pessoa, PB

Prof. Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Junior

UNESP – Câmpus de Presidente Prudente, SP

Presidente Prudente

06 de outubro de 2021

“In memoriam”

Alcides Beltrame,

Jurandir Alves Ferreira,

Maria da Conceição Beltrame.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, pelas maravilhas que ele realizou e realiza em mim todos os dias. Pela força e amor que me alcançam e sustentam, até mesmo nos dias mais difíceis. Por nunca me desamparar e por sempre me proteger, onde quer que eu esteja! Por todas as oportunidades que ele me permitiu viver, pelas pessoas que ele colocou em meu caminho e por me mostrar todos os dias infinitas razões para sonhar e querer viver.

Agradeço também aos meus pais Valdenilson Beltrame e Rosani Aparecida Ferreira Beltrame, a quem devo tudo isso. Pelo amor inesgotável, por todo suporte, sacrifício e anos de investimento para que eu pudesse chegar até aqui. Por nunca desistirem de mim, tampouco dos meus sonhos. Por me incentivarem sempre a buscar o melhor, mesmo que para isso eu precisasse estar um pouquinho mais longe deles. Por me inspirarem todos os dias a ser alguém melhor e mais forte. Vocês são a principal razão para que eu conseguisse chegar até aqui, e sem sombra de dúvidas, sem o apoio de vocês não teria me tornado nem metade da pessoa que sou hoje. Essa vitória é mais de vocês, do que minha! Muito obrigada. Eu amo vocês!

Aos meus irmãos Carlos Henrique Ferreira Beltrame e Bruno Henrique Ferreira Beltrame, por mesmo distante se fazerem presentes, por acreditarem tanto em mim. Por me apoiarem e incentivarem em minhas escolhas. Pelo amor e suporte emocional durante essa jornada. Vocês fazem parte desse sonho e só consegui chegar até aqui, porque antes mesmo de eu acreditar em mim, vocês já acreditavam. Vocês são os presentes que Deus colocou em minha vida!

Ao meu amado sobrinho Lorenzo Szolomicki Beltrame, que desde que chegou é a alegria da minha vida. Sua existência me tornou um ser humano muito melhor. Vou sempre lutar por um mundo, onde você possa crescer feliz, seguro e repleto de oportunidades.

A minha querida avó Lucia Cândida Ferreira, pelas incontáveis orações. Pela torcida, amor e por todo suporte emocional. Por ser tão forte e por nos ensinar a sermos fortes. Por acreditar e apostar tanto em mim. Valeu a pena ouvir e acreditar em você vó!

A todos de minha família Beltrame e Ferreira, por entenderem minha ausência, por estarem sempre ao meu lado e por acreditarem neste sonho junto comigo. Ao meu cunhado e amigo Alex Luis Fagundes, por desde a graduação partilhar desse sonho

comigo. Pelas horas de reflexão e conversas em casa. Pela amizade, pelas risadas e por principalmente sempre me apoiar e incentivar.

A minha querida orientadora Ana Maria Pires, por me receber tão bem em sua vida e por me dar a oportunidade de aprender e evoluir com ela. Pela infinita paciência, por sempre estar disposta ajudar, mesmo em assuntos não acadêmicos. Por todas as contribuições com relação a este trabalho, mas principalmente, pelos aprendizados que vou levar por toda vida. Pela amizade, carinho, conversas e pela preocupação que sempre teve comigo. Sou muito grata por ter vivido esse desafio, e mais ainda, por ter tido, alguém tão competente, responsável e profissional como orientadora. Obrigada!

Ao meu coorientador Sergio Antonio Marques de Lima, por todo carinho, amizade, cuidado, conversas, risadas e passeios. Por estar sempre por perto. Por ter me recebido com tanto cuidado em sua vida, antes mesmo, de eu ser parte do grupo. Pela companhia nos congressos e pelas inúmeras trocas que tivemos. Por todas as contribuições e ensinamentos, que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus queridos amigos do LLuMeS: Airton, Alessandra, Alessandro, Ana, André, Augusto, Bárbara, Bianca, Bruno, Camila, Felipe, João Antônio, Leonardo, Renan, Rodolpho, Sérgio e Vytor, por me receberem tão bem no laboratório e em suas vidas. Pela amizade, por compartilharem suas histórias comigo, e por me permitirem aprender tanto com vocês. Vocês são especiais.

Gostaria de estender um agradecimento mais que especial aos meus amigos Airton Germano Bispo Júnior, Camila Mareco Bento Leite Silva Brasil e Felipe da Silva Manrique Canisares que ajudaram muito em todas as partes do desenvolvimento deste trabalho. Não tenho como agradecer as inúmeras contribuições desde o início com a ideia e escrita do projeto, a execução durante os processos de sínteses, a interpretação, discussão e escrita dos resultados obtidos. O apoio e suporte de vocês foram primordiais para a finalização deste trabalho.

Não posso esquecer daqueles que tornaram essa jornada mais leve, feliz e inesquecível. Aqueles que foram mais que meus amigos, foram e sempre vão ser parte da família: Alessandra Mutti, Airton Germano, Ana M. Pires, Camila Bignardi, Edy Ferreira Santana, Felipe Canisares, Sergio Lima e Gabriela Alves. Obrigada por tudo.

Agradeço também aquela que contribuiu com minha formação inicial na área de Química Inorgânica. Ela que foi mais que uma professora e orientadora para mim, foi e é

uma grande amiga: Alessandra Stevanato. Ela me incentivou, apoiou, ensinou e acima de tudo acreditou muito em meu potencial. Não tenho como agradecer os grandes ensinamentos, paciência e anos de amizade. Obrigada por ter me ajudado a chegar até aqui, e por ter contribuído para que eu vivesse esse desafio ao lado dessas pessoas tão maravilhosas.

Aos professores membros da banca de examination do mestrado, os professores Drs. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio e Valdemiro Pereira de Carvalho Junior, pelo aceite em participar como membros desta banca. Por todas as contribuições intelectuais, que tanto agregaram e com certeza vão agregar ainda mais para a melhoria deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química do IBILCE-UNESP,

Agradeço também, a todos os laboratórios de pesquisa que contribuíram com medidas e abriram as portas para que eu pudesse desenvolver essa pesquisa, especialmente, o Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM), Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF), Laboratório de Tecnologia de borrachas e aplicações (LTBA) e Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMaC), todos de Presidente Prudente, SP.

Por fim, agradeço todos os órgãos de fomento à pesquisa, especialmente, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), a qual subsidia bolsas de pesquisa científica para nosso programa de pós-graduação, bem como para o laboratório de pesquisa em que trabalho.

RESUMO

Visando a aplicação em dispositivos de iluminação, este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de filmes produzidos via método “*drop-casting*” baseados em complexos tetraquis de dibenzoilmetanato (Hdbm) de európio(III), para emissão na região do vermelho, e de acetilacetonato (Hacac) de térbio(III) para emissão na região do verde, utilizando os polímeros polimetil-metacrilato (PMMA) e fluoreto de polivinilideno (PVDF). Os complexos tetraquis $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ foram obtidos com sucesso e sem a presença de moléculas de água na esfera de coordenação, tendo suas propriedades caracterizadas por meio das técnicas de FTIR, TGA, MALDI-TOF, análise elementar, UV-Vis e fotoluminescência. No caso do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, filmes suportados em PMMA ou PVDF, nas concentrações 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5% foram produzidos. Já para o complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$, tanto para os filmes em PMMA como PVDF, as concentrações utilizadas foram 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%. Todos os filmes tiveram suas propriedades luminescentes avaliadas tendo sido observado que a concentração dos complexos em meio aos dois polímeros, modifica os parâmetros foto físicos analisados (tempo de vida, rendimento quântico intrínseco e rendimento quântico absoluto), mas não uniformemente, pois em altas concentrações os complexos tendem a formar aglomerados. Dentre as séries de filmes poliméricos emissores no vermelho, tanto em PVDF quanto em PMMA, aqueles com a concentração de 1% do complexo de Eu(III) foram considerados os candidatos mais promissores para a fabricação de protótipos de LED. Já no caso dos filmes emissores no verde, a concentração de 5% do complexo tetraquis de térbio(III) resulta em um sistema mais adequado a ser utilizado na produção dos dispositivos de iluminação. A escolha entre os dois polímeros, em cada caso, no entanto, dependerá da produção do protótipo e do monitoramento dos parâmetros relacionados ao funcionamento do LED.

Palavras-chave: íons terras raras; emissor no vermelho; emissor no verde; luminescência; DBM; ACAC; LEDs.

ABSTRACT

In the search for lighting devices application, the aim of this study was the synthesis and characterization of films via the “drop-casting” method based on *tetrakis* complexes of dibenzoylmetanate (Hdbm) of europium(III), for emission in the red region, and of terbium(III) acetylacetonate (Hacac) for emission in the green region, using the polymers polymethyl-methacrylate (PMMA) and polyvinylidene fluoride (PVDF). The *tetrakis* complexes $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ and $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ were successfully obtained without water molecules in the coordination sphere, and their properties were characterized using FTIR, TGA, MALDI-TOF, elemental analysis, UV-Vis and photoluminescence techniques. In the case of the $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ complex, films supported on PMMA or PVDF, in concentrations of 0.1%, 0.25%, 0.5%, 0.75%, 1%, 2% and 5% were produced. As for the $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ complex, for both PMMA and PVDF films, the concentrations used were 0.5%, 0.75%, 1%, 2% and 5%. All films had their luminescent properties evaluated and it was observed that the concentration of the complexes embedded in the two polymers modifies the analyzed photophysical parameters (lifetime, intrinsic quantum yield and absolute quantum yield), but not uniformly, as at high complexes concentrations tend to form clusters. Among the series of red-emitting polymeric films, both in PVDF and in PMMA, those with a concentration of 1% of the Eu(III) complex were considered the most promising candidates for manufacturing LED prototypes. In the case of green-emitting films, the 5% concentration of terbium(III) *tetrakis* complex results in a more suitable system to be used in the production of lighting devices. The choice between the two polymers, in each case, however, will depend on the production of the prototype and the monitoring of the parameters related to the LED operation.

Keywords: rare earth ions; red emitter; green emitter; luminescence; DBM; ACAC; LEDs.

Lista de Figuras

Figura 1: Transferência de energia do ligante orgânico para o íon lantanídeo em complexas terras raras	23
Figura 2: Estrutura geral das β -dicetonas (1,3-dicetonas), onde R1, R2 varia de acordo com a β -dicetonas estudada.	23
Figura 3: Diagrama de energia esquemático para os íons Eu^{3+} (Fig.3.a) e Tb^{3+} (Fig.3.b).	25
Figura 4: (a) Estrutura dos polímeros poli(metil-metacrilato) (PMMA) e (b) fluoreto de poli(vinilideno) (PVDF)	26
Figura 5: Esquema de deposição dos filmes pelo método <i>drop-casting</i>	28
Figura 6: Métodos de obtenção de luz branca: (a) CM LEDs; (b) PC LEDs; (c) Híbridos LEDs.	29
Figura 7: Esquema de síntese do complexo <i>tetraquis</i> de dibenzoilmetanato de európio(III) - $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	35
Figura 8: Esquema de síntese do complexo <i>tetraquis</i> de acetilacetato de térbio(III) - $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$	36
Figura 9: Esquema de síntese dos complexos <i>tris</i> de európio(III)	36
Figura 10: Representação do preparo dos filmes de PMMA dos complexos de európio(III) e térbio(III)	37
Figura 11: Filmes baseados em complexos <i>tetraquis</i> de európio(III) e térbio(III) suportados em PMMA.	38
Figura 12: Filmes baseados em complexos <i>tetraquis</i> de európio(III) e de térbio(III) suportados em PVDF.	40
Figura 13: Espectros vibracionais de absorção na região do IV para o ligante livre Hdbm e seu complexo correspondente $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, leituras realizadas de 4000 a 400 cm^{-1}	43
Figura 14: Espectros vibracionais de absorção na região do IV para o ligante livre Hacac e seu respectivo complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$. Leituras realizadas de 4000 a 400 cm^{-1}	45
Figura 15: Espectros de absorção no UV-Vis obtidos em solução de clorofórmio do ligante Hdbm e de seu complexo correspondente $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, registrados no intervalo de 250-500 nm a temperatura ambiente. b) Ampliação na região 230-300 nm.	47
Figura 16: Curvas termogravimétricas (TGA) dos complexos <i>tetraquis</i> (dbm) de európio(III).	49
Figura 17: Curvas termogravimétricas (TGA) do complexo <i>tetraquis</i> (dbm) de térbio(III)	50
Figura 18: Espectro de massas (MALDI-TOF) obtido para o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ no modo positivo utilizando matriz M2.	52
Figura 19: Espectro de MALDI TOF obtido para o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ em modo negativo.	53

Figura 20: Espectros de excitação do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ (vermelho), e do complexo *tris* $[Eu(dbm)_3(H_2O)_2]$ (laranja) na forma de pó medidos a temperatura ambiente com comprimento de onda de emissão fixo em 615 nm monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} utilizando filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm e filtro de corte de 399 nm..... 54

Figura 21: Espectros de emissão do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ (vermelho) e complexo *tris* $[Eu(dbm)_3(H_2O)_2]$ (laranja) na forma de pó medidos a temperatura ambiente com excitação em 395 nm utilizando filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm e filtro de corte de 399 nm..... 55

Figura 22: Diagrama de cromaticidade obtidos a partir dos espectros de emissão usando o *software Color Calculator*..... 57

Figura 23: (a) Curva de decaimento exponencial da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu(III) para o complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$, obtido com excitação e emissão fixados em 395 nm e 614 nm, respectivamente; (b) Linearização da curva e ajuste linear..... 59

Figura 24: Espectro de excitação do complexos $Na[Tb(acac)_4]$ na forma de pó medido a temperatura ambiente com comprimento de onda de emissão fixo em 550 nm monitorando a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb^{3+} , utilizando filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm e filtro de corte 399 nm..... 63

Figura 25: Espectro de emissão do complexo $Na[Tb(acac)_4]$ na forma de pó medido a temperatura ambiente com comprimento de onda excitação em 320 nm na banda de absorção do ligante acac, utilizando filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm e filtro de corte 399 nm..... 64

Figura 26: Diagrama de cromaticidade obtidos a partir dos espectros de emissão usando o *software Color Calculator*..... 65

Figura 27: (a) Decaimento exponencial do nível excitado 5D_4 para o complexo $Na[Tb(acac)_4]$ obtido com excitação e emissão em 320 nm e 550 nm, respectivamente; (b) Linearização da curva e ajuste linear. 66

Figura 28: (a) Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos filmes baseados no complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ suportados em PMMA, nas concentrações 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%, (b) Ampliação da região entre 1596 cm^{-1} e 1454 cm^{-1} , característica dos estiramentos $\nu(C=O)_s$ e $\nu(C=O)_{as}$ do complexo. 68

Figura 29: (a) Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos filmes baseados no complexo $Na[Tb(acac)_4]$ suportados em PMMA, nas concentrações de 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%; (b) Ampliação da região entre 1595 cm^{-1} e 1515 cm^{-1} , característica dos estiramentos $\nu(C=O)_s$ e $\nu(C=C)_a$ 69

Figura 30: Espectros de absorção no UV-vis dos filmes baseados no complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ suportados em PMMA, nas concentrações 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%. 72

Figura 31: (a) Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente dos filmes de PMMA com o complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$, $\lambda_{em}=614\text{ nm}$; (b) Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente dos filmes de PMMA com o complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$, $\lambda_{ex}=395\text{ nm}$ com filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm e filtro de corte em 399 nm; (c) Espectros de excitação do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ e do filme 1% do complexo em PMMA, $\lambda_{em}=615\text{ nm}$; (d)

Espectros de emissão do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, e do filme 1% do complexo em PMMA, $\lambda_{\text{ex}}=395$ nm.	74
Figura 32: Filmes do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, nas concentrações de 0,1%; 0,25%; 0,5%; 0,75%; 1%; 2% e 5% suportado em PPMA, sob incidência de luz branca e irradiação UV.	76
Figura 33: (a) Diagrama de cor dos filmes baseados no complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$. (b) Ampliação dos pontos que indicam a pureza de cor dos filmes nas concentrações de 1%, 2% e 5%.	77
Figura 34: Curvas de decaimento exponencial no nível emissor $^5\text{D}_0$ para os filmes de PMMA (a) com o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, obtidos com excitação e emissão em 395 nm e 614 nm, respectivamente.	78
Figura 35: (a) Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente dos filmes de PMMA com o complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ $\lambda_{\text{em}}=550$ nm; (b) Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente dos filmes de PMMA com o complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$, $\lambda_{\text{ex}}=320$ nm com filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm e filtro de corte em 399 nm; (c) Espectros de excitação do complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$, $\lambda_{\text{em}}=550$ nm e do filme com 5% de complexo (d) Espectros de emissão do complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$, $\lambda_{\text{ex}}=320$ nm, e do filme com 5% de complexo.	82
Figura 36. (a) Diagrama de cromaticidade obtidos a partir dos espectros de emissão usando o <i>software Color Calculator</i> . (b) – Ampliação dos pontos que indicam a pureza de cor dos filmes de 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5 %. (c) Ampliação da ampliação para identificar a posição de cada ponto no diagrama.	83
Figura 37: Curvas de decaimento exponencial no nível emissor $^5\text{D}_4$ para os filmes de PMMA (a) com o $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$, obtidos com excitação e emissão em 320 nm e 550 nm, respectivamente.	84
Figura 38: Filmes baseados em complexos <i>tetraquis</i> de térbio(III) suportados em PMMA.	86
Figura 39: (a) Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos filmes baseados no complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ suportados em PVDF, nas concentrações 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%. (b) Ampliação na região próxima a 3000 cm^{-1} referente aos estiramentos antissimétrico e simétrico do grupo CH_2	87
Figura 40: Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos filmes baseados no complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ suportados em PVDF, nas concentrações 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%.	88
Figura 41: Medida de DSC do filme 0,5% de PVDF dopado com $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	90
Figura 42: (a) Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente dos filmes de PVDF com o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, $\lambda_{\text{em}}=615$ nm; (b) Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente dos filmes de PVDF com o complexo, $\lambda_{\text{ex}}=401,5$ nm com filtro de corte em 399 nm. (c) Espectros de excitação do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e do filme 1% de complexo no polímero, $\lambda_{\text{em}}=615$ nm; (d) Espectros de emissão do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e de 1% do complexo no polímero, $\lambda_{\text{ex}}=395$ nm.	92

Figura 43: Filmes do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, nas concentrações de 0,1%; 0,25%; 0,5%; 0,75%; 1%; 2% e 5% suportado em PVDF, sob incidência de luz branca e irradiação UV.	93
Figura 44: (a) Diagrama de cor dos filmes baseados no complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$; (b) Ampliação dos pontos que indicam a pureza de cor dos filmes nas concentrações de 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%.	94
Figura 45: Curvas de decaimento exponencial no nível emissor $^5\text{D}_0$ dos filmes de PVDF com o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+ \text{Eu}(\text{dbm})_4]$, obtidos com excitação e emissão em 401,5 nm e 615 nm, respectivamente;	95
Figura 46: (a) Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente dos filmes de PVDF com o complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ $\lambda_{\text{em}}=553$ nm; (b) Ampliação dos espectros para melhor visualização das bandas. $\lambda_{\text{ex}}=323$ nm com filtro de banda de excitação e de emissão de 1 nm e filtro de corte em 399 nm; (c) Espectros de excitação do complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ e do filme com 5% do complexo no polímero, $\lambda_{\text{em}}=553$ nm.	98
Figura 47: (a) Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente dos filmes de PVDF com o complexo, $\lambda_{\text{ex}}=401,5$ nm com filtro de corte em 399 nm; (b) Ampliação dos espectros para melhor visualização das bandas. $\lambda_{\text{ex}}=323$ nm com filtro de banda de excitação e de emissão de 1 nm e filtro de corte em 399 nm; (c) Espectros de emissão do complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ e do filme com 5% do complexo no polímero, $\lambda_{\text{ex}}= 323$ nm.	99
Figura 48: (a) Diagrama de cromaticidade obtidos a partir dos espectros de emissão usando o software Spectra Lux. Figura 35(b) – Ampliação dos pontos que indicam a pureza de cor dos filmes de 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5 %. Figura 35(c) Ampliação da ampliação para identificar a posição de cada ponto no diagrama.	100
Figura 49: Curvas de decaimento exponencial no nível emissor $^5\text{D}_0$ para os filmes de PVDF (a) com o complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$, obtidos com excitação e emissão em 323 nm e 553 nm, respectivamente.	101
Figura 50: Filmes baseados em complexos tetrakis de európio(III) e térbio(III) suportados em PVDF.....	102

Lista de Tabelas

Tabela 1: Reagentes e solventes utilizados no preparo das soluções, complexos e filmes estudados neste trabalho.	33
Tabela 2: Complexos produzidos, rendimentos das sínteses e coloração dos compostos sob incidência de luz branca e luz UV.	37
Tabela 3: Concentrações de dopagens dos filmes de PPMA baseados nos complexos de európio(III) e térbio(III) em relação m/m.	38
Tabela 4: Concentrações de dopagens dos filmes de PVDF baseados nos complexos de európio(III) e térbio(III) em relação m/m.	39
Tabela 5: Frequências vibracionais características do ligante livre Hdbm e seu complexo correspondente. $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$	44
Tabela 6: Frequências vibracionais características do ligante livre Hacac e seu complexo correspondente $Na[Tb(acac)_4]$	46
Tabela 7: Porcentagens teóricas e experimentais de C, H e N para os complexos sintetizados. Em alguns casos, destacados em vermelho, como não se tem ainda valor experimental, deixou-se explicitado o valor teórico para viabilizar a análise dos dados.	48
Tabela 8: Intervalos de temperatura, variações de massas e resíduos obtidos nas análises das curvas termogravimétricas dos complexos sintetizados.	49
Tabela 9: Intervalos de temperatura, variações de massas e resíduo obtido na análise da curva termogravimétrica para o complexo $Na[Tb(acac)_4]$	50
Tabela 10: Tempo de vida (τ), rendimento quântico intrínseco Φ_{EuEu} (%), rendimento quântico total Φ_{LEu} (%), e parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt estimados para os complexos de Eu(III) sintetizados neste trabalho.	59
Tabela 11: Tempo de vida (τ) e Rendimento quântico total obtido para o complexos de Tb(III) sintetizados neste trabalho.	66
Tabela 12: Atribuições dos modos vibracionais presentes nos filmes de PMMA com as diferentes concentrações do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$	69
Tabela 13: Atribuições dos modos vibracionais presentes nos filmes de PMMA com as diferentes concentrações do complexo $Na[Tb(acac)_4]$	70
Tabela 14: Tempo de vida (τ), rendimento quântico intrínseco Φ_{EuEu} , rendimento quântico total Φ_{LEu} (%), parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_2) e (Ω_4), A_{rad} e A_{nrad} , obtidos para os filmes de PMMA com o complexo <i>tetraquis</i> de Eu(III) sintetizados neste trabalho.	79
Tabela 15: Tempo de vida (τ) e rendimento quântico total Φ_{LTb} (%) obtido para os filmes do complexo <i>tetraquis</i> de Tb^{3+} $Na[Tb(acac)_4]$ em PMMA sintetizados neste trabalho.	85
Tabela 16: Atribuições dos modos vibracionais presentes nos filmes de PVDF com as diferentes concentrações do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$	88
Tabela 17: Atribuições dos modos vibracionais presentes nos filmes de PVDF com o complexo $Na[Tb(acac)_4]$	89

Tabela 18: Tempo de vida (τ), Rendimento quântico intrínseco Φ_{EuEu} (%), rendimento quântico total Φ_{LEu} (%), parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_2) e (Ω_4), A_{rad} e A_{nrad} , obtidos para os filmes de PVDF com o complexo *tetraquis* de Eu(III) sintetizado..... 95

Tabela 19: Tempo de vida (τ) e Rendimento quântico total Φ_{LTb} (%) obtido para os filmes com os complexos de Tb^{3+} sintetizado neste trabalho..... 101

LISTA DE ABREVIACÕES

CCT	Temperatura de cor correlata (“ <i>Correlated color temperature</i> ”)
CM-LED	(“ <i>Color-mixed LED</i> ”)
CRI	Índice de reprodução de cor (“ <i>Color rendering index</i> ”)
DMF	Dimetilformamida
EQE	Eficiência quântica externa (“ <i>External quantum efficiency</i> ”)
FTIR	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho
Hacac	Acetilacetona
Hdbm	Dibenzoilmetano
IV	Infravermelho
LED	Diodo emissor de luz (“ <i>Light Emitting Diode</i> ”)
Ln^{3+}	Íons lantanídeos
MALDI-TOF	Espectrometria de Massas
OLED	Diodos emissores de luz orgânicos (“ <i>Organic light-emitting diode</i> ”)
PC-LED	(“ <i>Phosphor-converted LED</i> ”)
pH	Potencial Hidrogeniônico
PLEDs	Diodos emissores de luz poliméricos (“ <i>Polymer light-emitting diode</i> ”)
PMMA	Polimetil-metacrilato
PVDF	Fluoreto de polivinilideno
[C ₂₆ H ₅₆ N ⁺]	Didodecildimetilamônio (C ₂₆ H ₅₆ N ⁺)
RGB:	Vermelho, Azul e Verde (“ <i>Red, blue and green</i> ”)
SSL	Iluminação de estado sólido (“ <i>Solid-state lighting</i> ”)
TGA	Análise termogravimétrica
UV-vis	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível
WLEDs	Diodos emissores de luz branca (“ <i>White-emitting LED</i> ”)
a	Antissimétrico
s	Simétrico
γ	Deformação fora do plano
Δ	Deformação do anel no plano
δ	Deformação no plano
τ	Tempo de vida
ν	Estiramento
ϕ	Fenil
Φ_{Eu}^{Eu} (%)	Rendimento quântico intrínseco
Φ_L^{Ln} (%); Ln= Eu/Tb	Rendimento quântico total;
η	Eficiência de sensibilização
Ω_2 e Ω_4	Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt
A_{rad}	Taxa de decaimento radiativo
A_{nrad}	Taxa de decaimento não radiativo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Histórico do grupo de pesquisa	20
1.2 Terras Raras, Luminescência, Efeito Antena	21
1.3 Európio(III) e Térbio(III)	24
1.4 Polímeros PMMA e PVDF	26
1.5 <i>Drop-casting</i>	27
1.6 Iluminação de estado sólido (SSL)	28
2 OBJETIVOS GERAIS.....	32
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	33
3.1 Reagentes utilizados nas sínteses	33
3.2 Procedimento Experimental	33
3.2.1 Preparo das soluções etanólicas de Cloreto de Európio (EuCl ₃) e Cloreto de Térbio (TbCl ₃)	33
3.2.2 Síntese do complexo <i>tetraquis</i> de dibenzoilmetanato de európio(III) - [C ₂₆ H ₅₆ N ⁺][Eu(dbm) ₄]	34
3.2.3 Síntese dos complexos <i>tetraquis</i> de acetilacetato de térbio(III) contendo o contra-íon Na ⁺	35
3.2.4 Síntese dos complexos <i>tris</i> Eu(III) com dbm	36
3.2.5 Preparo dos filmes de PMMA baseado no complexo <i>tetraquis</i> de Eu(III) com dbm e Tb(III) com acac.	37
3.2.6 Preparo dos filmes de PVDF baseado nos complexos <i>tetraquis</i> de Eu(III) com dbm e Tb(III) com acac	39
3.3 Técnicas de Caracterização:.....	40
3.3.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho	40
3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	40
3.3.3 Análise térmica, gravimétrica e diferencial (TG e DTA).....	41
3.3.4 Análise Elementar	41
3.3.5 Espectrometria de Massas	41
3.3.6 Espectroscopia de Fotoluminescência.....	41
3.3.7 Rendimento Quântico	42
3.3.8 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)	42

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	43
4.2 Caracterização por Espectroscopia de Absorção eletrônica na Região do Ultravioleta Visível (UV-vis)	47
4.3 Análise elementar	48
4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	48
4.5 MALDI-TOF do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$	51
4.6 Espectroscopia de Fotoluminescência do complexos de Eu(III)	54
4.7 Espectroscopia de Fotoluminescência do complexo <i>tetraquis</i> de Tb(III)	62
4.8 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	68
4.9 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta Visível (UV-vis)	72
4.10 Espectroscopia de Fotoluminescência dos filmes de PMMA com o complexo <i>tetraquis</i> de Eu(III)	74
4.11 Espectroscopia de Fotoluminescência dos filmes de PMMA com o complexo <i>tretraquis</i> de Tb(III).....	82
4.12 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	87
4.13 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).....	90
4.14 Espectroscopia de Fotoluminescência dos filmes de PVDF com os complexos de Eu(III)	91
4.15 Espectroscopia de Fotoluminescência dos filmes de PVDF com o complexo <i>tetraquis</i> de Tb(III)	97
5 CONCLUSÃO	103
REFERÊNCIAS	105

1. INTRODUÇÃO

O grande interesse da comunidade científica pelas propriedades físicas de íons lantanídeos vem crescendo significativamente, uma vez que compostos nos quais eles estão presentes têm apresentado resultados promissores na aplicação em lasers, sensores e materiais luminescentes^{1, 2,3}, marcadores biológicos, agentes de contraste, imageamento celular^{4,56}, dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs)^{7,8,9}, diodo emissor de luz (LED), dispositivos conversores de luz, entre outros^{10,11}.

A fotoluminescência desses materiais pode ser explicada por meio das propriedades eletrônicas dos íons lantanídeos. No caso de íons lantanídeos trivalentes, a blindagem do orbital $4f$ proveniente dos elétrons das camadas $5s$ e $5p$, faz com que as transições $f-f$ sofram influência mínima do ambiente químico, o que por sua vez reflete em espectros com bandas finas de emissão e alta pureza de cor^{12, 13,14}. No entanto, a excitação direta desses íons é comprometida, devido às transições eletrônicas $f-f$ serem proibidas pelas regras de seleção de spin e de Laporte, o que ocasiona em uma baixa absortividade molar¹⁵.

Deste modo, uma forma comum de se contornar a baixa absortividade molar desses íons, é a utilização de cromóforos orgânicos que sejam capazes de absorver luz e transferir energia intramolecular para o íon lantanídeo, por meio de um mecanismo conhecido como efeito antena^{13,16,17}. Neste contexto, uma classe de ligantes bastante estudada são as β -dicetonas, pois elas apresentam rota de síntese fácil, alta capacidade de coordenação, solubilidade em solventes orgânicos e efeito antena acentuado, o que contribui para a formação de complexos estáveis e com ótimas propriedades ópticas^{18, 19,20}.

Com base nisso, o estudo de materiais contendo β -dicetonas coordenadas a íons trivalentes de Eu^{3+} e de Tb^{3+} têm sido alvo de pesquisas há muitos anos, uma vez que o mecanismo de absorção e transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo é muito eficiente dependendo da β -dicetona escolhida para formação do complexo. Assim, sistemas deste tipo têm se mostrado cada vez mais promissores para o desenvolvimento de materiais fotoluminescentes^{16,21, 22}.

Uma das maneiras de viabilizar a utilização desses compostos como material fotoluminescente é emergi-los em filmes poliméricos. Neste sentido, uma técnica bastante simples e muito utilizada é a *drop-casting*, a qual permite espalhar a solução polimérica contendo o complexo sobre um substrato de vidro, formando o filme por meio da evaporação do solvente²³. No entanto, um dos grandes desafios da utilização dessa e de outras técnicas de preparo de filmes, é justamente manter as propriedades ópticas dos complexos inalteradas²⁴.

Sendo assim, no presente trabalho, teve-se como proposta sintetizar e avaliar as propriedades fotoluminescentes de complexos de Eu^{3+} e de Tb^{3+} com β -dicetonas suportados em filmes poliméricos. A seguir estão alguns tópicos detalhados de forma a embasar o que foi aqui desenvolvido.

1.1 Histórico do grupo de pesquisa

A fim de contextualizar, complexos luminescentes baseados em íons lantanídeos aplicados em dispositivos de iluminação é um dos objetos de estudo desenvolvidos pelo grupo de pesquisa LLuMeS (Laboratório de Luminescência em Materiais e Sensores), coordenado pelos professores doutores Ana Maria Pires e Sergio Antonio Marques de Lima na FCT-Unesp, campus de Presidente Prudente.

O estudo em questão iniciou-se em 2011 através da então aluna Sabrina Aléssio Camacho, durante seu trabalho de mestrado intitulado: “Propriedades fotoluminescentes de complexos *tetraquis* (β -dicetonatos) de európio(III) para aplicação como dispositivos conversores de luz”²⁵, o qual teve por objetivo o estudo e avaliação fotoluminescente de complexos *tetraquis*(dbm) e *tetraquis*(hfac) de európio(III), substituindo as moléculas de água da esfera de coordenação e variando os contra-íons K^+ e $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$ a fim de verificar qual deles contribuiria mais nas propriedades luminescentes dos compostos. Os complexos obtidos após caracterização óptica e molecular foram aplicados em filmes através da técnica de *spray drying*²⁶. A partir deste estudo pioneiro promovido pela Sabrina, foi possível verificar que a presença do contra-íon caudado aprimorava as propriedades fotofísicas do complexo de európio(III) com ligante dbm, tornando-o dentre os sistemas investigados o candidato mais promissor para aplicação em dispositivos conversores de luz.

Após isso, em 2015 a então doutoranda Camila Mareco Bento Leite Silva, deu continuidade aos estudos iniciais da aluna Sabrina e desenvolveu sua tese de doutorado: “Complexos de Eu(III) com ligantes do tipo Cumarinas e β -dicetonas para aplicação em dispositivos conversores de luz”²⁷, em que ela sintetizou complexos homolépticos e heterolépticos de európio(III), utilizando os ligantes (dbm), (tfac) para a série dos complexos homolépticos e (dbm) e (cca) para os complexos heterolépticos, variando diversos contra-íons com caráter anfifílico, como por exemplo: $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}]^+$, $[\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}]^+$ e $[\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{N}]^+$. Para tanto, a então doutoranda avaliou a influência desses ligantes, bem como dos contra-íons nas propriedades luminescentes dos materiais, a fim de verificar quais deles apresentariam resultados mais promissores para produção de filmes luminescentes finos por meio da técnica

de Langmuir-Blodgett (LB) ou Langmuir- Schaefer (LS), além de filmes de PMMA para aplicação em dispositivos de iluminação. Segundo o estudo da autora em menção, a presença do contra-íon simétrico $[C_{26}H_{56}N]^+$ resultou nas melhores propriedades fotofísicas para os complexos de európio(III)²⁸.

Com o intuito de verificar a viabilidade dos sistemas por ela produzidos como possíveis candidatos a dispositivos de iluminação, a mesma selecionou o complexo mais promissor em questão de luminescência, tempo de vida, e rendimento quântico intrínseco e desenvolveu protótipos de LEDs utilizando para isso filmes de PMMA baseados nos complexos de *tetraquis* de európio(III)²⁹. Esta parte do trabalho foi desenvolvida em colaboração com o então doutorando Airton Germano Bispo Júnior, que trouxe a expertise de produção de protótipos de LED para nosso grupo de pesquisa^{30,31}.

Concomitante a isso, o desenvolvimento dessa pesquisa surge do interesse em estudar outro polímero além do PMMA, no caso o PVDF, buscando o aprimoramento das propriedades ópticas, térmicas e mecânicas dos filmes com complexos emissores no vermelho e agora, também no verde, a fim de aplicá-los como LEDs em iluminação de estado sólido.

1.2 Terras Raras, Luminescência, Efeito Antena

Os elementos lantanídeos e actinídeos do bloco *f* estão presentes no 4º e 5º períodos da tabela periódica, respectivamente. Em conjunto com o escândio (Sc, Z=21) e o ítrio (Y, Z=39) do bloco *d*, tem-se o chamado grupo dos elementos Terras Raras. Embora os elementos ²¹Sc e ³⁹Y não sejam do mesmo bloco que os lantanídeos, estes são classificados assim devido sua similaridade química com os elementos do bloco *f*¹⁰. A denominação Terras Raras é um termo antigo que surgiu devido ao fato de que os primeiros elementos conhecidos dessa categoria foram encontrados na forma de óxidos e, embora fossem muito abundantes, sua extração era um tanto difícil. Porém, essa definição além de inadequada e ultrapassada, está incorreta, pois com exceção do promécio (que não existe de forma independente na natureza) os lantanídeos são mais abundantes que muitos outros elementos^{14, 32, 33,34,35}.

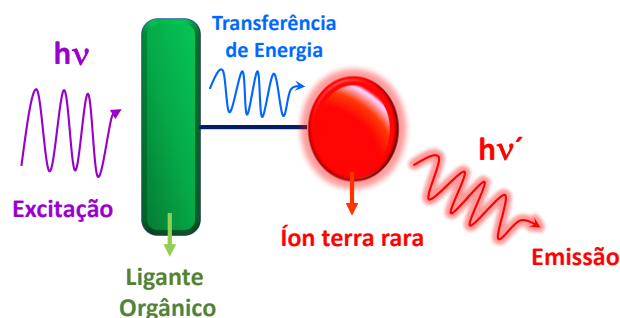
A química dos elementos terras Raras é caracterizada principalmente pelo seu estado trivalente, no entanto, elementos como cério, európio, térbio, itérbio, praseodímio e neodímio, podem manifestar os estados de oxidação Ce^{4+} , Eu^{2+} , Tb^{4+} , Yb^{2+} , Pr^{4+} e Nd^{4+} , o que permite uma exploração diferenciada na química de oxirredução desses elementos^{13,14, 33}. Porém, no caso dos íons tetravalentes Tb^{4+} , Pr^{4+} e Nd^{4+} , estes são instáveis em solução, podendo apenas ser encontrados como sólidos, na forma de fluoretos, ou de óxidos^{22,17}.

A tendência de os lantanídeos formarem íons trivalentes estáveis (Ln^{3+}) é resultado da configuração eletrônica desses elementos. Os Ln^{3+} apresentam configuração eletrônica $[\text{Kr}] 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6$ em que f^n varia de 0 a 14 nas subcamadas ao longo dos períodos; sendo assim, a camada f^n mais interna está sendo “blindada” pelas camadas $5s^2 5p^6$ que por sua vez, são mais externas. Aqui cabe uma ressalva, com relação ao termo “blindagem”, este não deve ser confundido com o efeito causado pelos elétrons internos em relação a elétrons de camada mais externa e que leva à estimativa do número atômico efetivo (Z_{ef}) a partir da constante de blindagem (σ)³³. Desta forma, este fenômeno de “blindagem”, que pode ser melhor descrito como uma proteção dos elétrons f do ambiente externo, influencia na propriedade luminescente dos íons lantanídeos, visto que a camada onde ocorrem as transições está sofrendo pouca interferência do campo cristalino ao redor do íon no ambiente, o que por sua vez reflete em estados de energia que são pouco afetados^{13, 36}.

Segundo a definição de Laporte, transições eletrônicas entre subníveis diferentes são permitidas (s - p ; d - f); no entanto, quando essas transições ocorrem dentro de um mesmo subnível (p - p ; f - f) elas são proibidas. Já a regra de spin permite transições entre estados de multiplicidade iguais; se a multiplicidade das transições for diferente, como por exemplo, ^5D e ^7F do íon Eu^{3+} , elas são proibidas. Portanto, no caso de íons Ln^{3+} as transições eletrônicas ocorrem com baixa absortividade molar (próximo de $10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^{33,37}.

Uma maneira de contornar a baixa absortividade molar proveniente das transições intraconfiguracionais dos íons lantanídeos, é por meio da coordenação de moléculas orgânicas ao centro metálico, as quais sejam capazes de absorver e transferir energia de forma efetiva para o íon, através do efeito antena (Figura 1)¹⁶. A eficiência dessa absorção e transferência de energia do ligante para o metal, depende da natureza química do ligante^{38, 39}.

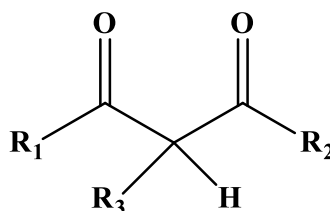
Figura 1: Transferência de energia do ligante orgânico para o íon lantanídeo em complexas terras raras



Fonte: Adaptado da referência⁴⁰

Existe uma série de ligantes que realiza esse mecanismo de transferência de energia para o íon metálico, como por exemplo, derivados de β -dicetonas, ácidos carboxílicos, ligantes piridínicos, macrocíclicos, bases de Schiff; entre outros⁴¹. Dentre as classes de ligantes citadas, as β -dicetonas, Figura 2, são moléculas cromóforas e de fácil rota de síntese¹⁶⁻²⁰.

Figura 2: Estrutura geral das β -dicetonas (1,3-dicetonas), onde R1, R2 varia de acordo com a β -dicetonas estudada.



Fonte: Reproduzida da Referência⁴².

Para que a ligação metal-ligante ocorra, a condição de que ácidos duros preferem bases duras e ácidos moles preferem bases moles, deve ser satisfeita⁷. Segundo a definição de Pearson, os lantanídeos são classificados como ácidos duros, e considerando que as β -dicetonas são bases duras, estas tendem a coordenar-se covalentemente ao íon lantanídeo¹⁶. Devido ao fato das β -dicetonas serem bidentadas, elas tendem a ligar-se de forma quelante ao íon, o que reflete em uma estrutura estável e mais forte, cuja estequiometria pode variar de 2 a 4 moléculas ligantes⁴³.

Os íons Ln^{3+} , por sua vez, podem apresentar números de coordenação que variam de 6-12, sendo 8 sua forma mais estável⁴⁴. Ligantes tais como as β -dicetonas podem se coordenar aos íons lantanídeos formando complexos *mono*, *bis*, *tris*, e *tetraquis*, ou seja, os complexos formados entre eles podem conter de uma a quatro moléculas de ligantes. No entanto, as

formas *tris* e *tetraquis* são as mais comuns, devido a estabilidade promovida ao centro metálico com 6 e 8 ligantes, respectivamente⁴⁵.

Fazendo um paralelo entre os modos de coordenação *tris* e *tetraquis* dos complexos lantanídeos com β -dicetonas, embora os complexos *tris* sejam os mais relatados na literatura, e muitos apresentem altas eficiências de emissão⁴⁶, o fato de que este modo de coordenação em muitas situações permita que a esfera de coordenação do íon central seja completada com moléculas de água, representa uma desvantagem do ponto de vista fotofísico. Quando moléculas de água estão presentes, os modos vibracionais característicos da ligação O-H atuam como supressores da luminescência via perdas por fônon, especialmente em complexos com o íon Eu(III), resultando em um sistema com baixas eficiência quântica e intensidade de emissão. Neste caso, sua aplicabilidade em dispositivos de iluminação é prejudicada⁴⁷.

No entanto, para os complexos *tetraquis*, esse efeito de supressão é reduzido, uma vez que com a presença dos quatro ligantes na esfera de coordenação, há um impedimento estérico que dificulta a coordenação de moléculas de água^{45, 48, 49}. Além disso, o fato de podermos variar os contra-íons dos complexos *tetraquis* aniônicos leva à modificações das propriedades do sistema final que podem ser vantajosas para uma série de aplicações^{24,26,28,29}.

1.3 Európio(III) e Térbio(III)

As transições eletrônicas nas subcamadas *f-f* dos íons terras raras lhes confere propriedades luminescentes que se manifestam da região UV até a região NIR. Essas transições podem atingir intensidades altas que favorecem a geração das três cores primárias (vermelho, verde e azul) e seu uso em vários dispositivos ópticos^{13, 50}.

Dentre os íons lantanídeos, o Eu^{3+} é o mais investigado devido a ser considerado uma sonda espectroscópica, pois a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ apresenta ambos estados, excitado e fundamental, não degenerados, sendo possível retirar informações estruturais a partir de análise do espectro de emissão. Este íon apresenta múltiplas transições eletrônicas que resultam em bandas estreitas de emissão observadas principalmente na região vermelha do espectro eletromagnético, no intervalo de 570 a 720 nm⁵¹. A cor de emissão observada é atribuída ao conjunto de transições entre os estados $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$), Figura 3a, sendo que aquelas referentes aos estados $J = 5$ ou 6 estão acima de 720 nm, na região do infravermelho, fora do intervalo do visível, por isso são menos comuns de serem observadas⁵¹.

Figura 3: Diagrama de energia esquemático para os íons Eu^{3+} (Fig.3.a) e Tb^{3+} (Fig.3.b).

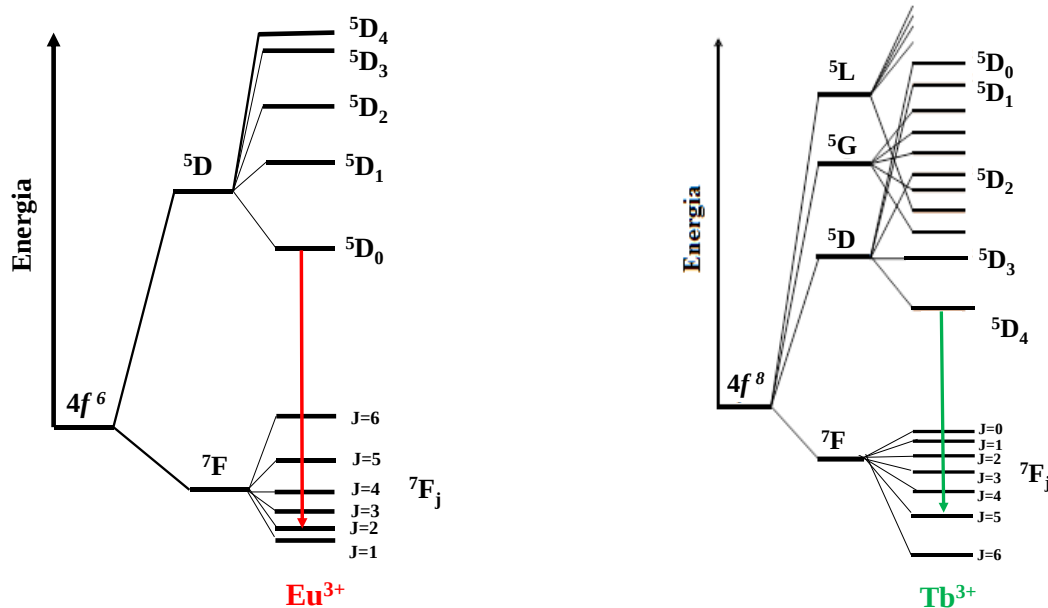


Fig.3.a: Diagrama de energia do Eu^{3+}

Fig. 3.b: Diagrama de energia do Tb^{3+}

Fonte: Adaptado da Referência⁵²

As transições ocorridas, bem como a intensidade de emissão dos íons Eu^{3+} , Figura 3.a, estão associadas a momentos de dipolo elétrico ou magnético, sendo que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é considerada uma transição de baixa intensidade e ocorre apenas em compostos cuja simetria é C_n , C_{nv} ou C_s ; a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, que ocorre via mecanismo de dipolo magnético, apresenta uma intensidade que varia de média a alta e independe do ambiente químico, sendo sua taxa de decaimento independente da simetria; a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (principal responsável pela coloração vermelha da emissão dos íons Eu^{3+}) ocorre por dipolo elétrico forçado, e apresenta uma intensidade que varia de média a muito alta, sendo considerada hipersensível, pois sofre influência do ambiente químico; já a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ é uma transição proibida, por isso apresenta intensidade de emissão baixa; por fim, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ apresenta intensidade média e o que vai influenciar no aumento da intensidade é a simetria e covalência do sítio ligado ao íon európio^{13,51}. As propriedades ópticas dos íons trivalentes de európio, na região do vermelho, têm motivado a comunidade científica na busca de novos dispositivos luminescentes emissores de luz, principalmente na área médica como sondas luminescentes⁵¹.

Já o térbio(III), (estado de oxidação mais estável) apresenta configuração eletrônica $[\text{Kr}]4d^{10}4f^8 5s^2 5p^6$ e exibe espectros luminescentes na região do verde, coloração esta característica da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$. O Tb^{3+} apresenta níveis de energia similares aos do Eu^{3+} , Figura 3b, no entanto a alta degenerescência dos estados emissores do Tb^{3+} dificulta a

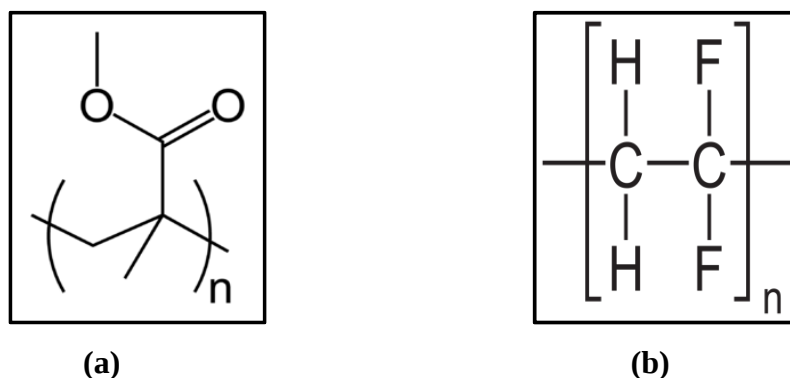
interpretação de seus espectros de absorção e de emissão. As propriedades luminescentes do Tb^{3+} conferem a este uma elevada eficiência do decaimento radiativo, o que implica no seu potencial poder de aplicação em materiais luminescentes^{13, 53}.

1.4 Polímeros PMMA e PVDF

A busca pelo desenvolvimento de dispositivos envolvendo complexos de terras raras incorporados a matrizes poliméricas tem sido alvo de muitas pesquisas nas últimas décadas, devido à alta luminescência e as propriedades físicas e mecânicas de muitos polímeros⁵⁴. Uma forma de viabilizar a aplicação desses compostos como dispositivos é por meio do preparo de filmes, envolvendo polímeros com alta massa molecular, como por exemplo, o poli(metil-metacrilato) (PMMA)⁵⁵, fluoreto de poli(vinilideno) (PVDF)⁵⁶, poli(óxido) de etileno(POE) e poli(óxido) de propileno (POP)⁵⁷, poli(vinil pirrolidona) (PVP)⁵⁸, entre outros.

Neste contexto, alguns dos polímeros mais utilizados e conhecidos para o preparo de filmes poliméricos é o PMMA e o PVDF, cujas estruturas estão representadas na Figura 4.

Figura 4: (a) Estrutura dos polímeros poli(metil-metacrilato) (PMMA) e (b) fluoreto de poli(vinilideno) (PVDF)



Fonte: Autoria própria

O PMMA é um material polimérico termoplástico, amorfo, linear, que possui excelente transparência na região do visível e resistência a agentes atmosféricos^{59, 60}. Este tipo de polímero é principalmente sensível à luz ultravioleta, mas sua sensibilidade pode ser estendida a algumas outras regiões do espectro visível com uso de sensibilizadores ou corantes⁶¹. Quando produzido na forma de filme pela técnica de deposição (*casting*) utilizando clorofórmio como solvente, seu espectro de absorção de fato apresenta uma banda (ombro) na região de aproximadamente 275 nm atribuída à transição $n-\pi^*$ do grupo carbonil da

macromolécula polimérica⁶¹. Nestas condições, seu *bandgap* óptico foi estimado como sendo aproximadamente 4,94 eV, o que garante, portanto, sua transparência em boa parte do UV-vis, justificando sua escolha para ser utilizado como suporte dos complexos luminescentes aqui estudados.

Já o PVDF, por sua vez, é um polímero semicristalino com excelentes propriedades físicas e químicas, tais como resistência mecânica e tenacidade, alta resistência à abrasão, grande resistência à exposição ao ar livre e à luz solar, propriedades piezoelétricas, bem como boa estabilidade térmica^{62,63}. Além de todas estas características, que o habilita à diversas aplicações, PVDF de grau médico já foi reportado como sendo muito útil na biomedicina devido à sua biocompatibilidade⁶³.

Com relação à propriedade estrutural e característica semicristalina do PVDF, ele se cristaliza principalmente em cinco fases diferentes α , β , γ , δ e ϵ . A fase α é uma fase não eletroativa com conformação $TGT\bar{G}$, o que leva à sua natureza apolar. Enquanto a fase β tem toda conformação trans (TTTT) e, portanto, se comporta como fase polar, enquanto a fase γ é um tanto polar por natureza devido à sua conformação $T_3GT_3\bar{G}$. No entanto, dentre todas estas fases a α é obtida mais facilmente e a principal característica dessa fase é sua eficiente propriedade mecânica, a qual está associada justamente à sua característica apolar^{64, 65, 66,67}.

Devido às propriedades ópticas desses polímeros, muitos compostos terras raras, especialmente os de Eu^{3+} e de Tb^{3+} , contendo ligantes transferidores de energia, como as β -dicetonas, têm sido incorporados em filmes destes materiais, a fim de aumentar o rendimento quântico, bem como, as propriedades mecânicas e térmicas destes para utilizá-los como possíveis dispositivos luminescentes, como LEDs, sensores químicos, concentradores solar, telas coloridas, entre outros^{55,28,68}.

Desta forma, como o PMMA é um polímero não cristalino e o PVDF tem estrutura semicristalina, torna-se interessante avaliar a influência destas características na produção de filmes contendo os complexos luminescentes objeto de estudo deste trabalho. Assim, é possível fazer uma comparação da contribuição de cada polímero na melhoria ou não das propriedades ópticas, térmicas e químicas dos sistemas combinados e quais seriam mais adequados para uso em protótipos de LED.

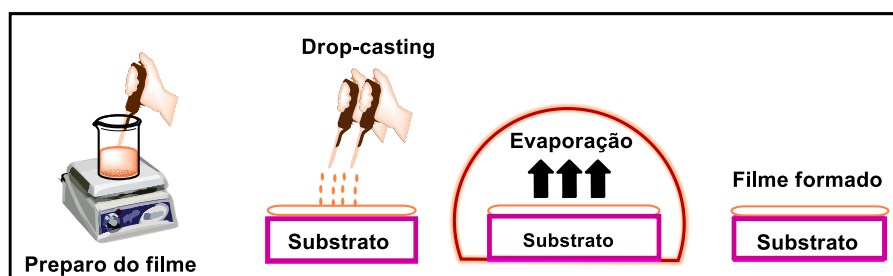
1.5 Drop-casting

Nos últimos anos, muitas técnicas de preparo de filmes têm sido utilizadas e discutidas na literatura, dentre elas, as mais comuns são: *drop casting*, deposição camada por camada

(LbL), *spin coating*, *spray coating*, entre outras⁶⁹. A técnica *drop-casting* é uma técnica simples, rápida e de baixo custo e por isso tem sido muito aplicada no segmento da pesquisa para preparo de filmes baseados em complexos, híbridos e matrizes^{29, 70}. O ponto negativo dessa técnica é o baixo controle da espessura e da formação do filme no substrato, o que por sua vez pode resultar na formação de pequenos aglomerados e consequentemente uma superfície heterogênea para o filme⁷¹.

No entanto, mesmo com suas limitações, essa técnica é bastante eficaz, visto que através dela pode-se obter filmes transparentes, de alta estabilidade térmica e mecânica. Sendo assim, o princípio do *drop-casting*, consiste na deposição proveniente do gotejamento de soluções contendo o componente que irá formar o filme sobre a superfície de um determinado substrato, utilizando um solvente volátil como veículo, seguido da evaporação deste solvente⁷². Na química, esta técnica pode ser utilizada para deposição de filmes poliméricos ou de suspensões com partículas sólidas⁷³. O esquema de deposição de filmes a partir da metodologia *drop-casting* é apresentado na Figura 5.

Figura 5: Esquema de deposição dos filmes pelo método *drop-casting*



Fonte: Autoria própria.

1.6 Iluminação de estado sólido (SSL)

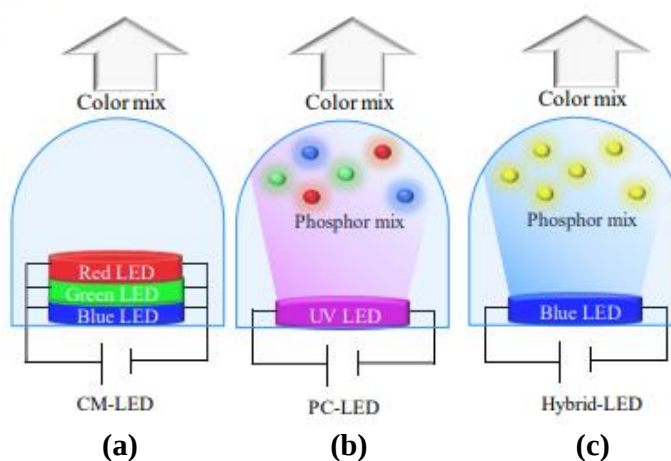
A iluminação de estado sólido (SSL) é uma área da engenharia de iluminação que estuda o uso dos diodos emissores de luz tradicionais (LEDs), diodos emissores de luz orgânicos (OLED) ou diodos emissores de luz poliméricos (PLED) para a produção de luz branca. Para o desenvolvimento desse estudo, vamos focar nos LEDs.

Os LEDs são semicondutores que possuem a propriedade de converter energia elétrica em luz. A emissão espontânea de luz desses dispositivos acontece por meio da recombinação radiativa de buracos de elétrons, quando submetido a um campo elétrico (fenômeno de eletroluminescência)⁷⁴.

Os WLEDs (diodos emissores de luz branca) têm se destacado comercialmente pois estão substituindo as fontes de luz tradicionais como lâmpadas incandescentes e fluorescentes^{75,76}. Embora seja um investimento mais elevado, os WLEDs são alternativas de iluminação mais eficazes e sustentáveis quando comparado às lâmpadas incandescentes e fluorescentes, uma vez que possuem eficiência alta de conversão de energia, tempo de vida útil mais elevado e não há em sua composição vapor-de mercúrio, o que por causa menos danos ao meio ambiente⁷⁷.

A produção de luz branca em WLEDs pode ocorrer de várias formas diferentes, mas três delas são mais comuns: (a) *color-mixed* LEDs, CM LEDs; (b) *phosphor-converted* LEDs, PC LEDs; (c) *hybrid*-LEDs, todas elas envolvendo mistura de cores representadas na Figura 6. A produção de luz branca a partir da abordagem CM LEDs ocorre através da combinação de *chips* de LEDs emissores de luz azul, verde e vermelha, tipicamente através de um sistema RGB (mistura das cores vermelha, verde e azul), do inglês *red* (R), *green* (G) and *blue* (B); a arquitetura do PC LED envolve o recobrimento de um *chip* emissor de radiação UV utilizando luminóforos^{78*} emissores de luz vermelha, verde e azul, de forma que a mistura da emissão dos luminóforos resulta em luz branca; já nos LEDs híbridos, a sensação de luz branca é provocada através da mistura de cores entre um *chip* de LED azul recoberto por uma mistura de luminóforos emissores de luz amarela, amarela+vermelha ou verde+vermelha⁷⁹.

Figura 6: Métodos de obtenção de luz branca: (a) CM LEDs; (b) PC LEDs; (c) Híbridos LEDs.



Fonte: Adaptado da literatura⁷⁴.

* Luminóforos: compostos que apresentam a propriedade de emitir luz⁷⁸.

Os principais WLEDs disponíveis comercialmente se baseiam em um *chip* de LED emissor de luz azul (InGaN) revestido pelo luminóforo YAG:Ce³⁺ (Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺) emissor de luz amarela. Nestes dispositivos, a eficácia luminosa (fluxo luminoso, lm/ potência elétrica de entrada, W), temperatura de cor correlata (CCT, classifica a tonalidade da luz branca como quente ou fria) e o índice de reprodução de cor (CRI, indica a capacidade de reprodução da aparência real de objetos quando iluminado pela lâmpada) são fatores determinantes para expressar a qualidade da iluminação.⁸⁰

Entretanto, alguns problemas relacionados a estes dispositivos são encontrados atualmente, a se falar: (i) alta temperatura de cor correlata, (ii) índice de renderização de cor relativamente baixo, e (iii) baixa estabilidade cromática devido à falta do componente de emissão no vermelho. A alta temperatura de cor faz com que a luz branca tenha uma tonalidade azulada (chamada de luz branca fria) que é danosa para a regulação do ritmo circadiano humano durante a noite.⁸¹

Uma forma de melhorar todas estas questões encontradas no WLED comercial é combinar à emissão do YAG:Ce³⁺ a emissão de luz vermelha, a fim de diminuir a CCT e aumentar o CRI. Além disso, a arquitetura baseada em PC LEDs também tem sido investigada devido à alta estabilidade cromática proporcionada, já que o olho humano não detecta radiação UV.⁸²

Normalmente, estudos têm sido desenvolvidos para estas finalidades e são baseados principalmente na utilização de luminóforos inorgânicos contendo Eu²⁺, Mn²⁺, Mn⁴⁺ ou Ce³⁺ como centros ópticos. Entretanto, apesar destes materiais serem o estado da arte para esta aplicação, condições de síntese extremas (processos caros de sínteses, atmosfera controlada de N₂, temperaturas de calcinação elevadas) e banda larga de emissão parcialmente cobrindo a região do IV próximo são desvantagens que podem ser superadas a partir da utilização de complexos luminescentes contendo Ln³⁺.^{83,84,85}

A escassez de LEDs emissores na região do verde, devido à ausência de semicondutores de alta eficiência nesta região espectral, é outra dificuldade a ser vencida. Este problema surge da diminuição abrupta da eficiência quântica externa (EQE) dos LEDs baseados em InGaN na faixa espectral verde-amarelada.

Portanto, o principal desafio na fabricação de LEDs brancos de alta eficiência ou mesmo de LEDs monocromáticos utilizando uma das três arquiteturas ilustradas na Figura 6 reside na busca de luminóforos que exibam altos rendimentos quânticos de emissão assim como estabilidades térmicas e estruturais adequadas.

Neste caso, complexos a base de Ln^{3+} (como os propostos neste trabalho) são facilmente sintetizados em condições reacionais brandas, apresentam alta absortividade molar na região de excitação dos chips de LEDs (UV próximo e azul), emissão de luz intensa e bandas finas de emissão, os quais os tornam candidatos viáveis para esse tipo de aplicação. Entretanto, a principal desvantagem desta classe de materiais é a baixa fotoestabilidade frente a alta densidade de fótons de excitação advinda dos chips de LEDs. Para superar este desafio, vamos dispersar os complexos em polímeros a fim de proteger os mesmos contra fotodegradação^{28,29}.

2 OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho tem como objetivos gerais:

- A síntese e caracterização de filmes baseados em complexos tetra substituídos de európio(III) com dibenzoilmetanato(Hdbm) e de térbio(III) com acetilacetionato (Hacac), utilizando os polímeros polimetil-metacrilato (PMMA) e fluoreto de polivinilideno (PVDF).
- Avaliação das propriedades ópticas dos complexos e dos filmes sintetizados a fim de verificar a viabilidade deles como possíveis candidatos à aplicação como dispositivos LEDs em iluminação de estado sólido.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar estrutural, molecular e opticamente os complexos de európio(III) e de térbio(III) tetra substituídos com dibenzoilmetanato(Hdbm) e acetilacetionato(Hacac), variando os contra-íons didodecildimetilamônio ($C_{26}H_{56}N^+$) para o complexo de európio(III) e sódio (Na^+), para o complexo de térbio(III). Sendo: $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$, $Na[Tb(acac)_4]$;
- Preparar filmes dos complexos *tetraquis* de európio(III) e térbio(III) utilizando os polímeros PMMA e PVDF, por meio do método “*drop-casting*”;
- Estudar o comportamento fotoluminescente dos complexos e dos filmes produzidos, a fim de verificar e comparar o rendimento quântico intrínseco e rendimento quântico total desses materiais e avaliar sua aplicabilidade como dispositivo LED para iluminação de estado sólido.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes utilizados nas sínteses

Tabela 1: Reagentes e solventes utilizados no preparo das soluções, complexos e filmes estudados neste trabalho.

Nome	Fórmula Molecular	Massa	Marca	Pureza/%
		Molecular/ g·mol ⁻¹		
Acetilacetona (Hacac)	C ₅ H ₈ O ₂	100,12	Aldrich	99,0
Ácido clorídrico	HCl	36,50	Aldrich	37,0
Álcool Etílico Absoluto	C ₂ H ₅ OH	99,5	Synth	46,1
Brometo de Didodecildimetilamônio	C ₂₆ H ₅₆ BrN	462,65	Aldrich	98,0
Clorofórmio	CHCl ₃	119,38	Cinética	99,8
Dibenzoilmetano (Hdbm)	C ₁₅ H ₁₂ O ₂	224,25	Aldrich	98,0
Dimetilformamida (DMF)	C ₃ H ₇ ON	73,09	Synth	99,8
Fluoreto de poli(vinilideno) (PVDF)	CH ₂ F ₂	-	Atochem	99,0
Hidróxido de Amônio	NH ₄ OH	35,05	Synth	27,0
Hidróxido de sódio	NaOH	40,00	Synth	97,0
Óxido de Európio	Eu ₂ O ₃	351,92	Aldrich	99,9
Óxido de Térbio	Tb ₂ O ₃	365,80	Aldrich	99,9
Peróxido de Hidrogênio	H ₂ O ₂	34,01	Synth	34,0-36,0
Polimetil-metacrilato (PMMA)	CH ₂ =C(CH ₃)COOCH ₃	-	Aldrich	99,0

Fonte: Autoria própria.

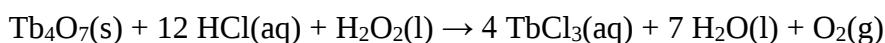
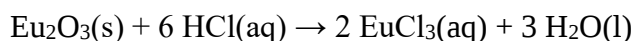
3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Preparo das soluções etanólicas de Cloreto de Európio (EuCl₃) e Cloreto de Térbio (TbCl₃)

Para o preparo da solução de cloreto de európio (EuCl₃) 0,05 mol/L foi pesada uma massa de óxido de európio (Eu₂O₃) de 0,5004 g, o qual foi solubilizado em 50 mL de solução aquosa de HCl 1 mol/L. Essa solução ficou sob agitação magnética, com aquecimento em aproximadamente 70°C até a completa solubilização do óxido. A solução teve seu volume reduzido (em até 20 mL) por evaporação e a cada evaporação era adicionado em torno de

30 mL água, a fim de aumentar o pH do meio. Para auxiliar neste processo, foi preparada uma solução aquosa de hidróxido de amônio (NH_4OH) 5×10^{-2} mol/L, a qual foi adicionada gota a gota na solução do EuCl_3 , até que o pH ficasse entre 4-6, evitando assim a formação de espécies desprotonadas estáveis e hidrolisadas.

Já para o preparo da solução do cloreto de térbio (TbCl_3), foi pesada uma massa de 0,9346 g de óxido de térbio (Tb_4O_7). Em seguida foi adicionado 30 mL de solução aquosa de HCl 1 mol/L e 40 gotas de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ao óxido Tb_4O_7 , a fim de reduzir o Tb^{4+} em Tb^{3+} . Essa solução ficou sob agitação magnética, com aquecimento em aproximadamente 70°C e teve seu pH ajustado entre 4-6 com solução de NH_4OH 5×10^{-2} mol/L. As reações descritas acima serão representadas a seguir.



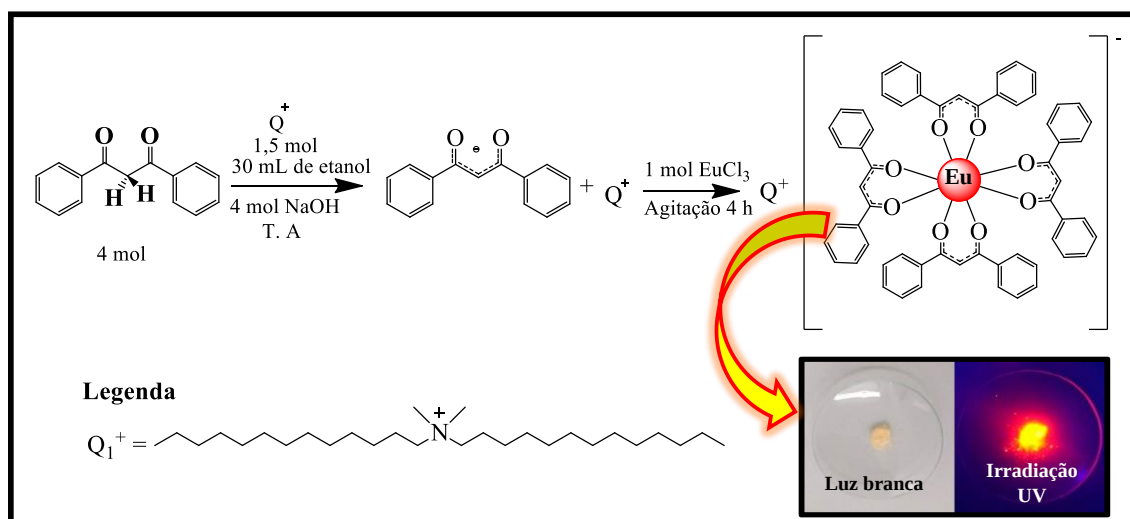
Após o ajuste do pH, trocou-se o solvente das soluções por etanol através de sucessivas adições e evaporações. Para finalizar, foram realizadas titulações em triplicatas para confirmar as concentrações das soluções e através dos volumes de viragem, fez-se a média e por meio dos cálculos obteve-se a concentração experimental das soluções.

3.2.2 Síntese do complexo *tetraquis* de dibenzoilmetanato de európio(III) - $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$

O complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ foi preparado seguindo o protocolo de síntese descrito na literatura²⁸ (Figura 7). Para isso, foram adicionadas quantidades estequiométricas de 4:1,5 do ligante Hdbm para o contra-íon. Essa mistura foi solubilizada em 30 mL de etanol. Em seguida foi adicionada solução aquosa de NaOH 1 mol/L na proporção de 1:1 do ligante, a qual passou de transparente para amarelo claro, confirmando a desprotonação da β -dicetona e consequente formação do íon enolato. A partir disso, foi adicionado gota a gota da solução do EuCl_3 na solução do ligante, na proporção de 4:1 do ligante para o íon európio. Essa solução ficou sob agitação por 4 horas, formando então o complexo de interesse.

Após isso, a solução contendo o complexo teve seu volume reduzido por evaporação sob aquecimento. O composto foi posto em banho de gelo e lavado com água gelada a fim de purificá-lo. Por fim, o complexo foi separado por filtração sob pressão reduzida e reservado em dessecador para posterior secagem. O $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ apresentou cor alaranjado claro e um rendimento de 83,8%,

Figura 7: Esquema de síntese do complexo *tetraquis* de dibenzoilmetanato de európio(III) - $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$



Fonte: Autoria própria.

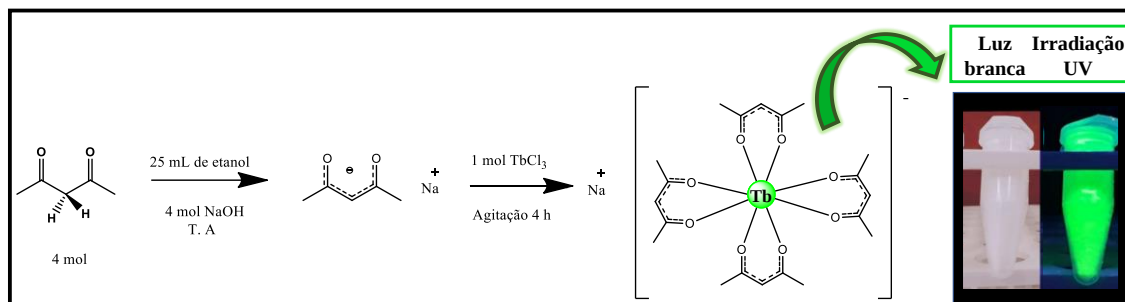
3.2.3 Síntese dos complexos *tetraquis* de acetilacetonato de térbio(III) contendo o contra-íon Na^+

O complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ (Figura 8) foi preparado a partir da adaptação de protocolo da literatura²⁸. Para isso, foram pipetados volumes estequiométricos de 1:1 do ligante Hacac para a solução aquosa de NaOH 1 mol/L (para desprotonar o ligante). Após a adição da base houve a mudança da coloração da solução de transparente para amarelo claro, devido à formação do íon enolato.

Logo após, foi gotejada lentamente solução etanólica de TbCl_3 na solução do ligante, na proporção 4:1 do ligante para o íon térbio. Essa solução ficou sob agitação magnética por 4 horas em temperatura ambiente (Figura 8). Para a etapa descrita anteriormente, foram realizadas sínteses com e sem aquecimento para evaporação do solvente, no entanto, sem aquecimento demonstrou ser mais eficiente o resultado, uma vez que com aquecimento era observado a perda da propriedade luminescente do complexo.

O complexo obtido apresentou coloração branca, e foi lavado com uma pequena quantidade de etanol, separado por centrifugação e reservado em dessecador para posterior secagem. O rendimento da reação foi de 80,4%.

Figura 8: Esquema de síntese do complexo *tetraquis* de acetilacetonato de térbio(III) - Na[Tb(acac)₄]



Fonte: Autoria própria.

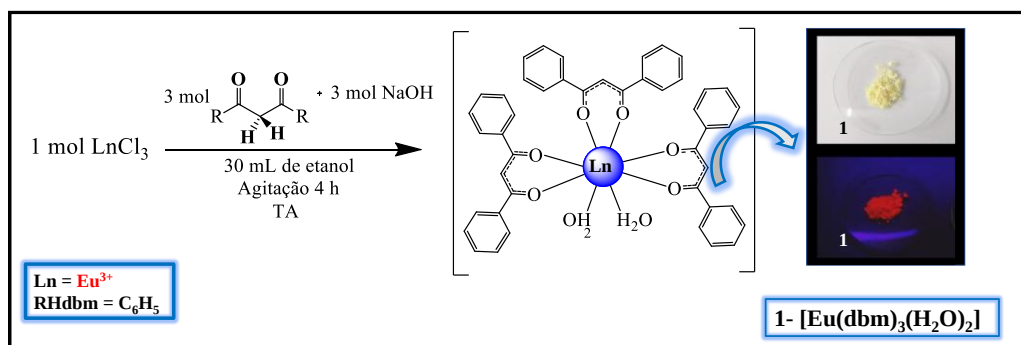
3.2.4 Síntese dos complexos *tris* Eu(III) com dbm

Para a síntese do complexo [Eu(dbm)₃(H₂O)₂], o qual foi produzido para fins de comparação com o complexo de Eu(III) *tetraquis*, adicionou-se 6,3 mL de EuCl₃ em um béquer, seguido da adição lenta de 0,2353 g do ligante livre dbm⁻, previamente desprotonado em 1,05 mL de solução aquosa de NaOH 1 mol/L. Essa solução ficou sob agitação magnética por 4 horas. A solução teve seu volume reduzido através de evaporação em até 10 mL. O complexo foi posto em banho de gelo a fim de forçar maior formação do composto. Para finalizar, o precipitado foi separado por filtração sob pressão reduzida, seguido de lavagens sucessivas com água gelada a fim de purificar o mesmo e reservado em dessecador para posterior secagem. O complexo *tris* obtido apresentou cor amarela e um rendimento de 66,4%. Para a comprovação da formação com sucesso do complexo produzido, abaixo os dados de análise elementar e MALDI-TOF.

Análise elementar (teo./exp): C: 63,01/64,36; H: 4,35/4,11; N: 0,00/0,00.

MALDI-TOF: [[Eu(dbm)₃(H₂O)₂]+H]⁺ m/z: (teo./exp) 859,18/860,65.

Figura 9: Esquema de síntese dos complexos *tris* de európio(III)



Fonte: Autoria própria.

Tabela 2: Complexos produzidos, rendimentos das sínteses e coloração dos compostos sob incidência de luz branca e radiação UV.

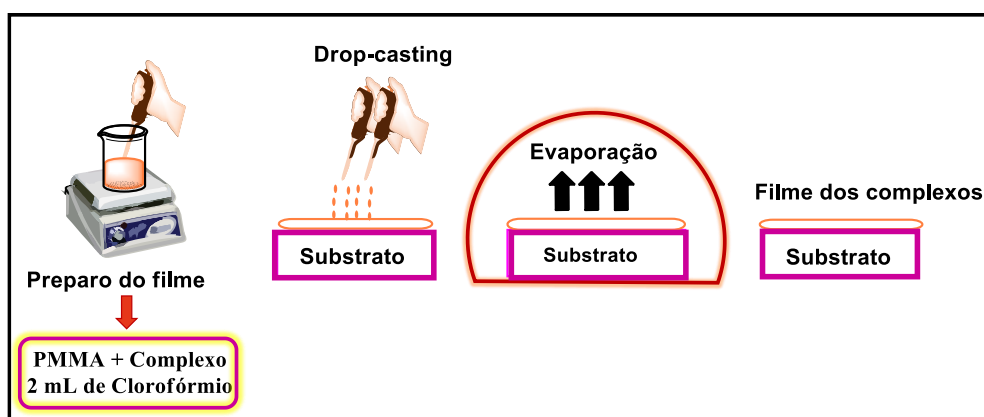
Complexos	Rendimento de reação (%)	Cor observada sob luz branca	Cor observada sob irradiação UV
$[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	83,8	Alaranjado claro	Vermelho
$\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$	80,4	Branco	Verde
$[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	66,4	Amarelo	Vermelho

Fonte: Autoria própria.

3.2.5 Preparo dos filmes de PMMA baseado no complexo *tetraquis* de Eu(III) com dbm e Tb(III) com acac.

Os filmes de PMMA do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, foram preparados conforme reportado na literatura²⁹, nas concentrações 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1%, 2%, 5%, Tabela 3, do complexo em PMMA. Para isso, foram preparadas soluções dos complexos em clorofórmio, com concentração 0,404 mg, solvente este que solubiliza tanto os complexos quanto o polímero. A solução de PMMA e complexo ficou sob agitação magnética até que restasse aproximadamente 1 mL da solução no béquer, por evaporação do solvente a temperatura ambiente. Por fim, a solução foi depositada através do método *drop casting* em um substrato de vidro, de dimensões 22 x 22 mm, e o sistema foi saturado em atmosfera de clorofórmio, para evitar que o filme ficasse opaco (Figura 10).

Figura 10: Representação do preparo dos filmes de PMMA dos complexos de európio(III) e térbio(III).



Fonte: Autoria própria.

Já os filmes do complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ foram preparados nas concentrações 0,5%, 0,75%, 1%, 2%, 5%, Tabela 3, do complexo em PMMA. Uma vez que os complexos de térbio foram insolúveis em todos os solventes testados e as massas equivalentes às concentrações de 0,1% e 0,25% caem dentro do erro associado a balança, essas duas concentrações não foram

realizadas. Os procedimentos e metodologias de deposição dos filmes foram os mesmos descritos para os filmes contendo complexo *tetraquis* de európio(III).

Tabela 3: Concentrações de dopagens dos filmes de PPMA baseados nos complexos de európio(III) e térbio(III) em relação m/m.

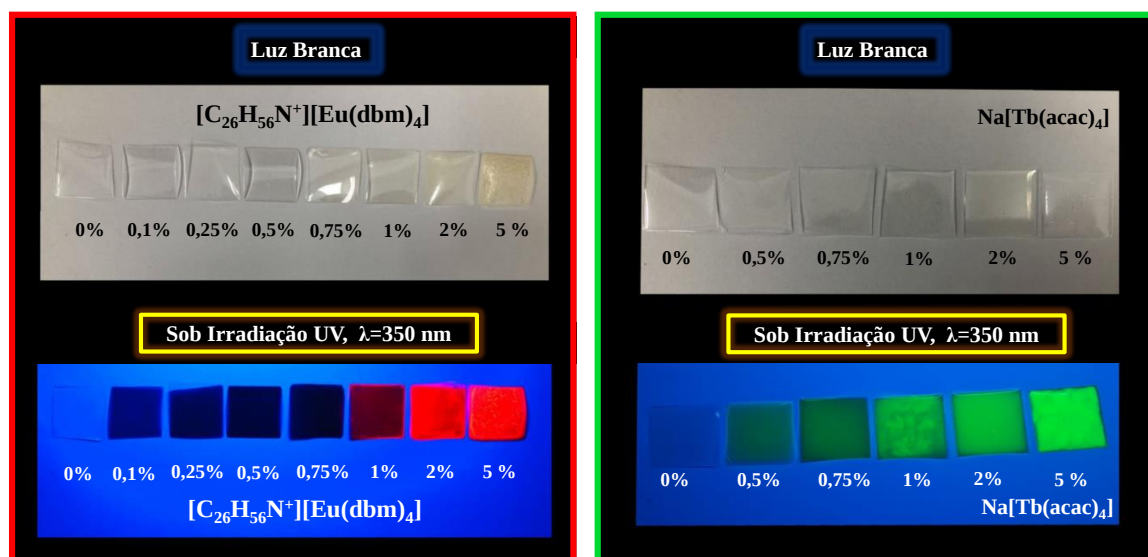
Filme %	massa (mg)		
	PMMA	$[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	$\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$
0	115	-	-
0,1	114,9	0,1 ^[*]	-
0,25	114,7	0,3 ^[*]	-
0,50	114,4	0,6 ^[*]	0,6
0,75	114,1	0,9 ^[*]	0,9
1,0	113,8	1,2	1,2
2,0	112,7	2,3	2,3
5,0	109,2	5,8	5,8

[*] Quantidade obtida a partir da solução a 0,404 mg/mL do complexo em clorofórmio.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 11 tem-se as imagens dos filmes *tetraquis* de európio(III) e de térbio(III).

Figura 11: Filmes baseados em complexos *tetraquis* de európio(III) e térbio(III) suportados em PMMA.



Fonte: Autoria própria.

3.2.6 Preparo dos filmes de PVDF baseado nos complexos *tetraquis* de Eu(III) com dbm e Tb(III) com acac

Os filmes de PVDF dos complexos $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ foram preparados com adaptações da literatura⁸⁶.

Para os filmes do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ suportados em PVDF, foram preparadas concentrações de 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1%, 2%, 5%, Tabela 4, de PVDF no complexo.

Inicialmente foi dissolvido o PVDF em aproximadamente 2 mL do solvente DMF, uma vez que ele solubiliza tanto o polímero como o complexo, sendo deixado sob aquecimento brando e agitação magnética, até total dissolução do polímero e redução do volume a 1 mL. Após isso, o béquer contendo a mistura do polímero dissolvido, foi transferido para uma outra chapa, sem aquecimento, para resfriar a solução. Em seguida, foi adicionado o complexo, sob agitação magnética, a fim de formar o filme de interesse. Após 10 minutos, a mistura foi depositada em uma placa de petri com dimensões 40x12 mm, e foi acondicionado em estufa a 60°C por aproximadamente 15 horas para secagem (Figura 12).

Tabela 4: Concentrações de dopagens dos filmes de PVDF baseados nos complexos de európio(III) e térbio(III) em relação m/m

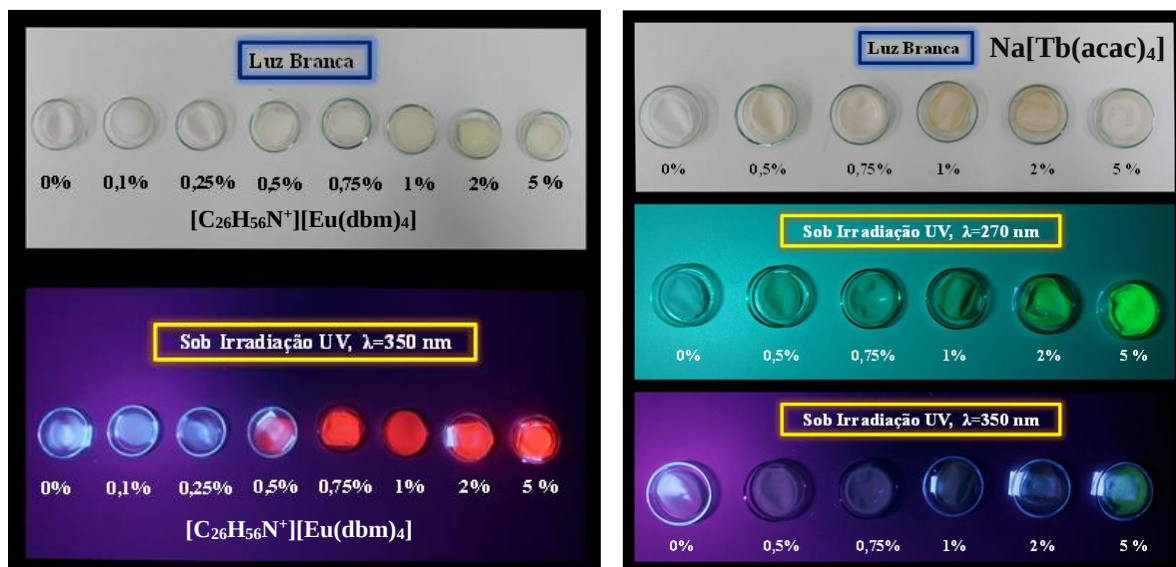
Filme %	massa (mg)		
	PVDF	$[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	$\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$
0	250.0	-	-
0,1	249.7	0.3 ^[**]	-
0,25	249.4	0.6 ^[**]	-
0,50	248.7	1.3	1.3
0,75	248.1	1.9	1.9
1,0	247.5	2.5	2.5
2,0	245.0	5.0	5.0
5,0	237.5	12.5	12.5

[**] Quantidade obtida a partir de 0,404 mg / mL do complexo em DMF.

Fonte: Autoria própria.

Já para os filmes do complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ foram preparadas concentrações de 0,5%, 0,75%, 1%, 2%, 5%, de PVDF no complexo. Os procedimentos e metodologias de deposição dos filmes foram os mesmos descritos para o filme de complexo *tetraquis* de európio(III) em PVDF.

Figura 12: Filmes baseados em complexos *tetraquis* de európio(III) e de térbio(III) suportados em PVDF.



Fonte: Autoria própria.

3.3 Técnicas de Caracterização:

3.3.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos *tetraquis* e *tris* de európio(III) e *tetraquis* de térbio(III) foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo Frontier, equipado com módulo ATR de diamante. As medidas foram realizadas no intervalo de 250 a 4000 cm^{-1} com resolução de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ e 100 varreduras. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP, campus de Presidente Prudente.

3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

As medidas de espectroscopia de absorção no UV-Vis foram realizadas para os ligantes Hdbm, para o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e para os filmes de PMMA dessa série. Para isso, foram realizadas medidas em um espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo UV1800, feixe duplo. Para a obtenção dos espectros do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, a amostra foi dissolvida em clorofórmio e a medida foi realizada utilizando cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. Já para os filmes, as medidas foram realizadas de duas formas

diferentes, primeiro utilizando um filme de PMMA puro como referência, e depois realizando a medida sem o branco, ou seja, contra o ar. Este equipamento encontra-se no Laboratório LTBA coordenado pelo professor Dr. Aldo Eloizo Job – UNESP – Presidente Prudente.

3.3.3 Análise térmica, gravimétrica e diferencial (TG e DTA)

As medidas de análise termogravimétrica foram realizadas em um equipamento TA Instruments, modelo SDT-500, nas condições de 10°C/min até 1200°C, com fluxo de ar a 100 mL/min, disponível no Departamento de Física da FCT-UNESP.

3.3.4 Análise Elementar

Para confirmação da relação estequiométrica proposta para os complexos obtidos, foram analisados os dados da análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Os resultados foram obtidos através do aparelho analisador elementar Flash EA 1112 CHNS disponível na central experimental multiusuários (CEMs) da Universidade Federal do ABC (UFBC), sob responsabilidade da Prof^a. Dr^a. Karina Frin.

3.3.5 Espectrometria de Massas

Análises de MALDI-TOF foram realizadas em um equipamento Bruker Daltonics autoflex III smartbeam, utilizando matriz super DHB pura (2,5-ácido dihidroxibenzóico) no laboratório proteômica da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

3.3.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência dos complexos *tetraquis* de európio(III) e de térbio(III), bem como dos filmes baseados nesses complexos, foram medidos em um espectrofluorímetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon Modelo número: FL3-222, lâmpada contínua, ozone free, disponível no Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica do Instituto de Química, UNESP, Araraquara.

As medidas foram realizadas em modo *front face*, ou seja, ângulo de 22,4°, em relação ao feixe de excitação. Os espectros de excitação foram realizados na região de 250-550 nm, com filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm (*bandpass*), incremento de 0,5 nm e tempo de integração de 0,1 s, com filtro de 399 nm. Os espectros de emissão foram realizados na região de 400-750 nm, com filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm (*bandpass*), 2,0, incremento de 0,5 nm e tempo de integração de 0,1 s, com filtro de 399 nm. Todos os espectros foram corrigidos em relação a intensidade durante as medidas pelo equipamento. As

curvas de decaimento de emissão foram realizadas em um fosforímetro equipado com lâmpada Xe (5 J / pulso), modo *front face*, *timer per flash* de 100, sample incremento de 0,04 ms.

3.3.7 Rendimento Quântico

Nas medidas de rendimento quântico de fotoluminescência (PLQY), foi utilizada uma esfera integradora (Labsphere®) com diâmetro de 5 polegadas e um laser de estado sólido com emissão em 375 nm. O sinal de fotoluminescência foi avaliado por um miniespectrômetro USB2000 + (Ocean Op-tics®). Os valores de PLQY foram obtidos em triplicata. Essas medidas foram realizadas em parceria com o professor Dr. Edson Laureto da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

3.3.8 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

O filme de PVDF contendo 5% do complexo *tetraquis* de európio(III) foi caracterizado por DSC usando um equipamento Netzsch (modelo DSC 214), massa aproximada de 2 mg da amostra em um cadinho de alumina e uma taxa de aquecimento de 10 ° C / min de -90 ° C a 550 ° C. O equipamento está disponível no Núcleo de Inovação Tecnológica em Borracha Natural da FCT / UNESP sob orientação do Professor Aldo E. Job.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

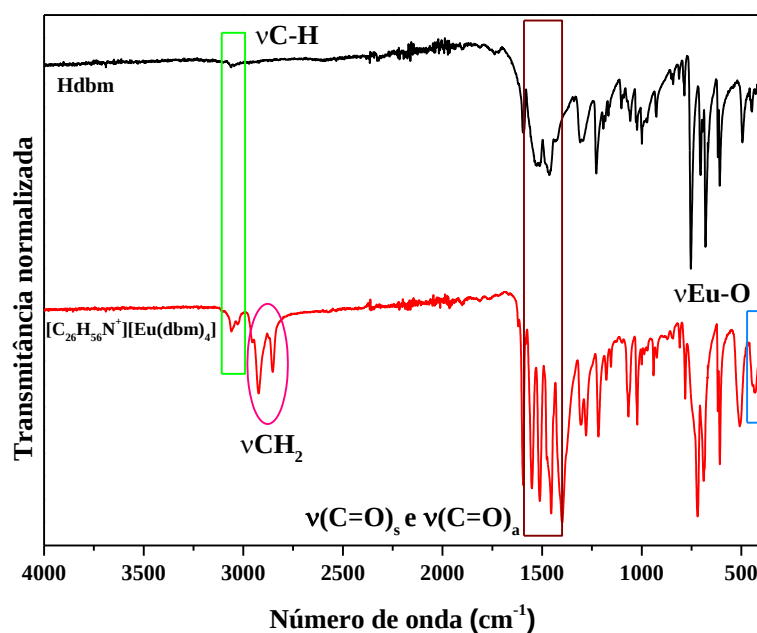
CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MOLECULAR E FOTOLUMINESCENTE DOS COMPLEXOS *TETRAQUIS* DE EURÓPIO(III) E TÉRBIO(III)

4.1 Caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

A técnica de espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV) é uma ferramenta importante no que diz respeito ao estudo e avaliação das estruturas do ponto de vista molecular de compostos em geral. No caso dos complexos sintetizados neste estudo, os deslocamentos nos modos vibracionais observados foram utilizados para dar indícios sobre a coordenação ou não do ligante ao centro metálico, e a consequente forma de coordenação entre eles.

Com isso, o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ (Figura 13) e o complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ (Figura 14), bem como seus respectivos ligantes livres Hdbm e Hacac tiveram suas estruturas estudadas por meio dessa técnica.

Figura 13: Espectros vibracionais de absorção na região do IV para o ligante livre Hdbm e seu complexo correspondente $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, leituras realizadas de 4000 a 400 cm^{-1} .



Fonte: Autoria própria.

Iniciando pelo sistema envolvendo o íon Eu^{3+} , na Tabela 5, estão listados os valores e atribuições das frequências vibracionais observadas nos espectros no IV do ligante Hdbm e do complexo.

Tabela 5: Frequências vibracionais características do ligante livre Hdbm e seu complexo correspondente. $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$

Composto	Atribuição / Número de Onda (cm^{-1})									
	$\nu(\text{CH})$ do ϕ	νCH_2	$\nu(\text{s})$ de $\text{C}=\text{O}$	ν do anel ϕ	ν $\text{C}=\text{C}$	ν do anel ϕ	Deformação $\text{CH} + \text{C}=\text{O}(\text{a})$	$\Delta +$ $\delta \text{CC } \phi$	δ do ϕ	$\nu \text{O-Eu}^{\text{b}}$
Hdbm	3061	-	1591	1531	1531	1531	1471	494	427	427*
$[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	3059-3028	2923- 2852	1594	1551	1511	1476	1454	508	434-430	434-430*

ν = estiramento; δ = deformação no plano; γ = deformação fora do plano; ϕ = fenil; Δ = deformação do anel no plano; s=simétrico; a= antissimétrico.

b=Binnemans, K (2005)⁸⁷ o $\nu \text{O-Ln}$ são encontrados 420-432 cm^{-1} .

*= possivelmente a banda está encoberta.

Fonte: Atribuições com base em Tayyari, S. F. et al. (2007 e 1979)^{88,89} e Liang, E. J. et al. (1970)⁹⁰.

Analisando os espectros FTIR do ligante livre Hdbm, Figura 13, são observadas bandas na região de 3061 cm^{-1} atribuídas ao estiramento $\nu(\text{CH})$ do grupo fenil⁸⁸, enquanto para o complexo contendo esse ligante, a frequência está deslocada para uma região de menor energia. A variação nos modos vibracionais, característicos da deformação angular no plano do grupo fenílico e da ligação $\text{C}=\text{C}$ do fenil de 494 cm^{-1} -508 cm^{-1} do ligante para o complexo, sugere a entrada deste grupo na esfera de coordenação do íon Eu^{3+} .

Para o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ são verificadas bandas na região de 2923-2852 cm^{-1} características do estiramento νCH_2 o qual é atribuído à presença do contra-íon didodecildimetilamônio no complexo aniônico⁹¹.

Na região entre 1591-1471 são observadas mudanças no perfil espectral do complexo para o ligante Hdbm, as quais estão associadas à intensidade das bandas, deslocamentos e desdobramentos. Essas mudanças são causadas pela interação do európio(III) com o grupo enolato.

No que se refere à β -dicetona Hdbm, as bandas associadas aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{s}}$ simétrico e $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{a}}$ antissimétrico do enolato⁸⁸ estão localizadas, respectivamente, em 1591 e 1471 cm^{-1} . Devido ao equilíbrio ceto-enólico, os estiramentos referentes à ligação $\text{C}=\text{C}$ e ao grupo fenil, encontram-se sobrepostos o que ocasionou em uma banda alargada para o ligante, com máximo centrado em 1531 cm^{-1} . Já nos complexos essas bandas encontram-se desdobradas, pois uma vez formado o anel quelato, observa-se um enfraquecimento da ligação $\text{C}=\text{O}$, o que por sua vez é uma consequência da forte interação estabelecida entre o íon Eu^{3+} e

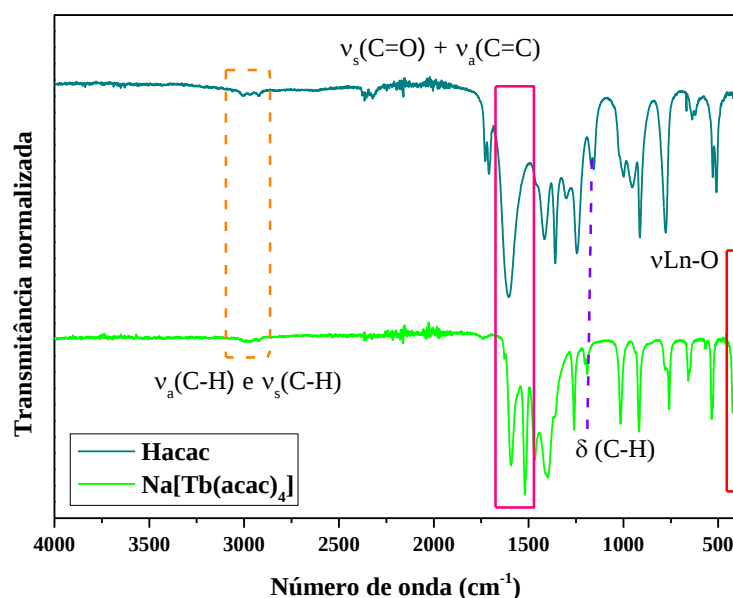
o oxigênio da carbonila na formação da ligação Eu-O, confirmando então a coordenação do lantanídeo ao ligante.

Em conformidade com a literatura, Binnemans, K. (2005), o estiramento característico da ligação O-Ln³⁺ é comumente encontrado na região entre 420-432 cm⁻¹, o que muitas vezes pode ser um problema, uma vez que para o ligante Hdbm, nessa mesma região (em 419 cm⁻¹) encontra-se a deformação angular do grupo fenil. Desta forma, muitas vezes não é possível afirmar a presença do estiramento O-Ln, já que ele pode estar sendo encoberto pela deformação angular do grupo fenílico⁸⁷. Todas as atribuições realizadas para o sistema mencionado, estão em conformidade com trabalhos já estudados no grupo de pesquisa. 25,26,27,28

Já para o complexo Na[Tb(acac)₄], bem como para o ligante Hacac, os modos vibracionais característicos de cada ligação estão presentes na Tabela 6, a partir da análise da Figura 14.

Analizando os espectros de absorção na região do infravermelho do complexo Na[Tb(acac)₄], Figura 14, pode-se verificar bandas na região entre 2964 e 2922 cm⁻¹ correspondentes aos estiramentos antissimétrico e simétrico do grupo metil (CH₃).

Figura 14: Espectros vibracionais de absorção na região do IV para o ligante livre Hacac e seu respectivo complexo Na[Tb(acac)₄]. Leituras realizadas de 4000 a 400 cm⁻¹



Fonte: Autoria própria.

Tabela 6: Frequências vibracionais características do ligante livre Hacac e seu complexo correspondente Na[Tb(acac)₄].

Composto	Atribuição / Número de Onda (cm ⁻¹)					
	ν (a) (CH ₃)	ν (s) (CH ₃)	ν (s) de C=O	ν (a) C=C	δ CH	ν O-Tb ^b
Hacac	2964	2922	1604	1604	1156	-
Na[Tb(acac) ₄]	2966	2920	1592-1519	1519	1190	424

ν = estiramento; δ = deformação no plano; s=simétrico; a= antissimétrico.

b= Binnemans, K (2005)⁹² o ν O-Ln são encontrados 420-432 cm⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

Já o espectro no IV do ligante Hacac, Figura 14, apresenta uma banda intensa desdobrada, em 1708 e 1728 cm⁻¹, que é associada ao estiramento C=O simétrico das formas cis e trans dicetona. Além disso, é possível verificar também uma banda alargada em 1604 cm⁻¹, resultante do estiramento antissimétrico das ligações conjugadas C $\cdots$ C e C $\cdots$ O da forma enólica, em conjunto com a deformação angular das ligações O–H na estrutura planar do enol^{93,94}.

No entanto, no espectro do complexo *tetraquis* de térbio(III), Figura 14, a banda referente ao estiramento do grupo carbonil presente no ligante Hacac com máximo em 1604 cm⁻¹, Tabela 6, está desdobrada e deslocada para região de menor energia, ou seja, entre 1592-1519 cm⁻¹. Ao passo que as bandas em 1708 e 1728 cm⁻¹ referentes ao grupo C=O simétrico do ligante livre, não aparecem no espectro do complexo. Essa variação nas frequências vibracionais é um forte indício de que houve a coordenação do íon Tb³⁺ ao ligante Hacac de forma quelante^{95,96}, uma vez que a ressonância proveniente das ligações C=O e C=C no quelato, contribuem para a diminuição da energia das ligações.

Outra banda referente à deformação angular da ligação C–H com caráter olefinico do grupo quelante é observada na região de 1190 cm⁻¹ para o complexo, enquanto para o ligante Hacac a banda apresenta máximo centrado em 1156 cm⁻¹⁹³.

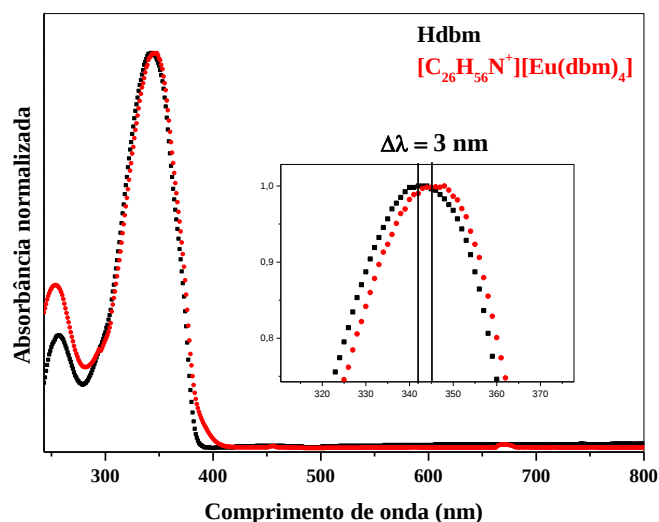
O complexo *tetraquis* de térbio(III) apresenta bandas com frequências vibracionais em 424 cm⁻¹. Já para o ligante Hacac essa vibração não aparece no espectro, o que sugere a coordenação do íon Tb³⁺ ao oxigênio da β -dicetona em análise⁸⁷.

4.2 Caracterização por Espectroscopia de Absorção eletrônica na Região do Ultravioleta Visível (UV-vis)

A técnica de espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis) foi utilizada a fim de determinar as transições eletrônicas e verificar, através do monitoramento do perfil espectral, a formação dos complexos desejados. No entanto, esta análise foi realizada apenas para o complexo contendo Eu(III) já que o complexo de Na[Tb(acac)₄] não foi solúvel em nenhum solvente testado.

Tanto para o complexo, como para o ligante Hdbm, os espectros foram obtidos a partir de soluções em clorofórmio, sendo as leituras registradas no intervalo de 200-800 nm. Na Figura 15 tem-se os espectros de absorção no UV-Vis para o Hdbm e para o complexo [C₂₆H₅₆N⁺][Eu(dbm)₄].

Figura 15: Espectros de absorção no UV-Vis obtidos em solução de clorofórmio do ligante Hdbm e de seu complexo correspondente [C₂₆H₅₆N⁺][Eu(dbm)₄], registrados no intervalo de 250-500 nm a temperatura ambiente. b) Ampliação na região 230-300 nm.



Fonte: Autoria própria.

Nos espectros de absorção no UV-Vis do ligante Hdbm e seu complexo, Figura 15, são observadas duas bandas, sendo que no ligante livre, apresentam-se com os máximos em 256 e 343 nm, respectivamente, onde a segunda apresenta maior intensidade. Estas bandas são atribuídas a transições do tipo $S_0 \rightarrow S_2$ e $S_0 \rightarrow S_1$, respectivamente, ambas de natureza $\pi-\pi^*$.⁹⁷ Já no complexo, verifica-se um pequeno deslocamento de $\Delta\lambda=3$ nm para região do vermelho,

na transição $S_0 \rightarrow S_1$, o que sugere que de fato o íon Ln^{3+} se coordena através dos grupos carbonílicos do ligante, o que concorda com os dados obtidos por FTIR.

4.3 Análise elementar

Os complexos obtidos tiveram suas estequiometrias avaliadas através da técnica de análise elementar. Essa técnica fornece informações sobre as quantidades em percentual de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) dos compostos. Na Tabela 7, tem-se os valores teóricos e experimentais dos complexos $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, e $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$.

Tabela 7: Porcentagens teóricas e experimentais de C, H e N para os complexos sintetizados. Em alguns casos, destacados em vermelho, como não se tem ainda valor experimental, deixou-se explicitado o valor teórico para viabilizar a análise dos dados.

Complexos	C(%)	H(%)	N(%)
	Teórico/Experimental	Teórico/Experimental	Teórico/Experimental
$[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	72,35/72,22	7,06/7,03	0,98/0,95
$\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$	41,53/41,05	4,88/4,74	0,00/0,00

Fonte: Autoria própria.

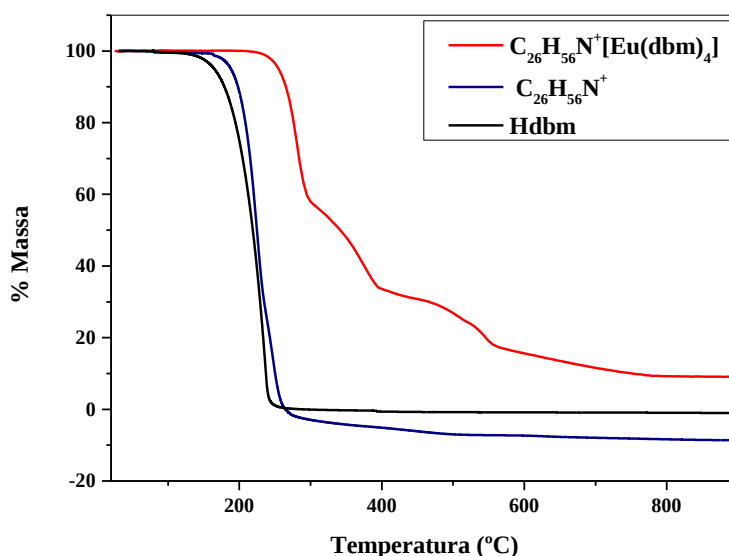
Todos os resultados de análise elementar, Tabela 7, estão coerentes com os valores teóricos para as estruturas *tetraquis* propostas, o que por sua vez confirma a estequiometria para ambos os complexos.

4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A caracterização pela técnica de análise termogravimétrica permitiu determinar a estabilidade térmica dos complexos sintetizados, assim como, monitorar a presença de moléculas de água de coordenação nos mesmos. Na Figura 16 tem-se as curvas termogravimétricas do ligante (Hdbm), do contra-íon $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+]$ e do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, e na Tabela 8 estão listados os percentuais teóricos e experimentais das variações de massa em função da temperatura, referentes a saída do ligante Hdbm e do contra-íon $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+]$, do complexo de európio(III) sintetizado, bem como, a razão $\text{dbm}/[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+]$ encontrada para este composto. Já na Figura 17 encontra-se a curva termogravimétrica para o complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$, e na Tabela 8, tem-se os dados dos intervalos de temperatura, variações de massas e resíduo formado para esse composto.

Analisando as curvas termogravimétricas apresentadas, pode-se observar que a estabilidade térmica do Hdbm é menor que a do contra-íon $[C_{26}H_{56}N^+]$, onde a temperatura inicial de decomposição de ambos, é 114°C e 156°C, respectivamente.

Figura 16: Curvas termogravimétricas (TGA) dos complexos *tetraquis*(dbm) de európio(III).



Fonte: Autoria própria.

Tabela 8: Intervalos de temperatura, variações de massas e resíduos obtidos nas análises das curvas termogravimétricas dos complexos sintetizados.

	Perda de massa do ligante (%)	Perda de massa do contra-íon ($[C_{26}H_{56}N^+]$) (%)	Relação dbm/ $[C_{26}H_{56}N^+]$	% Resíduo
$[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ teórico	62,54	26,80	4,00	12,31
$[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ experimental	(214°C-394°C) 66,04	(394°C-781°C) 24,75	4,57	9,21

*Considerando como resíduo final: Eu_2O_3 ;

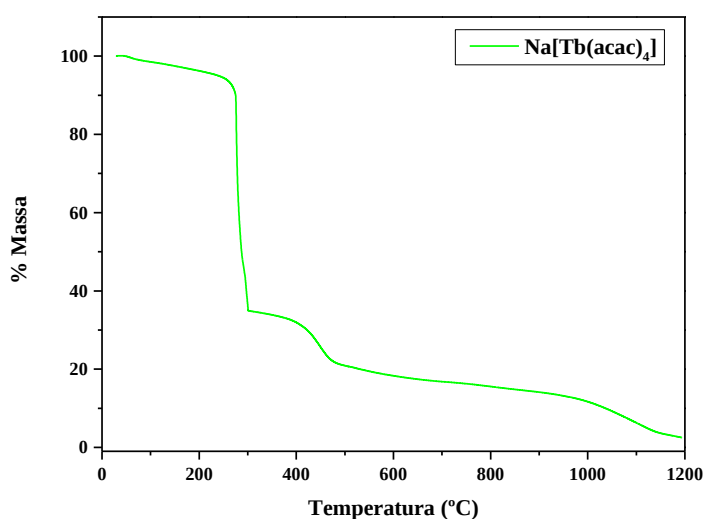
Fonte: Autoria própria.

Com relação ao complexo de Eu(III), Figura 16, este apresenta uma boa estabilidade térmica, em que o processo de decomposição se inicia próximo a 214 °C. Além disso, são observados dois eventos térmicos, o primeiro no intervalo de 214°C-394°C referente a saída das 4 moléculas do ligante dbm; e o segundo entre 394°C-781°C, atribuído a saída do contra-íon orgânico $[C_{26}H_{56}N^+]$. Estes eventos estão em acordo com os dados da obtidos da literatura e corroboram com os resultados já apresentados (FTIR e UV-Vis) indicando a formação dos complexos *tetraquis*. A diferença entre os valores teórico e experimental pode estar associada

a degradação simultânea das moléculas orgânicas de dbm e do contra-íon $\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+$, o que impossibilitou a visualização de cada evento térmico individualmente.

Com relação ao resíduo formado para o complexo com Eu(III), obteve-se um valor experimental de 9,21% de Eu_2O_3 , próximo ao valor teórico, confirmando a estequiometria proposta para o mesmo, o que corrobora com os resultados obtidos por meio das outras técnicas já descritas anteriormente. O erro evidenciado entre o valor teórico e experimental para o resíduo deve estar associado a erros experimentais ou até mesmo possíveis impurezas da amostra.

Figura 17: Curvas termogravimétricas (TGA) do complexo *tetraquis*(dbm) de térbio(III)



Fonte: Autoria própria.

Tabela 9: Intervalos de temperatura, variações de massas e resíduo obtido na análise da curva termogravimétrica para o complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$

	Perda de massa do ligante (%)	% Resíduo
$\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ teórico	62,30	37,70
$\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ experimental	(263°C-982°C) 64,30	34,90

* Considerando como resíduo final: Tb_4O_7 e Na_2O ;

Fonte: Autoria própria.

Analisando a curva termogravimétrica do complexo de $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$, Figura 17, verifica-se três eventos térmicos de decomposição do ligante acac, indicando sua fragmentação em três etapas diferentes. No entanto, deve-se destacar que o complexo de

térbio(III) apresenta uma estabilidade térmica relativamente alta, com temperatura de decomposição inicial em 263°C.

Para este complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ também foram estimados os valores teóricos relativos à saída do ligante acac^- e do resíduo Tb_4O_7 formado, sendo respectivamente 62,3% e 37,7%, Tabela 9, os quais estão em concordância com os valores experimentais observados, o que indica que neste caso a estequiometria prevista é confirmada.

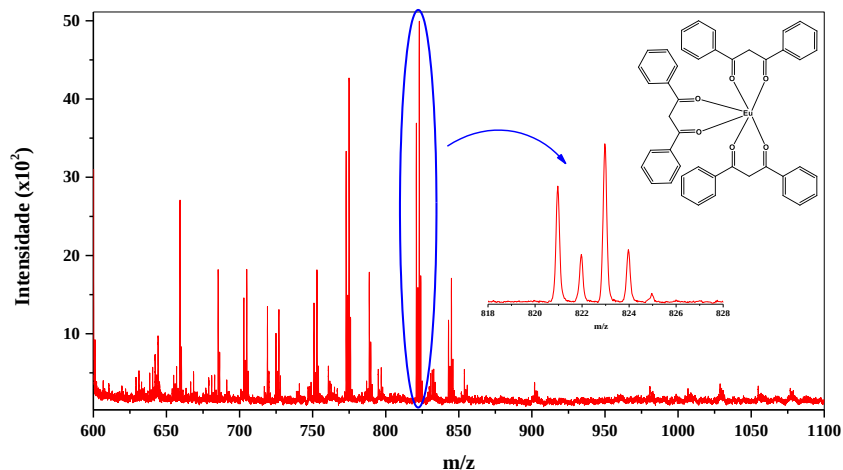
Por fim, uma característica importante a ser colocada em evidência de ambos os complexos é a não observação de nenhum evento térmico abaixo de 200°C, que indica que não há presença de moléculas de água de coordenação nos mesmos, confirmando a estequiometria *tetraquis* para os dois compostos, o que corrobora com os dados obtidos por meio das técnicas de FTIR e análise elementar.

4.5 MALDI-TOF do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$

O complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ foi caracterizado por espectrometria de massas utilizando a técnica MALDI TOF, num primeiro momento, no modo positivo, Figura 18. No entanto, nesta condição de medida o sinal referente ao íon molecular não é identificado, o qual era esperado em uma relação massa/carga (m/z) igual a 1427,75 ($[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$), ou em 1047,22 m/z considerando o íon aniônico com dois prótons ($[\text{Eu}(\text{dbm})_4]^- + 2\text{H}^+$). Neste mesmo espectro de massas, por outro lado, é possível visualizar um pico com máximo em 823 m/z referente ao fragmento *tris* do complexo de európio com os ligantes dbm, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3]$. A observação deste pico referente à forma *tris* reflete a sua maior estabilidade em relação à forma *tetraquis*.

Como a estrutura esperada não se mostrou estável para ser identificada no modo positivo, nova análise de massas foi realizada, porém, no modo negativo. Através desta análise, Figura 18, por outro lado, é identificado o sinal da espécie aniônica do complexo, $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]^-$, com máximo em 1045,22 m/z , assim como a assinatura isotópica do íon Eu(III). Embora não tenha sido detectado o íon molecular referente a espécie molecular neutra + H^- , o sinal observado confirma a formação do complexo de caráter aniônico, ou seja, do íon Eu(III) ligado a quatro ligantes dbm, sendo que o contra-íon caudado provavelmente se desprende no processo de ionização da amostra.

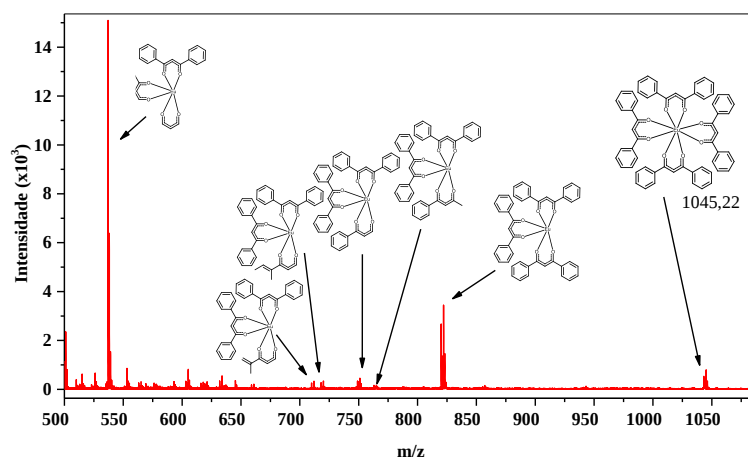
Figura 18: Espectro de massas (MALDI-TOF) obtido para o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ no modo positivo utilizando matriz M2.



Fonte: Autoria própria.

Assim como no modo positivo, a análise em modo negativo também mostra a forte estabilidade da espécie *tris*, o qual é identificada em 823 m/z. Outros fragmentos são igualmente detectados e encontram-se ilustrados na Figura 19, mostrando o comportamento de degradação no processo de ionização da amostra. Apesar da forma *tris* ter sido identificada nas duas análises, modo positivo e negativo, vale ressaltar que a síntese não resultou em uma mistura *tris/tetraquis*. O sinal referente ao modo *tris* surge do processo de ionização do complexo *tetraquis*, essa conclusão é corroborada através dos dados de análise elemental, os quais apresentaram grande concordância com a forma *tetraquis*.

Figura 19: Espectro de MALDI TOF obtido para o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ em modo negativo.



Fonte: Autoria própria.

Embora o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ tenha sido identificado com sucesso pela análise de MALDI TOF, o mesmo já não ocorreu para o complexo $\text{Na}[\text{Tb}((\text{acac})_4)]$, pois não se detectou sinal neste caso nem no modo positivo ou negativo. No entanto, a confirmação de formação deste complexo de Tb(III) foi evidenciada por outras técnicas já discutidas.

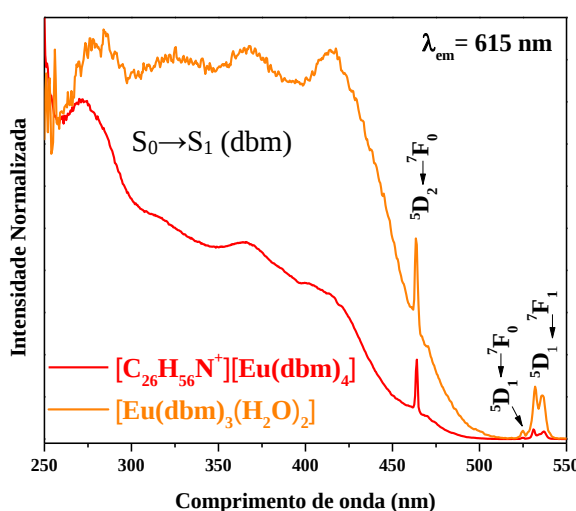
Estudo Fotoluminescente

4.6 Espectroscopia de Fotoluminescência do complexos de Eu(III)

Os espectros de excitação e de emissão do complexo *tetraquis* de Eu(III) na forma de pó, portanto acondicionado em suporte para sólidos, no modo denominado “*front face*”, foi medido à temperatura ambiente, Figuras 20 e 21. Para comparação, foram incluídos os espectros do complexo na forma *tris*, [Eu(dbm)₃(H₂O)₂].

No caso dos espectros de excitação, Figura 20, medidos na faixa de 250 a 550 nm monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon európio(III), em 615 nm, é possível observar para ambos os complexos as transições intraconfiguracionais *f-f* do íon Eu^{3+} $D_2 \leftarrow ^7F_0$, $^5D_1 \leftarrow ^7F_0$, $^5D_1 \leftarrow ^7F_1$,⁹⁸ em 463, 526 e 531 nm respectivamente, além de uma banda larga na região entre 250 e 311 nm referente à absorção $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante dbm. A introdução do quarto ligante dbm na esfera de coordenação do Eu^{3+} e saída das moléculas de água de hidratação justificam a modificação no perfil da banda larga relativa ao ligante, assim como os deslocamentos observados nas transições *f-f* do Eu^{3+} .

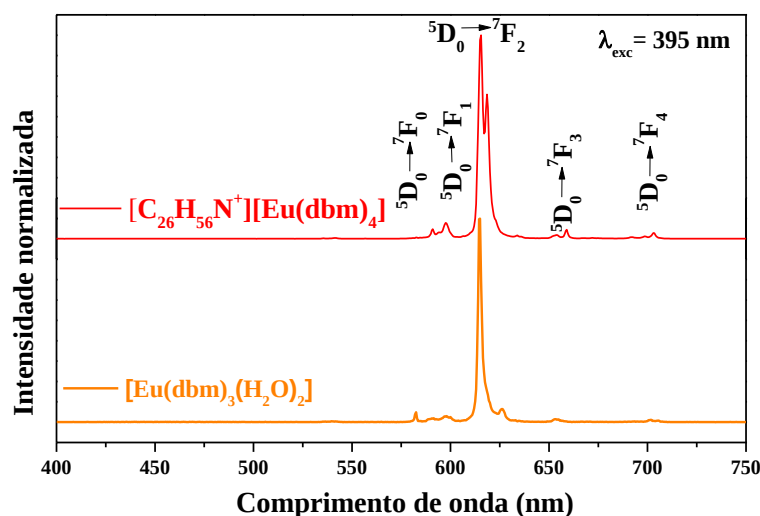
Figura 20: Espectros de excitação do complexo [C₂₆H₅₆N⁺][Eu(dbm)₄] (**vermelho**), e do complexo *tris* [Eu(dbm)₃(H₂O)₂] (**laranja**) na forma de pó medidos a temperatura ambiente com comprimento de onda de emissão fixo em 615 nm monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} utilizando filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm e filtro de corte de 399 nm.



Fonte: Autoria própria

Já os espectros de emissão dos complexos, Figura 21, medidos no intervalo entre 400 e 750 nm com excitação em uma das bandas do ligante dbm em 395 nm, são detectadas as bandas estreitas de emissão do íon Eu^{3+} atribuídas ao conjunto das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ⁹⁹. A observação das bandas de emissão características do íon Eu^{3+} a partir de excitação na banda de absorção do ligante dbm e ausência da banda de emissão do ligante confirmam que o processo de transferência de energia, mais conhecido como efeito antena, está ocorrendo eficientemente em ambos os casos.

Figura 21: Espectros de emissão do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ (vermelho) e complexo *tris* $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (laranja) na forma de pó medidos a temperatura ambiente com excitação em 395 nm utilizando filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm e filtro de corte de 399 nm.



Fonte: Autoria própria.

Através do número de componentes das bandas de emissão no espectro do complexo é possível retirar algumas informações estruturais a respeito do ambiente químico ao qual o íon $\text{Eu}(\text{III})$ está inserido.

O Eu^{3+} é considerado uma sonda espectroscópica devido, entre outras características, ao fato da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ apresentar ambos os estados, tanto fundamental e excitado, não-degenerados. Portanto, uma única componente para essa transição eletrônica é esperada no

espectro de emissão para cada sítio de simetria ao qual o Eu(III) está inserido. O monitoramento desta transição dá informações mais confiáveis se o espectro é registrado à baixa temperatura, no entanto, mesmo a temperatura ambiente, pode-se ter uma ideia do ambiente químico. Além disso, o número exato de sítios não pode ser totalmente determinado devido à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ não ser observável em todas as simetrias. Essa transição somente é detectável em sítios com simetria C_{nv} , C_n e C_s ¹⁰⁰, ou seja, as mais assimétricas possíveis, ocorrendo com intensidades normalmente muito fracas. Desta forma, é pertinente afirmar que ambos os complexos de Eu(III), seja na forma *tris* ou *tetraquis*, sintetizados neste trabalho contém o Eu^{3+} inserido em pelo menos um sítio de simetria do tipo C_{nv} , C_n e C_s .

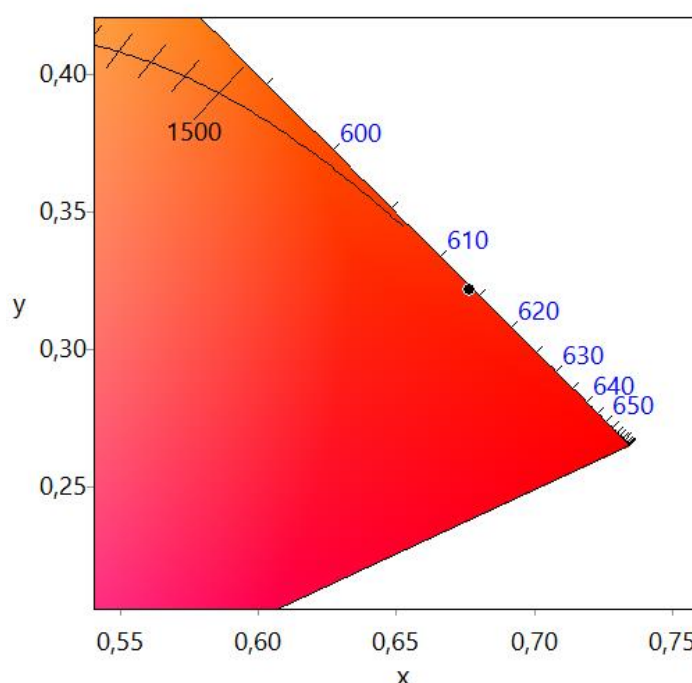
A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, por sua vez, é governada por dipolo magnético sem contribuição de dipolo elétrico, sendo, portanto, sua taxa de decaimento radiativo independente do ambiente químico ao qual o Eu^{3+} está inserido. Desta forma, esta transição é usualmente utilizada como um padrão interno do Eu^{3+} , tornando possível o cálculo de várias grandezas que refletem a influência da vizinhança nas propriedades espectroscópica do Eu^{3+} , como por exemplo, rendimento quântico intrínseco (Φ_{Eu}^{Eu}). Sua intensidade normalmente é alta e segundo a regra de degenerescência (número de desdobramento de cada nível = $2J+1$) são esperados até um máximo de 3 linhas para cada sítio em que o Eu^{3+} está inserido. Assim como a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ sugere que o Eu^{3+} está inserido em um único sítio de baixa simetria, em ambos os complexos, já que apenas 3 componentes são observáveis na região espectral de 585 a 600 nm. Mais uma vez deve-se fazer a ressalva de que apenas com medidas a baixa temperatura será possível a determinação com maior confiabilidade das componentes relativas à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. No entanto, o perfil espectral é ligeiramente diferente entre a forma *tetra* e *tris*, o que obviamente reflete a diferença de ambiente ao redor do íon Eu^{3+} .

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é denominada hipersensível, pois é extremamente sensível ao ambiente químico ao qual o Eu^{3+} está inserido. Normalmente apresenta intensidade relativa alta em ambiente com simetrias baixas, tendo a intensidade relativa à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ diminuída quando a simetria aumenta. Nos espectros de emissão obtidos é possível observar que a relação de intensidade entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é muito grande, confirmando a inserção do Eu^{3+} em sítios de baixa simetria nos complexos sintetizados. No entanto, o número de componentes observado é diferente, o que confirma a modificação do ambiente ao redor do metal coordenante. O desdobramento maior da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ no complexo *tetraquis* evidencia que além da entrada do quarto ligante, o contra-íon caudado

exerce uma influência direta no comportamento do Eu(III), deixando-o num ambiente mais distorcido.²⁷

Através do espectro de emissão do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, que é complexo escolhido para a produção dos filmes poliméricos, foi possível gerar o diagrama de cromaticidade apresentado na Figura 22, sendo que para este complexo o comprimento de onda dominante é 614 nm com alta pureza de cor (100%), o que o torna um excelente candidato para aplicação como dispositivos de iluminação emissor na região do vermelho.

Figura 22: Diagrama de cromaticidade obtidos a partir dos espectros de emissão usando o *software Color Calculator*[†].



Fonte: Autoria próprio.

O tempo de vida de estado excitado foi obtido a temperatura ambiente e utilizado para determinar o rendimento quântico intrínseco dos complexos de Eu(III) preparados. O tempo de vida do estado excitado é o tempo necessário para que a população do estado emissor, no caso do Eu(III) o $^5\text{D}_0$, decaia a 1/e de sua população inicial. E pode ser obtido através da *Equação 1*¹⁰¹.

[†] Este software é livre para uso, baixado pelo endereço: <https://www.osram.us/cb/tools-and-resources/applications/led-colorcalculator/index.jsp>.

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \text{ (Equação 1)}$$

O tempo de vida do estado excitado também pode ser dado pela *Equação 2*, sendo constituído das contribuições radiativas e não-radiativas, ou seja, o inverso do tempo de vida é igual a somatória das contribuições radiativa e não-radiativas¹⁰².

$$\tau^{-1} = A_T = A_{rad} + A_{nrad} \text{ (Equação 2)}$$

A taxa de decaimento radiativo (A_{rad}), representa a parte dos fótons que é emitida na forma de luz, e é determinada com base nos espectros de emissão, sendo a somatória da contribuição da emissão das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4), a qual é possível calcular através da *Equação 3*;

$$A_{rad} = A_{01} \left(\frac{S_{0\lambda}}{S_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0\lambda}} \right) \text{ (Equação 3)}$$

sendo A_{01} correspondente à taxa de decaimento espontânea da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ que é permitida por dipolo magnético e serve, portanto, de referência, $S_{0\lambda}$ e $\nu_{0\lambda}$ é a área e o baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_\lambda$ ($\lambda = 2, 4$ e 6).

A taxa total de decaimento (A_T), a qual representa a somatória do que é emitido como luz (A_{rad}) e do que é perdido de forma não-radiativa (A_{nrad}), pode ser obtida através do tempo de vida de luminescência, conforme *Equação 2*. Desta forma, o rendimento quântico intrínseco de emissão do estado emissor 5D_0 dos complexos pode ser determinado a partir da *Equação 4*, sendo uma relação entre a taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) e a taxa de decaimento total ($A_{rad} + A_{nrad}$)^{103,104}.

$$\Phi_{Eu}^{Eu} = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} \text{ (Equação 4)}$$

Os valores de tempo de vida de decaimento do estado excitado 5D_0 dos complexos, tanto *tris* quanto *tetraquis*, estão inseridos na Tabela 10, juntamente com o valor de rendimento quântico intrínseco calculado para cada um deles. A curva de decaimento exponencial da emissão do estado excitado 5D_0 representativa, no caso do complexo *tetraquis*, utilizada para calcular o tempo de vida é verificada na Figura 23. Nesta figura está inserida também a curva linearizada e o ajuste para observação do perfil gerado após aplicação da aproximação monoexponencial.

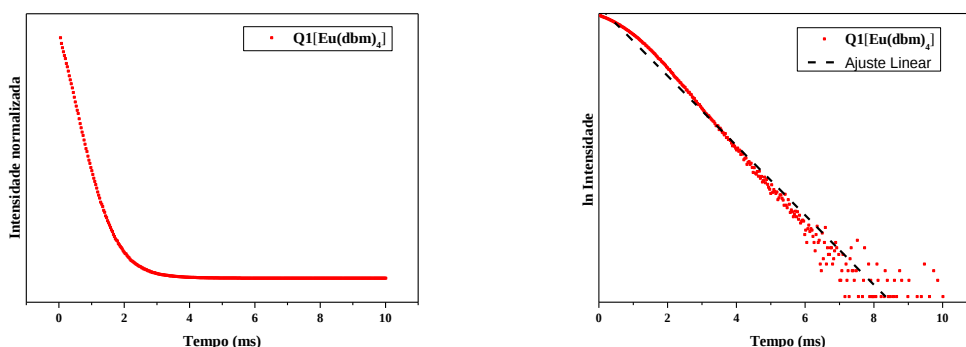
Tabela 10: Tempo de vida (τ), rendimento quântico intrínseco, Φ_{Eu}^{Eu} (%), rendimento quântico total Φ_L^{Eu} (%), e parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt estimados para os complexos de Eu(III) sintetizados neste trabalho.

Complexo	Tempo de vida τ (ms)	Rendimento quântico intrínseco Φ_{Eu}^{Eu} (%)	Rendimento quântico total Φ_L^{Eu} (%)	Ω_2 (10^{-20} cm ²)	Ω_4 (10^{-20} cm ²)	A_{rad} (s ⁻¹)	A_{nrad} (s ⁻¹)
[C ₂₆ H ₅₆ N ⁺][Eu(dbm) ₄]*	0,97	63,57	6,40	19,04	1,23	652,81	374,10
[Eu(dbm) ₃ (H ₂ O) ₂]*	0,07	5,56	1,20	22,77	0,83	767,27	13025,84

*Condições de obtenção das curvas de decaimento: $\lambda_{exc} = 395$ nm; $\lambda_{em} = 614$ nm

Fonte: Autoria própria.

Figura 23: (a) Curva de decaimento exponencial da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu(III) para o complexo [C₂₆H₅₆N⁺][Eu(dbm)₄], obtido com excitação e emissão fixados em 395 nm e 614 nm, respectivamente; (b) Linearização da curva e ajuste linear.



Fonte: Autoria própria.

Os tempos de vida de estado excitado, Tabela 10, foram obtidos através do ajuste monoexponencial. Vale a pena observar que a linearização da curva exponencial relativa ao complexo *tetraquis*, Figura 23b, tem um desvio da linearidade em tempos de vida abaixo de 2 ms. Isso pode ser um efeito da transferência de energia ligante-metal, já que neste comprimento de onda tanto a transição $f-f$ do Eu³⁺ $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ como o ligante estão sendo excitados, sendo, portanto, um canal de população do estado 5D_0 que envolve pelo menos dois mecanismos. Mas para efeito de comparação, o valor médio de tempo de vida obtido do ajuste monoexponencial da curva foi o utilizado e incluído na Tabela 10.

Com relação os dois complexos, *tris* e *tetraquis*, [Eu(dbm)₃(H₂O)₂] e [C₂₆H₅₆N⁺][Eu(dbm)₄], Tabela 10, a grande diferença observada entre os tempos de vida do estado excitado influencia diretamente na grandeza do rendimento quântico intrínseco de emissão do nível 5D_0 , já que para a estimativa deste parâmetro o tempo de vida é utilizado

para o cálculo das taxas de decaimento totais, que incluem os processos radiativo e não radiativo.

Ainda com relação aos dados da Tabela 10, a adição de mais um ligante dbm na esfera de coordenação do Eu^{3+} induz ao aumento do tempo de vida do estado excitado devido em grande parte à eliminação das moléculas de água coordenadas ao centro metálico, as quais contribuíam para a desativação via processos não radiativos, ainda que o aumento no tempo de vida deve-se principalmente ao aumento de energia do estado de transferência de carga ligante-metal. Isso pode ser verificado ao comparar-se os valores de A_{nrad} , que diminui significativamente do sistema *tris* para o *tetraquis*, em função das moléculas de água na esfera de coordenação levarem a perdas não radiativas de energias por acoplamento vibrônico. Com relação aos valores de A_{rad} dos complexos *tris* e *tetraquis*, percebe-se que não há uma variação tão significativa, o que reflete em uma pequena desativação de natureza radiativa.

Uma vez aumentado o tempo de vida do estado excitado, observa-se para o complexo com $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ que o rendimento quântico intrínseco aumenta mais de 1000%. A inserção do quarto ligante dbm na esfera de coordenação, portanto, é um dos fatores que justifica tal aumento, porém, dados da literatura²⁸ sugerem que a presença do contra-íon volumoso também minimiza as perdas de energia não-radiativas, o que por sua vez contribui para a estabilidade da molécula final, seguindo a regra de Pearson.

Ao analisarmos agora os valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_2 e Ω_4 , Tabela 10, o parâmetro Ω_2 está mais relacionado com o grau de simetria em torno do íon Eu^{3+} ^{105,106}, ou seja, quanto menor seu valor, mais simétrico o ambiente ao qual o íon európio está inserido. Já o parâmetro Ω_4 está associado ao comprimento de ligação Eu-O e ao grau de covalência entre a ligação íon Eu^{3+} -ligante, indicando se há alterações com relação a densidade eletrônica do ligante entorno do íon Eu^{3+} ¹⁰⁷.

Desta forma, ao comparar-se o valor de Ω_2 do complexo *tetraquis* com o do complexo *tris*, verifica-se que para o $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ há uma diminuição significativa, ou seja, a entrada do quarto ligante na esfera de coordenação de fato causa o aumento da simetria local em que o íon Eu^{3+} está inserido. Esse comportamento já foi observado também para complexos *tetraquis* envolvendo o ligante tffa com o mesmo contra-íon caudado, $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{tfaa})_4]$ ²⁷.

Já com relação ao Ω_4 , para o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ há um aumento no valor desse parâmetro, quando comparado ao obtido para o complexo $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, o que indica que houve uma aumento na polarizabilidade e conseqüentemente um maior grau de

covalência da ligação entre o Eu^{3+} e os ligantes no complexo *tetraquis*. Esse comportamento é esperado, já que a troca de moléculas de água, pelo ligante dbm, resulta numa maior estabilidade química entre o íon Eu^{3+} e o ligante dbm, uma vez que há a formação de um anel de seis membros na estrutura.

Uma forma mais elucidativa de estimar quão eficiente é o complexo produzido, além do rendimento quântico intrínseco, é por meio do rendimento quântico total de emissão (Φ_L^{Eu} (%)).

O rendimento quântico absoluto/total (Φ_L^{Ln} (%)) é uma medida que relaciona o número de fótons emitidos por uma amostra e o número de fótons por ela absorvidos. Por definição o rendimento quântico é dado por^{108,109}:

$$\Phi_L^{\text{Ln}} = \frac{E_c - (1-A)E_b}{L_a A} \text{ (Equação 5)}$$

Onde E_c é a luminescência integrada da amostra sob irradiação direta do comprimento de onda de excitação, E_b a é a luminescência integrada da amostra sob irradiação indireta (sobre a parede da esfera de integração), L_a é a excitação da esfera de integração vazia (branco) e A é a absorção da amostra, conforme descrito abaixo^{109,110}:

$$A = \frac{L_b - L_c}{L_b} \text{ (Equação 6)}$$

onde L_b a é a excitação integrada da amostra difusamente excitada pela superfície da esfera de integração e L_c é a excitação integrada da amostra diretamente excitada, o rendimento quântico absoluto pode ser reescrito como^{109,110}:

$$\Phi_L^{\text{Ln}} = \frac{E_c - E_a}{L_a - L_c} \text{ (Equação 7)}$$

onde E_a é a luminescência integrada da esfera de integração vazia (branco). O complexo pode ser excitado via excitação direta do ligante ou do íon emissor, dependendo do comprimento de onda escolhido. Em cada caso os valores de Φ_L^{Ln} ajudam a elucidar o mecanismo predominante através do qual a luminescência do complexo ocorre^{109,110}.

Para a estimativa, portanto, do rendimento quântico absoluto foi utilizada uma esfera de integração, a partir da solução em clorofórmio dos complexos, na concentração de $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L, sob incidência de um laser com comprimento de onda de excitação de 375 nm. Verifica-se, desta forma, ao comparar-se os resultados obtidos, Tabela 10, para ambos os complexos, que o valor de rendimento quântico total do complexo *tetraquis* é maior do que o estimado para o complexo *tris*, o que comprova que a inserção do quarto ligante dbm, assim como do contra-íon caudado, atuam na intensificação da emissão do íon európio.

4.7 Espectroscopia de Fotoluminescência do complexo *tetraquis* de Tb(III)

Da mesma forma que o complexo de Eu(III), os espectros de excitação e de emissão do complexo *tetraquis* de Tb(III), Na[Tb(acac)₄], na forma de pó, portanto acondicionado em suporte para sólidos, foram medidos à temperatura ambiente, Figuras 24 e 25. Para efeitos comparativos, serão utilizados dados da literatura do complexo *tris* de térbio(III)(acac), assim como feito para os dados do complexo de európio(III).

No caso do espectro de excitação obtido na faixa de 250 a 550 nm monitorando a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do térbio(III), em 550 nm, Figura 24, é possível observar as transições intraconfiguracionais *f-f* do íon Tb^{3+} $^7F_6 \rightarrow ^5L_9$ e $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$, com máximos em 357 nm e 485 nm, respectivamente^{111,112}. Além disso, é detectável também uma banda larga de excitação referente à transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante acac na faixa de 250 nm a aproximadamente 400 nm, transição esta do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

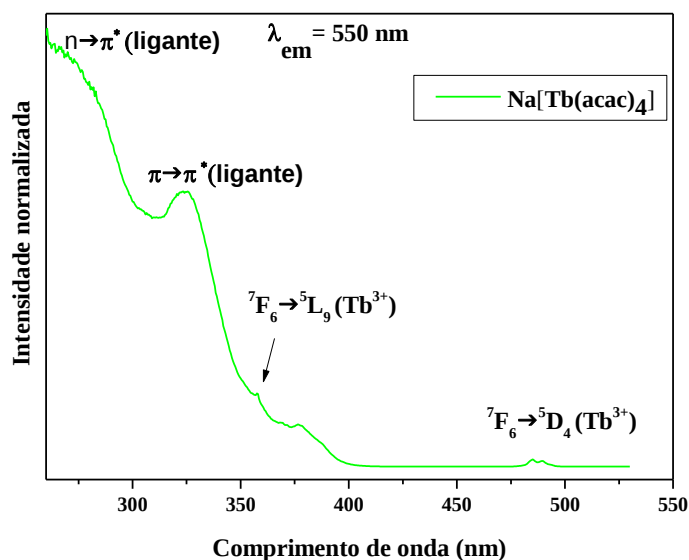
Segundo Barnum D.W., 1961¹¹³, que promoveu um estudo detalhado sobre os espectros de absorção de complexos de metais de transição trivalentes com o ligante acac, a forma enólica deste ligante (o hidrogênio quelato) tem uma banda de absorção intensa que é observável entre 272 e 274 nm ($\log \epsilon \sim 4,0$) em um número diferente de solventes. Quando em solução básica, o íon enolato é formado, e esta banda se desloca para 294 nm, e sua intensidade aumenta ligeiramente. Neste estudo o autor apresenta um diagrama de níveis de energia π do íon enolato, obtido a partir de cálculos do tipo Hückel LCAO-MO, e esta banda especificamente é atribuída à transição $\pi_3 \rightarrow \pi_4$. Após a quelação com um íon metálico, a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ pode se deslocar tanto para comprimentos de onda maior ou menores com respeito ao íon enolato. Este deslocamento, por diversos autores, foi correlacionado com alguma propriedade do íon metálico, a estrutura do complexo, a natureza das ligações metal-ligante ou as constantes de formação. Num estudo mais completo, Holm e Cotton, em 1968¹¹⁴, mediram os espectros de muitos complexos e concluiu que vários fatores, que não podem ser facilmente separados, contribuem para o posicionamento dessa faixa. Embora essa dificuldade não tenha sido resolvida neste trabalho, verificou-se que o efeito da interação π metal-ligante nos complexos de metal de transição trivalente é grande o suficiente para se destacar sobre os outros efeitos.

Especificamente para o íon térbio(III) com o ligante acac, Singh, D. et al., 2016¹¹⁵, estudaram a fotoluminescência de complexos deste íon com acac e a substituição da molécula

de água de coordenação por ligantes auxiliares monodentados. No espectro de absorção apresentado para o complexo $\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ são observadas duas bandas relativas ao ligante, a primeira com máximo em 201 nm, atribuída à transição $n \rightarrow \pi^*$, e outra com máximo em 289 nm, atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, em acordo com a trabalho reportado por Barnum D.W., 1961¹¹⁶. Conforme os autores substituíram as duas moléculas de água pelos ligantes testados, no caso ureia, TPPO $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]$, e PNO $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})$, a banda relativa à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ se desloca para comprimento de ondas maiores. Neste estudo os autores não reportaram espectros de excitação, mas espectros de emissão foram feitos fixando excitação nestas duas posições.

Desta forma, a atribuição das bandas observadas no espectro de excitação da Figura 24 são baseadas nestes estudos discutidos aqui.

Figura 24: Espectro de excitação do complexos $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ na forma de pó medido a temperatura ambiente com comprimento de onda de emissão fixo em 550 nm monitorando a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do Tb^{3+} , utilizando filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm e filtro de corte 399 nm.

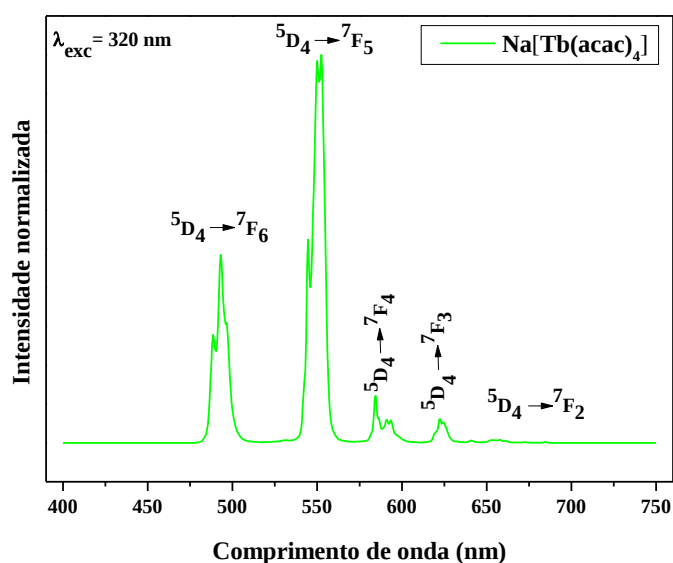


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 25 tem-se o espectro de emissão do complexo de $\text{Tb}(\text{III})$ medido no intervalo de 400 a 750 nm com excitação em 320 nm, ou seja, na banda de excitação do ligante acac. Neste caso, é possível observar as bandas estreitas de emissão do Tb^{3+} relativas às

transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, e $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ ¹¹². Novamente, a detecção da emissão característica do Tb^{3+} a partir de excitação na banda de absorção do ligante acac e a não verificação da banda de emissão do ligante garante que o processo de transferência de energia, está ocorrendo através do efeito antena. No entanto, as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ do Tb^{3+} não são detectadas, já que essas são transições consideradas de baixa intensidade. Para maior resolução espectral, de forma a viabilizar identificação de todas as transições, medida a baixa temperatura é requerida, e deverá ser realizada futuramente para fins de publicação.

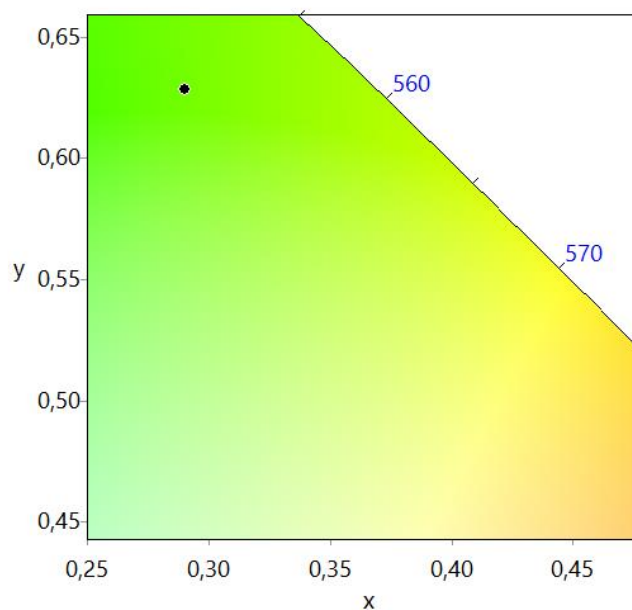
Figura 25: Espectro de emissão do complexo $Na[Tb(acac)_4]$ na forma de pó medido a temperatura ambiente com comprimento de onda excitação em 320 nm na banda de absorção do ligante acac, utilizando filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm e filtro de corte 399 nm.



Fonte: Autoria própria.

A partir do espectro de emissão do complexo $Na[Tb(acac)_4]$, foi possível estimar suas coordenadas de cor e gerar o diagrama de cromaticidade correspondente, Figura 26, sendo que para este complexo o comprimento de onda dominante é 547 nm com pureza de cor (78%), o que o torna um bom candidato na aplicação em dispositivos de iluminação emissor na região do verde.

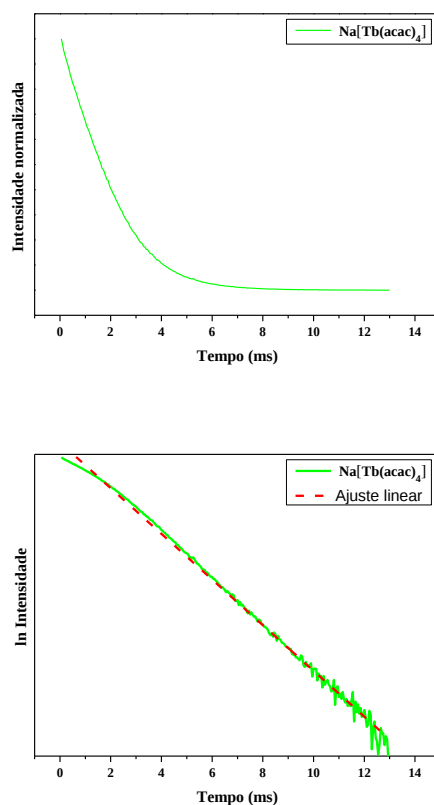
Figura 26: Diagrama de cromaticidade obtidos a partir dos espectros de emissão usando o *software Color Calculator*



Fonte: Autoria própria.

O tempo de vida do estado excitado para o complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ foi determinado através do ajuste monoexponencial da curva de decaimento do nível $^5\text{D}_4$, pelo método do pó. A curva de decaimento exponencial está apresentada na Figura 27 e o valor obtido na Tabela 11.

Figura 27: (a) Decaimento exponencial do nível excitado 5D_4 para o complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ obtido com excitação e emissão em 320 nm e 550 nm, respectivamente; (b) Linearização da curva e ajuste linear.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 11: Tempo de vida (τ) e Rendimento quântico total obtido para o complexos de Tb(III) sintetizados neste trabalho.

Complexo	Tempo de vida τ (ms)	Rendimento quântico total
		Φ_L^{Eu} (%)
$\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$	1,97	100
$[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^c$	0,16	-

c = Referência¹¹⁵

Fonte: Autoria própria.

Analisando os resultados obtidos para o complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ e comparando com o valor encontrado na literatura¹¹⁵ para o complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, pode-se observar um aumento de 12 vezes no valor do tempo de vida (τ) do complexo *tris* para o *tetraquis*.

A fim de se ter uma ideia do comportamento fotofísico do complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ produzido neste trabalho, foi realizada a medida de rendimento quântico total da amostra na forma de pó, através do método absoluto na esfera de integração. Para isso, foi utilizado um laser cujo comprimento de onda de excitação era de 375 nm.

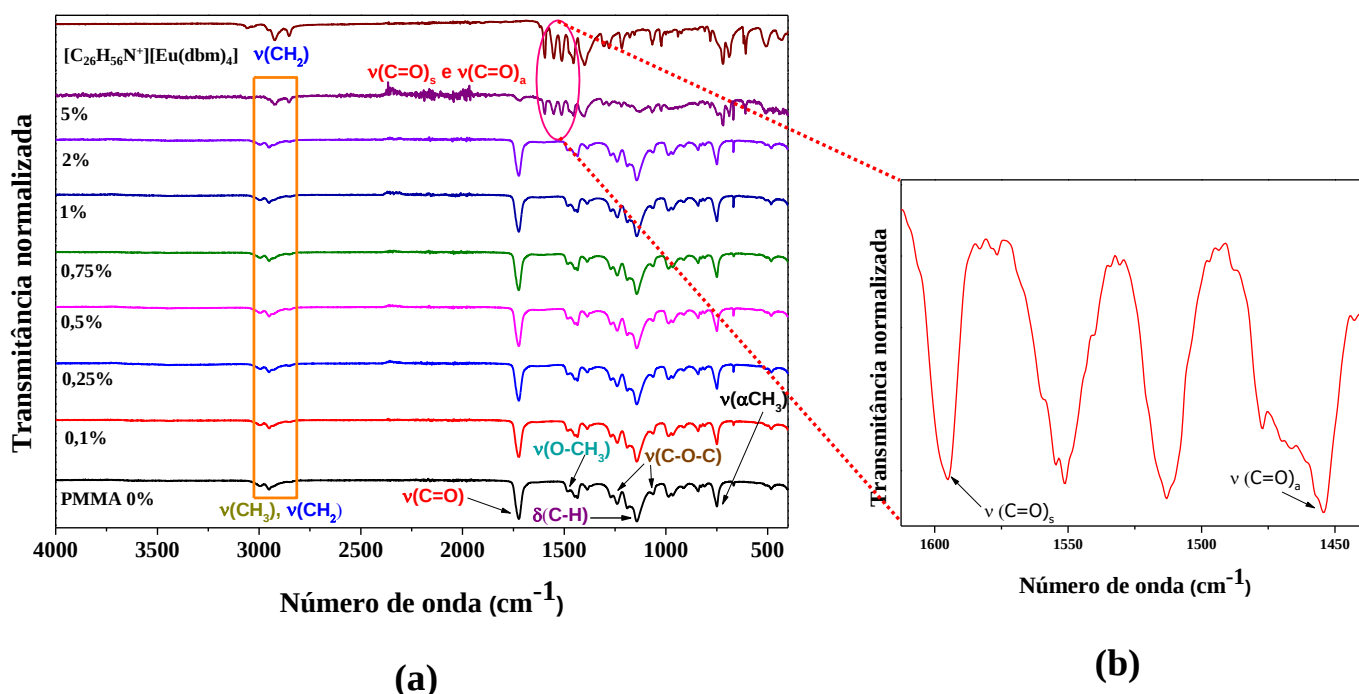
O resultado obtido, indica que o rendimento quântico total do complexo *tetraquis*, excitado com laser de 375 nm, apresenta um valor de 100%, o que quer dizer que todo fóton absorvido, foi emitido pela amostra neste comprimento de onda específico. Para maior garantia da confiabilidade de tal resultado, a medida foi realizada em triplicata, e foi reproduzível. Embora seja uma região de baixa absorção do complexo, conforme observado no espectro de excitação (Figura 24), pode-se verificar um rendimento quântico alto de emissão, o que viabiliza sua aplicação como dispositivos de iluminação na região do verde.

COMPLEXOS DE Eu(III) E DE Tb(III) SUPORTADOS EM FILMES POLIMÉRICOS DE PMMA

4.8 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

A fim de analisar as propriedades estruturais dos filmes de PMMA com diferentes concentrações dos complexos *tetraquis* de Eu(III) e Tb(III), foram realizadas medidas de FTIR, Figuras 28 e 29, respectivamente. No caso dos do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ foram preparados filmes nas concentrações de 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%. Já com o complexo $Na[Tb(acac)_4]$ preparou-se filmes nas concentrações de 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%. As atribuições dos modos vibracionais referentes aos grupos do polímero PMMA, bem como dos estiramentos característicos dos complexos, estão listadas nas Tabelas 12 e 13.

Figura 28: (a) Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos filmes baseados no complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ suportados em PMMA, nas concentrações 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%, (b) Ampliação da região entre 1596 cm^{-1} e 1454 cm^{-1} , característica dos estiramentos $\nu(C=O)_s$ e $\nu(C=O)_a$ do complexo.



Fonte: Autoria própria.

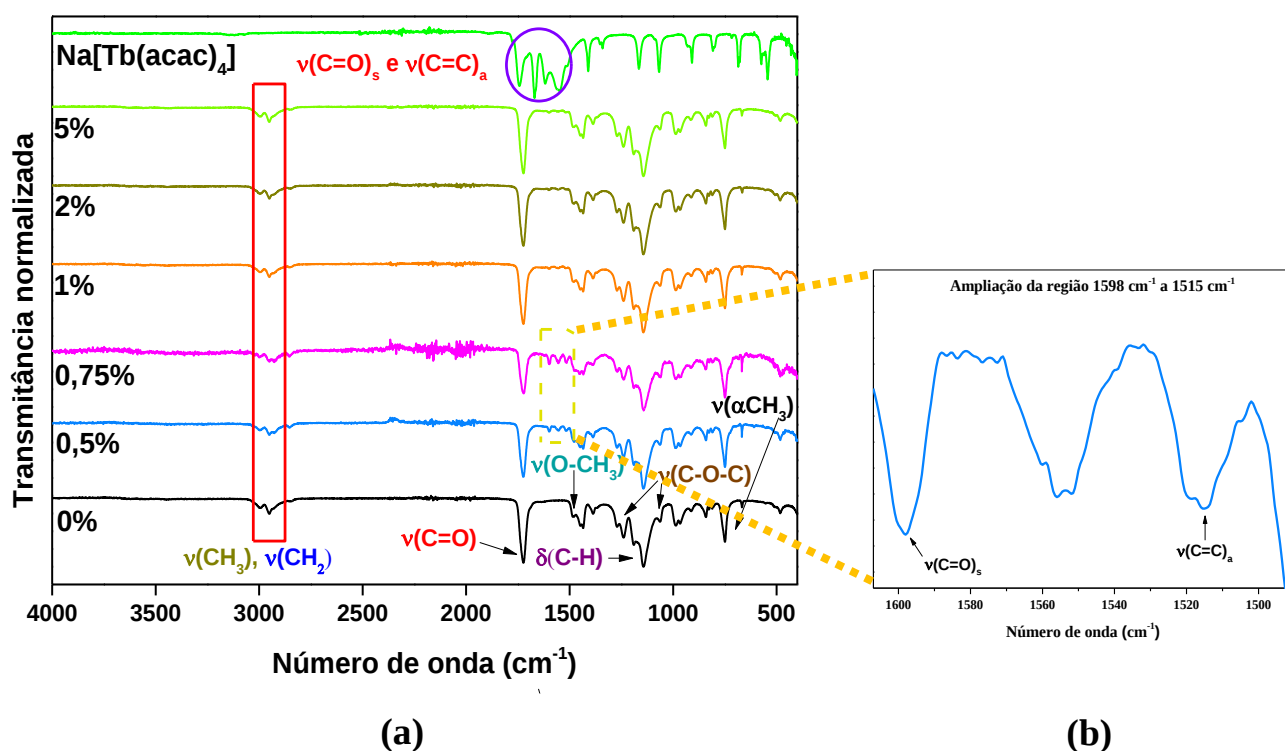
Tabela 12: Atribuições dos modos vibracionais presentes nos filmes de PMMA com as diferentes concentrações do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$.

Filmes PMMA % $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$	Atribuições - Número de onda (cm^{-1})					
	νCH_3 e νCH_2	$\nu(\text{C}=\text{O})$ do éster	$\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	$\delta(\text{C}-\text{H})$	$\nu(\alpha\text{CH}_3)$
0	3006 – 2950	1723	1484; 1448; 1434	1270; 1062	1143	749
0,1	3006 – 2950	1723	1484; 1448; 1434	1270; 1062	1143	749
0,25	3006 – 2950	1723	1484; 1448; 1434	1270; 1062	1143	749
0,5	3006 – 2950	1723	1484; 1448; 1434	1270; 1062	1143	749
0,75	3006 – 2950	1723	1484; 1448; 1434	1270; 1062	1143	749
1	3006 – 2950	1723	1484; 1448; 1434	1270; 1062	1143	749
2	3006 – 2950	1723	1484; 1448; 1434	1270; 1062	1143	749
5	2926 – 2852	1716	1476; 1442; 1439	1272; 1066	1142	747

Atribuições: Referência²⁹

Fonte: Autoria própria.

Figura 29: (a) Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos filmes baseados no complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ suportados em PMMA, nas concentrações de 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%; (b) Ampliação da região entre 1595 cm^{-1} e 1515 cm^{-1} , característica dos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})_s$ e $\nu(\text{C}=\text{C})_a$.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 13: Atribuições dos modos vibracionais presentes nos filmes de PMMA com as diferentes concentrações do complexo Na[Tb(acac)₄].

Filmes PMMA % Na[Tb(acac) ₄]	Atribuições - Número de onda (cm ⁻¹)					
	νCH_3 e νCH_2	$\nu(\text{C}=\text{O})$ do éster	$\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	$\delta(\text{C}-\text{H})$	$\nu(\alpha\text{CH}_3)$
0	3006 – 2950	1723	1484; 1448; 1434	1270; 1062	1143	749
0,5	3006 – 2950	1723	1479; 1449; 1434	1270; 1063	1143	749
0,75	3006 – 2950	1723	1479; 1449; 1434	1270; 1063	1143	749
1	3006 – 2950	1723	1480; 1448; 1435	1270; 1062	1144	749
2	3006 – 2950	1723	1480; 1448; 1435	1270; 1062	1144	749
5	3006 – 2950	1723	1480; 1448; 1435	1270; 1066	1144	749

Atribuições: Referência²⁹

Fonte: Autoria própria.

A partir do espectro no IV do filme de PMMA 0%, ou seja, sem a incorporação dos complexos, incluído tanto na Figura 28 quanto 29, é possível observar bandas na região entre 3006 e 2950 cm⁻¹ características dos estiramentos νCH_3 e νCH_2 , assim como uma banda em 1723 cm⁻¹ atribuída ao alongamento da ligação do éster não conjugado, todas relativas ao polímero.²⁹ Os picos em 1484 cm⁻¹, 1448 cm⁻¹ e 1434 cm⁻¹ estão relacionados ao estiramento $\nu(\text{O}-\text{CH}_3)$ do éster e em 1143 cm⁻¹ há uma banda referente à deformação do ângulo C-H no plano no PMMA. Já em 1270 cm⁻¹ e 1062 cm⁻¹ são identificadas bandas associadas ao alongamento da ligação C-O-C do PMMA. E por fim, um pico em 749 cm⁻¹ é atribuído às vibrações do grupo α -metil²⁹.

Para os filmes de [C₂₆H₅₆N⁺][Eu(dbm)₄] dopado em PMMA, em todas as concentrações, Figura 28, Tabela 12, são identificados os modos vibracionais característicos da matriz de PMMA, com exceção da concentração de 5%, onde na região de 1596 cm⁻¹ a 1454 cm⁻¹, pode-se observar bandas fracas características do complexo [C₂₆H₅₆N⁺][Eu(dbm)₄]. Essas bandas, por sua vez, são atribuídas aos estiramentos simétrico e antissimétrico $\nu(\text{C}=\text{O})_s$ e $\nu(\text{C}=\text{O})_{as}$ do enolato, o que sugere a presença do complexo na matriz, confirmando a dispersão do mesmo no filme de PMMA. Pequenos deslocamentos são verificados para as demais regiões analisadas.

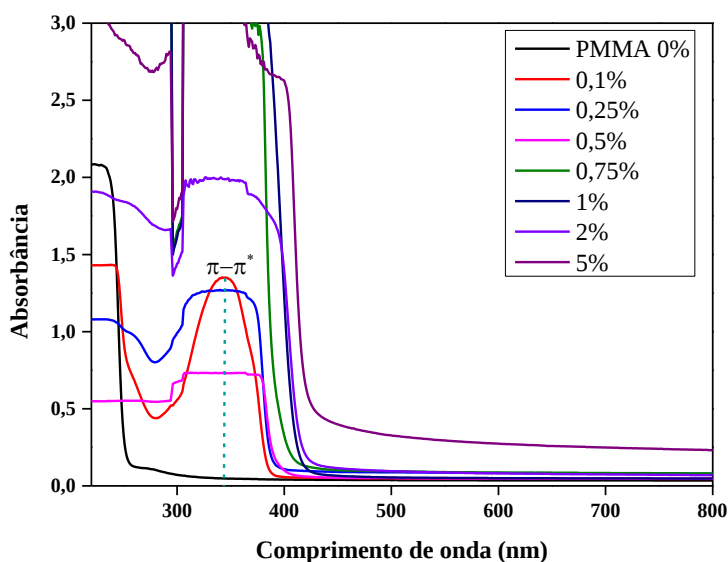
Já para os filmes de PMMA baseados no complexo Na[Tb(acac)₄], Figura 29, Tabela 13, assim como observado para os filmes da série de [C₂₆H₅₆N⁺][Eu(dbm)₄], todos os modos vibracionais são característicos do PMMA puro em todos os filmes, com exceção das

concentrações 0,5% e 0,75%. Nestes dois filmes, através da ampliação das regiões entre 1598 cm^{-1} e 1515 cm^{-1} , Figura 29(b), verifica-se a presença de estiramentos característicos do complexo $\nu(\text{C=O})_s$ e $\nu(\text{C=C})_a$. A detecção dos modos vibracionais do complexo não é proporcional ao aumento da concentração, pois como o complexo é insolúvel em todos os solventes testados, deve haver formação de aglomerados nos filmes; sendo assim, dependendo da região de análise, quantidades significativas do complexo podem estar sendo monitoradas, o que influencia nos resultados obtidos. Por fim, os modos vibracionais do polímero PMMA presentes nos filmes do complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ têm valores de número de onda muito próximos dos identificados nos filmes de PMMA baseados no complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, como esperado.

4.9 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta Visível (UV-vis)

Espectros de absorção no UV-Vis no intervalo de 200-800 nm, modo de transmitância, Figura 30, foram obtidos de todos os filmes de PMMA produzidos contendo as diferentes concentrações do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ para avaliar seu comportamento fotofísico quanto às transições eletrônicas das espécies presentes.

Figura 30: Espectros de absorção no UV-vis dos filmes baseados no complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ suportados em PMMA, nas concentrações 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%.



Fonte: Autoria própria.

A partir da análise dos espectros no UV-vis dos filmes de PMMA contendo o complexo de európio(III), Figura 30, verifica-se que acima de 400 nm, na região do visível, praticamente nenhum dos filmes tem absorção significativa, com exceção daquele contendo 5% de complexo, devido ao aumento de sua opacidade. Vale a pena ressaltar que o filme de PMMA sem complexo só apresenta absorção significativa abaixo de 250 nm, que pode ser atribuída à transição $n - \pi^*$ do grupo carbonil da macromolécula polimérica¹¹⁷. Desta forma, fica evidente que na região entre 250 e 400 nm a forte absorção com máximo em 344 nm nos filmes é devido ao complexo de Eu(III). Com relação à esta absorção, somente no caso da amostra com concentração de 0,1% de complexo o máximo da banda é observável, e seu perfil totalmente delineado, já que nas demais concentrações ocorre a saturação do detector

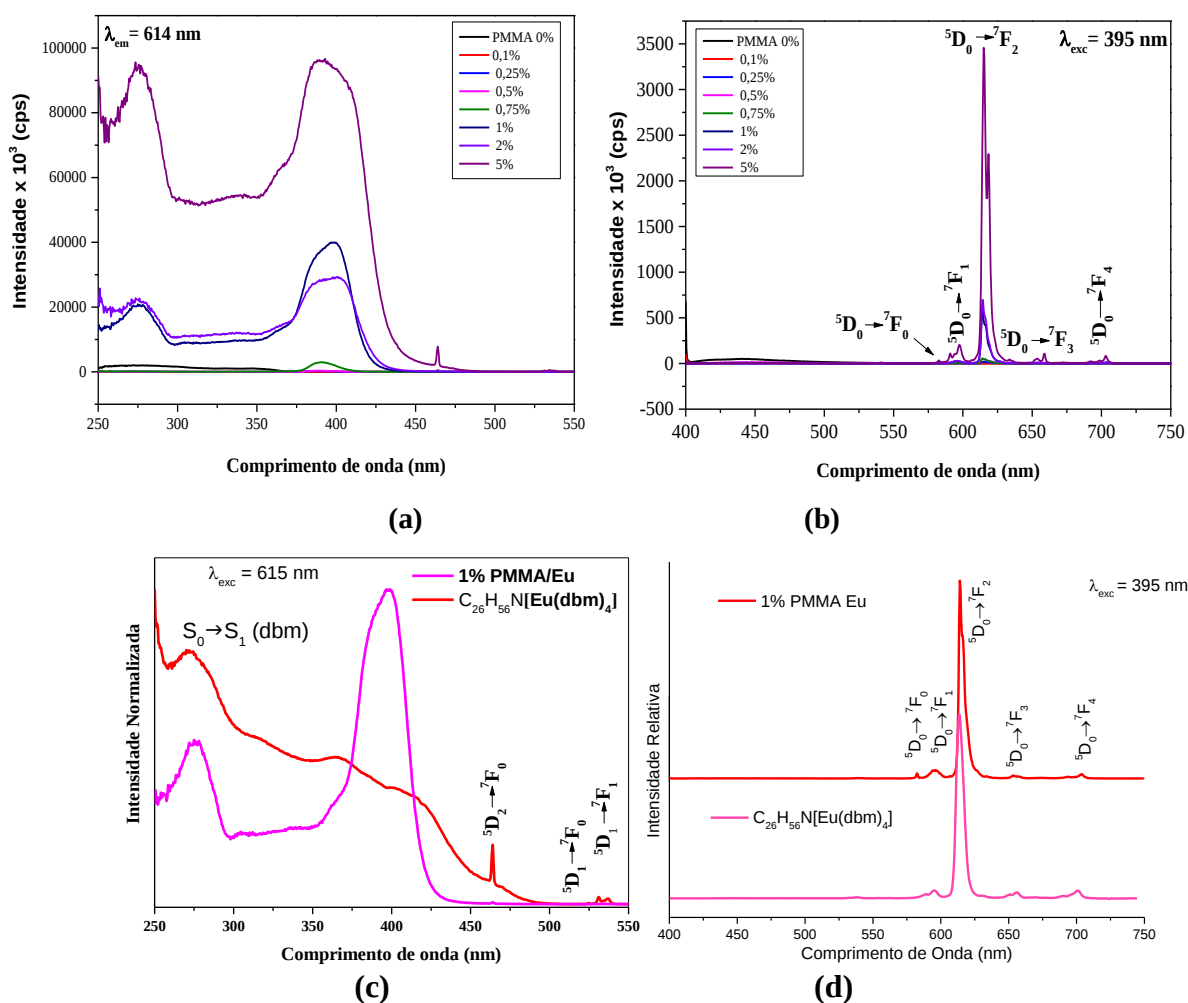
“achataando” o máximo da banda ou mesmo extrapolando a escala. Esta região pode ser atribuída à transição $S_0 \rightarrow S_1$ de natureza $\pi\text{-}\pi^*$, referente ao ligante dbm presente no complexo⁹⁷.

Para os filmes baseados no complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ essa medida não foi realizada, uma vez que os filmes não ficaram tão transparentes e homogêneos, o que compromete a avaliação por meio dessa técnica.

4.10 Espectroscopia de Fotoluminescência dos filmes de PMMA com o complexo *tetraquis* de Eu(III)

O complexo *tetraquis* de Eu(III) sintetizado imobilizado em filmes de PMMA futuramente serão empregados no recobrimento de *chip*-LED UV para fabricação de protótipos de LED emissores no vermelho. Desta forma, o estudo fotoluminescente destes filmes é fundamental para avaliar, dentre as concentrações testadas, a ou as que melhor se adequam para a aplicação pretendida, Figura 31.

Figura 31: (a) Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente dos filmes de PMMA com o complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$, $\lambda_{em}=614$ nm; (b) Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente dos filmes de PMMA com o complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$, $\lambda_{ex}=395$ nm com filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm e filtro de corte em 399 nm; (c) Espectros de excitação do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ e do filme 1% do complexo em PMMA, $\lambda_{em}=615$ nm; (d) Espectros de emissão do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$, e do filme 1% do complexo em PMMA, $\lambda_{ex}=395$ nm.



Fonte: Autoria própria.

Os espectros de excitação dos filmes foram obtidos monitorando a transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} em 614 nm, Figura 31(a). A título de comparação, foi incluído o espectro de excitação do complexo na forma de pó, Figura 31(c).

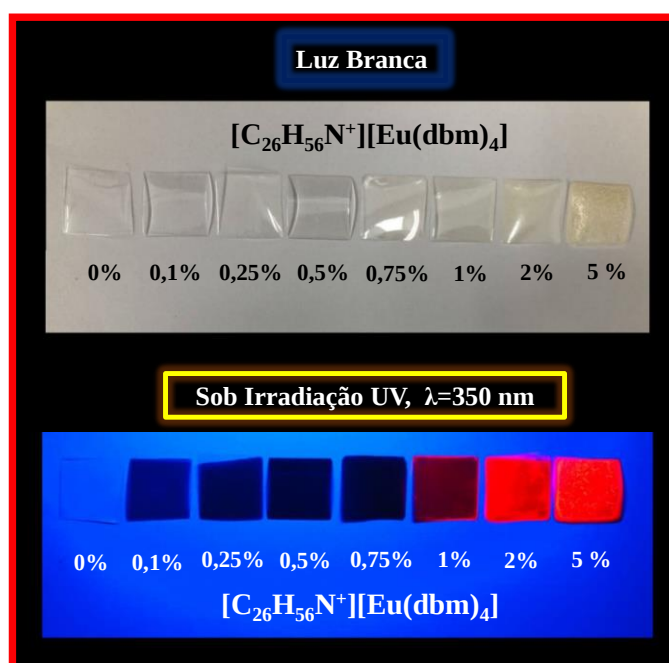
Analisando o perfil dos espectros dos filmes nas mais diferentes concentrações preparadas, é possível identificar bandas largas com os valores máximos próximos a 275 e 390 nm, apresentando pequenos deslocamentos nos comprimentos de onda, conforme aumenta a concentração dos filmes. Essas bandas estão relacionadas à transferência de energia dos ligantes dbm para íon Eu^{3+} , referentes ao complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, como pode ser observado na Figura 31(c). No entanto, apesar do espectro de absorção no UV-Vis do filme de PMMA sem complexo mostrar que ele tem uma alta transparência acima de 250 nm, verifica-se um perfil espectral modificado nos espectros de excitação ao imobilizar o complexo no filme, provavelmente devido à atenuação da emissão principalmente entre 300 e 360 nm. Assim, nos filmes, as regiões com máximo por volta de 275 e 395 nm ficam muito mais evidenciadas.

Assim como no complexo na forma de pó, a presença desta ampla faixa de excitação dos filmes na região espectral do UV-próximo, torna esses sistemas atraentes para uma possível aplicação na construção de WLEDs, através do recobrimento em *chip*-LEDs emissores de UV-próximo.

Já os espectros de emissão dos filmes, Figura 31(b), foram obtidos fixando a excitação em 395 nm, onde são observadas as transições intraconfiguracionais características do íon Eu^{3+} $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0 - 4$) na região espectral no vermelho, confirmando a incorporação do complexo no filme de PMMA. Novamente, para facilitar comparações, foi incluído o espectro de emissão do complexo, Figura 31(d). Desta forma, é possível verificar também, Figura 31(b), que os filmes apresentam uma emissão na forma de uma banda larga e com intensidade relativa bem inferior à emissão do Eu^{3+} na região do azul, que não é detectada no espectro de emissão do complexo, Figura 31(d). Esta banda é atribuída à emissão intrínseca do filme de PMMA. Outro detalhe interessante é que ao compararmos o perfil de emissão do complexo na forma de pó e quando está suportado no polímero, Figura 31(d), observa-se um ligeiro deslocamento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Este deslocamento pode ser consequência da imobilização do complexo no polímero e um rearranjo da estrutura, lembrando que o complexo tem um contra-íon caudado que causa distorções e reflexos no ambiente químico do Eu(III) .

Outra característica observada tanto nos espectros de excitação, Figura 31(a), quanto de emissão, Figura 31(b), dos filmes com o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, é que eles apresentam comportamento não uniforme. Com o aumento da concentração de dopagem do complexo na matriz de PMMA, há aumento crescente na intensidade relativa de emissão e de excitação até a concentração de 0,75%; acima desse valor, os espectros não mostram regularidade na intensidade, já que o filme com 2% de complexo em PMMA apresenta menor intensidade relativa do que o filme de 1%. Tal fato sugere que em altas concentrações os complexos formam aglomerados, como observado visualmente, Figura 32, para os filmes acima de 2% de dopagem, tornando-os não uniforme, o que pode levar a resultados diferentes dependendo da região utilizada para análise fotoluminescente. Também pelo método *drop-casting* não há controle da espessura dos filmes, o que pode estar associado ao comportamento não linear observado nas medidas.

Figura 32: Filmes do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, nas concentrações de 0,1%; 0,25%; 0,5%; 0,75%; 1%; 2% e 5% suportado em PPMA, sob incidência de luz branca e irradiação UV.



Fonte: Autoria própria.

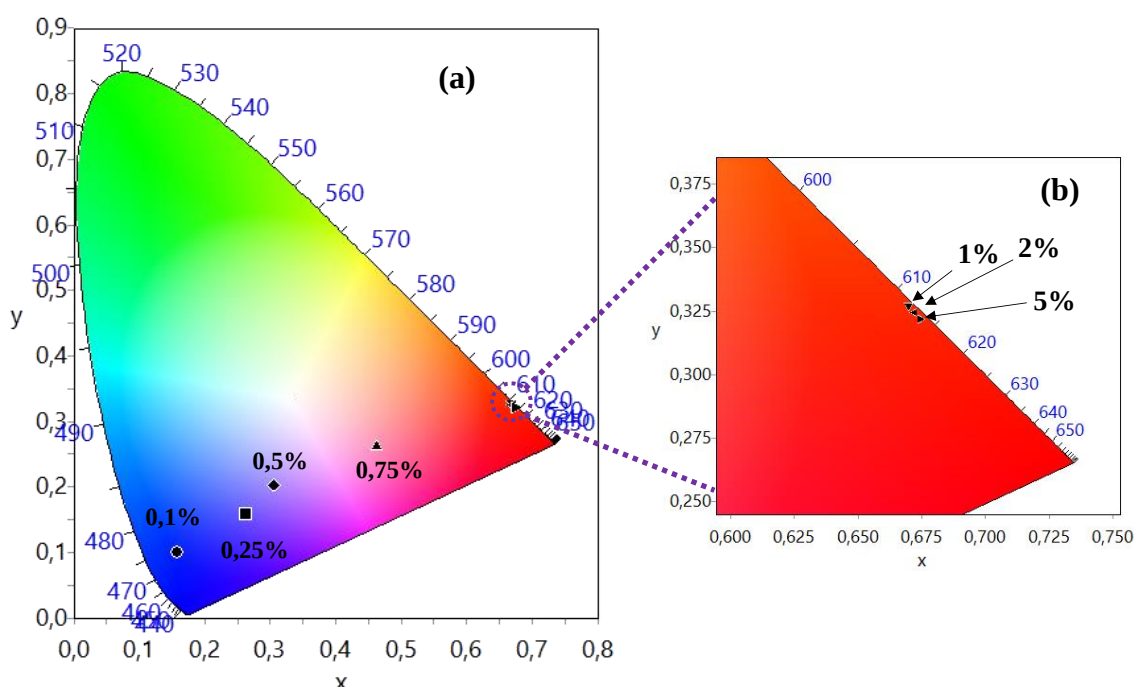
A partir dos espectros de emissão a pureza de cor de emissão dos filmes foi monitorada, cujos resultados então indicados no diagrama de cromaticidade, Figura 33(a). Analisando os dados obtidos, é possível verificar para a concentração de 0,1% do filme

baseado no complexo de európio(III) uma emissão na região espectral do azul, com comprimento de onda de emissão dominante em 450 nm e com pureza de cor de 85%. Este filme, com baixa concentração de complexo, tem, portanto, uma emissão predominante do PMMA.

Já para os filmes com concentrações 0,25%, 0,5% e 0,75%, Figura 33(a), não é possível calcular a pureza de cor, tão pouco estimar o comprimento de onda dominante de emissão, uma vez que essas concentrações caíram em uma região que se trata de uma mistura de cores, provenientes da emissão do PMMA (azul) e do complexo de európio(III) (vermelho).

Os filmes com concentrações de 1%, 2% e 5%, Figura 33(b), emitem na região espectral do vermelho, predominantemente, com comprimento de onda de emissão dominante em 614 nm e com pureza de cor próximo de 100%, o que os torna candidatos promissores como componente de luz vermelha na aplicação desses filmes em dispositivos do tipo LEDs brancos.

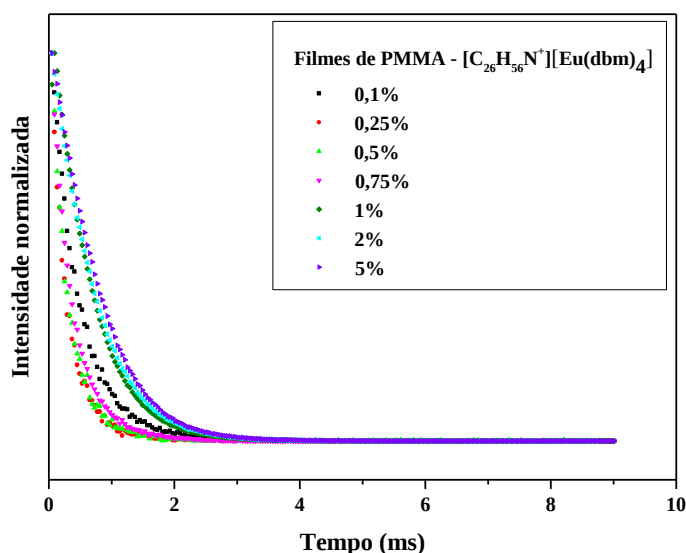
Figura 33: (a) Diagrama de cor dos filmes baseados no complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$. (b) Ampliação dos pontos que indicam a pureza de cor dos filmes nas concentrações de 1%, 2% e 5%.



Fonte: Autoria própria.

Com relação ao comportamento cinético de emissão, os tempos de vida de estado excitado dos filmes *tetraquis* de európio(III) foram obtidos através do ajuste monoexponencial da curva de decaimento medida a partir do monitoramento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} , Figura 34. Os valores obtidos para as concentrações de 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5% estão listados na Tabela 14.

Figura 34: Curvas de decaimento exponencial no nível emissor 5D_0 para os filmes de PMMA (a) com o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, obtidos com excitação e emissão em 395 nm e 614 nm, respectivamente.



Fonte: Autoria própria.

A partir dos resultados obtidos e considerando as análises realizadas neste estudo, o candidato que se mostrou mais promissor para uma possível aplicação em dispositivos de iluminação do tipo LED, foi o filme com concentração de 1% do complexo, uma vez que ele é o filme mais homogêneo que apresenta os maiores valores de rendimento quântico total e intrínseco e tempo de vida. Além disso, ele apresentou também um valor ótimo de pureza de cor (próximo de 100%) com comprimento de onda dominante em 614 nm, o que o torna um ótimo candidato para a aplicação de dispositivos de iluminação emissores no vermelho.

Tabela 14: Tempo de vida (τ), rendimento quântico intrínseco Φ_{Eu}^{Eu} , rendimento quântico total Φ_L^{Eu} (%), parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_2) e (Ω_4), A_{rad} e A_{nrad} , obtidos para os filmes de PMMA com o complexo *tetraquis* de Eu(III) sintetizados neste trabalho.

Concentração de complexo (%)	Tempo de vida τ (ms)	Rendimento quântico intrínseco Φ_{Eu}^{Eu} (%)	Rendimento quântico total Φ_L^{Eu} (%)	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})
0,1	0,44	—*	—*	—*	—*	—*	—*
0,25	0,26	14,91	0,20	16,88	1,09	574,63	3280,42
0,5	0,27	14,32	0,40	14,96	1,21	521,19	3117,82
0,75	0,33	25,42	2,20	22,87	1,54	764,74	2243,69
1	0,63	51,34	22,10	24,80	1,77	815,85	773,22
2	0,67	56,32	40,50	25,78	1,23	835,55	647,91
5	0,73	59,57	90,60	24,84	1,49	813,83	552,29
[C ₂₆ H ₅₆ N ⁺][Eu(dbm) ₄]	0,97	63,57	6,40	19,04	1,23	652,81	374,10

*Não foi possível integrar as áreas de emissão, uma vez que a intensidade de emissão foi muito baixa devido à baixa concentração do complexo no filme. A única transição observada foi a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Fonte: Autoria própria.

Através dos dados obtidos, Tabela 14, pode-se verificar que os valores de tempo de vida dos filmes produzidos, com exceção daquele contendo 0,1% de complexo, aumentam com o aumento das concentrações. Este aumento progressivo reflete diretamente nos valores de rendimentos quânticos intrínsecos Φ_{Eu}^{Eu} e rendimentos quânticos totais Φ_L^{Eu} , os quais também tiveram seus valores proporcionalmente aumentados com o aumento do tempo de vida (τ). Desta forma, o filme com concentração de 0,1% do complexo encontra-se muito diluído no polímero de PMMA, não resultando em um espectro de emissão bem resolvido, comprometendo a estimativa dos demais parâmetros analisados.

O aumento gradativo dos valores rendimento quântico tanto intrínseco quanto total não evidencia saturação nem supressão da luminescência nos filmes de maiores concentração. No entanto, os filmes com concentração de complexo acima de 2% apresentam formação de aglomerados perceptíveis a olho nu, Figura 32, o que pode levar a irregularidades nas medidas, ocasionando em resultados pouco confiáveis, pois dependendo da área de análise, os resultados podem ser diferentes.

Outro ponto que vale ser ressaltado, é que para as concentrações de 0,25% a 2% os valores de rendimentos quânticos intrínsecos Φ_{Eu}^{Eu} , são consideravelmente maiores que os valores de rendimento quântico total Φ_L^{Eu} . Este é um comportamento esperado, já que quando se fala de rendimento quântico intrínseco Φ_{Eu}^{Eu} , estamos considerando os processos envolvendo

apenas o nível emissor 5D_0 ; já o rendimento quântico total Φ_L^{Eu} , envolve os processos de transferência de energia do sistema como um todo, sendo calculado a partir de uma relação entre os fótons emitidos pelos fótons absorvidos. No entanto, os dados obtidos revelam que para a concentração de 5%, há uma inversão nos valores desses parâmetros. Isso pode ser uma consequência da baixa homogeneidade e transparência do filme, uma vez que, como dito em discussões anteriores, acima da concentração de 2% há a formação de aglomerados, o que compromete os resultados obtidos.

Na Tabela 14 também estão incluídos os parâmetros experimentais de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_2 e Ω_4 , estimados com o auxílio do *software* LUMPAC, por meio do espectro de emissão e tempo de vida do estado emissor 5D_0 . Para tais cálculos, foi utilizado o índice de refração do PMMA (1,49). Em comparação ao complexo livre, os valores de Ω_2 para os filmes de 0,25% e 0,5% são menores, indicando que os sítios locais do íon Eu^{3+} são mais simétricos nessas concentrações de filmes, do que no complexo na forma de pó. Já no caso das concentrações de 0,75% a 5%, quando comparado ao valor do complexo na forma de pó, os valores de Ω_2 são maiores, o que indica que o aumento de massa dos complexos nos filmes leva ao aumento da assimetria local. Não pode ser descartada também a hipótese de que haja uma influência da presença do contra-íon caudado na estrutura do complexo.

Por outro lado, os valores de Ω_4 dos filmes comparado ao complexo, não sofrem grande modificação, o que é um indício de que a covalência e a polarizabilidade das ligações não estão sofrendo modificações, pela incorporação do complexo no polímero.

As perdas de energia de forma radiativa e não radiativas (A_{rad} , A_{nrad}), são processos de desativação de emissão, sendo o processo radiativo com emissão de luz e o processo não radiativo sem emissão de luz, onde os fótons são perdidos por processos térmicos e/ou vibracionais, entre outros. Fazendo um paralelo com os valores obtidos para o complexo na forma de pó, os dados, Tabela 14, indicam que em concentrações mais baixas do filme dopado (0,25% e 0,5%) as perdas de energia de forma radiativa são minimizadas, quando comparadas ao complexo na forma de pó. Porém elas, aumentam da concentração de 0,75% até 5%.

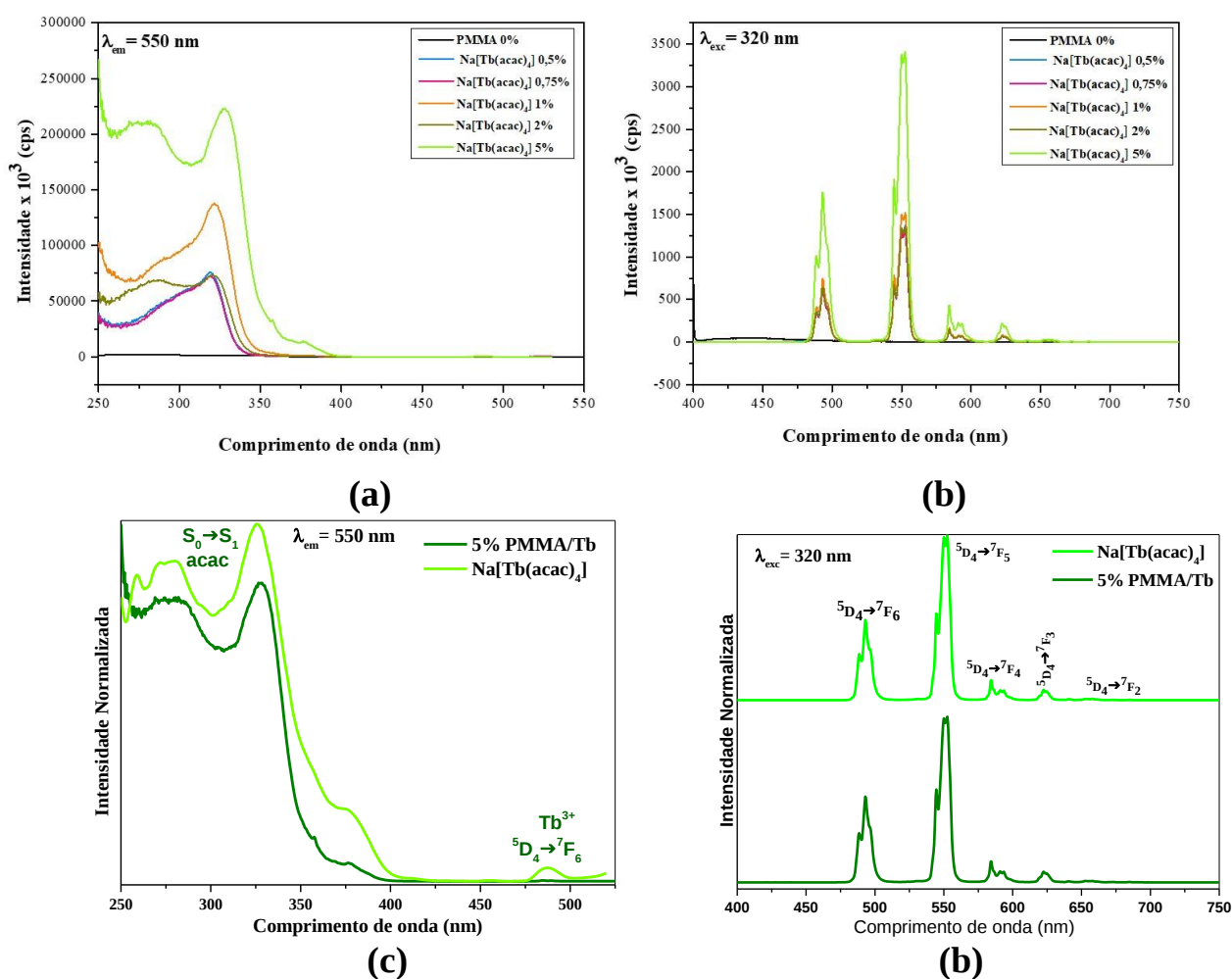
Já com relação às perdas de energia de forma não radiativa, são muito maiores para os filmes, do que para os complexos. No entanto, analisando os valores dessa grandeza obtidos para os filmes, é possível verificar que com o aumento da concentração, os valores de A_{nrad} diminuem, se aproximando cada vez mais do valor obtido para o complexo na forma do pó. Esse comportamento é esperado, já que conforme aumenta a concentração dos filmes, eles

apresentam perfis mais próximos do complexo na forma do pó, por isso a tendência de perder energias de forma não radiativa é minimizada.

4.11 Espectroscopia de Fotoluminescência dos filmes de PMMA com o complexo *tetraquis* de Tb(III)

Os espectros de excitação e de emissão dos filmes do complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ estão presentes nas Figuras 35(a) e 35(b). Foram incluídos para comparação os espectros do complexo, Figuras 35(c) e 35(d).

Figura 35: (a) Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente dos filmes de PMMA com o complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ $\lambda_{\text{em}}=550$ nm; (b) Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente dos filmes de PMMA com o complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$, $\lambda_{\text{ex}}=320$ nm com filtro de banda de excitação e de emissão de 0,6 nm e filtro de corte em 399 nm; (c) Espectros de excitação do complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$, $\lambda_{\text{em}}=550$ nm e do filme com 5% de complexo (d) Espectros de emissão do complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$, $\lambda_{\text{ex}}=320$ nm, e do filme com 5% de complexo.



Fonte: Autoria própria.

Para os filmes dessa série, Figura 35, não é observado comportamento linear do aumento da intensidade relativa das bandas de excitação e de emissão com o aumento da concentração de dopagem do complexo em PMMA. Todos os filmes, desde a menor concentração até a maior, apresentam característica opaca devido a insolubilidade do complexo. Esse fator foi determinante para o comportamento não uniforme na intensidade relativa de excitação e de emissão observadas. No entanto, vale a pena ressaltar que a incorporação do complexo no polímero, assim como no caso dos filmes com complexo de Eu(III), há uma mudança no perfil das bandas de excitação com uma melhor definição do máximo em 320 nm, banda esta que está presente no complexo e atribuída à transições do ligante acac.

Com relação ao perfil dos espectros de emissão dos filmes, Figura 35(b), verifica-se, ao excitar na banda do ligante acac, em 320 nm, o mesmo comportamento espectral do complexo na forma de pó, Figura 35(d), ou seja, com a detecção das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, e $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ do Tb^{3+} .

Através do espectro de emissão, Figura 36(b), também é possível avaliar a pureza de cor dos filmes, cujos valores estão representados no diagrama de cromaticidade, Figura 36.

Figura 36. (a) Diagrama de cromaticidade obtidos a partir dos espectros de emissão usando o *software Color Calculator*. **(b)** – Ampliação dos pontos que indicam a pureza de cor dos filmes de 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5 %. **(c)** Ampliação da ampliação para identificar a posição de cada ponto no diagrama.

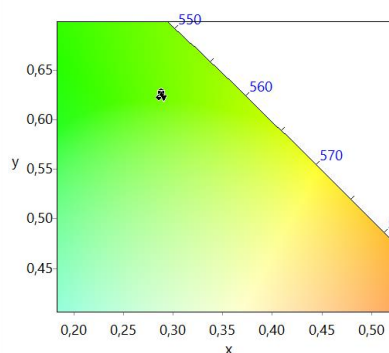
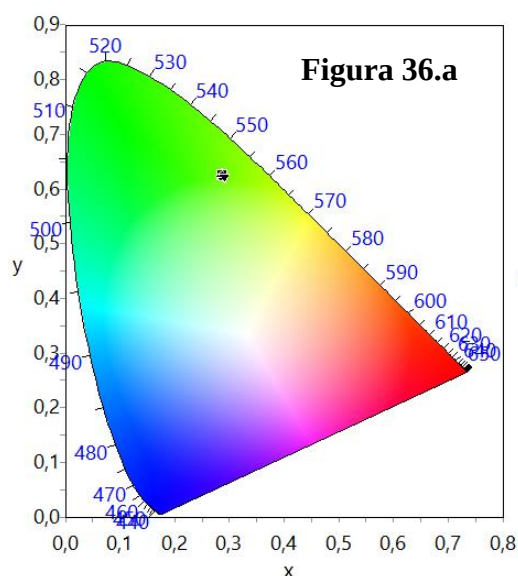


Figura 36.b

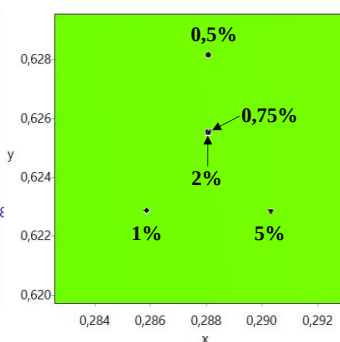


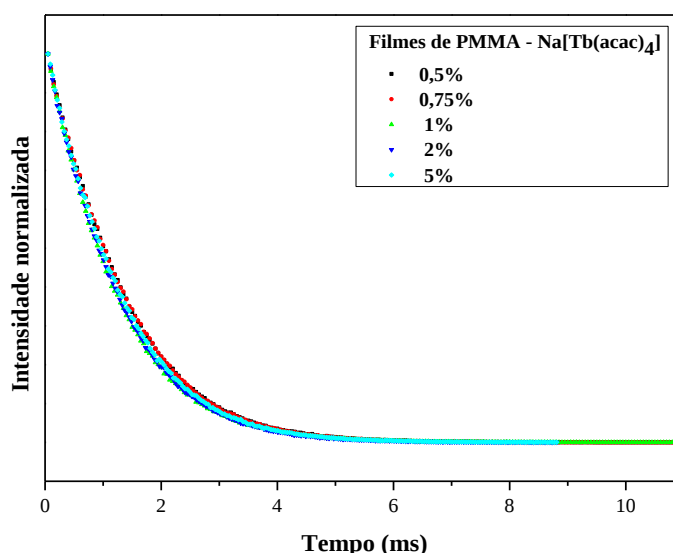
Figura 36.c

Fonte: Autoria própria.

Analisando os dados obtidos de cromaticidade, Figura 36, é possível verificar para todas as concentrações um comprimento de onda dominante em 547 nm e pureza de cor (78%), similar aos resultados obtidos para o complexo na forma de pó.

Os valores de tempo de vida obtidos através do ajuste monoexponencial da curva de decaimento do nível emissor 5D_4 do Tb^{3+} nos filmes de PMMA sintetizados, Figura 37, estão apresentados na Tabela 15.

Figura 37: Curvas de decaimento exponencial no nível emissor 5D_4 para os filmes de PMMA (a) com o $Na[Tb(acac)_4]$, obtidos com excitação e emissão em 320 nm e 550 nm, respectivamente.



Fonte: Autoria própria.

Por análise dos resultados apresentados na Tabela 15 é possível observar que não há grandes variações nos valores de tempo de vida com o aumento da concentração de complexo nos filmes, porém são menores do que o valor observado para o complexo na forma de pó.

Tabela 15: Tempo de vida (τ) e rendimento quântico total Φ_L^{Tb} (%) obtido para os filmes do complexo *tetraquis* de Tb^{3+} $Na[Tb(acac)_4]$ em PMMA sintetizados neste trabalho.

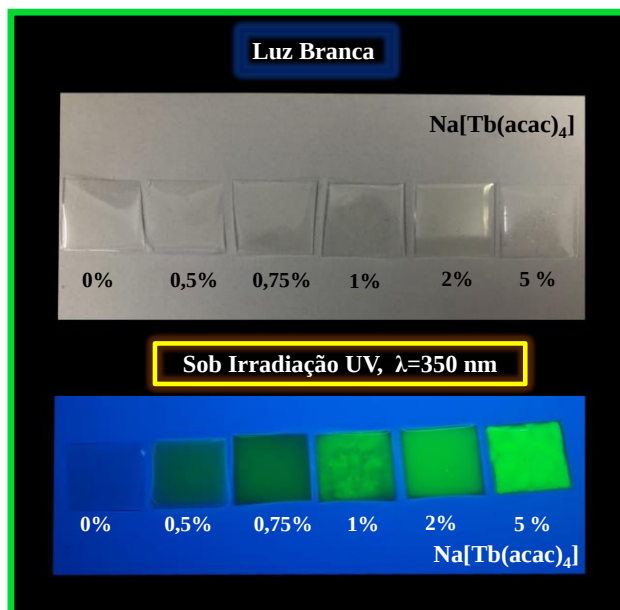
Concentração de complexo (%)	Tempo de vida τ (ms)	Rendimento quântico total Φ_L^{Tb} (%)
0,5%	1,29	13,70
0,75%	1,29	5,50
1%	1,18	4,70
2%	1,20	25,80
5%	1,24	48,20
$Na[Tb(acac)_4]$	1,97	100

Fonte: Autoria própria.

Com relação aos rendimentos quânticos encontrados (Tabela 15), não é possível verificar um comportamento padrão para esses valores. Já que da concentração de 0,5% até 1% há uma diminuição nos valores do rendimento quântico, enquanto a partir da concentração de 2% os valores voltam a aumentar. Essa oscilação nos valores do rendimento quântico total, se dá devido à baixa homogeneidade dos filmes de térbio(III), e a consequente formação de aglomerados nos mesmos para todas as concentrações. Sendo assim, dependendo da região de análise, o comportamento reproduzido será diferente, comprometendo os resultados obtidos (Figura 38).

Considerando os resultados prévios obtidos, e avaliando os parâmetros fotofísicos estudados, o melhor candidato para ser utilizado na aplicação de dispositivos do tipo LED, como emissor na região do verde, para essa série de filme, é aquele com concentração 5%, isso porque, dentre todas as concentrações preparadas, esta é a que apresenta o maior valor de rendimento quântico total, com pureza de cor igual 78%. Neste caso, como todos os filmes formaram aglomerados a olho nu, essa característica não foi significativa para a escolha da concentração ótima dos filmes.

Figura 38: Filmes baseados em complexos *tetraquis* de térbio(III) suportados em PMMA.



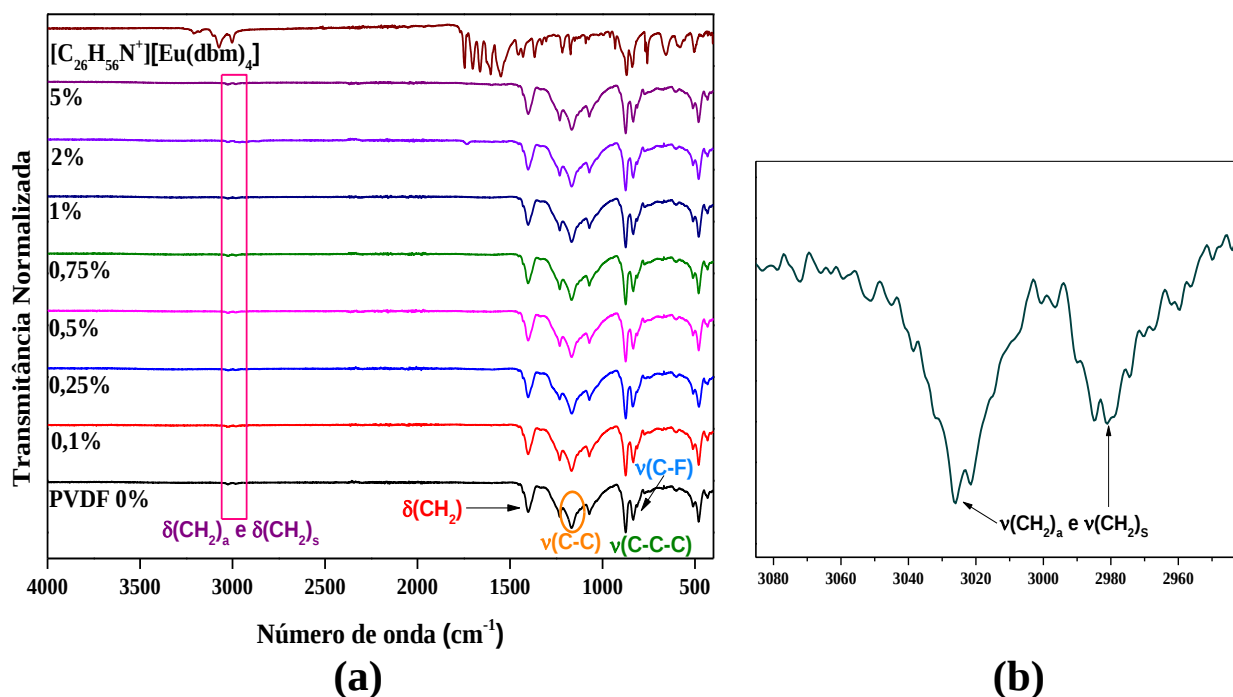
Fonte: Autoria própria.

COMPLEXOS DE Eu(III) E DE Tb(III) SUPORTADOS EM FILMES POLIMÉRICOS DE PVDF

4.12 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Com relação aos filmes de PVDF contendo diferentes concentrações dos complexos *tetraquis* de Eu(III) e Tb(III), também foram realizadas medidas de FTIR, Figuras 39 e 40, respectivamente. No caso dos do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ foram preparados filmes nas concentrações de 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%. Já com o complexo $Na[Tb(acac)_4]$ preparou-se filmes nas concentrações de 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%. As atribuições dos modos vibracionais referentes aos grupos do polímero PVDF, bem como dos estiramentos característicos dos complexos, estão listadas nas Tabelas 16 e 17.

Figura 39: (a) Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos filmes baseados no complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ suportados em PVDF, nas concentrações 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%. (b) Ampliação na região próxima a 3000 cm^{-1} referente aos estiramentos antissimétrico e simétrico do grupo CH_2 .



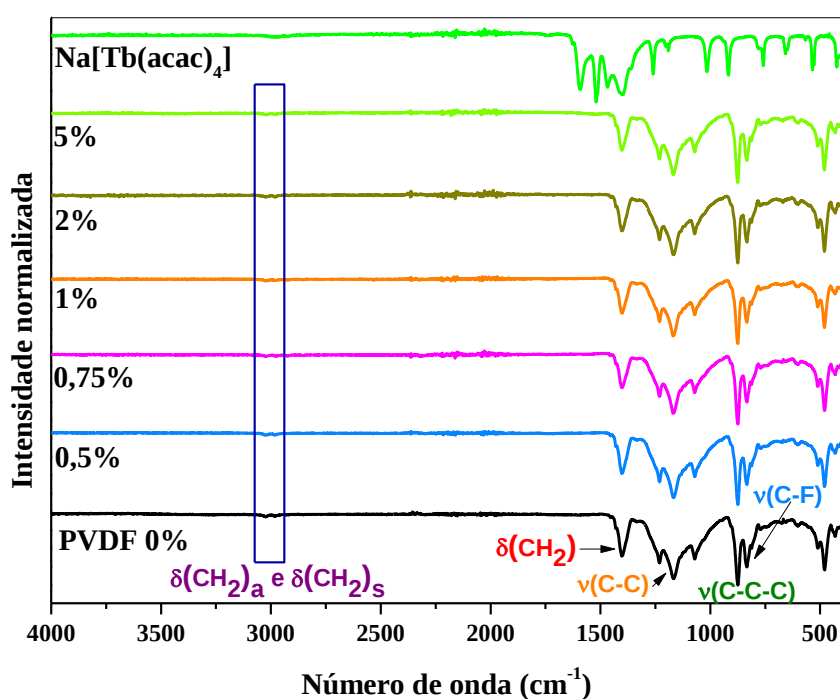
Fonte: Autoria própria.

Tabela 16: Atribuições dos modos vibracionais presentes nos filmes de PVDF com as diferentes concentrações do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$.

Filmes PVDF % $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$	Atribuições - Número de onda (cm^{-1})				
	$\nu(CH_2)_a$ e $\nu(CH_2)_s$	$\delta(CH_2)$	$\nu(C-C)$	$\nu(C-C-C)_a$	$\nu(C-F)$
0	3025 e 2980	1402	1166	874	833
0,1	3025 e 2980	1402	1166	874	833
0,25	3025 e 2980	1402	1166	874	833
0,5	3025 e 2980	1402	1166	874	833
0,75	3025 e 2980	1402	1166	874	833
1	3025 e 2980	1402	1166	874	833
2	3025 e 2980	1402	1166	874	833
5	3025 e 2980	1402	1166	874	833

Fonte: Autoria própria.

Figura 40: Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos filmes baseados no complexo $Na[Tb(acac)_4]$ suportados em PVDF, nas concentrações 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 17: Atribuições dos modos vibracionais presentes nos filmes de PVDF com o complexo Na[Tb(acac)₄].

Filmes PVDF %	Atribuições - Número de onda (cm ⁻¹)				
	$\nu(\text{CH}_2)_a$ e $\nu(\text{CH}_2)_s$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{C-C})$	$\nu(\text{C-C-C})_a$	$\nu(\text{C-F})$
Na[Tb(acac)₄]					
0	3025 e 2980	1402	1166	874	833
0,5	3023 e 2981	1402	1167	874	833
0,75	3023 e 2981	1402	1167	874	833
1	3023 e 2981	1402	1167	874	833
2	3023 e 2981	1402	1167	874	833
5	3023 e 2981	1402	1167	874	833

Fonte: Autoria própria.

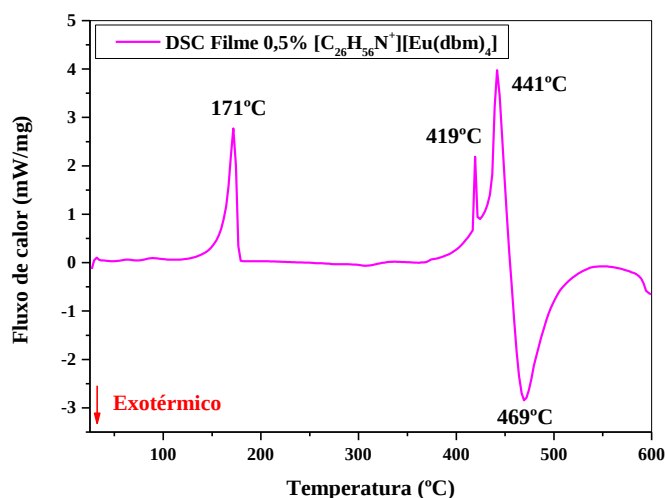
Analisando-se os espectros da Figura 39(b), pode-se verificar a partir da ampliação da região, bandas em 3025 cm⁻¹ e 2980 cm⁻¹, características dos estiramentos antissimétrico e simétrico do grupo CH₂ do polímero PVDF. Em 1402 cm⁻¹ é observada uma banda intensa, atribuída à deformação no plano do grupo CH₂. Em 1166 cm⁻¹ são identificados os estiramentos da ligação C-C do PVDF. E por fim, em 874 cm⁻¹ e 833 cm⁻¹, as bandas estão associadas ao estiramento antissimétrico da ligação (C-C-C) e ao estiramento vibracional da ligação (C-F) do polímero¹¹⁸.

Com relação aos filmes de PVDF dopados com o complexo Na[Tb(acac)₄], ao avaliar os espectros obtidos, Figura 40, bem como as atribuições de cada grupo, pode-se identificar pequenas variações nas frequências vibracionais dos grupos $\nu(\text{CH}_2)_a$ e $\nu(\text{CH}_2)_s$ e $\nu(\text{C-C})$, quando comparado aos filmes dopados com európio(III).

4.13 Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

Um estudo térmico representativo foi feito a partir da aquisição de medida de DSC de um dos filmes, no caso aquele com concentração de 0,5% do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$, Figura 41. Segundo dados da literatura, o ponto de fusão da fase alfa de PVDF é em torno de 170°C e por volta de 480°C inicia-se sua decomposição¹¹⁹.

Figura 41: Medida de DSC do filme 0,5% de PVDF dopado com $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$



Fonte: Autoria própria.

A partir da curva de DSC acima, pode-se identificar a presença de quatro eventos térmicos, sendo três deles endotérmicos (171°C , 419°C , 441°C) e um exotérmico (469°C). O primeiro evento térmico endotérmico em 171°C , é característico da fusão da fase α do PVDF, enquanto o evento térmico exotérmico em 469°C está relacionado a temperatura de decomposição desse mesmo polímero⁸⁶.

O alto valor de temperatura de decomposição do PVDF está associado com a alta eletronegatividade dos átomos de flúor pertencentes à cadeia do polímero e sua alta energia de dissociação da ligação C-F⁸⁶. Os processos endotérmicos em 419°C e 441°C devem estar associados a decomposição do complexo incorporado no polímero. Para confirmar as informações medidas de TG/DSC de todos os filmes deverão ser realizadas, assim como dos complexos e do PVDF, separadamente. De qualquer maneira, este dado preliminar já indica que os filmes produzidos utilizando este polímero tem estabilidade térmica satisfatória para aplicação em dispositivos de iluminação¹²⁰.

4.14 Espectroscopia de Fotoluminescência dos filmes de PVDF com os complexos de Eu(III)

Assim como para os filmes de PMMA, o complexo de Eu(III) sintetizado foi imobilizados em filmes de PVDF a fim de fazer uma comparação dos polímeros utilizados e verificar qual deles apresenta melhores propriedades ópticas para futuramente serem empregados no recobrimento de *chip*-LED UV para fabricação de protótipos de LED emissores no vermelho. Para isso, o complexo foi suportado em diferentes proporções complexo/PVDF (0,1%; 0,25%; 0,5%; 0,75%; 1%; 2%; e 5%). Na Figura 42 tem-se os espectros de excitação e de emissão destes filmes em comparação com os espectros do complexo na forma de pó.

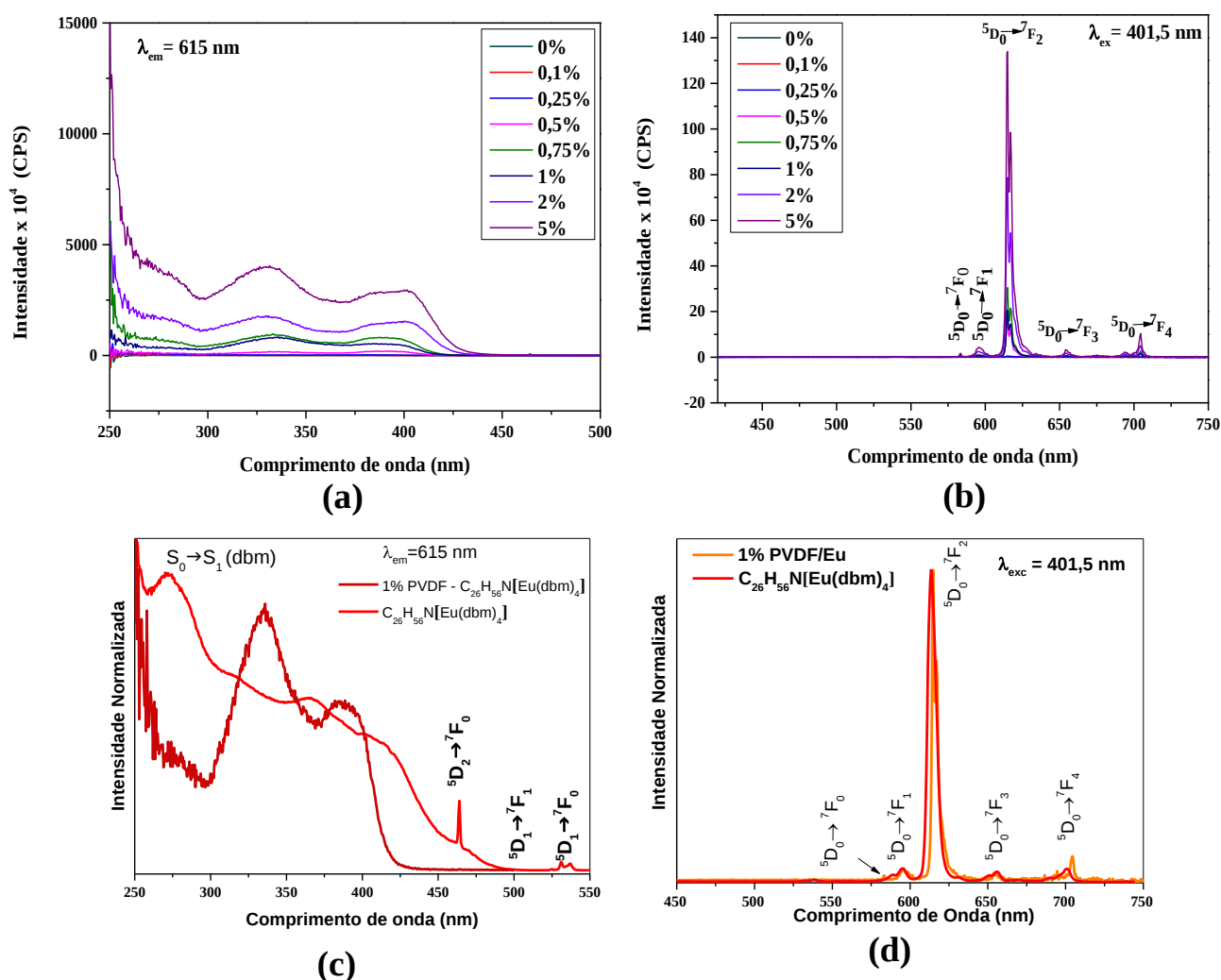
Os espectros de excitação dos filmes foram obtidos através do monitoramento da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} em 615 nm, Figura 42(a). Analisando o perfil espectral dos filmes nas mais diferentes concentrações preparadas, é possível identificar bandas largas com os valores máximos próximos a 330 e 400 nm, apresentando pequenos deslocamentos nos comprimentos de onda, conforme aumenta a concentração dos filmes. Essas bandas estão relacionadas à transferência de energia dos ligantes dbm para íon Eu^{3+} , referentes ao complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$.

Assim como é observado para o complexo na forma de pó, e para os filmes de PMMA, a presença de uma ampla faixa de excitação dos filmes na região espectral do UV-próximo, torna esses sistemas candidatos atraentes para uma possível aplicação na construção de WLEDs, através do recobrimento em *chip*-LEDs emissores de UV-próximo.

Já os espectros de emissão dos filmes, Figura 42(b), foram obtidos fixando a excitação em 401,5 nm, onde são observadas as transições intraconfiguracionais características do íon Eu^{3+} $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0 - 4$) na região espectral no vermelho, confirmando a incorporação do complexo no filme de PMMA.

Além disso, outro comportamento observado para os filmes com o complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$, por meio dos espectros de excitação, Figura 42(a), e os espectros de emissão, Figura 42(b), é que assim como foi observado para os filmes da série de PMMA, eles apresentam não apresentam comportamento uniforme.

Figura 42: (a) Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente dos filmes de PVDF com o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, $\lambda_{\text{em}}=615$ nm; (b) Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente dos filmes de PVDF com o complexo, $\lambda_{\text{ex}}=401,5$ nm com filtro de corte em 399 nm. (c) Espectros de excitação do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e do filme 1% de complexo no polímero, $\lambda_{\text{em}}=615$ nm; (d) Espectros de emissão do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e de 1% do complexo no polímero, $\lambda_{\text{ex}}=395$ nm.

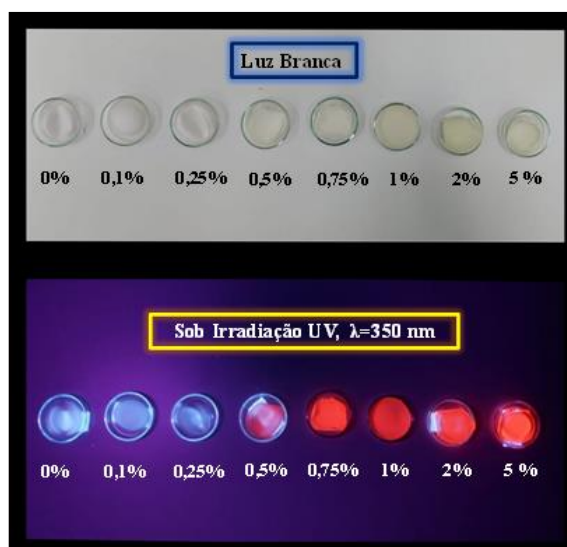


Fonte: Autoria própria.

O aumento da concentração de complexo reflete no aumento da intensidade relativa dos filmes, até a concentração de 0,5%. No entanto, para o filme com concentração de 0,75%, há uma inversão nesse perfil, onde o espectro daquele com 1% apresenta intensidade relativa menor que a dele. Nas concentrações de 2% e 5% a intensidade relativa volta a aumentar com o aumento da concentração. Esse fato pode ser justificado pelo aumento da concentração

aumentar também a opacidade dos filmes, o que por sua vez pode contribuir para a formação de aglomerados dispersos no PVDF, Figura 43. Isso já justificaria os resultados inconsistentes, no entanto, será preciso realizar medidas de Microscopia de Varredura eletrônica (MEV) para comprovar a suspeita levantada.

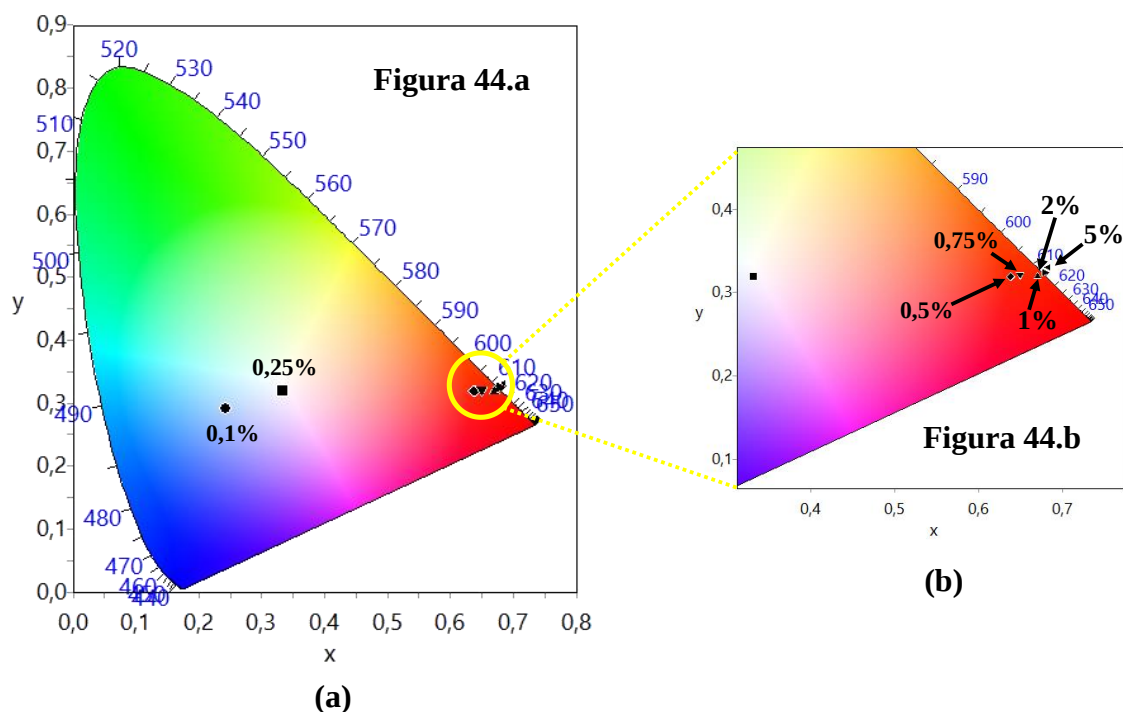
Figura 43: Filmes do complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$, nas concentrações de 0,1%; 0,25%; 0,5%; 0,75%; 1%; 2% e 5% suportado em PVDF, sob incidência de luz branca e irradiação UV.



Fonte: Autoria própria.

Através do espectro de emissão, a pureza de cor de emissão dos filmes foi monitorada, e os valores podem ser observados no diagrama de cromaticidade, Figura 44(a). Para a concentração de 0,1% pode-se evidenciar um comprimento de onda dominante de 485 nm e um valor de 32% de pureza de cor. A concentração de 0,25% encontra-se na região do branco e por isso não foi possível estimar a pureza de cor, tão pouco o comprimento de onda dominante. Por fim as concentrações de 0,5%, 0,75%, apresentam purezas de cor de 89% e 92% respectivamente, enquanto as três últimas concentrações (1%, 2% e 5%) aproximadamente 100% de pureza de cor, todas com comprimento de onda dominante na região do vermelho em 614 nm, o que os tornam candidatos promissores como emissores de luz vermelha, para aplicação em dispositivos do tipo LEDs brancos.

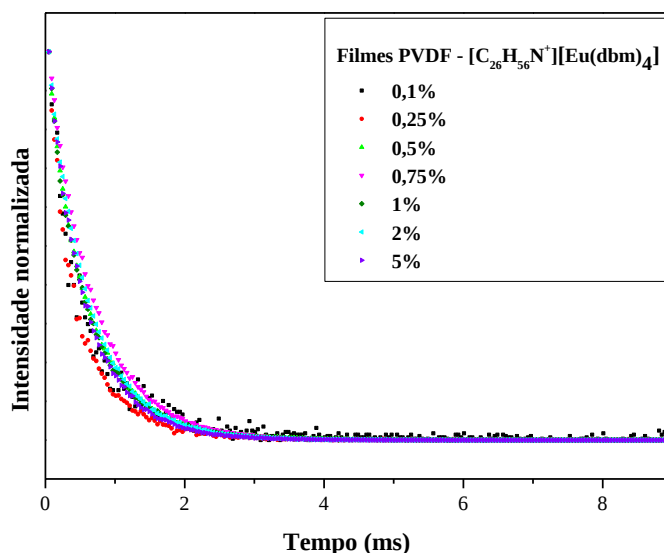
Figura 44: (a) Diagrama de cor dos filmes baseados no complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$; (b) Ampliação dos pontos que indicam a pureza de cor dos filmes nas concentrações de 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5%.



Fonte: Arquivo próprio.

Os tempos de vida de estado excitado dos filmes contendo o complexo *tetraquis* de európio(III) foram obtidos através do ajuste monoexponencial da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} , Figura 45. Os valores obtidos para as concentrações de 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5% estão também incluídos na Tabela 18.

Figura 45: Curvas de decaimento exponencial no nível emissor 5D_0 dos filmes de PVDF com o complexo $[C_{26}H_{56}N^+ Eu(dbm)_4]$, obtidos com excitação e emissão em 401,5 nm e 615 nm, respectivamente;



Fonte: Autoria própria.

Tabela 18: Tempo de vida (τ), Rendimento quântico intrínseco Φ_{Eu}^{Eu} (%), rendimento quântico total Φ_L^{Eu} (%), parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_2) e (Ω_4), A_{rad} e A_{nrad} , obtidos para os filmes de PVDF com o complexo *tetraquis* de Eu(III) sintetizado.

Porcentagem de dopagem (%)	Tempo de vida τ (ms)	Rendimento quântico intrínseco Φ_{Eu}^{Eu} (%)	Rendimento quântico total Φ_L^{Eu} (%)	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})
0,1	0,49	-*	0,90	-*	-*	-*	-*
0,25	0,42	-*	0,40	-*	-*	-*	-*
0,5	0,57	53,84	2,70	31,70	6,46	944,51	809,87
0,75	0,64	62,13	14,20	32,81	6,35	970,72	591,78
1	0,55	48,39	5,80	29,56	5,74	879,90	938,28
2	0,58	58,69	21,0	34,65	5,91	1011,94	712,20
5	0,53	54,69	22,2	35,21	6,35	1031,84	854,95
$[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$	0,97	63,57	6,40	19,04	1,23	652,81	374,10

*Não foi possível integrar as áreas de emissão, uma vez que a intensidade foi muito baixa (isso possivelmente se deu, devido à baixa concentração do filme). A única transição observada foi a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Fonte: Autoria própria.

Através dos dados obtidos, Tabela 18, pode-se verificar que os valores de tempo de vida dos filmes produzidos, não obedecem a um padrão definido, isto é, elas não aumentam com o aumento das concentrações.

Da mesma forma, os valores de rendimentos quânticos intrínsecos Φ_{Eu}^{Eu} rendimentos quânticos totais Φ_L^{Eu} para os filmes de PVDF, também não apresentam valores contundentes. Ao analisar cada concentração individualmente, é observado um comportamento variável nesses dois parâmetros, o que mais uma vez, fortalece a ideia de que a incorporação de complexos para este tipo de polímero, favoreceu a formação de aglomerados nos filmes.

A partir dos espectros de emissão obtidos para os filmes e do tempo de vida do estado excitado do nível 5D_0 é possível obter os valores de rendimentos quânticos intrínsecos, assim como, dos parâmetros experimentais de Judd-Ofelt (Ω_2) (Ω_4), os quais possibilitam uma maior compreensão acerca das propriedades fotofísicas dos filmes poliméricos incorporados ao complexo. Para tais cálculos, foi utilizado o índice de refração do PVDF (1,42)¹²¹, e os valores obtidos estão também apresentados na Tabela 18.

Avaliando os valores de Ω_2 e Ω_4 dos filmes de PVDF, percebe-se que não há uma modificação significativa em seus valores, com o aumento da concentração, o que sugere que a concentração não está influenciando de forma considerável na simetria do complexo quando incorporado ao PVDF, tão pouco no grau de covalência e polarizabilidade do íon Eu^{3+} . No entanto, ao comparar os valores de Ω_2 no pó e nos filmes, pode-se evidenciar que a incorporação dos complexos no polímero PVDF aumentou a assimetria dos sítios locais em que o íon Eu^{3+} está inserido.

Já com relação ao parâmetro de Ω_4 do complexo e dos filmes, observa-se um aumento de aproximadamente 5 vezes quando o complexo foi incorporado a matriz do polímero, o que por sua vez, reflete em um aumento na polarizabilidade e covalência da ligação Eu-O.

Fazendo um paralelo com os valores obtidos para o complexo na forma de pó, os dados indicam que as perdas de energia de forma radiativa e não radiativa nos filmes de PVDF é muito maior, quando comparado ao composto sólido.

Como para o filme de PMMA contendo o complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$, a concentração ótima identificada para a produção do protótipo LED é a de 1%, para os filmes de PVDF será utilizado essa mesma concentração para criação do dispositivo, isso porque para realizar uma análise minuciosa acerca da estabilidade térmica e radiante dos filmes, é preciso padronizar as concentrações entre eles. Embora o maior rendimento quântico total observado para os filmes de európio(III) incorporados em PVDF, seja aquele referente a

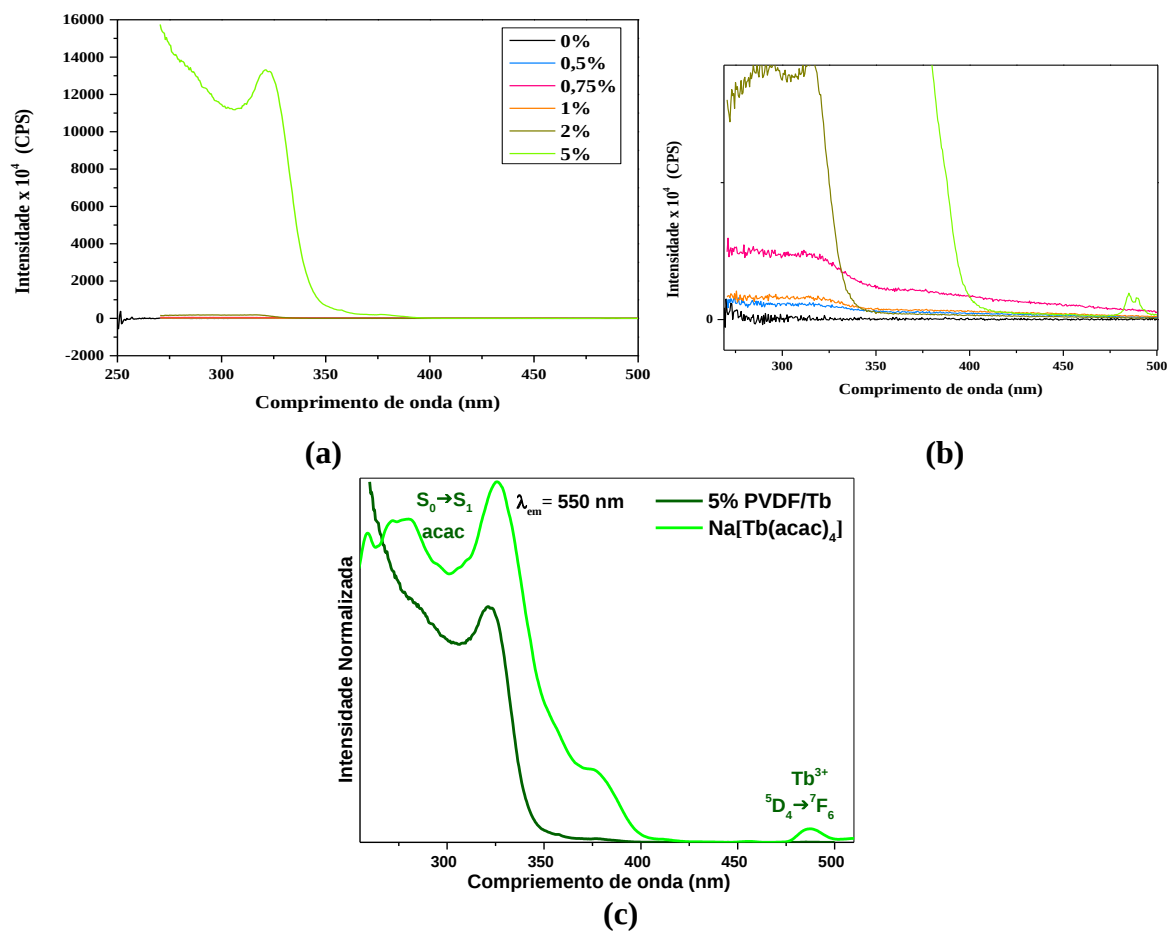
concentração de 5% ; e o filme de 1% tenha apresentado uma inversão na intensidade relativa de emissão quando comparado a concentração de 0,75%, a concentração escolhida é de 1% para facilitar as comparações entre os sistemas.

4.15 Espectroscopia de Fotoluminescência dos filmes de PVDF com o complexo *tetraquis* de Tb(III)

Os espectros de excitação e de emissão dos filmes do complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ estão presentes nas Figuras 46 e 47. Assim como foi observado para os filmes de PMMA dopados com o complexo *tetraquis* de térbio, para os filmes dessa série, também não é observado comportamento linear do aumento da intensidade das bandas de excitação e de emissão com o aumento da concentração de dopagem do complexo.

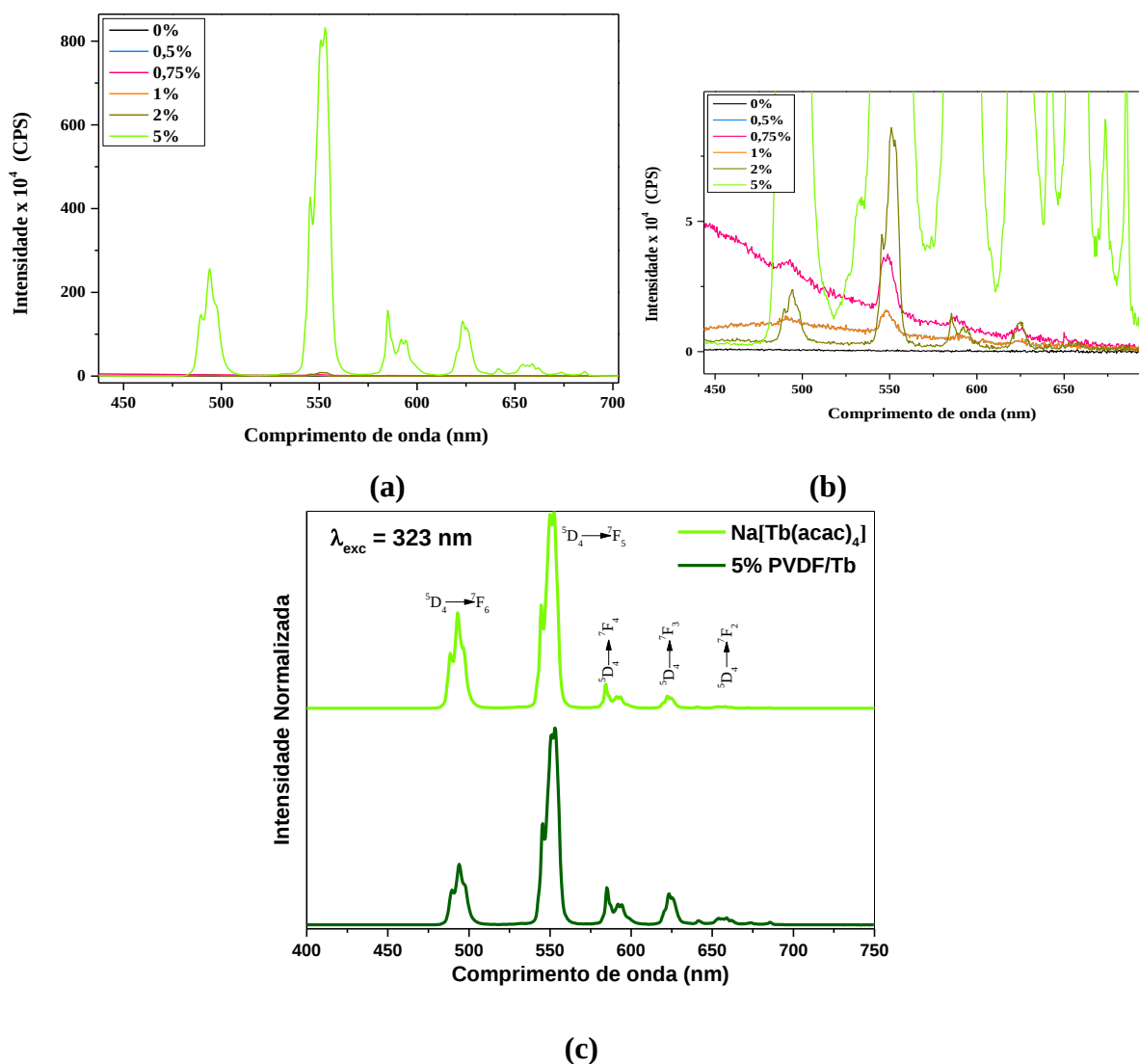
Esse fato é comprovado e verificado através dos espectros de excitação, Figura 46(b) e emissão Figura 47(b) onde é possível visualizar que o filme de PVDF, baseado no complexo com $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ com concentração de 1% apresenta intensidade relativa inferior quando comparado com o filme 0,75%. Todos os filmes, desde a menor concentração até a maior, apresentam característica opaca devido a insolubilidade do complexo. Esse fator pode ter contribuído no comportamento não uniforme na intensidade relativa de excitação e de emissão observadas.

Figura 46: (a) Espectros de excitação medidos a temperatura ambiente dos filmes de PVDF com o complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ $\lambda_{\text{em}}=553$ nm; (b) Ampliação dos espectros para melhor visualização das bandas. $\lambda_{\text{ex}}=323$ nm com filtro de banda de excitação e de emissão de 1 nm e filtro de corte em 399 nm; (c) Espectros de excitação do complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ e do filme com 5% do complexo no polímero, $\lambda_{\text{em}}=553$ nm.



Fonte: Autoria própria.

Figura 47: (a) Espectros de emissão medidos a temperatura ambiente dos filmes de PVDF com o complexo, $\lambda_{\text{ex}}=401,5$ nm com filtro de corte em 399 nm; (b) Ampliação dos espectros para melhor visualização das bandas. $\lambda_{\text{ex}}=323$ nm com filtro de banda de excitação e de emissão de 1 nm e filtro de corte em 399 nm; (c) Espectros de emissão do complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ e do filme com 5% do complexo no polímero, $\lambda_{\text{ex}}=323$ nm.

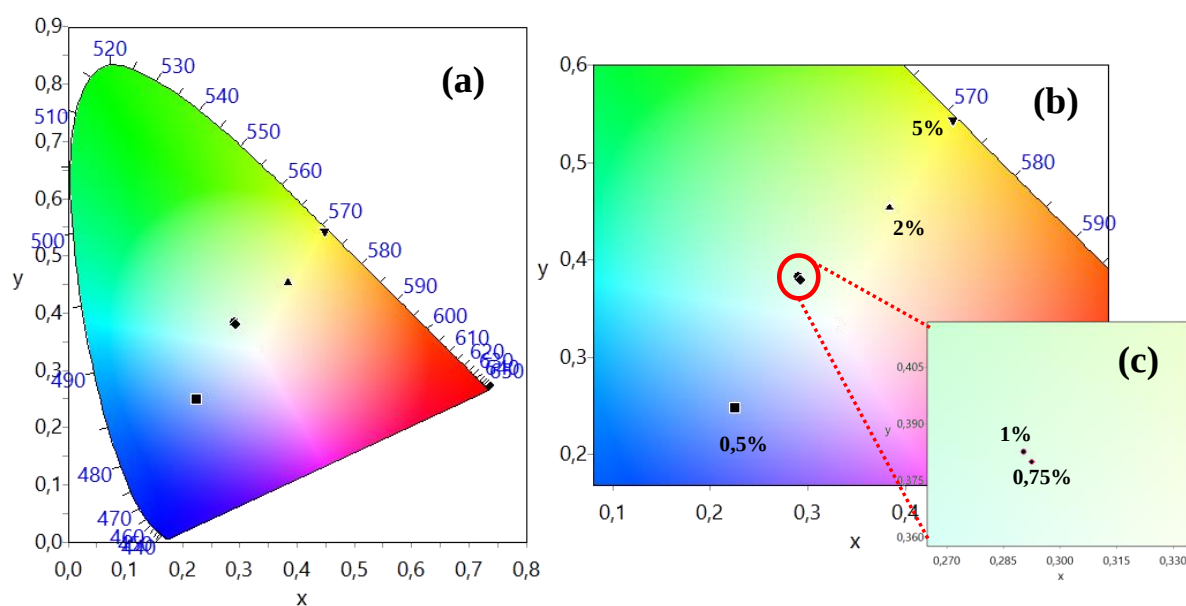


Fonte: Autoria própria.

A partir dos espectros de emissão, a pureza de cor de emissão dos filmes foi avaliada, e os dados podem ser observados no diagrama de cromaticidade, Figura 48. Analisando os dados obtidos, é possível verificar para a concentração de 0,5% um comprimento de onda dominante de 480 nm e 43% de pureza de cor; para as concentrações de 0,75% e 1% é identificado um comprimento de onda dominante de 512 nm e 10% de pureza de cor. Para a concentração de 2% um comprimento de onda dominante de 568 nm e 51% de pureza de cor

e por fim para a concentração de 5%, é identificado comprimento de onda dominante na região do verde em 572 nm com aproximadamente 100% de pureza de cor.

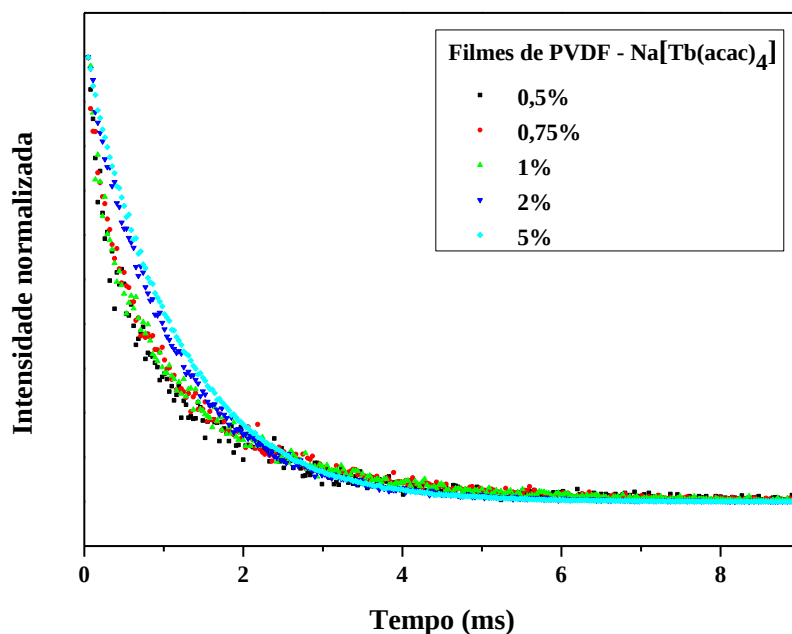
Figura 48:(a) Diagrama de cromaticidade obtidos a partir dos espectros de emissão usando o software Spectra Lux. Figura 35(b) – Ampliação dos pontos que indicam a pureza de cor dos filmes de 0,5%, 0,75%, 1%, 2% e 5 %. Figura 35(c) Ampliação da ampliação para identificar a posição de cada ponto no diagrama.



Fonte: Autoria própria.

Os valores de tempo de vida de estado excitado obtidos através do ajuste monoexponencial da curva de decaimento do nível emissor 5D_4 do Tb^{3+} nos filmes de PVDF sintetizados, Figura 49, estão apresentados na Tabela 19.

Figura 49: Curvas de decaimento exponencial no nível emissor 5D_0 para os filmes de PVDF (a) com o complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$, obtidos com excitação e emissão em 323 nm e 553 nm, respectivamente.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 19: Tempo de vida (τ) e Rendimento quântico total Φ_L^{Tb} (%) obtido para os filmes com os complexos de Tb^{3+} sintetizado neste trabalho.

Porcentagem de dopagem (%)	Tempo de vida τ (ms)	Rendimento quântico total Φ_L^{Tb} (%)
0,5%	0,89	1,20
0,75%	0,98	4,90
1%	0,98	0,90
2%	1,05	7,10
5%	1,12	16,70
$\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$	1,97	100

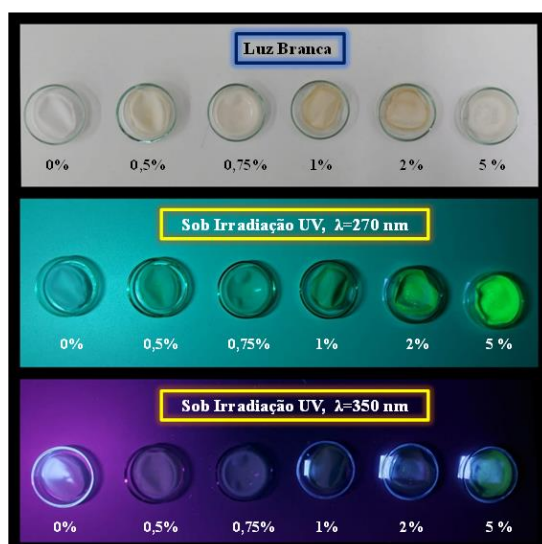
Fonte: Autoria própria.

Por análise dos resultados apresentados na Tabela 19 é possível observar que não há grande mudança nos valores de tempo de vida com o aumento da porcentagem do complexo. No entanto, as pequenas mudanças verificadas, estão diretamente relacionadas com o aumento da concentração dos filmes.

Com relação aos rendimentos quânticos encontrados na Tabela 19, pode-se observar um aumento em seus valores, com o aumento da concentração, com exceção da concentração 1%, que apresenta valor de rendimento quântico inferior até mesmo quando comparado a concentração de filme mais baixa, que é de 0,5%.

Essas diferenças verificadas nos valores do rendimento quântico total, se dá como já discutido nos capítulos anteriores, devido à baixa homogeneidade dos filmes de térbio(III), em decorrência da insolubilidade do complexo nos solventes testados, o que ocasiona a formação de aglomerados em todas as concentrações, como é visto a olho nu, através da Figura 50.

Figura 50: Filmes baseados em complexos tetrakis de európio(III) e térbio(III) suportados em PVDF.



Fonte: Autoria própria.

Como para o filme de PMMA contendo o complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$, a concentração ótima identificada para a produção do protótipo LED é a de 5%, onde os filmes nessa concentração obtiveram os melhores valores de rendimentos quânticos totais. Vale lembrar que para os filmes da série de térbio(III), tanto de PMMA como de PVDF, variações foram observadas relacionadas a grandeza de rendimento quântico total, as quais possivelmente estão relacionadas a formação dos aglomerados nos filmes.

5 CONCLUSÃO

Os complexos *tetraquis* de európio(III) e de térbio(III) foram sintetizados e tiveram suas propriedades avaliadas através de caracterizações estruturais (FTIR, TGA, MALDI-TOF, UV-vis e Análise elementar) e ópticas (Fotoluminescência).

Através da análise dos resultados das técnicas de caracterizações foi possível comprovar a formação dos complexos $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ e $Na[Tb(acac)_4]$, ambos sem a presença de água na esfera de coordenação.

No que se refere aos dados de luminescência, por meio dos espectros de excitação dos complexos de európio(III), tanto *tris* quanto *tetraquis* com o contra íon caudado $[C_{26}H_{56}N^+]$, foi possível identificar as transições intra-configuracionais *f-f* do íon Eu^{3+} , tais como $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$, $^5D_1 \leftarrow ^7F_0$, $^5D_1 \leftarrow ^7F_1$, além de uma banda alargada característica da absorção do ligante dbm. Já no espectro de emissão, é observado bandas estreitas e intensas de emissão na região espectral do vermelho, atribuídos ao estado emissor 5D_0 para o nível 7F_J ($J=0,1,2,3,4$) em ambos os casos. No entanto, a análise do comportamento espectral e dos parâmetros calculados para ambos os complexos garantiu que o efeito antena está ocorrendo nos dois sistemas, mas com uma superioridade evidente quando o quarto ligante dbm está coordenado na esfera de coordenação, justificando seu posterior uso na preparação dos filmes.

O espectro de excitação do complexo *tetraquis-acac* de térbio(III), apresentou uma banda larga de excitação referente a transições $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante acac na faixa de 250 nm a aproximadamente 400 nm. Já no espectro de emissão foi observado bandas estreitas de emissão na região espectral do verde a partir do estado excitado 5D_4 , sendo esta característica da transição 5D_4 para o nível 7F_J ($J=5,4,3,2,1$). Desta forma, tendo conseguido o preparo deste complexo com sucesso, e com as características ópticas determinadas, foi possível utilizá-lo também na preparação dos filmes em meio às matrizes poliméricas.

Com relação aos filmes dos complexos *tetraquis* de Eu(III) e de Tb(III) suportados em PMMA e PVDF, seu comportamento foi investigado por algumas técnicas, mas as principais características foram avaliadas a partir do estudo fotoluminescente. Os resultados sugerem que a porcentagem de dopagem de complexo em PMMA e PVDF, modifica os parâmetros fotofísicos analisados (tempo de vida, rendimento quântico intrínseco e rendimento quântico total), porém não de forma uniforme. Tanto os filmes do complexo $[C_{26}H_{56}N^+][Eu(dbm)_4]$ quanto do complexo $Na[Tb(acac)_4]$ apresentaram valores satisfatórios de pureza de cor, os quais são próximos de 100 % e 78% respectivamente.

Dentre a série de filmes poliméricos emissores no vermelho, produzidos incorporando o complexo $[\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}^+][\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ em PMMA, aquele com concentração de 1% foi considerado o candidato mais promissor para a confecção dos protótipos de LED e por consequência essa mesma concentração será utilizada para a produção do dispositivo utilizando o filme da série de PVDF. Para ambas as séries de filmes (PMMA/PVDF) a pureza de cor é próxima de 100%

No caso dos filmes emissores no verde, foi constatado que a concentração de 5% em PMMA do complexo $\text{Na}[\text{Tb}(\text{acac})_4]$ resulta em sistema adequado para ser utilizado na produção dos LEDs, e consequentemente, por comparação a concentração escolhida para os filmes da série de PVDF, também será de 5%. A pureza de cor nessa concentração é de 78% para o filme de PMMA e 100% para o de PVDF.

De forma geral, comparando os valores absolutos de rendimentos quânticos, dos filmes de PMMA e PVDF, na concentração de 1%, verifica-se que os filmes de PMMA incorporados nos complexos apresentam os melhores valores, quando comparados aos seus correspondentes filmes em PVDF.

Para melhor avaliar as características dos filmes produzidos, sua homogeneidade, forma e dispersão dos complexos nos filmes, será necessária a realização de outras técnicas, como por exemplo Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica. Para os filmes de PMMA contendo complexo de európio(III) e para os filmes de PVDF de ambos complexos, serão avaliadas as transições eletrônicas no processo de absorção de energia, por meio da técnica de reflectância difusa. Especificamente para os filmes utilizando o PVDF, serão realizadas medidas de DRX para confirmar a fase cristalina obtida nos filmes.

REFERÊNCIAS

- ¹ COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. West Sussex, England: Jonh Wiley and Sons, 2006, p. 263.
- ² SOUKKA, T.; HARMA, H. Lanthanide Nanoparticules as Photoluminescent Reporters. In: HANNINEN, P; HARMA, H. **Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects**. Turku, Filand: Springer, 2011.
- ³ AULSEBROOK, M. L., et al. Lanthanide complexes for luminescence-based sensing of low molecular weight analytes, **Coord. Chem. Rev.**, v. 375, p. 191-220, 2018.
- ⁴ ROTOMSKIS R, STRECKYTĖ G, KARABANOVAS V. Nanodariniai diagnostikai ir gydymui: nanomedicinos link. **Medicina**, v. 42, p. 542-558, 2006.
- ⁵ ALEXANDER, V. Design and Synthesis of Macrocyclic Ligands and Their Complexes of Lanthanides and Actinides. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 273-342, 1995.
- ⁶ MONTEIRO, J. H.S.K. Recent advances in luminescence imaging of biological systems using lanthanide(III) luminescent complexes, **Molecules**, v. 25, n. 9, p. 1-34, 2020.
- ⁷ FARIAS, R. F. de. **Química de Coordenação: fundamentos e atualidades**. 2. ed. Campinas: Átomo, 2009. p. 205.
- ⁸ QUIRINO, W. G. et al. White OLED using β -diketones rare earth binuclear complex as emitting layer. **Thin Solid Films**, v. 494, n. 1–2, p. 23-27, 2006.
- ⁹ Wang, L. et al. Review on the Electroluminescence Study of Lanthanide Complexes. **Adv. Opt. Mater**, v.7, n. 11, 2019.
- ¹⁰ REDDY, M. L. P.; DIVYA, V.; PAVITHRAN, R. Visible-light sensitized luminescent europium (III)- β -diketonate complexes: bioprobes for cellular imaging. **Dalton Trans.**, v. 43, p. 15249-15262, 2013.
- ¹¹ YANG, D. A red light-emitting ionic europium (III) complex applied in near UV LED. **Synt. Met.**, v. 221, p. 236-241, 2016.
- ¹² TRIFONOV, D. N. **THE RARE-EARTH ELEMENTS**. New York: PERGAMON PRESS, 1963.
- ¹³ FILHO SOUZA, P. C. de; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. From Lighting to Photoprotection: Fundamentals and Applications of Rare Earth Materials. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26, n. 12, p. 2471-2495, 2015.
- ¹⁴ LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa** 5. ed. São Paulo: Blucher, 1999. p.443.
- ¹⁵ MONTEIRO, J. H. S. K., et al. Estimating the Individual Spectroscopic Properties of Three Unique Eu(III) Sites in a Coordination Polymer. **Inorg. Chem.**, v. 57, p. 15421–15429, 2018

-
- ¹⁶ ARMELAO, L. et al. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials, **Coord. Chem. Rev.**, v. 254, n.5-6, 2010.
- ¹⁷ MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: aplicações industriais e biológicas. **Quím. Nova**, v. 28, n. 1, 2005.
- ¹⁸ CHAUVIN, A.-S. et al. Fluorinated β -diketones for the extraction of lanthanide ions: photophysical properties and hydration numbers of their Eu(III) complexes. **Eur. J. Inorg. Chem.**, n. 2, p. 473-480, 2006.
- ¹⁹ FILIPESCU, N.; SAGER, W. F.; SERAFIN, F. A.; J. Substituent Effects on Intramolecular Energy Transfer. II. Fluorescence Spectra of Europium and Terbium β -Diketone Chelates. **Phys. Chem.**, v. 68, n. 11, p. 3324-3346, 1964.
- ²⁰ SAGER, W. F.; FILIPESCU, N.; SERAFIN, F. A.; J. Substituent Effects on Intramolecular Energy Transfer. I. Absorption and Phosphorescence Spectra of Rare Earth β -Diketone Chelates. **Phys. Chem.**, v. 69, n. 4, p. 1092-1100, 1965.
- ²¹ VIGATO P., PERUZZO V., TAMBURINI S. The evolution of β -diketone or β -diketophenol ligands and related complexes, **Coord. Chem. Rev.**, v.253, n.7-8, p. 1099-1201, 2009.
- ²² MOELLER, T. *The Chemistry of the Lanthanides*, Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry; Pergamon Press: New York, 1975, vol. 26.
- ²³ JESUS, C. G. de. Filmes automontados de cloreto de 3-n-propilpiridíniosilsesquioxano e ftalocianina de cobre obtidos pela técnica LbL: Preparação, caracterização e aplicações. 2009. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2009.
- ²⁴ ADATI, R. D. et al. Synthesis of a functionalized europium complex and deposition of luminescent Langmuir-Blodgett (LB) films. **New J. Chem.**, v. 36, n. 10, p. 1978-1984, 2012.
- ²⁵ CAMACHO, S. A. Propriedades fotoluminescentes de complexos tetrakis (β -dicetonatos) de európio para aplicação como dispositivos conversores de luz. 2013. 122f. Dissertação (Mestrado em Química, área de concentração em Química Inorgânica) - Ibilce- UNESP, São José do Rio Preto, 2013.
- ²⁶ CAMACHO, S. A. et al. Sprayed films of europium complexes toward light conversion devices. **J. Lumin.**, v. 153, p. 272-280, 2014.
- ²⁷ LEITE SILVA, C. M. B. Complexos de Eu(III) com ligantes do tipo Cumarinas e β -dicetonas para aplicação em dispositivos conversores de luz. 2019. 167f. Tese (Doutorado em Química, área de concentração em Química Inorgânica) - Ibilce- UNESP, São José do Rio Preto, 2019.

-
- ²⁸ LEITE SILVA, C. M. B., et al. Eu³⁺-tetrakis β -diketonate complexes for solid-state lighting Application. **Luminescence**, v. 34, n. 8, p.1-10, 2019.
- ²⁹ LEITE SILVA, C. M. B., et al. Eu³⁺ complex/polymer films for light-emitting diode applications. **Opt. Mater.**, v. 96, p.1-7, 2019.
- ³⁰ BISPO-JR, Airton G. et al. Eu (II)-Activated Silicates for UV Light-Emitting Diodes Tuning into Warm White Light. **Advanced Engineering Materials**, v. 22, n. 8, p. 2000422, 2020.
- ³¹ BISPO-JR, Airton G. et al. Phosphor-based green-emitting coatings for circadian lighting. **Journal of Luminescence**, v. 224, p. 117298, 2020.
- ³² GREENWOOD, N. M.; EARNSHAW, A.; **Chemistry of the Elements**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2. ed., 1997, p.1600.
- ³³ SHRIVER, D. F., et al. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: Editora Bookman, 4. ed., 2008.
- ³⁴ SOUSA FILHO P. C., SERRA, O. A. TERRAS RARAS NO BRASIL: HISTÓRICO, PRODUÇÃO E PERSPECTIVAS, **Quim. Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.
- ³⁵ SERRA, O. A., LIMA, J. F., DE SOUSA FILHO, P. C. A Luz e as Terras Raras, **Rev. Virtual Quím.**, v. 7, n. 1, p. 242-264, 2015.
- ³⁶ BUNZLI J. G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. **Chem. Rev.**, v. 110, n.5, p. 2729–2755, 2010.
- ³⁷ AMOROSO, A. J.; POPE, S. J. A. Using lanthanide ions in molecular bioimaging. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 14, p. 4723-4742, 2015.
- ³⁸ LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; Jr. ALVES, S. Estudo espectroscópico de complexos de Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺ com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Quím. Nova**, v. 28, n. 5, p. 805-808, 2005.
- ³⁹ DE SÁ, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coord. Chem. Rev.**, v. 196, p. 165-195, 2000.
- ⁴⁰ MONTEIRO, J. H. S. K. Foto e eletroluminescência de complexos de samário, európio e gadolínio trivalentes com a beta-dicetonata e o fosfinóxido quelante dppmo. 2010. 107f. Dissertação (Mestrado em Química, área de concentração em Química Inorgânica) -Instituto de Química, UNESP, Araraquara, 2010.
- ⁴¹ ALLENDORF, M. D. Et al. Luminescent Metal-Organic Frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1330–52, 2009.
- ⁴² SOLOMOS, T. W. G; FRAYHLE, C, B. **Química Orgânica 2**. oitava edição. Rio de Janeiro:2006.

-
- ⁴³ WANG, L. et al. A sensitive fluorimetric method for determination of trace amounts of nitrite based on luminescence energy transfer. **J. Lum.**, v. 131, p. 83–87, 2011.
- ⁴⁴ MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Rare earths: industrial and biological applications. **Quim. Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- ⁴⁵ BINNEMANS, K. Chapter 225 - Rare-earth beta-diketonates. In: KARL A. GSCHNEIDNER, J.-C. G. B. A. V. K. P. (Ed.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**: Elsevier, v. 35, p.107-272, 2005.
- ⁴⁶ CHARLES, R. G.; OHLMANN, R. C. Europium thenoyltrifluoroacetate, preparation and fluorescence properties. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 27, n. 1, p. 255-259, 1965.
- ⁴⁷ ZHENG, Y. et al. 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, n. 1–2, p. 114-118, 2002.
- ⁴⁸ CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; FREEMAN, J. J. Spectroscopic studies of rare earth chelates. **J. Phys. Chem.**, v. 66, p. 2493-9, 1962.
- ⁴⁹ MELBY, L. R. et al. Synthesis and fluorescence of some trivalent lanthanide complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 86, n. 23, p. 5117-25, 1964.
- ⁵⁰ JÜSTEL, T., et al. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. John Wiley & Sons: Weinheim, Germany, 2012. p. 1-75.
- ⁵¹ BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coord. Chem. Rev.**, v. 295, p. 1-45, 2015.
- ⁵² BLASSE, G., GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer –Verlag, p. 228, 1994.
- ⁵³ REISFELD, R., et al. Intensification of rare earth luminescence in glasses. **J. Lumin.**, v. 102, p. 243-247, 2003.
- ⁵⁴ CHEN, B.; FENG, J. Filme composto de polímero de luz branca baseado em pontos de carbono e complexos de lantanídeos, **J. Phys. Chem.**, v. 119, n. 14, p. 7865-7872, 2015.
- ⁵⁵ JIU, H. Fluorescence enhancement of europium complex co-doped with terbium complex in a poly(methylmethacrylate) matrix. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 352, n. 3, p. 197-202, 2006.
- ⁵⁶ BISPO, A. G., et al. Red-light-emitting polymer composite based on PVDF membranes and Europium phosphor using Buriti Oil as plasticizer. **Mater. Chem. Phys.**, v. 217, p. 160-167, 2018.
- ⁵⁷ CARLOS LUÍS, D., FERREIRA R. A. S. Coordenação local do Eu(III) em híbridos orgânicos/inorgânicos emissores de luz branca. **Quim. Nova**, v. 24, n. 4, p. 453-459, 2001.

-
- ⁵⁸ LI, Q.; LI, T.; WU, J. Luminescence of Europium(III) and Terbium(III) Complexes Incorporated in Poly(Vinylpyrrolidone) Matrix. **J. Phys. Chem. B.**, v. 105, n. 49, p. 12293-12296, 2001.
- ⁵⁹ AQUINO, K. A. S. Estabilização radiolítica do poli(metacrilato de metila) usando aditivos comerciais. 2000. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, área de concentração Dosimetria e Instrumentação)- Departamento de Energia Nuclear, da Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2000.
- ⁶⁰ ELISEEVA, S. V.; BUNZLI, J. C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, p. 189–227, 2010.
- ⁶¹ ZIDAN, HM et al. Parâmetros ópticos e estudos de absorção de filmes de PMMA dopados com azo-dye com radiação ultravioleta. **Jornal de ciência aplicada de polímeros**, v. 117, n. 3, p. 1416-1423, 2010.
- ⁶² JIA, N., et al. Crystallization behavior and electroactive properties of PVDF, P(VDF-TrFE) and their blend films. **Polym. Test.**, v. 57, p. 302-306, 2017.
- ⁶³ MA, Wenzhong et al. Effect of PMMA on crystallization behavior and hydrophilicity of poly (vinylidene fluoride)/poly (methyl methacrylate) blend prepared in semi-dilute solutions. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 20, p. 8377-8388, 2007.
- ⁶⁴ KAWALI, H. “The Ferro electricity of Poly(vinylidene Fluoride)”. **Journal Appl. Phys.**, v.8, p. 975-976, 1969.
- ⁶⁵ GUO, Z.; NILSSON, E.; RIGDAHL, M.; HAGSTR, B. “Melt Spinning of PVDF Fibers with Enhanced b Phase Structure”. **Journal of Applied Polymer Science**, 2013.
- ⁶⁶ WANG, Q. et al. “Micro structure and morphology in the PVDF films doped with BiCl₃”. **Polym. Bull.**, v. 66, p. 821–830, 2011.
- ⁶⁷ WANKHADE, Shivaji H. et al. PVDF–PZT nanohybrid based nanogenerator for energy harvesting applications. **Energy Reports**, v. 6, p. 358-364, 2020.
- ⁶⁸ LEE, S.; PARK, J. W. Luminescent oxygen sensors with highly improved sensitivity based on a porous sensing film with increased oxygen accessibility and photoluminescence. **Sensor. Actuator. B Chem.**, v. 249, p. 364-377, 2017.
- ⁶⁹ KANOUN, O. et al. Flexible carbon nanotube films for high performance strain sensors. **Sensors**, v. 14, p. 10042–10071, 2014.
- ⁷⁰ BISPO JUNIOR, A. G. et al. Red-Emitting Coatings for Multifunctional UV/Red Emitting LEDs Applied in Plant Circadian Rhythm Control, **ECS J. Solid State Sci. Technol.**, v.9, n.1, 2020.
- ⁷¹ ROCHA, D. P. et al. Carbon nanotube/reduced graphene oxide thin-film nanocomposite formed at liquid-liquid interface: Characterization and potential electroanalytical applications, **Sens. Actuators B Chem.**, v. 269, p. 293-303, 2018.

-
- ⁷² GIACOMELLI, R. O. Metodologia para investigação do desempenho tribológico de nanopartículas de lubrificantes sólidos na macroescala aplicada a grafeno e carbono derivado de carbetos. 2020. 148f. Tese (Doutorado em Ciências e engenharia de materiais) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2020.
- ⁷³ ESLAMIAN, M.; SOLTANI-KORDSHULI, F. Development of multiple-droplet drop-casting method for the fabrication of coatings and thin solid films. **J Coat Technol Res**, v. 15, n. 2, p. 271–280, 2018.
- ⁷⁴ G. HELD, —**Introduction to Light Emitting Diode Technology and Applications**, 2008, Taylor & Francis Ltd, Hoboken.
- ⁷⁵ PATTISON, P. M., TSAO, J. Y., BRAINARD, G. C., BUGBEE, B., LEDs for photons, physiology and food, **Nature**, 563, 493-500, 2018.
- ⁷⁶ PATTISON P. HANSEN M., M., TSAO J. Y., LED lighting efficacy: Status and directions, **C. R. Phys.** 19, 134-145, 2018.
- ⁷⁷ OH, J.H., YANG, S.J., SUNG, Y., DO, Y.R. Excellent color rendering indexes of multipackage white LEDs, **Optics express**, v. 20, p. 20276-20285, 2012.
- ⁷⁸ GOMES, Janaína; SERRA, Osvaldo Antonio; PIRES, Ana Maria. Blue phosphor prepared by combustion method. **Eclética Química**, v. 27, n. SPE, p. 187-196, 2002.
- ⁷⁹ PATTISON, P. M.; HANSEN, M.; TSAO, J. Y. LED lighting efficacy: Status and directions, **Comptes Rendus Physique**, 2018, v. 19, n. 3, p. 134-145.
- ⁸⁰ MITCH JACOBY, Tuning phosphors for better white light, C&EN, 2018, v. 96, n. 46, p. 28-33.
- ⁸¹ P. M. Pattison, J. Y. Tsao, G. C. Brainard & B. Bugbee LEDs for photons, physiology and food, **Nature**, v. 563, 493, 2018.
- ⁸² Jaehee Cho, Jun Hyuk Park, Jong Kyu Kim, and E. Fred Schubert White light-emitting diodes: History, progress, and **future Laser Photonics Rev.** 11, No. 2, 1600147 (2017) / DOI 10.1002/lpor.201600147.
- ⁸³ Joanna McKittrick and Lauren E. Shea-Rohwer Review: Down Conversion Materials for Solid-State Lighting **J. Am. Ceram. Soc.**, 97 [5] 1327–1352 (2014).
- ⁸⁴ Sadao Adachi Photoluminescence properties of Mn⁴⁺-activated oxide phosphors for use in white-LED applications: A review **Journal of Luminescence**, 202 (2018) 263–281.
- ⁸⁵ Qiang Zhou, Leonid Dolgov, Alok M. Srivastava, Lei Zhou, Zhengliang Wang, Jianxin Shi, Miroslav D. Dramićanin, Mikhail G. Brikef and Mingmei Wu Mn²⁺ and Mn⁴⁺ red phosphors: synthesis, luminescence and applications in WLEDs. A review **J. Mater. Chem. C**, 2018, 6, 2652.

-
- ⁸⁶ BISPO-JR, Airton Germano et al. Evaluation of cryo-treatment in the luminescent properties of PVDF/Eu2O3 composite obtained by using buriti oil as additive. **Solid State Sciences**, v. 92, p. 24-30, 2019
- ⁸⁷ BINNEMANS, K. Chapter 225 - Rare-earth beta-diketonates. In: KARL A. GSCHNEIDNER, J.-C. G. B. A. V. K. P. (Ed.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**: Elsevier, v. 35, p.107-272, 2005.
- ⁸⁸ TAYYARI, S. F. et al. Vibrational assignment and structure of dibenzoylmethane: A density functional theoretical study. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 66, n. 2, p. 394-404, 2007.
- ⁸⁹ TAYYARI, S. F.; ZEEGERS-HUYSKENS, T.; WOOD, J. L. Spectroscopic study of hydrogen bonding in the enol form of β -diketones—II. Symmetry of the hydrogen bond. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 35, n. 12, p. 1289-1295, 1979.
- ⁹⁰ LIANG, C.Y.; SCHIMITSCHEK, E. J.; TRIAS, J. A. I.R. and Raman spectra of Europium(III) / β -diketonates. **J. inorg, nucl. Chem.** Vol. 32, p. 811 - 831, 1970.
- ⁹¹ PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia- tradução da 4a edição norte-americana**. 4ª edição. São Paulo: 2010.
- ⁹² BINNEMANS, K. Chapter 225 - Rare-earth beta-diketonates. In: KARL A. GSCHNEIDNER, J.-C. G. B. A. V. K. P. (Ed.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**: Elsevier, v. 35, p.107-272, 2005.
- ⁹³ TAYYARI S. F., MILANI-NEJAD F.; “Vibrational Assignment of Acetylacetone”. **Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.**; 56(14), p. 2679-2691, 2000.
- ⁹⁴ GREN, E. Ya., GRINVALDE A. K., VANAG, G. Ya. INFRARED SPECTRA AND ENOLIZATION OF SIMPLE 1, 3- DIKETONES. **Zh. Prikl. Spektrosk**, v. 6, n. 2, p. 226-231, 1967.
- ⁹⁵ K. Nakamoto; “**Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**”, John Wiley & Sons., New York (1997).
- ⁹⁶ BUNZLI, J.; SASTRI, V.;. **Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes. Elsevier Science**, 2003.
- ⁹⁷ SINGH, A. K. et al. Structural, Thermal, and Fluorescence Properties of Eu(DBM)₃Phenx Complex Doped in PMMA. **J. Phys. Chem. B**, 114, 13042–13051, 2010.
- ⁹⁸ I.G.N. Silva, C.S. Cunha, A.F. Morais, H.F. Brito. Et. Al, Eu³⁺ or Sm³⁺-Doped terbium-trimesic acid mofs: Highly efficient energy transfer anhydrous luminophors, **Optical Materials**, 84 (2018) 123–12.
- ⁹⁹ H. Xua, Q. Sunb, Z. An, Y. Wei, et al., Electroluminescence from europium(III) complexes, **Coordination Chemistry Reviews.**, v. 293–294, p. 228–249, 2015.

-
- ¹⁰⁰ Koen Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- ¹⁰¹ LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 2nd ed. New York: Kluwer Academic, p. 698, 1999.
- ¹⁰² LIMA, P. P.; JÚNIOR, A. Estudo Espectroscópico de Complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com Ligantes Derivados de Ácidos Dicarboxílicos. **Quim. Nova**, v. 28, p. 805–808, 2005.
- ¹⁰³ R. D. Adati, S. A. M. Lima, M. R. Davolos, M. Jafelicci Jr, A new β -diketone complex with high color purity. **J. Alloys Compd.**, v. 418, p. 222–225, 2006
- ¹⁰⁴ MONTEIRO, J. H. S. K.; ADATI, R. D.; DAVOLOS, M. R.; VICENTI, J. R. M.; BURROW, R. A. Correlation between structural data and spectroscopic studies of a new β -diketonate complex with trivalent europium and gadolinium. **New J. Chem.**, v. 35, p. 1234–1241, 2011
- ¹⁰⁵ MONTEIRO, H. S. K. J. et al. Correlation between structural data and spectroscopic studies of a new β -diketonate complex with trivalent europium and gadolinium. **New Journal of Chemistry**, v. 35, p. 1234–1241, 2011.
- ¹⁰⁶ CARNALL, W. T., *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, 3, 171, 1979.
- ¹⁰⁷ GRZYB, T. LIS S., Structural and Spectroscopic Properties of LaOF:Eu^{3+} Nanocrystals Prepared by the Sol–Gel Pechini Method. **Inorg. Chem.**, 50, 8112, 2011.
- ¹⁰⁸ J. R. Lakowicz. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- ¹⁰⁹ SOUZA, Ernesto Rezende et al. Síntese e caracterização espectroscópica de complexos de gadolínio, európio e térbio trivalentes contendo grupos amino e tiol livres. 2013. 258f. Tese (Doutorado em Química, área de concentração em Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2013.
- ¹¹⁰ LIMA, Patrícia P.; MALTA, Oscar L.; ALVES JÚNIOR, Severino. Estudo espectroscópico de complexo de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Química Nova**, v. 28, p. 805–808, 2005.
- ¹¹¹ CARNALL, W. T. et al. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . **The Journal of chemical physics**, v. 90, n. 7, p. 3443–3457, 1989.
- ¹¹² Paolini, Tiago Becerra. Investigação fotoluminescente de complexos tetrakis(β -dicetonatos) de terras raras. 2012. 146f. Dissertação (Mestrado em Química, área de concentração em Química Inorgânica) – Universidade de São Paulo- USP, São Paulo, 2012.
- ¹¹³ BARNUM, D. W. Electronic absorption spectra of acetyl-acetonato complexes—I: Complexes with trivalent transition metal ions. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 21, n. 3–4, p. 221–237, 1961.

-
- ¹¹⁴ HOLM, R. H.; COTTON, u FA. Spectral Investigations of Metal Complexes of β -Diketones. I. Nuclear Magnetic Resonance and Ultraviolet Spectra of Acetylacetonates1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 21, p. 5658-5663, 1958.
- ¹¹⁵ SINGH, Devender et al. Preparation and photoluminescence enhancement in terbium (III) ternary complexes with β -diketone and monodentate auxiliary ligands. **Cogent Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1134993, 2016.
- ¹¹⁶ BARNUM, D. W. Electronic absorption spectra of acetyl-acetonato complexes—I: Complexes with trivalent transition metal ions. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 21, n. 3-4, p. 221-237, 1961.
- ¹¹⁷ ZIDAN, H. M. et al. Optical parameters and absorption studies of UV-irradiated azo dye-doped PMMA films. **Journal of applied polymer science**, v. 117, n. 3, p. 1416-1423, 2010.
- ¹¹⁸ BAI, Haolong et al. Preparation and characterization of poly (vinylidene fluoride) composite membranes blended with nano-crystalline cellulose. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 22, n. 3, p. 250-257, 2012.
- ¹¹⁹ SENCADAS, V.; LANCEROS-MÉNDEZ, S.; MANO, J. F. Characterization of poled and non-poled β -PVDF films using thermal analysis techniques, **Thermochimica Acta**, v. 424, n. 1-2, 201-207, 2004.
- ¹²⁰ WANKHADE, Shivaji H. et al. Nanogerador baseado em nanohíbrido PVDF – PZT para aplicações de captação de energia. **Relatórios de energia**, v. 6, p. 358-364, 2020.
- ¹²¹ BARTOLI, Julio R. et al. Filmes ópticos poliméricos fluorados com índice de refração gradual. **Polímeros**, v. 9, p. 148-155, 1999.

TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes, para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 01/02/2022



Assinatura do autor