

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA

VINICIUS RODRIGUES DA MOTA

**DIFENILFOSFINATOS DE TERRAS RARAS TRIVALENTES E  
TETRAVALENTES: COMPORTAMENTO TÉRMICO E EXTINÇÃO  
TÉRMICA DA LUMINESCÊNCIA**

ARARAQUARA  
2021

VINICIUS RODRIGUES DA MOTA

**DIFENILFOSFINATOS DE TERRAS RARAS TRIVALENTES E  
TETRAVALENTES: COMPORTAMENTO TÉRMICO E EXTINÇÃO  
TÉRMICA DA LUMINESCÊNCIA**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da  
Universidade Estadual Paulista (Unesp), Campus  
de Araraquara, como parte dos requisitos  
necessários para a obtenção do título de Mestre em  
Química.

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

ARARAQUARA  
2022

M917d Mota, Vinicius Rodrigues da  
Difenilfosfinatos de terras raras trivalentes e tetravalentes :  
comportamento térmico e extinção térmica da luminescência /  
Vinicius Rodrigues da Mota. – Araraquara, 2022  
87 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista  
(Unesp), Instituto de Química, Araraquara  
Orientador: Marco Aurélio Cebim

1. Polímeros de coordenação. 2. Nanofios. 3. Materiais  
nanoestruturados. 4. Luminescência. 5. Metais de terras raras.  
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.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Difenilfosfinatos de terras raras trivalentes e tetravalentes: comportamento térmico e extinção térmica da luminescência"

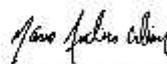
AUTOR: VINICIUS RODRIGUES DA MOTA

ORIENTADOR: MARCO AURÉLIO CEBIM

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

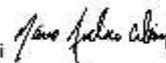
Prof. Dr. MARCO AURÉLIO CEBIM (Participação Virtual)

Departamento de Química Analítica Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



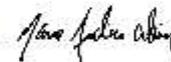
Prof. Dr. MAIKE DE OLIVEIRA KRAUSER (Participação Virtual)

Departamento de Química Inorgânica / Universidade Federal do Tocantins - UFT - Gurupi



Prof. Dr. JOSÉ MAURÍCIO ALMEIDA CAIUT (Participação Virtual)

Departamento de Química / Universidade de São Paulo - FFCLRP - Ribeirão Preto



Araraquara, 16 de fevereiro de 2022

## **DADOS CURRICULARES**

### **IDENTIFICAÇÃO**

Nome: Vinicius Rodrigues da Mota

Filiação: Maria Neuza Rodrigues da Mota (mãe) e Francisco Paulo Rodrigues da Mota (pai)

### **ENDEREÇO PROFISSIONAL**

Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Laboratório de Materiais Luminescentes – Rua Professor Francisco Degni, 55, Jardim Quitandinha, Araraquara, São Paulo 14800-060

### **FORMAÇÃO ACADÊMICA**

2015 – 2018 Licenciatura em Química

- Grande área: Ciências Exatas e da Terra
- Instituição: Instituto Federal de ciência e tecnologia de São Paulo (IFSP), campus de Sertãozinho - SP

### **EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL E DIDÁTICA**

Aulas ministradas

- Disciplina: Físico-Química
- Curso: Cursinho popular
- Período: Mar – Dez de 2018
- Instituição: Instituto federal de ciência e tecnologia de São Paulo (IFSP), Campus de Sertãozinho
- carga horária: 72h

### **ESTÁGIO**

Estágio curricular supervisionado em Química no ensino médio vinculado ao “curso de licenciatura em química”

- Unidade escolar: IFSP campus de Sertãozinho
- Carga horária cumprida na unidade escolar: 200h
- Período: 2017
  
- Unidade escolar: E. E. Dr. Antônio Furlan Júnior
- Carga horária cumprida na unidade escolar: 100h
- Período: 1º semestre/2018
  
- Unidade escolar: E. E. Yolanda Luiz Sichieri
- Carga horária cumprida na unidade escolar: 100h
- Período: 2º semestre/2018

## DEDICATÓRIA

**Dedico este trabalho aos que acreditaram, apoiaram e tornaram possível, minha família.**

*Ao meu pai, Paulo, e à minha mãe Neuzá, por terem dado todo apoio e condições para minha evolução.*

*Aos meus avós, José e Abília (in memoriam), por sempre admirarem minha evolução com transparente orgulho.*

## AGRADECIMENTOS

*Agradeço, primeiramente, a Deus por ter me dado capacidade, discernimento e paciência para enfrentar cada etapa.*

*Ao Professor Marco Aurélio (i.e., MAC), pela disponibilidade e prestatividade que ofereceu ao me aceitar como orientando e por toda tranquilidade que me trouxe em todos momentos de aflição. Não consigo descrever em palavras tamanha gratidão.*

*À Professora Marian Davolos, por ter se disponibilizado a ajudar com todo seu conhecimento sempre que requisitada.*

*Ao grupo de Materiais Luminescentes, pela cumplicidade e companheirismo oferecidos durante a execução deste trabalho.*

*Ao doutorando Luís Felipe por todo apoio oferecido sempre que necessitado.*

*E às pessoas com quem tive o prazer de conhecer e conviver nesses espaços ao longo dessa empreitada, serei eternamente grato!*

## AGRADECIMENTOS INSTITUCIONAIS

*À Universidade Estadual Paulista  
(Unesp).*

*Ao Instituto de Química da Unesp,  
Campus de Araraquara, simbolizando aqui  
todos os professores, técnicos e  
funcionários.*

*Ao Conselho Nacional de  
Desenvolvimento Científico e Tecnológico –  
CNPq.*

*O presente trabalho foi realizado  
com apoio da Coordenação de  
Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível  
Superior – Brasil (CAPES) – Código de  
financiamento 001.*

*Ao Laboratório Multiusuário de  
Análises Químicas (IQ-Unesp/Araraquara).*

**Agradeço por toda colaboração  
prestada durante essa etapa,  
permitindo o desenvolvimento desta  
dissertação.**

*"A beleza das coisas existe no espírito de quem as contempla".*

- David Hume

## RESUMO

A partir da década de 90, polímeros de coordenação vem sendo cada vez mais estudados, e despertando grande interesse, tanto no ramo tecnológico como na área acadêmica. Devido as suas mais diversas aplicações como: luminóforos em iluminação, armazenamento e/ou separação de gases, sensoriamento, entre outras. O atrativo sobre os polímeros de coordenação se dá diante a capacidade destes de aliar propriedades de espécies químicas de diferente natureza (orgânicos e inorgânicos), produzindo materiais com propriedades distintas de seus componentes individuais. Difenilfosfinatos de terras raras –  $[TR(dpp)_3]_n$ , são atualmente classificados como polímeros de coordenação, sendo partículas na forma de nanofios, isoestruturais e nanoestruturados, que apresentam baixa solubilidade (na maioria dos solventes comumente utilizados em laboratório) e a princípio não produzem monocristais. A síntese destes difenilfosfinatos é realizada através de uma precipitação por via úmida (PVU), onde é realizada a mistura estequiométrica de soluções hidroalcolicas 1:1, do ácido difenilfosfínico e dos Terras raras, na razão de 3:1 respectivamente. Essa mistura é submetida a agitação constante, sob atmosfera inerte de nitrogênio com controle de temperatura. Este trabalho teve como objetivo a síntese destes difenilfosfinatos utilizando-se de Terras raras ainda não relatados nesta síntese, sendo eles,  $Pr^{3+}$  e  $Ce^{4+}$ , além da modificação do meio reacional com adição do surfactante Triton X-100, e também a síntese do difenilfosfinato de Európio  $[Eu(dpp)_3]_n$  partindo do precursor Hidroxicarbonato de Európio –  $Eu(OH)CO_3 \cdot H_2O$ . Tais mudanças realizadas nos parâmetros reacionais foram feitas afim de se obter compostos com melhor definição de forma e tamanho e, principalmente, com propriedades ópticas melhor delineadas. Tendo em vista a possibilidade de aplicar estes difenilfosfinatos em novas tecnologias de sorção e adsorção de gases, iluminação, detecção de radiação ionizante, sensoriamento de gases, nanotermometria, entre outras. O estudo do comportamento térmico e da extinção térmica da luminescência de difenilfosfinatos de terras raras trivalentes e tetravalentes definem parâmetros físico-químicos (ex. resistência térmica, supressão ou intensificação da luminescência por temperatura) importantes na formulação de materiais funcionais e de dispositivos de sensoriamento.

**Palavras-chave:** Polímeros de coordenação. Nanofios. Nanotermometria. Espectroscopia de luminescência. Metais de terras raras. Íons lantanídeos.

## ABSTRACT

From the 90's on, coordination polymers have been increasingly studied and arousing great interest, both in the technological field and in the academic area. Due to its most diverse applications such as: luminophores in lighting, storage and separation of gases, sensing, among others. The attraction of coordination polymers is due to their ability to combine properties of chemical species of different nature (organic and inorganic), producing materials with properties that differ from their individual components. Rare earth diphenylphosphinates -  $[\text{RE}(\text{dpp})_3]_n$ , are currently classified as coordination polymers, being particles in the form of nanowires, isostructural and nanostructured, which have low solubility (in most solvents commonly used in the laboratory) and in principle do not produce single crystals. The synthesis of these diphenylphosphinates is carried out through wet precipitation (PVU), where the stoichiometric mixture of 1:1 hydroalcoholic solutions, diphenylphosphinic acid and Rare Earths is carried out, in the ratio of 3:1 respectively. This mixture is subjected to constant agitation, under an inert atmosphere of nitrogen with temperature control. His work aimed to synthesize these diphenylphosphinates using rare earths not yet reported in this synthesis, namely,  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{4+}$ , in addition to modifying the reaction medium with the addition of the surfactant Triton X-100, and also the synthesis of diphenylphosphinate from Europium  $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$  starting from the precursor Europium Hydroxycarbonate –  $\text{Eu}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Such changes made in the reaction parameters were made in order to obtain compounds with better definition of shape and size and, mainly, with better delineated optical properties. In view of the possibility of applying these diphenylphosphinates in new technologies of gas sorption and adsorption, lighting, detection of ionizing radiation, gas sensing, nanothermometry, among others. The study of the thermal behavior and thermal extinction of the luminescence of trivalent rare earth diphenylphosphinates and tetravalents define physicochemical parameters (eg, thermal resistance, suppression or enhancement of luminescence by temperature) important in the formulation of functional materials and sensing devices.

**Keywords:** Coordination polymers. nanowires. Nanothermometry. Luminescence spectroscopy. Rare earth metals. lanthanide ions.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Arranjo hierárquico definido pela IUPAC para a definição de composto, polímeros de coordenação, redes de coordenação e MOFs.....	19
<b>Figura 2.</b> Representação dos Lantanídeos na tabela periódica.....	21
<b>Figura 3.</b> Distribuição da função radial em função do raio para o íon $Gd^{3+}$ .....	22
<b>Figura 4.</b> Níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes.....	23
<b>Figura 5.</b> Transferência de energia via “efeito antena” de uma molécula orgânica para íons $Ln^{3+}$ e as emissões características dos íons $Eu^{3+}$ e $Tb^{3+}$ .....	26
<b>Figura 6.</b> Representação da estrutura química do ácido difenilfosfínico ( $Hdpp$ ).....	27
<b>Figura 7.</b> Esquema da preparação dos difenilfosfinatos de terras raras via PVU convencional proposta por Stucchi <i>et al.</i> <sup>21</sup> .....	28
<b>Figura 8.</b> Esquema de preparação dos difenilfosfinatos de terras raras via PVU proposto por Bim <i>et al.</i> <sup>32</sup> .....	33
<b>Figura 9.</b> Alteração de algumas propriedades ao se atingir a CMC.....	35
<b>Figura 10.</b> Esquema de síntese do difenilfosfinato de Európio partindo do precursor hidroxicarbonato de Európio.....	37
<b>Figura 11.</b> Fotomicrografia do $[Y_{0,99}Eu_{0,01}(dpp)_3]_n$ .....	40
<b>Figura 12.</b> Fotomicrografia do $[La_{0,99}Eu_{0,01}(dpp)_3]_n$ .....	40
<b>Figura 13.</b> Fotomicrografia do $[Y_{0,99}Eu_{0,01}(dpp)_3]_n$ .....	40
<b>Figura 14.</b> Fotomicrografias dos compostos $[Gd(dpp)_3]_n$ e $[Eu(dpp)_3]_n$ obtidos via PVU.....	41
<b>Figura 15.</b> Fotomicrografias (MEV-FEG) do composto $[Eu(dpp)_3]_n$ obtido via PVU..	42
<b>Figura 16.</b> Fotomicrografia (MEV-FEG) do composto $[Pr(dpp)_3]_n$ obtido via PVU....	43
<b>Figura 17.</b> Fotomicrografia (MEV-FEG) do composto $[Ce(dpp)_3]_n$ obtido via PVU...	44
<b>Figura 18.</b> Fotomicrografia (MEV-FEG) do composto $[Ce(dpp)_4]_n$ obtido via PVU...	45
<b>Figura 19.</b> Distribuição de nanobastões e/ou nanofios presentes nos compostos sintetizados verificado por fotomicrografias (MEV-FEG).....	47
<b>Figura 20.</b> Microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do composto $[Eu(dpp)_3]_n$ obtido por PVU.....	48
<b>Figura 21.</b> Microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do composto $[Pr(dpp)_3]_n$ obtido por PVU.....	48
<b>Figura 22.</b> Microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do composto $[Ce(dpp)_3]_n$ obtido por PVU.....	49
<b>Figura 23.</b> Microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do composto $[Ce(dpp)_4]_n$ obtido por PVU.....	49
<b>Figura 24.</b> Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido difenilfosfínico ( $Hdpp$ ).....	50
<b>Figura 25.</b> Espectro vibracional na região do infravermelho do $[Eu(dpp)_3]_n$ obtido via PVU.....	51
<b>Figura 26.</b> Espectro vibracional na região do infravermelho do $[Pr(dpp)_3]_n$ obtido via PVU.....	51
<b>Figura 27.</b> Espectro vibracional na região do infravermelho do $[Ce(dpp)_3]_n$ obtido via PVU.....	52
<b>Figura 28.</b> Espectro vibracional na região do infravermelho do $[Ce(dpp)_4]_n$ obtido via PVU.....	52

<b>Figura 29.</b> Curvas termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU. ....	54
<b>Figura 30.</b> Curvas termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) do $[\text{Pr}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU. ....	54
<b>Figura 31.</b> Curvas termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) do $[\text{Ce}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU. ....	55
<b>Figura 32.</b> Curvas termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) do $[\text{Ce}(\text{dpp})_4]_n$ obtido via PVU. ....	55
<b>Figura 33.</b> Obtenção dos metapolifosfatos de terras raras após combustão dos difenilfosfinatos de terras raras. ....	57
<b>Figura 34.</b> Espectro de excitação dos $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtidos, com comprimento de onda fixado em 594 nm. ....	58
<b>Figura 35.</b> Espectros de emissão do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU com diferentes comprimentos de onda de excitação @ 298,15 K. ....	59
<b>Figura 36.</b> Espectros de emissão do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU na presença de surfactante com diferentes comprimentos de onda de excitação @ 298,15 K. ....	60
<b>Figura 37.</b> Espectros de emissão do $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU a partir do precursor hidroxicarbonato com diferentes comprimentos de onda de excitação @ 298,15 K. ....	61
<b>Figura 38.</b> Espectro de excitação do $[\text{Tb}(\text{dpp})_3]_n$ fixando o comprimento de onda em 547 nm. ....	63
<b>Figura 39.</b> Espectro de emissão do $[\text{Tb}(\text{dpp})_3]_n$ com excitação em 269 nm @ 298,15 K. ....	63
<b>Figura 40.</b> Espectro de emissão do $[\text{Tb}(\text{dpp})_3]_n$ com excitação em 377 nm @ 298,15 K. ....	64
<b>Figura 41.</b> Representação esquemática do sistema de medidas de extinção térmica da luminescência. ....	67
<b>Figura 42.</b> Espectro de emissão do difenilfosfinato de európio(III) na região de 575 a 645 nm com excitação fixada em 270 nm. As linhas verde e vermelha representam as desconvoluções realizadas nas bandas de emissão observadas. ....	68
<b>Figura 43.</b> Linearizações do parâmetro termométrico (razão de intensidades luminescentes entre duas transições termicamente acopladas) em função da temperatura utilizando o modelo de Mott-Seitz. (a) Uma das transições apresenta uma dependência com a temperatura muito menor que a outra. (b) O termo exponencial domina a intensidade das transições. ....	71
<b>Figura 44.</b> Intensidades integradas das transições (0-2) e (0-1) em função da temperatura do difenilfosfinato de európio(III). ....	72
<b>Figura 45.</b> (a) Razão de intensidade luminescentes LIR (0-2)/(0-1) em função da temperatura para o difenilfosfinato de európio(III). (b) Linearização do parâmetro termométrico. ....	73
<b>Figura 46.</b> (a) Razão de intensidade luminescentes LIR (0-2)/(0-1) em função da temperatura para o difenilfosfinato de európio(III). (b) Linearização do parâmetro termométrico. Segundo experimento. ....	75
<b>Figura 47.</b> Níveis de energia do $\text{Tb}^{3+}$ e possíveis emissões a partir do $^5\text{D}_3$ e $^5\text{D}_4$ . ....	76

<b>Figura 48.</b> Espectros de emissão do difenilfosfinato de térbio(III) com excitação em 270 nm em temperaturas selecionadas .....	77
<b>Figura 49.</b> (a) Razão de intensidade luminescentes para o difenilfosfinato de térbio(III). (b) Linearização do parâmetro termométrico. ....	78
<b>Figura 50.</b> Sensibilidade relativa nos experimentos de termometria do difenilfosfinato de európio(III).....	80

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do íon $\text{Eu}^{3+}$ .	24
<b>Tabela 2.</b> Transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ do íon $\text{Tb}^{3+}$ .	25
<b>Tabela 3.</b> Quantidades de $\text{TRCl}_3$ , $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$ , $\text{TR}(\text{SO}_4)_2$ e <i>Hdpp</i> empregadas nas sínteses via PVU.	34
<b>Tabela 4.</b> Quantidades de $\text{Eu}^{3+}$ , Triton X-100 e <i>Hdpp</i> utilizados na síntese via PVU na presença de surfactante.	35
<b>Tabela 5.</b> Quantidades das soluções empregadas na síntese e e suas respectivas concentrações.	36
<b>Tabela 6.</b> Resultado das titulações complexométricas das soluções de terras raras.	39
<b>Tabela 7.</b> Dimensões (comprimento e diâmetro) das partículas obtidas via PVU.	46
<b>Tabela 8.</b> Principais absorções observadas por FT-IR e suas respectivas atribuições para os compostos $[\text{TR}(\text{dpp})_m]_n$ e para o ligante <i>Hdpp</i> .	53
<b>Tabela 9.</b> Perdas de massa observadas nas curvas termogravimétricas dos difenilfosfinatos de terras raras sintetizados.	56
<b>Tabela 10.</b> Absorções encontradas no espectro de excitação e suas respectivas transições.	58
<b>Tabela 11.</b> Razão (R) das intensidades integradas $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU.	59
<b>Tabela 12.</b> Razão (R) das intensidades integradas $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU na presença de surfactante.	60
<b>Tabela 13.</b> Razão (R) das intensidades integradas $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ do composto $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ obtido via PVU a partir do precursor hidroxicarbonato.	61
<b>Tabela 14.</b> Parâmetros obtidos da linearização dos experimentos do comportamento térmico da luminescência do difenilfosfinato de európio(III).	74
<b>Tabela 15.</b> Parâmetros obtidos da linearização dos experimentos do comportamento térmico da luminescência do difenilfosfinato de térbio(III).	79
<b>Tabela 16.</b> Sensibilidade relativa máxima e temperatura do máximo para os compostos de difenilfosfinato de európio(III) e difenilfosfinato de térbio(III).	80

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(0-1)	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
(0-2)	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
(R)	razão das intensidades integradas $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ .
$[TR(dpp)_3]_n$	difenilfosfinato de terra rara
ass.	assimétrico
ATR	refletância total atenuada ( <i>attenuated total reflectance</i> )
dpp <sup>-</sup>	difenilfosfinato
EM	espectro de emissão
EX	espectro de excitação
FEG	canhão de emissão de campo ( <i>field emission gun</i> )
Hdpp	ácido difenilfosfínico
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada ( <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
LIR	Razão de intensidades luminescente
M:L	metal-ligante
MEV-FEG	microscopia eletrônica de varredura de alta resolução
MOF	estrutura metalorgânica ( <i>metal-organic framework</i> )
NR	nanobastão ( <i>nanorod</i> )
NW	nanofio ( <i>nanowire</i> )
Ph	fenil
PLS	espectroscopia de fotoluminescência com excitação por radiação ultravioleta ( <i>photoluminescence spectroscopy</i> )
PVU	síntese de precipitação por via úmida
RC/D	razão comprimento/diâmetro
Rpm	rotações por minuto
s.	simétrico
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	óxido de terra rara
TR <sup>3+</sup>	terra rara trivalente
TRCl <sub>3</sub>	cloreto de terra rara
unid. arb.	unidades arbitrárias

v/v

volume/volume

## LISTA DE SÍMBOLOS

n	número de mol(s)
(g)	gasoso (estado físico)
(s)	sólido (estado físico)
[ ]	concentração molar
$\mu\text{m}$	micrômetro(s)
g	grama(s)
h	hora(s)
K	kelvin (unidade básica de temperatura no Sistema Internacional de Unidades)
min.	minuto(s)
mL	mililitro(s)
nm	nanômetro(s)
$^{\circ}\text{C}$	grau(s) Celsius
$\nu$	estiramento
$\delta$	deformação angular
$\lambda$	comprimento de onda
$\lambda_{\text{em}}$	comprimento de onda de emissão
$\lambda_{\text{exc}}$	comprimento de onda de excitação

## SUMÁRIO

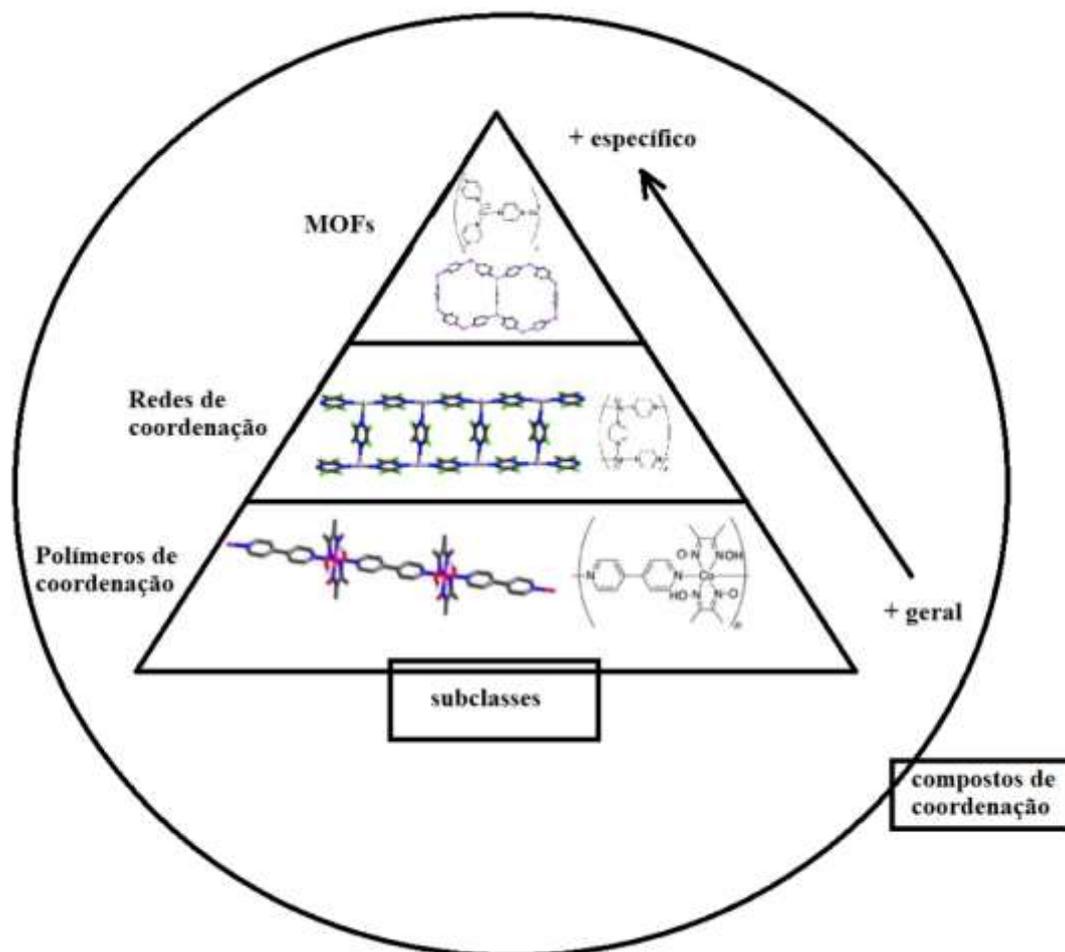
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
1.1 Polímeros de coordenação, Redes de coordenação e MOF's.....	18
1.2 Terras raras .....	20
1.3 Difenilfosfinatos de terras raras .....	26
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>31</b>
2.1 Objetivo geral.....	31
2.2 Objetivos específicos.....	31
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>32</b>
3.1 Principais reagentes, graus de pureza e marca .....	32
3.2 Síntese por via úmida (PVU).....	32
3.3 Síntese por PVU na presença de surfactante .....	34
3.4 Síntese dos difenilfosfinatos de Európio a partir do precursor hidroxicarbonato Eu(OH)CO <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O. ....	35
3.5 Caracterizações.....	37
3.5.1 Titrimetria de complexação.....	37
3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG).....	38
3.5.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) .....	38
3.5.4 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FT-IR) .....	38
3.5.5 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG e DTA) .....	38
3.5.6 Espectroscopia de fotoluminescência (PLS).....	39
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>39</b>
4.1 Titrimetria de complexação.....	39
4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	39
4.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) .....	47
4.4 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR).....	50
4.5 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG e DTA) .....	53
4.6 Espectroscopia de fotoluminescência (PLS) .....	57
4.7 Medidas do comportamento térmico da luminescência .....	64
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>82</b>
<b>6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>83</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>84</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Polímeros de coordenação, Redes de coordenação e MOF's

Polímeros de coordenação é o termo utilizado para se referir a compostos de coordenação com entidades de coordenação que se repetem, podendo essa repetição ser estendida em 1, 2 ou 3 dimensões segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC). Dentre as definições para compostos desta natureza (**figura 1**), os polímeros de coordenação ocupam um local hierárquico de menor especificidade, ou seja, uma definição mais abrangente, enquanto o termo “redes de coordenação” de maior especificidade diz respeito a entidades de coordenação que se estendem em 1 dimensão, apresentando ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias ou ainda um composto de coordenação que se estende através da repetição de entidades de coordenação em 2 ou 3 dimensões. Já o termo mais específico “*metal-organic frameworks* (MOF's)” se refere a uma rede de coordenação com centro metálico e ligantes orgânicos contendo vazios potenciais, também chamados de poros<sup>1</sup>.

**Figura 1.** Arranjo hierárquico definido pela IUPAC para a definição de composto, polímeros de coordenação, redes de coordenação e MOFs.



Fonte: adaptado de Batten *et al.*<sup>1</sup>

Neste arranjo hierárquico a IUPAC define cada subclasse da seguinte maneira:

Compostos de coordenação abrangem compostos que possuem uma entidade de coordenação. Uma entidade de coordenação é um íon ou uma molécula neutra composta por um átomo central, usualmente um metal, ao qual está ligado um arranjo circundante de átomos ou grupos de átomos, que são denominados por ligantes<sup>1</sup>.

Polímeros de coordenação nada mais são que compostos de coordenação com entidades de repetição que se repetem em 1, 2 ou 3 dimensões<sup>1</sup>.

Redes de coordenação se tratam de compostos de coordenação com extensão em 1 dimensão (1D) por meio de entidades de coordenação que se repetem, porém com ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias individuais, loops ou *spiro-links* ou um composto de coordenação que se estende através dessas entidades de coordenação em 2 ou 3 dimensões (2D ou 3D)<sup>1</sup>.

MOFs são compreendidas como redes de coordenação com ligantes orgânicos contendo poros (vazios potenciais (*potential voids*))<sup>1</sup>.

O interesse sobre esse tipo de composto vem crescendo consideravelmente, principalmente nas últimas três décadas devido ao amplo campo de aplicação. Tanto no ramo tecnológico, como na área acadêmica a busca por novas redes metal-orgânicas (MOF's) vem se difundindo por todo o mundo, uma vez que tais compostos podem ser aplicados em luminescência<sup>2</sup>, sensores químicos<sup>2</sup> armazenamento de gases<sup>3</sup>, entre outros. Uma das propriedades que vem fomentando a busca por novos compostos desta natureza é a porosidade, que confere a estes a capacidade de adsorver íons ou pequenas moléculas devido a uma grande área superficial, além de muitas vezes apresentarem uniformidade nos poros, que podem ter tamanho controlado a partir do ligante utilizado<sup>2</sup>.

Além do extenso campo de aplicação outra característica que vem fomentando a busca por compostos desta natureza é a possibilidade que sua manipulação trás de originar estruturas moduláveis de acordo com a topologia desejada<sup>4,5,6</sup>. Ligantes orgânicos ligados a unidades inorgânicas permitem uma alteração quase livre entre suas unidades de construção (*Building units*)<sup>7</sup>. Tendo em vista o controle das propriedades dos materiais, a flexibilidade apresentada pelas MOFs é de grande interesse para a construção de entidades (espécies químicas) funcionais dentro da área dos sólidos nanocristalinos<sup>7</sup>.

Aliar ligantes orgânicos fosforilados e carboxilados ao elevado número de coordenação apresentado pelos cátions terras raras ( $TR^{3+}$ ,  $TR^{4+}$ ) é uma alternativa promissora na busca de materiais com propriedades magnéticas e luminescentes ímpares. Os diferentes ambientes químicos  $TR^{n+}$ - $TR^{n+}$  e  $TR^{n+}$ -ligante gerados pela rede de coordenação muitas vezes permitem que processos de relaxação como transferência de energia não radiativa e transições intraconfiguracionais 4f-4f dos íons terras raras ocorram<sup>8</sup>.

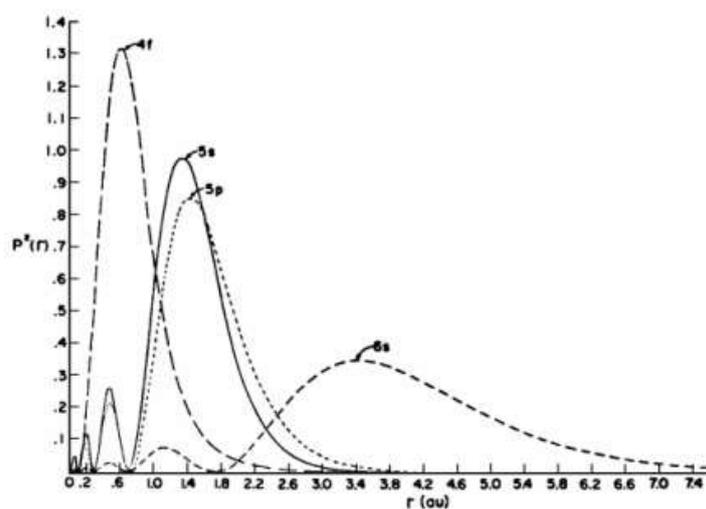
## 1.2 Terras raras

A série de elementos dos lantanídeos constituem uma parte da tabela periódica como ilustra a **figura 2**, e é representada por 15 elementos que possuem como principal característica o preenchimento progressivo da subcamada 4f. Quando envolvem a



elétrons da subcamada 4f sofrem pouca influência da rede cristalina quando comparados aos metais de transição, ou seja, o espectro de energia dos íons terras raras é pouco influenciado pelo do hospedeiro<sup>10</sup>.

**Figura 3.** Distribuição da função radial em função do raio para o íon  $Gd^{3+}$ .



Fonte: HUFNER, S. Optical spectra of transparent rare earth compounds. London: Academic Press, 1978.

O desdobramento do orbital 4f como mostra a **figura 4** permite então que os íons lantanídeos absorvam radiação eletromagnética na região espectral que se estende do ultravioleta próximo até o infravermelho próximo. As transições eletrônicas nestas regiões espectrais são resultado da absorção ou emissão da radiação com energias semelhantes àquelas das diferenças entre dois estados eletrônicos e a intensidade destas transições depende diretamente do mecanismo envolvido nas transições<sup>11</sup>.



para estes íons transições  $4f \rightarrow 5d$ , estas originam bandas de emissão largas, uma vez que o subnível  $5d$  é desdobrado pelo campo ligante ao redor do íon. Estas transições são comumente encontradas nos compostos de cério, praseodímio e térbio.

Como mostram as **tabelas 1 e 2**, as transições f-f se destacam nos compostos de európio e térbio, apresentando luminescência mais intensa na região do visível. O não desdobramento do principal nível emissor do  $\text{Eu}^{3+}$  (nível  $^5\text{D}_0$ ), faz com que as informações sobre a relação entre suas bandas de emissão em função do ambiente químico sejam mais difundidas.

**Tabela 1.** Transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

<b>J</b>	<b>Região (nm)</b>	<b>Tipo de mecanismo</b>	<b>intensidade</b>	<b>observações</b>
<b>0</b>	577-581	DEF – AD	Fraca	Ausente em compostos de alta simetria
<b>1</b>	585-600	DM	Forte	Grande intensidade que depende do ambiente químico.
<b>2</b>	610-625	DEF – AD	Fraca e forte	Ausente se íon estiver no complexo em que haja centro de inversão; Hipersensível.
<b>3</b>	640-655	DEF – AD	Fraca	Proibida.
<b>4</b>	680-710	DEF - AD	Média a forte	Sensível ao ambiente.

DEF = Dipolo elétrico forçado; AD = Acoplamento Dinâmico; DM = dipolo magnético.

Fonte: Francisco *et al* <sup>14</sup>.

O mecanismo de dipolo magnético é o que torna permitida a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  responsável pela cor vermelha no íon  $\text{Eu}^{3+}$ , e como esta é pouco influenciada pelo ambiente químico ao redor do íon torna-se muito utilizada como referência na análise de dados espectrais em complexos contendo este íon. Já a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  é hipersensível ao ambiente ao redor do íon, além de ser proibida pela regra de Laporte em sistemas que possuem centro de inversão. Assim a razão entre as transições 0-1 e 0-2 no íon  $\text{Eu}^{3+}$  é um bom parâmetro para determinar a simetria ao redor do íon. As transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$  quando observadas apresentam baixa intensidade por serem proibidas e a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  quando observada apresenta certa sensibilidade ao ambiente químico, porém menor que a apresentada pela transição 0-2<sup>15</sup>.

**Tabela 2.** Transições  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  do íon  $Tb^{3+}$ .

<b>J</b>	<b>Região (nm)</b>	<b>Tipo de mecanismo</b>	<b>Intensidade</b>	<b>observações</b>
<b>6</b>	480-505	DEF – AD	Média a forte	Sensível ao ambiente.
<b>5</b>	535-555	DM – AD	Forte	Boa sonda.
<b>4</b>	580-600	DEF – AD	Média a forte	Sensível ao ambiente.
<b>3</b>	615-625	DEF – AD	Média	-----
<b>2</b>	640-655	DEF – AD	Fraca	Sensível ao ambiente.

DEF = Dipolo elétrico forçado; AD = Acoplamento dinâmico; DM = dipolo magnético

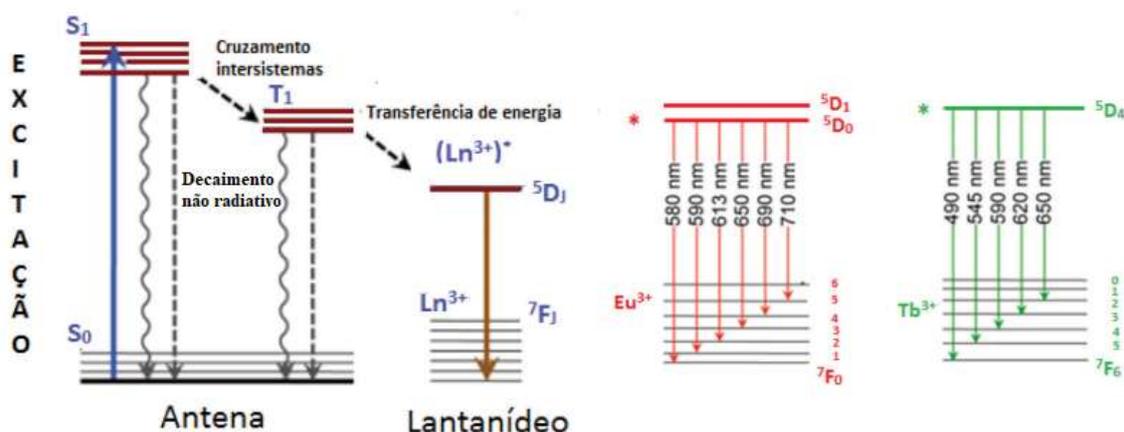
Fonte: Francisco *et al*<sup>14</sup>.

O íon  $Tb^{3+}$  por sua vez apresenta um número maior de picos no seu espectro de emissão quando comparado ao  $Eu^{3+}$ , isso se dá devido a degenerescência apresentada pelo nível emissor  $^5D_4$  que se desdobra em até nove subníveis. A diferença de energia entre seu nível emissor de mais baixa energia  $^5D_4$  e os níveis fundamentais  $^7F_{0-6}$  diminui a probabilidade de transições não radiativas por acoplamento com modos vibracionais intermediários. O elevado número de picos de emissão gerados pelas transições  $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0$  a  $6$ ) dificulta a interpretação da estrutura de seus níveis de energia a partir dos desdobramentos das suas bandas de emissão, sendo a transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  a mais frequentemente intensa e responsável pela cor verde característica deste íon<sup>15</sup>.

Íons trivalentes de lantanídeos tendem a apresentar baixos coeficiente de absorção de radiação, principalmente devido a natureza das suas transições  $4f \rightarrow 4f$  que são proibidas. Como alternativa, aliar as boas absorções de ligantes orgânicos aos íons trivalentes de lantanídeos torna-se uma solução apreciável na obtenção de compostos que apresentam luminescência<sup>2</sup>.

Processos de transferência de energia são de fundamental importância na área da luminescência, principalmente quando estão envolvidos os íons terras raras. Como ilustra a **figura 5**, um dos processos de transferência de energia ocorre quando um íon, grupo de íons ou molécula são excitados após absorverem determinada quantidade de energia e em seguida transferem esta energia para o centro emissor<sup>2</sup>.

**Figura 5.** Transferência de energia via “efeito antena” de uma molécula orgânica para íons  $\text{Ln}^{3+}$  e as emissões características dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ .



Fonte: Ayla R, B, S. *et al.*<sup>2</sup>.

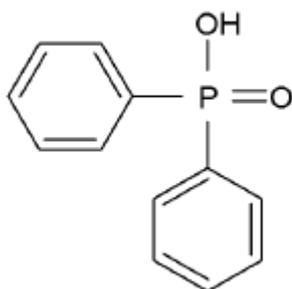
Esta transferência de energia ocorre quando um ligante apresenta boa absorção de radiação, saindo do seu estado fundamental  $S_0$  e alcançando seu estado excitado  $S_1$ , em seguida o estado excitado  $S_1$  decai de forma não radiativa e passa por um cruzamento intersistemas, transferindo energia para um estado excitado de menor energia  $T_1$ , que pode então transferir energia via efeito antena para os estados excitados  $^5D_j$  dos íons lantanídeos quando próximos o suficiente em termos de energia, e estes por conseguintes podem retornar ao seu estado fundamental de forma radiativa (apresentando emissão de luz) ou não radiativa (sem emissão de luz)<sup>16</sup>.

Selecionar ligantes que apresentam boa absorção na região do UV e transfiram esta energia via efeito antena para os íons lantanídeos torna-se uma boa opção na formulação de materiais emissores de luz com alto valor agregado<sup>17</sup>. Um dos exemplos desse tipo de material são os difenilfosfinatos de terras raras.

### 1.3 Difenilfosfinatos de terras raras

Visando a separação e purificação dos íons terras raras, Dustan e Vicentini reagiram pela primeira vez o ácido difenilfosfínico ( $Hdpp$ ) ilustrado na **figura 6** com toda a série dos íons Lantanídeos no ano de 1975. A partir das análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR) e da difração de raios X (DRX) realizadas para caracterizar o composto obtido, eles propuseram que o composto se tratava de uma série isomórfica de fórmula geral  $\text{Ln}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>18</sup>.

**Figura 6.** Representação da estrutura química do ácido difenilfosfínico (*Hdpp*).



Nota: ângulos e distância de ligações não estão considerados nesta representação.

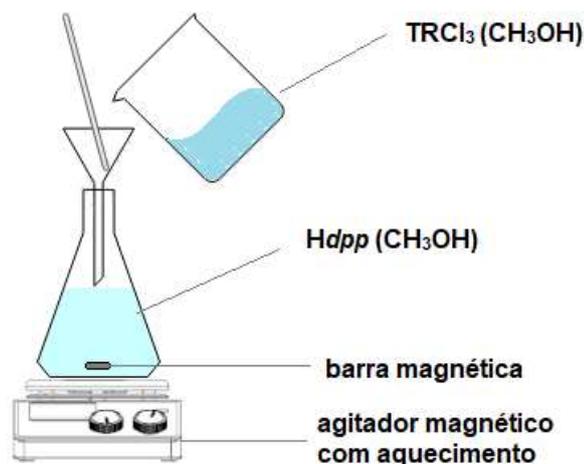
Fonte: Obra do autor 2021.

No ano de 1989 Bel'tyokova relata o primeiro estudo espectroscópico do difenilfosfinato de Európio. Neste estudo puderam verificar a partir das análises dos espectros de emissão do composto, que, o poliedro de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$  teria a forma de um octaedro<sup>19</sup>. Em 1996 ao estudar os difenilfosfinatos de alguns íons lantanídeos, Innocentini e colaboradores obtiveram os compostos na forma de pó e sem a presença de água, além de verificarem uma alta estabilidade térmica quando comparados a outros compostos de coordenação e também uma razoável transferência de energia via efeito antena<sup>20</sup>.

De acordo com o método de síntese proposto por Innocentini e colaboradores, Stucchi, Scarpari e seus colaboradores sintetizaram uma série de difenilfosfinatos de terras raras e compostos binários onde analisaram o comportamento óptico apresentado pelos compostos e alguns aspectos estruturais obtidos via XRD e EXAFS (espectroscopia de estrutura fina pela absorção de raios X estendidos, *extended X-ray absorption fine structure*)<sup>21,22,23</sup>.

No ano de 2006, Francisco e colaboradores sintetizaram difenilfosfinatos de Ítrio dopados com Európio, e analisando as propriedades luminescentes dos compostos propuseram pela primeira vez a hipótese de o composto apresentar mais de um centro de simetria para o íon terra rara com um deles possuindo centro de inversão<sup>24</sup>. Até 2009 os difenilfosfinatos eram obtidos de acordo com a **figura 7**, obtendo-se sempre compostos como aglomerados sem forma definida. Em 2009 Francisco *et al.*<sup>14</sup>, aplicaram uma síntese que chamaram de hidrotérmica e obtiveram os compostos  $[\text{Y}(\text{dpp})_3]:\text{Eu}^{3+}$  e  $[\text{Y}(\text{dpp})_3]:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$  com estruturas unidimensionais na forma de bastão.

**Figura 7.** Esquema da preparação dos difenilfosfinatos de terras raras via PVU convencional proposta por Stucchi *et al.*<sup>21</sup>.



Fonte: Obra do autor (2022).

Posteriormente Abreu e colaboradores propuseram a seguinte representação para os difenilfosfinatos de terras raras  $[\text{TR}(\text{dpp})_3]_n$ . E a partir dos dados obtidos por espectroscopia de fotoluminescência (*Photoluminescence Spectroscopy – PLS*) propuseram que os materiais sejam policristalinos em um arranjo polimérico que resultam em sítios de coordenação de diferente simetria<sup>25,26</sup>.

Visando a aplicação dos difenilfosfinatos na composição de protetores solares, nos anos de 2008 e 2010, Souza e Munhoz respectivamente, averiguaram a capacidade dos difenilfosfinatos de Lantânio e Cério (e suas dopagens) como absorvedores de radiação ultravioleta<sup>27,28</sup>.

Rosa e seus colaboradores por sua vez, no ano de 2011 sintetizaram difenilfosfinatos de Lantânio com diferentes dopagens de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$ , e analisaram a potencialidade do Cério nestes compostos como sensibilizador dos íons Európio e Térbio trivalentes. Verificaram também a potencialidade dos difenilfosfinatos sintetizados como materiais luminescentes emissores de luz branca<sup>29</sup>.

Em 2014 Rosa e colaboradores propuseram os difenilfosfinatos compondo um sistema bi nuclear de fórmula  $[\text{TR}(\text{dpp})_6]_n$ , a partir de análises espectroscópicas e estruturais realizadas nos compostos de sistemas ternários  $\text{La}^{3+}\text{-Ce}^{3+}\text{-Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}\text{-Ce}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ . Além disso apontaram a classificação dos compostos como polímeros de coordenação com ligações cruzadas, apresentando ligações na forma de ponte e

coordenação na forma de quelato. Comprovaram também neste trabalho a potencial aplicação dos compostos como detectores de radiação ionizante, uma vez que os compostos não se deterioraram após longo tempo de exposição à radiação de alta energia<sup>31</sup>.

Nos trabalhos mais recentes acerca dos difenilfosfinatos de terras raras, no ano de 2015 Bim e colaboradores averiguaram a potencial classificação dos compostos como MOFs. A partir do estudo de difenilfosfinatos de  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$  foi analisada a estrutura e simetria do sítio cristalográfico dos compostos além do modo de coordenação dos ligantes  $dpp^-$  aos cátions trivalentes<sup>31</sup>. Já no ano de 2018 Bim e colaboradores sintetizaram os difenilfosfinatos de terras raras através de 4 novas rotas sintéticas, sendo elas PVU (precipitação por via úmida), U-PVU (precipitação por via úmida assistida por ultrassom), M-PVU (precipitação por via úmida assistida por modulador) e S-PVU (precipitação por via úmida com tratamento solvotérmico). Com isso Bim *et al.*<sup>32</sup> pode classificar os compostos como polímeros de coordenação 1D1 com partículas em formato de Nanofios e/ou nanobastões além de verificar que a coordenação do composto se dá tanto na forma de ponte como em quelato e que a metodologia S-PVU reduziu significativamente a contribuição dos sítios de baixa simetria para a emissão.

Modificar a rota sintética já foi visto como um bom parâmetro na obtenção do composto com propriedades um pouco distintas da maioria dos relatos que abrangem os difenilfosfinatos de terras raras, e o uso de um cátion terra rara tetravalente na obtenção do composto ainda não foi observado. Sendo assim, investigar algumas características ainda não averiguadas a respeito da morfologia, emissão, supressão da luminescência entre outros aspectos, abrem caminho para possível aplicação deste polímero de coordenação em diversas áreas tecnológicas de alto valor agregado, como por exemplo a área de nanotermometria.

Em nanotermometria, é avaliado o comportamento do parâmetro termométrico  $\Delta(T)$  em função da temperatura. Este parâmetro é a razão entre as intensidades espectrais integradas de duas transições ( $\Delta = I_1/I_2$ ) que estão termicamente acopladas, isto é, apresentam uma diferença de energia na faixa de  $200\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ <sup>33</sup>. Assim, o parâmetro termométrico segue o modelo de Mott-Seitz, em que há a competição entre transições radiativas e não radiativas num centro luminescente. Assim, por este modelo,

$$I = \frac{I_0}{1 + \sum_i \alpha_{1i} \exp\left(-\frac{\Delta E_{1i}}{k_B T}\right)}, \quad (1)$$

na qual  $I_0$  é a intensidade de emissão no zero absoluto,  $\alpha_{1i}$  a razão entre as probabilidades de transição radiativas e não radiativas do  $i$ -ésimo canal de desativação e  $\Delta E_{1i}$  a energia de ativação deste mesmo canal de desativação.  $T$  é a temperatura e  $k_B$  a constante de Boltzman<sup>33</sup>.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Estudar o comportamento térmico e as propriedades luminescentes em função da temperatura de difenilfosfinatos de terras raras trivalentes ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ ) e tetravalentes ( $\text{Ce}^{4+}$ ).

### 2.2 Objetivos específicos

(i) Compreender a diferença das propriedades morfológicas, estruturais e espectroscópicas dos difenilfosfinatos de terras raras,  $[\text{TR}(\text{ddp})_m]_n$ , a partir da síntese realizada com diferentes precursores (cloretos/nitratos e hidroxicarbonato de terras raras), modificada ou não pela presença de surfactante;

(ii) Analisar o comportamento térmico dos difenilfosfinatos de terras raras trivalentes e do difenilfosfinato de cério(IV), bem como a termo-oxidação  $\text{Ce(III)} \rightarrow \text{Ce(IV)}$  no composto  $[\text{Ce}(\text{dpp})_3]_n$ ;

(iii) Analisar a extinção térmica da luminescência nos difenilfosfinatos de terras raras trivalentes;

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

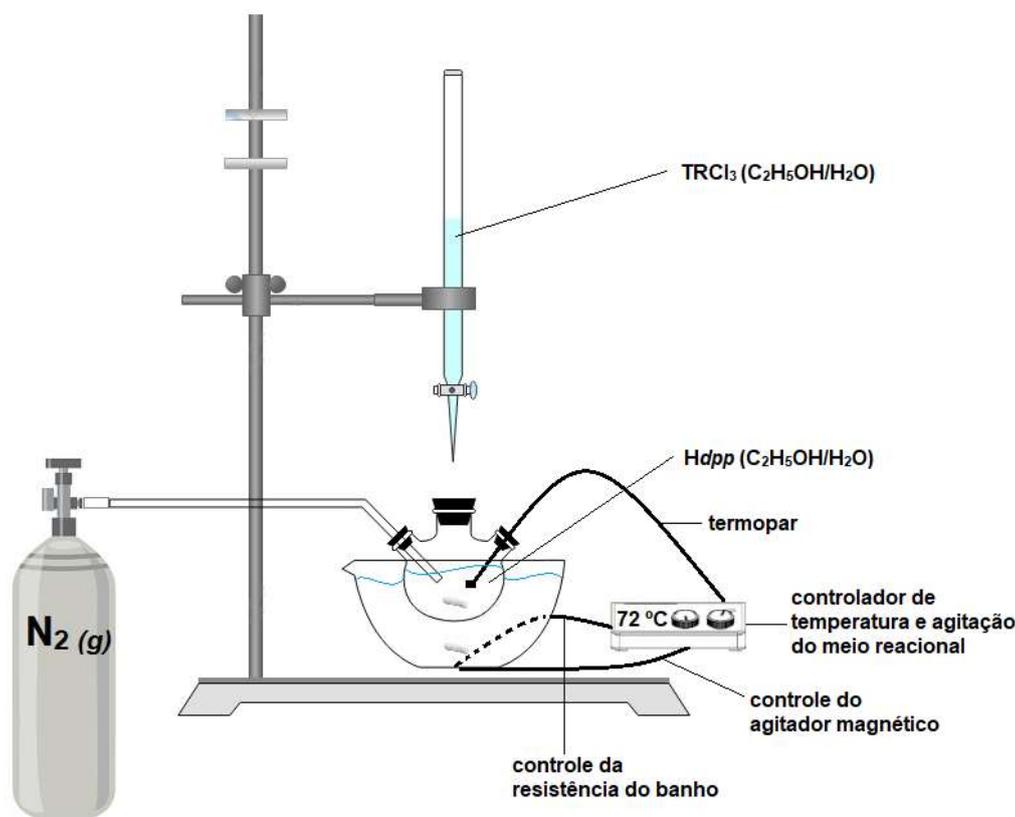
#### 3.1 Principais reagentes, graus de pureza e marca

A solução do  $\text{EuCl}_3$  foi obtida pelo ataque do ácido clorídrico (Sigma-Aldrich 37%) em quantidade estequiométrica ao  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99,99%). As soluções de  $\text{TR}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{TR}^{3+} = \text{Pr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ ) foram obtidas pela dissolução dos sais  $\text{TR}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich 99,9%) em uma mistura de água destilada e etanol (Aldrich, 99,5%) na concentração 1:1 (v/v). A solução de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  foi obtida pelo ataque de uma mistura de ácido sulfúrico (Aldrich, 97%) com peróxido de hidrogênio (Synth, 35%) na razão de 3:1 respectivamente. A solução de  $\text{TbCl}_3$  foi obtida pelo ataque do ácido clorídrico (Sigma-Aldrich, 37%) em quantidade estequiométrica ao  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (Aldrich, 99,9%) na presença de peróxido de hidrogênio (Synth, 35%). A concentração de todas as soluções foi determinada por titrimetria de complexação. Ácido difenilfosfínico (Aldrich,  $\geq 98\%$ ), Ureia (Neon,  $\geq 98\%$ ), Triton X-100 (Sigma Aldrich), gás nitrogênio comprimido (White Martins, 99,998%).

#### 3.2 Síntese por via úmida (PVU)

No trabalho mais recente sobre os difenilfosfinatos de terras raras Bim *et al.*<sup>32</sup> traz modificações para o método convencional de precipitação por via úmida (PVU) como ilustra a **figura 8**. Tendo em vista um controle mais preciso de alguns parâmetros como temperatura e atmosfera do meio reacional, agitação, tempo de reação e solvente utilizado ele sugere essa nova proposta.

**Figura 8.** Esquema de preparação dos difenilfosfinatos de terras raras via PVU proposto por Bim *et al.*<sup>32</sup>.



Fonte: Obra do autor (2021).

Nesta proposta o solvente utilizado passou a ser 40,00 mL de uma mistura de água destilada e etanol 1:1 (v/v). A solução do ligante é colocada em um balão de 3 bocas e mantido em banho de água com controle microprocessado de temperatura. Com auxílio do termopar (*sensor NTC – latão níquelado – Ø6,35 mm / L=22 mm*) acoplado a um controlador digital de temperatura (*Ageon G101 Color*), a temperatura do meio reacional é mantida em  $72 \pm 3$  °C. A solução do ligante é submetida a agitação constante e o balão de fundo redondo saturado com  $N_{2(g)}$ . Então, a solução de  $TRCl_3$  é gotejada lentamente sobre a solução do ligante por meio de uma bureta de 10 mL ou de 50 mL (dependendo do  $V_{aliquota}$  a ser gotejado), ocasionando a precipitação do  $[TR(dpp)_3]_n$ . Após a adição da solução de  $TRCl_3$ , a mistura (precipitado e sobrenadante) permanece no banho de água quente sob agitação durante 60 min. Em seguida, o balão é retirado do sistema e mantido apenas sob agitação por mais 30 min. Ao final deste processo, o conteúdo do balão (precipitado e sobrenadante) é transferido para um tubo de centrifuga de 50 mL, permanecendo em repouso por 24 h. Após este período, faz-se a centrifugação da mistura a 10.000 rpm por 10 min. (*Eppendorf Centrifuge 5804R*). O

precipitado é separado do sobrenadante (por centrifugação) e lavado com a mistura 1:1 (v/v) de etanol/água gelada, sendo em seguida, disposto em dessecador contendo sílica gel por 7 dias.

A partir dos novos resultados obtidos por Bim *et al.*<sup>32</sup> através da metodologia proposta, como por exemplo o formato das partículas em nanofios e/ou nanobastões, optou-se pela síntese dos difenilfosfinatos de terras raras neste trabalho através da mesma. A **tabela 3** apresenta as quantidades dos materiais empregados nas sínteses.

**Tabela 3.** Quantidades de TRCl<sub>3</sub>, TR(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, TR(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e Hdpp empregadas nas sínteses via PVU.

TR	Proporção M:L	TR			Hdpp	
		[ ] Mol.L <sup>-1</sup>	V <sub>alíquota</sub> mL	n mmol	m <sub>alíquota</sub> g	n mmol
<b>Eu<sup>3+</sup></b>	1:3	0,0052	88,46	0,00046	0,300	0,00138
<b>Tb<sup>3+</sup></b>	1:3	0,0098	46,93	0,00046	0,300	0,00138
<b>Pr<sup>3+</sup></b>	1:3	0,0104	44,23	0,00046	0,300	0,00138
<b>Ce<sup>3+</sup></b>	1:3	0,00883	52,09	0,00046	0,300	0,00138
<b>Ce<sup>4+</sup></b>	1:4	0,00506	68,18	0,00034	0,300	0,00138

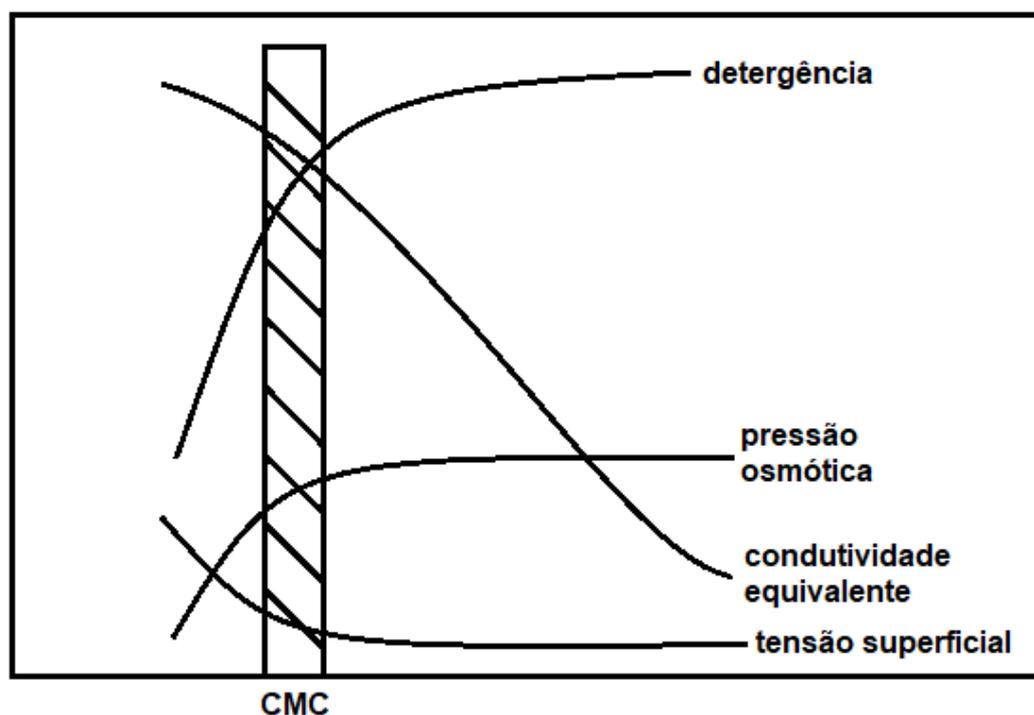
Fonte: Obra do autor (2022).

Além da precipitação por via úmida sugerida por Bim *et al.*<sup>32</sup> foram sugeridas para este trabalho duas modificações nos parâmetros reacionais da síntese por PVU. A adição de surfactante ao meio reacional foi uma delas, uma vez que este pode vir a alterar alguns parâmetros como detergência, pressão osmótica entre outros e também aumentar a solubilidade de alguns compostos e até modificar a velocidade reacional<sup>34</sup>. Outra sugestão foi a síntese a partir de uma dispersão, i.e., realizar a síntese partindo de um precursor sólido, visando uma síntese mais lenta o que poderia gerar um melhor controle na formação das partículas. Para isto foi utilizado como precursor o hidroxicarbonato de terra rara TR(OH)CO<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O. Em ambas as sínteses propostas o íon terra rara utilizado foi o Európio.

### 3.3 Síntese por PVU na presença de surfactante

Para a síntese na presença de surfactante, foi replicada a mesma metodologia já apresentada na seção 3.2.1 com adição do surfactante Triton X-100 até que se atingisse a concentração micelar crítica (CMC), que, como mostra a **figura 9**, é o ponto em que alguns parâmetros são modificados.

**Figura 9.** Alteração de algumas propriedades ao se atingir a CMC.



Fonte: Adaptado de Maniasso *et al.*<sup>34</sup>.

A **tabela 4** apresenta as quantidades dos compostos utilizados na síntese de PVU na presença do surfactante Triton X-100.

**Tabela 4.** Quantidades de  $\text{Eu}^{3+}$ , Triton X-100 e *Hdpp* utilizados na síntese via PVU na presença de surfactante.

	TR				Surfactante		<i>Hdpp</i>	
	Proporção	[ ]	$V_{\text{aliquota}}$	$n$	CMC	CMC	$M_{\text{aliquota}}$	$n$
$\text{TR}^{3+}$	M:L	$\text{Mol.L}^{-1}$	mL	mmol	$\text{Mol.L}^{-1}$	g	g	mmol
<b>Eu</b>	1:3	0,0193	23,83	0,00046	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,010	0,300	0,00138

Fonte: Obra do autor (2022).

### 3.4 Síntese dos difenilfosfinatos de Európio a partir do precursor hidroxicarbonato $\text{Eu}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Com a solução de  $\text{EuCl}_3$   $0,001 \text{ Mol.L}^{-1}$  já preparada, foi realizada a dissolução da ureia em quantidade estequiométrica para reação.  $0,09 \text{ Mol.L}^{-1}$  de ureia foi dissolvido em água destilada e vertido em um balão de fundo redondo com capacidade para 1L, a **tabela 5** apresenta o volume das soluções utilizadas na síntese. Ao balão foi adicionado a solução de  $\text{EuCl}_3$  e volume foi completado até 700 mL com água destilada. Fez-se o ajuste de pH da solução resultante para próximo de 5 com a utilização de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 10%. O balão de fundo redondo foi colocado em

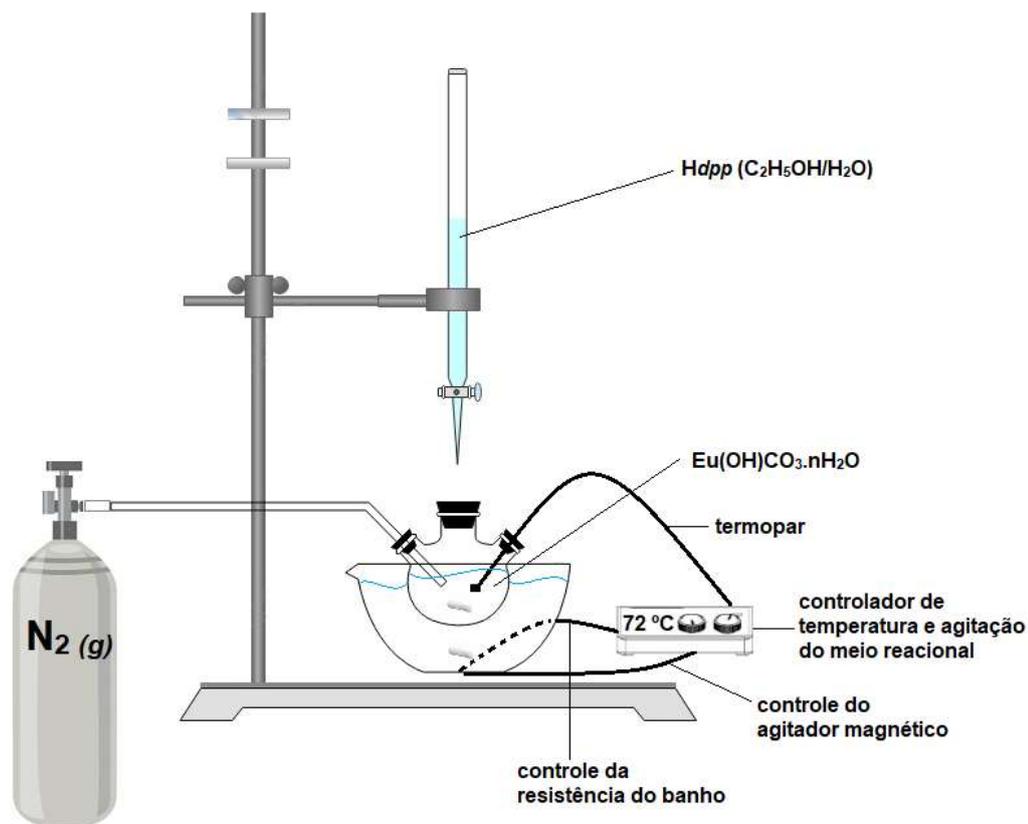
evaporador rotatório com banho termostatzado e mantido por 3 horas, com uma rotação de 6 rpm e a uma temperatura de 80°C. Ao término do tempo o balão foi retirado do banho e colocado em sala climatizada por 24 horas. Após este tempo foi verificado o pH do conteúdo do balão, testou se o sobrenadante com ácido oxálico para constatar ou não a presença de íons  $\text{Eu}^{3+}$  e então filtrou-se a mistura utilizando-se membrana de nitrato de celulose em funil de porcelana sob vácuo. Lavou-se a mistura com água deionizada até teste negativo de cloreto utilizando como indicador nitrato de prata. Em seguida o precipitado foi colocado em dessecador contendo sílica gel, sendo mantido lá até apresentar massa constante.

**Tabela 5.** Quantidades das soluções empregadas na síntese e suas respectivas concentrações.

Soluções	Volume em mL	Concentração em mol.L <sup>-1</sup>
$\text{EuCl}_3$	19,23	0,0052
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	54,545	1,650

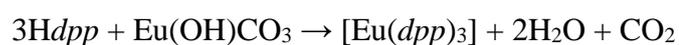
Como agora a síntese do difenilfosfinato de európio foi realizada a partir de um precursor sólido, foi necessário inverter o processo de síntese, sendo o hidroxicarbonato mantido no balão de três bocas e a solução do ácido difenilfosfínico gotejada sobre o conteúdo do balão, a **figuras 10** apresenta o esquema de síntese.

**Figura 10.** Esquema de síntese do difenilfosinato de Európio partindo do precursor hidroxicarbonato de Európio.



Fonte: Obra do autor (2022).

A reação envolvida no processo pode ser assim representada:



As etapas subsequentes da síntese foram iguais as descritas na seção 3.2.1.

### 3.5 Caracterizações

Os difenilfosinatos de terras raras obtidos através das vias PVU, PVU na presença de surfactante e PVU a partir do precursor hidroxicarbonato foram submetidos a diversas técnicas de caracterização estrutural e espectroscópica.

#### 3.5.1 Titrimetria de complexação

Todas as soluções obtidas foram tituladas em triplicata para se obter a concentração das mesmas. Para isso utilizou-se solução 0,0100 mol L<sup>-1</sup> do sal de EDTA

dissódico como agente quelante, alaranjado de xilenol (3% em  $\text{KNO}_3$ , m/m) como indicador e tampão acetato de sódio/ácido acético (pH = 5,20).

### 3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

A morfologia e o tamanho das partículas dos  $[\text{TR}(dpp)_m]_n$  foram analisados utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM7500F equipado com canhão de emissão de campo (*field emission gun*, FEG) operado a 2,00 kV. As amostras foram, previamente, recobertas com carbono pelo processo de evaporação.

A contagem de partículas e a determinação de suas dimensões foram realizadas por inspeção com o auxílio do software de processamento e análise de imagens em Java, ImageJ.

### 3.5.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

Análises químicas das amostras foram realizadas por espectroscopia de energia dispersiva, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM7500F equipado com detector EDS UltraDry da Thermo Fisher Scientific operado a 10,0 kV (tensão de aceleração).

### 3.5.4 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FT-IR)

Os espectros vibracionais foram registrados entre a região de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  e registrados com resolução de 1,0  $\text{cm}^{-1}$  pelo espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da BRUKER - VERTEX 70, equipado com detector DLaTGS, utilizando-se acessório de reflectância total atenuada (*attenuated total reflectance*, ATR).

### 3.5.5 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG e DTA)

Para a análise térmica das amostras, foi utilizado o equipamento SDT Q600 da TA instruments. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1100°C,

utilizando rampa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de ar (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>) com vazão de 10 mL/min. foi utilizado cadinho de alumina, e um cadinho semelhante vazio utilizado como referência.

### 3.5.6 Espectroscopia de fotoluminescência (PLS)

As propriedades de fotoluminescência em estado sólido dos [TR(*dpp*)<sub>m</sub>]<sub>n</sub> foram analisadas através de um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog – 3 FL3-122, em modo *front-face*. Os espectros registrados foram corrigidos quanto à intensidade relativa da lâmpada e ao sistema de detecção. \*As medidas também foram realizadas em diferentes temperaturas partindo-se de -190 até 150 °C\*.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Titrimetria de complexação

Tendo em vista que a proporção metal ligante para os difenilfosfinatos já havia sido prevista nos trabalhos de Abreu *et al.*<sup>26</sup> Rosa *et al.*<sup>29</sup> e Bim *et al.*<sup>31</sup> Como sendo 1:3, as sínteses realizadas obedeceram a esta proporção estequiométrica com exceção do difenilfosfinato de Cério(IV), que por se tratar de um cátion terra rara tetravalente a síntese foi realizada na proporção metal ligante 1:4. Como apresenta a **tabela 5**, todas as soluções foram submetidas a titulação complexométrica realizada em triplicata.

**Tabela 6.** Resultado das titulações complexométricas das soluções de terras raras.

TR	Média da [ ] em mol.L <sup>-1</sup>
Eu <sup>3+</sup>	0,01936
Tb <sup>3+</sup>	0,0098
Pr <sup>3+</sup>	0,0101
Ce <sup>3+</sup>	0,0113
Ce <sup>4+</sup>	0,00506

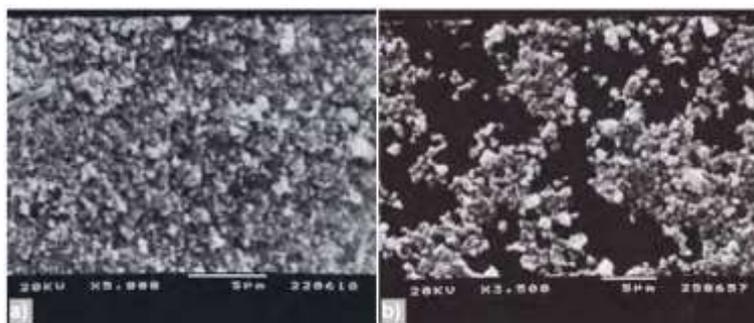
Fonte: Obra do autor (2021).

### 4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nota-se que até o ano de 2009, quando os difenilfosfinatos são relatados sendo sintetizados de maneira convencional, nos trabalhos de Francisco *et al.*<sup>14</sup> e Rosa *et al.*<sup>29</sup> a morfologia dos compostos se dá em partículas pequenas formando aglomerados sem forma definida, como podemos ver nas **figuras 11 e 12**. Porém quando Francisco *et al.*<sup>14</sup>

realizaram a síntese que denominaram “solvotérmica” utilizando ampolas simples e sob meio acético (180°C/24h), obtiveram aglomerados com partículas tendendo a formação de bastões como mostra a **figura 13**. Já no ano de 2018 com o trabalho de Bim *et al.*<sup>32</sup> sintetizando os difenilfosfinatos de terras raras sempre em uma precipitação por via úmida, os compostos obtidos tenderam a formação bastões, nos quais foi possível atribuir uma classificação em nanofios ou nanobastões de acordo com a relação entre comprimento e diâmetro das partículas obtidas como exemplifica a **figura 14**.

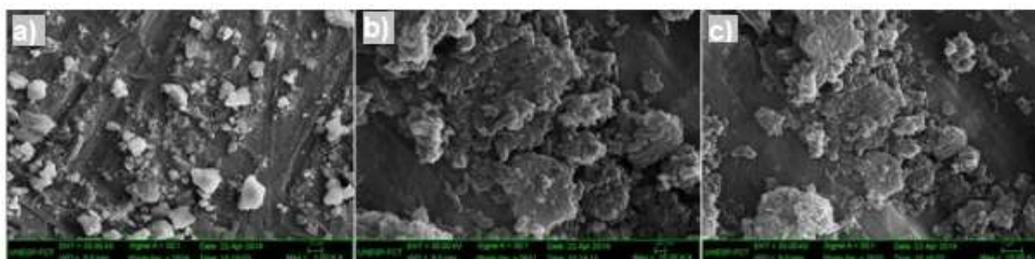
**Figura 11.** Fotomicrografia do  $[Y_{0,99}Eu_{0,01}(dpp)_3]_n$ .



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

Fonte: cedido por Francisco *et al.*<sup>14</sup>

**Figura 12.** Fotomicrografia do  $[La_{0,99}Eu_{0,01}(dpp)_3]_n$ .



Legenda: (a) obtido via metodologia convencional; @ 1.000x, escala de 10 µm, (b) obtido via metodologia convencional; @ 25.000x, escala de 1 µm, (c) obtido via metodologia convencional; @ 15.000x, escala 300 nm.

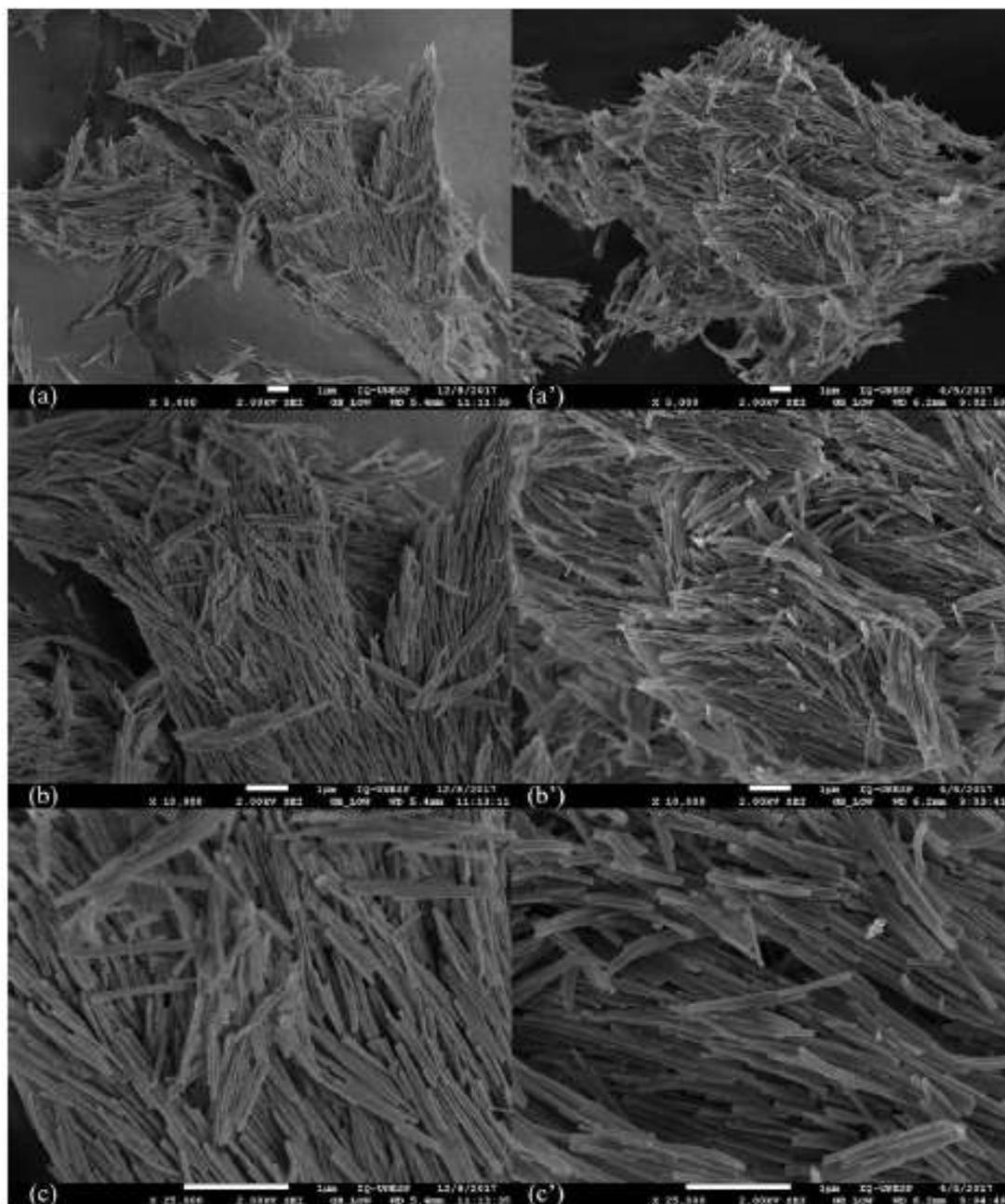
Fonte: Cedido por Rosa *et al.*<sup>29</sup>.

**Figura 13.** Fotomicrografia do  $[Y_{0,99}Eu_{0,01}(dpp)_3]_n$ .



Legenda: obtido via síntese solvotérmica em meio acético (180°C/24h); @ 5.000x, escala de 5  $\mu\text{m}$ .  
 Fonte: cedido por Francisco *et al.*<sup>14</sup>

**Figura 14.** Fotomicrografias dos compostos  $[\text{Gd}(\text{dpp})_3]_n$  e  $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$  obtidos via PVU.



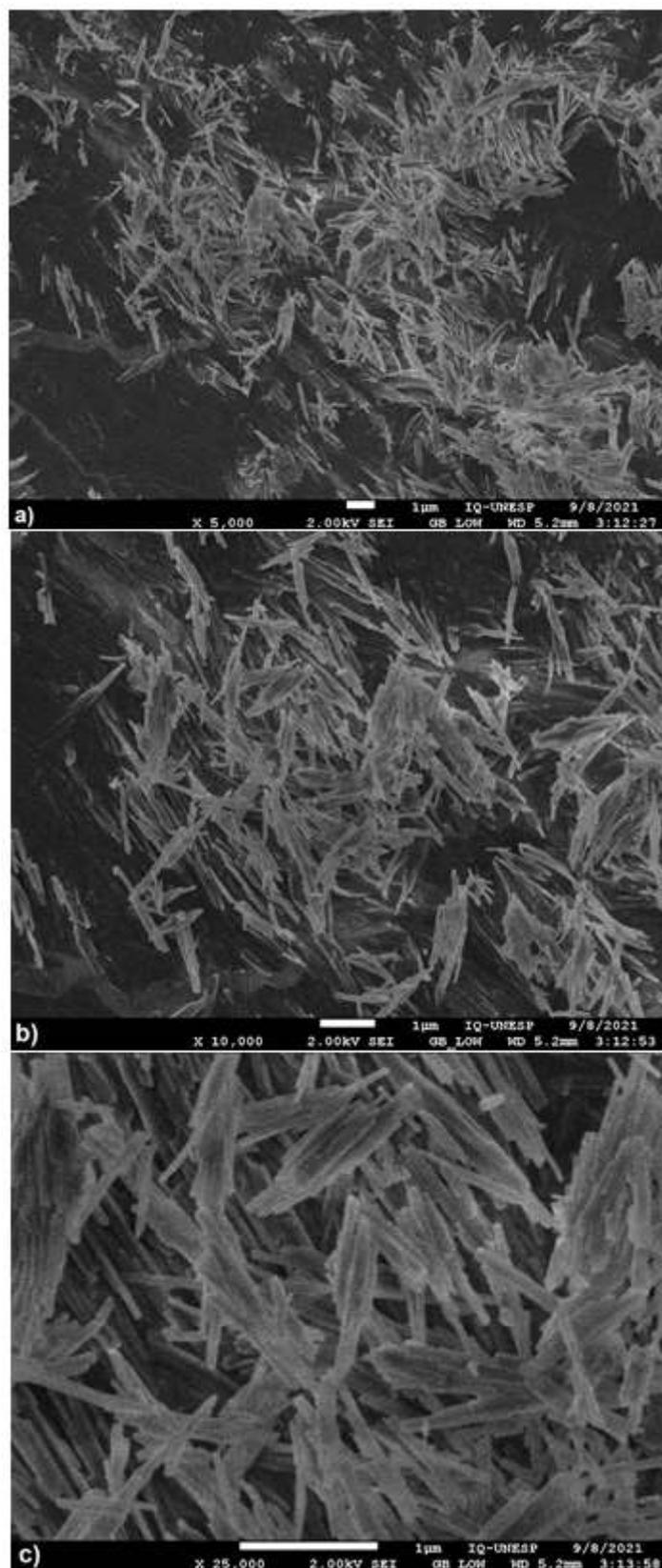
Legenda: PVU  $[\text{Gd}(\text{dpp})_3]_n$  @ (a) 5.000x, (b) 10.000x e (c) 25.000x – escala de 1  $\mu\text{m}$ .

Legenda: PVU  $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$  @ (a') 5.000x, (b') 10.000x e (c') 25.000x – escala de 1  $\mu\text{m}$ .

Fonte: Cedido por Bim *et al.*<sup>32</sup>

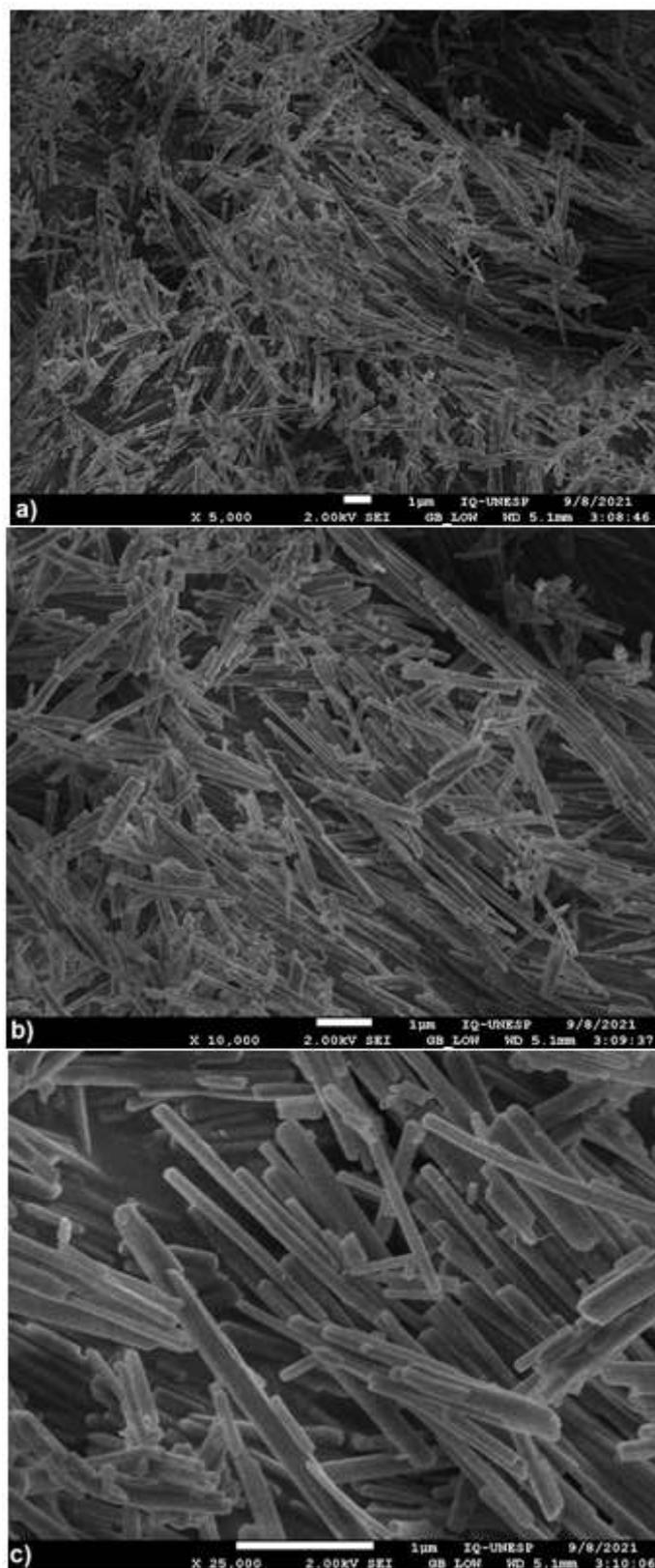
Analogamente ao trabalho de Bim *et al.*<sup>32</sup> as fotomicrografias (**figuras 15-18**) obtidas por MEV-FEG dos difenilfosfinatos de terras raras sintetizados corroboram com o trabalho dele, tendo em vista que as partículas obtidas também apresentaram o formato de bastões.

**Figura 15.** Fotomicrografias (MEV-FEG) do composto  $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$  obtido via PVU.



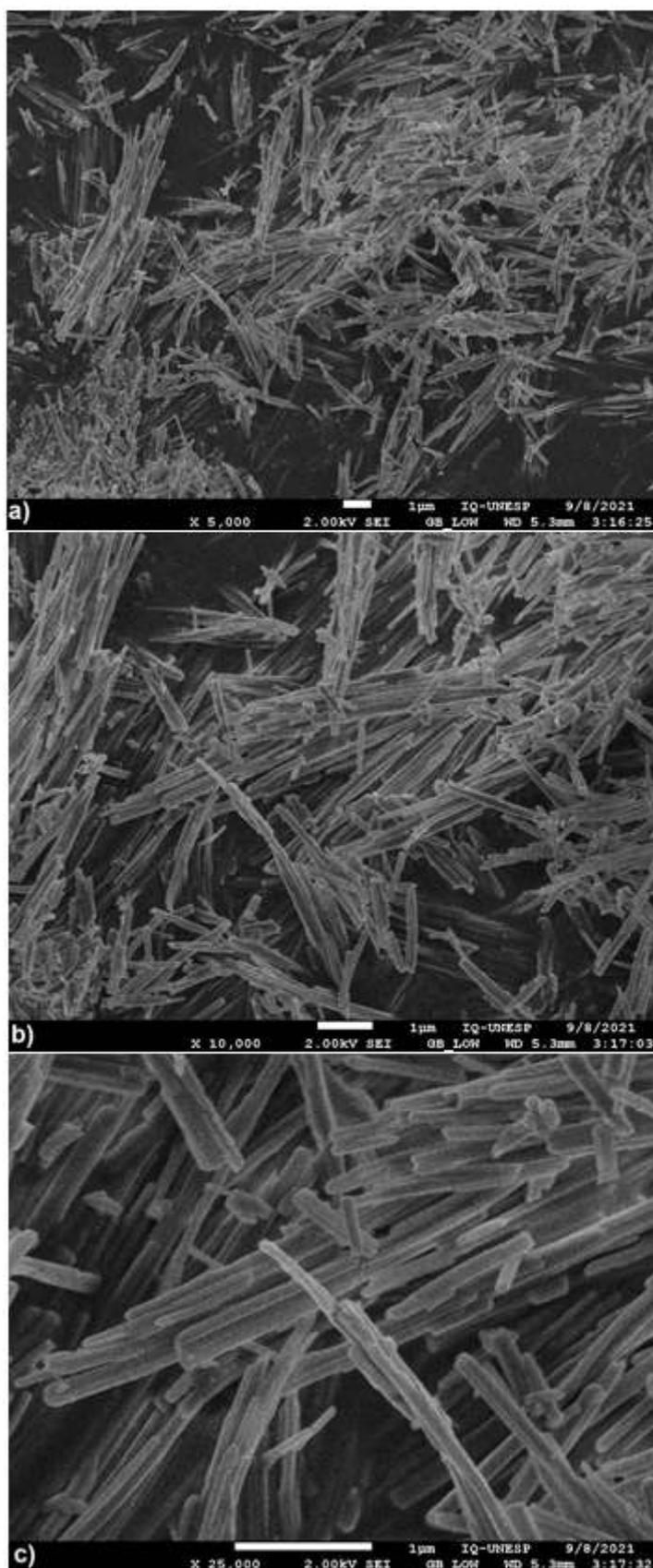
Legenda: PVU  $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$  @ (a) 5.000x, (b) 10.000x e (c) 25.000x – escala de 1 μm.  
Fonte: Obra do autor (2022).

**Figura 16.** Fotomicrografia (MEV-FEG) do composto  $[\text{Pr}(\text{dpp})_3]_n$  obtido via PVU.



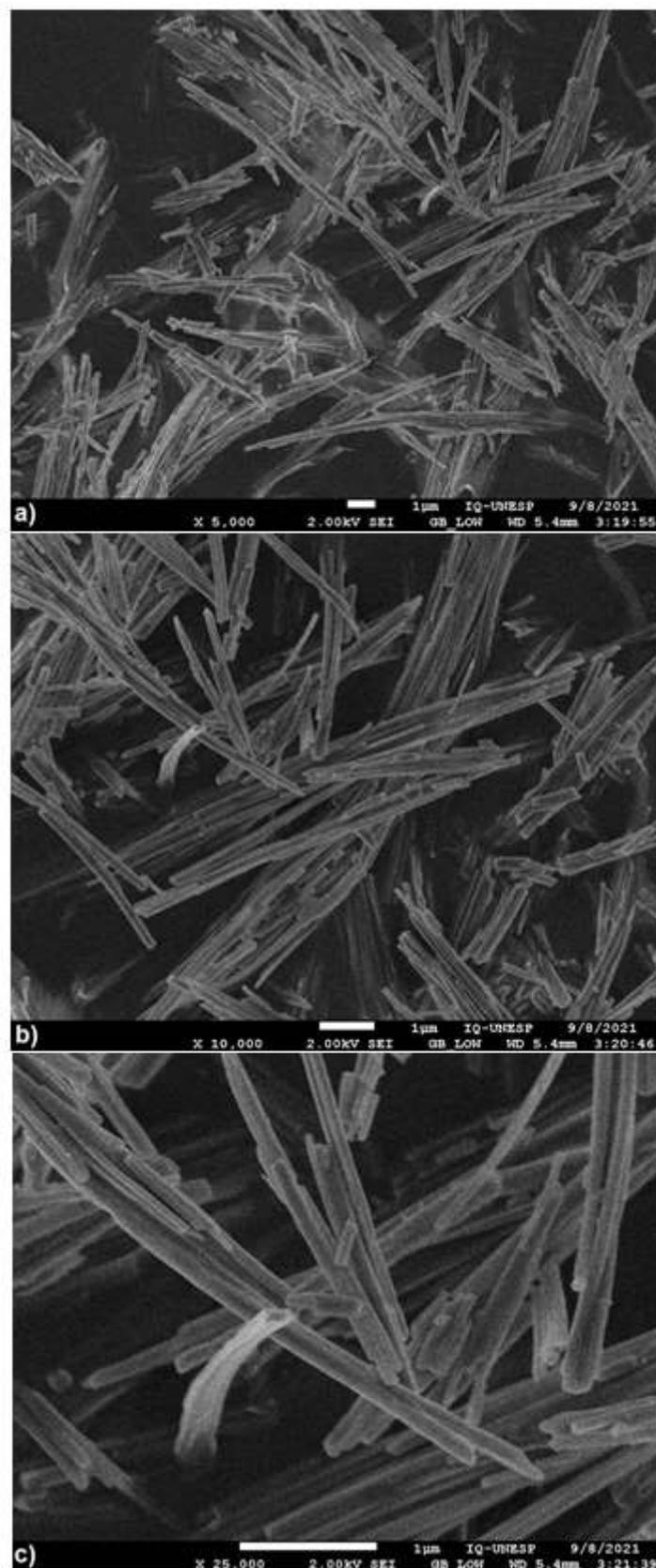
Legenda: PVU  $[\text{Pr}(\text{dpp})_3]_n$  @ (a) 5.000x, (b) 10.000x e (c) 25.000x – escala de 1 µm.  
Fonte: Obra do autor (2022).

**Figura 17.** Fotomicrografia (MEV-FEG) do composto  $[\text{Ce}(\text{dpp})_3]_n$  obtido via PVU.



Legenda: PVU  $[\text{Ce}(\text{dpp})_3]_n$  @ (a) 5.000x, (b) 10.000x e (c) 25.000x – escala de 1 µm.  
Fonte: Obra do autor (2022).

**Figura 18.** Fotomicrografia (MEV-FEG) do composto  $[\text{Ce}(\text{dpp})_4]_n$  obtido via PVU.



Legenda: PVU  $[\text{Ce}(\text{dpp})_4]_n$  @ (a) 5.000x, (b) 10.000x e (c) 25.000x – escala de 1 μm.  
Fonte: Obra do autor (2022).

Percebe-se que a síntese via PVU ocasionou o crescimento ordenado de materiais nanoestruturados 1D1 (notação  $kDlmn$  para nanoestruturas)<sup>35</sup>. A **tabela 6** apresenta as dimensões (comprimento e diâmetro) dos compostos de coordenação obtidos e sua classificação como nanobastão (*nanorod*, NR) – razão comprimento/diâmetro  $R_{C/D} < 10$  – ou nanofios (*nanowires*, NW)  $R_{C/D} > 10$ .

**Tabela 7.** Dimensões (comprimento e diâmetro) das partículas obtidas via PVU.

Composto	$\eta$	Comprimento <i>nm</i>	$\eta$	Diâmetro <i>nm</i>	$R_{C/D}$
$[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$	50	753 ( $\pm 250$ )	50	70,35 ( $\pm 18,5$ )	10,7 <sup>NW</sup> ( $\pm 0,58$ )
$[\text{Pr}(\text{dpp})_3]_n$	50	1727 ( $\pm 1136$ )	50	132,19 ( $\pm 30,09$ )	13,08 <sup>NW</sup> ( $\pm 0,74$ )
$[\text{Ce}(\text{dpp})_3]_n$	50	931 ( $\pm 570$ )	50	95,52 ( $\pm 30,45$ )	9,74 <sup>NR</sup> ( $\pm 0,86$ )
$[\text{Ce}(\text{dpp})_4]_n$	50	2512 ( $\pm 1115$ )	50	110,59 ( $\pm 17,25$ )	22,71 <sup>NW</sup> ( $\pm 0,80$ )

Nota:  $\eta$ , número de inspeções;  $R_{C/D}$ , razão comprimento/diâmetro; NR, nanobastão (*nanorod*); NW, nanofio (*nanowire*); comprimento e diâmetro são mostrados como a média ( $\pm$ desvio padrão).

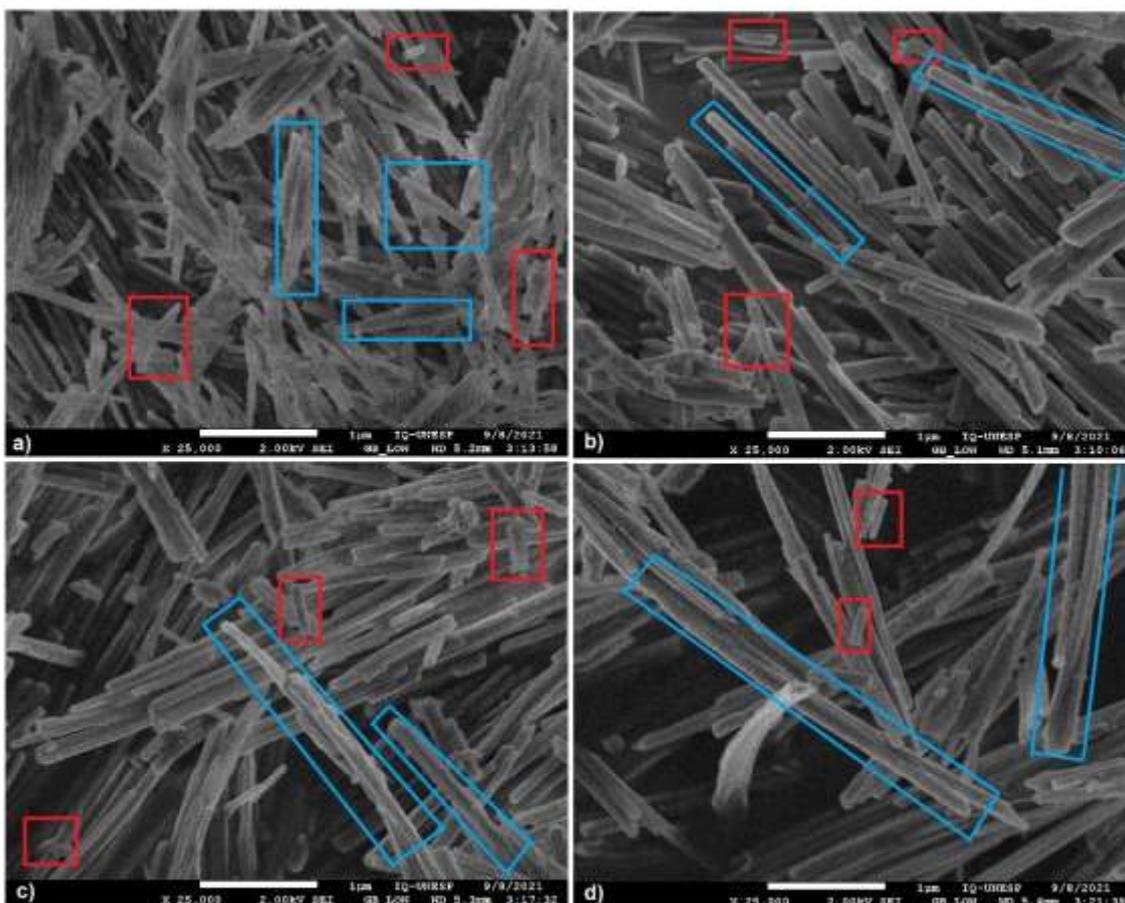
Fonte: obra do autor (2022).

O número de inspeções realizadas (50) se mostra suficiente para esta análise tendo em vista a concordância obtida em relação a média dos parâmetros para o  $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$ , quando comparadas ao trabalho de BIM *et al.*<sup>32</sup>.

A síntese de precipitação por via úmida gerou partículas de comprimento e diâmetro variando de 753 ( $\pm 250$ ) – 2512 ( $\pm 1115$ ) nm e 70,35 ( $\pm 18,5$ ) – 132,19 ( $\pm 30,09$ ) nm respectivamente, e os compostos se deram majoritariamente na forma de nanofios com exceção do difenilfosfinato de Cério(III) que deu origem majoritariamente a nanobastões.

Percebe-se que a distribuição das partículas em todas as fotomicrografias apresentadas se dá de duas maneiras como mostra a **figura 19**. Os nanofios que nuclearam no seio líquido e tiveram seu crescimento prolongado e os nanobastões que se quebraram aleatoriamente e/ou não se desenvolveram adicionando mais unidades ao núcleo de cristalização.

**Figura 19.** Distribuição de nanobastões e/ou nanofios presentes nos compostos sintetizados verificado por fotomicrografias (MEV-FEG).



Legenda: (a) PVU  $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$  @ 25.000x, (b) PVU  $[\text{Pr}(\text{dpp})_3]_n$  @ 25.000x, (c) PVU  $[\text{Ce}(\text{dpp})_3]_n$  @ 25.000x e (d) PVU  $[\text{Ce}(\text{dpp})_4]_n$  @ 25.000x – escala de 1  $\mu\text{m}$ . Retângulos vermelhos mostram nanobastões e retângulos azuis mostram nanofios.

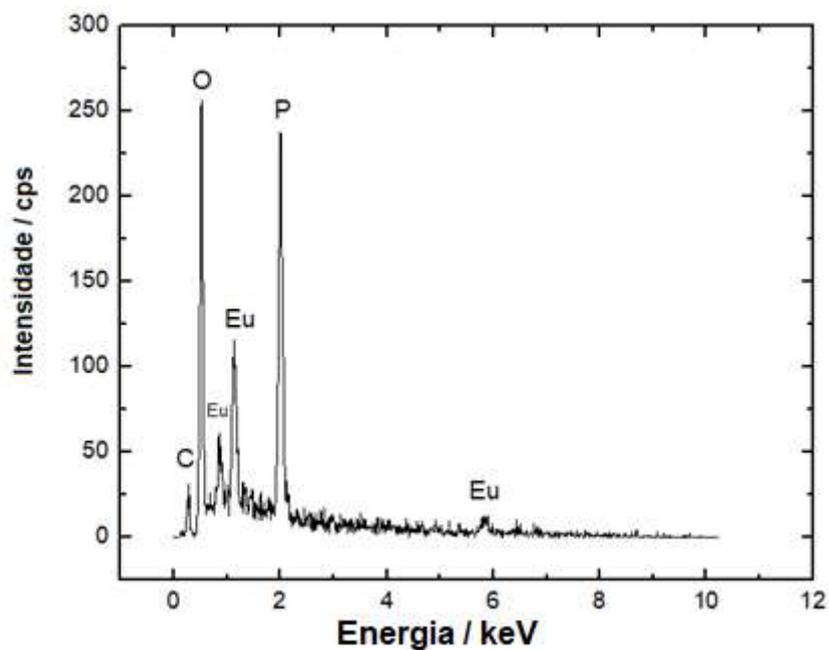
Fonte: obra do autor (2018).

Nota-se que o difenilfosfinato tetravalente  $[\text{Ce}(\text{dpp})_4]_n$  originou partículas na forma de nanofios com comprimento consideravelmente maior que todos os difenilfosfinatos de terras raras trivalentes. Fato este que possivelmente se deu devido a coordenação tetravalente prolongar sua nucleação no seio líquido, uma vez que esta envolve um ligante difenilfosfinato ( $\text{dpp}^-$ ) a mais do que a coordenação trivalente.

### 4.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

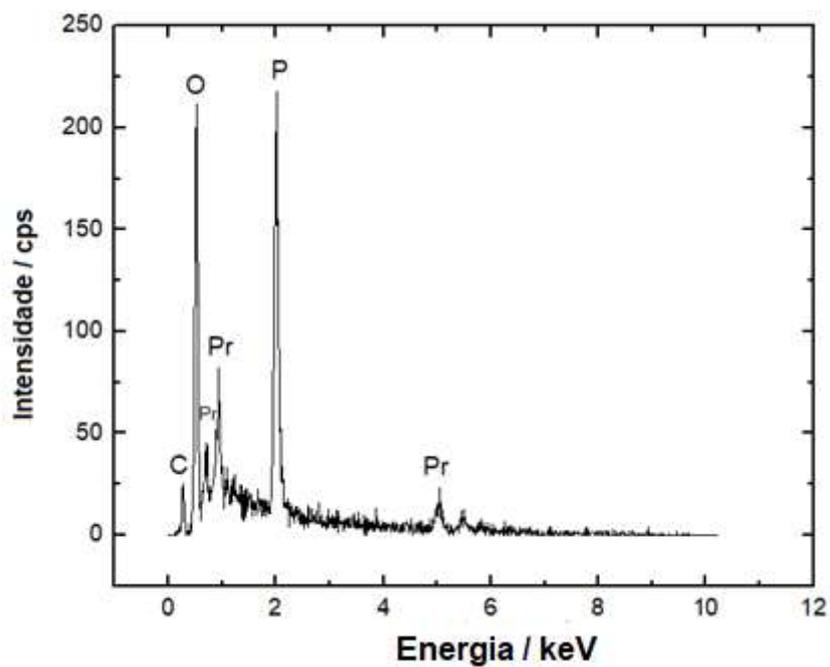
As microanálises químicas semiquantitativas por níveis de energia dispersiva de raios X (EDS) dos difenilfosfinatos trivalentes e tetravalentes comprovaram a presença dos sinais característicos do metal terra rara e do ligante  $\text{dpp}^-$ ; os sinais apresentados nas **figuras 20-23** apresentam as radiações características (i.e., fótons) de raios X geradas na amostra através do processo de espalhamento inelástico, com energias de transição específicas particulares de cada espécie química.

**Figura 20.** Microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do composto  $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$  obtido por PVU.



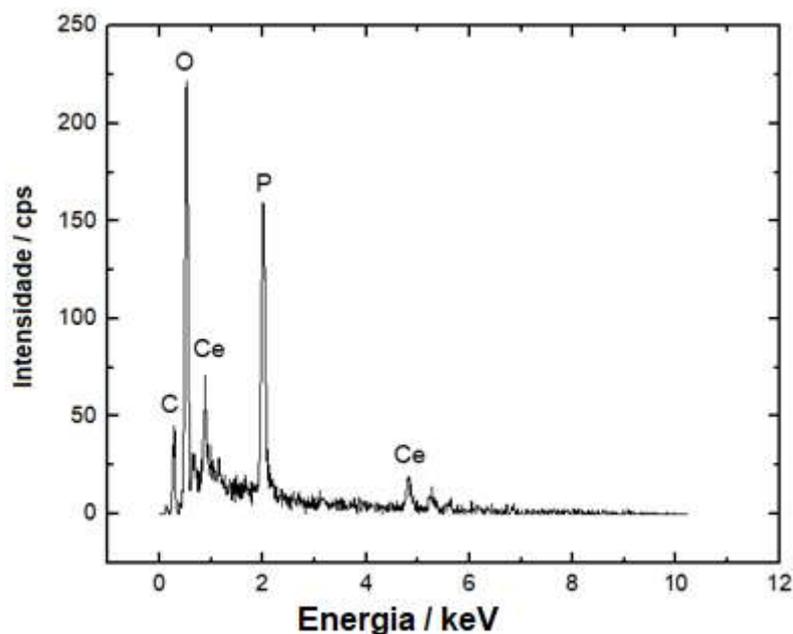
Fonte: Obra do autor (2021).

**Figura 21.** Microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do composto  $[\text{Pr}(\text{dpp})_3]_n$  obtido por PVU.



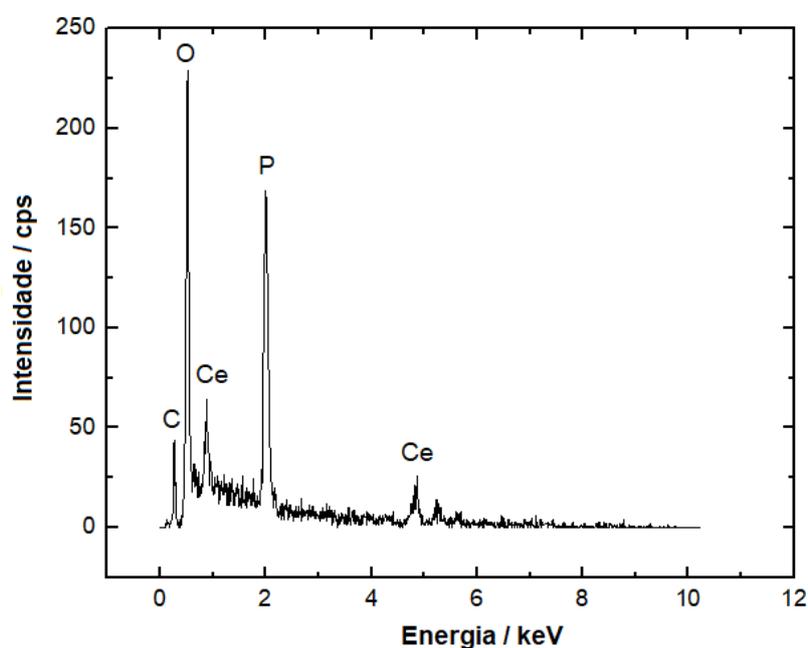
Fonte: Obra do autor (2021).

**Figura 22.** Microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do composto  $[\text{Ce}(\text{dpp})_3]_n$  obtido por PVU.



Fonte: Obra do autor (2021).

**Figura 23.** Microanálise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do composto  $[\text{Ce}(\text{dpp})_4]_n$  obtido por PVU.



Fonte: Obra do autor (2021).

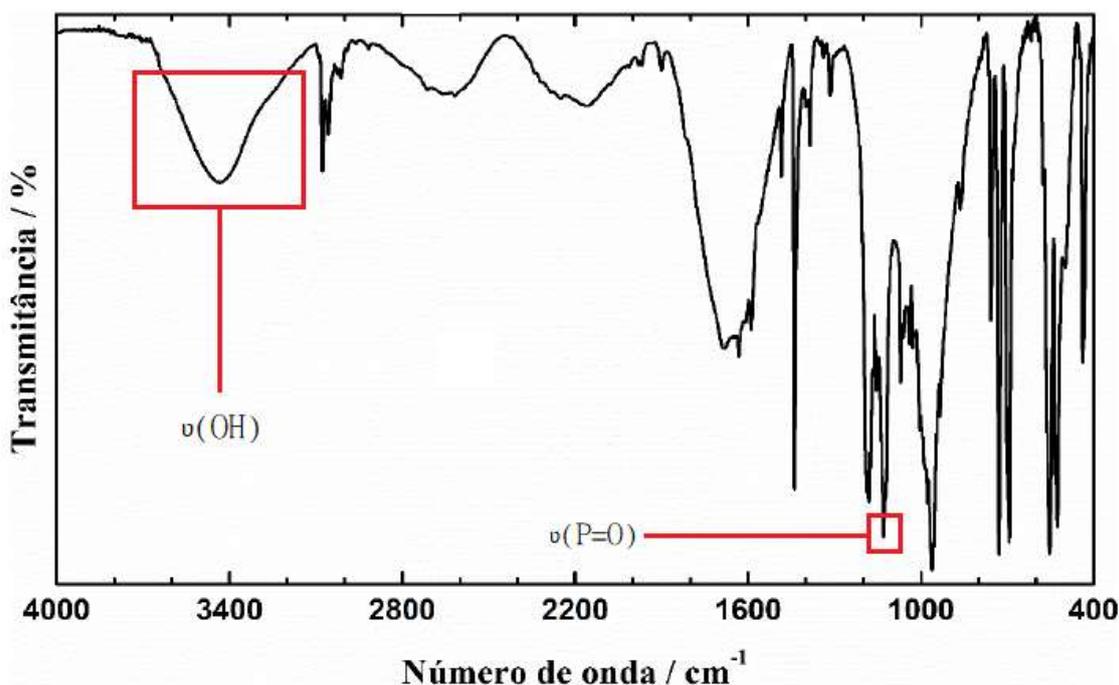
Observa-se o comportamento semelhante em todos os compostos obtidos via PVU, onde temos a presença de: C (0,28 keV,  $K\alpha$ ), O (0,52 keV,  $K\alpha$ ) e P (2,00 keV,  $K\alpha$ ) integrantes da estrutura do ligante  $\text{dpp}^-$  e na **figura 20** Eu (0,85 keV, N/A; 1,13 keV,  $M\alpha$ ; 5,82 keV,  $L\alpha$ ), na **figura 21** Pr (0,68 keV, N/A; 0,93 keV, N/A; 5,03 keV,

$L\alpha$ ), na **figuras 22** Ce (0,88 keV, N/A; 4,81 keV,  $L\alpha$ ), e na **figura 23** (0,88 keV, N/A; 4,86 keV,  $L\alpha$ ).

#### 4.4 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

A **figura 24** apresenta o espectro vibracional na região do infravermelho do ligante ácido difenilfosfínico (*Hdpp*), com destaque nos estiramentos das ligações  $\nu(\text{P}=\text{O})$  e  $\nu(\text{P}-\text{O}[\text{H}])$ , e as **figuras 25-28** trazem os espectros vibracionais dos difenilfosfinatos de terras raras trivalentes e tetravalentes obtidos via PVU, com ênfase no deslocamento das bandas dos estiramentos das ligações  $\nu(\text{POO}^-)_{\text{ass.}}$  e  $\nu(\text{POO}^-)_{\text{s.}}$  que comprovam a formação do composto devido a coordenação do oxigênio do grupo fosfinato aos íons terras raras<sup>37</sup>.

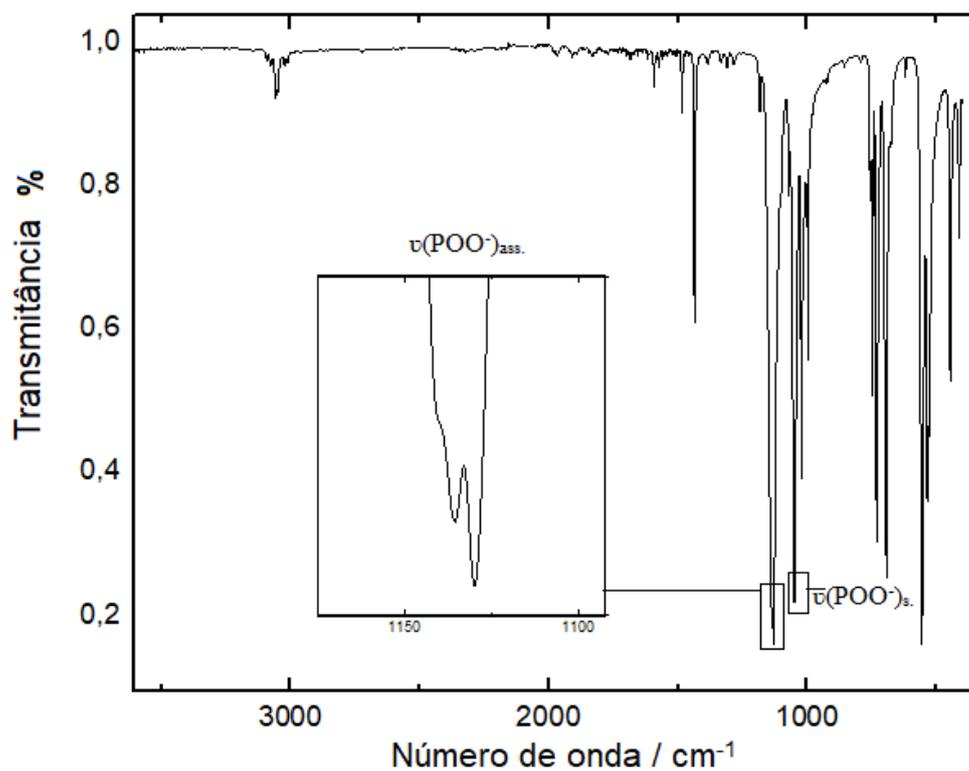
**Figura 24.** Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido difenilfosfínico (*Hdpp*).



Fonte: Obra do autor (2021).

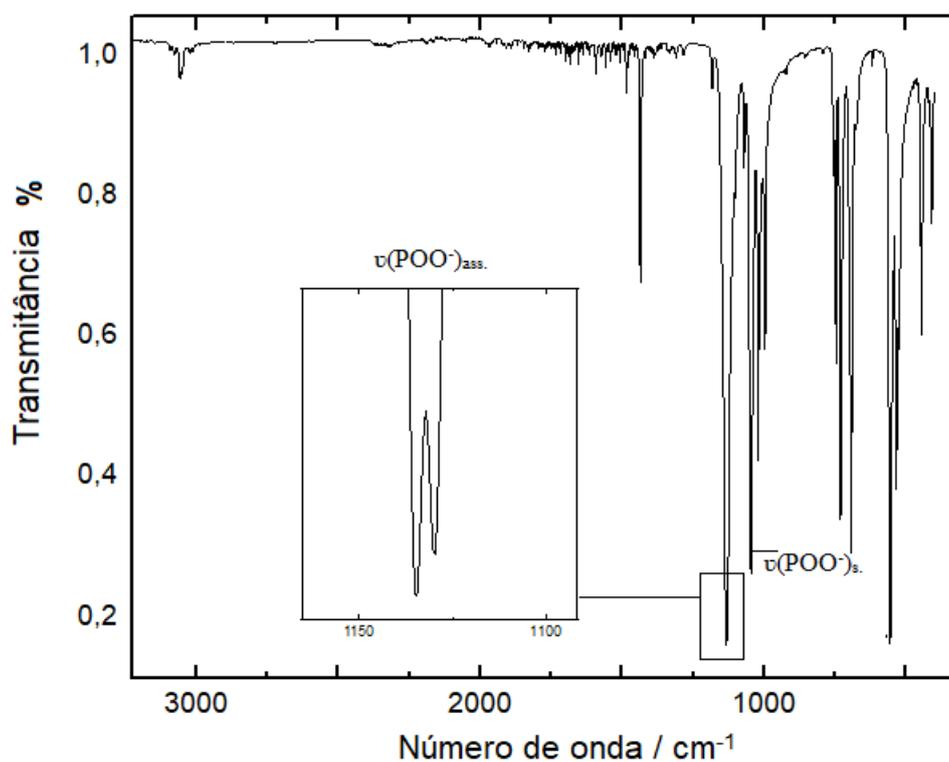
Destaca-se a presença da banda larga de estiramento da hidroxila ( $\nu(\text{OH})$ ) na região  $3675\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  e também o  $\nu(\text{P}=\text{O})$  em  $1177\text{ cm}^{-1}$  que são característicos do ligante *Hdpp* e não devem estar presente nos espectros de absorção dos  $[\text{TR}(\text{dpp})_m]_n$ <sup>36</sup>.

**Figura 25.** Espectro vibracional na região do infravermelho do  $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$  obtido via PVU.



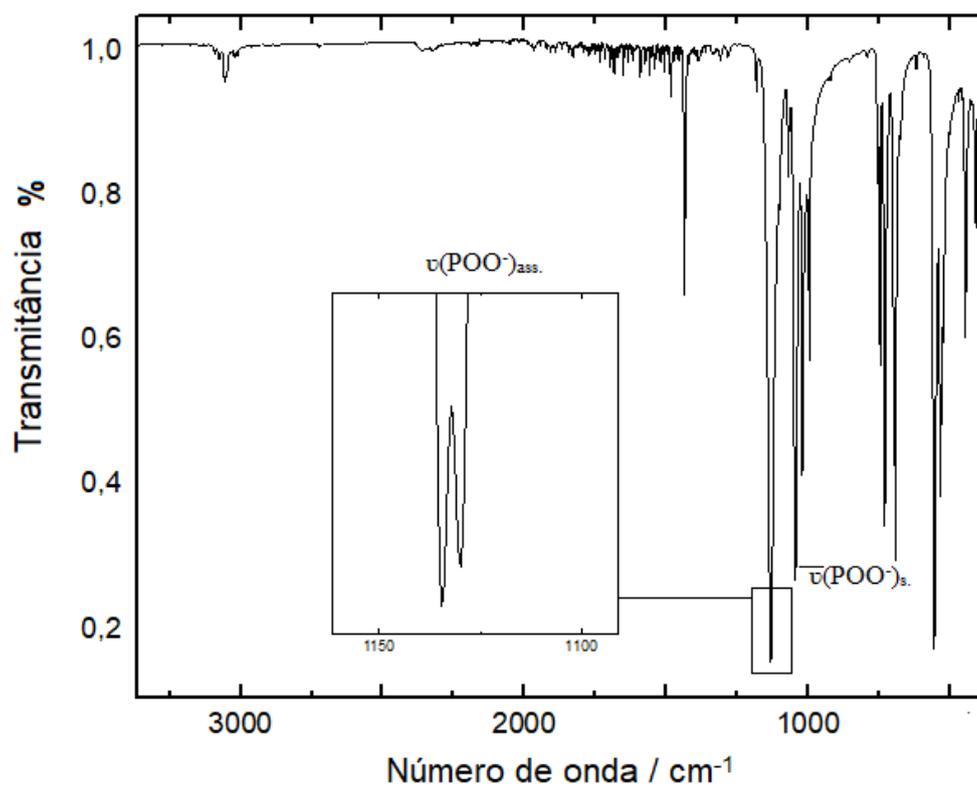
Fonte: Obra do autor (2022).

**Figura 26.** Espectro vibracional na região do infravermelho do  $[\text{Pr}(\text{dpp})_3]_n$  obtido via PVU.



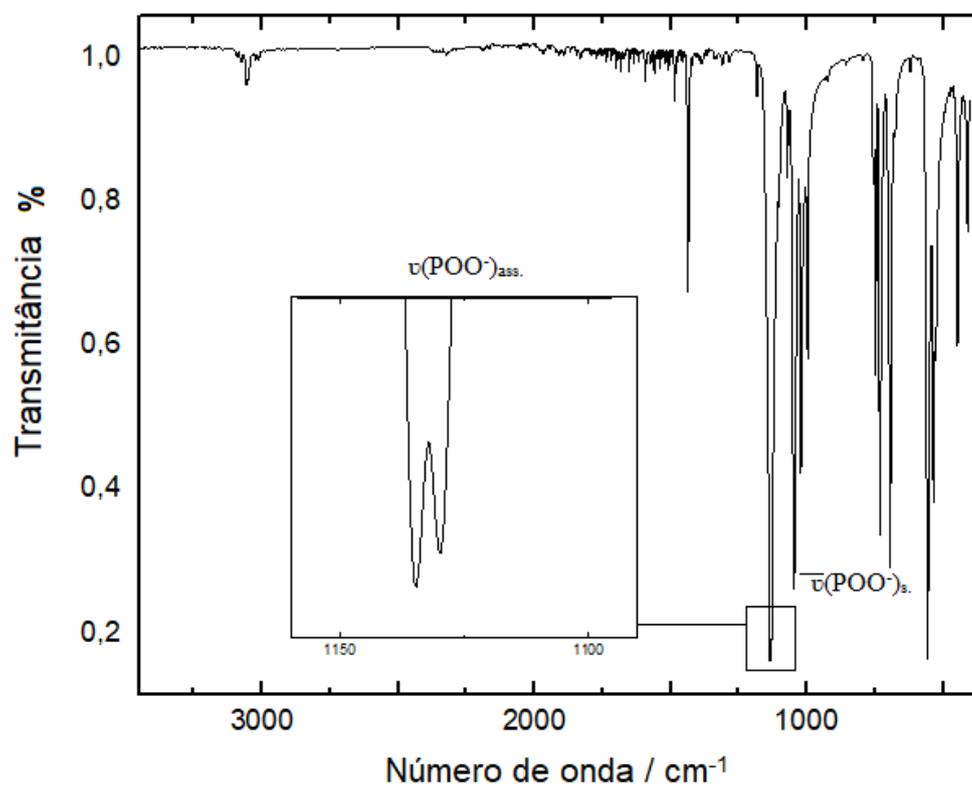
Fonte: Obra do autor (2022).

**Figura 27.** Espectro vibracional na região do infravermelho do  $[\text{Ce}(\text{dpp})_3]_n$  obtido via PVU.



Fonte: Obra do autor (2022).

**Figura 28.** Espectro vibracional na região do infravermelho do  $[\text{Ce}(\text{dpp})_4]_n$  obtido via PVU.



Fonte: Obra do autor (2021).

Através dos espectros de absorção apresentados é possível constatar a formação dos difenilfosfinatos de terras raras de acordo com a atribuição das absorções característica dos estiramentos de cada ligação. A **tabela 7** apresenta as principais absorções observadas nos espectros (FT-IR) de cada composto sintetizado e também do ligante ácido difenilfosfínico.

**Tabela 8.** Principais absorções observadas por FT-IR e suas respectivas atribuições para os compostos  $[\text{TR}(\text{dpp})_m]_n$  e para o ligante  $\text{Hdpp}$ .

Atribuição	$[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$	$[\text{Pr}(\text{dpp})_3]_n$	$[\text{Ce}(\text{dpp})_3]_n$	$[\text{Ce}(\text{dpp})_4]_n$	$\text{Hdpp}$
$\nu(\text{OH})$	---	---	---	---	3675-3100
$\nu(\text{CH})_{\text{sp}2}$	3011-3091	3011-3091	3011-3091	3011-3091	---
$\nu(\text{P}=\text{O})$	---	---	---	---	1177
$\nu(\text{POO}^-)_{\text{ass.}}$	1130	1129	1129	1130	---
	1135	1134	1134	1135	---
	1141	---	---	---	---
$\nu(\text{POO}^-)_{\text{s.}}$	1050	1046	1045	1046	---
$\nu(\text{P}-\text{O})_{\text{ass.}}$	1022	1021	1021	1021	1025
$\nu(\text{P}-\text{O})_{\text{s.}}$	996	996	996	996	956
	730	730	730	731	726
$\delta(\text{CH})_{\text{fp}}$	747	746	746	746	755
	693	693	693	693	690
$\delta(\text{C}-\text{C})_{\text{fp}}$	1436	1435	1435	1436	1438
	534	534	534	534	533
	527	526	525	525	526

Unidades:  $\text{cm}^{-1}$ .

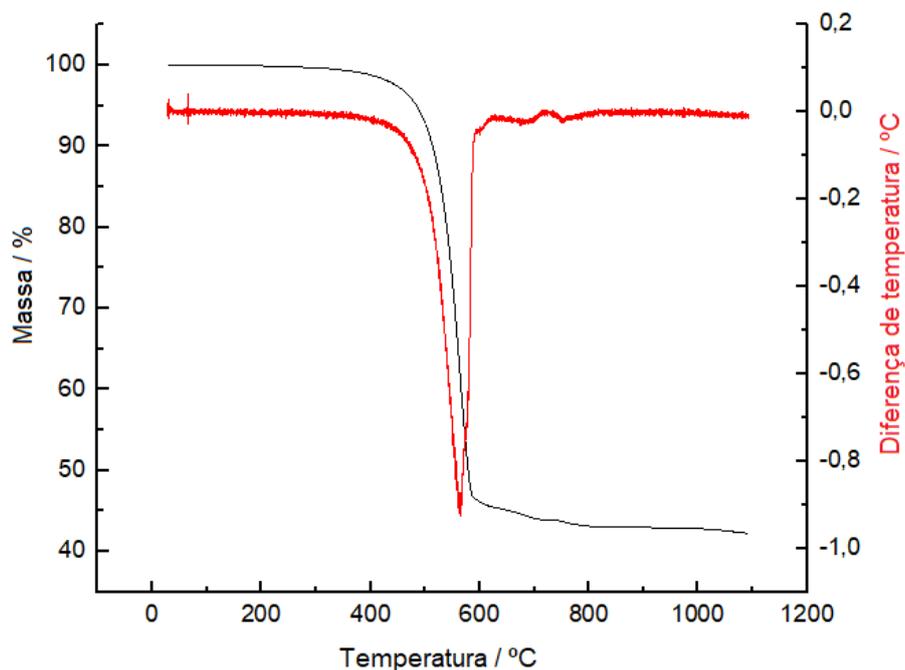
Ref.: <sup>37,38,39</sup>.

Fonte: obra do autor (2021).

#### 4.5 Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TG e DTA)

As análises térmicas (**Figuras 29-32**) foram realizadas com objetivo de analisar o comportamento térmico e os processos de liberação de calor predominantes durante a decomposição dos compostos obtidos, bem como a averiguação da possível termo-oxidação do difenilfosfinato de Cério(III) à Cério(IV) no  $[\text{Ce}(\text{dpp})_3]_n$ .

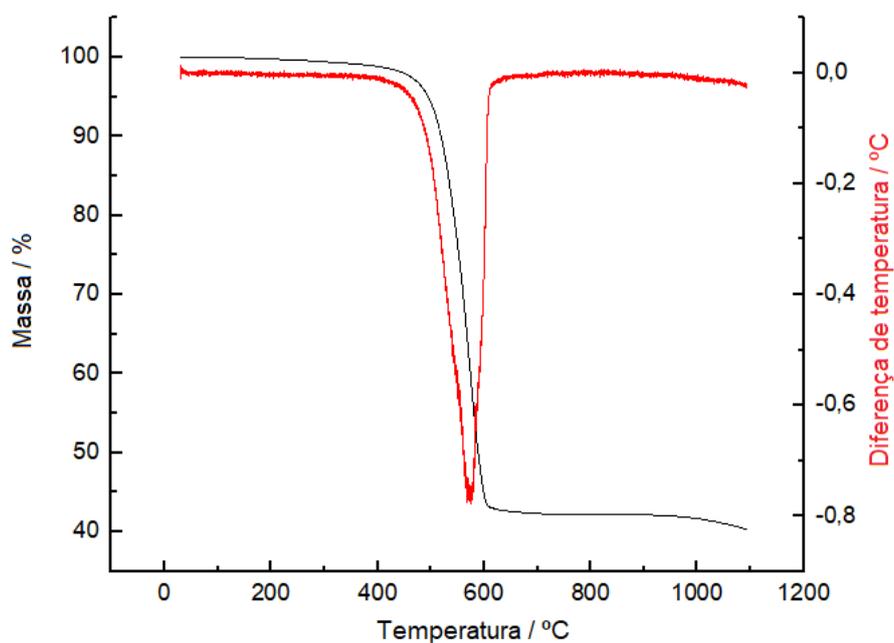
**Figura 29.** Curvas termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) do  $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$  obtido via PVU.



Legenda: Em preto: curva termogravimétrica (TG); em vermelho: curva termodiferencial (DTA).

Fonte: Obra do autor (2021).

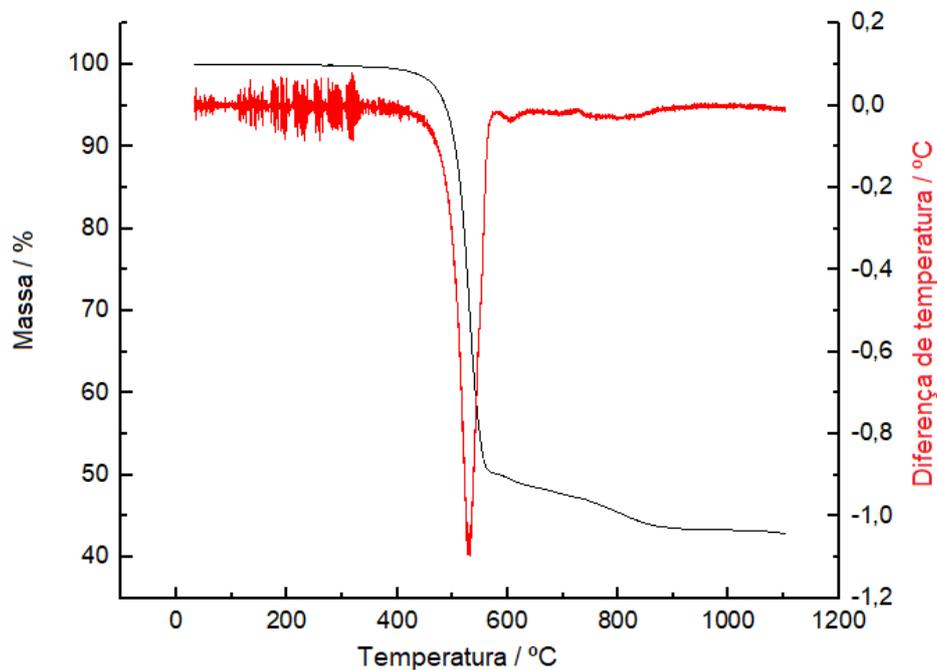
**Figura 30.** Curvas termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) do  $[\text{Pr}(\text{dpp})_3]_n$  obtido via PVU.



Legenda: Em preto: curva termogravimétrica (TG); em vermelho: curva termodiferencial (DTA).

Fonte: Obra do autor (2021).

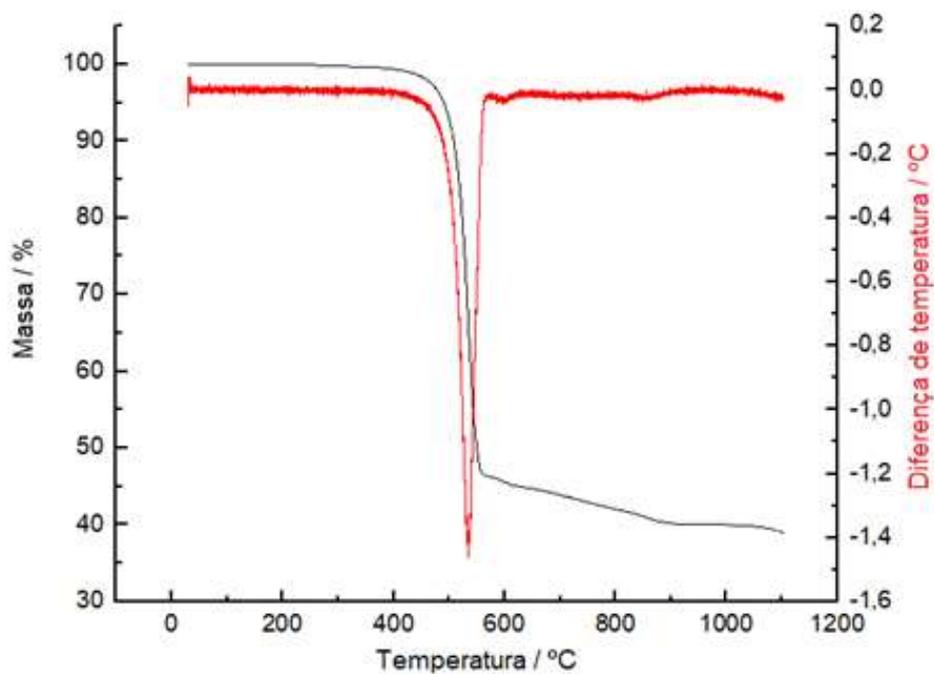
**Figura 31.** Curvas termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) do  $[\text{Ce}(\text{dpp})_3]_n$  obtido via PVU.



Legenda: Em preto: curva termogravimétrica (TG); em vermelho: curva termodiferencial (DTA).

Fonte: Obra do autor (2021).

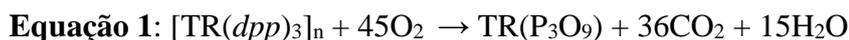
**Figura 32.** Curvas termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) do  $[\text{Ce}(\text{dpp})_4]_n$  obtido via PVU.



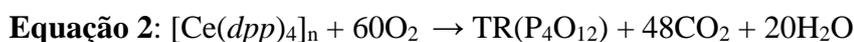
Legenda: Em preto: curva termogravimétrica (TG); em vermelho: curva termodiferencial (DTA).

Fonte: Obra do autor (2021).

Observa-se o início da decomposição dos compostos em cerca 450°C, uma alta resistência térmica que se dá provavelmente devido ao prolongamento da estrutura que ocorre durante a nucleação, evidenciando a formação de um composto polimérico<sup>25,26,32</sup>. A perda de massa então, provavelmente está associada a formação de metapolifosfatos de terras raras [TR(P<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)], com a liberação de água e CO<sub>2</sub> conforme demonstra a **equação 1**. A **tabela 8** apresenta as massas perdidas em porcentagem de acordo com a massa liberada na formação de água e CO<sub>2</sub> provenientes da combustão do composto.



A **equação 2** traz a interpretação da formação dos metapolifosfatos na combustão do difenilfosfinato de cério(IV).



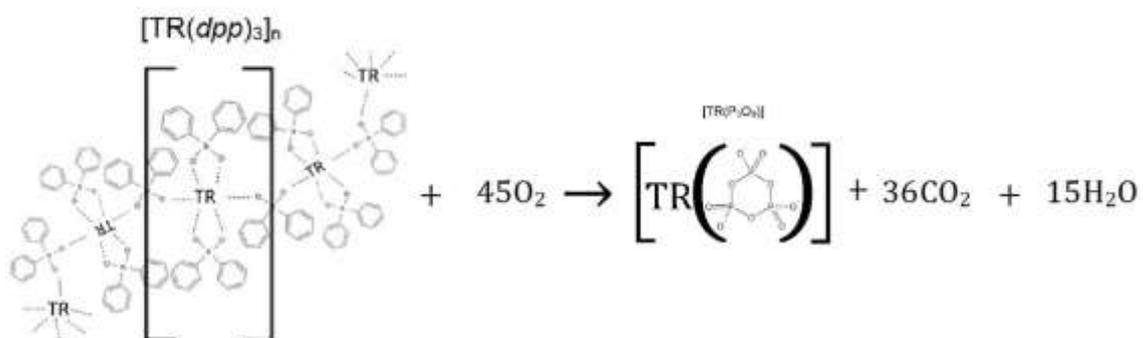
**Tabela 9.** Perdas de massa observadas nas curvas termogravimétricas dos difenilfosfinatos de terras raras sintetizados.

Composto	Faixa de temperatura (°C)	% de perda de massa	Massa molar dos compostos (g/mol)	Massa molar dos metapolifosfatos (g/mol)	% de massa calculada após combustão
[Eu( <i>ddp</i> ) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	450 - 600	54%	803,53	388,87	48,4%
[Pr( <i>dpp</i> ) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	470 - 600	57%	792,47	377,82	47,7%
[Ce( <i>dpp</i> ) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	450 - 900	57%	791,68	377,02	47,6%
[Ce( <i>dpp</i> ) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub>	480 - 900	60%	1008,87	425,02	42,13%

Fonte: Obra do autor (2021).

Tendo em vista que não foi feita a identificação dos resíduos por medidas de difração de Raios-X, a obtenção dos metapolifosfatos (**figura 33**) é uma boa interpretação das curvas, apresentando um erro médio de  $\approx 3,5\%$  entre a massa perdida na combustão e a massa calculada para os metapolifosfatos. De acordo com Rosa *et al.*<sup>30</sup> a proporção metal:ligante dentro da estrutura polimérica pode variar de 1:2,3 a 1:3, já que os lantanídeos ocupam ao menos dois sítios diferentes na estrutura que podem apresentar ligações cruzadas. Esta variação da proporção metal:ligante pode explicar a diferença entre a porcentagem de massa calculada para os metapolifosfatos e a porcentagem de perda de massa obtida pela análise termogravimétrica.

**Figura 33.** Obtenção dos metapolifosfatos de terras raras após combustão dos difenilfosfinatos de terras raras.

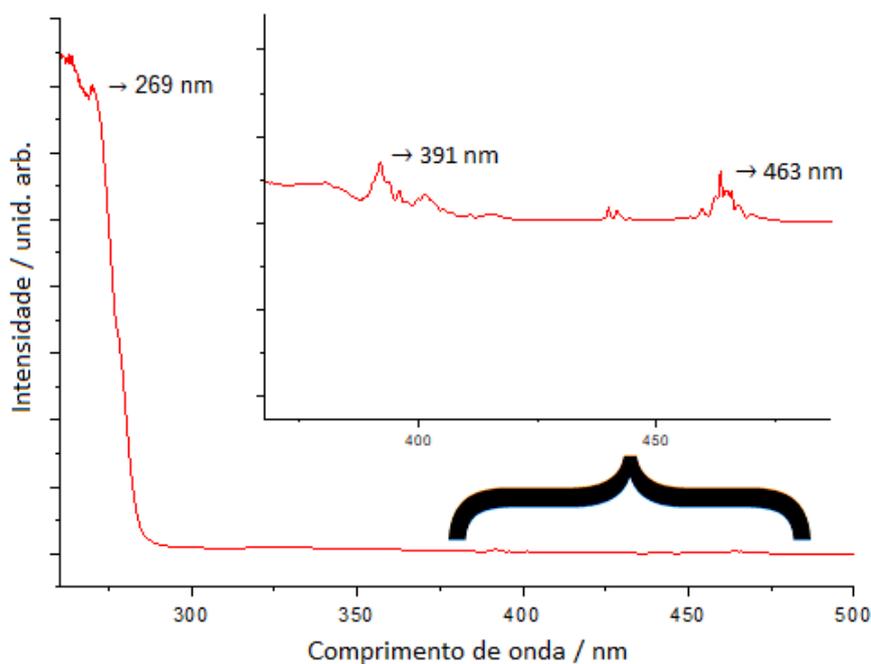


A partir da curva de análise termodiferencial (DTA) do composto  $[Ce(dpp)_3]_n$  (**figura 31**), percebe-se que, na faixa de temperatura entre  $570^\circ\text{C}$  e  $640^\circ\text{C}$  há um desdobramento que possivelmente se dá devido a oxidação de Ce(III) à Ce(IV), em consonância com o que é indicado no trabalho de Rosa *et al.*<sup>30</sup>.

#### 4.6 Espectroscopia de fotoluminescência (PLS)

Primeiramente obteve-se o espectro de excitação dos difenilfosfinatos de Európio obtidos através das diferentes rotas sintéticas. Como os espectros de excitação dos compostos obtidos por PVU, PVU na presença de surfactante e PVU a partir do precursor hidroxicarbonato não apresentaram diferenças significativas, a **figura 34** traz o espectro de excitação que compreende as transições para os compostos de Európio.

**Figura 34.** Espectro de excitação dos  $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$  obtidos, com comprimento de onda fixado em 594 nm.



Fonte: Obra do autor (2022).

No espectro de excitação é possível observar as absorções do ligante e também do íon  $\text{Eu}^{3+}$  como demonstra a **tabela 9**.

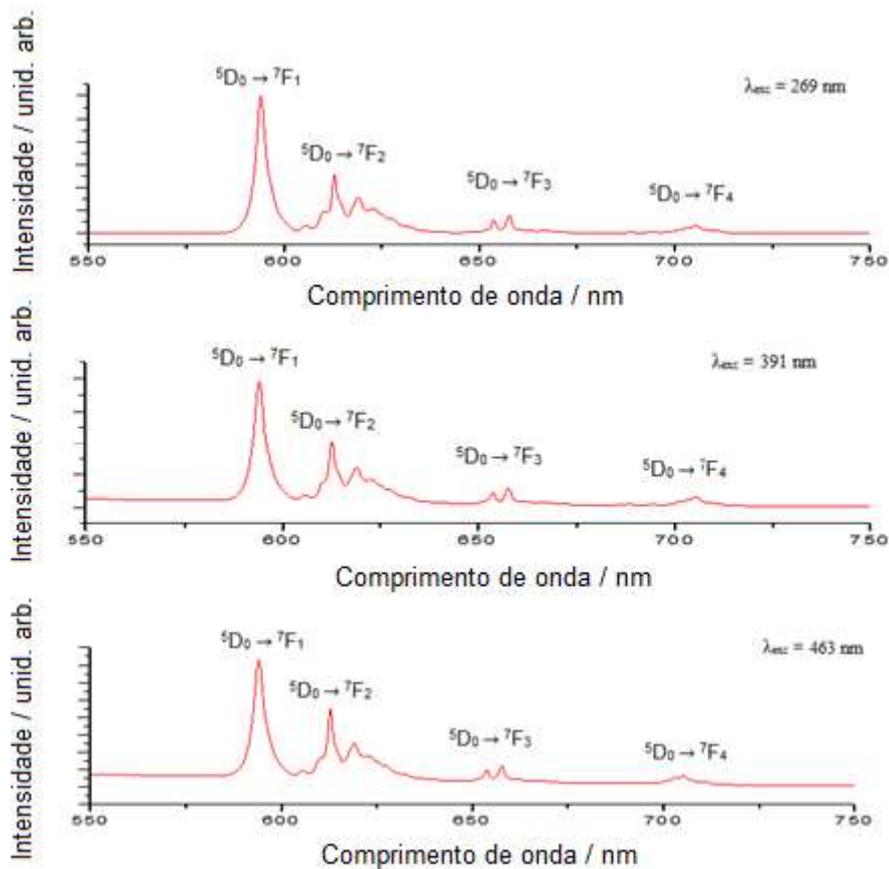
**Tabela 10.** Absorções encontradas no espectro de excitação e suas respectivas transições.

Absorção	Comprimento de onda (nm)	Transição
Ligante	269	${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{2u}$
$\text{Eu}^{3+}$	391	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$
$\text{Eu}^{3+}$	463	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$

Fonte: Obra do autor (2022).

Nos espectros de emissão (EM) dos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  obtidos por PVU, PVU na presença de surfactante e PVU a partir do precursor hidroxicarbonato (**Figuras 35-37** respectivamente) buscou-se verificar a razão entre as intensidades relativas das emissões  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (0-2) e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (0-1) (**Tabelas 10-12**) para os diferentes comprimentos de onda de excitação. Os comprimentos de onda excitação foram os mesmos apresentados na **tabela 9**, 269 nm referente a absorção do ligante, 391 nm e 463 nm referentes as absorções do  $\text{Eu}^{3+}$ .

**Figura 35.** Espectros de emissão do  $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$  obtido via PVU com diferentes comprimentos de onda de excitação @ 298,15 K.



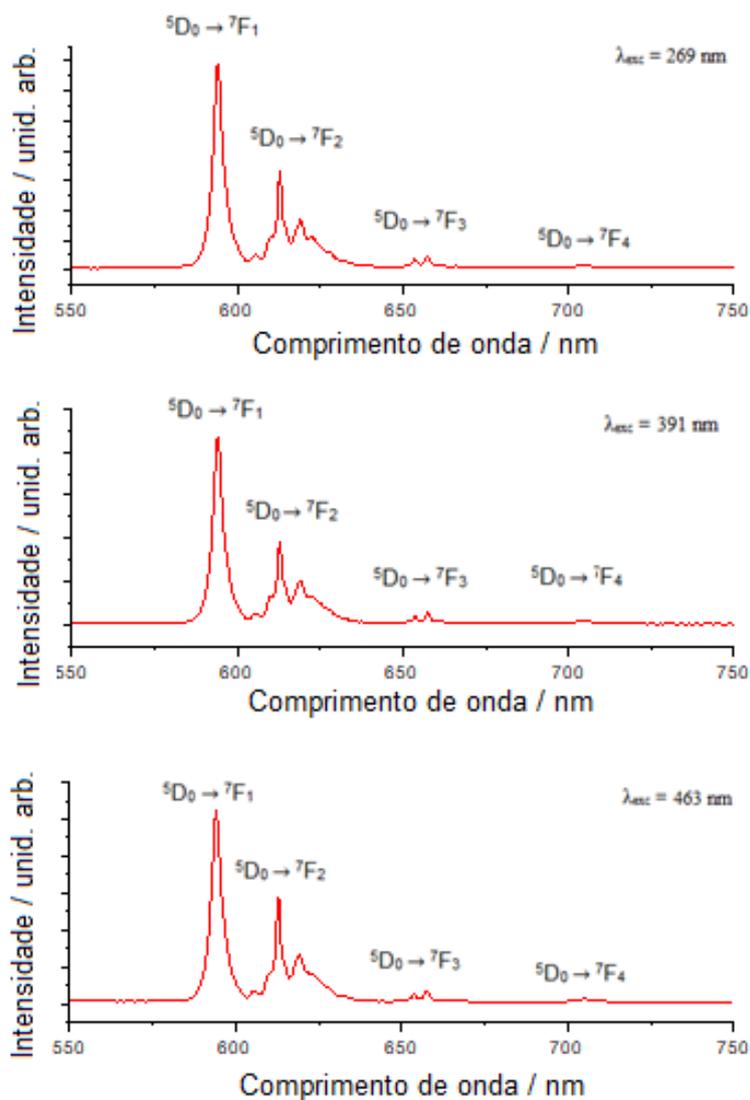
Fonte: Obra do autor (2021).

**Tabela 11.** Razão (R) das intensidades integradas  $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$  do composto  $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$  obtido via PVU.

Composto	$\lambda_{\text{exc}}$	$I_{0-2/01}$	$\lambda_{\text{exc}}$	$I_{0-2/0-1}$	$\lambda_{\text{exc}}$	$I_{0-2/0-1}$
	Ligante		$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$		$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$	
$[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$	269 nm	0,416	391	0,526	463	0,612

Fonte: Obra do autor (2021).

**Figura 36.** Espectros de emissão do  $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$  obtido via PVU na presença de surfactante com diferentes comprimentos de onda de excitação @ 298,15 K.



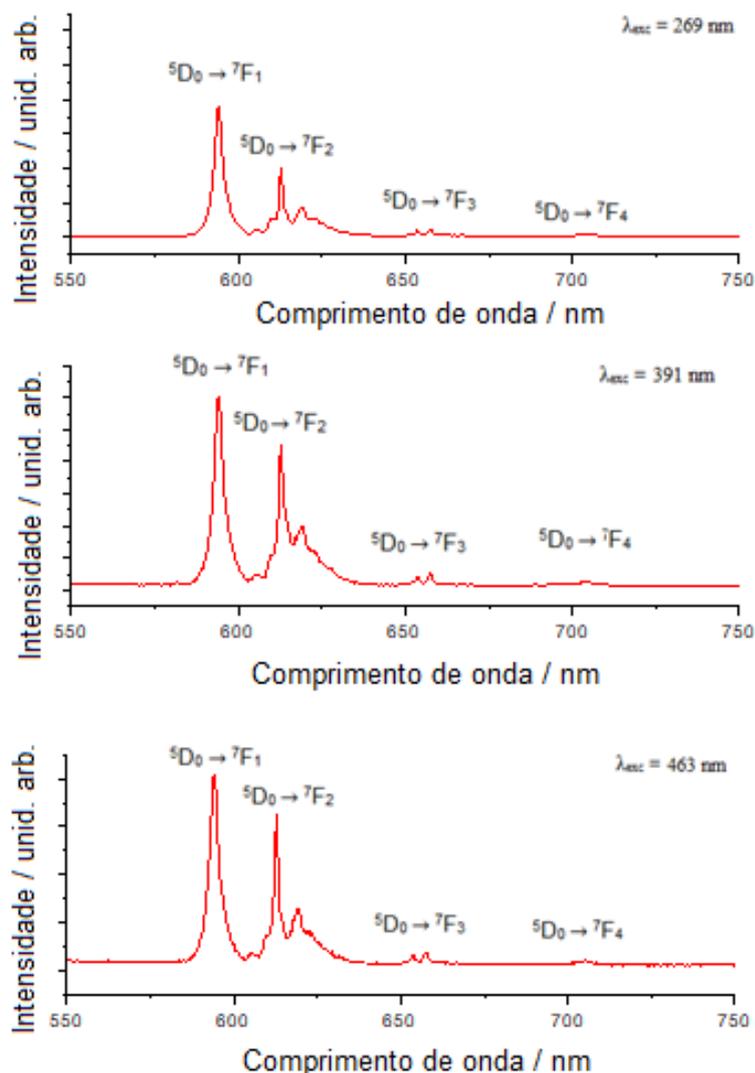
Fonte: Obra do autor (2021).

**Tabela 12.** Razão (R) das intensidades integradas  $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) / I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$  do composto  $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$  obtido via PVU na presença de surfactante.

Composto	$\lambda_{\text{exc}}$	$I_{0-2/01}$	$\lambda_{\text{exc}}$	$I_{0-2/0-1}$	$\lambda_{\text{exc}}$	$I_{0-2/0-1}$
	Ligante		${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$		${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	
$[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$	269 nm	0,519	391	0,446	463	0,552

Fonte: Obra do autor (2021).

**Figura 37.** Espectros de emissão do  $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$  obtido via PVU a partir do precursor hidroxicarbonato com diferentes comprimentos de onda de excitação @ 298,15 K.



Fonte: Obra do autor (2021).

**Tabela 13.** Razão (R) das intensidades integradas  $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) / I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$  do composto  $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$  obtido via PVU a partir do precursor hidroxicarbonato.

Composto	$\lambda_{\text{exc}}$	$I_{0-2/0-1}$	$\lambda_{\text{exc}}$	$I_{0-2/0-1}$	$\lambda_{\text{exc}}$	$I_{0-2/0-1}$
	Ligante		${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$		${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$	
$[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$	269 nm	0,674	391	0,747	463	0,799

Fonte: Obra do autor (2021).

A transição 0-1 é independente do ambiente químico em qual o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está inserido, (ou seja, sua intensidade é praticamente constante) e obedece a regra de dipolo magnético<sup>41</sup>. Já a transição 0-2 apresenta intensidade proporcional ao parâmetro  $\Omega_2$  de Judd-Ofelt, sendo hipersensível ao ambiente químico no qual o íon európio trivalente

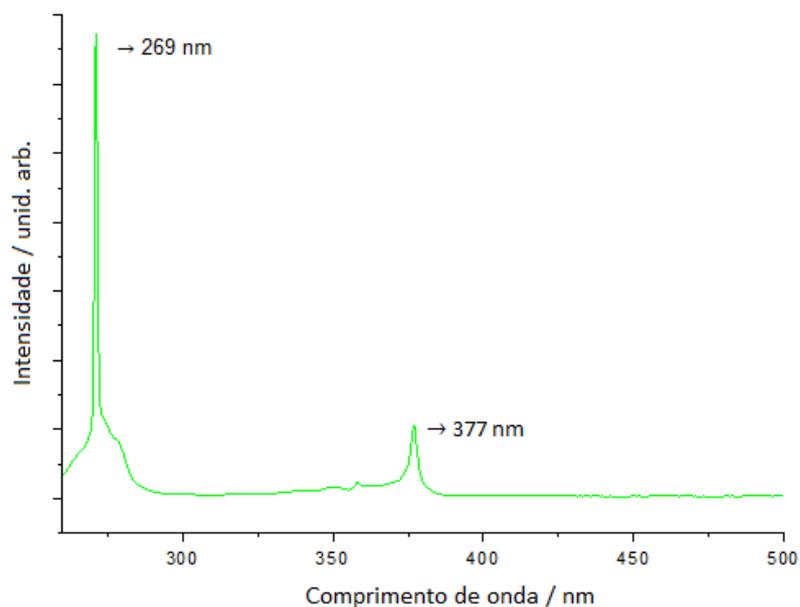
está inserido e é governada pelo mecanismo de dipolo elétrico<sup>42</sup>. Levando-se em conta que a razão R depende de outros parâmetros além da simetria pontual do íon Európio e considerando que não haja, modificações significativas nas distâncias de ligação metal-ligante bem como modificações na composição dos ligantes, pode se assumir que a razão entre as transições 0-1 e 0-2 evidencia que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  ocupa mais de um sítio de simetria dentro dos compostos<sup>43</sup>, em concordância com o que já foi postulado nos trabalhos anteriores acerca dos difenilfosfinatos de terras raras, Scarpari *et al.*<sup>23</sup>, Francisco *et al.*<sup>24</sup>, Abreu *et al.*<sup>25</sup>, Bim *et al.*<sup>26</sup>.

Verifica-se para todos os compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  sintetizados relaxações do primeiro estado excitado,  $^5\text{D}_0$ , para quatro níveis  $^7\text{F}_j$ , mesmo com diferentes comprimentos de onda de excitação. No composto sintetizado por PVU e PVU a partir do precursor hidroxicarbonato é possível notar que a intensidade da emissão  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  aumentou conforme o aumento do comprimento de onda de excitação, ou seja, a excitação quando centrada no próprio íon emissor tendeu a aumentar a contribuição dos sítios de mais baixa simetria para emissão do composto.

Já no composto obtido na presença de surfactante a intensidade da transição 0-2 diminuiu quando a excitação foi centrada na transição  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$  (391 nm) e aumentou muito pouco quando a excitação ocorreu na transição  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$  (463 nm) indicando que este composto apresenta poucos sítios de mais baixa simetria, ou seja, a precipitação por via úmida a partir do precursor hidroxicarbonato ocasionou uma coordenação onde o íon central tendeu a ocupar preferencialmente sítios de mais alta simetria.

O difenilfosfinato de térbio foi sintetizado apenas pela precipitação por via úmida, (seção 3.3) e a **figura 38** apresenta o seu espectro de excitação (EX).

**Figura 38.** Espectro de excitação do  $[\text{Tb}(\text{dpp})_3]_n$  fixando o comprimento de onda em 547 nm.

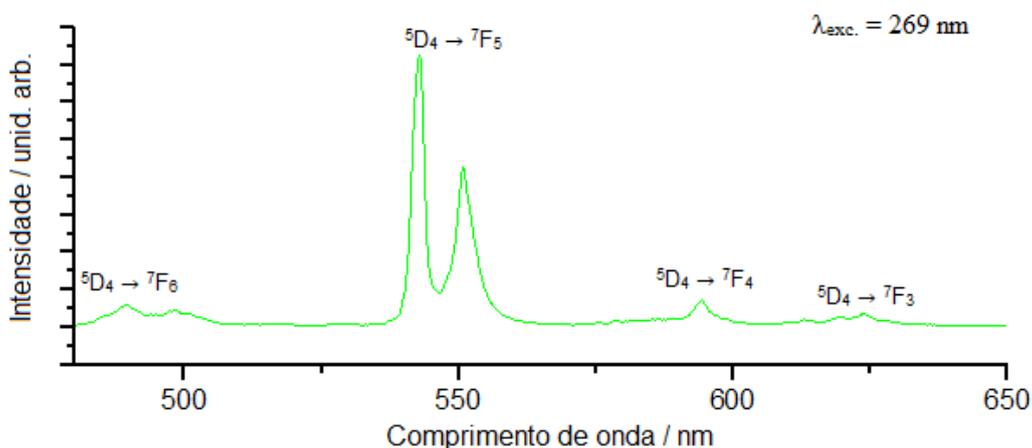


Fonte: Obra do autor (2022).

O espectro de excitação foi obtido fixando-se o comprimento de onda de emissão em 547 nm, referente a banda de  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$  e foi possível observar a absorção referente a transição  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{2u}$  do ligante em 269 nm, e a transição  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_6$  do íon  $\text{Tb}^{3+}$  em 377 nm.

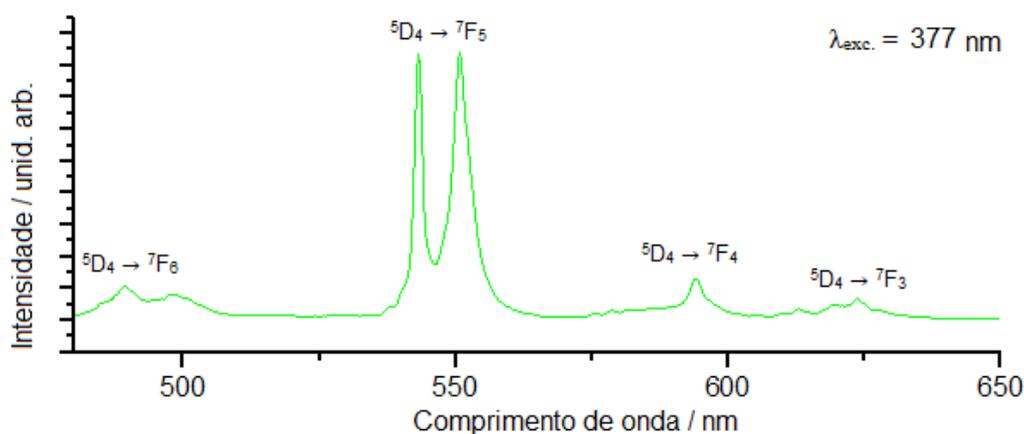
Assim, foram obtidos os espectros de emissão (EM) do difenilfosfinato de térbio como mostram as **figuras 39 e 40**, fixando-se os comprimentos de onda de excitação em 269 nm e 377 nm, respectivamente.

**Figura 39.** Espectro de emissão do  $[\text{Tb}(\text{dpp})_3]_n$  com excitação em 269 nm @ 298,15 K.



Fonte: Obra do autor (2022).

**Figura 40.** Espectro de emissão do  $[\text{Tb}(\text{dpp})_3]_n$  com excitação em 377 nm @ 298,15 K.



Fonte: Obra do autor (2022).

Em ambos espectros de emissão do  $[\text{Tb}(\text{dpp})_3]_n$  é possível visualizar as emissões características do íon  $\text{Tb}^{3+}$  referente as transições  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J=3, 4, 5$  e  $6$ ). Nota-se que, quando a excitação foi centrada na absorção do íon em 377 nm ( ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_6$ ), uma das bandas da transição  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$  apresentou intensidade relativamente superior da mesma banda quando a excitação foi feita na transição do ligante, em 269 nm.

#### 4.7 Medidas do comportamento térmico da luminescência

Além dos espectros de luminescência obtidos que foram abordados na seção 4.6, realizou-se medidas de extinção térmica da luminescência através de um sistema (**figura 41**) desenvolvido no laboratório de materiais luminescentes, que permite a medida dos espectros de luminescência dos compostos com variação simultânea de temperatura. Foram utilizadas as medidas dinâmicas de luminescência. Medidas dinâmicas de luminescência são aqui definidas como aquisições sucessivas de espectros de emissão de luz mediante a excitação contínua por uma fonte de energia (radiação UV, raios X, entre outras). As propriedades luminescentes podem estar associadas a outras propriedades do material luminescente em estudo, isto é, alterações de composição, de ligações químicas, de interações com outras espécies químicas, da organização de compostos em filmes e partículas etc. Assim, as medidas dinâmicas de luminescência podem ser utilizadas para acompanhar a evolução temporal de uma propriedade  $P$ , que interfere na luminescência de um material, se os espectros de emissão forem registrados em função do tempo e a dependência da propriedade  $P$  for minimamente caracterizada.

Os espectros de emissão podem ser obtidos por uma câmera CCD (“Charge-Coupled Device”) acoplada a um espectrógrafo num intervalo de comprimentos de onda  $\Delta\lambda$ , num intervalo de tempo de aquisição  $\Delta t$ . O intervalo de tempo  $\Delta t$  tem relação com a resolução temporal da medida. A definição de medida em “tempo real” surge no limite  $\Delta t \rightarrow 0$ , mas depende tanto da instrumentação, quanto do rendimento quântico ( $\phi$ ) e do tempo de vida ( $\tau$ ) de estado excitado dos centros luminescentes do material em estudo. Em termos práticos, utilizando as medidas dinâmicas de luminescência, a resolução temporal da medida é definida pelo limite  $\Delta t \rightarrow \tau$ . A instrumentação limita a medida no intervalo de tempo de abertura/fechamento ( $t_o$ ) da fenda de entrada da luminescência do material na câmera CCD.

A luminescência de uma amostra é influenciada por uma série de fatores, que podem ser enumerados como a intensidade da fonte de excitação, os comprimentos de onda de excitação e emissão, alteração da polarização da luz excitação/emissão, posição em que é realizada a medida e tempo de vida de estado excitado dos centros luminescentes da amostra. A intensidade de luminescência é uma função do tempo  $I = f(t)$ , a qual pode ser expressa por uma função monoexponencial, sendo o tempo de vida  $\tau$  o inverso do fator exponencial. Neste regime de  $I = f(t)$ , o tempo de vida pode ser definido como o tempo para que a intensidade luminescente diminua para  $1/e$  (~37%) do valor inicial. Em termos das constantes de velocidade do processo de emissão o tempo de vida (sendo a taxa de decaimento radiativa  $k_r$  e taxa de decaimento não radiativa  $k_{nr}$ ) e o rendimento quântico podem ser expressos como  $\tau = 1/(k_r + k_{nr})$  e  $\phi = k_r/(k_r + k_{nr})$ .

Considerando a propriedade  $P$  associada a uma transformação caracterizada pela constante de velocidade  $k$ , então, se  $\Delta t$  é da ordem de grandeza  $1/k$ , as medidas dinâmicas podem ser utilizadas para se estudar a evolução temporal de  $P$ . Ainda deve ser ressaltado que se  $\Delta t \gg 1/k$ , mas o sistema em estudo mantém suas propriedades sem que haja novas perturbações no sistema ( $P$  assume valor constante rapidamente durante  $\Delta t$ ), então, as medidas dinâmicas de luminescência permitem o estudo da evolução temporal de  $P$  em estados estacionários sucessivos, sincronizando-as com perturbações periódicas no sistema em estudo. As perturbações são diferentes da radiação utilizada para a excitação do material luminescente, que deve ser constante durante o experimento.

A luminescência pode funcionar como uma sonda estrutural em escala nanométrica. Como os processos de transferência de energia e emissão de luz acontecem em escalas reduzidas de tempo ( $< 100$  ms), os espectros de luminescência são influenciados por eventos que ocorrem em “escala molecular”. A emissão de um centro luminescente pode ser fortemente influenciada pelo seu ambiente e/ou presença de outras espécies químicas interagentes, que podem afetar tanto  $k_r$ , quanto  $k_{nr}$ . Deste modo, as medidas dinâmicas de luminescência podem ser utilizadas para a elucidação de alterações no ambiente “molecular” devido a mudanças de viscosidade, pH, polaridade, solvatação; distâncias e ângulos de ligação nos centros luminescentes, interações intermoleculares, quebra/formação de ligações químicas, entre outras propriedades.

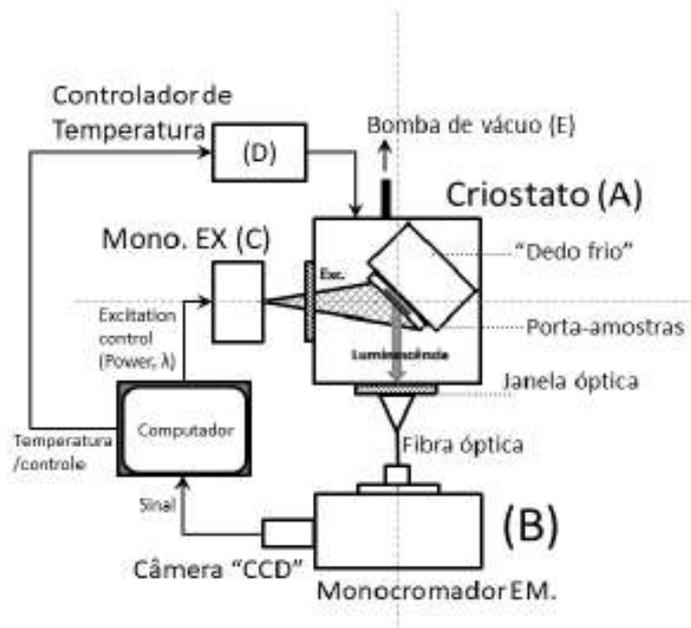
Há uma diferença em relação a medidas cinéticas de luminescência, na qual a excitação acontece com estímulos pulsados e a luminescência analisada num único comprimento de onda ou um intervalo de comprimentos de onda, seja na excitação, como na emissão. A intensidade obtida é analisada em relação ao fim do pulso de excitação, monitorando-a temporalmente até a extinção da luminescência. Nas medidas dinâmicas de luminescência, a fonte de excitação é mantida irradiando a amostra continuamente. É necessário garantir que a potência da fonte de excitação se mantenha constante ao longo do experimento. Representando a fluência<sup>1</sup> de uma fonte de excitação utilizada nas medidas dinâmicas de luminescência por  $\Phi$ , o experimento deve acontecer de maneira que  $\partial\Phi/\partial t \rightarrow 0$ .

Assim, os resultados obtidos nas medidas dinâmicas de luminescência formam um conjunto de espectros (com  $K$  espectros), que é totalizado pela definição do tempo de experimento  $T$  ( $K = T/\Delta t$ ). As variações do perfil espectral e da intensidade espectral são analisadas em função do tempo, resultando indiretamente na análise de  $P$  em função do tempo.

---

<sup>1</sup> Fluência espectral – Energia radiante que incide numa superfície por unidade de área, integrada num intervalo de tempo.

**Figura 41.** Representação esquemática do sistema de medidas de extinção térmica da luminescência.



Legenda: **(A)** Criostato "Adaptado". **(B)** Monocromador de emissão (SHAMROCK 163, Andor Tech., com grade de difração de 600 linhas mm<sup>-1</sup> e detector tipo câmera CCD iDus DV401A-BV, Andor Tech., de 1024 × 127 pixels). **(C)** Iluminador ISS, modelo P110, equipado com monocromador (distância focal de 100 mm, resolução de 1,0 nm, abertura F/3.5, grade de difração de 32 × 32 mm) e lâmpada contínua de arco de xenônio de 300 W (230-850 nm). **(D)** Controlador de temperatura.

Fonte: Obra do autor (2021).

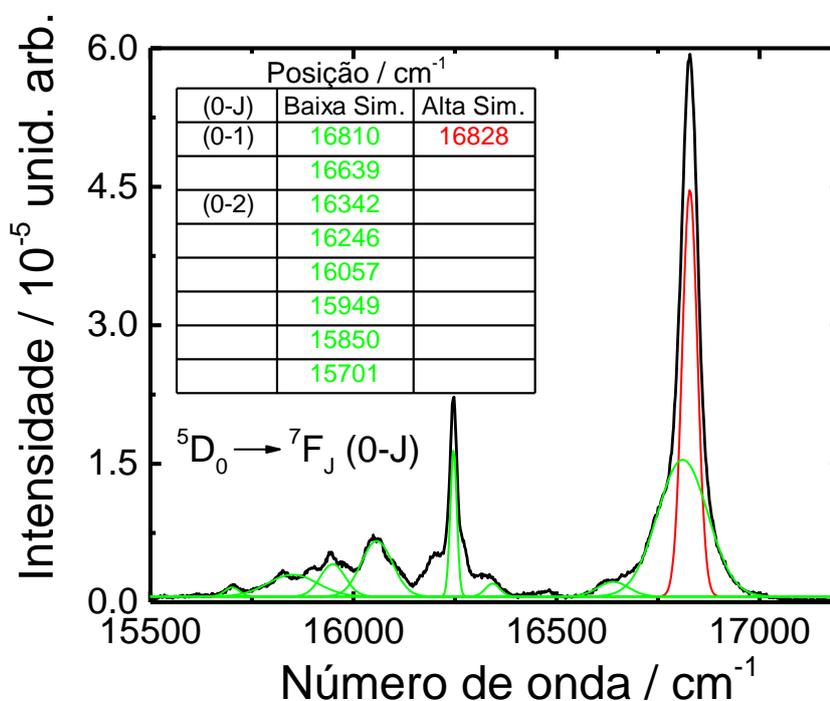
O sistema de medidas de extinção térmica da luminescência conta com o acoplamento de um monocromador de excitação (C) e emissão a um criostato (com dedo frio, (A), alimentado com nitrogênio líquido para diminuição da temperatura e com elementos de aquecimento para o controle do aquecimento das medidas (D). O criostato é isolado do ambiente externo e conta com janelas ópticas de quartzo para a excitação e coleta de luminescência da amostra. O vácuo é estabelecido por uma bomba de vácuo (E) modificada, capaz de fornecer 10 mTorr de pressão. Nestas condições a transmissão de calor entre a parte externa do criostato e o dedo frio é negligenciável, de modo que as medidas podem ser realizadas sem interferência de condensação ou aquecimento dos elementos acoplados ao criostato. Utiliza-se um segundo monocromador de emissão (B) na parte inferior do criostato para controle da intensidade de excitação da lâmpada.

As medidas do comportamento térmico da luminescência são utilizadas para avaliação da aplicação dos difenilfosfinatos de lantanídeos em nanotermometria. Foram medidas as propriedades luminescentes (espectros de emissão) em diferentes

temperaturas (faixa de  $-100^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ ) do difenilfosfinato de európio(III) e do difenilfosfinato de térbio(III).

O espectro de emissão do difenilfosfinato de európio(III) é caracterizado pela emissão multicentros de íon  $\text{Eu}^{3+}$ , prevalecendo a linha de emissão de um sítio de alta simetria, caracterizada pela transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (0-1). Podem ser identificadas emissões de centros de baixa simetria, associados as linhas de emissão da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (0-2). Para simplificação da discussão, baseado no trabalho de Abreu *et al.*<sup>25</sup>, podem ser considerados dois tipos de sítios: (i) um sítio octaédrico ( $\text{O}_h$ ) e (ii) sítios de baixa simetria, como por exemplo o de simetria  $\text{D}_{3h}$  (ou mais baixa simetria, como  $\text{D}_3$ ). O espectro de emissão do difenilfosfinato de európio(III) com excitação em 270 nm está representado na **figura 42**. Neste espectro é apresentada uma desconvolução das linhas de emissão das transições (0-1) e (0-2) considerando um sítio de alta simetria (banda gaussiana representada em vermelho e centrada em  $16828\text{ cm}^{-1}$ ) e as linhas de pelo menos dois sítios de baixa simetria (bandas gaussianas representadas em verde).

**Figura 42.** Espectro de emissão do difenilfosfinato de európio(III) na região de 575 a 645 nm com excitação fixada em 270 nm. As linhas verde e vermelha representam as desconvolúções realizadas nas bandas de emissão observadas.



Fonte: obra do autor (2022).

Como proposto por Bim *et al*<sup>32</sup>, os difenilfosfinato de lantanídeos são uma série de polímeros de coordenação constituídos por bastões e fios de simetria 1D1. Os sítios cristalográficos de lantanídeos provavelmente estão presentes na unidade assimétrica de repetição deste polímero, o que permite a pronta transferência de energia entre os sítios<sup>16,22</sup>. Assim, dependendo da proximidade dos sítios de Eu<sup>3+</sup>, os níveis de energia <sup>5</sup>D<sub>0</sub> e <sup>7</sup>F<sub>J</sub> de ambos os tipos de sítios podem estar termicamente acoplados. Propõe-se então, a utilização da razão de intensidades espectrais (0-2)/(0-1) no difenilfosfinato de európio(III) como parâmetro termométrico, ou seja,  $\Delta = I_{(0-2)}/I_{(0-1)}$ . No modelo proposto, seguindo a premissa dos tipos de sítios de Eu<sup>3+</sup> conforme a sua simetria (sítio A – alta simetria e sítios B – baixa simetria) e segundo a desconvolução realizada no espectro, a intensidade  $I_{(0-1)}$  pode ser considerada como,

$$I_{(0-1)} \approx I_{(0-1)}^A + I_{(0-1)}^B,$$

(2) e  $I_{(0-2)}$  como proveniente integralmente dos sítios de baixa simetria, isto é  $I_{(0-2)}^B$ . Assim,  $\Delta = I_{(0-2)}^B/[I_{(0-1)}^A + I_{(0-1)}^B]$ . Analisa-se agora o inverso do parâmetro termométrico, já que é possível separar duas contribuições para  $1/\Delta$  linearmente independentes e razoável de se supor numa primeira aproximação que  $[dI_{(0-1)}^B/dT] \cdot [dI_{(0-2)}^B/dT] \approx cte$ , isto é,

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{I_{(0-1)}^A + I_{(0-1)}^B}{I_{(0-2)}^B} = \frac{I_{(0-1)}^A}{I_{(0-2)}^B} + \frac{I_{(0-1)}^B}{I_{(0-2)}^B} \approx \frac{I_{(0-1)}^A}{I_{(0-2)}^B} + cte'.$$

(3) Portanto, já que se considera  $I_{(0-1)}^B/I_{(0-2)}^B \approx cte'$ , é possível utilizar a razão (0-2)/(0-1) do difenilfosfinato de európio(III) sem qualquer necessidade de desconvolução das bandas como parâmetro termométrico.

Segundo o modelo de Mott-Seitz, o parâmetro termométrico para duas transições, i.e., **1** e **2**, pode ser escrito como,

$$\Delta(T) = \frac{I_1}{I_2} = \frac{I_{01}}{1 + \sum_i \alpha_{1i} \exp\left(-\frac{\Delta E_{1i}}{k_B T}\right)} \cdot \frac{1 + \sum_i \alpha_{2i} \exp\left(-\frac{\Delta E_{2i}}{k_B T}\right)}{I_{02}},$$

(4) e,

$$\Delta(T) = \frac{1 + \sum_i \alpha_{2i} \exp\left(-\frac{\Delta E_{2i}}{k_B T}\right)}{1 + \sum_i \alpha_{1i} \exp\left(-\frac{\Delta E_{1i}}{k_B T}\right)}.$$

(5) Como mostra a **figura 43**, há dois casos a se considerar: (i) uma das transições

apresenta uma dependência com a temperatura muito menor que a outra; e (ii) ambas dependem similarmente com a temperatura e, portanto, o termo exponencial domina a intensidade de transição. Simplificando a Eq. (5) para que as transições tenham apenas um canal de relaxação, no primeiro caso, pode-se fazer na transição **2**,  $1 \gg \alpha_2 \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{k_B T}\right)$ , assim,

$$\Delta(T) = \frac{1}{1 + \alpha_1 \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{k_B T}\right)}.$$

(6)

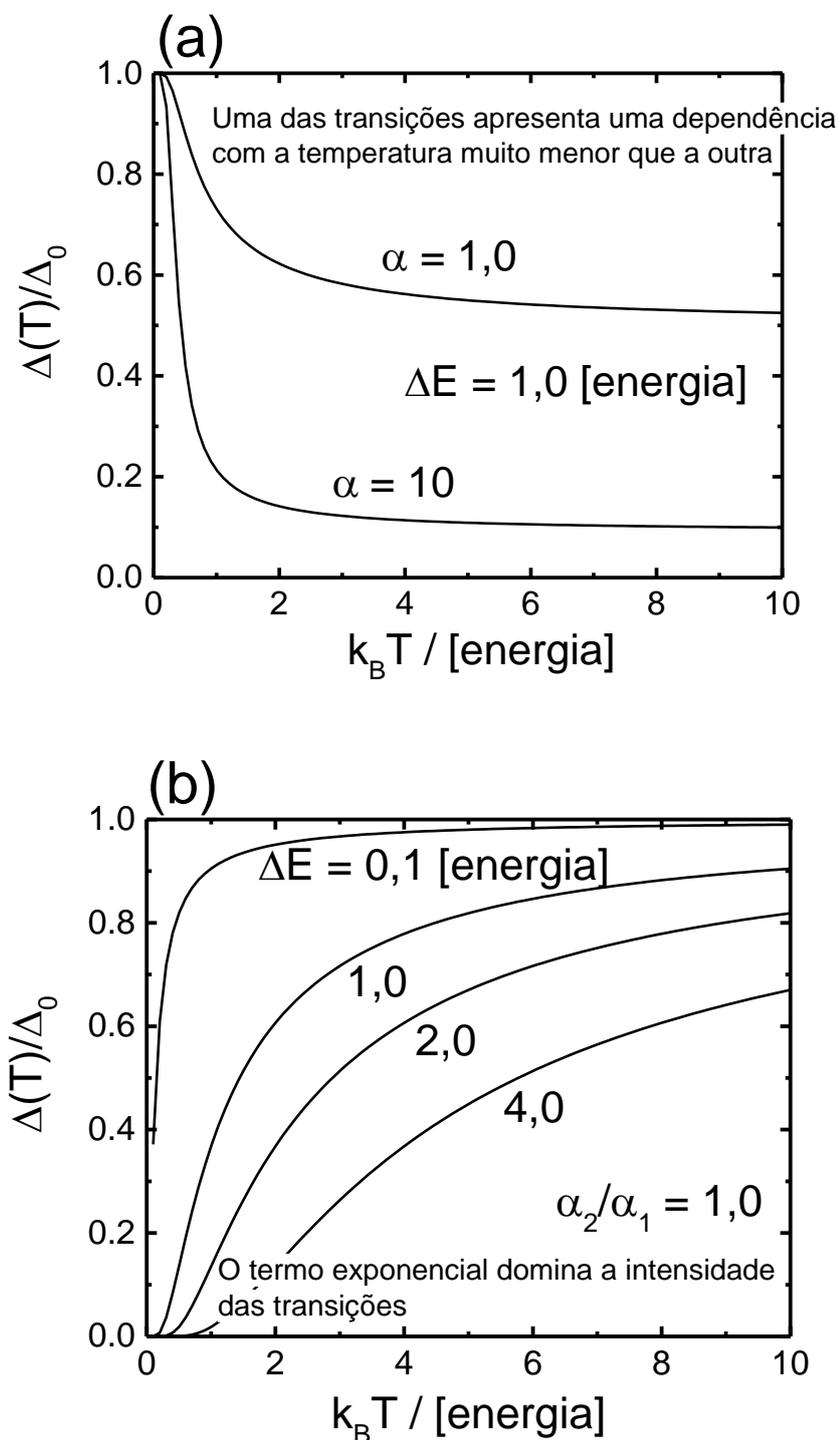
A maioria dos termômetros baseados em MOF's que utilizam como dopantes  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  reportados até hoje<sup>44,45</sup>, apresenta a forma funcional da Eq. (6), embora sejam ajustados como uma linha reta por um longo intervalo de temperatura. Isto se dá pelo perfil da curva de  $\Delta(T) = f(T)$ , que apresenta forma de S e uma região praticamente linear que decresce com a temperatura. Quando o termo exponencial domina a intensidade das transições, isto é,  $1 \ll \alpha \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$ , a Eq. (5) pode ser reescrita como,

$$\Delta(T) = \frac{1 + \alpha_2 \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{k_B T}\right)}{1 + \alpha_1 \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{k_B T}\right)} = \frac{\alpha_2 \exp\left(-\frac{\Delta E_2}{k_B T}\right)}{\alpha_1 \exp\left(-\frac{\Delta E_1}{k_B T}\right)} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \exp\left[-\frac{(\Delta E_2 - \Delta E_1)}{k_B T}\right]$$

(7)

Na Eq. (7) há a mesma forma de S para a curva  $\Delta(T) = f(T)$ , no entanto, agora há um crescimento do parâmetro termométrico com a temperatura.

**Figura 43.** Linearizações do parâmetro termométrico (razão de intensidades luminescentes entre duas transições termicamente acopladas) em função da temperatura utilizando o modelo de Mott-Seitz. (a) Uma das transições apresenta uma dependência com a temperatura muito menor que a outra. (b) O termo exponencial domina a intensidade das transições.

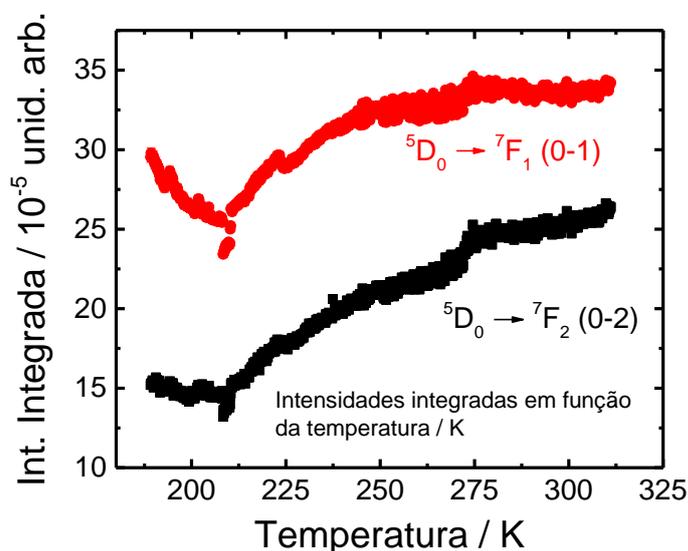


Fonte: Obra do autor (2022).

No difenilfosfinato de európio(III) ambas as transições (0-2) e (0-1) devem ser igualmente dependentes da temperatura. Assim, o termo exponencial deve governar as

intensidades das transições. As intensidades integradas das transições (0-2) e (0-1) do difenilfosfinato de európio(III) estão representadas na **Figura 44**.

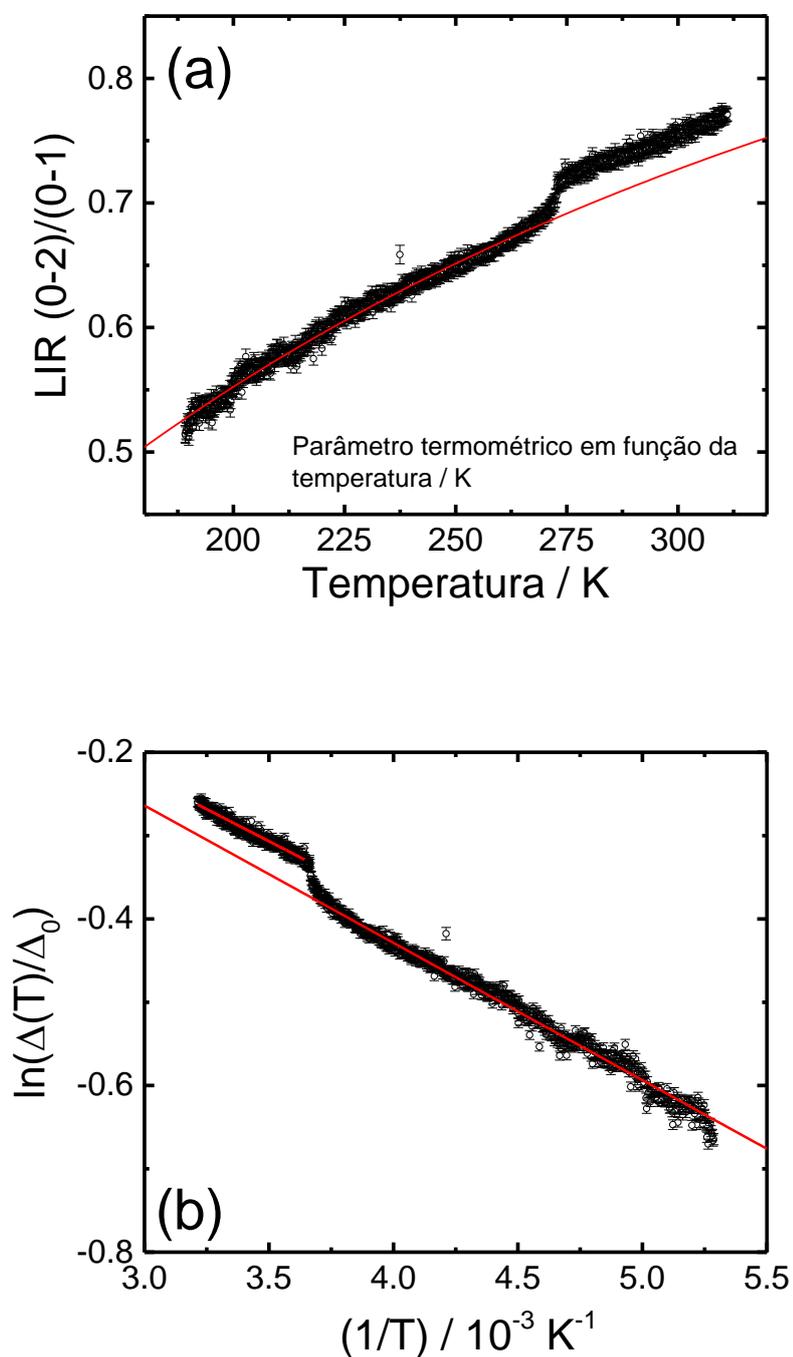
**Figura 44.** Intensidades integradas das transições (0-2) e (0-1) em função da temperatura do difenilfosfinato de európio(III).



Fonte: Obra do autor (2022).

Em baixas temperaturas, até  $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\sim 208\text{ K}$ ) há uma diminuição das intensidades com a temperatura e a partir daí aumentam-se as intensidades integradas com a temperatura. É possível se verificar uma maior dispersão dos dados à medida que a temperatura aumenta até a temperatura ambiente, no entanto as tendências verificadas nas curvas são precisas. A chamada razão de intensidades luminescentes (LIR, *luminescence intensity ratio*) está apresentada na **Figura 45**, e representa o parâmetro termométrico. O comportamento é aparentemente linear, no entanto deve-se seguir o comportamento previsto na Eq. (7). Para tal foi realizada a linearização desta curva, plotando-se  $\ln\left(\frac{\Delta(T)}{\Delta_0}\right) = f(1/T)$ , como pode-se ser observado na **Figura 45**. Os parâmetros do ajuste foram utilizados para representar a função em vermelho em ambos os gráficos. O coeficiente de correlação para a linearização é de 0,987 (e 0,958) e os parâmetros calculados a partir dos dados obtidos estão na **Tabela 14**. Percebe-se apenas uma mudança de linha de base no final da curva (início da curva de linearização). O ajuste dessa pequena região é similar ao anterior, reforçando a ocorrência de erro instrumental e não comportamento da amostra analisada.

**Figura 45.** (a) Razão de intensidade luminescentes LIR (0-2)/(0-1) em função da temperatura para o difenilfosfinato de európio(III). (b) Linearização do parâmetro termométrico.



Fonte: Obra do autor (2022).

Repetiu-se o experimento mais duas vezes utilizando outra amostra de difenilfosfinato de európio(III), mas desta vez numa região mais ampla de temperatura. Os resultados são análogos aos obtidos inicialmente, no entanto, desta vez utilizou-se uma condição de aquisição dos espectros com maior tempo de acumulação e um maior

tempo de aquisição, além de utilizar uma menor rampa de aquecimento para melhor sincronização dos espectros obtidos numa determinada temperatura quando se utiliza as medidas dinâmicas de luminescência. Estas condições de aquisição resultam numa menor dispersão dos dados espectrais integrados. Os resultados obtidos para a razão de intensidades luminescentes (LIR), bem como a linearização da curva obtida, estão representados na **Figura 46**. A linearização apresenta uma ótima correlação (0,995 e 0,992) com os dados – curvas em vermelho – e partir daqui pode ser realizada uma comparação entre os dados obtidos em ambos os experimentos.

**Tabela 14.** Parâmetros obtidos da linearização dos experimentos do comportamento térmico da luminescência do difenilfosfinato de európio(III).

Experimento	$\alpha_2/\alpha_1$	$(\Delta E_2 - \Delta E_1) / \text{cm}^{-1}$	$R^2$
1a*	1,2594	114,574	0,987
1b**	1,2603	106,857	0,958
2	2,8173	203,038	0,995
3	2,6439	194,650	0,992

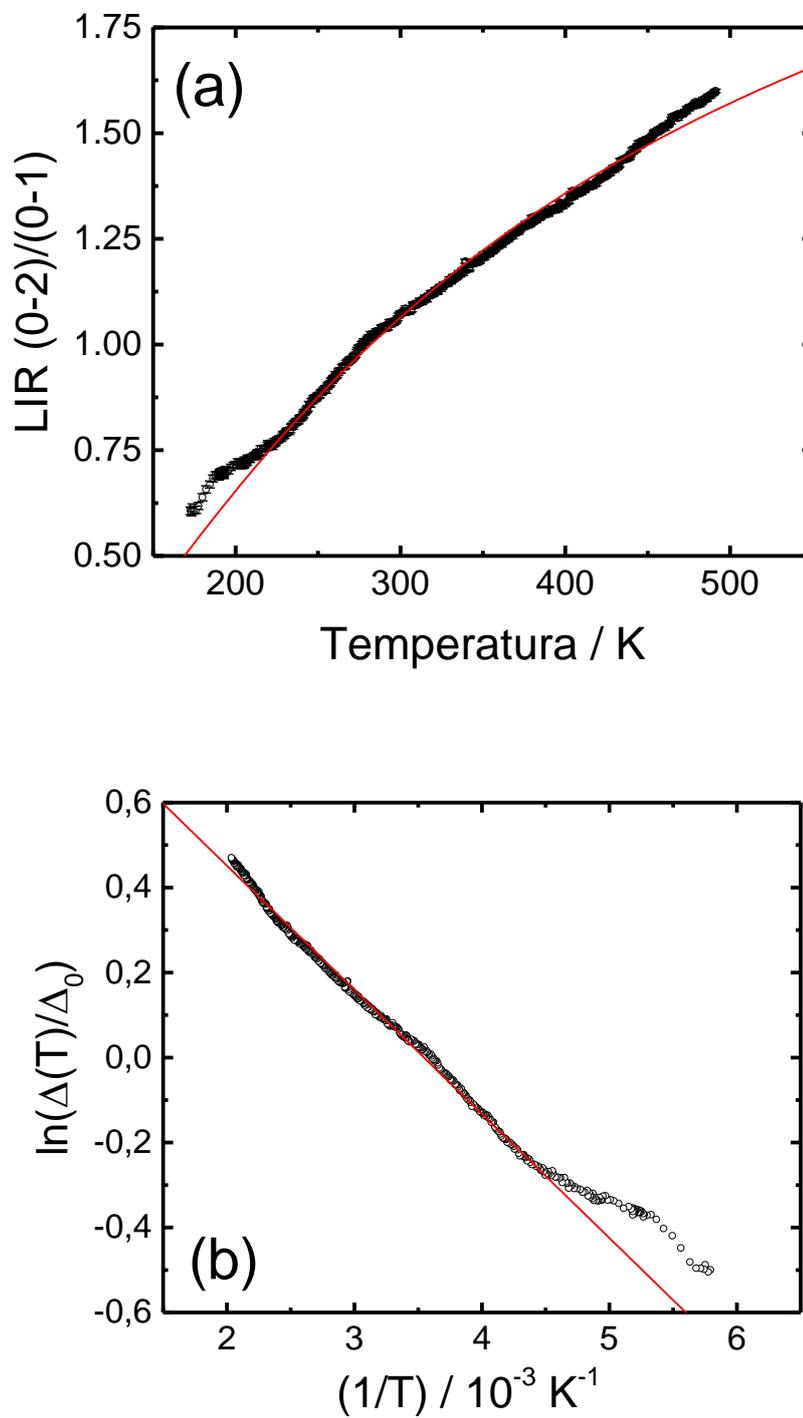
\*Linearização do maior intervalo com reta da curva (180-275 K). \*\*Linearização do menor intervalo da curva (275-325 K).

Fonte: Obra do Autor (2022).

A razão  $\alpha_2/\alpha_1$  mostra que os processos de relaxação são semelhantes e competem entre si, já que os valores obtidos para este parâmetro estão próximos a 1,0. A diferença entre as energias de ativação também é baixa, ou seja, em torno de  $200 \text{ cm}^{-1}$ , o que pode estar condizente com a diferença de energia entre os componentes (0-1) do sítio de alta simetria e (0-1) dos sítios de baixa simetria, bem como a diferença entre o componente (0-1) do sítio de alta simetria e o baricentro das linhas (0-2) dos sítios de baixa simetria.

Para confirmar a possibilidade de utilização de difenilfosfinatos de lantanídeos em nanotermometria, foi estudado o comportamento térmico da luminescência do composto difenilfosfinato de térbio(III). Neste caso, apesar da presença de sítios semelhantes nesta amostra, optou-se pela utilização da razão de duas intensidades das transições provenientes do nível  $^5D_3$  e do nível  $^5D_4$ , os quais apresentam-se como níveis termicamente acoplados. A desvantagem aqui, é que por se tratar de um composto nominalmente puro de térbio(III), observa-se forte supressão por concentração das emissões a partir do  $^5D_3$ .

**Figura 46.** (a) Razão de intensidade luminescentes LIR (0-2)/(0-1) em função da temperatura para o difenilfosfinato de európio(III). (b) Linearização do parâmetro termométrico. Segundo experimento.

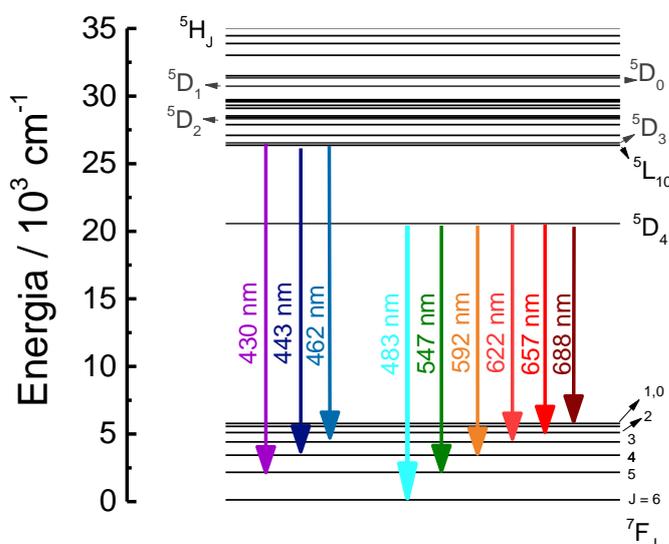


Fonte: Obra do autor (2022).

A representação simplificada dos processos fotofísicos de emissão do  $Tb^{3+}$  como observados nos espectros de emissão em temperaturas selecionadas estão representados

na **Figura 47**. O diagrama foi construído baseando-se a posição dos níveis no trabalho de Carnal *et al.*<sup>46</sup>. Por esse diagrama de energia vê-se claramente dois conjuntos de linhas, um mais deslocado para a região do azul no espectro eletromagnético (emissões a partir do nível  $^5D_3$ , com linhas em 430, 443 e 462 nm) e um segundo conjunto a partir da região do verde no espectro eletromagnético, estendendo-se até a região do vermelho (emissões a partir do nível  $^5D_4$ , com linhas em 483, 547, 592, 622, 657 e 688 nm).

**Figura 47.** Níveis de energia do  $Tb^{3+}$  e possíveis emissões a partir do  $^5D_3$  e  $^5D_4$ .

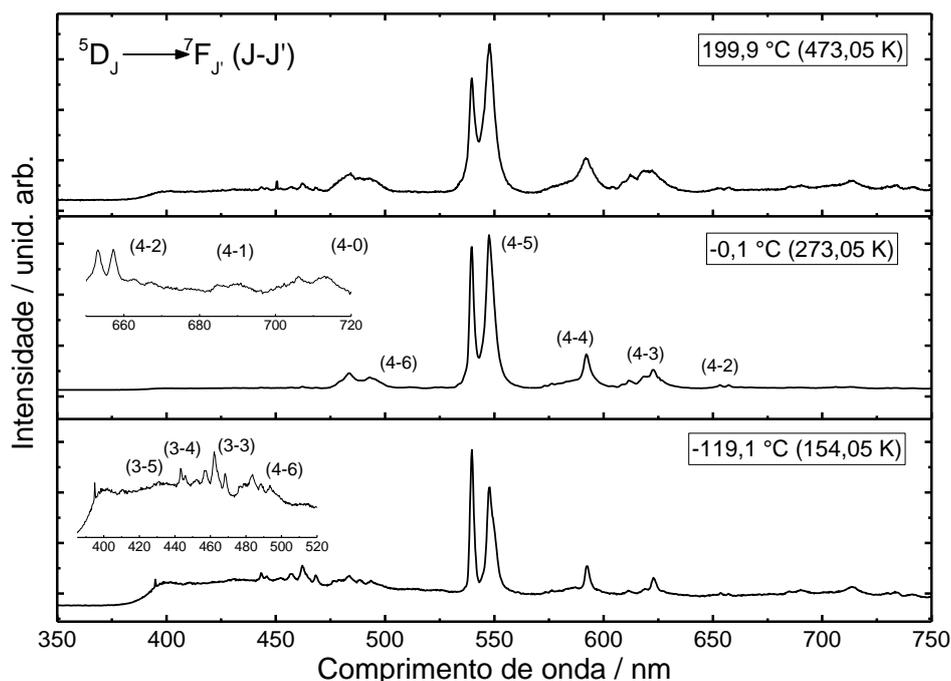


Fonte: Obra do autor (2022).

Há uma forte dependência da intensidade de emissão das bandas originadas a partir dos níveis emissores. O estudo do comportamento térmico da luminescência no difenilfosfinato de térbio(III) foi realizado na região de  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  (153,15 K) até  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (473,15 K). Na **Figura 48** são apresentados os espectros de emissão (350 a 920 nm) com excitação fixada em 270 nm para três temperaturas selecionadas, isto é,  $-119,9^{\circ}\text{C}$ ;  $-0,1^{\circ}\text{C}$  e  $199,9^{\circ}\text{C}$ . Pode-se notar que as emissões a partir do  $^5D_3$  são de baixa intensidade, sendo mais bem resolvidas a mais baixas e mais altas temperaturas. Mesmo tendo baixa intensidade, estas bandas podem ser utilizadas para analisar o comportamento térmico da luminescência já que as intensidades ( $I_i$ ) das transições superam o critério de confiabilidade adotado em medidas termométricas, isto é,  $I_i > 5\% \langle r \rangle + \langle r \rangle$ , na qual  $\langle r \rangle$  é o valor médio do ruído na faixa espectral em estudo. A baixa intensidade das transições oriundas do  $^5D_3$  podem ser explicadas pelo processo de transferência de

energia entre íons  $Tb^{3+}$  chamado de relaxação cruzada<sup>47</sup>. Um íon  $Tb^{3+}$  no nível excitado  $^5D_3$  pode transferir energia para um vizinho a uma distância crítica para a transferência se este perder energia segundo  $^5D_3 \rightarrow ^5D_4$ , com o íon vizinho absorvendo essa energia por  $^7F_6 \rightarrow ^7F_0$ , ou segundo o processo:  $Tb^{3+}(^5D_3) + Tb^{3+}(^7F_6) \rightarrow Tb^{3+}(^5D_4) + Tb^{3+}(^7F_0)$ .

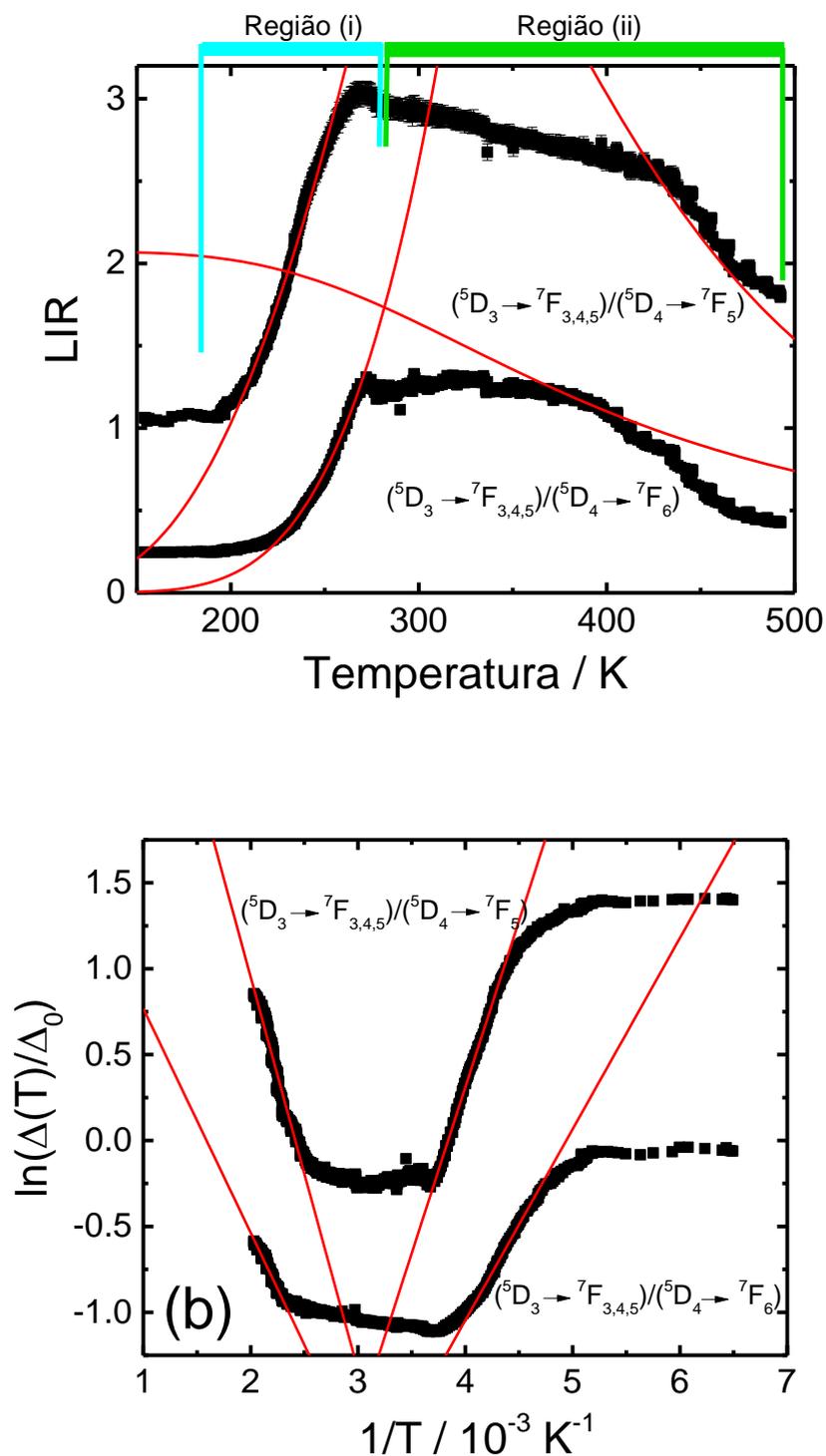
**Figura 48.** Espectros de emissão do difenilfosfinato de térbio(III) com excitação em 270 nm em temperaturas selecionadas



Fonte: Obra do autor (2022).

A razão de intensidades luminescentes (LIR) integrada utilizada como parâmetro termométrico foi desenvolvida para o conjunto de transições  $^5D_3 \rightarrow ^7F_{3,4,5}$  em relação as transições  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  e  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , como mostrado na **Figura 49**. Há duas regiões a ser consideradas. A primeira na qual ocorre um aumento da LIR com a temperatura e a segunda, onde há a diminuição de LIR com a temperatura. Estes comportamentos estão de acordo com os modelos proposto para a variação de LIR, segundo a relação de intensidades das transições, como mostrado na **Figura 49**. A baixa temperatura ambas as transições competem. Há uma região intermediária, na qual as transições a partir do  $^5D_3$  tornam-se desprezíveis (e o critério de confiabilidade falha), seguido da região em mais altas temperaturas, em que prevalecem as transições a partir do  $^5D_4$ .

**Figura 49.** (a) Razão de intensidade luminescentes para o difenilfosfinato de térbio(III). (b) Linearização do parâmetro termométrico.



Fonte: Obra do autor (2022).

Os ajustes realizados reproduziram adequadamente os dados na primeira região, no entanto, não se chegou numa boa descrição dos dados experimentais da segunda região de mais alta temperatura. Os dados dos ajustes realizados estão descritos na **Tabela 15**. De modo geral, a soma dos ajustes mostra que se descreve adequadamente o comportamento térmico da luminescência do difenilfosfinato de térbio(III) na faixa de temperatura em que foram realizadas as medidas espectrais. Além disso, é possível se restringir sua atuação a baixas temperaturas, tornando-o um nanotermômetro criogênico. Como o ajuste na região (ii) não foi satisfatório, limita-se a discussão aos parâmetros obtidos na região (i).

**Tabela 15.** Parâmetros obtidos da linearização dos experimentos do comportamento térmico da luminescência do difenilfosfinato de térbio(III).

Região	LIR	Fator pré-exponencial	$\Delta E / \text{cm}^{-1}$	$R^2$
(i)	$(^5D_3 \rightarrow ^7F_{3,4,5}) / (^5D_4 \rightarrow ^7F_6)$	128,662*	671,0697 <sup>#</sup>	0,991
	$(^5D_3 \rightarrow ^7F_{3,4,5}) / (^5D_4 \rightarrow ^7F_5)$	1501,24*	1324,38 <sup>#</sup>	0,997
(ii)	$(^5D_3 \rightarrow ^7F_{3,4,5}) / (^5D_4 \rightarrow ^7F_6)$	7,932883**	906,1105 <sup>##</sup>	0,961
	$(^5D_3 \rightarrow ^7F_{3,4,5}) / (^5D_4 \rightarrow ^7F_5)$	251,7484**	1590,26 <sup>##</sup>	0,971

\*O fator pré-exponencial na região (i) é a razão  $\alpha_2/\alpha_1$ , enquanto na \*\*região (ii) limita-se apenas a  $\alpha_1$ . <sup>#</sup>A variação  $\Delta E$  de energia na região (i) corresponde a diferença das energias de ativação para o processo de desativação térmica, isto é,  $E_2 - E_1$ . <sup>##</sup>Já na região (ii),  $\Delta E$  limita-se a  $E_1$ .

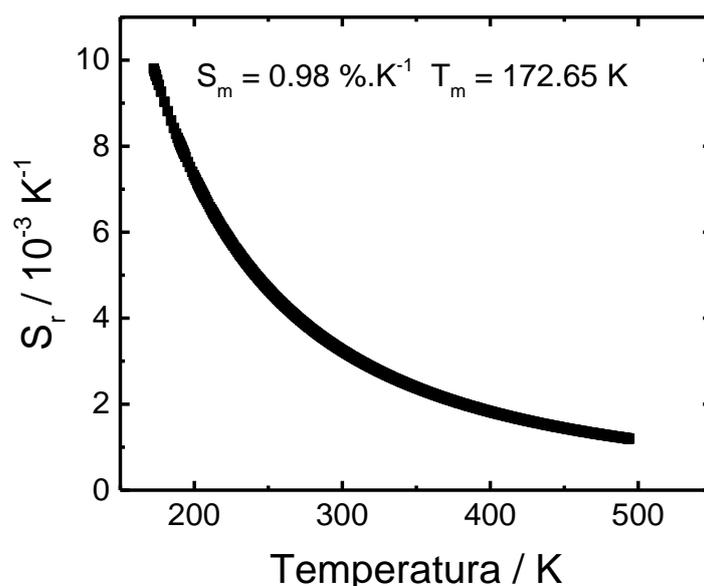
Fonte: Obra do autor (2022).

Os valores obtidos para o fator pré-exponencial na região (i), na qual as intensidades das transições consideradas no LIR podem ser diretamente comparadas, são elevados quando comparados ao difenilfosfinato de európio(III). Isto pode estar associada a supressão por concentração presente no difenilfosfinato de térbio(III). Entretanto há pouca concordância entre os valores obtidos de LIR  $(^5D_3 \rightarrow ^7F_{3,4,5}) / (^5D_4 \rightarrow ^7F_6)$  e LIR  $(^5D_3 \rightarrow ^7F_{3,4,5}) / (^5D_4 \rightarrow ^7F_5)$ . Com relação a  $E_2 - E_1$ ; diferença entre as energias de ativação do processo de extinção térmica deve estar associada a diferença observada nos espectros de emissão para as posições dos níveis  $^5D_3$  e  $^5D_4$  em relação aos  $^7F_j$ .

Por fim analisa-se as sensibilidades relativas ( $S_r$ ) dos termômetros utilizados. Essa medida permite a comparação da sensibilidade entre termômetros de diferentes naturezas. O cálculo é feito a partir da variação do parâmetro termométrico pela variação de temperatura, definida como a sensibilidade absoluta,  $S_a = d\Delta(T)/dT$ ; fazendo a razão entre  $|S_a|$  e o próprio parâmetro termométrico,  $S_r = |S_a|/\Delta(T)$ . Como são feitas medidas dinâmicas, o cálculo de  $S_a$  pode apresentar enorme dispersão de

pontos, o que impediria a obtenção de  $S_r$ . Para evitar esse erro, utilizou-se função  $\Delta(T) = f(T)$  gerada pelo ajuste dos dados experimentais nos gráficos  $\ln\left(\frac{\Delta(T)}{\Delta_0}\right) = f(1/T)$ . Como exemplo, é mostrado a função de  $S_r = f(T)$  para o difenilfosfinato de európio(III) obtido no segundo experimento para este composto (**Figura 50**). A máxima sensibilidade relativa é representada por  $S_m$ , correspondente a uma temperatura para este máximo,  $T_m$ . Os valores de  $S_m$  e  $T_m$  estão compilados na **Tabela 16**. O difenilfosfinato de térbio(III) apresenta grande sensibilidade relativa, já que sua sensibilidade máxima é de  $6,33 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$  (154,05 K), quando se considera a LIR – razão de intensidades luminescente – ( ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_{3,4,5}$ )/( ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ ). Uma alta sensibilidade, quando comparados a outros compostos similares de  $\text{Tb}^{3+}$ .

**Figura 50.** Sensibilidade relativa nos experimentos de termometria do difenilfosfinato de európio(III).



Fonte: Obra do autor (2022).

**Tabela 16.** Sensibilidade relativa máxima e temperatura do máximo para os compostos de difenilfosfinato de európio(III) e difenilfosfinato de térbio(III).

Compostos	$S_m / \text{\%}\cdot\text{K}^{-1}$	$T_m / \text{K}$
[Eu(dpp) <sub>3</sub> ]	0,98	172,65
[Tb(dpp) <sub>3</sub> ]	6,33*	154,05
	0,54**	154,05

\*( ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_{3,4,5}$ )/( ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ ). \*\*( ${}^5\text{D}_3 \rightarrow {}^7\text{F}_{3,4,5}$ )/( ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ).

Fonte: Obra do autor (2022).

Verifica-se para os compostos sintetizados boas sensibilidades relativas quando comparadas a outros compostos que também apresentam variação da intensidade luminescente com a temperatura. Os difenilfosfinatos como nanotermômetros apresentaram sensibilidade relativas dentro do intervalo de 0,5 até 7  $\% \cdot K^{-1}$ , tornando-os bons candidatos para aplicações nesta área<sup>48</sup>.

## 5. CONCLUSÃO

As análises térmicas dos difenilfosfinatos de terras raras obtidos demonstraram a alta estabilidade térmica dos compostos, indicando a obtenção de uma estrutura polimérica e foi possível verificar evidências da ocorrência da termo-oxidação do Ce(III) à Ce(IV) no  $[\text{Ce}(\text{dpp})_3]_n$ .

Os espectros de luminescência adquiridos com variação de temperatura mostraram que os compostos  $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]$  e  $[\text{Tb}(\text{dpp})_3]$  apresentam apreciáveis mudanças em seus espectros de emissão para diferentes temperaturas, vislumbrando a potencial aplicabilidade destes na área de nanotermometria.

A partir dos compostos obtidos através da precipitação por via úmida (PVU) foi possível verificar pelas fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura que a metodologia resulta em compostos com forma definida, se apresentando como polímeros de coordenação nanoestruturados 1D1 na forma de nanobastões e/ou nanofios e que a utilização de um terra rara tetravalente ( $\text{Ce}^{4+}$ ) deu origem a nanofios com comprimento aproximadamente 270% maior que o composto com terra rara trivalente ( $\text{Ce}^{3+}$ ).

Através da espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR) e da espectroscopia de energia dispersiva (EDS), confirmou-se a obtenção dos compostos de interesse pelos estiramentos verificados e os sinais característicos apresentados nos espectros, respectivamente.

Os espectros de emissão do  $[\text{Eu}(\text{dpp})_3]_n$  evidenciaram a presença do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em ao menos dois sítios com simetrias diferentes e demonstraram que através da síntese de PVU e PVU a partir do precursor hidroxicarbonato a contribuição do sítio de menor simetria aumenta quando a excitação é realizada nas transições do Európio trivalente. Já na síntese de PVU na presença de surfactante os sítios de menor simetria contribuíram pouco pro espectro de emissão mesmo quando a excitação foi feita nas transições do  $\text{Eu}^{3+}$ .

Os espectros de emissão do  $[\text{Tb}(\text{dpp})_3]_n$  apresentaram as transições características do  $\text{Tb}^{3+}$  quando a excitação foi feita na banda de absorção do ligante, evidenciado a ocorrência do efeito antena. E quando a excitação foi realizada na banda de absorção do íon foi possível notar uma diferença na intensidade de uma das bandas de emissão.

## 6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Tendo em vista entender melhor alguns aspectos acerca da estrutura e comportamento óptico dos difenilfosfinatos de terras raras, são perspectivas:

- O estudo de diferentes dopagens visando a obtenção de um composto com emissão de luz branca.

- A definição da razão da intensidade de luminescência por temperatura para a aplicação dos difenilfosfinatos de terras raras em nanotermometria.

- Estudar a influência da temperatura na luminescência de difenilfosfinatos codopados com Eu/Tb.

- Aliar metodologias de síntese como a S-PVU utilizada por Bim *et al.*<sup>32</sup> que prolongou significativamente o comprimento das partículas obtidas, à síntese do difenilfosfinato de terra rara tetravalente ( $Ce^{4+}$ ) que também deu origem a partículas de comprimento superior a outras sínteses.

## REFERÊNCIAS

1. 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.
2. GALACO, Ayla R. B. S.; LIMA, Juliana F.; SERRA, Osvaldo A. Lanthanoids in the metal-organic frameworks: a new class of porous materials. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 41, n. 6, p. 678-690, Jul. 2018.
3. FREM R. C. G. ARROYOS G. FLOR J. B. S. ALVES R. C. LUCENA G. N. SILVA C. M. COURA M. F. MOFs (metal-organic frameworks): uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos. **Quím. Nova**, vol. 41, n. 10, p. 1178-1191, 11 set. 2018.
4. FÉREY, G. Microporous Solids: From Organically Templated Inorganic Skeletons to Hybrid Frameworks...Ecumenism in Chemistry. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 10, p. 3084–3098, out. 2001.
5. LI, M. et al. Topological Analysis of Metal–Organic Frameworks with Polytopic Linkers and/or Multiple Building Units and the Minimal Transitivity Principle. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 2, p. 1343–1370, 22 jan. 2014.
6. ZHAO, D. et al. Tuning the Topology and Functionality of Metal–Organic Frameworks by Ligand Design. **Accounts of Chemical Research**, v. 44, n. 2, p. 123–133, 15 fev. 2011.
7. RUNGTAWEEVORANIT, B. et al. Cooperative effects at the interface of nanocrystalline metal–organic frameworks. **Nano Research**, v. 9, n. 1, p. 47–58, 14 jan. 2016.
8. ALLENDORF, M. D. et al. Luminescent metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1330, 21 abr. 2009.
9. MOELLER, T. The chemistry of the lanthanides. **New York: Reinhold**, 1963.
10. JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Phys. Review**, v. 127, n. 3, p. 750-761, 1962.
11. THOMPSON, L. C. Complexes. In: GSCHNEIDER, K. A. Jr.; EYRING, L. (Ed.). Handbook of physics and chemistry of rare earths. **Amsterdam: Elsevier**, v. 3, p. 209, 1984.
12. MOORE, E. G. SAMUEL, A. P. S. RAYMOND K. N. From antenna to assay: lessons learned in lanthanide luminescence. **Acc Chem Res**, v. 42, n. 4, p. 542–552, 2009.
13. LUMB, M. D. Luminescence spectroscopic. **London: Academic Press**, 1978.
14. FRANCISCO, C. S. **Complexos de lantanídeos contendo ligantes organofosforados como matrizes para materiais luminescentes**. 2009. 126 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2009.
15. BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. Luminescent materials. **Berlin: Springer –Verlag**, 1994. 228 p.
16. ROSA, I. L. V. **Estudo de transferência de energia Ce<sup>3+</sup> Tb<sup>3+</sup> em zeólitas. Propriedades luminescentes dos complexos [Eu(phen)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> e [Eu(bpy)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> e [Eu(bfa)<sub>3</sub>] suportadas nas zeólitas NH<sub>4</sub>Y**. 1995. 122 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.

17. SERRA, O. A.; NASSAR, E. J.; ZANIQUELLI, M. E. D.; ROSA, I. L. V. Organic complexes of Eu<sup>3+</sup> supported in functionalized silica gel: highly luminescent material. *J. Alloys Compd.*, v. 207-208, p. 454-456, 1994.
18. DUNSTAN, P. O.; VICENTINI, G. Lanthanide(III) – diphenylphosphinates. *An. Acad. Bras. Ciênc.*, v. 47, n. 1, p. 97-100, 1975.
19. BEL'TYOKOVA, S. V. et al. Luminescence and IR spectroscopy of europium (III) complexes with new organophosphorus ligands. *Coord. Chem.*, v. 15, n. 6, p. 509-513, 1989.
20. INNOCENTINI, A. P.; STUCCHI, E. B.; MASSABNI, A. M. G. **Estudo de difenilfosfinato de európio(III) como material luminescente.** In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. *Anais...*Caxambu. SBQ, 1996.
21. 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.
22. 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. SCARPARI, S.; STUCCHI, E. Effects of dispersion by Gd<sup>3+</sup> upon europium diphenylphosphinate luminescence. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 323–324, p. 740–742, jul. 2001.
24. 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.
25. ABREU, E. M. de. **Estudo dos difenilfosfinatos de lantânio ativados por cério, európio e térbio emissores luminescentes multicores.** 2008. 138 f. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2008.
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.
27. SOUZA, M. L. **Estudo da potencialidade dos difenilfosfinatos de lantânio dopados com Ce<sup>3+</sup> para aplicação em protetores solares.** 2008. 64 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2008.
28. MUNHOZ, J. F. V. L. **Estudo de difenilfosfinatos binários de lantânio(III) e cério(III) para uso em protetores solares.** 2010. 34 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2010.
29. ROSA, L. H. Z. R. **Estudo do efeito de cério como sensibilizador e ativador, em matrizes de difenilfosfinatos de lantânio, dopadas com európio e/ou térbio.** 2011. 49 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2011.
30. ROSA, L. H. Z. R. **Propriedades estruturais e espectroscópicas de complexos de difenilfosfinatos dos sistemas ternários La-Ce-Eu/La-Ce-Tb.** 2014. 105 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2014.

31. BIM, L. F. B. **Estrutura e algumas propriedades ópticas de difenilfosfinatos de terras-raras**. 2015. 43 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2015.
32. BIM, L. F. B. **Estrutura e propriedades ópticas de difenilfosfinatos de terras raras**. 2018. 77 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2018.
33. BRITES, C. D. S.; BALABHADRA, S.; CARLOS, L. D. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. **Advanced Optical Materials**, v. 7, n. 5, dec. 2018.
34. MANIASSO, Nelson. Ambientes micelares em química analítica. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 24, n. 1, p. 87-93, Fev. 2001.
35. 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.
36. BELLAMY, L. J.; BEECHER, L. 152. The infra-red spectra of organo-phosphorus compounds. Part III. Aliphatic acids and compounds related to natural products. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, n. 0, p. 728, 1953.
37. DAASCH, L.; SMITH, D. Infrared Spectra of Phosphorus Compounds. **Analytical Chemistry**, v. 23, n. 6, p. 853–868, 15 jun. 1951.
38. ROBINSON, E. A. Characteristic vibrational frequencies of oxygen compounds of phosphorus and chlorine: correlation of symmetric and asymmetric stretching frequencies of PO and ClO bonds. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 41, n. 1, p. 173–179, jan. 1963.
39. LIN-VIEN, D. et al. Organophosphorus Compounds. In: *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. [s.l.] Elsevier, 1991. p. 263–276.
40. ZHANG, G. Q. et al. Solubilities of diphenylphosphinic acid in selected solvents. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 5, p. 1192-1195, May 2008.
41. GÖRLLER-WALRAND, C. et al. Magnetic dipole transitions as standards for Judd–Ofelt parametrization in lanthanide spectra. **The Journal of Chemical Physics**, v. 95, n. 5, p. 3099–3106, set. 1991.
42. JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Molecular Physics**, v. 8, n. 3, p. 281–290, jan. 1964.
43. BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, jul. 2015.
44. LIU, X; AKERBOOM, S.; JONG, M.; MUTIKAINEN, I.; TANASE, S.; MEIJERINK, A.; BOUWMAN, E. Mixed-Lanthanoid Metal–Organic Framework for Ratiometric Cryogenic Temperature Sensing. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 23, p. 11323-11329, nov. 2015.
45. CUI, Y.; ZOU, W.; SONG, R.; YU, J.; ZHANG, W.; YANG, Y.; QIAN, G. A ratiometric and colorimetric luminescent thermometer over a wide temperature range based on a lanthanide coordination polymer. **Chemical communications**, v. 50, n. 6, p. 719-721, nov. 2013.

46. CARNAL, W.; FIELDS, P.; RAJNAK, K. Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. II.  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , and  $\text{Ho}^{3+}$ . **The Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 10, set. 2003.
47. BERDOWSKI, P.; LAMMERS, M.; BLASSE, G.  $^5\text{D}_3$ - $^5\text{D}_4$  cross-relaxation of  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\alpha$ -GdOF. **Chemical Physics Letters**. v. 113, n. 4, p. 387-390, jan. 1985.
48. SILVA, A. C. B. **Nanocristais de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopados com érbio para aplicações luminescentes**. 2017. 97 f. Tese (doutorado). Universidade federal de Sergipe, núcleo de pós-graduação em física, 2017.