

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, FÍSICO-QUÍMICA E INORGÂNICA

PALOMA REGINA DE CASTRO

**POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO NANOESTRUTURADOS UNIDIMENSIONAIS
BASEADOS EM FOSFINATOS DE TERRA RARAS: ESTRUTURA DOS
COMPOSTOS E SENSORIAMENTO DE TOLUENO POR MEDIDA DINÂMICA DE
LUMINESCÊNCIA**

Araraquara – SP

2022

PALOMA REGINA DE CASTRO

Polímeros de coordenação nanoestruturados unidimensionais baseados em fosfinatos de terra raras: estrutura dos compostos e sensoriamento de tolueno por medida dinâmica de luminescência

Versão Original

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Coorientador: Me. Luís Felipe Bricks Bim

Araraquara – SP

2022

C355p

Castro, Paloma Regina de

Polímeros de coordenação nanoestruturados unidimensionais baseados em fosfinatos de terra raras : estrutura dos compostos e sensoriamento de tolueno por medida dinâmica de luminescência / Paloma Regina de Castro. -- Araraquara, 2023

61 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara

Orientador: Marco Aurélio Cebim

Coorientador: Luís Felipe Bricks Bim

1. Terras raras. 2. Metais de terras raras. 3. Materiais nanoestruturados. 4. Polímeros de coordenação. 5. Luminescência. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

PALOMA REGINA DE CASTRO

Polímeros de coordenação nanoestruturados unidimensionais baseados em fosfinatos de terra raras: estrutura dos compostos e sensoriamento de tolueno por medida dinâmica de luminescência

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química

Araraquara – SP

2022

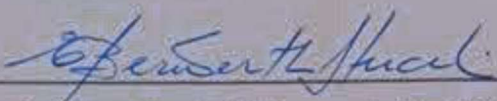
Banca examinadora

Documento assinado digitalmente
gov.br MARCO AURELIO CEBIM
Data: 17/01/2023 09:38:10-0300
Verifique em <https://verificador.jf.br>

Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Documento assinado digitalmente
gov.br GUSTAVO PEREIRA SAITO
Data: 16/01/2023 17:44:47-0300
Verifique em <https://verificador.jf.br>

Dr. Gustavo Pereira Saito


Profa. Dra. Elizabeth Berwerth Stucchi

Dedico este trabalho à minha avó, Dalila Cardoso de Castro (*in memorian*), com todo amor e saudade, obrigada por ser meu exemplo de vida.

Dedico este trabalho à minha mãe, Alice Rosário de Castro, e ao meu tio-pai, Benedito Policarpo de Castro Jr., por todo apoio, carinho e amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e aos bons espíritos por terem me dado força, coragem e determinação para seguir nessa jornada e terem sempre colocado boas pessoas em meu caminho.

À minha mãe, Alice Rosário de Castro, e meu tio-pai, Benedito Policarpo de Castro Júnior, por sempre estarem dispostos a me ajudar, acolher e apoiar.

À minha família, em especial a minha madrinha Patrícia de Castro Pinto e seu marido Torcato Lopes Pinto, aos meus primos Emerson e Edison de Castro, e minhas tias Maria Lúcia de Oliveira, Regina Célia de Oliveira e Graça Maria de Oliveira (*in memoriam*) por todo apoio que me deram.

Aos meus companheirinhos de quatro patas, Menina, por sua doçura, Prince, por me ensinar a sempre ser uma humana melhor, e Baltazar, por todo seu companheirismo, amor, carinho e apoio em todos os momentos que esse trabalho foi realizado.

Aos meus amigos de São Paulo, em especial, Beatrice Cristina Vieira do Prado, Aline Ribas Sanches e Jéssica Altieri, por mesmo que longe sempre estarem ao meu lado. A tia Valéria Sena Alves, por toda torcida, apoio e carinho, muito obrigada por fazer parte da minha jornada.

Aos amigos que o Instituto de Química Unesp Araraquara me presenteou, em especial à minha dupla Driely da Silva Lima, por terem feito essa jornada muito mais leve. Ao meu amigo Alexandre Doria por toda contribuição nesses anos de instituto. Aos meus padrinhos da graduação, Letícia Bernussi e Eduardo Mielo, e ao meu veterano Thiago Lima, por não terem me deixado desistir do curso.

Aos amigos que fiz durante esses anos em Araraquara, obrigada por terem completado meus dias e terem me apresentado o melhor dessa cidade.

À ONG Abraça Vidas por ter me dado a oportunidade de fazer voluntariado, ajudando no cuidado desses lindos gatinhos, e ter tido a chance de conhecer pessoas tão especiais. Obrigada à Elisangela Zaniboni e a Rosangela Caires por terem me acolhido nesse lindo projeto. Obrigada a todas as voluntárias do Projeto Acolhimento de Gatinhos por toda a troca e carinho. Obrigada, em especial, as voluntárias Aline Passos, Andréa Pires Barbosa, Bárbara Maria da Camara, Cássia Burle, Deuseli Battain e Luciana Borges por me presentear com as suas amizades.

Aos meus mestres, Bruno Luiz da Silva Abruzio e Cairo Michel de Andrade, por me tirarem do sedentarismo e não desistirem de mim mesmo quando eu já tinha desistido.

A minha psicóloga Josiana Moraes, por me auxiliar em todo o processo, me fazendo entender como lidar com minhas questões interiores para obter melhores resultados e evolução sempre.

Ao grupo Inspire Leveza, por acompanharem a minha jornada até aqui sempre torcendo pelo meu sucesso, um obrigada especial as minhas amigas Ruthy Sartori, Raquel Ferreira, Ana Palmira Oliveira, Rhanna Rodrigues, Roseane Lima Coelho, Ana Cristina Cunha, Andreza Frasseto e todas as que sempre contribuíram com lindas mensagens de apoio e carinho.

Aos meus professores, por todo ensinamento compartilhado. Obrigada aos professores José Anchieta, Miguel Ruiz, Ossamu Hojo, Regina Frem e Rodrigo Costa Marques por todas as oportunidades que me ofertaram. Obrigada ao CEMPEQC por me dar a oportunidade de estagiar em um centro de excelência, em especial ao professor Marcos Monteiro e Naiara Cristina Corrêa Alcides por todo ensinamento e apoio.

Obrigada ao Laboratório de Materiais Luminescentes e, principalmente a Professora Marian Davolos, pela oportunidade de realizar uma iniciação científica e poder concretizar esse trabalho.

Aos pós-graduandos, Alessandro Garcia, João Antônio, Rodolpho Nesta e Beatriz Helena Costa por toda ajuda prestada.

Obrigada ao doutorando Felipe Manrique Canisares por estar sempre disposto a me ajudar, pela nossa amizade e por todo apoio durante esses anos, sua presença foi muito especial para mim.

Aos doutores Gustavo Saito e Douglas Assis por todo ensinamento, apoio e amizade.

Ao doutor Airton Germano Bispo Junior por ser essa pessoa tão brilhante e um exemplo a ser seguido, obrigada por sempre me inspirar, obrigada pela amizade, apoio, cooperação e todo carinho, sua amizade foi imprescindível no meu crescimento tanto pessoal quanto profissional.

Toda a minha gratidão ao doutorando Luís Felipe Bricks Bim, meu para sempre LF, obrigada por toda orientação e ajuda para concretizar esse trabalho, obrigada pela amizade pós lab, por ter sido sempre tão bom e paciente comigo.

Gratidão ao Professor Dr. Marco Aurélio Cebim por ter me aceitado em seu grupo de pesquisa, pelo auxílio, orientação e ajuda na proposição e realização desse trabalho, obrigada pela paciência, amizade e todo ensinamento.

E todos aos demais professores, amigos, colegas, funcionários, órgãos de fomento que participaram direta e indiretamente da minha formação e desenvolvimento desta monografia.

“Toda a diversidade, todo o encanto, toda a beleza da vida é feita de sombra e de luz.”

Anna Karenina, Liév Tolstói

RESUMO

Castro, Paloma Regina de. **Polímeros de coordenação nanoestruturados unidimensionais baseados em fosfinatos de terra raras: estrutura dos compostos e sensoriamento de tolueno por medida dinâmica de luminescência.** 2022. Número de páginas. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita, Araraquara, 2022.

Terras raras (TR) é o termo utilizado para designar o grupo de 17 elementos, entre eles escândio, ítrio e os lantanídeos. Esses elementos possuem diversas aplicações, tais como discos rígidos de computadores, lâmpadas fluorescentes, LEDs, sensores, monitores, agentes de contraste para exames de ressonância, dentre outras aplicações. O maior produtor global é a China, sendo que o Brasil apresenta relevantes reservas naturais desses compostos. Difenilfosfinatos de terras raras são compostos formados por um ânion difenilfosfinato e um cátion trivalente de terra rara, sendo considerados polímeros de coordenação. Estudados desde 1975, a elucidação estrutural desses compostos fez-se necessária quando, em 2018, uma proposta de modificação de sua metodologia de síntese foi responsável por ocasionar alterações morfológicas nos difenilfosfinatos de terras raras. Com o presente trabalho propõem-se um estudo dos parâmetros de síntese responsáveis pela significativa alteração estrutural desses polímeros de coordenação, bem como um estudo dinâmico da luminescência a fim de investigar o comportamento luminescente desse composto quando em presença de variações de pressão de vapores de tolueno.

Palavras-chave: terras raras, lantanídeos, difenilfosfinatos, polímero de coordenação, estudo dinâmico da luminescência.

ABSTRACT

One-dimensional nanostructured coordination polymers based on rare earth phosphinates: compound structure and toluene sensing by dynamic luminescence measurement.

Rare earths (RE) are the term used to designate the group of 17 elements, including scandium, yttrium, and lanthanides. These elements have several applications, such as computer hard disks, fluorescent lamps, LEDs, sensors, monitors, and contrast agents for MRI exams, among other applications. China is the largest global RE producer, and Brazil has significant natural reserves of such compounds. Rare earth diphenylphosphinates are coordination polymers formed by a diphenylphosphinate anion and a trivalent rare earth cation. Studied since 1975, the structural elucidation of these compounds became necessary when, in 2018, a proposal to modify their synthesis methodology was responsible for causing morphological changes in rare earth diphenylphosphinates. The present work proposes a study of the synthesis parameters responsible for the significant morphological and structural modifications of these coordination polymers, as well as a dynamic luminescence study to investigate the luminescent behavior of these compounds when in the presence of pressure variations of toluene vapors.

Keywords: rare earths, lanthanides, diphenylphosphinates, coordination polymer, dynamic luminescence study.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração esquemática de algumas interações da luz com a matéria	20
Figura 2 - (a) Diagrama de coordenadas configuracionais: representação das transições de absorção e emissão; (b) representação do deslocamento de Stokes através dos espectros de absorção e emissão	20
Figura 3 - Diagrama de Jablonski	21
Figura 4 - Ilustração do sistema de síntese em PVU	27
Figura 5 - Representação esquemática do criostato (vista frontal) utilizado nas medidas de luminescência do material difenilfosfinato de európio(III) exposto aos vapores de tolueno.	28
Figura 6 - Corte transversal superior do criostato	29
Figura 7 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho do ligante ácido difenilfosfínico e dos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos via PVU.	32
Figura 8 - Espectros vibracionais do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ na região espectral de 1200-350 cm^{-1}	32
Figura 9 - Fotomicrografia do composto $[\text{Y}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}(\text{dpp})_3]_n$	34
Figura 10 - Fotomicrografia do composto $[\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU convencional	35
Figura 11 - Fotomicrografia a amostra padrão – $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – obtida pela síntese PVU com maior controle dos parâmetros – e seu histograma	37
Figura 12 - Fotomicrografia do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e seus respectivos histogramas – obtido pela síntese PVU – Atmosfera do meio reacional	38
Figura 13 - Fotomicrografia do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e seus respectivos histogramas – obtido pela síntese PVU – Proporção de solvente	39
Figura 14 - Fotomicrografia do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e seus respectivos histogramas – obtido pela síntese PVU – Solvente	40
Figura 15 - Fotomicrografia do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e seus respectivos histogramas – obtido pela síntese PVU – Temperatura	40
Figura 16 - Espectros de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – obtido pela síntese PVU – Atmosfera	45
Figura 17 - Espectros de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – obtido pela síntese PVU – Proporção de solvente	47
Figura 18 - Espectros de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – obtido pela síntese PVU – Solventes	48
Figura 19 - Espectros de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – obtido pela síntese PVU – Temperatura	49
Figura 20 - Espectros do Tempo de vida do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e seus respectivos histogramas – obtido pela síntese PVU – Atmosfera	50
Figura 21 - Espectros do Tempo de vida do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e seus respectivos histogramas – obtido pela síntese PVU – Proporção de solvente	50
Figura 22 - Espectros do Tempo de vida do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e seus respectivos histogramas – obtido pela síntese PVU – Solventes	51

Figura 23 - Espectros do Tempo de vida do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e seus respectivos histogramas – obtido pela síntese PVU – Temperatura	51
Figura 24 - Espectros de excitação do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – obtido pela síntese PVU – – Atmosfera	52
Figura 25 - Espectros de excitação do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – obtido pela síntese PVU – Proporção de Solvente	52
Figura 26 - Espectros de excitação do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – obtido pela síntese PVU – Solventes	53
Figura 27 - Espectros de excitação do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – obtido pela síntese PVU – Temperatura	53
Figura 28 - Espectros obtidos através da espectroscopia de reflectância difusa dos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$	54
Figura 29 - Espectro de emissão com as atribuições das linhas associadas aos íons Eu^{3+}	55
Figura 30 - Espectro da medida dinâmica de luminescência do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ em presença de vapores de tolueno	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições experimentais e respectivas amostras	31
Tabela 2 - Principais absorções observadas por FT-IR e suas respectivas atribuições para os compostos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ via PVU-modificada	34
Tabela 3 - Amostras caracterizadas na microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)	37
Tabela 4 - Dimensões (comprimento e diâmetro) das partículas dos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos por alterações dos parâmetros de síntese e suas classificações	42
Tabela 5 - Tempo de vida do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – obtido pela síntese PVU – Atmosfera	46
Tabela 6 - Tempo de vida do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – obtido pela síntese PVU – Proporção de solvente	48
Tabela 7 - Tempo de vida do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – obtido pela síntese PVU – Solventes	49
Tabela 8 - Tempo de vida do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e seus respectivos histogramas – obtido pela síntese PVU – Temperatura	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(0-1)	Transição intraconfiguracional $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do íon Eu^{3+}
(0-2)	Transição intraconfiguracional $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+}
$[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$	difenilfosfinato de terra rara
ass.	assimétrico
dpp ⁻	difenilfosfinato
EM	espectro de emissão
EX	espectro de excitação
FEG	canhão de emissão de campo (<i>fieldemissiongun</i>)
fp	fora do plano
Hdpp	ácido difenilfosfínico
I/I_0	intensidade relativa
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)
M:L	Razão molar metal-ligante
MEV-FEG	microscopia eletrônica de varredura de alta resolução
MOF	estrutura metalorgânica (metal-organic framework)
NR	nanobastão (nanorod)
NW	nanofio (nanowire)
PVU	síntese de precipitação por via úmida
R _{al}	raio(s) iônico(s)
RD	reflectância difusa
$R_{l/D}$	Relação comprimento/diâmetro
rpm	rotações por minuto
s.	simétrico
TR ₂ O ₃	óxido de terra rara
TRCl ₃	cloreto de terra rara
v/v	Razão volume/volume
XRD	difração de raios X (<i>X-raydiffraction</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

®	Marca registrada
°C	graus Celsius
L	litro
mL	mililitro
M	Razão molar
h	hora
(l)	líquido
(g)	gasoso
ν	estiramento
cm	centímetro
μm	micrometro
nm	nanometro
η	número de contagens
Φ	rendimento quântico
I	Intensidade de emissão
I_0	Intensidade de emissão inicial
t	tempo
τ	tempo de vida do estado emissor
E	constante neperiana
A_t	taxa de decaimento total
A_{rad}	taxa de decaimento radiativa
A_{nrad}	taxa de decaimento não radiativa
ms	milissegundo
torr	Torricelli
min	minuto

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	24
2.1 Objetivos gerais	24
2.2 Objetivos específicos	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 Reagentes	25
3.2 Abertura dos óxidos de terras raras	25
3.3 Síntese dos complexos de difenilfosfinatos de terra-raras $[TR(dpp)_3]_n$ através da precipitação por via úmida (PVU)	26
3.4 Técnicas de Caracterização	27
3.5 Medidas Dinâmicas de luminescência	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR) com transformada de Fourier	31
4.2 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)	33
4.3 Espectroscopia de fotoluminescência	43
4.3.1 Emissão	43
4.3.2 Excitação	51
4.4 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)	53
4.5 Medida dinâmica de luminescência utilizando um criostato modificado	54
5. CONCLUSÃO	57
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	58
7. REFERÊNCIAS	59

1. INTRODUÇÃO

Terras raras (TR) é o termo utilizado para designar o grupo de 17 elementos quimicamente similares, entre eles escândio, ítrio e os lantanídeos, que inclui os elementos de lantânio à lutécio. [1]

Os elementos da série dos lantanídeos possuem diversas aplicações, desde simples abrasivos para polimento de superfícies até produtos de alta tecnologia, tais como discos rígidos de computadores, lâmpadas fluorescentes, LEDs, sensores, monitores, televisores de telas planas e agentes de contraste de imagens em exames de ressonância magnética nuclear. O maior produtor global de terras raras e, conseqüentemente, dos produtos derivados delas é a China. Já o Brasil apresenta relevantes reservas naturais desses compostos, mas não é um dos responsáveis pela produção dessas commodities. [2]

As similaridades presentes nesses elementos se devem à uniformidade das propriedades químicas dos terras raras por conta de suas configurações eletrônicas que lhes garante estados de oxidação 3+ (Ln^{3+}) além da baixa influência do ambiente químico sobre os elétrons presentes no subnível 4f. [3]

Por conta disso, elas estão sempre associadas entre si em rochas e minerais, nunca isoladas na natureza, sendo que a descoberta de todos os elementos demorou cerca de 160 anos, por consequência do domínio efetivo dos processos necessários para sua separação. [4]

Outra classificação pertinente a esse grupo leva em consideração os raios iônicos. O grupo do Cério (terras céricas) compõem lantanídeos mais leves (La-Eu) cujos raios iônicos são maiores e, portanto, apresentam maiores números de coordenação. Já as terras ítricas (grupo do ítrio) são os lantanídeos mais pesados (Gd-Lu) mais Sc e Y, que são menores e comportam-se como ácidos duros de Pearson, logo, apresentam menor número de coordenação. [5]

Apesar do nome, as TR não são tão raras assim, apresentando-se em maior quantidade na litosfera do que prata, mercúrio, selênio e bismutos, elementos que não são considerados raros. [5]

Como mencionado, esses elementos podem apresentar um comportamento químico com grande similaridade devido principalmente à configuração eletrônica na qual tem-se um preenchimento gradual dos orbitais 4f. Os exemplos de similaridades

temos: a constância de um estado de oxidação trivalente, co-ocorrência na natureza, isomorfismo e elevada afinidade por ligantes duros. [6]

Mesmo não desempenhando papel relevante nas ligações químicas, os orbitais $4f$ acabam sendo primordiais para as propriedades químicas e físicas apresentadas pelos lantanídeos, pois os elétrons que ocupam os orbitais $4f$ encontram-se numa configuração que é protegida pelos orbitais $5s$ e $5p$. [7]

Assim os elétrons presentes nos orbitais $4f$ possuem baixa interação com o campo oriundo dos átomos ao seu redor, isto é, são pouco afetados pela ação do campo elétrico provocado pelos átomos ao seu redor. [8]

Diz-se então que os elétrons têm baixa penetrabilidade ao interior da nuvem eletrônica do átomo, não possuindo máximos locais no entorno do núcleo e, conseqüentemente, contribuindo pouco para a redução da carga nuclear efetiva, denominada blindagem. [8]

Isso resulta em um conjunto de propriedades espectroscópicas e magnéticas que são particulares dos lantanídeos sendo seus níveis de energia bem definidos e com pouca influência dos ligantes na energia das transições e apresentando linhas de emissão estreitas, as principais propriedades espectroscópicas presentes. [9]

A reatividade dos lantanídeos assemelha-se aos metais *alcalinoterrosos*, pois também formam ligações de caráter predominantemente iônico, sendo classificados por possuir alta labilidade. Além disso, devido à formação de cátions com alta razão carga/raio, possuem preferência por ligantes duros de Pearson, o que explica a sua ocorrência na natureza ser na forma de óxidos, oxossais ou fluoretos. [10]

Como ditos, por possuírem raios iônicos ente 85-105 pm, esses elementos podem acomodar um grande número de ligantes logo, apresentam uma variedade de números de coordenação. [10]

Como consequência da blindagem do orbital $4f$, os espectros dos compostos de Ln^{3+} apresentam transições pouco sensíveis a variações provocadas pelos ligantes, pois durante uma transição $f-f$, o rearranjo eletrônico consecutivo à excitação (ou emissão) não perturba significativamente o padrão de ligação do composto, pois as distâncias internucleares permanecem praticamente as mesmas. Assim, esses cátions conservam em seus compostos no estado condensado grande parte das propriedades observadas em átomos e íons livres. [11]

Através da regra de Laporte, sabe-se que as transições $f-f$ são proibidas, já que a transição ocorre entre orbitais de mesma paridade, portanto, as intensidades das

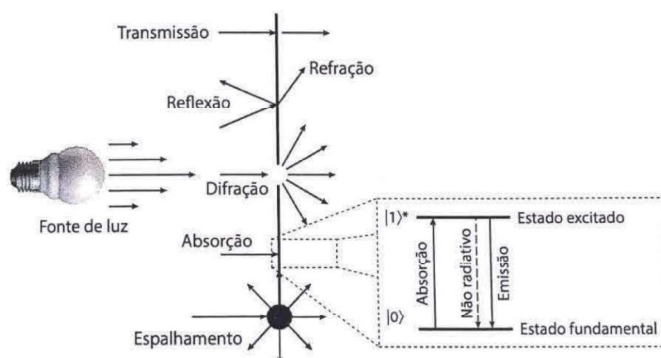
absorções e emissões dos íons Ln^{3+} são baixas, apresentando pequenos coeficientes de absortividade molar. Para se intensificar sua emissão, utiliza-se um grupo absorvedor de radiações eletomagnéticas denominado antena, que pode ser um ligante ou um ânion, capaz de ser excitado por transições permitidas e capaz de transferir a energia absorvida para os estados excitados do íon Ln^{3+} , ocorrendo assim a emissão de luz.^[12]

No século XVI, Nicolás Monardes foi o primeiro a relatar um caso de luminescência devido a emissão de luz por infusão da madeira *Lignumnephriticum*. No século XVII, Vincenzo Cascariolo relatou a fosforescência da pedra de Bolonha, a barita (BaSO_4). Mas foram nos séculos XIX e XX que se iniciaram estudos mais modernos com os pesquisadores A. Jablonski, J. Perrin, Kasha, S.J. Vavilov e Th. Förster, sendo que Stokes foi quem definiu o termo fluorescência.^[13]

Pela definição proposta pela IUPAC, a luminescência é a emissão espontânea de radiação de uma espécie eletronicamente ou vibracionalmente excitada que não esteja em equilíbrio térmico com seu ambiente, ocorrendo em todos os tipos de materiais, condensados ou não, orgânicos ou inorgânicos, cristalinos ou não. Portanto, luminescência nada mais é que qualquer processo de emissão de luz que não envolva à sua temperatura, sendo classificada de acordo com a sua fonte de excitação. Dentre todas as classificações a fotoluminescência é a que apresenta maiores aplicações atualmente.^[14]

Quando a luz interage com a matéria podem ser observados vários processos, dentre eles a absorção e a emissão. A absorção é aquela na qual uma porção de energia absorvida é utilizada para promover uma espécie para um estado eletrônico ou vibracional excitado, já a emissão é restituição dessa energia, ou seja, é a restituição da espécie excitada ao seu estado fundamental, como é possível observar na figura abaixo, Figura 1:^[15]

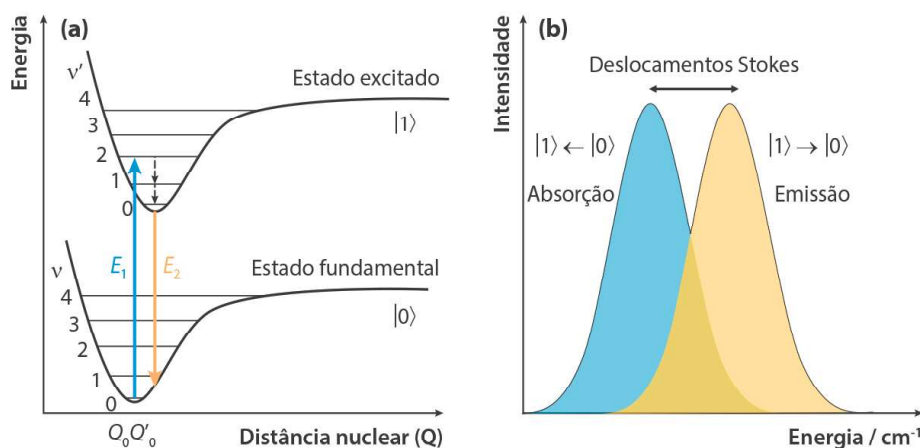
Figura 1 - Ilustração esquemática de algumas interações da luz com a matéria



Fonte: FILHO, Paulo Cesar de Souza; JUNIOR, Ailton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (org.). Lantanídeos: química, luminescência e aplicações. Campinas: **Átomo**, 2022. Página 77

Para se representar o processo relacionado à absorção, é utilizado um diagrama de coordenadas configuracionais, em que as curvas representam a variações de energia potencial das espécies constituintes do sistema em função do deslocamento nuclear, associando-se assim níveis vibracionais onde o elétron encontra-se acoplado. [16]

Figura 2 - (a) Diagrama de coordenadas configuracionais: representação das transições de absorção e emissão; (b) representação do deslocamento de Stokes através dos espectros de absorção e emissão



Fonte: FILHO, Paulo Cesar de Souza; JUNIOR, Ailton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (org.). Lantanídeos: química, luminescência e aplicações. Campinas: **Átomo**, 2022.

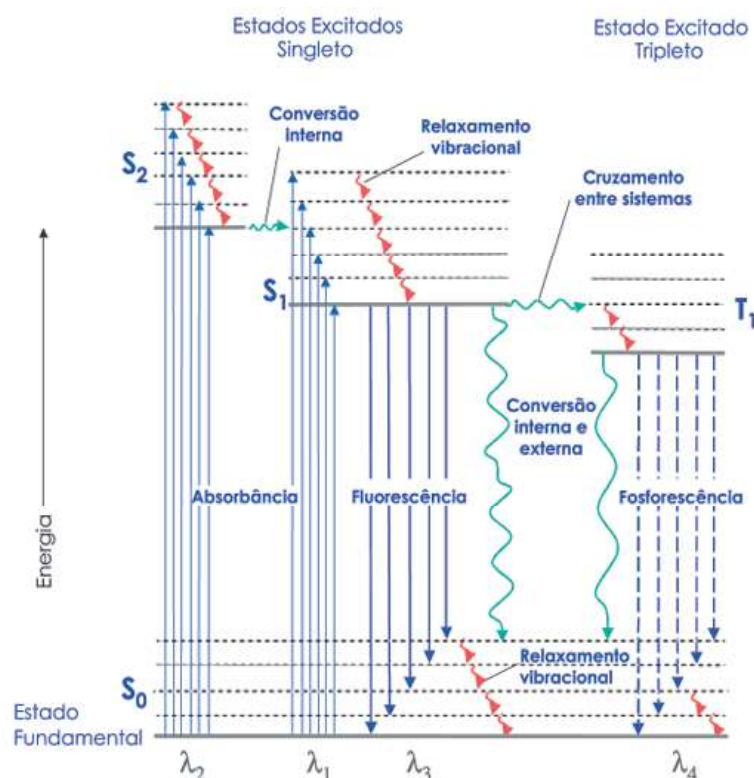
Disponível em: <<https://www.grupoatomoealinea.com.br/ilustracoes/lantanideos/fig-3-4.jpg>>

Já a emissão fotoluminescente é um fenômeno que relaciona a energia entre os fótons que são absorvidos e os emitidos ou a natureza que envolve a transição da emissão que pode ser entendida como o processo em que as transições do estado de spin são conservadas (denominada fluorescência, por exemplo transições S_1-S_0) e as

transições em que se tem a mudança de spin (fosforescência, por exemplo transições T_1-S_0), que são representadas através do diagrama de Jablonski.^[17]

Vale lembrar que a absorção também pode ser representada através do diagrama de Jablonsky, e a emissão pelo diagrama de coordenadas configuracionais. Basicamente são duas formas diferentes de representá-las. A diferença é que pelo diagrama de coordenadas configuracionais temos uma noção da largura das bandas de emissão e absorção.^[17]

Figura 3 - Diagrama de Jablonski



Fonte: Quim. Nova, Vol. 31, No. 7, S1, 2008

Compostos de terras raras como os difenilfosfinatos – $[TR(dpp)_3]_n$ – são compostos formados a partir de um ânion difenilfosfinato provindo do ácido difenilfosfínico ($Hdpp$) mais os cátions trivalentes de terras raras (TR^{3+}), sendo materiais altamente insolúveis^[18]. Tais compostos fazem parte da classe de materiais denominados polímeros de coordenação, campo interdisciplinar que engloba a química inorgânica, e que se refere a compostos de coordenação com entidades de repetição que se estendem em 1, 2 ou 3 dimensões (1D, 2D ou 3D)^[19].

Os primeiros relatos na literatura da preparação dos difenilfosfinatos de terras raras datam de 1975 quando Dustan e Vicentini, a partir do preparo dos

difenilfosfinatos de lantanídeos (III), propuseram como fórmula geral: $TR(ddd)_3 \cdot nH_2O$ ^[20]. Em 1989, Bel'tyukova introduziu os primeiros estudos espectroscópicos com os compostos de difenilfosfinatos de európio(III)^[21].

Em 1996, Innocentini e colaboradores através de seus estudos, observaram que os difenilfosfinatos apresentavam uma razoável capacidade de transferência de energia ligante-metal via efeito antena^[22].

Stucchi, Scarpari e colaboradores, em 1998, sintetizaram uma série de difenilfosfinatos de terras raras e compostos binários obtendo algumas informações estruturais ^[23].

Scarpari e colaboradores, no ano de 2001, propuseram um procedimento experimental de precipitação direta, no qual observaram que o ácido difenilfosfínico reagia prontamente com os lantanídeos trivalentes ^[24].

Francisco e colaboradores (2006), através da síntese de difenilfosfinato de ítrio dopado com európio, constataram a formação, através da utilização de uma síntese hidrotérmica, de agregados micrométricos ^[25].

Em 2008, Abreu e colaboradores, através do estudo dos difenilfosfinatos de lantânio ativados por cério, európio e térbio, verificaram que tais compostos se apresentavam como materiais policristalinos em um arranjo polimérico, sendo proposto então uma nova representação para o composto, $[TR(dpp)_3]_n$ ^[26;27].

Em 2018, Bim e colaboradores, realizaram modificações nos procedimentos experimentais até então utilizados para a obtenção dos $[TR(dpp)_3]_n$, questionando a classificação desses compostos como polímeros de coordenação e tentando explicar a estrutura e simetria do sítio cristalográfico do TR^{3+} . Além disso, observaram que tais mudanças foram capazes de favorecer o crescimento de estruturas poliméricas unidimensionais, formando nanofios 1D1, diferentemente das estruturas esferoidais até então apresentadas^[28].

A partir de tais propriedades, esses compostos poderiam apresentar apreciável potencial na aplicação do sensoriamento de substâncias tóxicas, tais como o tolueno, por exemplo.

Sabe-se que o tolueno é um hidrocarboneto aromático, primeiramente isolado do óleo de pinho, em 1837; apresenta-se como um líquido incolor com ponto de ebulição 111°C, produzido atualmente em refinarias de petróleo e sendo subproduto do craqueamento de etileno, sendo um dos principais ingredientes de tintas, laqueadores e resinas, um substituto direto do benzeno. Com seu amplo uso na

industrialização, faz-se necessário à sua detecção, sendo assim, é de suma importância o desenvolvimento de sensores químicos para tal finalidade [29,30].

Baseando-se, portanto, na síntese proposta por Bim e colaboradores, este trabalho investigou os parâmetros sintéticos essenciais para a mudança estrutural dos $[TR(dpp)_3]_n$ e avaliou o potencial destes materiais nanoestruturados unidimensionais em futuras aplicações tecnológicas, no caso, o sensoriamento químico na detecção de tolueno.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Estudar os parâmetros de síntese responsáveis pela alteração estrutural do composto difenilfosfinato de európio(III) e elaborar um protocolo de medidas dinâmicas de luminescência assistida por variações de pressão de vapores de tolueno.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar difenilfosfinatos de terras raras selecionados (Eu^{3+}) por via úmida, modificando diferentes parâmetros de síntese (i.e., temperatura, solvente e atmosfera) a fim de se determinar qual (ais) desses parâmetros é responsável pela alteração da forma das partículas do composto;
- Compreender como os parâmetros de preparação influenciam as características morfológicas e as propriedades espectroscópicas dos complexos formados;
- Caracterizar os compostos por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia vibracional de absorção do infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis por reflectância difusa e espectroscopia de fotoluminescência, a fim de diferenciar as propriedades de ligação química dos fosfinatos de terras raras;
- Estudar a extinção térmica de luminescência dos fosfinatos de terras raras, a dinâmica de luminescência assistida por variações de pressão do gás selecionado, no caso vapores de tolueno, e estudar a extinção térmica da luminescência assistida devido as variações de pressão desses gases;
- Elaborar um protocolo de medidas dinâmicas de luminescência dos complexos frente a exposição à atmosfera do gás tolueno.

3.MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nas sínteses foram o óxido Eu_2O_3 (99,99%) da CSTARM, ácido clorídrico (37,00%) da Sigma-Aldrich, ácido difenilfosfínico ($\geq 98,00\%$) da Sigma-Aldrich, etanol (99,50%) da Sigma-Aldrich, metanol ($\geq 99,50\%$) da Sigma-Aldrich, tolueno (99,8%) da Synth, gás nitrogênio comprimido (99,99%) da White Martins, mistura de $\text{H}_2(3\%):\text{N}_2(97\%)$ da White Martins e água Milli-Q®ultrapurewater ($18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}@ 25^\circ\text{C}$) da Merck.

3.2 Preparação da solução de cloreto de európio(III)

A abertura do óxidos de terra-rara Eu_2O_3 foi obtida através de um arraste ácido utilizando-se o ácido clorídrico HCl. Para tal, pesou-se o óxido em um béquer e colocou-o na estufa à 150°C . Com a massa pesada calculou-se o volume necessário de ácido para a reação química e preparou-se uma solução estoque do ácido clorídrico HCl 2 mol L^{-1} .

Para a solução estoque utilizou-se 8,36 mL de ácido clorídrico concentrado, adicionando-se esse volume em um balão volumétrico de 50 mL e preenchendo-o com água Milli-Q®ultrapurewater ($18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}@ 25^\circ\text{C}$).

Em uma chapa de aquecimento com agitação magnética, foi colocado um béquer com água e algumas pedras de ebulição para aquecer. Colocou-se dentro desse béquer um tubo de ensaio contendo o volume necessário de ácido clorídrico 2 mol L^{-1} para a realização do arraste.

Após o aquecimento do ácido, retirou-se o béquer contendo o óxido da estufa e verteu-se o ácido sobre o óxido. Para evitar que o ácido e o óxido espirrem, verteu-se o ácido no lado contrário ao que se tinha o pó.

Deixou-se o béquer sob agitação e aquecimento, em torno de 150°C , até que a solução formada a partir da dispersão óxido+ácido chegasse até a completa secura, neste momento foi adicionado água, elevando o volume da solução.

Esse procedimento foi repetido até que o pH da solução se encontra-se entre 4 e 5. Após o término do arraste, a solução foi colocada em um balão e completando-se o volume com uma mistura água e etanol (v/v = 1:1). Depois, a solução foi titulada com EDTA a fim de se obter sua concentração molar.

3.3 Síntese dos complexos de difenilfosfinatos de terra-raras $[TR(dpp)_3]_n$ através da precipitação por via úmida (PVU)

Para a síntese dos complexos foi utilizada uma complexação com o ligante ácido difenilfosfínico ($Hdpp$), solubilizado em solvente apropriado e água, sob atmosfera de gás, de acordo com a metodologia descrita por Bim *et. al.* (figura 4).

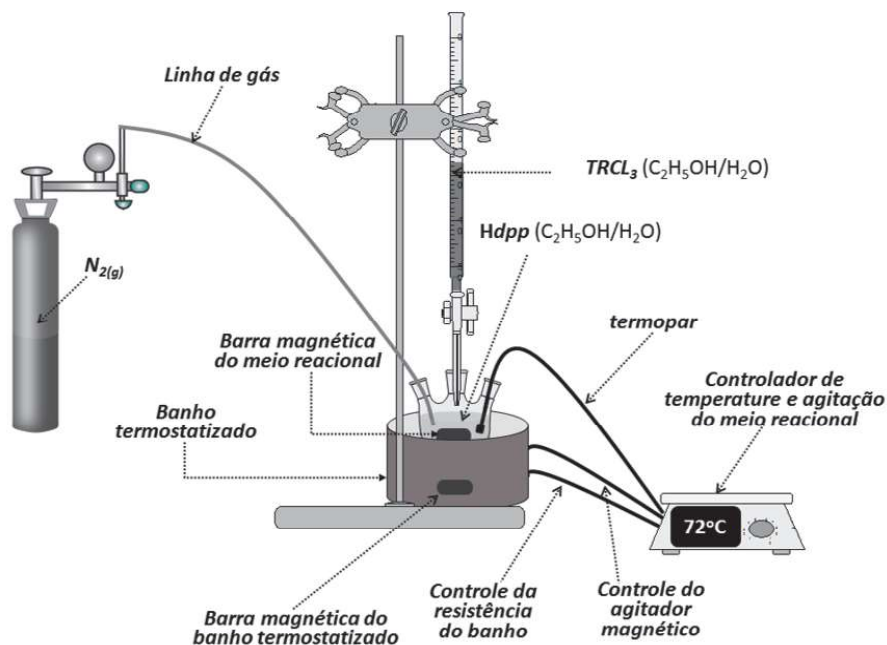
Assim, o ácido difenilfosfínico foi pesado e colocado em um balão de três bocas. Esse balão já contendo o ácido e uma barra magnética, foi acoplado em um suporte universal e mergulhado em um banho de água contendo agitação e aquecimento. No balão foi adicionado 40 mL do solvente adequado (os solventes utilizados foram: mistura de etanol:água (v/v = 1:1), metanol, etanol e tolueno). Afixou-se em uma das saídas laterais a linha de gás (sendo os gases utilizados o gás nitrogênio, a mistura $H_2:N_2$ e atmosfera estática de ar atmosférico) e na segunda saída lateral um termopar. Na saída central, fixou-se à bureta, contendo o volume desejado de cloreto de európio.

Em seguida, ligou-se o aquecimento do banho até atingir a temperatura desejada, no caso, as temperaturas utilizadas temperaturas foram 32, 42, 52 e 72°C, deixando-as estabilizar. Após a estabilização da temperatura, gotejou-se lentamente a solução de cloreto de terra-rara. Ao final do gotejamento, a mistura obtida ficou em agitação no banho por mais de 60 minutos.

Posteriormente, a solução foi retirada do banho e colocada sob agitação em um agitador magnético em temperatura ambiente sob agitação por mais 30 minutos.

Após esse período, a solução foi retirada do balão e colocada em um tubo de centrífuga, permanecendo em repouso por 24h. Por fim, o sólido obtido foi separado por centrifugação e seco em dessecador na presença de sílica sob pressão reduzida por 7 dias. Passado o período de secagem, o precipitado seco foi desaglomerado e o pó obtido foi armazenado em um microtubo eppendorf, para que fosse possível realizar as análises físico-químicas pertinentes.

Figura 4 - Ilustração do sistema de síntese em PVU



Fonte: cedido por Bim et. Al., 2008.

3.4 Técnicas de caracterização

As análises realizadas com os compostos obtidos nas sínteses descritas acima tinham por objetivo caracterizar os difenilfosfinatos quanto sua estrutura química e morfológica.

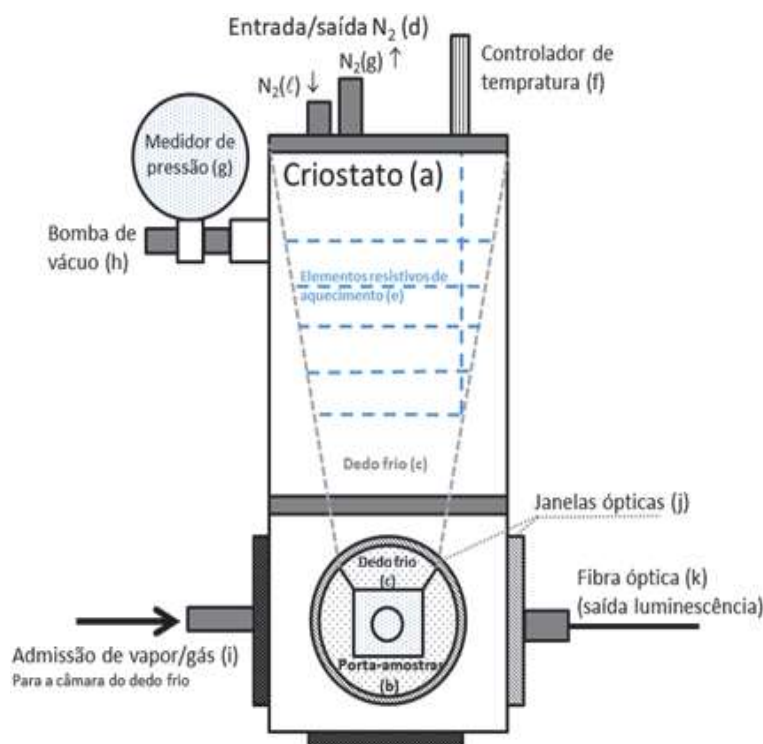
As amostras obtidas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV-FEG) para analisar a morfologia e o tamanho das partículas obtidas, além de ser possível realizar a inspeção de partículas e a determinação de suas dimensões com o auxílio do software de processamento e análise de imagens em Java denominado ImageJ. Foram caracterizadas por Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR) na região de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, com as amostras na forma de pó, registrados em um espectrofotômetro FTIR-Vertex70/Bruker, utilizando acessório ATR, a fim de se obter dados que foram utilizados para a predição da complexação e para o estudo da sistemática de coordenação metal-ligante. Outra análise foi a Espectroscopia de refletância difusa no UV-Vis (DRS) utilizando-se a equação de Kubelka-Munk, a fim de aferir a posição dos estados singlete e tripleto do ligante. Além disso, foi realizada a análise da luminescência obtendo-se os espectros de excitação e emissão dos

compostos, a fim de se analisar o sítio de simetria e a influência dos parâmetros na intensidade da luminescência.

3.5 Medidas Dinâmicas de luminescência

Nas medidas de luminescência o material, difenilfosfinato de európio(III), foi exposto aos vapores de tolueno, utilizando um aparato desenvolvido no laboratório de Materiais Luminescentes (LML), através da adaptação de um sistema para medidas de luminescência em sólidos que permite a variação da temperatura da amostra, numa faixa compreendida entre -120 e 200°C. Como pode ser observado no esquema a seguir (Figuras 5 e 6):

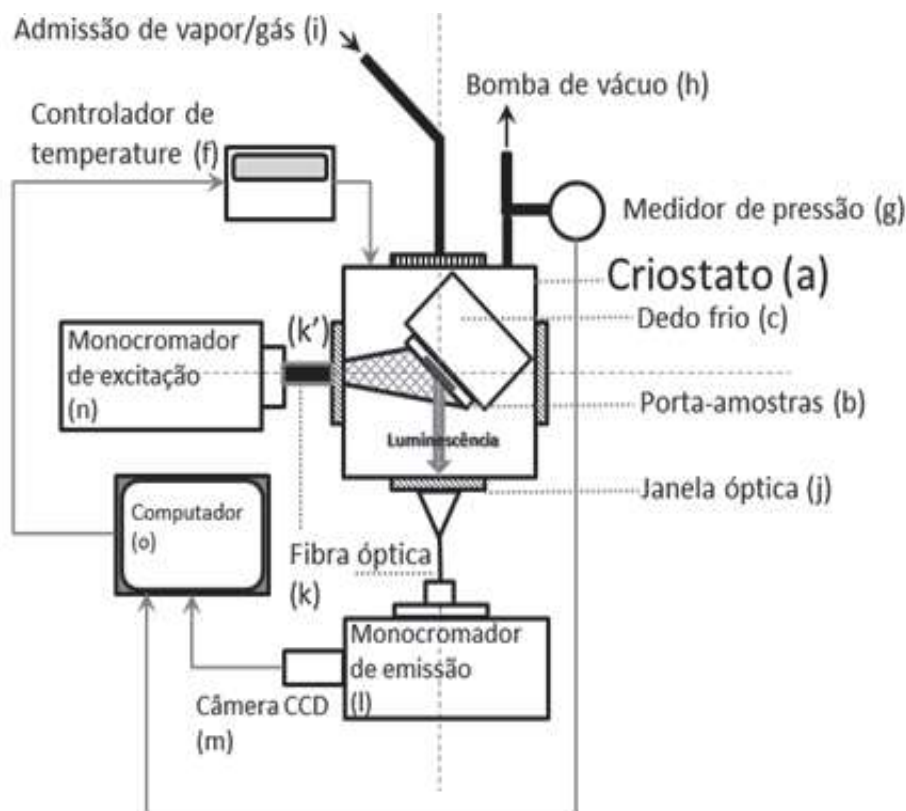
Figura 5 - Representação esquemática do criostato (vista frontal) utilizado nas medidas de luminescência do material difenilfosfinato de európio(III) exposto aos vapores de tolueno.



Legenda: a) Criostato adaptado; (b) porta amostras adaptado ao (c) dedo-frio. Em (d) estão as portas de alimentação de nitrogênio líquido e a saída de gás nitrogênio do reservatório de nitrogênio do dedo-frio. (e) Elementos resistivos de aquecimento que envolvem o dedo-frio, que é ligado ao (f) controlador de temperatura. (g) O medidor de pressão monitora a pressão na câmara do dedo-frio, no qual pode ser feito vácuo, ponto em que se conecta a bomba de vácuo (h). Em (i) faz-se a injeção de vapor/gás alvo de análise. (j) Janela óptica de quartzo e (k) janela para acoplagem da fibra óptica com encaixe tipo FC.

Fonte: obra do autor (2021).

Figura 6 - Corte transversal superior do criostato



Legenda: Neste esquema destaca-se como a instrumentação espectroscópica se acopla ao (a) Criostato. A luminescência da amostra é coletada pela fibra óptica (k) ligada ao monocromador de emissão (l) com câmera CCD (m). A excitação se dá pelo monocromador de excitação (n).

Fonte: obra do autor (2021).

Um criostato foi adaptado para realizar medidas por variação de pressão e sob atmosferas diferentes, durante um determinado período. Nesse criostato existe um dedo-frio que é acoplado à porta amostra, no qual é possível controlar sua pressão interior. A extremidade desse dedo frio que contém a porta-amostra apresenta cinco janelas ópticas, em que a frontal, de quartzo é adicionada uma fibra óptica proveniente do monocromador de excitação, uma das janelas laterais possui um conector de fibra óptica para coletar a emissão. Na janela diametralmente oposta é feita a injeção do gás/vapor de interesse, e as demais janelas são vedadas. Os protocolos de medidas sincronizam a aquisição de dados espectroscópios com as aquisições das sondas utilizadas, por meio da interação do composto de terra rara com o vapor ou gás de interesse, monitorando assim a pressão e a luminescência via interação amostra-gás/vapor.

Nas medidas envolvendo temperatura sincroniza-se as aquisições espectrais com o controlador de temperatura. Ao se utilizar a interação do composto com gases ou vapores, monitora-se a pressão e a resposta luminescente (espectros adquiridos) com o tempo de interação entre a amostra e o gás/vapor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram preparadas 11 amostras nas quais variou-se um dos parâmetros de síntese, mantendo os demais inalterados, tais como temperatura, atmosfera do meio reacional, tipo de solvente e proporção do solvente. A Tabela 1 resume os parâmetros experimentais utilizados e as respectivas amostras obtidas:

Tabela 1 – Condições experimentais e as respectivas amostras

Amostra	Temperatura	Atmosfera	Solvente	Proporção do Solvente
Padrão	72 °C	N₂	Etanol:Água	50:50
01	32 °C	N ₂	Etanol:Água	50:50
02	42 °C	N ₂	Etanol:Água	50:50
03	52 °C	N ₂	Etanol:Água	50:50
04	72 °C	H₂(3%):N₂	Etanol:Água	50:50
05	72 °C	Ar atmosférico (atmosfera estática de ar)	Etanol:Água	50:50
06	72 °C	N ₂	Etanol:Água	30:70
07	72 °C	N ₂	Etanol:Água	70:30
08	72 °C	N ₂	Etanol	100
09	72 °C	N ₂	Metanol	100
10	72 °C	N ₂	Tolueno	100

Fonte: obra do autor (2021).

O composto padrão – PVU [Eu(*dpp*)₃]_n – foi preparado conforme a metodologia proposta por Bim *et. al.*^[28]; já as demais amostras, seguindo o mesmo procedimento proposto, apresentaram alterações dos parâmetros (isto é, atmosfera, temperatura, solvente e proporção de etanol:água), visando verificar qual ou quais influenciaram a estrutura do composto. Sendo assim, as análises das demais amostras foram comparadas com dados obtidos para o composto padrão.

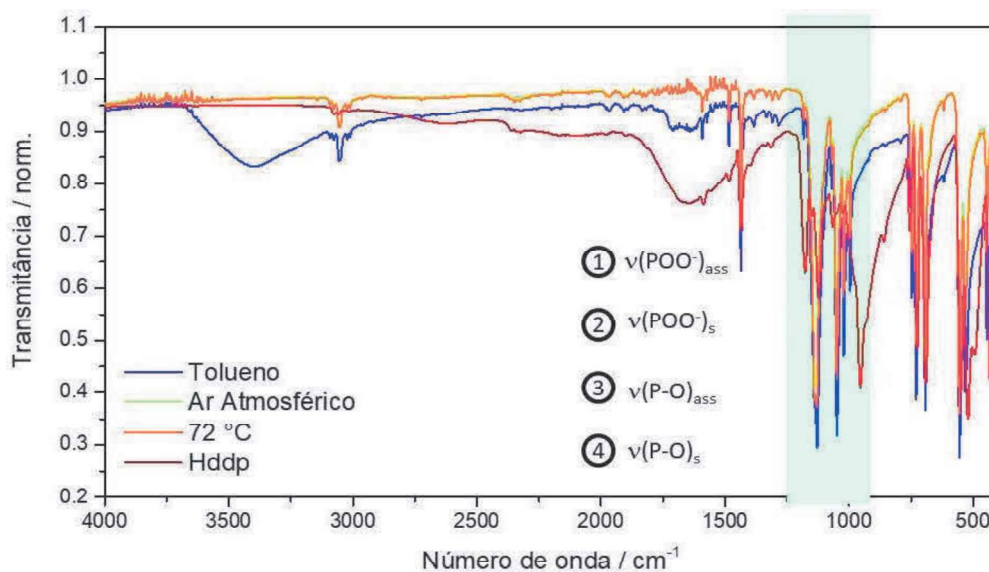
O ácido difenilfosfínico, *Hdpp*, é mais solúvel em etanol do que em água, além disso a temperatura também teve influência na solubilidade, fazendo com que essa ocorresse em menos tempo. A maior temperatura experimental utilizada foi de 72°C, pois acima desse valor observou-se início da ebulição da mistura de solventes etanol: água^[31].

4.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR) com transformada de Fourier

Nas figuras abaixo (Figuras 7 e 8) estão representados os espectros vibracionais na região do infravermelho do ligante (ácido difenilfosfínico – *Hdpp*) e dos compostos [Eu(*dpp*)₃]_n obtidos a 72 °C, usando tolueno e atmosfera estática de ar,

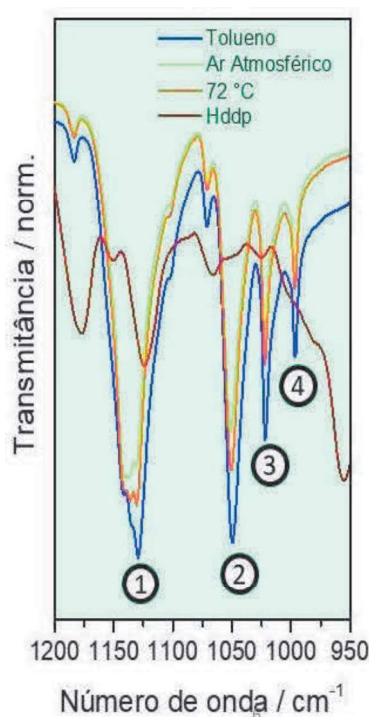
preparados através da síntese PVU. Sendo possível observar as principais bandas do ligante *Hdpp* e a formação dos compostos de európio através dos deslocamentos das bandas dos estiramentos $\nu(\text{POO}^-)_{\text{ass}}$ e $\nu(\text{POO}^-)_s$ dos complexos em relação aos estiramentos $\nu(\text{P}=\text{O})$ e $\nu(\text{P}-\text{OH})$ do ligante, o que indica que o íon európio está coordenado ao grupo fosfinatos do ligante *dpp*. (Tabela 2).

Figura 7 - Espectros vibracionais na região do Infravermelho do ligante ácido difenilfosfínico e dos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos via PVU.



Fonte: obra do autor (2021).

Figura 8 – Espectros vibracionais do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ na região espectral de 1200-350 cm^{-1}



Fonte: obra do autor (2021).

Tabela 2 - Atribuições das principais absorções dos espectros FTIR do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ via PVU-modificada

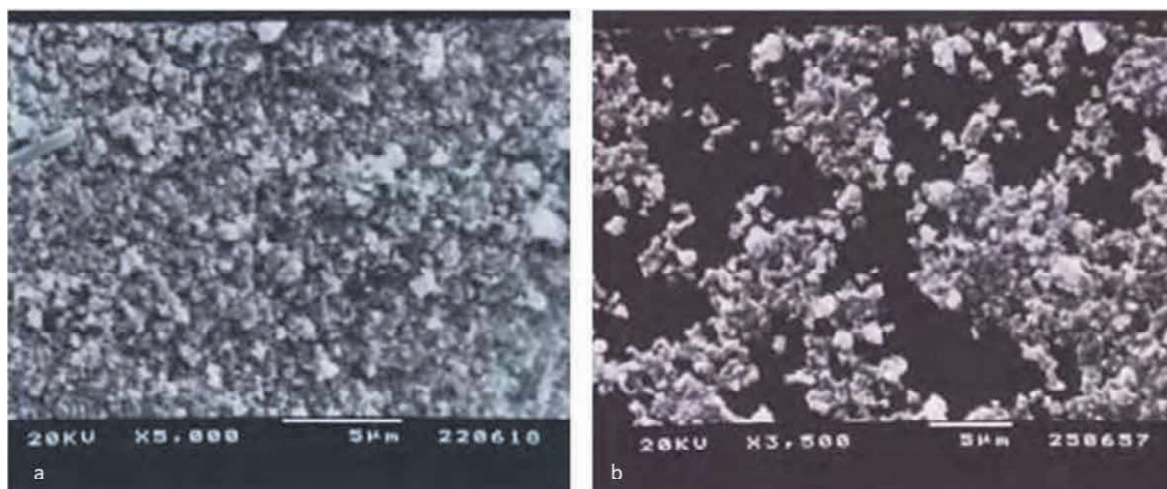
Atribuições	Comprimento de onda / cm^{-1}			
	$[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$			
	<i>Solvente:</i> Tolueno	<i>Atmosfera:</i> Ar atmosférico	<i>Temperatura:</i> 72°C	<i>Ligante:</i> Hdpp
$\nu(\text{CH})_{\text{sp}^2}$	3011 – 3092	3011 – 3091	3011 – 3091	3011-3092
$\nu(\text{POO}^-)_{\text{ass.}}$	1131	1131	1130	---
	1136	1136	1136	---
	1140	1140	1140	---
$\nu(\text{POO}^-)_{\text{s.}}$	1051	1051	1051	---
$\nu(\text{P-O})_{\text{asss.}}$	1022	1022	1022	1025
$\nu(\text{P-O})_{\text{s.}}$	997	997	997	956
$\delta(\text{CH})_{\text{fp}}$	731	731	730	726
	747	747	747	755
$\delta(\text{C-C})_{\text{fp}}$	693	693	693	690
(P-Ph)	528	527	528	1438
	535	534	534	533
	1436	1435	1436	526

Fonte: obra do autor (2021).

4.2 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

Nos complexos de difenilfosfinatos estudados por Francisco *et al.* (Figura 8) e Rosa *et al.* (Figura 9), os quais foram obtidos por sínteses convencionais por via úmida, observou-se a presença de aglomerados de partículas com diferentes formas e tamanhos.

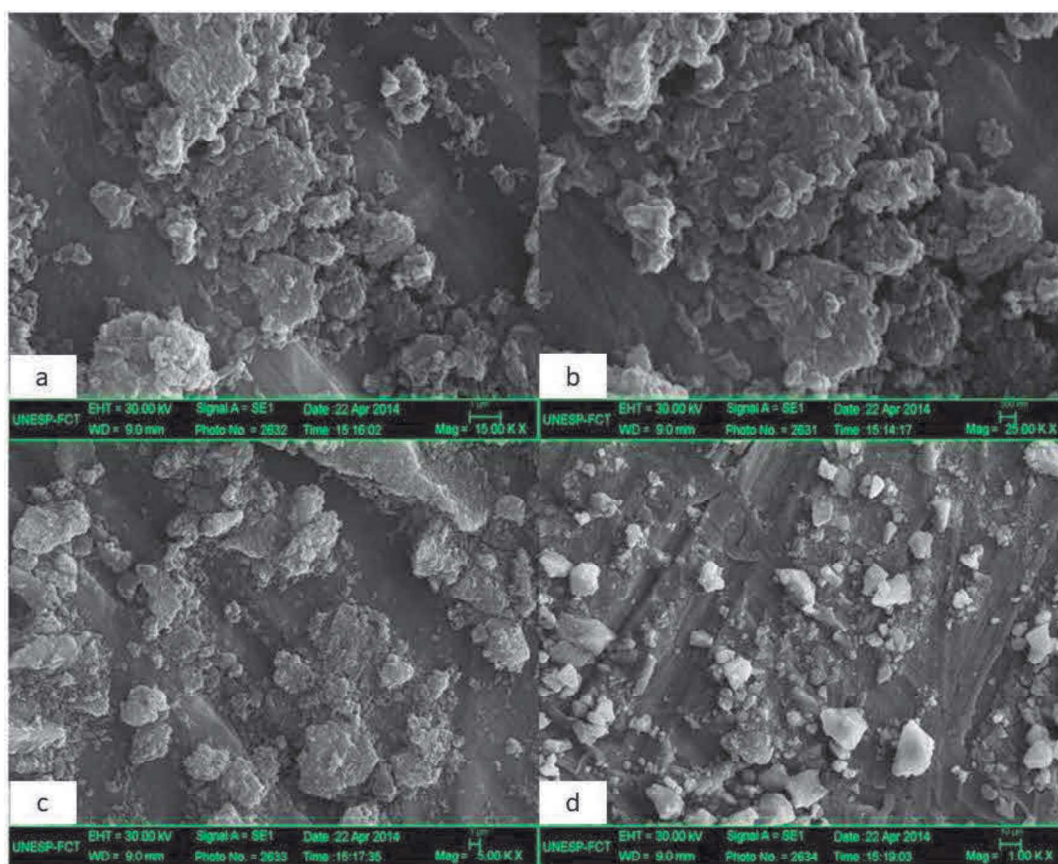
Figura 9 - Fotomicrografia do composto $[Y_{0,99}Eu_{0,01}(dpp)_3]_n$



Legenda: (a) obtido via síntese convencional; @ 5.000x, escala de 5 µm e (b) obtido via síntese convencional; @ 3.500x, escala de 5 µm.

Fonte: cedido por Francisco *et. al.*^[25]

Figura 10 - Fotomicrografia do composto $[La_{0,95}Eu_{0,05}(dpp)_3]_n$ obtido via PVU convencional

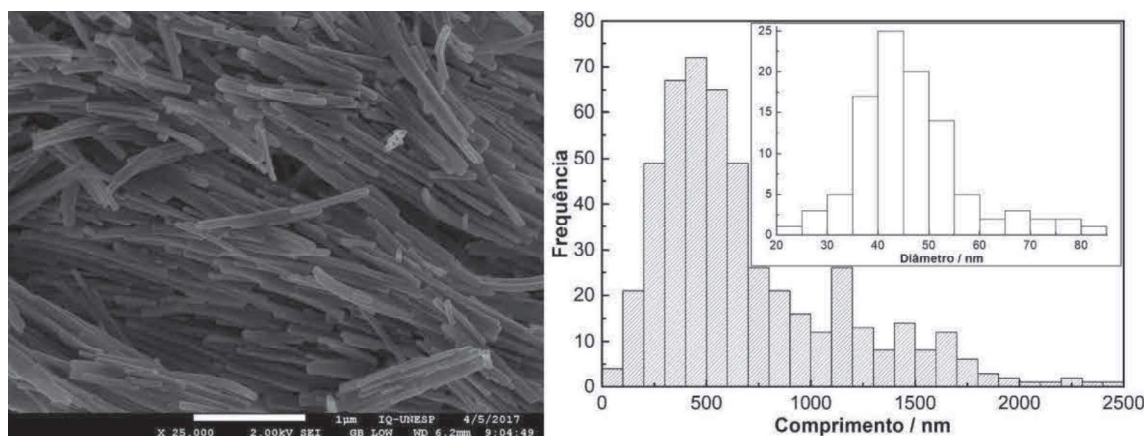


Legenda: obtidos via síntese convencional, (a) @ 25.000x, escala de 300 nm, (b) @ 15.000x, escala de 1 µm, (c) @ 1.000x, escala de 10 µm e (d) 5.000x, escala de 1 µm.

Fonte: cedido por Rosa *et. al.*^[25]

A fotomicrografia obtida da amostra padrão $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ (Figura 11) mostrou alterações nas características morfológicas do composto quando comparadas àquelas apresentadas por Franciso *et. al.* e Rosa *et. al.*, apresentando partículas com formato de fios e/ou bastões, com determinado grau de organização. Nela foi possível observar que o maior controle dos parâmetros da síntese (isto é, controlando a temperatura em 72°C , utilizando uma atmosfera inerte de gás N_2 e o solvente etanol/água na proporção 1:1) foi o responsável pelo crescimento ordenado de materiais nanoestruturados 1D1, isto é, formato de fios, conforme notação $\text{kDImn}^{[32]}$ para nanoestruturas.

Figura 11 - Fotomicrografia a amostra padrão – $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – obtiva pela síntese PVU com maior controle dos parâmetros – e seu histograma



Legenda: obtido via PVU, @25.000x, escala de $1\ \mu\text{m}$

Fonte: cedido por Bim *et. al.*^[15]

A influência dos parâmetros de síntese (Tabela 3) no crescimento das partículas e/ou modificações morfológicas das partículas foi analisada por meio das imagens obtidas na microscopia eletrônica, e as suas inspeções foram aferidas utilizando o software ImageJ. Os resultados obtidos estão sumarizados na tabela abaixo (Tabela 4):

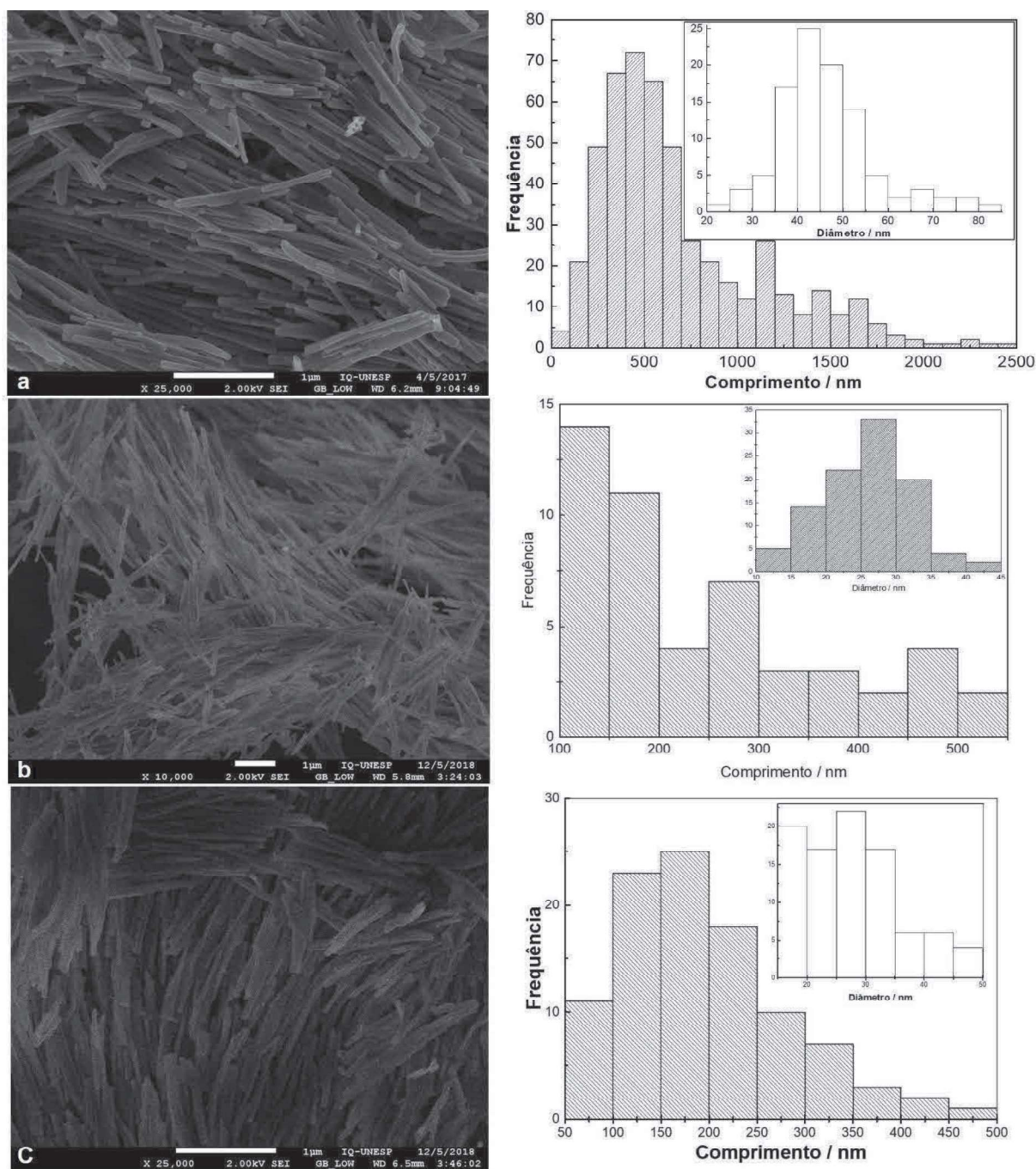
Tabela 3 - Amostras caracterizadas na microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

Amostra	Temperatura	Atmosfera	Solvente	Proporção do Solvente
Padrão	72 °C	N₂	Etanol:Água	50:50
PVU@32°C	32 °C	N ₂ inerte	Etanol:Água	50:50
PVU@42°C	42 °C	N ₂ inerte	Etanol:Água	50:50
PVU@52°C	52 °C	N ₂ inerte	Etanol:Água	50:50
PVU@H ₂ :N ₂	72 °C	H₂(3%):N₂	Etanol:Água	50:50
		Ar		
PVU@Atmosfera estática de ar	72 °C	atmosférico (atmosfera estática de ar)	Etanol:Água	50:50
PVU@30EtOH:70H ₂ O	72 °C	N ₂ inerte	Etanol:Água	30:70
PVU@70EtOH:30H ₂ O	72 °C	N ₂ inerte	Etanol:Água	70:30
PVU@Etanol	72 °C	N ₂ inerte	Etanol	100
PVU@Metanol	72 °C	N ₂ inerte	Metanol	100
PVU@Tolueno	72 °C	N ₂ inerte	Tolueno	100

Fonte: obra do autor (2021).

Através das observações das micrografias obtidas (Figura 12 até 15), comparando-as com a amostra padrão, foi possível verificar que os parâmetros de síntese foram responsáveis pela modificação estrutural dos difenilfosfinatos de európio.

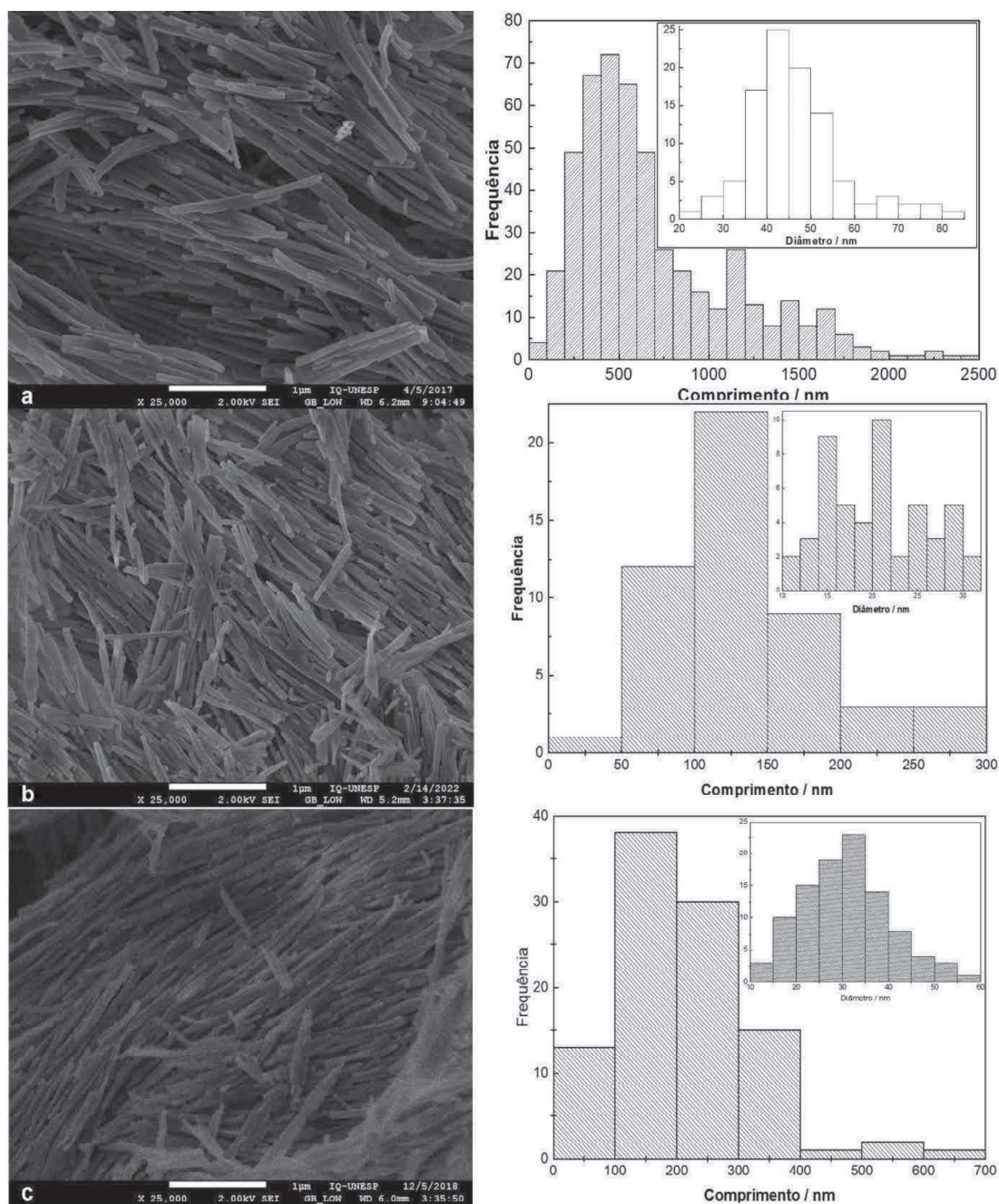
Figura 12 - Fotomicrografia do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e seus respectivos histogramas – obtido pela síntese PVU – Atmosfera do meio reacional



Legenda: (ver, Tabela 3); (a) Padrão, obtido via PVU, @25.000x, escala de 1 μm ; (b) obtido via PVU@H₂(3%):N₂, @25.000x, escala de 1 μm ; (c) obtido via PVU@Atmosfera estática de ar, @25.000x, escala de 1 μm

Fonte: obra do autor (2021).

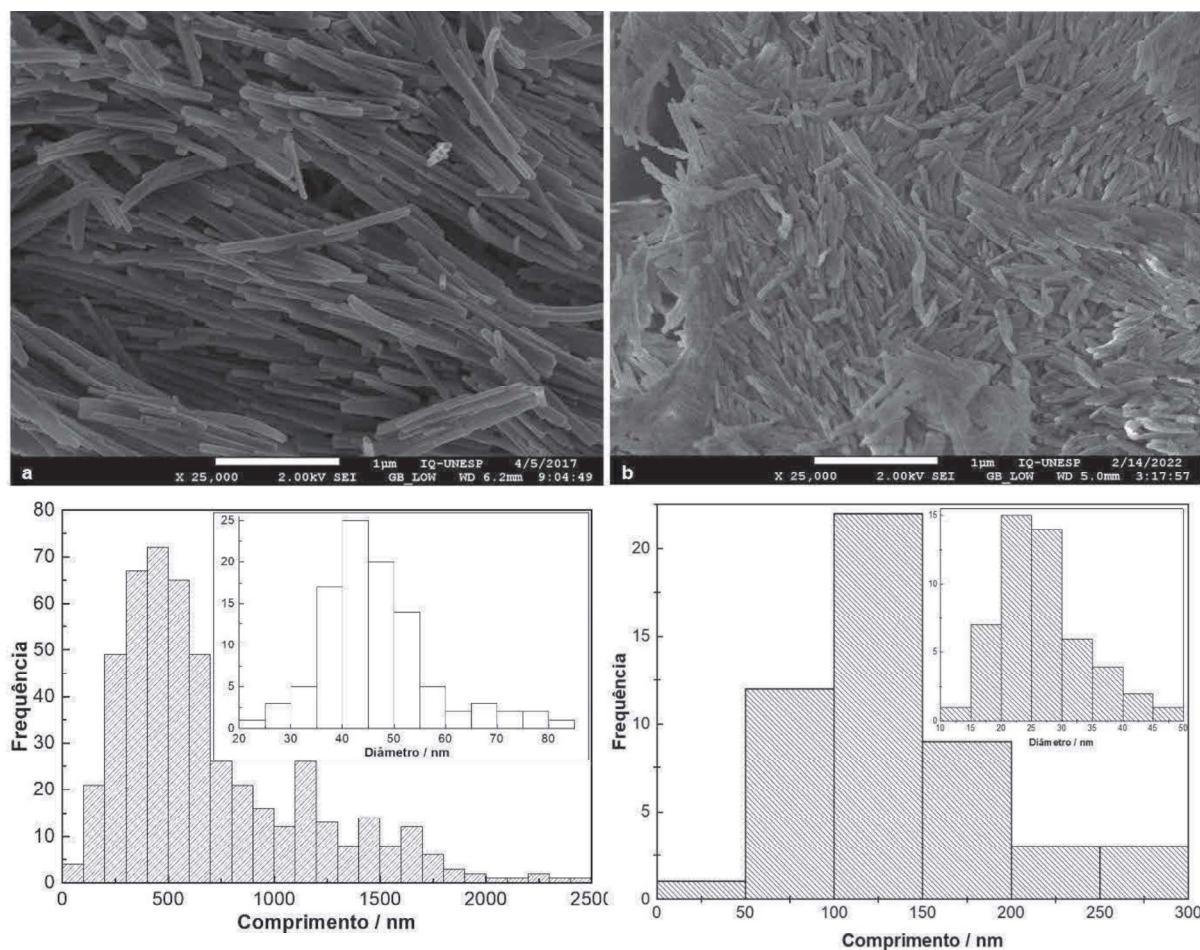
Figura 13 - Fotomicrografia do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e seus respectivos histogramas – obtido pela síntese PVU – Proporção de solvente



Legenda: (ver, Tabela 3) (a) Padrão, obtido via PVU, @25.000x, escala de 1 μm ; (b) obtido via PVU@30EtOH:70H₂O, @25.000x, escala de 1 μm ; (c) obtido via PVU@70EtOH:30H₂O, @25.000x, escala de 1 μm

Fonte: obra do autor (2021).

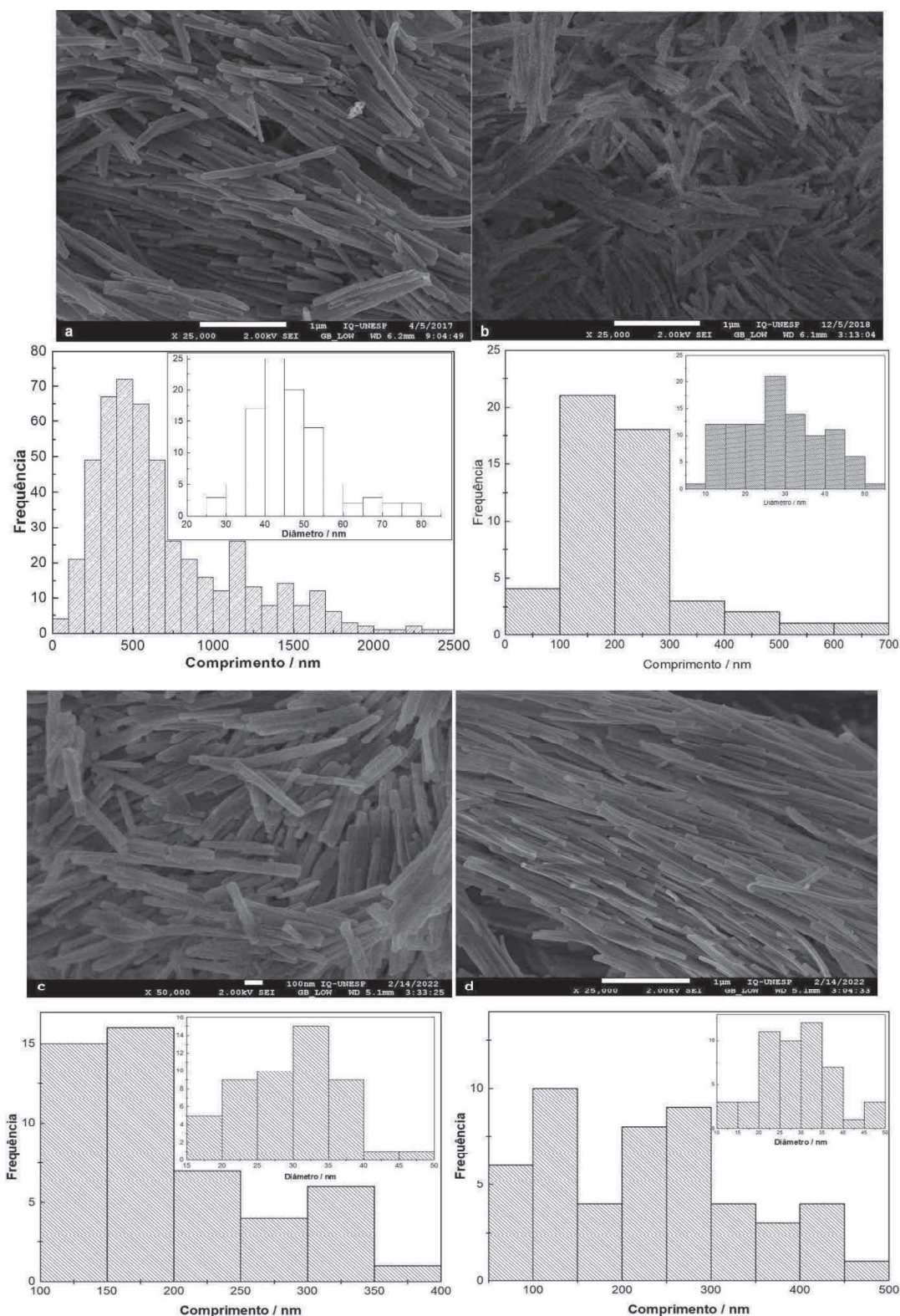
Figura 14 - Fotomicrografia do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e seus respectivos histogramas – obtido pela síntese PVU – Solvente



Legenda:(ver, **Tabela 3**) (a)Padrão, obtido via PVU, @25.000x, escala de 1 μm ; (b) obtido via PVU@Etanol, @25.000x, escala de 1 μm ; (c) obtido via PVU@Metanol, @25.000x, escala de 1 μm ; (d) obtido via PVU@Metanol, @25.000x, escala de 1 μm

Fonte: obra do autor (2021).

Figura 15 - Fotomicrografia do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e seus respectivos histogramas – obtido pela síntese PVU – Temperatura



Legenda: (ver, Tabela 3) (a) Padrão, obtido via PVU, @25.000x, escala de 1 µm; (b) obtido via PVU@32°C, @25.000x, escala de 1 µm; (c) obtido via PVU@42°C, @25.000x, escala de 1 µm; (d) obtido via PVU@52°C, @25.000x, escala de 1 µm
Fonte: obra do autor (2021).

As dimensões das partículas obtidas, isto é, diâmetro e comprimento, podem ser encontradas na Tabela 4, juntamente com suas classificações em nanobastão (*nanorod*, NR) cuja razão comprimento/diâmetro ($R_{C/D}$) é <10 , ou nanofio (*nanowires*, NW) em que $R_{C/D}$ é >10 .

Tabela 4 - Dimensões (comprimento e diâmetro) das partículas dos $[Eu(dpp)_3]_n$ obtidos por alterações dos parâmetros de síntese e suas classificações

PVU $[Eu(dpp)_3]_n$							
Síntese padrão PVU	Parâmetros experimentais		η	Comprimento (nm)	η	Diâmetro (nm)	$R_{L/D}$
	Temperatura	72 °C	500	702 (± 449)	100	46,04 ($\pm 10,83$)	15,25 ^{NW} ($\pm 0,68$)
	Solvente	50:50 (v/v) Etanol:Água					
	Atmosfera	N ₂ gás					
Síntese modificada PVU	Parâmetros experimentais modificados		η	Comprimento (nm)	η	Diâmetro (nm)	$R_{L/D}$
	Temperatura	32 °C	50	219,65 ($\pm 115,01$)	100	28,47 ($\pm 10,67$)	7,71 ^{NR} ($\pm 0,64$)
		42 °C	50	207,91 ($\pm 82,93$)	50	29,16 ($\pm 6,93$)	7,13 ^{NR} ($\pm 0,46$)
		52 °C	50	235,18 ($\pm 125,04$)	50	28,58 ($\pm 8,22$)	8,23 ^{NR} ($\pm 0,60$)
	Proporção de Solvente Etanol/Água	70:30 (v/v) Etanol:Água	100	213,21 ($\pm 112,83$)	100	30,61 ($\pm 8,96$)	6,96 ^{NR} ($\pm 0,60$)
		30:70(v/v)	50	177,96 ($\pm 65,35$)	50	20,37 ($\pm 5,58$)	8,74 ^{NR} ($\pm 0,46$)
		Metanol	100	155,24 ($\pm 67,36$)	100	54,47 ($\pm 22,71$)	2,85 ^{NR} ($\pm 0,60$)
	Solventes	Etanol	50	139,18 ($\pm 55,65$)	50	26,44 ($\pm 6,96$)	5,26 ^{NR} ($\pm 0,48$)
		Tolueno	100	104,56 ($\pm 61,17$)	100	35,42 ($\pm 8,53$)	2,95 ^{NR} ($\pm 0,63$)
	Atmosfera	H ₂ :N ₂	50	243,36 ($\pm 125,40$)	100	25,90 ($\pm 6,50$)	9,39 ^{NR} ($\pm 0,56$)
		Ar atmosférico	100	194,24 ($\pm 87,85$)	100	26,78 ($\pm 9,06$)	7,25 ^{NR} ($\pm 0,56$)

Nota: η , número de inspeções; $R_{L/D}$, relação comprimento/diâmetro; NR, nanobastão; NW, nanofio; comprimento e diâmetro são mostrados como uma média ($\pm$ desvio padrão).

Fonte: obra do autor (2021).

Assim observou-se que as alterações nas condições de síntese (Tabela 4) resultaram numa mudança morfológica dos compostos formados, o que corrobora com os resultados obtidos por Bim et al., quando este propôs uma modificação na síntese até então utilizada, pois ocorreram crescimentos das estruturas (bastões ou fios), tanto de seus diâmetros quanto de seus comprimentos, dependentes das

variações adotadas. Esses resultados diferiram dos compostos obtidos pela síntese convencional utilizada por Francisco *et. al.* e Rosa *et. al.*, que apenas formavam aglomerados de partículas com diferentes formas e tamanhos.

Também foi possível verificar uma diferença entre a estrutura do composto padrão, obtida por Bim *et. al.*, e os demais compostos em que foram realizadas as mudanças dos parâmetros de síntese. No caso da amostra padrão, a mesma obtida pela síntese de Bim *et. al.* foram obtidos nanofios (NW) enquanto nas sínteses em que ocorreram modificações, os compostos formaram nanobastões (NR).

Sabe-se que, através dos estudos realizados por Bim *et. al.*, a formação dos nanofios de $[TR(dpp)_3]_n$ via PVU pode ser influenciada pelo raio iônico (Ral) dos íons terras raras trivalentes, sendo que quanto menor o Ral apresentado pelo TR^{3+} , menor o comprimento das partículas. Todavia, nesse caso o raio iônico não foi alterado, todos os compostos foram preparados com o íon Eu^{3+} , ou seja, apenas as condições de síntese (i.e., temperatura, atmosfera, tipo de solvente e proporção de solvente etanol:água) foram responsáveis pela alteração da estrutura do composto.

Ademais, foi possível notar que a presença de água no solvente proporcionou um alongamento das partículas (crescimento em nanofios) obtendo-se uma média de comprimento de $213,21(\pm 112,83)$; compostos sintetizados apenas com etanol ($139,18 \pm 55,65$), metanol ($155,24 \pm 67,36$), tolueno ($104,56 \pm 61,17$) não apresentaram tal alongamento – permanecendo como nanobastões – talvez porque isso favoreça a ligação entre o európio e o ligante, uma vez que o európio se apresenta como um aquacomplexo.

A temperatura e a atmosfera também foram outros fatores que influenciaram no crescimento dos bastões. Em temperaturas mais altas os fios apresentam considerável crescimento, por exemplo em 52°C a média de diâmetro foi $235,18(\pm 125,04)$, enquanto em 32°C foi de $219,65(\pm 115,01)$, o que pode estar associado a uma melhor solubilização do ligante no solvente.

Já a maior presença de N_2 na atmosfera também gerou um maior crescimento dos fios como foi possível verificar comparando o composto da amostra em presença de atmosfera estática de ar ($194,24 \pm 87,85$), ou seja, uma atmosfera oxidante, em que os fios apresentaram um crescimento menor que o composto da amostra em contato com a mistura $H_2(3\%):N_2(97\%)$ ($243,36 \pm 125,40$), uma atmosfera redutora. Logo, a presença do gás inerte N_2 , um gás inerte, pode ter facilitado o choque entre as moléculas do metal e o ligante ácido.

Também foi observado que em um ambiente mais apolar os compostos apresentaram maiores diâmetros, como é possível observar na presença de tolueno ($35,42 \pm 8,53$), metanol ($54,47 \pm 22,71$) e na variação da proporção etanol e água, em que a amostra com maior percentual de etanol apresentou maior diâmetro ($30,61 \pm 8,96$) que a preparada em maior percentual de água ($20,37 \pm 5,58$). A variação das temperaturas e as diferentes atmosferas apresentaram pouca influência no tamanho do diâmetro das amostras.

Portanto, as modificações aplicadas à síntese tiveram grande influência no crescimento dos nanobastões, modificando as propriedades estruturais do composto.

4.3 Espectroscopia de fotoluminescência

4.3.1 Emissão

As amostras sintetizadas foram submetidas a análise por espectroscopia de fotoluminescência afim de avaliar a influência do método de síntese nas propriedades luminescentes do material.

Os espectros obtidos para as amostras variando a atmosfera do meio reacional, Figura 16, mostram que a intensidade absoluta da amostra varia com o método de preparação. Vale ressaltar que a intensidade de emissão não é um ótimo parâmetro de análise, uma vez que é necessário o controle de todos os outros parâmetros a fim de manter as mesmas condições de análise, possibilitando comparação entre as amostras, portanto, para melhor elucidação e comparação, os espectros foram normalizados e outros parâmetros foram obtidos, como o tempo de vida do estado emissor 5D_0 , o rendimento quântico intrínseco de emissão (ϕ_{Eu}^{Eu}) e a razão entre a área integrada da banda de emissão referente as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (0-1) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (0-2). Esses dados estão presentes na tabela 5.

O tempo de vida de estado excitado foi obtido a temperatura ambiente e utilizado para determinar o rendimento quântico intrínseco dos compostos 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 5D_0 , decaia a 1/e de sua população inicial. E pode ser obtido através da Equação 1^[33].

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

O tempo de vida do estado excitado (figura 20 até 23) 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-radiativas^[34].

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

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*;

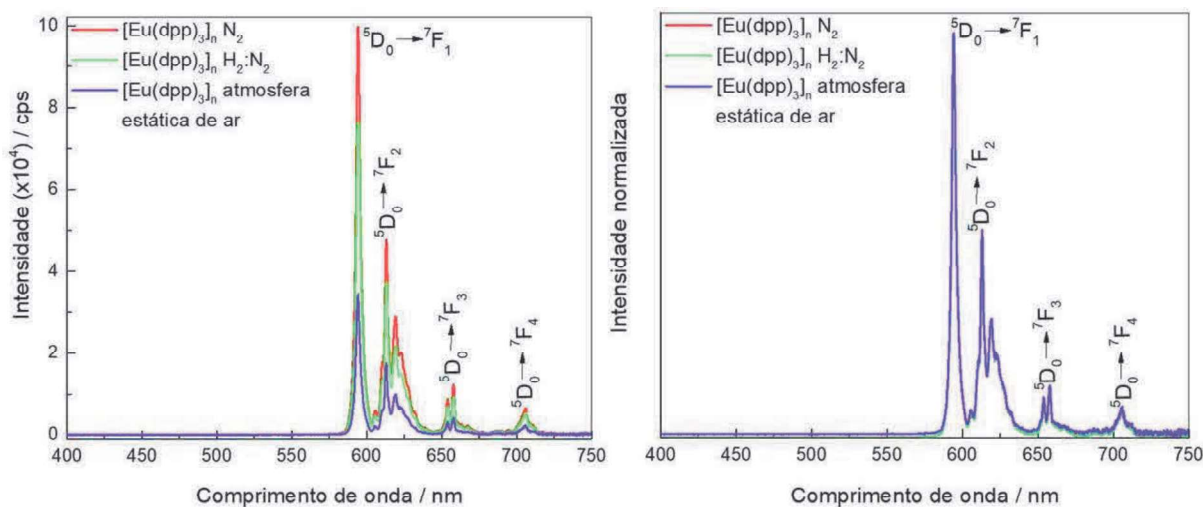
$$A_{rad} = A_{01} \left(\frac{s_{0\lambda}}{s_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0\lambda}} \right) \text{ (Equação 3)}$$

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 ($A_{rad}+A_{nrad}$)^[35,36].

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

Figura 16 - Espectros de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – obtido pela síntese PVU – Atmosfera (EX: 272 nm)



Fonte: obra do autor (2022).

Tabela 5 - Tempo de vida do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – obtido pela síntese PVU – Atmosfera

Atmosfera	τ / ms	$\Phi_{\text{Eu}}^{\text{Eu}}$	Razão
N_2	4,61	55,82	1,04
Ar	6,33	81,58	1,07
Mistura verde	6,30	76,67	1,03

Fonte: obra do autor (2022).

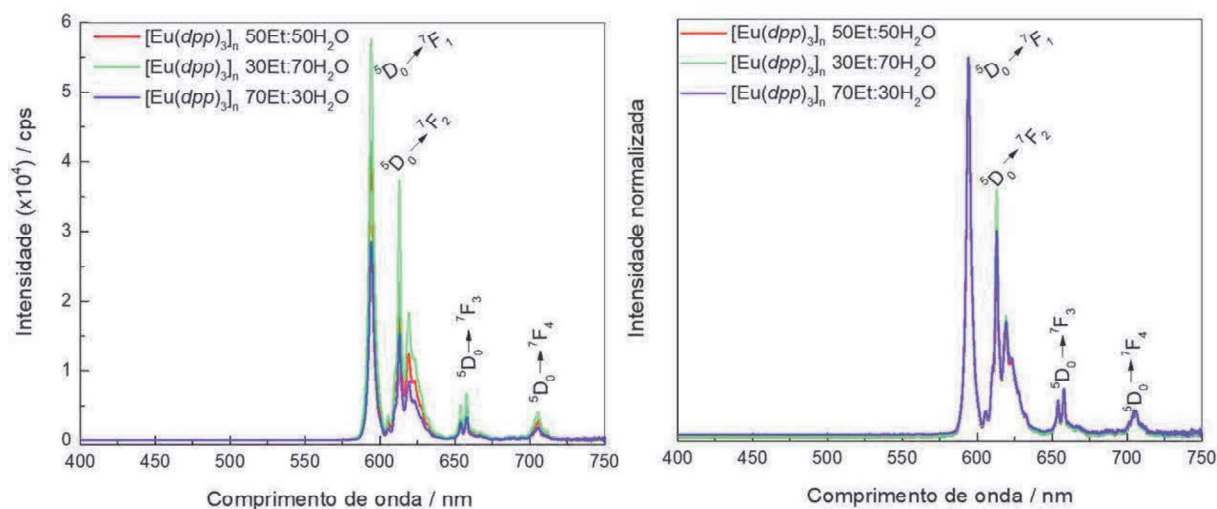
Através dos dados apresentados na Tabela 5, é possível verificar que o método utilizado resulta em modificação nas propriedades luminescentes do material. Contrário ao esperado, ao utilizar atmosfera inerte no processo de síntese, resultou em diminuição do tempo de vida do estado emissor, e consequentemente em uma drástica redução do rendimento quântico intrínseco observado. Alteração na razão da área integrada entre as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (0-1) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (0-2) foram observadas, porém, sem significativa alteração, mostrando que o sítio em que o íon $\text{Eu}(\text{III})$ está inserido em todas as amostras têm grande similaridade quanto as coordenadas esféricas de coordenação dos átomos ligantes.

Sabe-se que transição 0-1 é permitida por dipolo magnético, sendo assim, independente do campo elétrico ao qual está inserido, o que resulta em uma taxa de decaimento espontâneo quase que constante, enquanto a 0-2 é proibida por dipolo magnético e elétrico, ocorrendo através do mecanismo de dipolo elétrico forçado,

sendo, portanto, a intensidade de emissão e consequentemente a taxa de decaimento espontâneo, fortemente dependente do ambiente químico ao qual o íon Eu(III) está inserido, denominada como transição hipersensível. Logo, através da análise dos espectros, em todas as metodologias utilizadas, é possível observar que o íon Eu(III) está inserido em um sítio de alta simetria, já que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ apresenta intensidade maior que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, e o valor da razão entre as áreas integradas de emissão das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (0-1) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (0-2) é próximo à 1.

As sínteses realizadas variando a proporção de solventes (etanol e água), resultou em modificação em todos os parâmetros analisados, Figura 17. A síntese com maior proporção em água (70:30) resultou em maior tempo de vida do estado emissor e consequentemente em maior rendimento quântico intrínseco de emissão, Tabela 6. Variando-se a proporção de solventes foi verificado uma maior influência na simetria em que o íon Eu(III) está inserido, uma vez que quando utilizado 70 % em água ocorreu diminuição da simetria local, o que foi evidenciado através do valor obtido para a razão 0-2/0-1. O aumento da assimetria em que o íon Eu(III) está inserido é um fator favorável ao processo de decaimento radiativo do estado emissor, uma vez que ajuda diminuindo a proibição das transições intraconfiguracionais, que são primariamente proibidas pela regra de seleção de Laporte, regra de paridade (simetria). Desta forma, foi observado o maior tempo de vida de emissão do estado 5D_0 e consequentemente de rendimento quântico intrínseco de emissão para a amostra sintetizada na proporção de solventes 70 água: 30 etanol. Isso é um fator interessante pois, é sabido, que moléculas de água são altamente desativantes para compostos contendo o íon Eu(III) através de acoplamento vibrônico, portanto, análises mais aprofundadas sobre as características químicas do material obtido devem ser melhor investigadas.

Figura 17 - Espectros de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido pela síntese PVU – Proporção de solvente (EX: 272 nm)



Fonte: obra do autor (2022).

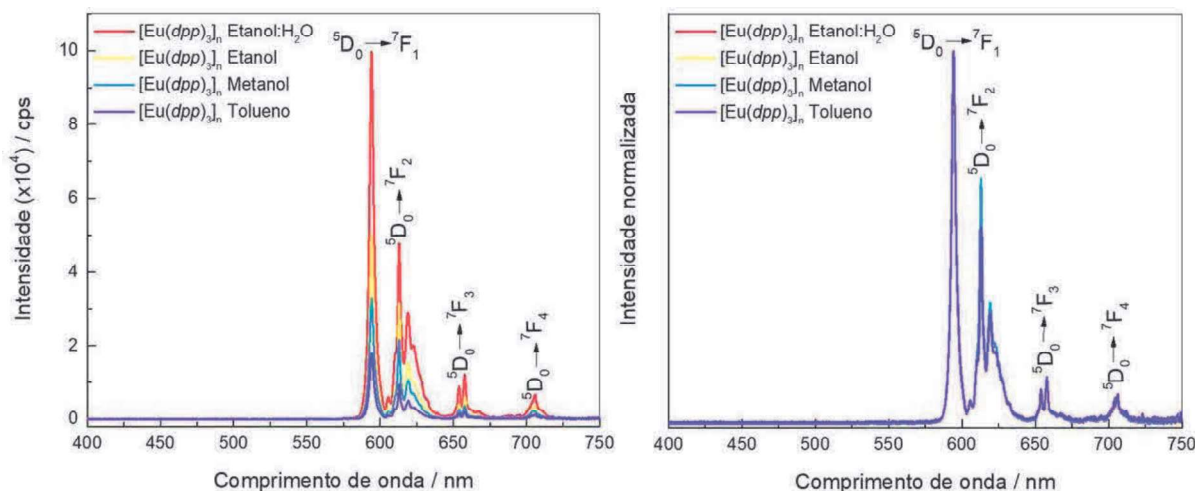
Tabela 6 - Tempo de vida do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido pela síntese PVU – Proporção de solvente

<i>Solvente Proporção</i>	τ / ms	Φ_{Eu}^{Eu}	<i>Razão</i>
50:50	6,14	74,58	1,04
30Et:70H ₂ O	6,47	81,25	1,11
30H ₂ O:70Et	6,26	80,16	1,08

Fonte: obra do autor (2022).

Os espectros de emissão obtidos com a variação do solvente utilizado na síntese, Figura 18, mostram que em solventes de maior polaridade resulta em aumento do tempo de vida do estado emissor do íon Eu(III) e consequentemente no rendimento quântico intrínseco de emissão, Tabela 7. A amostra sintetizada em mistura de água e etanol apresentou valores similares quando apenas etanol foi utilizado na síntese. Como discutido anteriormente, moléculas de água são altamente supressoras da luminescência, portanto, esse deve ter sido o motivo da amostra água:etanol ter apresentado leve redução nos parâmetros analisados. Quando utilizado tolueno como solvente foi observado uma drástica redução do tempo de vida e rendimento quântico intrínseco, isso foi seguido de modificação na simetria local ao qual o íon Eu(III) está inserido, mostrando o menor valor analisado 1,01, indicando aumento da simetria local.

Figura 18 - Espectros de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – obtido pela síntese PVU – Solventes (EX: 272 nm)



Fonte: obra do autor (2022).

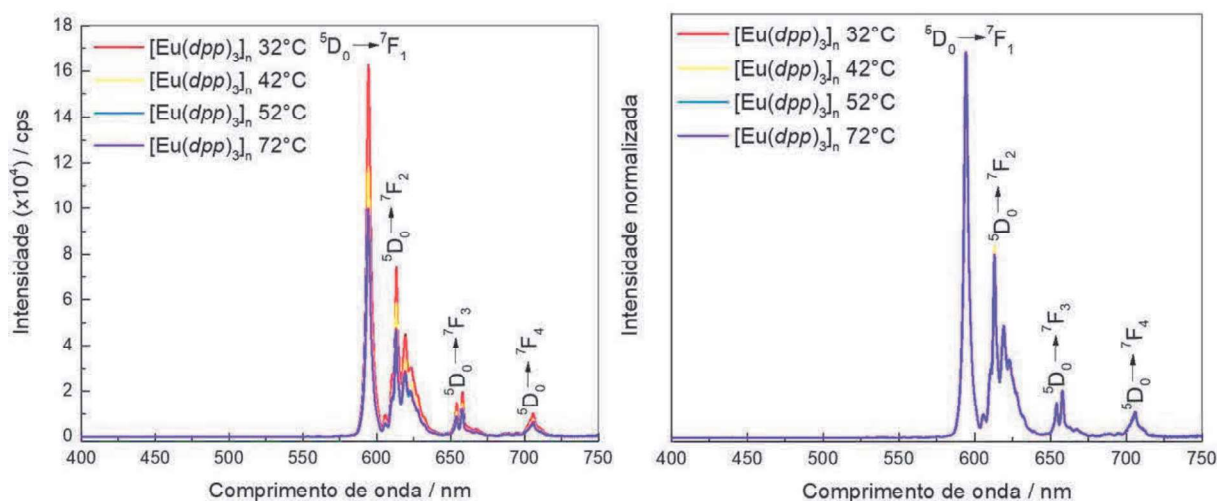
Tabela 7 - Tempo de vida do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – obtido pela síntese PVU – Solventes

<i>Solvente</i>	τ / ms	$\Phi_{\text{Eu}}^{\text{Eu}}$	<i>Razão</i>
<i>Et:H₂O</i>	6,14	74,58	1,04
<i>Metanol</i>	6,03	77,15	1,14
<i>Tolueno</i>	4,62	57,52	1,01
<i>Etanol</i>	6,18	77,49	1,10

Fonte: obra do autor (2022).

A temperatura utilizada em síntese mostra ser um fator favorável as propriedades luminescentes analisadas, porém, até a temperatura de 52°C, até essa temperatura um aumento no tempo de vida do estado emissor e rendimento quântico intrínseco foi observado, porém, para a temperatura de 72°C foi observado uma redução dos valores medidos, Figura 19 e tabela 8. Uma explicação para o comportamento observado pode estar relacionada com o aprisionamento de maior número de moléculas de água em temperaturas maiores, isso resulta em desativação de forma não radiativa do nível emissão $^5\text{D}_0$ do íon $\text{Eu}(\text{III})$. Também, em temperatura maior foi observada a maior distorção da simetria do sítio ao qual o íon $\text{Eu}(\text{III})$ está inserido, indicando possível modificação na composição atômica presente na esfera de coordenação do íon $\text{Eu}(\text{III})$ nesta condição de temperatura.

Figura 19 - Espectros de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – obtido pela síntese PVU – Temperatura (EX: 272 nm)



Fonte: obra do autor (2022).

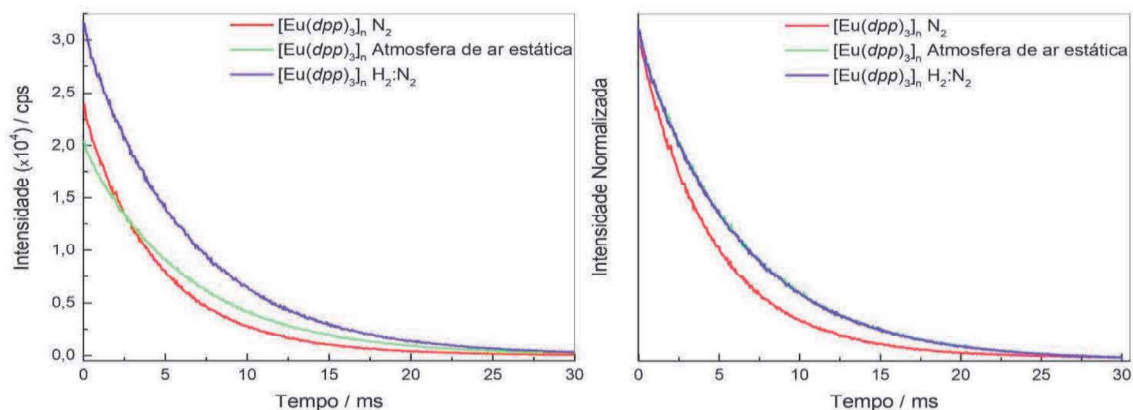
Tabela 8 - Tempo de vida do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ e seus respectivos histogramas – obtido pela síntese PVU – Temperatura

Temperatura / °C	τ / ms	Φ_{Eu}^{Eu}	Razão
32	6,97	80,70	1
42	7,18	86,29	1,02
52	7,46	89,18	1
72	6,14	74,50	1,04

Fonte: obra do autor (2022).

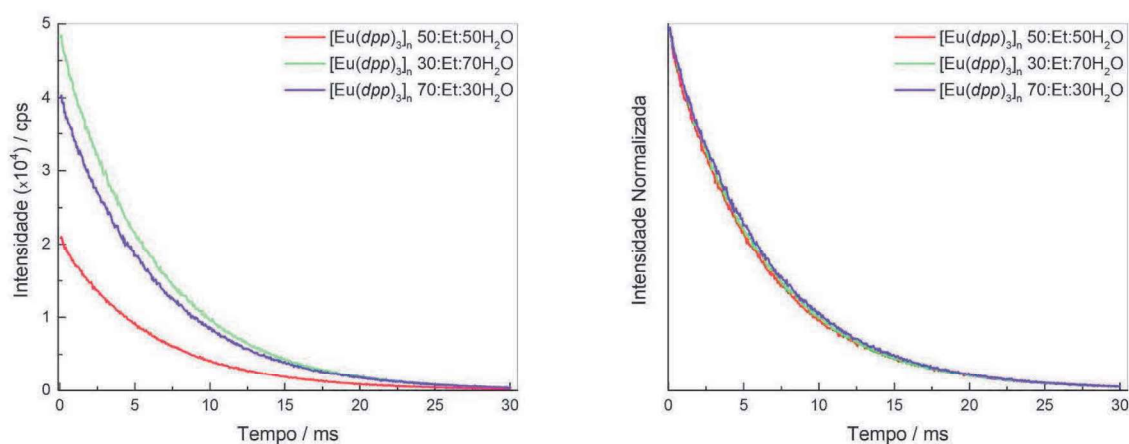
Assim, é possível notar um significativo aumento da intensidade da 0-1 quando temos a reação em síntese de N_2 , utilizando a proporção de solvente etanol:água de 30% etanol e 70% água e temperatura de 32°, ou seja, um ambiente químico com uma atmosfera inerte, mais polar e com menor temperatura.

Figura 20 - Curvas de tempo de vida dos compostos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos pela síntese PVU utilizando diversas atmosferas no meio reacional (EX: 272 nm e EM: 594 nm)



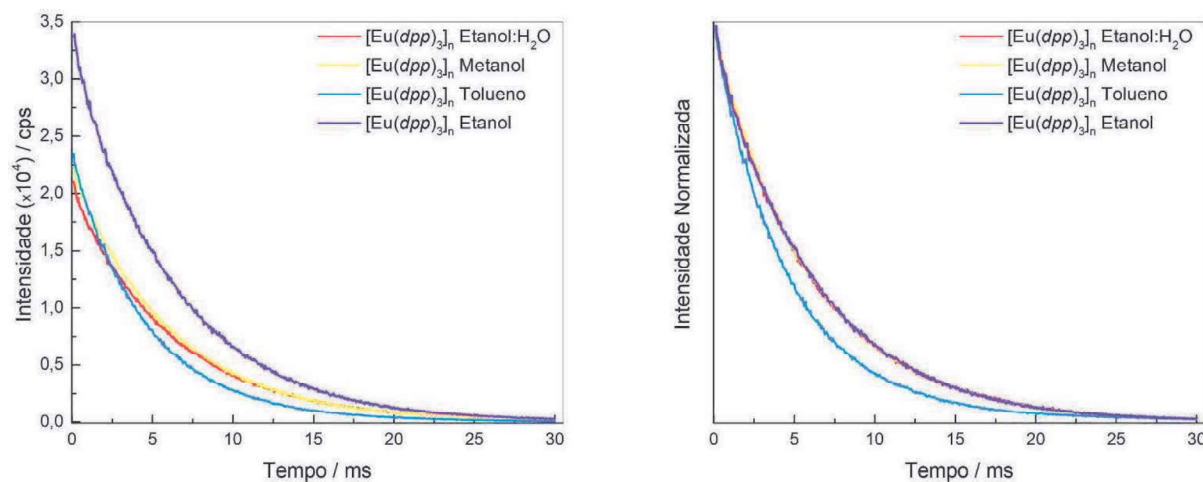
Fonte: obra do autor, 2022

Figura 21 - Curvas de tempo de vida dos compostos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos pela síntese PVU utilizando diversas proporções de solvente (EX: 272 nm e EM: 594 nm)



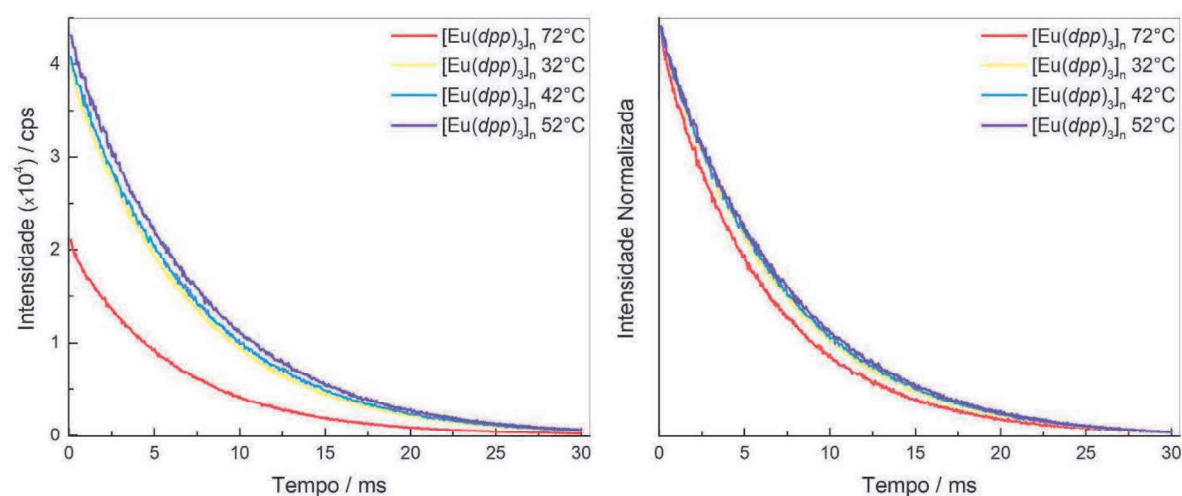
Fonte: obra do autor (2022).

Figura 22 - Curvas de tempo de vida dos compostos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos pela síntese PVU utilizando diversos solventes (EX: 272 nm e EM: 594 nm)



Fonte: obra do autor (2022).

Figura 23 - Curvas de tempo de vida dos compostos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos pela síntese PVU em diversas temperaturas (EX: 272 nm e EM: 594 nm)



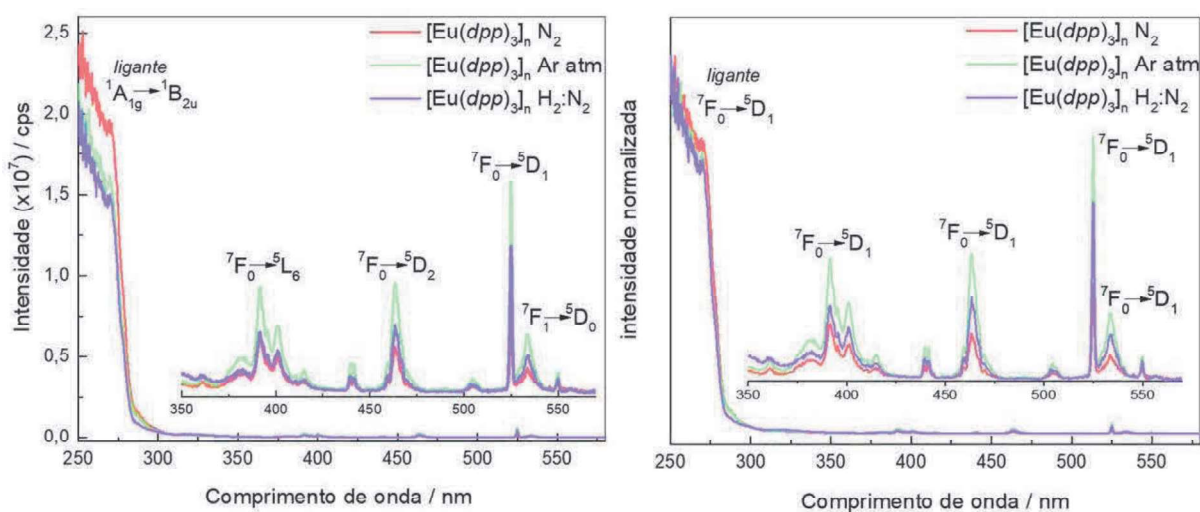
Fonte: obra do autor (2022).

4.3.2 Excitação

Os espectros de excitação (EX) (Figuras de 24 a 27) foram coletados utilizando-se a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ do Eu^{3+} , em que foi possível observar a transição $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{B}_{2u}$ do ligante, em torno de 270 nm^[28]. Também foi possível notar as bandas características do Eu^{3+} em torno dos comprimentos de onda de 350 nm e 550 nm, relacionadas ao estado fundamental $^7\text{F}_0$, sendo as atribuições $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ referentes às transições intraconfiguracionais^[28]

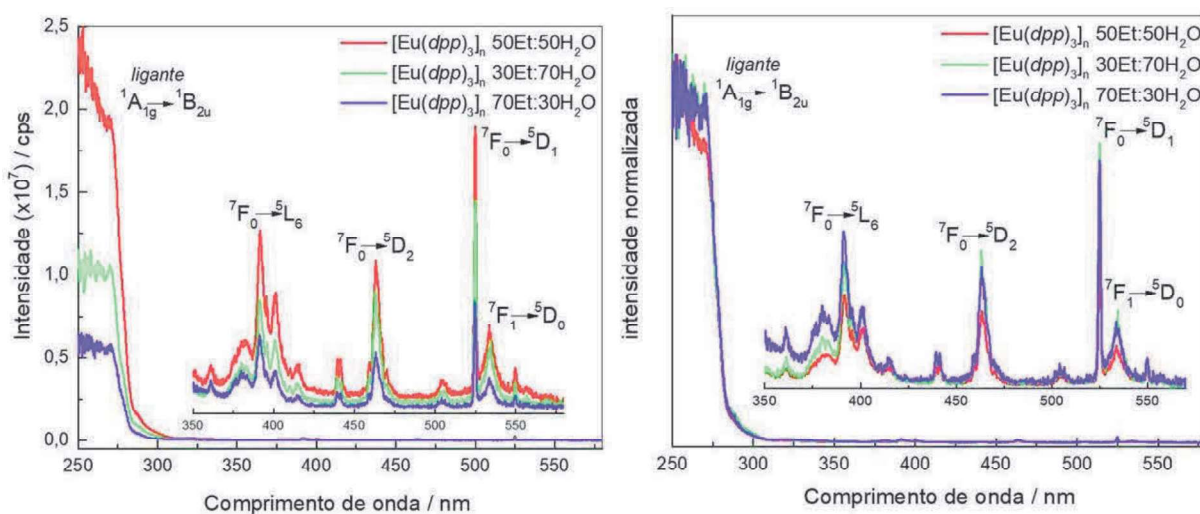
É possível observar que as intensidades sofrem algumas variações dependendo do ambiente químico em que o íon se encontra. Assim, foi possível constatar por exemplo, que a variação da temperatura provoca uma alteração nas populações dos níveis de energia presentes na 7F_1 , como já relatado por Scarpariet *al.*

Figura 24 - Espectros de excitação do composto $[Eu(dpp)_3]_n$ – obtido pela síntese PVU – – Atmosfera (EM: 594 nm)



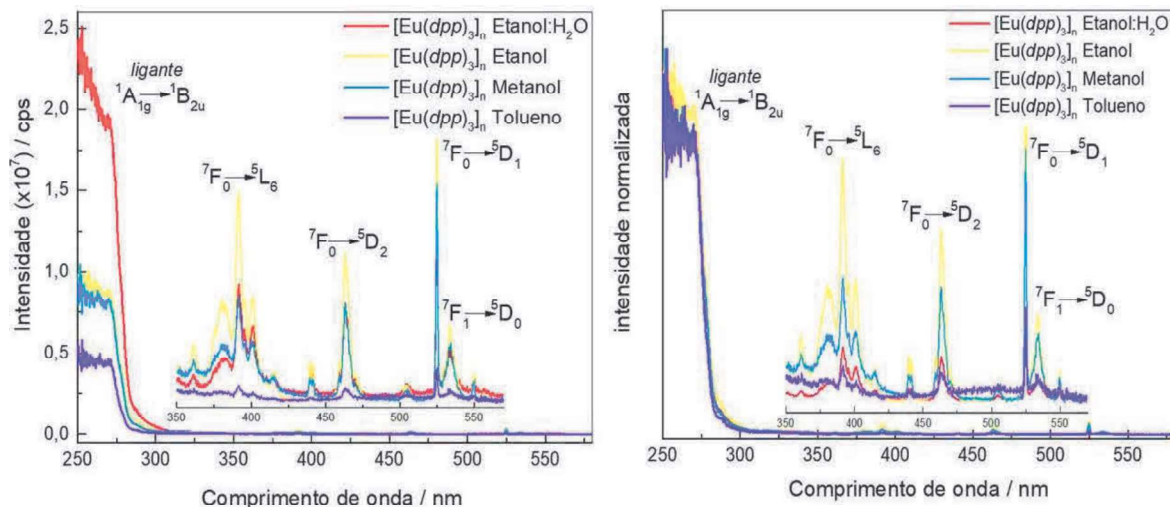
Fonte: obra do autor (2022).

Figura 25 - Espectros de excitação do composto $[Eu(dpp)_3]_n$ – obtido pela síntese PVU – Proporção de Solvente



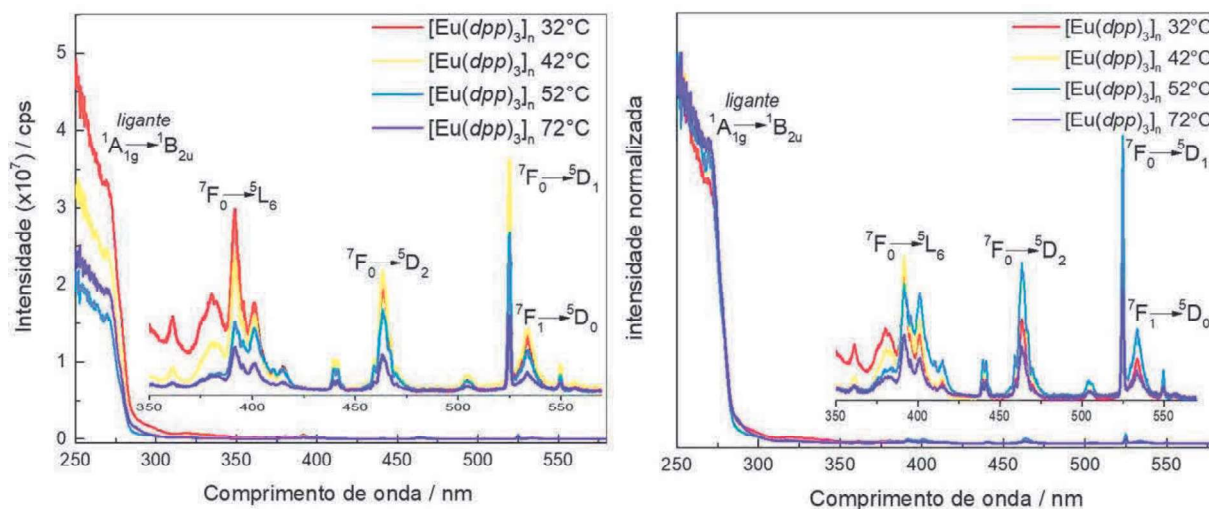
Fonte: obra do autor (2022).

Figura 26 - Espectros de excitação do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ — obtido pela síntese PVU – Solventes



Fonte: obra do autor (2022).

Figura 27 - Espectros de excitação do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ – obtido pela síntese PVU – Temperatura

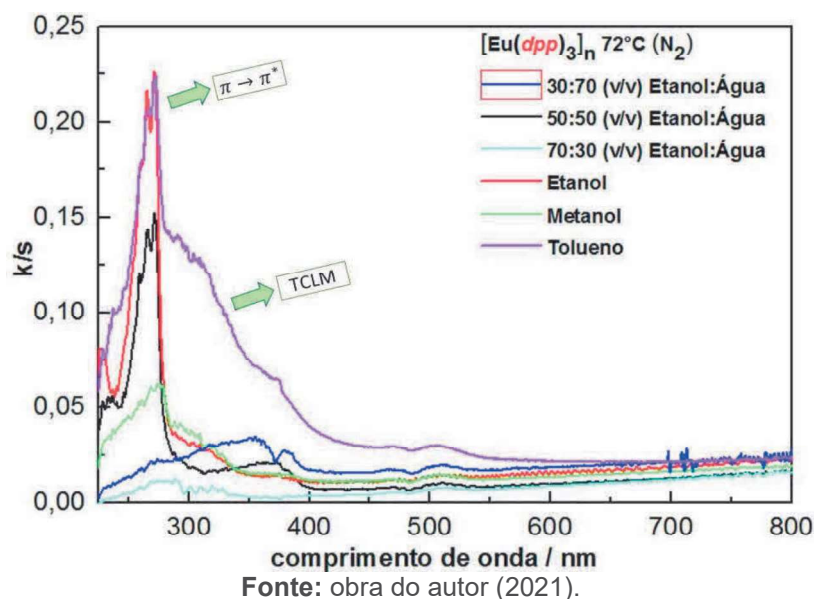


Fonte: obra do autor (2022).

4.4 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

Pelos espectros obtidos através da análise de espectroscopia de reflectância difusa (Figura 28), utilizando-se a equação de Kubelka-Munk, foi possível observar que quando temos a presença de tolueno o espectro apresenta um deslocamento muito possivelmente relacionado à transferência de carga ligante metal, devido a presença do anel aromático do tolueno. Também foi possível constatar que temos uma banda relaciona a $\pi \rightarrow \pi^*$, que muda de transição quando o solvente é alterado.

Figura 28 - Espectros obtidos através da espectroscopia de reflectância difusa dos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$

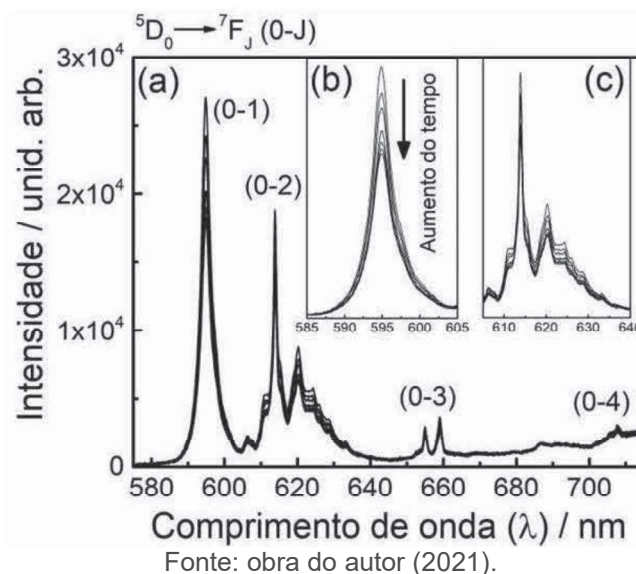


4.5 Medida dinâmica de luminescência utilizando um criostato modificado

Os espectros de emissão do difenilfosfinato de Eu(III) apresentam um perfil característico quando excitados nos ligantes difenilfosfinato ou com excitação diretamente nos íons Eu^{3+} .

Segundo estudo de Bim et al., este polímero de coordenação unidimensional pode apresentar em sua estrutura ligações em ponte ou em quelato, sendo previstos pelo menos dois sítios cristalográficos para o íon Eu^{3+} : um octaédrico (O_h) e outro derivado de alta simetria do tipo D_{3h} . As transições foram atribuídas como $5D_0 \rightarrow 7F_J$ (0-J). Estas atribuições foram adicionadas ao espectro representado na (Figura 23), com as linhas associadas aos íons $\text{Eu}^{3+} (O_h)$ – único componente (0-1) e as linhas associadas aos íons $\text{Eu}^{3+}(D_{3h})$, com dois componentes (0-1) e um único componente mais intenso (0-2), dois componentes (0-3) e pelo menos um componente (0-4). Pelo número de componentes da transição (0-2) percebe-se que deve haver outros sítios derivados principalmente da simetria D_{3h} .

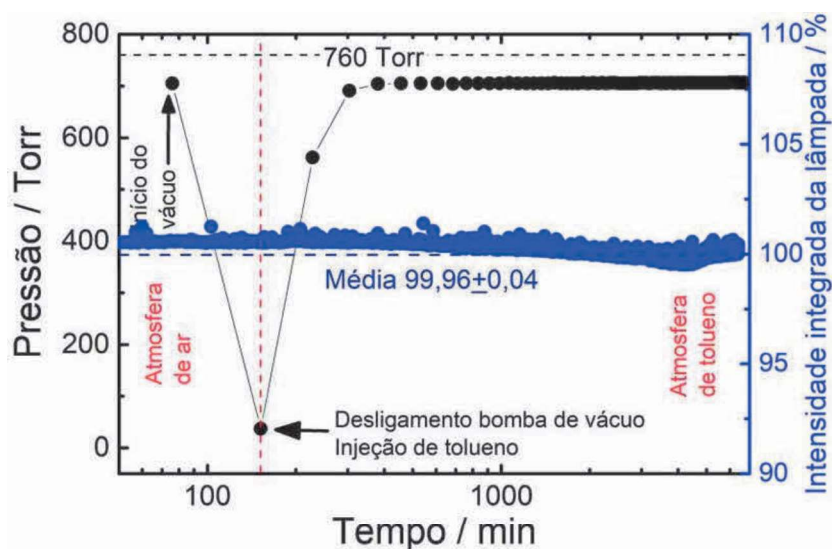
Figura 29 - Espectro de emissão com as atribuições das linhas associadas aos íons Eu^{3+}



No experimento dinâmico eram esperados dois efeitos devido a interação dos difenilfosfinatos de európio(III) com os vapores de tolueno. Um deles foi a variação do perfil espectral com alteração do número de componentes em cada transição e o outro foi a variação da intensidade das transições espectrais. A variação do perfil espectral pôde se dar pela alteração da simetria pontual ao redor do íon Eu^{3+} , seja pela coordenação de outras espécies químicas neste cátion metálico, ou apenas pelo rearranjo dos ligantes na esfera de coordenação. Apesar dos diversos sítios que contribuíram, principalmente para a transição (0-2), a variação da razão entre as intensidades (0-2)/(0-1) podem indicar alterações de simetria local. Esta razão é chamada de razão de assimetria, o que para o espectro de emissão do difenilfosfinato de európio(III) será dominado pelo denominador, isto é, a intensidade da transição (0-1). Como neste caso a área das bandas é dominada por sítios de simetria diferentes, é possível avaliar alterações de simetria com a variação desta razão no experimento cinético. Por fim, foi analisado a variação da intensidade espectral como um todo durante o experimento dinâmico. Simultaneamente a coleta dos espectros de emissão, o espectro da lâmpada e sua intensidade total integrada foi monitorada durante o experimento. Os dados foram plotados (Figura 13) juntamente com a variação de pressão durante o experimento, sendo que são indicados o início do vácuo e a admissão de tolueno.

Os espectros indicam que a intensidade espectral diminui suavemente com o tempo de experimento e isso se deveu a interação do vapor de tolueno com a amostra de difenilfosfinato de európio(III).

Figura 30 - Espectro da medida dinâmica de luminescência do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ em presença de vapores de tolueno



Fonte: obra do autor (2021).

5.CONCLUSÃO

Através dos estudos realizados observou-se que os parâmetros variados na síntese (temperatura, atmosfera e solvente) influenciaram na forma das partículas dos difenilfosfinatos de európio sintetizados por via úmida. Nas condições de síntese avaliadas, as partículas se apresentaram como nanobastões com comprimento e espessura dependentes da natureza do solvente, atmosfera e temperatura de síntese. Foi possível relacionar que a utilização de água como solvente pode levar a um crescimento de bastões com maior comprimento quando comparado com os demais solventes. Também foi possível avaliar que maiores temperaturas de síntese podem gerar a maiores comprimentos de bastões de difenilfosfinatos provavelmente porque o aumento da temperatura favorece a solubilização do ligante. Além disso, a utilização de gás inerte (N_2) também favorece bastões com maiores comprimentos.

Através das análises de fotoluminescência observou-se um significativo aumento da intensidade da transição 0-1 quando temos a reação em síntese de N_2 , utilizando a proporção de solvente etanol:água de 30% etanol e 70% água e temperatura de 32°, ou seja, um ambiente químico com uma atmosfera inerte, mais polar e com menor temperatura. Logo, as intensidades sofrem variações dependendo do ambiente químico em que o íon se encontra.

No experimento dinâmico utilizando um criostato modificado se esperava dois efeitos devido a interação dos difenilfosfinatos de európio(III) com os vapores de tolueno, sendo eles a variação do perfil espectral com alteração do número de componentes em cada transição devido a alteração da simetria pontual em que se encontrava o íon Eu^{3+} , e a variação da intensidade das transições espectrais, que diminuiu suavemente com o tempo por conta da interação entre os vapores de tolueno e a amostra de difenilfosfinato de európio(III), sendo assim, o material apresenta grande potencial para sensoriamento químico.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras do trabalho em questão, deve-se realizar caracterizações estruturais através de análises de difração de raios X (XDR), a fim de evidenciar a formação dos compostos propostos e a determinação do ordenamento da rede cristalina, a análise termogravimétrica e a análise térmica diferencial (TG e DTG), pois através da perda de massa é possível obter uma proposição estrutural, a análise elementar (AE) a fim de se determinar o teor de carbono, hidrogênio e oxigênio presentes nos difenilfosfinatos de terras raras. Também é necessário se estudar a dependência da fotoluminescência dos sistemas com variações de temperatura. E, finalmente, estudar medidas dinâmicas de fotoluminescência dos sistemas frente a diferentes pressões de gases a fim de demonstrar seu potencial de aplicação como sensor, bem como obter as curvas das medidas dinâmicas de luminescência assistidas por variações de pressão dos gases selecionados.

7. REFERÊNCIAS

- [26] ABREU, E. M. et al. Strongly luminescent, highly ionic europium in a lanthanum diphenylphosphinate matrix. **Optical Materials**, v. 35, n. 3, p. 332–337, jan. 2013.
- [19] BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 31 jan. 2013.
- [21] BEL'TYUKOVA, S. V.; EGOROVA, A. V.; ZOLIN, V. F. Luminescence and IR spectroscopy of europium(III) complexes with new organophosphorus ligands. **Koordinatsionnaya Khimiya**, v. 15, n. 6, p. 848–852, 1989.
- [28] BIM, L.F.B., E.B. Stucchi, and M.A. Cebim, A new overview on rare earth diphenylphosphinates: Europium characteristic luminescence of low dimensional nanostructured materials. **Journal of Luminescence**, 2018. 203: p. 105-112.
- [18] BIM, L. F. B. **Estrutura e propriedades ópticas de difenilfosfinatos de terras raras**. 2018. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2018.
- [1] CONNELLY, N.G.; DAMTUS, T; HARTSHORN, R.M.; HUTTON, A.T.; *Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations 2005*; **RSC Publishing**: Cambridge, 2005.
- [20] DUSTAN, P. O.; VICENTINI, G. Lanthanide(III) – diphenylphosphinates. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 47, n. 1, p. 97–100, 1975.
- [2] FILHO, Paulo Cesar de Souza; JUNIOR, Airton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (org.). *Lantanídeos: química, luminescência e aplicações*. Campinas: **Átomo**, 2022.
- [4] FILHO, Paulo Cesar de Souza; JUNIOR, Airton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (org.). *Lantanídeos: química, luminescência e aplicações*. Campinas: **Átomo**, 2022. Páginas 16-17.
- [6] FILHO, Paulo Cesar de Souza; JUNIOR, Airton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (org.). *Lantanídeos: química, luminescência e aplicações*. Campinas: **Átomo**, 2022. Página 43.
- [7] FILHO, Paulo Cesar de Souza; JUNIOR, Airton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (org.). *Lantanídeos: química, luminescência e aplicações*. Campinas: **Átomo**, 2022. Página 44.

[9] FILHO, Paulo Cesar de Souza; JUNIOR, Ailton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (org.). *Lantanídeos: química, luminescência e aplicações*. Campinas: **Átomo**, 2022. Página 48.

[10] FILHO, Paulo Cesar de Souza; JUNIOR, Ailton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (org.). *Lantanídeos: química, luminescência e aplicações*. Campinas: **Átomo**, 2022. Página 49-50.

[11] FILHO, Paulo Cesar de Souza; JUNIOR, Ailton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (org.). *Lantanídeos: química, luminescência e aplicações*. Campinas: **Átomo**, 2022. Página 66-67.

[12] FILHO, Paulo Cesar de Souza; JUNIOR, Ailton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (org.). *Lantanídeos: química, luminescência e aplicações*. Campinas: **Átomo**, 2022. Página 67-68.

[14] FILHO, Paulo Cesar de Souza; JUNIOR, Ailton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (org.). *Lantanídeos: química, luminescência e aplicações*. Campinas: **Átomo**, 2022. Página 74-76.

[15] FILHO, Paulo Cesar de Souza; JUNIOR, Ailton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (org.). *Lantanídeos: química, luminescência e aplicações*. Campinas: **Átomo**, 2022. Página 77.

[16] FILHO, Paulo Cesar de Souza; JUNIOR, Ailton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (org.). *Lantanídeos: química, luminescência e aplicações*. Campinas: **Átomo**, 2022. Página 78.

[17] FILHO, Paulo Cesar de Souza; JUNIOR, Ailton Germano Bispo; SIGOLI, Fernando Aparecido (org.). *Lantanídeos: química, luminescência e aplicações*. Campinas: **Átomo**, 2022. Página 83-84.

[29] FISHBEIN, L., An overview of environmental and toxicological aspects of aromatic hydrocarbons II. Toluene. **Science of the total environment**, 1985. 42(3): p. 267-288.

[25] FRANCISCO, C. S.; STUCCHI, E. B.; DE ABREU, E. M. Luminescent properties of yttrium diphenylphosphinate activated by europium. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 418, n. 1–2, p. 234–237, jul. 2006

[8] FRIDMAN Jr., H.G.; CHOPPIN, G.R.; FEUERBACHER, D.G. *The shapes of the orbitals*. **J. Chem. Educ**, 1964, 41, 354-358. doi: doi.org/10.1021/ed041p354.

[31] Gai-Qing Zhang, Li-Sheng Wang, Rui-Lan Fan, Xian-Zhao Shao, Xiao-Fang Wang. **Solubilities of Diphenylphosphinic Acid in Selected Solvents**. J. Chem. Eng. Data v. 53 n. 5 p. 1192-1195 2008.

[13] HARVEY, E.N.; *A History of Luminescence From the Earliest Times Until 1900*. **The American Historical Review**, 1958, 63, 937-939. doi:doi.org/10.1086/ahr/63.4.937

[22] INNOCENTINI, A. P.; STUCCHI, E. B.; MASSABNI, A. M. G. **Estudo de difenilfosfinato de európio(III) como material luminescente**. Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química. **Anais**. Caxambú: Sociedade Brasileira de Química, 1996.

[33] LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 2nd ed. New York: Kluwer Academic, p. 698, 1999.

[34] 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.

[30] MARKIT, I. **IHS Markit's Chemical Economics Handbook –Toluene**.2020; Available. Disponível em: <<https://ihsmarkit.com/products/toluene-chemical-economics-handbook.html>>. Acesso em: 11 de junho de 2021.

[36] 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 b-iketonate complex with trivalent europium and gadolinium. **New J. Chem.**, v. 35, p. 1234-1241, 2011

[32] POKROPIVNY, V. V.; SKOROKHOD, V. V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. **Materials Science and Engineering: C**, v. 27, n. 5–8, p. 990–993, set. 2007.

[35] 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.

[24] SCARPARI, S. L. **Luminescência e aspectos estruturais de difenilfosfinatos de alguns íons lantanídeos**. 2001. 90 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2001

[23] STUCCHI, E. B. et al. Preparation, characterization and spectroscopy of the europium diphenylphosphinate complex. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275–277, p. 89–92, 24 jul. 1998.

[3] SASTRI, V.R.; BÜNZLI, J.-C.G.; RAO, V.R.; RAYUDU, G.V.S.; PERUMAREDDI, J.R.; *Modern Aspects of Rare Earth and their Complexes*; **Elsevier**: Amsterdam, 2003.

[5] SOUZA FILHO, P.C. de; SERRA, O.A. *Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas*. **Química Nova**, 2014, 37, 753. doi: doi.org/10.5935/0100-4042.20140121.

[27] SOUZA, M. L. **Estudo da potencialidade dos difenilfosfinatos de lantânio dopados com Ce³⁺ para aplicação em protetores solares**. 2008. 64 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2008.