

ELAINE CRISTINA MUNIZ

Metalosupramoléculas discretas e *Metal Organic Frameworks (MOFs)* baseados em íons lantanídeos: *Design*, Síntese, Caracterização e Propriedades

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para obtenção do título
de Doutora em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Regina Célia Galvão Frem

Coorientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Araraquara
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

M963m Muniz, Elaine Cristina
Metalosupramoléculas discretas e *Metal Organic Frameworks* (MOFs) baseados em íons lantanídeos: *design*, síntese, caracterização e propriedades / Elaine Cristina Muniz – Araraquara : [s.n], 2016
162 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Regina Célia Galvão frem
Coorientador: Marco Aurélio Cebim

1. Metais de terras raras. 2. Transferência de carga.
3. Polímeros organometálicos. 4. Compostos de coordenação.
5. Luminescência. I. Título.

DADOS CURRICULARES

ELAINE CRISTINA MUNIZ

I DADOS PESSOAIS

Nascimento: 03/09/1983
Nacionalidade: Brasileira
Naturalidade: Araraquara-SP
Filiação
Pai: José Carlos Muniz
Mãe: Cleide Navarro Muniz

II FORMAÇÃO ACADÊMICA

2009-2011 Mestrado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, *Campus* Araraquara.

2004-2008 Graduação em Licenciatura em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Instituto de Química, *Campus* Araraquara.

III. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

2014-2014 Contrato temporário; Enquadramento funcional: Professor efetivo do Ensino Médio; Disciplina: Química; Carga horária: 12 horas semanais; Regime: Parcial; Escola: Colégio Progresso Araraquara - CPA - Araraquara, SP.

2011-2012 Servidor público; Enquadramento funcional: Professor substituto do Ensino Médio; Disciplina: Química; Carga horária: 40 horas semanais; Regime: Integral; Escola: E.E. Prof. José Luiz de Siqueira - EEJLS - Barrinha, SP.

IV. TRABALHOS CIENTÍFICOS NO PRELO E PUBLICADOS

MUNIZ, E. C.; LAHOUD, M. G.; OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; FREM, R. C. G. Luminescent properties of Gd^{3+} and Eu^{3+} or Gd^{3+} and Tb^{3+} dinuclear heterometallic complexes involving succinate and 3,5-dicarboxypyrazolate ligands. No prelo.

LAHOUD, M. G.; MUNIZ, E. C.; ARROYOS, G.; FAVARO, M. DAVOLOS, M. R.; DVRIES, R.; ELLENA, J.; FREITAS, R. S.; ARRIGHI, E.; FREM, R. C. G. Rare earth coordination binuclear compounds constructed from 3,5-dicarboxypyrazolate and succinate intermetallic bridges. **New Journal of Chemistry**. Submetido.

GOES, M. S.; JOANNI, E.; MUNIZ, E. C.; SAVU, R.; HABECK, T. R.; BUENO, P. R.; FABREGAT-SANTIAGO, F. Impedance Spectroscopy Analysis of the Effect of

TiO₂ Blocking Layers on the Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 12415-12421, 2012.

MUNIZ, E. C.; GÓES, M. S.; PARRA, R.; JOANNI, E.; VARELA, J. A.; BUENO, P. R. Synthesis and characterization of mesoporous TiO₂ nanostructured films prepared by a modified sol-gel method for application in dye solar cells. **Ceramics International**, v.37, p. 1017-1024, 2011.

V. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

V.I. APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS NA FORMA DE PAINÉIS

ARROYOS, G.; MUNIZ, E. C.; FREM, R. C. G.; CEBIM, M. A. Composto de coordenação luminescente utilizando íon európio (III). In: **XXVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP**, (CIC 2015) realizada em Atibaia - SP no período de 04 a 06 de novembro de 2015.

MUNIZ, E. C.; LAHOUD, M. G.; OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; FREM, R. C. G. Propriedades luminescentes de compostos de coordenação bimetálicos heteronucleares baseados nos íons Dy³⁺ e Eu³⁺. **38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** (SBQ 2015) realizada em Águas de Lindóia - SP no período de 25 a 28 de maio de 2015.

ARROYOS, G.; MUNIZ, E. C.; FREM, R. C. G.; CEBIM, M. A.. Sólido de coordenação luminescente baseado no íon európio (III). In: **38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2015, (SBQ 2015) realizada em Águas de Lindóia - SP no período de 25 a 28 de maio de 2015.

MUNIZ, E. C.; LAHOUD, M. G.; OLIVEIRA, H. H. S.; CEBIM, M. A.; FREM, R. C. G. Luminescent properties of Gd³⁺ and Eu³⁺ dinuclear heterometallic complexes involving succinate and 3,5-dicarboxypyrazolate ligands. **17th International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter** (ICL'14) realizada em Wrocław - Polônia no período de 13 a 18 de julho de 2014.

LAHOUD, M. G.; MUNIZ, E. C.; SÁBIO, R. M.; ELLENA, J.; DAVOLOS, M. R.; FREM, R. C.G. Investigation of the relationship between thermal treatment and emission intensity of thulium(III) complexes. **Third International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials**. Realizada em Sorrento - Italia , 2013.

GOES, M. S., HABECK, T. R., MUNIZ, E. C., JOANNI, E., SAVU, R., FABREGAT-SANTIAGO, F., BISQUERT, J., BUENO, P. R. Impedance spectroscopy analysis of the effect of TiO₂ blocking layers on the efficiency of dye sensitized solar cells .**International Conference Nanoscale Materials and Devices for Energy Conversion, Storage and Biosensors** (NanoEnergy11), 2011, Natal.

MUNIZ, E. C.; GÓES, M. S.; BUENO, P. R.. Estudo de Células Solares Sensibilizadas por Corante Empregando Anodos Nanoestruturados a Base de TiO₂ Recobertos com Al₂O₃. In: **33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 28 a 31 de maio de 2010 em Águas de Lindóia, SP.

Da SILVA J.J. et al. Synthesis of SnO₂ nanoparticles for Dye-Sensitizer Solar Cells. In: **11^a International Conference on Advanced Materials**, 20 a 25 de setembro de 2009 no Rio de Janeiro/RJ.

MUNIZ, E. C. et al. Thick mesoporous TiO₂ nanostructured films obtained by screen-printing for application in dye-sensitized solar cells. In: **11^a International Conference on Advanced Materials**, 20 a 25 de setembro de 2009 no Rio de Janeiro/RJ.

MUNIZ, E. C. et al. TiO₂ nanostructured films for dye-sensitized solar cells. In: **XII Encontro da SBPMat**, 28 de setembro a 2 de outubro de 2008 em Guarujá/SP.

MUNIZ, E. C. et al. Síntese de filmes de TiO₂ nanoestruturados para a aplicação em células solares sensibilizadas por corante. In: **XX Congresso de Iniciação Científica da UNESP**, outubro de 2008 em São José dos Campos/SP.

MUNIZ, E. C. et al. Síntese de suspensão viscosa de TiO₂ para aplicação em células solares sensibilizadas por corante. In: **31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 26 a 29 de maio de 2008 em Águas de Lindóia/SP.

PARRA, R. et al. Sol-gel synthesis of TiO₂ nanostructured powders for applications in solar cells. In: **Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology (PTECH 2007)** 7 a 10 novembro de 2007 em Búzios - RJ – Brasil.

MUNIZ, E. C. et al. Estudo de células fotoeletroquímicas à base de eletrodos nanoestruturados de TiO₂/Al₂O₃. In: **XIX Congresso de Iniciação Científica - UNESP**, 22 a 26 de outubro de 2007 em Presidente Prudente/SP.

MUNIZ, E. C. et al. Estudo de células fotoeletroquímicas em sistemas TiO₂/Al₂O₃. In: **XV Congresso de Iniciação Científica - UFSCAR**, 8 a 11 de outubro de 2007 em São Carlos/SP.

V.I. APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS ORAL

MUNIZ, E. C.; GÓES, M. S.; BUENO, P. R.. Estudo de Células Solares Sensibilizadas por Corante Empregando Anodos Nanoestruturados a Base de TiO₂ Recobertos com Al₂O₃. In: **33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 28 a 31 de maio de 2010 em Águas de Lindóia, SP.

V.I.I. AVALIADORA

Avaliador de trabalhos da 1^a fase do XXVI Congresso de Iniciação Científica da Unesp realizado em Araraquara - SP no período de 15 a 16 de outubro de 2014.

VI. INDICAÇÃO AO PRÊMIO VALE-CAPIES DE CIÊNCIA E SUSTENTABILIDADE

Dissertação de mestrado “Preparação e caracterização estrutural e elétrica de células solares sensibilizadas por corantes empregando anodos nanoestruturados à base de TiO₂” foi indicada ao prêmio em 2013.

ELAINE CRISTINA MUNIZ

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutora em Química.

Araraquara, 26 de fevereiro de 2016.

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a. Dr.^a. Regina Célia Galvão Frem (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



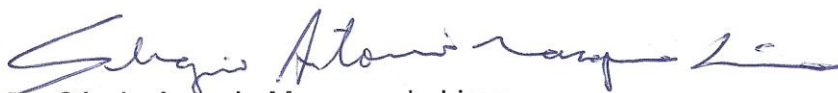
Prof. Dr. José Clayston Melo Pereira
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof.^a. Dr.^a. Rogéria Rocha Gonçalves
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras – USP, Ribeirão Preto



Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras – USP, Ribeirão Preto



Prof. Dr. Sérgio Antonio Marques de Lima
Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP, Presidente Prudente

Dedico este trabalho ao meu marido **Higor Henrique de Souza Oliveira** por seu amor, companheirismo, amizade e apoio, que me inspiraram a ser uma pessoa melhor a cada dia. Ao meu pai **José Carlos Muniz** por ter me ensinado tanto, através de exemplos, sobre honestidade, bondade e simplicidade durante o curto tempo que precisou permanecer aqui. À minha mãe **Cleide Navarro Muniz** pela ternura, lições de vida e por ser minha fonte infinita de amor. À minha irmã **Ana Lúcia Muniz** por sua amizade, amor e por seu apoio fundamental para que eu chegasse até aqui. Ao meu primo **Alexandre Ferreira da Silva** por todo seu carinho, incentivo e por ter feito minha vida mais alegre enquanto estive fisicamente entre nós. À toda minha família e amigos pelo amor, e apoio incondicional durante toda minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as conquistas que me permitiu e por todas as dificuldades com as quais eu já me deparei que me fizeram mais forte e por conceder-me a vida e a oportunidade de aprender e evoluir constantemente.

À minha orientadora **Profa. Dra. Regina Célia Galvão Frem** e ao meu coorientador **Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim**, pela confiança, amizade, disponibilidade e ensinamentos que auxiliaram o meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Aos professores presentes nas bancas do Exame Geral de Qualificação **Prof. Dr. Édison Pecoraro** e **Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos** e desta Tese de Doutorado, **Prof. Dr. José Clayston Melo Pereira**, **Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut**, **Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves** e **Prof. Dr. Sergio Antônio Marques de Lima** pela disposição e contribuições para este trabalho.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química Geral e Inorgânica, aos colegas de laboratório que já passaram pelo grupo e aos que estão atualmente, **Marcelo Lahoud**, **Gislaine Cunha**, **Ronan Freire**, **Jader Barbosa**, **Marcelo Favaro**, **Guilherme Lucena**, **Guilherme Arroyos**, **Gabriela Ricci**, **Renata Alves**, **Thales de Moura**, **Nathalia Thomazella**, pelas conversas e momentos de descontração e pela troca de experiências que foram muito importantes. Aos colegas de laboratório com os quais convivi durante a maior parte do meu doutorado e que se tornaram preciosos amigos **Carolina** e **Fillipe** pela amizade, convivência e bons exemplos.

Aos meus queridos tios **Dolores Veroni Navarro** e **Vanderlei Veroni Navarro** por todo carinho e disponibilidade em ajudar e por serem como segundos pais para mim. À minha doce avó **Wanda Veroni Navarro**, por todo seu amor e suas orações que me fizeram e fazem sentir mais protegida.

À minha segunda família com a qual a vida me presenteou **Glauber Tiozzo Capato**, **Dirceu de Oliveira**, **Fátima Aparecida de Souza Oliveira**, **Janaína Kelen de Souza Oliveira**, **Valentim de Jesus Cessonato**, por todo apoio e carinho. À pequena **Lívia de Oliveira Cessonato** que embora esteja acabando de chegar ao mundo já nos traz tantas alegrias.

Às minhas queridas amigas de infância, **Amanda Garcia Raphael**, **Cintia Cristina Vieira**, **Renata Quinteiro de Oliveira** e **Tatiane Stuchi**. Aos grandes amigos

conquistados nessa jornada acadêmica **Andressa Somensi, Carolina Gomes da Rocha, Carolina Rabal Biasetto, Daniara Cristina Fernandes, Josiel José da Silva, Juliana Cristina Holzbach, Juliana Ferreira de Brito, Maíke Krauser, Marcos Vinícius Foguel, Miguel Velloso Lelo e Vinícius Paschoalini Silva**, que sempre estiveram ao meu lado se alegrando com o meu sucesso e me ajudando sempre que precisei.

Ao **CNPQ** pela bolsa concedida e pelo apoio financeiro.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”

José de Alencar

“Cada dia que amanhece assemelha-se a uma página em branco, na qual gravamos os nossos pensamentos, ações e atitudes. Na essência, cada dia é a preparação de nosso próprio amanhã”

Chico Xavier

RESUMO

Materiais luminescentes despertam grande interesse nas pesquisas devido à variedade de aplicações, podendo ser empregados em displays eletrônicos, lâmpadas fluorescentes e diodos emissores de luz, por exemplo. Neste contexto, os íons lantanídeos trivalentes são destaque pois apresentam propriedades luminescentes únicas como alta pureza de cor, tempo de vida de nano a milissegundos e linhas de emissão definidas e estreitas provenientes de transições intraconfiguracionais 4f-4f. No entanto, devida à natureza proibida dessas transições, os íons lantanídeos apresentam baixa absorvidade molar. Para suprir essa deficiência, pode ser realizada a coordenação destes íons com bons grupos cromóforos capazes de transferir energia para os níveis 4f dos lantanídeos. Outra estratégia para melhorar as propriedades luminescentes de materiais é através da combinação e/ou dopagem utilizando diferentes lantanídeos, o que pode resultar na emissão de ambos os íons ou na emissão preferencial de um deles por meio de processos de transferência de energia. Espécies bimetalicas heteronucleares e polímeros de coordenação porosos (*Metal Organic Frameworks, MOFs*) se destacam neste cenário. Neste trabalho foram estudadas quatro séries de compostos bimetalicos heteronucleares utilizando succinato de sódio e ácido 3,5-dicarbóxi-pirazólico como ligantes e variando a razão entre dois íons lantanídeos distintos, $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$. Os compostos obtidos foram caracterizados por difração de raios X de monocristal e de pó, espectroscopia na região do IV, análise térmica, espectroscopia de reflectância difusa, espectroscopia de fotoluminescência com excitação UV, luminescência com excitação por raios X e microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia por energia dispersiva. Os complexos apresentaram interessantes propriedades luminescentes. Para as séries de compostos contendo íons Gd^{3+} , quanto maior a quantidade de Gd^{3+} , maior a intensidade da banda relativa à transferência de carga do ligante para o metal, indicando que os íons Gd^{3+} possuem um papel importante no mecanismo de transferência de energia do ligante para os lantanídeos emissores. Foram calculados os parâmetros de intensidade, as taxas de decaimento radiativo e não-radiativo e a eficiência quântica para a série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, que apresentaram baixa eficiência quântica, devido principalmente à supressão da luminescência pelas moléculas de água presente na estrutura. Os compostos da série $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ não apresentam transferência de energia entre os lantanídeos e só foi possível observar a emissão dos dois íons ao mesmo tempo quando a excitação é realizada no ligante ou quando se utilizou raios X para a excitação. Já na série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, observou-se transferência de energia apenas dos íons Tb^{3+} para os íons Eu^{3+} . O oposto não foi verificado. Os espectros de emissão dessa série registrados em diferentes temperaturas mostram que os compostos $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ possuem potencialidade para aplicação como termômetro molecular na faixa de temperatura entre -80 e 25°C. Foram realizadas três sínteses diferentes para preparação dos MOFs. Os compostos obtidos apresentam intensidade de emissão e eficiência quântica elevadas. Além disso, a estabilidade térmica dos compostos é evidência de que os compostos obtidos podem ser de fato MOFs.

Palavras-chave: íons lantanídeos, complexos bimetalicos heteronucleares, MOFs.

ABSTRACT

Luminescent materials attract interest in research due to the diversity of applications. These materials can be used at electronic displays, fluorescent lamps and light emitting diodes, for example. In this context, trivalent lanthanide ions are interesting because of their unique luminescent properties like high color purity, nano to milliseconds lifetime and narrow emission lines from 4f-4f transitions. However, because of the nature of forbidden 4f-4f transitions, lanthanide ions have low molar absorptivity. To supply this deficiency, the lanthanide ions can be coordinated to chromophore groups, capable of transfer energy to the 4f levels of lanthanides. It is also possible to improve the luminescent properties of materials by combining different lanthanides, which can result in the emission of both ions or in the preferential emission of one of them by energy transfer processes. Bimetallic heteronuclear complexes and metal organic frameworks (MOFs) are interesting in this context. In this work, four bimetallic heteronuclear compounds series with sodium succinate and 3,5-dicarboxypyrazolate ligands were prepared with different lanthanides ratio, $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$. The compounds were characterized by single crystal and powder X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, thermal analysis, UV-Vis spectroscopy, photoluminescence spectroscopy, X-ray excited optical luminescence and field emission gun-scanning electron microscopy, with energy dispersive X-ray spectroscopy. The complexes present interesting luminescent properties. In Gd^{3+} compounds series, by increasing the amount of Gd^{3+} ions in the sample, the intensity of the relative charge transfer band also increases, indicating that the Gd^{3+} ions play an important role in the energy transfer mechanism from ligands to the lanthanides. The intensity parameters, the radiative and non-radiative decay rates and the quantum efficiency were calculated to $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ series, which showed low quantum efficiency due to luminescence quenching by water molecules in the structure. The $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ compounds does not show energy transfer between the lanthanides ions and the emission from both ions was observed simultaneously only under excitation at the ligand absorption or under X-rays excitation. In the $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ series, the energy transfer was observed only from Tb^{3+} ions to the Eu^{3+} ions. The opposite was not verified. The emission spectra of the $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ compound recorded at different temperatures show that this series compounds present potential to be applied as molecular thermometer in the range of -80 to 25 °C. Three different syntheses were performed to prepare MOFs. The obtained compounds exhibit high emission intensity and good quantum efficiency. Furthermore, the thermal stability of the compounds is evidence to propose that the obtained compounds is indeed MOFs.

Keywords: lanthanide ions, bimetallic heteronuclear complexes, MOFs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Antiprisma quadrado (a) e dodecaedro trigonal (b) para números de coordenação 8, e prisma trigonal triencapusado (c) para número de coordenação 9.	25
Figura 2. Diferentes modos de coordenação do pirazol (M = metal).	26
Figura 3. (a) SBU do MOF-5 e (b) estrutura molecular do MOF-5 , $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]_n$...	33
Figura 4. Cristais formados do composto $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50%.	39
Figura 5. Imagem gerada por microscopia óptica dos monocristais da amostra $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50%, em (a) aumento de 4X e em (b) aumento de 10X.....	39
Figura 6. Estrutura do surfactante catiônico CTAB (a) e do ligante ácido trimésico (b).	40
Figura 7. Diagrama ORTEP do composto $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 50%.....	47
Figura 8. Estrutura dos ligantes succinato de sódio (a), 3,5-dicarboxipirazolato (b) e diagrama ORTEP do composto $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 50% com detalhe da geometria de coordenação prisma trigonal triencapusado apresentada pelos íons Ln^{3+} (c).....	48
Figura 9. Difrátogramas de raios X de pó para os compostos Gd^{3+} 100%, $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 25%, $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50% e Eu^{3+} 100%, ...	49
Figura 10. Curvas TGA e DTA da amostra $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50%, de fórmula molecular $[\text{GdEu}(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$	50
Figura 11. Curvas TGA e DTA da amostra $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 50%, de fórmula molecular $[\text{GdTb}(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$	50
Figura 12. Curvas TGA e DTA da amostra $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50%, de fórmula molecular $[\text{DyEu}(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$	51
Figura 13. Curvas TGA e DTA da amostra $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 50%, de fórmula molecular $[\text{EuTb}(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$	51
Figura 14. Espectros vibracionais na região do IV dos ligantes NaSuc e Nadcpz e do complexo Eu^{3+} 100%.	53
Figura 15. Espectros na região do IV dos compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$	54

Figura 16. Espectros na região do IV dos compostos $Gd^{3+}:Tb^{3+}$	54
Figura 17. Espectros na região do IV dos compostos $Dy^{3+}:Eu^{3+}$	55
Figura 18. Espectros na região do IV dos compostos $Tb^{3+}:Eu^{3+}$	55
Figura 19. (a) Espectros de reflectância difusa do composto de Eu^{+3} 100% e dos ligantes succinato de sódio (NaSuc) e 3,5-dicarbóxi-pirazol (Hdcpz); (b) atribuição das bandas observadas no espectro de reflectância difusa do composto de Eu^{+3} 100%.	57
Figura 20. Espectros de reflectância difusa dos compostos $Gd^{3+}:Eu^{3+}$	58
Figura 21. Espectros de absorção em função da energia obtidos através do tratamento dos dados da reflectância difusa dos compostos $Gd^{3+}:Eu^{3+}$	59
Figura 22. Gráfico de $[F(R_{\infty}) \times E]^{0,5}$ em função de E obtidos a partir dos dados de reflectância difusa do composto Eu^{3+} 100%.....	60
Figura 23. Energias das bordas de absorção dos compostos $Gd^{3+}:Eu^{3+}$ em função da concentração de íons Eu^{3+}	61
Figura 24 (a) Espectros de reflectância difusa do composto de Tb^{+3} 100% e dos ligantes; (b) atribuição das bandas observadas no espectro de reflectância difusa do composto de Tb^{+3} 100%.....	62
Figura 25. Espectros de reflectância difusa da série $Gd^{3+}:Tb^{3+}$	63
Figura 26. Espectros de absorção em função da energia obtidos através do tratamento dos dados da reflectância difusa dos compostos $Gd^{3+}:Tb^{3+}$	64
Figura 27. Energias das bordas de absorção dos compostos $Gd^{3+}:Tb^{3+}$ em função da concentração de íons Tb^{3+}	65
Figura 28. (a) Espectros de reflectância difusa do composto de Dy^{+3} 100% e dos ligantes succinato de sódio (NaSuc) e 3,5-dicarbóxi-pirazol (Hdcpz). (b) Espectros de reflectância de toda a série $Dy^{3+}:Eu^{3+}$	66
Figura 29. Espectros de absorção em função da energia obtidos através do tratamento dos dados da reflectância difusa dos compostos $Dy^{3+}:Eu^{3+}$	68
Figura 30. Energias das bordas de absorção dos compostos $Dy^{3+}:Eu^{3+}$ em função da concentração de íons Eu^{3+}	69

Figura 31. (a) Espectros de reflectância difusa do composto Eu^{3+} 100% (a) e do composto Tb^{3+} 100% (b).	70
Figura 32. Espectros de reflectância difusa de compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$	71
Figura 33. Espectros de absorção em função da energia obtidos através do tratamento dos dados da reflectância difusa dos compostos $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$	72
Figura 34. Energias das bordas de absorção dos compostos $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ em função da concentração de íons Eu^{3+}	73
Figura 35. Espectros de excitação das amostras $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ com $\lambda_{\text{em}} = 615,5 \text{ nm}$. ..	74
Figura 36. Diagrama de níveis de energia do composto Eu^{3+} 100%.	77
Figura 37. Diagrama de níveis de energia do composto $\text{Gd}:\text{Eu}^{3+}$	78
Figura 38. Espectros de emissão dos compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ com $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$	79
Figura 39. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com excitação em 270 nm ...	80
Figura 40. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com excitação em 394 nm....	81
Figura 41. Variação do tempo de vida em função da concentração de íons Eu^{3+}	82
Figura 42. Diagrama de energia que ilustra os processos de retrotransferência via TCLM para os composto da série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$	84
Figura 43. Parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 em função da concentração de íons Eu^{3+} nos compostos da série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$	85
Figura 44. (a) Espectros de excitação dos compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ com $\lambda_{\text{em}} = 546,5 \text{ nm}$ e (b) atribuição das principais transições do composto Tb^{3+} 100%.	86
Figura 45. Diagrama de energia que ilustra os processos de transferência de energia dos níveis excitados do ligantes para os íons Tb^{3+} para o composto Tb^{3+} 100% (a) e para a série $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$	89
Figura 46. Espectros de emissão dos compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ com $\lambda_{\text{ex}} = 369 \text{ nm}$	90

Figura 47. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $Gd^{3+}:Tb^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ com excitação em 270 nm ...91

Figura 48. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $Gd^{3+}:Tb^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com excitação em 270 nm ...92

Figura 49. Variação do tempo de vida em função da concentração de íons Tb^{3+} 93

Figura 50. (a) Espectro de excitação do composto Dy^{3+} 100% com $\lambda_{em} = 572$ nm e **(b)** Espectro de emissão do composto Dy^{3+} 100% com $\lambda_{ex} = 387$ nm. 94

Figura 51. A representação da cor resultante da emissão do composto Dy^{3+} 100% do diagrama CIE 95

Figura 52. Diagrama de energia que ilustra os processos de transferência de energia dos níveis excitados dos ligantes para os íons Dy^{3+} para o composto Dy^{3+} 100%. 96

Figura 53. (a) Espectros de excitação dos compostos Dy^{3+} 100% ($\lambda_{em} = 535$ nm), Eu^{3+} 100% ($\lambda_{em} = 616$ nm) e do composto $Dy^{3+}:Eu^{3+}$ 50% ($\lambda_{em} = 535$ e 616 nm) e **(b)** Espectros de emissão dos compostos Dy^{3+} 100% ($\lambda_{ex} = 387$ nm), Eu^{3+} 100% ($\lambda_{ex} = 394$ nm) e do composto $Dy^{3+}:Eu^{3+}$ 50% ($\lambda_{ex} = 387$ e 394 nm). 97

Figura 54. Espectros de emissão dos compostos Dy^{3+} 100% ($\lambda_{ex} = 387$ nm), Eu^{3+} 100% ($\lambda_{ex} = 394$ nm) e do composto $Dy^{3+}:Eu^{3+}$ 5% ($\lambda_{ex} = 270$ nm). No detalhe (canto esquerdo superior) o diagrama cromatográfico dos espectros.....99

Figura 55. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $Dy^{3+}:Eu^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com excitação em 270 nm...100

Figura 56. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $Dy^{3+}:Eu^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com excitação em 394nm...100

Figura 57. Variação do tempo de vida em função da concentração de íons Eu^{3+} ..101

Figura 58. Espectros de excitação dos compostos $Eu^{3+}:Tb^{3+}$ 1%, $Eu^{3+}:Tb^{3+}$ 10%, $Eu^{3+}:Tb^{3+}$ 95% e $Eu^{3+}:Tb^{3+}$ 99% com $\lambda_{em} = 617$ nm. 103

Figura 59. Espectros de excitação dos compostos Tb^{3+} 100%, $Eu^{3+}:Tb^{3+}$ 1%, $Eu^{3+}:Tb^{3+}$ 10%, $Eu^{3+}:Tb^{3+}$ 95% e $Eu^{3+}:Tb^{3+}$ 99% com $\lambda_{em} = 547$ nm. 104

Figura 60. Espectros de emissão dos compostos Eu^{3+} 100%, $Eu^{3+}:Tb^{3+}$ 5%, $Eu^{3+}:Tb^{3+}$ 25%, $Eu^{3+}:Tb^{3+}$ 75%, $Eu^{3+}:Tb^{3+}$ 95% e Tb^{3+} 100% com $\lambda_{ex} = 270$ nm.....105

Figura 61. Espectros de emissão dos compostos $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 5%, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 25%, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 75%, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 95% e Tb^{3+} 100% com $\lambda_{\text{ex}} = 369 \text{ nm}$.	106
Figura 62. Espectros de emissão dos compostos Eu^{3+} 100%, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 5%, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 25%, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 75% e $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 95% com $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.	106
Figura 63. Diagrama de energia que ilustra os processos de transferência de energia dos níveis excitados do ligantes para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} para a série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$.	107
Figura 64. A representação da cor do diagrama CIE resultante da emissão dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ quando a excitação foi realizada em 270nm.	109
Figura 65. A representação da cor do diagrama CIE resultante da emissão dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ quando a excitação foi realizada em 369 nm.	110
Figura 66. A representação da cor do diagrama CIE resultante da emissão dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ quando a excitação foi realizada em 394nm.	110
Figura 67. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com excitação em 270 nm.	112
Figura 68. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com excitação em 369 nm.	112
Figura 69. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com excitação em 394 nm.	113
Figura 70. Variação do tempo de vida em função da concentração de íons Tb^{3+} dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com excitação em 270, 369 e 394 nm.	114
Figura 71. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ com excitação em 270 nm.	115
Figura 72. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ com excitação em 369 nm.	116
Figura 73. Variação do tempo de vida em função da concentração de íons Tb^{3+} dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ com excitação em 270 e 369 nm.	117
Figura 74. Espectros de emissão do composto $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}50\%$ variando a temperatura de 153 a 473 K, quando o composto foi excitado em 270 nm.	118

Figura 75. Intensidade do da banda atribuída à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ dos íons Tb^{3+} no composto $Eu^{3+}:Tb^{3+}50\%$ em função da temperatura, quando o composto foi excitado em 270 nm. Em detalhe no canto superior esquerdo a intensidade das transições obtida integrando das bandas. 119

Figura 76. Intensidade do da banda atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dos íons Eu^{3+} no composto $Eu^{3+}:Tb^{3+}50\%$ em função da temperatura, quando o composto foi excitado em 270 nm. Em detalhe no canto superior esquerdo a intensidade das transições obtida integrando das bandas. 120

Figura 77. Valores obtidos integrando-se as bandas atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}) em função da temperatura, quando o composto $Eu^{3+}:Tb^{3+}50\%$ foi excitado em 270 nm. 121

Figura 78. Representação da cor do diagrama CIE resultante da emissão do $Eu^{3+}:Tb^{3+}50$ quando a excitação foi realizada em 270nm em diferentes temperaturas. 122

Figura 79. Razão entre as intensidades das bandas atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}) com ajuste linear na faixa de temperatura entre 193 e 298 K. 123

Figura 80. Espectros de emissão normalizados do composto $Eu^{3+}:Tb^{3+}50\%$ variando a temperatura de $-140^{\circ}C$ à $300^{\circ}C$ (133 à 573 K) quando o composto foi excitado em 369 nm. 124

Figura 81. Intensidade da banda atribuída à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ dos íons Tb^{3+} no composto $Eu^{3+}:Tb^{3+}50\%$ em função da temperatura, quando o composto foi excitado em 369 nm. Em detalhe no canto superior esquerdo a intensidade das transições obtida integrando as bandas. 125

Figura 82. Intensidade da banda atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dos íons Eu^{3+} no composto $Eu^{3+}:Tb^{3+}50\%$ em função da temperatura, quando o composto foi excitado em 369 nm. Em detalhe no canto superior esquerdo a intensidade das transições obtida integrando as bandas. 126

Figura 83. Valores obtidos integrando-se as bandas atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}) em função da temperatura, quando o composto $Eu^{3+}:Tb^{3+}50\%$ foi excitado em 369 nm. 127

Figura 84. Representação da cor do diagrama CIE resultante da emissão do $Eu^{3+}:Tb^{3+}50$ quando a excitação foi realizada em 369 nm variando-se a temperatura de 153 à 573 K. 128

Figura 85. Razão entre as intensidades das bandas atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}) com o ajuste linear na faixa de temperatura entre 193 e 298 K. Excitação em 369 nm.	129
Figura 86. Razão entre as intensidades das bandas atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}) com excitação em 270 nm e 369 nm.	130
Figura 87. Espectros do homonuclear Eu^{3+} 100% obtido por XEOL em comparação com o obtido por excitação UV em 270nm e 394 nm.	131
Figura 88. Espectros do homonuclear Tb^{3+} 100% obtido por XEOL em comparação com o obtido por excitação UV em 270nm e 369 nm.	131
Figura 89. Espectros do homonuclear Dy^{3+} 100% obtido por XEOL em comparação com o obtido por excitação UV.	132
Figura 90. Espectros do heteronuclear $Gd^{3+}:Eu^{3+}$ 50% obtido por XEOL em comparação com o obtido por excitação UV.	133
Figura 91. Espectros do heteronuclear $Gd^{3+}:Tb^{3+}$ 50% obtido por XEOL em comparação com o obtido por excitação UV.	133
Figura 92. Espectros do heteronuclear $Dy^{3+}:Eu^{3+}$ 50% obtido por XEOL em comparação com o obtido por excitação UV.	134
Figura 93. Espectros do heteronuclear $Eu^{3+}:Tb^{3+}$ 50% obtido por XEOL em comparação com o obtido por excitação UV.	135
Figura 94. Imagens do composto $Gd^{3+}:Eu^{3+}$ 25% obtidas por SEM-FEG com ampliações de (a) 100, (b) 10.000 e (c) 30.000 vezes.	136
Figura 95. Espectroscopia por energia dispersiva EDS do composto $Gd^{3+}:Eu^{3+}$ 25% realizada em uma região após o aumento de 30.000 vezes.	136
Figura 96. Imagens do composto $Gd^{3+}:Tb^{3+}$ 25% obtidas por SEM-FEG com ampliações de (a) 100, (b) 10.000 e (c) 30.000 vezes.	138
Figura 97. Espectroscopia por energia dispersiva EDS do composto $Gd^{3+}:Tb^{3+}$ 25% realizada em uma região após o aumento de 30.000 vezes.	138
Figura 98. Imagens do composto $Dy^{3+}:Eu^{3+}$ 25% obtidas por SEM-FEG com ampliações de (a) 100, (b) 10.000 e (c) 30.000 vezes.	139

Figura 99. Espectroscopia por energia dispersiva EDS do composto $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 25% realizada em uma região após o aumento de 30.000 vezes.	140
Figura 100. Imagens do composto $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 25% obtidas por SEM-FEG com ampliações de (a) 100, (b) 2.000 vezes.	141
Figura 101. Espectroscopia por energia dispersiva EDS do composto $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 25% realizada em uma região após o aumento de 2.000 vezes.	141
Figura 102. Espectros vibracionais na região do IV do ácido trimésico precursor e os compostos Eu-T (I), Gd/Eu-T(I) e Gd/Eu-T(II).	143
Figura 103. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos compostos (a) Eu-T(I) (b) Gd/Eu-T(I) e (c) Gd/Eu-T(II).....	144
Figura 104. Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$) dos compostos Eu-T (I), Gd/Eu-T (I) e Gd/Eu-T (II) registrados em temperatura ambiente.	145
Figura 105. Espectros de emissão obtidos por UV-PLS ($\lambda_{\text{ex}} = 270$ e 394 nm) e por XEOL do composto Eu-T (I), registrados em temperatura ambiente.....	146
Figura 106. Espectros de emissão obtidos por UV-PLS ($\lambda_{\text{ex}} = 270$ e 394 nm) e por XEOL do composto Gd/Eu-T (I), registrados em temperatura ambiente.....	147
Figura 107. Espectros de emissão obtidos por UV-PLS ($\lambda_{\text{ex}} = 270$ e 394 nm) e por XEOL do composto Gd/Eu-T (II), registrados em temperatura ambiente.....	147
Figura 108. Curvas de decaimento da emissão dos compostos Eu-T(I), Gd/Eu-T(I) e Gd/Eu-T(II) , registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com excitação em 394 nm.	149
Figura 109. Curvas TGA e DTA do composto Eu-T(I).	151
Figura 110. Curvas TGA e DTA do composto Gd/Eu-T(I).	152
Figura 111. Curvas TGA e DTA do composto Gd/Eu-T(II).	152

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidades dos reagentes precursores utilizados para a obtenção dos heteronucleares $Gd^{3+}:Eu^{3+}$	37
Tabela 2. Quantidades dos reagentes precursores utilizados para a obtenção dos heteronucleares $Gd^{3+}:Tb^{3+}$	37
Tabela 3. Quantidades dos reagentes precursores utilizados para a obtenção dos heteronucleares $Dy^{3+}:Eu^{3+}$	38
Tabela 4. Quantidades dos reagentes precursores utilizados para a obtenção dos dímeros $Eu^{3+}:Tb^{3+}$	38
Tabela 5. Proporção molar entre os reagentes precursores utilizados para a obtenção dos compostos Eu-T (I), Gd/Eu-T (I) e Gd/Eu-T (II).	42
Tabela 6. Perdas de massa teórica e experimental dos principais eventos observados na TGA para os compostos $Gd^{3+}:Eu^{3+}$ 50%, $Gd^{3+}:Tb^{3+}$ 50%, $Dy^{3+}:Eu^{3+}$ 50% e $Eu^{3+}:Tb^{3+}$ 50%.	52
Tabela 7. Principais frequências vibracionais no IV e atribuições para complexo Eu^{3+} 100%.	53
Tabela 8. Atribuição das principais bandas dos espectros de reflectância difusa do composto Dy^{3+} 100%.e Eu^{3+} 100%.	67
Tabela 9. Valores de energia relacionados aos estados excitados determinados a partir de dados experimentais (espectros de excitação e emissão).	76
Tabela 10. Valores do tempos de vida (com os erros) dos compostos da série $Gd^{3+}:Eu^{3+}$, obtidos por meio do ajuste exponencial de primeira ordem da curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $Gd^{3+}:Eu^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com excitação em 270 e 394 nm.....	81
Tabela 11. Parâmetros de eficiência dos compostos $Gd^{3+}:Eu^{3+}$ calculados a partir dos espectros de emissão com excitação em 394nm.....	83
Tabela 12. Valores de energia relacionados aos estados excitados determinados a partir de dados experimentais (espectros de excitação e emissão).	88
Tabela 13. Valores do tempos de vida (com os erros) dos compostos da série $Gd^{3+}:Tb^{3+}$, obtidos por meio do ajuste exponencial de primeira ordem da curvas de	

decaimento da emissão dos compostos da série $Gd^{3+}:Tb^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ com excitação em 270 e 369 nm. 92

Tabela 14. Valores do tempos de vida (com os erros) dos compostos da série $Dy^{3+}:Eu^{3+}$, obtidos por meio do ajuste exponencial de primeira ordem da curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $Dy^{3+}:Eu^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com excitação em 270, 285 e 394 nm. 101

Tabela 15. Valores de energia relacionados aos estados excitados determinados a partir de dados experimentais (espectros de excitação e emissão). 108

Tabela 16. Valores do tempos de vida (com os erros) obtidos por meio do ajuste exponencial de primeira ordem da curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $Eu^{3+}:Tb^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com excitação em 270, 369 e 394 nm. 113

Tabela 17. Valores do tempos de vida obtidos por meio do ajuste exponencial de primeira ordem da curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $Eu^{3+}:Tb^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ com excitação em 270 e 369 nm. 117

Tabela 18. Atribuição das bandas observadas nos espectros vibracionais na região do IV dos compostos $Gd/Eu-T(I)$, $Gd/Eu-T(II)$ e $Eu-T(I)$, indicada por (C) e a atribuição do espectro vibracional do ligante trimésico são indicadas como (T).....144

Tabela 19. Valores do tempos de vida (ms) determinados via ajuste exponencial de primeira ordem da curva de decaimento da emissão para o composto $Eu-T(I)$ e via ajuste exponencial de segunda ordem das curvas de decaimento da emissão para os compostos $Gd/Eu-T(I)$ e $Gd/Eu-T(II)$ registradas a 298 K monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com excitação em 270 e 394 nm. A1 e A2 correspondem aos fatores pré-exponencial referentes aos tempos de vida t_1 e t_2 respectivamente. 149

Tabela 20. Parâmetros de eficiência dos compostos $Eu-T(I)$, $Gd/Eu-T(I)$ e $Gd/Eu-T(II)$ calculados a partir dos espectros de emissão, com excitação em 270 e 394 nm. ...150

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	24
1.1. Parâmetros de intensidade.....	27
1.2. Compostos bimetalicos heteronucleares	29
1.3. MOFs	30
1.4. Luminescência de MOFs	34
2. OBJETIVOS.....	36
2.1 Objetivo Geral.....	36
2.2 Objetivos específicos.....	36
3 EXPERIMENTAL	37
3.1. Síntese de estruturas bimetalicas heteronucleares de lantanídeos.....	37
3.2. Síntese de MOFs usando surfactante como templates	40
3.2.1. Eu-T (I)	40
3.2.2. Gd/Eu-T (I)	41
3.2.3. Gd/Eu-T (II)	41
3.3. Caracterização dos compostos	43
3.3.1. Difração de raios X de monocristal (SCXRD).....	43
3.3.2. Difração de Raios X (XRD).....	43
3.3.3. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR) .	43
3.3.4. Análise térmica (TGA/DTA):	44
3.3.5. Espectroscopia eletrônica de reflectância difusa (UV-VIS)	44
3.3.6. Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS)...	44
3.3.7. Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL)	45
3.3.8. Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-SEM).....	45
3.3.9. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1. Estruturas bimetalicas heteronucleares de lantanídeos	46
4.1.1. Difractometria de raios X de monocristal.....	46
4.1.2. Difractometria de raios X de pó.....	48
4.1.3. Análise Térmica.....	49
4.1.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).....	53
4.1.5. Espectroscopia eletrônica de reflectância difusa UV-VIS.....	56

4.1.5.1. Série Gd ³⁺ :Eu ³⁺	56
4.1.5.2. Série Gd ³⁺ :Tb ³⁺	61
4.1.5.3. Série Dy ³⁺ :Eu ³⁺	65
4.1.5.4. Série Eu ³⁺ :Tb ³⁺	69
4.1.6. Espectroscopia de fotoluminescência (UV-PLS)	73
4.1.6.1. Série Gd ³⁺ :Eu ³⁺	74
4.1.6.2. Série Gd ³⁺ :Tb ³⁺	86
4.1.6.3. Série Dy ³⁺ :Eu ³⁺	94
4.1.6.4. Série Eu ³⁺ :Tb ³⁺	102
4.1.7. Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL)	130
4.1.8. Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (SEM-FEG)	135
4.2. Síntese de MOFs usando surfactante como templates	143
5 CONCLUSÕES	154
6 PERSPECTIVAS	156
REFERÊNCIAS	157

1. INTRODUÇÃO

Compostos luminescentes despertam o interesse das pesquisas devido à ampla gama de aplicações que esses materiais podem apresentar. Além disso, novos empregos estão sendo descobertos para os materiais luminescentes, abrangendo desde a utilização de quantidades extremamente pequenas, para efeitos de detecção nas ciências biomolecular e forense assim como em aplicações em larga escala em iluminação, displays eletrônicos, etc. (BAKKER, et al., 2000). Nesse cenário, os íons lantanídeos são destaque devido ao elevado número de aplicações que suas propriedades ópticas permitem, como por exemplo, em displays eletrônicos, lâmpadas fluorescentes, diodos emissores de luz (LEDs – *light emitting diodes*), fibras ópticas, *scanners* médicos dentre outras aplicações. Isto porque os íons lantanídeos possuem propriedades luminescentes únicas como alta pureza de cor, tempo de vida que varia de nano a milissegundos e linhas de emissão bem definidas e muito estreitas (transições $f - f$) (BINNEMANS, 2015; ELISEEVA; BUNZLI, 2011; ZHANG, et al., 2013).

Os lantanídeos juntamente com o escândio (Sc) e o ítrio (Y) constituem o grupo conhecido como terras raras. Esses elementos têm por similaridade estarem presentes nos mesmos minerais. A maioria deles possuem propriedades físico-químicas semelhantes, com as camadas 4f parcialmente preenchidas (BLASSE; GRABMAIER, 1994). Os lantanídeos quando neutros apresentam configuração eletrônica que parte da configuração do Xenônio (Xe), acrescida de dois ou três elétrons ($6s^2$ ou $5d6s^2$). Essa configuração eletrônica se relaciona com as semelhanças nas propriedades químicas da série dos lantanídeos. Além disso, os elétrons presentes nos orbitais 4f são blindados pelos elétrons das camadas mais externas 5s e 5p, o que evita interações fortes dos elétrons 4f com o meio, dessa forma, eles não sentem significativamente a influência campo cristalino dos ligantes nos quais estão inseridos (BINNEMANS, 2015).

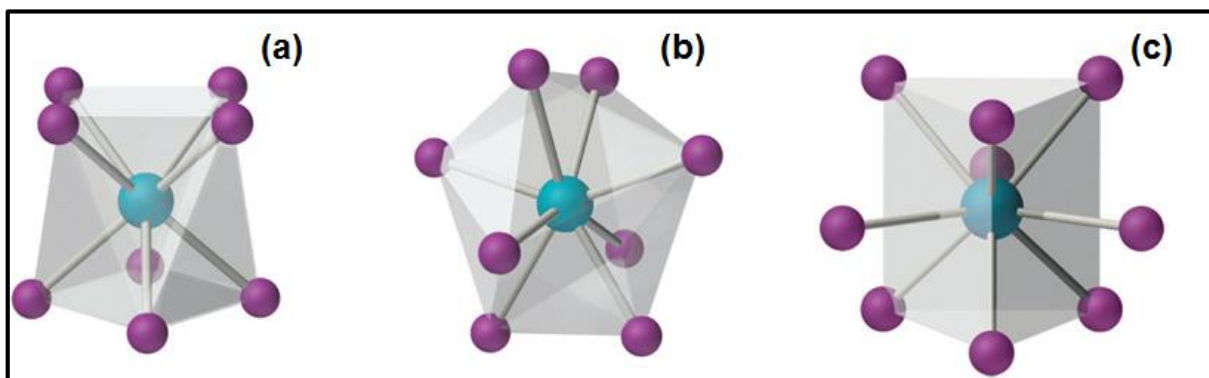
O estado de oxidação trivalente é o mais característico da maioria dos compostos de lantanídeo, apresentando também a maior estabilidade termodinâmica. O estado de oxidação (II) apesar de ser observado para os haletos binários, dificilmente se mantém em solução, devido à facilidade de oxidação. Já elementos como o Térbio (Tb), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd) e o Cério (Ce) podem ser

encontrados também com o estado de oxidação (IV) em alguns sólidos, mas apenas o Ce^{4+} permanece estável em solução, enquanto que os demais são instáveis.

Os íons lantanídeos trivalentes possuem um grande número de níveis de energia que podem proporcionar emissões nas regiões do infravermelho, como o Neodímio (Nd^{3+}) e o Itérbio (Yb^{3+}) por exemplo, na região do visível, como é o caso do Európio (Eu^{3+}) e Térbio (Tb^{3+}) e também do ultravioleta do espectro eletromagnético, por exemplo, o Gadolínio (Gd^{3+}).

Outra característica importante dos lantanídeos é seu elevado número de coordenação que varia de 6 a 12, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns. As geometrias de coordenação para os números 8 e 9 são exibidas na **Figura 1**.

Figura 1. Antiprisma quadrado (a) e dodecaedro trigonal (b) para números de coordenação 8, e prisma trigonal triencapsado (c) para número de coordenação 9.



Fonte: Adaptado de <<http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0m/s27-04-coordination-compounds.html>>. Acesso em 21 jan. 2016.

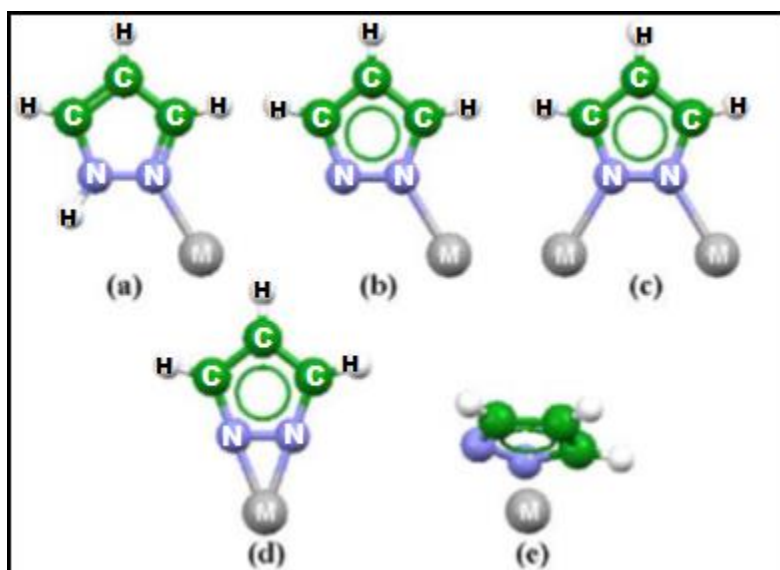
Os íons lantanídeos possuem baixa absorptividade molar, decorrente da natureza proibida das transições $f - f$ (proibida por paridade), assim, eles possuem uma baixa absorção direta, e conseqüentemente há uma limitação na emissão dos mesmos. Porém, essa deficiência é suprida pela coordenação com ligantes orgânicos com alta absorptividade molar, ou seja, grupos cromóforos que absorvam fortemente luz na região visível e/ou ultravioleta e cujo estado tripleto corresponda ao nível acceptor do íon lantanídeo, ocorrendo uma eficiente transferência de energia do estado excitado do ligante para os níveis $4f$ do íon metálico (LMCT, do inglês *Ligand to Metal Charge Transfer*). (POINTILLART, et al., 2013). Tal fenômeno é usualmente conhecido como “Efeito Antena” (LIMA; MALTA; ALVES, 2005; ZHANG, et al., 2013).

Quando esses compostos de coordenação apresentam elevado rendimento quântico, surge uma gama de aplicações nas áreas da ciência e tecnologia para estes materiais, tais como sensores luminescentes, lasers acoplados à fibras ópticas dentre outros (LIMA; MALTA; ALVES, 2005).

Assim, quando se trata da formação de complexos baseados em íons lantanídeos é importante uma escolha adequada dos ligantes. Anéis heterocíclicos aromáticos comumente melhoram a sensibilização da emissão dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} por causa de uma eficiente transferência de energia do ligante para o metal (BEJAN, et al., 2006). Dentre os anéis heterocíclicos aromáticos, estão os pirazóis que se destacam pela diversidade de modos de coordenação que podem apresentar.

Os principais modos de coordenação podem ser visualizados na **Figura 2**, na qual aparecem como (a) ligantes neutros monodentados, (b) aniônicos monodentados (c) aniônicos exobidentados (d), aniônicos endobidentados (e) ou como ligante penta-hapto, η^5 (GODOY NETTO; FREM; MAURO, 2008).

Figura 2. Diferentes modos de coordenação do pirazol (M = metal).



Fonte: Adaptada de (GODOY NETTO; FREM; MAURO, 2008).

Além disso, os ligantes pirazólicos possuem características que os permitem também participar na formação de polímeros de coordenação, como a capacidade de atuarem como ligantes exobidentados entre dois centros metálicos adjacentes. Dessa forma, estruturas tridimensionais mais robustas podem ser formadas (GODOY NETTO; FREM; MAURO, 2008).

1.1. Parâmetros de intensidade

Parâmetros de intensidade, também conhecidos como parâmetros de Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962) expressam informações sobre a natureza e a distância das ligações para compostos contendo íons Eu^{3+} . Tais parâmetros podem ser calculados por meio das intensidades das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (Ω_2) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (Ω_4), que são obtidas experimentalmente. A **Equação 1** expressa, para os íons Eu^{3+} , a intensidade da luminescência ($I_{0 \rightarrow J}$) das transições provenientes do nível emissor ${}^5\text{D}_0$ para os níveis ${}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, \text{ e } 4$) (MALTA, et al., 1997).

$$I_{0 \rightarrow J} = \sigma_{0 \rightarrow J} A_{0 \rightarrow J} N_0 \quad \text{Equação 1}$$

sendo $\sigma_{0 \rightarrow J}$ a energia da transição (em cm^{-1}), $A_{0 \rightarrow J}$ o coeficiente de emissão espontânea de Einstein, N_0 a população do estado emissor ${}^5\text{D}_0$ (ADATI, 2010).

O cálculo dos parâmetros a partir dos dados experimentais é feito através da relação entre as áreas de cada uma das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) de acordo com a **Equação 2** (ADATI, 2010; MALTA, et al., 1997).

$$A_{0 \rightarrow J} = \frac{I_{0 \rightarrow J}}{I_{0 \rightarrow 1}} \frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} A_{0 \rightarrow 1} \quad \text{Equação 2}$$

Na **Equação 2**, $I_{0 \rightarrow J}$ representa a área sob a curva de emissão, $A_{i \rightarrow J}$ é o coeficiente de emissão espontânea e $\sigma_{0 \rightarrow 1}$ é a energia referente ao baricentro da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, em cm^{-1} .

O coeficiente de emissão espontânea $A_{0 \rightarrow 1}$, referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, pode ser tomada como referência para a determinação do coeficiente de emissão espontânea para as demais transições, pois é praticamente independente do campo ligante por ser induzida por dipolo magnético. Assim, é possível calcular o coeficiente de emissão espontânea $A_{0 \rightarrow 1}$ com exatidão utilizando a expressão contida na **Equação 3**.

$$A_{0 \rightarrow 1} = 0,31 \times 10^{-11} (n)^3 (\sigma_{0 \rightarrow 1})^3 \quad \text{Equação 3}$$

onde $A_{0 \rightarrow 1}$ é a probabilidade de emissão espontânea da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e n é o índice de refração do composto admitido como 1,5 (ADATI, 2010; MALTA, et al., 1997).

A determinação dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 experimental pode ser realizada utilizando as **Equações 4 e 5** (MALTA, et al., 1997).

$$\Omega_2 = \frac{3\hbar c^3 A_{0 \rightarrow 2}}{4e^2 \sigma_{0 \rightarrow 2}^3 [n(n^2 + 2)^2 / 9] \left\langle ^7F_2 \| U^{(2)} \| ^5D_0 \right\rangle^2} \quad \text{Equação 4}$$

$$\Omega_4 = \frac{3\hbar c^3 A_{0 \rightarrow 4}}{4e^2 \sigma_{0 \rightarrow 4}^3 [n(n^2 + 2)^2 / 9] \left\langle ^7F_4 \| U^{(4)} \| ^5D_0 \right\rangle^2} \quad \text{Equação 5}$$

Nas **Equações 4 e 5**, $\hbar = h / 2\pi$, sendo h a constante de Planck, e a carga elementar, c é a velocidade da luz no vácuo e $\left\langle ^7F_J \| U^{(J)} \| ^5D_0 \right\rangle^2$ são os elementos diagonalizados da matriz reduzida ao quadrado sendo 0,0032, 0,0023 para Ω_2 e Ω_4 respectivamente (JUDD, 1962; OFELT, 1962).

O parâmetro de intensidade Ω_2 é calculado experimentalmente pela relação entre as intensidades das bandas $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1e2}$, como mostrado na **Equação 4** (ABREU, 2008). O parâmetro Ω_2 pode ser correlacionado com a hipersensibilidade ao redor do íon Eu^{3+} , pois depende diretamente da simetria local ao redor do íon. O parâmetro Ω_4 é bastante influenciado pela distância da ligação formada entre o íon metálico e o ligante.

Uma vez populado o nível emissor, as taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}) definem a eficiência quântica η do nível emissor $^5D_0$, como mostra a **Equação 6** (ARAÚJO, et al., 2002).

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}}$$

Equação 6

A taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) é obtida pela soma dos coeficientes de emissão espontânea de Einstein $A_{0 \rightarrow J}$ de todas as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (SÁ, et al., 2000). De posse do valor de A_{rad} , a taxa de decaimento não-radiativo (A_{nrad}) pode ser calculada através da **Equação 7** (ARAÚJO, et al., 2002; SÁ, et al., 2000), que relaciona o tempo de vida medido experimentalmente às taxas de decaimento A_{rad} e A_{nrad} .

$$\frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad}$$

Equação 7

1.2. Compostos bimetálicos heteronucleares

Uma boa estratégia para se melhorar as propriedades luminescentes de alguns materiais ou até mesmo obter materiais com propriedades inovadoras é por meio da combinação e/ou dopagem de diferentes lantanídeos, o que pode resultar em uma ampliação da emissão de luz de um deles por meio de transferências de energia ou em uma combinação de ambas emissões, resultando em uma cor diferente.

Os íons trivalentes Eu^{3+} e Tb^{3+} , por exemplo, são amplamente utilizados nessas dopagens, pois possuem uma forte emissão na região visível do espectro eletromagnético, alta eficiência quântica e grande versatilidade de coordenação (em geral, Eu^{3+} : 614 nm, vermelho e Tb^{3+} : 545 nm, verde) (GAO, et al., 2014; LUO; BATTEN, 2010).

Neste contexto, a combinação de dois diferentes íons lantanídeos em compostos dinucleares tem apresentado resultados interessantes e atraído considerável interesse da comunidade científica, por desempenhar papel relevante nas áreas química, médica, biológica e tecnológica (GAO, et al., 2014).

O processo de transferência de energia entre dois íons lantanídeos em complexos heterodinucleares é conhecido tanto em solução como no estado sólido. O uso de um segundo íon lantanídeo como um receptor de energia pode tornar a mediação da transferência de energia mais sensível.

Complexos de lantanídeos multinucleares (dinuclear, tetranuclear) utilizando amidatos como ligantes foram recentemente preparados a fim de se estudar a coordenação de ligantes mistos N,O-doadores com íons lantanídeos trivalentes como cério, neodímio e lantânio (BROWN, et al., 2015). Também foi recentemente relatado o comportamento magnético de compostos tetranucleares de disprósio dopado com ítrio formando uma rede quadrada com o ligante poli-piridil triazolato (GUO, et al., 2015). Polímeros de coordenação 2D baseados em unidades dinucleares discretas foram estudados utilizando samário, európio e lutécio (YUE, et al., 2015). Foi relatada uma família de polímeros de coordenação baseados em compostos heterobimetálicos e heterotrimetálicos de diferentes lantanídeos, com destaque para os heterobimetálicos contendo európio e térbio (HAQUIN, et al., 2013).

Compostos dinucleares de európio e térbio também são relatados na literatura. Quando o íon Eu^{3+} é usado como receptor de energia a partir do íon Tb^{3+} , é comum observar que a luminescência do Eu^{3+} é fortemente sensível em detrimento da emissão do Tb^{3+} . Estudos recentes têm relatado a importância da modulação entre os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} com o objetivo de se obter materiais sólidos emissores de luz como sondas luminescentes, ou seja, termômetros luminescentes (GAO, et al., 2014; SHEN; LU; YAN, 2015).

1.3. MOFs

O interesse em materiais com propriedades inovadoras e/ou otimizadas sempre foi alvo de muitas pesquisas. Isto se ampliou com o surgimento da nanociência e da nanotecnologia que abriu uma nova gama de possibilidades de manipular materiais. A síntese e o controle sobre compostos nas dimensões nanométricas podem dar acesso a novas propriedades para materiais e dispositivos até então desconhecidos. Dentre os inúmeros benefícios resultantes da pesquisa nesta área, podemos destacar a criação de novos fármacos, o desenvolvimento e aprimoramento das tecnologias da informação e da comunicação, o uso de materiais mais leves e resistentes do que os metais e os plásticos, dentre outras inovações em fase de desenvolvimento (BRÉCHIGNAC; HOUDY; LAHMANI, 2006; HANSSON, 1991; YUE, et al., 2015).

Um dos principais desafios da nanociência é a síntese planejada de blocos de construção e seu subsequente arranjo em nanoestruturas como polímeros, metais,

compósitos dentre outros, criados a partir de unidades de montagem nanométricas (*building blocks*) que podem ser, por exemplo, *clusters*, nanopartículas ou nanotubos, sintetizados a partir de átomos ou moléculas (CHAMPNESS, 2009; STOCK; BISWAS, 2012).

O processo de auto-montagem supramolecular de materiais nanoestruturados e da nanofabricação é uma técnica de produção *bottom up* na qual moléculas se auto-arranjam espontaneamente em nanoestruturas organizadas e bem definidas por meio de interações não-covalentes (ligações de hidrogênio, forças de Van Der Waals, interações hidrofóbicas, etc.) e ligações metal-ligante entre as unidades. Dentro desse contexto, insere-se a auto-montagem de íons metálicos e ligantes multitópicos visando a preparação de metalosupramoléculas (CHAKRABARTY; MUKHERJEE; STANG, 2011) e polímeros de coordenação (CHAMPNESS, 2009).

A pesquisa atual na área de polímeros de coordenação tem se voltado para uma sub-área que envolve o estudo de uma nova classe de materiais porosos que são polímeros tridimensionais, robustos e altamente ordenados, conhecidos como *Metal Organic Frameworks (MOFs)* (YAGHI, et al., 2003). Tratam-se de sólidos de coordenação formados, em geral, a partir da interação entre *clusters* metálicos e espaçadores orgânicos multitópicos, cujo tamanho de poro pode ser ajustado, por exemplo, variando o comprimento do ligante para alcançar dimensão mesoporosa. Além disso, os MOFs apresentam estruturas cristalinas bem caracterizadas (HORIKE; KITAGAWA, 2011), são materiais leves, exibem boa estabilidade térmica ($\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), área superficial elevada ($10.000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e ainda permitem modular a estrutura interna dos poros e/ou a funcionalidade da superfície, dependendo do tipo de propriedade desejada (DENG, et al., 2010; FURUKAWA, et al., 2010).

Portanto, o grande interesse nesta classe de materiais se fundamenta em algumas características principais. Em primeiro lugar, o número de combinações entre os blocos de construção, os cátions ou *clusters* metálicos e os ligantes-ponte é quase ilimitado, o que abre um grande campo de possibilidades a serem exploradas. Além do fato de, em princípio, poder-se recorrer a praticamente todo o tipo de rota sintética, da convencional ou hidrotérmica até a síntese assistida por microondas, passando pelos métodos mecano-, sono- e eletroquímicos (STOCK; BISWAS, 2012) para a preparação dessa classe de materiais porosos.

Além disso, o *design* e a construção desses compostos têm sido objetos de intensa investigação não apenas por suas potenciais aplicações como materiais

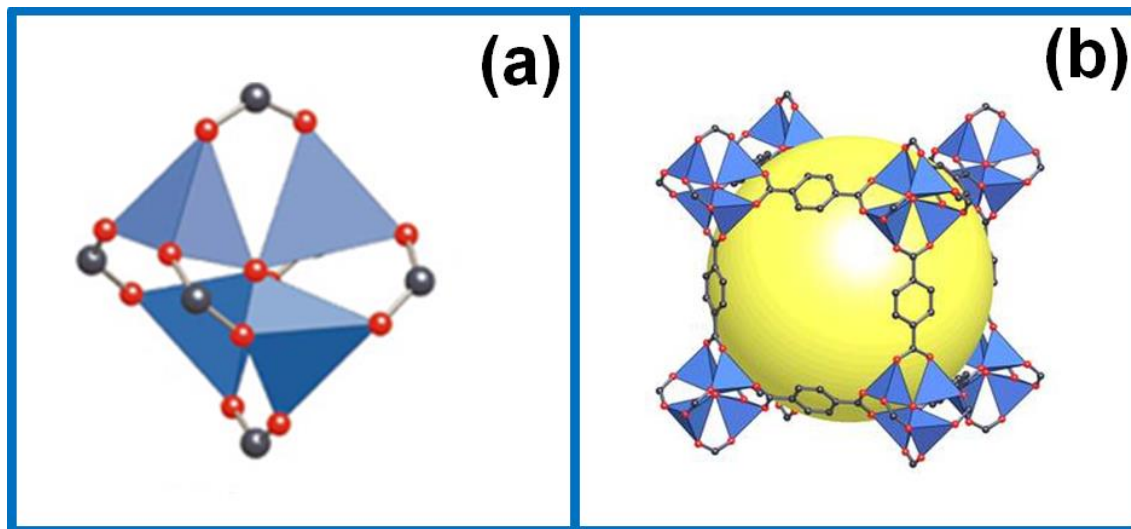
cristalinos funcionais (em armazenamento e separação de gases, sensores, catálise, *drug delivery*, etc.), mas também por suas diversas topologias e intrigante diversidade estrutural. Neste campo, o uso de estratégias adequadas para propiciar a interação entre os íons metálicos e os ligantes orgânicos tem sido um dos meios eficazes e importantes para a síntese controlada desses sólidos (ROUSELL; YAGHI, 2004; YANG, et al., 2009). Outro ponto importante é que o controle da rede cristalina nesses sólidos de coordenação é mais fácil do que em sólidos orgânicos, uma vez que os centros metálicos formam ligações coordenadas rígidas com os ligantes e a topologia das estruturas cristalinas pode ser bem definida pela geometria de coordenação do metal, bem como pelo tipo de ligante coordenado (NORTHROP; YANG; STANG, 2008).

Os MOFs podem ser classificados como de primeira, segunda ou terceira geração. Um MOF de primeira geração pode ser concebido adotando inicialmente a estratégia nó (íon metálico) / espaçador linear (ligantes multifuncionais). Dessa forma, redes de diversas topologias foram formadas a partir da interação entre centros metálicos octaédricos (octaédrica, grade quadrada, escada), tetraédricos (diamantóide) ou quadrado-planares (grade quadrada) e uma gama de ligantes espaçadores, incluindo os da classe das polipiridinas (YAGHI, et al., 1998). Além disso, a rica funcionalidade e variedade de formas dos ligantes orgânicos aliada às propriedades físicas de certos íons metálicos permitem que os MOFs obtidos apresentem não apenas poros e cavidades adequados para armazenagem, separação e catálise, mas também outras propriedades físico-químicas que podem ser integradas nas estruturas, como luminescência ou magnetismo (STOCK; BISWAS, 2012).

No entanto, nesses MOFs de primeira geração, havia sérias limitações quando fenômenos de adsorção eram considerados (CHAMPNESS, 2009) posto que qualquer tentativa de evacuar ou trocar moléculas-hóspede alojadas dentro dos poros quase invariavelmente resultavam no colapso dessas estruturas. Sendo assim, no início da década de 2000, Yaghi e colaboradores (YAGHI, et al., 2003) propuseram uma metodologia na qual, ao invés de um único íon metálico no vértice da rede, têm-se *clusters* de íons metálicos de diferentes geometrias, chamados *secondary building units* ou *SBU*s. Usando, então, a abordagem das *SBU*s, foi possível a construção de MOFs de segunda geração, robustos e com porosidade permanente, como o **MOF-5**

(ver **Figura 3**), $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]_n$ (BDC = 1,4-benzenodicarboxilato), de estrutura cúbica estendida (ROSI, et al., 2003).

Figura 3. (a) SBU do **MOF-5** e (b) estrutura molecular do **MOF-5**, $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]_n$.



Fonte: Adaptado de ROSI, et al., 2003

Mais recentemente, blocos de construção maiores e de alta simetria, os MOPs (*Metal Organic Polyhedra*), têm sido usados para a construção de MOFs de terceira geração. Essas unidades de construção têm sido chamadas por alguns autores de *Supramolecular Building Blocks* (SBBs). E o objetivo de utilizá-los está relacionado à possibilidade de um controle maior sobre a topologia, assim como a obtenção de um novo nível de escala para o sólido resultante (NOUAR, et al., 2008; PERRY IV; PERMAN; ZAWOROTKO, 2009).

Atualmente, os MOFs são predominantemente sintetizados sob condição solvotérmica/hidrotérmica que geralmente exigem tempos de reação longos (dias ou semanas) e grande consumo de energia. O desenvolvimento de uma rota sintética fácil, rápida e econômica para as sínteses de MOFs tem sido uma tarefa desafiadora para aplicações práticas. Em geral, sínteses assistidas por microondas podem reduzir consideravelmente o tempo de reação e aumentar o rendimento dos produtos. Este processo de aquecimento simples e eficiente em termos energéticos foi utilizado com sucesso em sínteses orgânicas e na preparação de materiais inorgânicos nanoporosos. Recentemente, o método também tem sido aplicado para preparar *clusters* de metais e MOFs com estruturas conhecidas. No entanto, devido à rápida cinética de nucleação e de crescimento de cristais em sínteses assistidas por microondas, os MOFs preparados por esse método apresentam cristais muito

pequenos. Embora alguns novos polímeros de coordenação tenham sido preparados utilizando esse método com controle minucioso das condições de síntese, a aplicação desse método na preparação de novos MOFs funcionais ainda é pouco explorada (LIN, et al., 2012).

1.4. Luminescência de MOFs

Uma das propriedades mais interessantes dos MOFs é o comportamento fotofísico que podem apresentar. Desde a primeira vez que MOFs luminescentes foram reportados (REINEKE; YAGHI, 1998) tem havido um grande número de publicações científicas nessa área.

Além da vasta diversidade de MOFs luminescentes e versatilidade sintética, esses materiais tem atraído atenção da comunidade científica pela potencialidade de aplicações que podem apresentar, em particular nas áreas de química (SONG, et al., 2012) e química bioinorgânica (MA; MOULTON, 2011). O interesse particular está no desenvolvimento recente de dispositivos baseados em MOFs como sensores luminescentes de íons e de algumas moléculas bioativas, já que suas características topológicas e funcionais parecem torná-los ideais para fenômenos de reconhecimento molecular (LUO; BATTEN, 2010; MUSTAFA, et al., 2014).

Nesse contexto, vale destacar a utilização de íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) na preparação de MOFs (Ln-MOFs), os quais são interessantes devido às propriedades ópticas e magnéticas particulares desses íons, resultantes da configuração eletrônica $4f^n$, além da diversidade de geometrias de coordenação característica dos íons Ln^{3+} que, comparados aos íons de metais de transição da primeira série, possuem esferas de coordenação maiores e geometrias de coordenação mais flexíveis (LIN, et al., 2012).

Além disso, no que se refere à fotoexcitação dos ligantes orgânicos ou *clusters* metálicos, Ln-MOFs podem agir como transportadores de carga, em particular, em sistemas contendo Tb^{3+} e Eu^{3+} , formando compostos com propriedades luminescentes e magnéticas únicas, bem como com estabilidade estrutural em água relativamente alta. Os Ln-MOFs também são atraentes porque os ligantes orgânicos podem absorver a energia de excitação e transferí-la para o íon Ln^{3+} , potencializando suas propriedades luminescentes (efeito antena).

Recentemente, vários Ln-MOFs com propriedades fotofísicas interessantes têm sido relatados, tendo em vista suas propriedades multifuncionais, destacando a luminescência associada a um material de elevada porosidade. No entanto, existem poucos estudos, até o momento, para avaliar detalhadamente os mecanismos de reações fotofísicas e fotoquímicas de Ln-MOFs. Uma compreensão futura dos processos redox fotoinduzidos nos Ln-MOFs deve levar ao desenvolvimento de inovadores e eficientes sistemas fotocatalíticos e fotoeletroquímicos com especificidade química (CHOI, et al., 2010).

Alguns MOFs contendo lantanídeos possuem estruturas abertas, mas colapsam ou se tornam amorfos após a remoção de hóspedes, mesmo se eles apresentam troca reversível com o solvente. Até agora, muitas pesquisas sobre essa classe de compostos concentraram-se nas propriedades magnéticas e fotoluminescentes, pois a preparação de Ln-MOFs com porosidade permanente e potencial aplicação na adsorção e separação de gases ainda é um desafio.

Assim, neste projeto serão estudadas moléculas discretas e MOFs baseados em íons Ln^{3+} obtidos a partir de diferentes rotas sintéticas. Vale destacar que a síntese de MOFs requer dois componentes principais: ligantes orgânicos bifuncionais rígidos (para atuarem como ponte) e centros metálicos, que atuam como nós e como conectores específicos na arquitetura resultante. Os ligantes multitópicos escolhidos neste projeto têm como características principais o caráter duro de Pearson, a versatilidade de coordenação (terminal, ponte, ligação de hidrogênio, etc.) e a elevada absorvidade molar, características ideais para que se coordenem aos íons Ln^{3+} e atuem como antena (ROCHA, et al., 2011). Por sua vez, estas macromoléculas discretas serão utilizadas como unidades de construção na preparação dos MOFs.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo desse projeto é a construção e caracterização de metalosupramoléculas discretas e MOFs baseados em íons lantanídeos trivalentes (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+}), com ênfase no estudo de suas propriedades luminescentes.

2.2 Objetivos específicos

- (i) Investigar a influência de diferentes rotas sintéticas e parâmetros reacionais na preparação de supramoléculas ou MOFs;
- (ii) Preparar e caracterizar compostos bimetálicos heteronucleares de $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ em diferentes proporções;
- (iii) Investigar as propriedades fotoluminescentes dos compostos obtidos, seja com excitação por radiação ultravioleta ou por raios X;

3 EXPERIMENTAL

3.1. Síntese de estruturas bimetalicas heteronucleares de lantanídeos

Para a obtenção dos compostos bimetalicos heteronucleares foram preparados 10 mL de solução aquosa de concentração igual a $0,0136 \text{ mol L}^{-1}$ referentes a dois diferentes cloretos de lantanídeo ($\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ ou $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ ou $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$) nas proporções molares 0, 5, 10, 15, 20, 25, 50 e 100%. As quantidades dos reagentes utilizados são mostradas nas **Tabelas 1, 2 e 3**.

Tabela 1. Quantidades dos reagentes precursores utilizados para a obtenção dos heteronucleares $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$.

$\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$					
	$\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaSuc	Hdcpz	NaOH
0%	50,8 mg	-----	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
5%	48,3 mg	2,5 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
10%	45,7 mg	5,0 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
15%	43,2 mg	7,5 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
20%	40,6 mg	10,0 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
25%	38,1 mg	12,5 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
50%	25,4 mg	25,0 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
100%	-----	50,0 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL

Tabela 2. Quantidades dos reagentes precursores utilizados para a obtenção dos heteronucleares $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$.

$\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$					
	$\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaSuc	Hdcpz	NaOH
0%	50,8 mg	-----	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
5%	48,3 mg	2,6 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
10%	45,7 mg	5,1 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
15%	43,2 mg	7,7 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
20%	40,6 mg	10,2 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
25%	38,1 mg	12,8 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
50%	25,4 mg	25,5 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
100%	-----	51,0 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL

Tabela 3. Quantidades dos reagentes precursores utilizados para a obtenção dos heteronucleares Dy³⁺:Eu³⁺.

Dy ³⁺ :Eu ³⁺					
	DyCl ₃ .6H ₂ O	EuCl ₃ .6H ₂ O	NaSuc	Hdcpz	NaOH
0%	51,5 mg	-----	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
5%	48,9 mg	2,5 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
10%	46,4 mg	5,0 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
15%	43,8 mg	7,5 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
20%	41,2 mg	10,0 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
25%	38,6 mg	12,5 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
50%	25,8 mg	25,0 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
100%	-----	50,0 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL

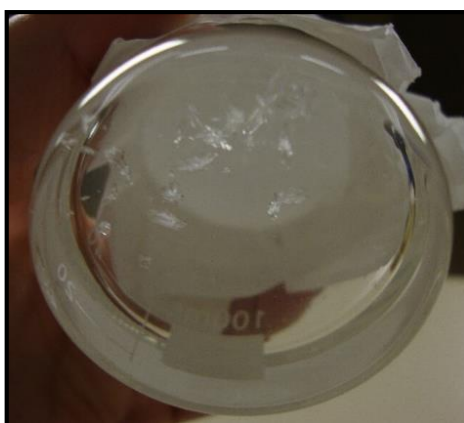
Também foram preparadas nas mesmas condições soluções contendo íons Eu³⁺ e Tb³⁺. Para a série de compostos Eu³⁺:Tb³⁺ foram utilizadas as proporções molares de 0, 1, 5, 10, 25, 50, 75, 90, 95, 99 e 100%. As quantidades dos precursores utilizados podem ser visualizadas na **Tabela 4**.

Tabela 4. Quantidades dos reagentes precursores utilizados para a obtenção dos dímeros Eu³⁺:Tb³⁺.

Eu ³⁺ :Tb ³⁺					
	EuCl ₃ .6H ₂ O	TbCl ₃ .6H ₂ O	NaSuc	Hdcpz	NaOH
0%	50 mg	-----	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
1%	49,5 mg	0,51 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
5%	47,5 mg	2,5 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
10%	45,0 mg	5,1 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
25%	37,5 mg	12,7 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
50%	25,0 mg	25,5 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
75%	12,5 mg	38,2 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
90%	5,0 mg	45,9 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
95%	2,5 mg	48,4 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
99%	0,5 mg	50,4 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL
100%	-----	51,0 mg	44,0 mg	24,0 mg	0,13 mL

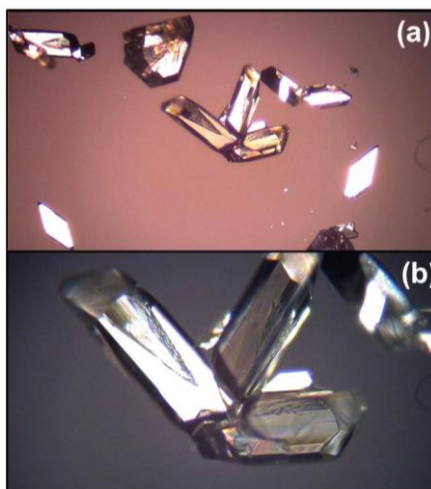
A cada uma das soluções de lantanídeos, foram adicionados lentamente 10 mL de solução aquosa $0,0273 \text{ mol L}^{-1}$ de succinato de sódio (NaSuc) e em seguida, adicionados lentamente 10 mL de solução aquosa $0,0136 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido 3,5-dicarbóxi-pirazólico (HdcPz) contendo 0,13 mL de solução 1 mol L^{-1} de NaOH. A solução resultante, de pH aproximadamente igual a 6, foi deixada em repouso em condições ambientes durante 72 horas. Após este período, os cristais formados foram filtrados, lavados e submetidos à caracterização. Todos os compostos preparados, $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ foram obtidos na forma de monocristais. A **Figura 4** ilustra os cristais obtidos da amostra $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50% antes do processo de filtração e a **Figura 5** mostra a imagem obtida por microscopia óptica da amostra $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50%.

Figura 4. Cristais formados do composto $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50%.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5. Imagem gerada por microscopia óptica dos monocristais da amostra $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50%, em (a) aumento de 4X e em (b) aumento de 10X.

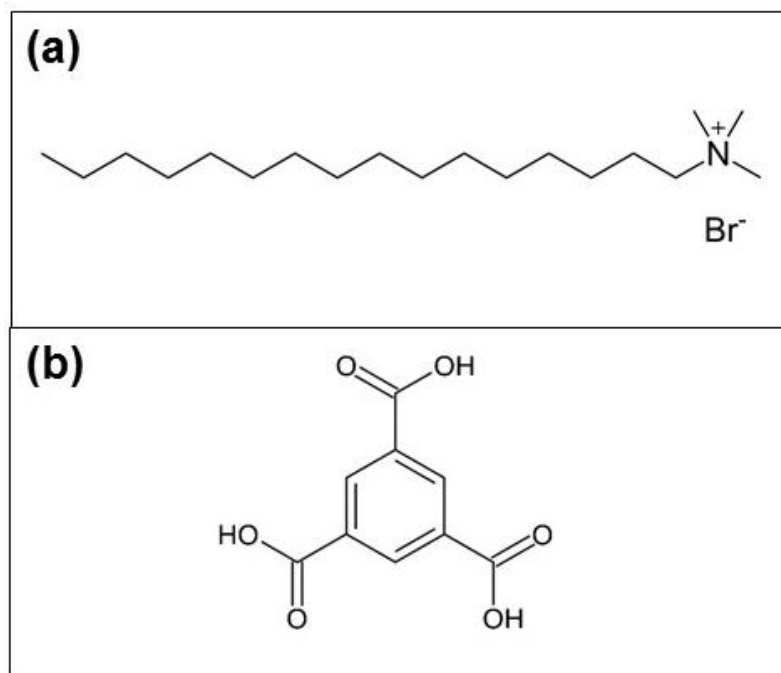


Fonte: Elaborada pela autora.

3.2. Síntese de MOFs usando surfactante como *templates*

Na tentativa de obter nanoMOFs foram realizadas três sínteses contendo o ligante ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico (ácido trimésico) e o surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), ambos representados na **Figura 6**.

Figura 6. Estrutura do surfactante catiônico CTAB (a) e do ligante ácido trimésico (b).



Fonte: Elaborada pela autora.

Para a síntese denominada Eu-T (I) foi utilizado apenas os íons Eu^{3+} , já para as duas outras sínteses, Gd/Eu-T(I) e Gd/Eu-T(II), foram utilizados os íons Gd^{3+} e Eu^{3+} . Os compostos foram obtidos a partir da metodologia adaptada de (RIETER; TAYLOR; LIN, 2007). A descrição de cada síntese é feita a seguir.

3.2.1. Eu-T (I)

Foi preparada uma solução contendo 0,06903 g ($3,3 \times 10^{-4}$ mol) de ácido trimésico em 5 mL de água. Acrescentou-se 0,0961g ($2,6 \times 10^{-4}$ mol) de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$. Uma segunda mistura foi preparada a partir de 0,0911g ($2,5 \times 10^{-4}$ mol) de CTAB, 5 mL de hexanol, 10 mL de água destilada, 1,0 mL de NaOH 1 mol . L⁻¹. Os dois sistemas foram misturados e agitados vigorosamente por 10 min, formando uma microemulsão que foi levada para tratamento solvotérmico a 120°C por 18h. Para isso, a

microemulsão foi colocada dentro de um copo de teflon que por sua vez foi inserido em uma autoclave.

A síntese e as caracterizações referentes ao composto Eu-T (I) foram realizadas em colaboração com o aluno Guilherme Arroyos, bolsista de iniciação científica da Fapesp.

3.2.2. Gd/Eu-T (I)

Foi preparada uma mistura contendo 0,00458g ($0,12 \times 10^{-4}$ mol) de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,09292g ($2,5 \times 10^{-4}$ mol) de $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,103g ($4,9 \times 10^{-4}$ mol) de ácido trimésico e 5 mL de água. Uma segunda mistura foi preparada a partir de 0,03644g (1×10^{-4} mol) de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), 2mL de água, 2mL de hexanol e 1 mL de hexano. Os dois sistemas foram mantidos sob agitação por 10 min formando uma microemulsão que foi levada para tratamento solvotérmico a 120°C por 18h. Para isso, a microemulsão foi colocada dentro de um copo de Teflon que por sua vez foi inserido em uma autoclave.

Após tratamento solvotermal o material resultante de cada síntese foi filtrado a vácuo, lavado e posteriormente caracterizado.

3.2.3. Gd/Eu-T (II)

Foi preparada uma solução contendo 0,13806g ($6,7 \times 10^{-4}$ mol) de ácido trimésico, 6 mL de água e gotas de NaOH 1 mol L^{-1} até a solubilização do ácido. Acrescentou-se 0,09292g ($2,5 \times 10^{-4}$ mol) de $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 0,0046 g ($0,12 \times 10^{-4}$ mol) de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Uma segunda mistura foi preparada a partir de 0,0911 g ($2,5 \times 10^{-4}$ mol) de CTAB, 5 mL de hexanol e 0,32 mL de hexano. Os dois sistemas foram misturados e agitados vigorosamente formando uma microemulsão que foi levada para tratamento solvotérmico a 120°C por 18h. Para isso, a microemulsão foi colocada dentro de um copo de teflon que por sua vez foi inserido em uma autoclave. O resumo das proporções molares de cada síntese pode ser visto na **Tabela 5**.

Tabela 5. Proporção molar entre os reagentes precursores utilizados para a obtenção dos compostos Eu-T (I), Gd/Eu-T (I) e Gd/Eu-T (II).

	Razão Molar / mol			
	EuCl ₃ .6H ₂ O	GdCl ₃ .6H ₂ O	H ₃ BTC	CTAB
Eu-T (I)	1	-----	1,3	1
Gd/Eu-T (I)	0,05	1	2	0,4
Gd/Eu-T (II)	0,05	1	2,7	1

3.3. Caracterização dos compostos

Os compostos foram caracterizados por análise térmica (*Thermogravimetric Analysis/ Differential Thermal Analysis*, TGA/DTA), difração de raios X (*X-Ray Diffraction*, XRD), e difração de raios X de monocristal (*Single Crystal X-Ray Diffraction*, SCXRD). Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (*Field Emission Gun-Scanning Electron Microscopy*, FEG-SEM), espectroscopia por energia dispersiva (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS), espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FT-IR), espectroscopia eletrônica de reflectância difusa na região ultravioleta-visível (*Ultraviolet-Visible Spectroscopy*, UV-Vis), espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (*Ultraviolet Photoluminescence Spectroscopy*, UV-PLS) e espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (*X-Rays Excited Optical Luminescence*, XEOL).

3.3.1. Difração de raios X de monocristal (SCXRD)

Os dados foram coletados em um difratômetro modelo Enraf-Nonius Kappa-CCD instalado no Departamento de Física e Informática – Grupo de Cristalografia de Pequenas Moléculas, do Instituto de Física de São Carlos em colaboração com o Prof. Dr. Javier Ellena e com o Dr. Richard Dvries. As medidas foram realizadas usando radiação $K\alpha$ de Mo monocromada por grafite, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. O programa COLLECT¹⁸ foi utilizado para a realização das coletas de dados e o sistema de programas HKL Denzo-Scalepack¹⁹ para a indexação e integração das reflexões.

3.3.2. Difração de Raios X (XRD)

A difração de raios X foi realizada em difratômetro de raios X SIEMMENS utilizando radiação $K\alpha_1$ do cobre ($1,5418 \text{ \AA}$) e monocromador curvo de grafite. Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura de $0,02^\circ/2s$, no intervalo 2θ de 20° a 80° .

3.3.3. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR) foi realizada em espectrofotômetro PERKIN ELMER, FT-IR SPECTRUM 2000, com

transformada de Fourier. As amostras foram diluídas em KBr e submetidas a uma pressão de aproximadamente 10 kbar em prensa uniaxial para a conformação de pastilhas. A região analisada foi de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.3.4. *Análise térmica (TGA/DTA):*

As curvas de análise termogravimétrica (TGA) e de análise térmica diferencial (DTA) foram registradas em analisador térmico NETZSCH Thermische Analyses, modelo STA 409C/CD, utilizando Al_2O_3 como referência e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.3.5. *Espectroscopia eletrônica de reflectância difusa (UV-VIS)*

A espectroscopia eletrônica de absorção na região ultravioleta-visível (UV-Vis) foi realizada em espectrofotômetro CARY, modelo 500 Scan, UV-Vis-NIR, da VARIAN, utilizando acessório HARRICK para realização das medidas em modo de reflectância difusa. Foi utilizado óxido de magnésio, MgO , como padrão branco de reflectância difusa.

3.3.6. *Espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS)*

As medidas de fotoluminescência com excitação ultravioleta (UV-PLS) foram realizadas utilizando diferentes equipamentos e acessórios. **(a)** Espectros de excitação e de emissão foram registrados em espectrofotômetro FLUOROLOG HORIBA JOBIN YVON, modelo FL3-222, em configuração *front-face* (ângulo de detecção em relação à excitação igual a $22,5^{\circ}$) e utilizando lâmpada contínua de xenônio de 450 W como fonte de excitação. **(b)** As curvas de decaimento da emissão, a partir das quais determina-se o tempo de vida do estado excitado, foram registradas no mesmo equipamento, em configuração *front-face* e utilizando lâmpada pulsada de microssegundos como fonte de excitação. **(c)** Para registro dos espectros de emissão e das curvas de decaimento da emissão em diferentes temperaturas, foi utilizado um acessório denominado criostato-forno, instrumento projetado pelo Laboratório de Materiais Luminescentes em parceria com o Dr. Ferminio Cesar Polachini, (Microtube Ferramentaria de Precisão e Com. LTDA-ME). O criostato-forno pode ser acoplado ao espectrofotômetro FLUOROLOG HORIBA JOBIN YVON, modelo FL3-222 e permite a realização de medidas na faixa de temperatura entre -196°C (N_2 líquido) e

700°C (OLIVEIRA, 2011). **(d)** Todos os espectros de excitação e de emissão foram devidamente corrigidos com relação aos sistemas de excitação e detecção, respectivamente. **(e)** Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , as taxas de decaimento radiativo e não-radiativo e a eficiência quântica foram calculados a partir de dados experimentais dos espectros de emissão e tempos de vida utilizando o software LUMPAC: *Lanthanide Luminescence Software Package*, versão 1.1.0 (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014).

3.3.7. Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL)

As medidas de luminescência com excitação de raios X foram realizadas em sistema montado pelo Laboratório de Materiais Luminescentes no Instituto de Química da Unesp - Campus de Araraquara (CEBIM, et al., 2011). As amostras foram excitadas por radiação X do cobre (incluindo o espectro contínuo e as linhas características do elemento) gerada em difratômetro de raios X Rigaku, modelo 4032, com anodo de cobre estático. A emissão foi coletada por fibra óptica em modo *front-face* (22,5°) e detectada em câmera CCD NEWTON USB DV401A-BV, Andor Tech., de 1024 x 127 pixels acoplada em espectrofotômetro SHAMROCK 163, Andor Tech.

3.3.8. Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-SEM)

A morfologia dos compostos foi observada utilizando microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-AR), realizada em microscópio eletrônico JEOL, modelo JSM 7500F.

3.3.9. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As imagens MEV foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura (ZEISS DSN 940 A) operando entre 10 e 20 KV, pertencente ao Instituto de Química de Araraquara-UNESP. A amostra foi colocada em suporte e coberta com uma fina camada de ouro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estruturas bimetalicas heteronucleares de lantanídeos

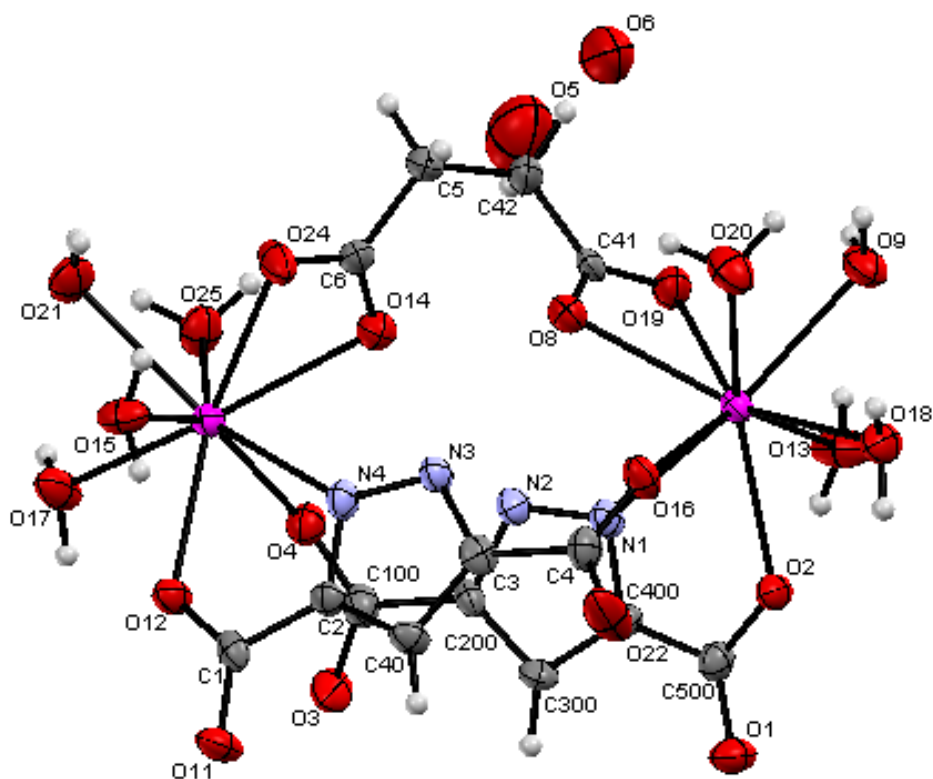
Os compostos foram obtidos utilizando metodologia semelhante à utilizada em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (LAHOUD, 2012), resultando em compostos isoestruturais ao $[\text{Eu}_2(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_{1.5}$ apresentado na literatura (LAHOUD, et al., 2013). Nesses compostos, os íons Eu^{3+} estão bem separados (menor distancia igual a 6,95 Å). Além disso as unidades discretas do complexo interagem entre si através de diversas ligações de hidrogênio intermoleculares entre átomos de oxigênio do ligante pirazólico e moléculas de água coordenadas, propiciando a formação de uma camada bidimensional. As distâncias associadas às ligações de hidrogênio encontradas no composto Eu^{3+} 100% variam entre 1,80 e 2,47 Å (LAHOUD, 2012).

Dessa forma, a variação da concentração de dois diferentes lantanídeos nos compostos dinucleares se justifica uma vez que se imagina uma diluição do composto heteronuclear em uma rede homonuclear, que é formada pela interação de uma espécie discreta com as outras através de ligações de hidrogênio.

4.1.1. Difractometria de raios X de monocristal

Foi realizada a difração de raios X de monocristal para um representante de cada série de compostos. Todos os compostos bimetalicos heteronucleares estudados neste trabalho são isoestruturais entre si e também em relação ao composto $[\text{Eu}_2(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8](\text{H}_2\text{O})_{1.5}$, reportado anteriormente. O Diagrama ORTEP do composto $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 50% pode ser observado na **Figura 7**.

Figura 7. Diagrama ORTEP do composto $Gd^{3+}:Tb^{3+}$ 50%.

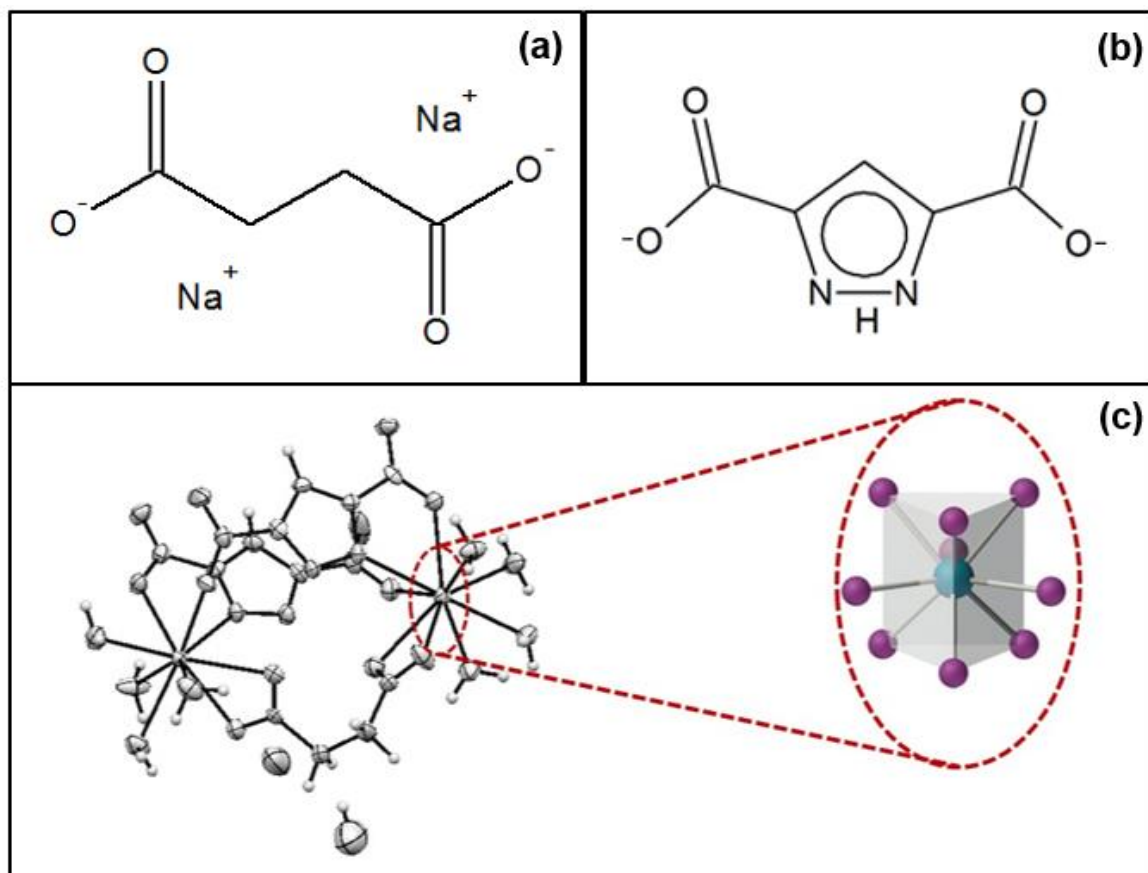


Fonte: Elaborada pela autora.

Os parâmetros da célula unitária foram: $a = 10,1360 \text{ \AA}$, $b = 11,4210 \text{ \AA}$, $c = 13,5170 \text{ \AA}$ sendo os comprimentos dos eixos, e $\alpha = 73,424^\circ$, $\beta = 69,927^\circ$ e $\gamma = 64,021^\circ$ sendo os ângulos entre os eixos.

Neste caso o ligante succinato (**Figura 8(a)**) está coordenado aos dois centros Ln^{3+} através dos átomos de oxigênio via modo quelante-bidentado. Já o ligante 3,5-dicarboxipirazolato (**Figura 8(b)**) está atuando como ponte entre os dois íons Eu^{3+} . A distância entre os íons Ln^{3+} e os átomos de nitrogênio possui os valores de 2,578 e 2,582 $\text{\AA}$. Já as distâncias de ligação entre o Ln^{3+} e os átomos de oxigênio varia de 2,317 a 2,492 $\text{\AA}$. Em relação aos íons lantanídeos, a distância entre os íons Gd^{3+} e Tb^{3+} é de 6,929 $\text{\AA}$ e ambos possuem número de coordenação igual a nove, apresentado geometria prisma trigonal triencapsado, em detalhe na **Figura 8 (c)**. No entanto, devido à proximidade dos raios atômicos desses dois íons não foi possível a técnica diferenciar os íons Gd^{3+} e Tb^{3+} na estrutura cristalina por essa técnica.

Figura 8. Estrutura dos ligantes succinato de sódio (a), 3,5-dicarboxipirazolato (b) e diagrama ORTEP do composto $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 50% com detalhe da geometria de coordenação prisma trigonal triencapsado apresentada pelos íons Ln^{3+} (c).



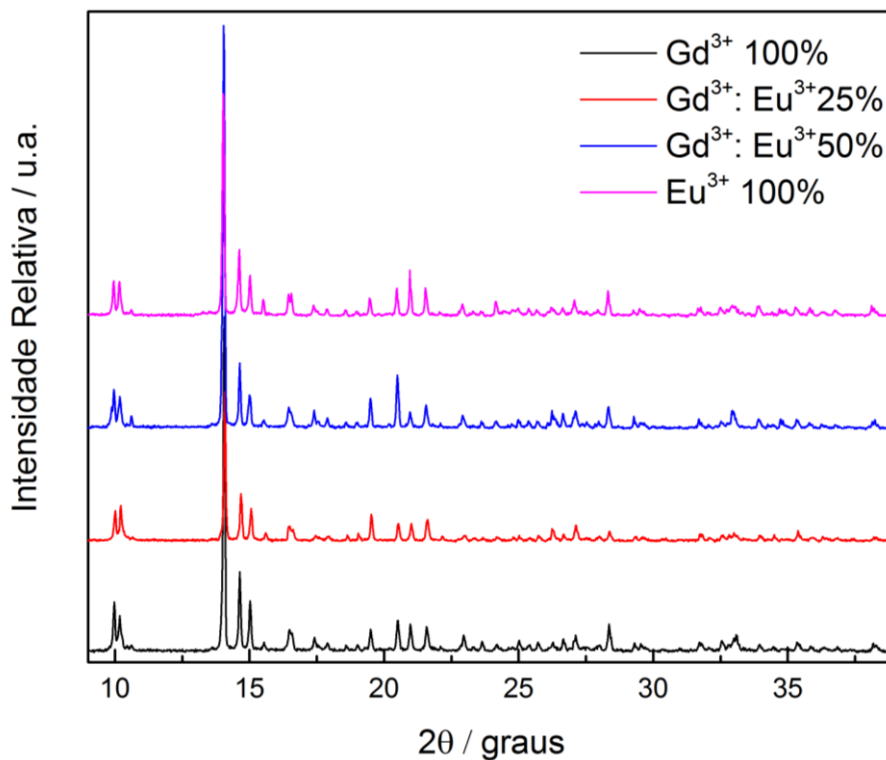
Fonte: Elaborada pela autora.

4.1.2. Difractometria de raios X de pó

Os cristais dos compostos Gd^{3+} 100%, $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 25%, $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50% e Eu^{3+} 100%, foram triturados e submetidos a difratometria de raios X de pó. A comparação dos difratogramas obtidos pode ser visualizada na **Figura 9**.

Observa-se no difratograma de raios X que os picos são estreitos e bem definidos indicando uma alta cristalinidade das amostras. Além disso, os padrões de difração são muito semelhantes em todas as amostras medidas, não sendo possível apontar diferenças significativas entre as mesmas. Dessa forma, essa técnica também corrobora a informação de que os compostos são isoestruturais e assim como a técnica de DRX de monocristal, não nos permite visualizar diferenças entre as amostras em relação à natureza e à quantidade dos íons lantanídeos presentes.

Figura 9. Difratomogramas de raios X de pó para os compostos Gd^{3+} 100%, $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 25%, $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50% e Eu^{3+} 100%,

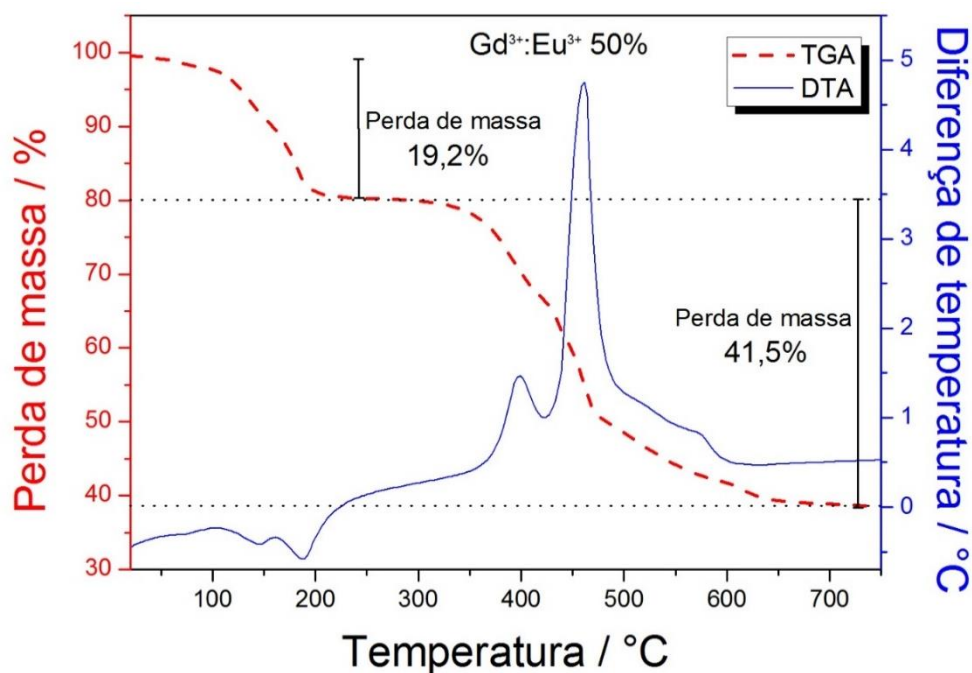


Fonte: Elaborada pela autora.

4.1.3. Análise Térmica

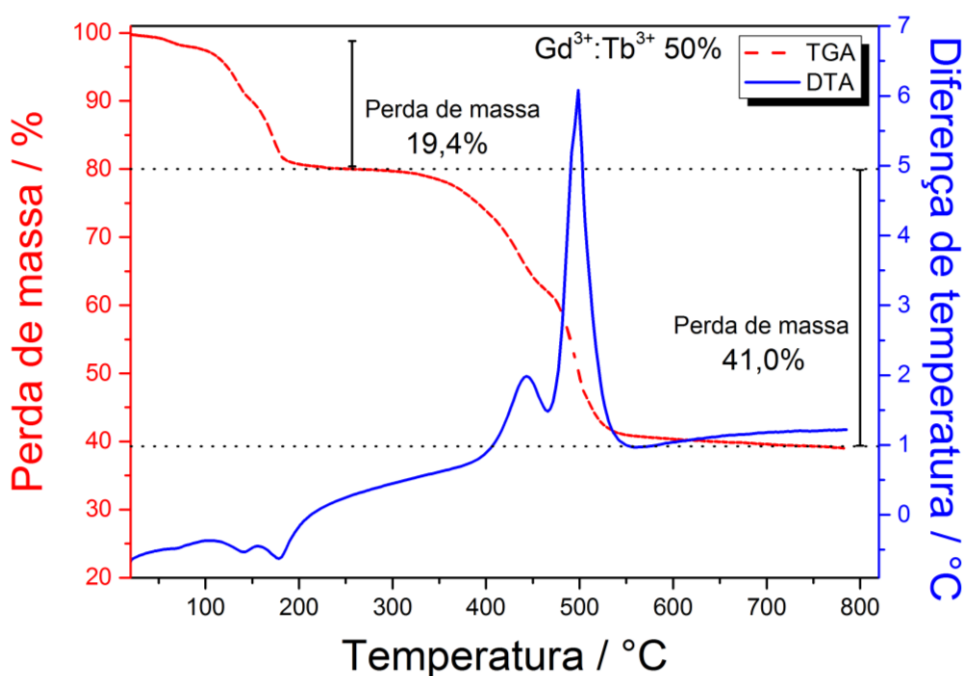
O comportamento térmico de um composto representante de cada uma das séries de dinucleares foi investigado. As curvas TGA e DTA dos compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50%, $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 50%, $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50% e $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 50% de fórmula molecular geral $[\text{LnLn}'(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$, são mostradas nas **Figuras 10, 11, 12 e 13** respectivamente.

Figura 10. Curvas TGA e DTA da amostra $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50%, de fórmula molecular $[\text{GdEu}(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$.



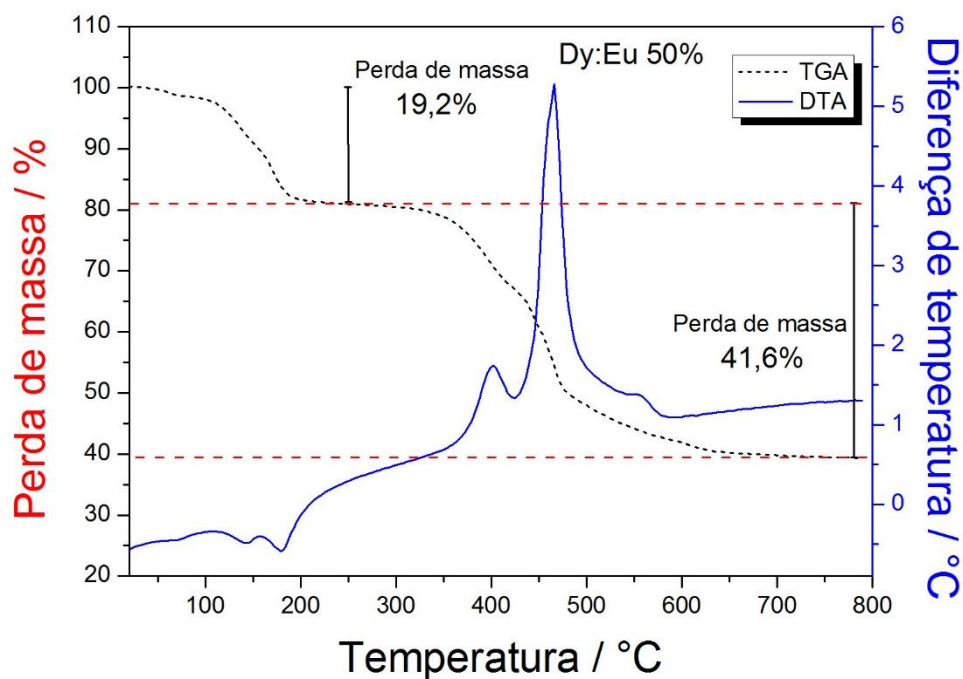
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 11. Curvas TGA e DTA da amostra $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 50%, de fórmula molecular $[\text{GdTb}(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$.



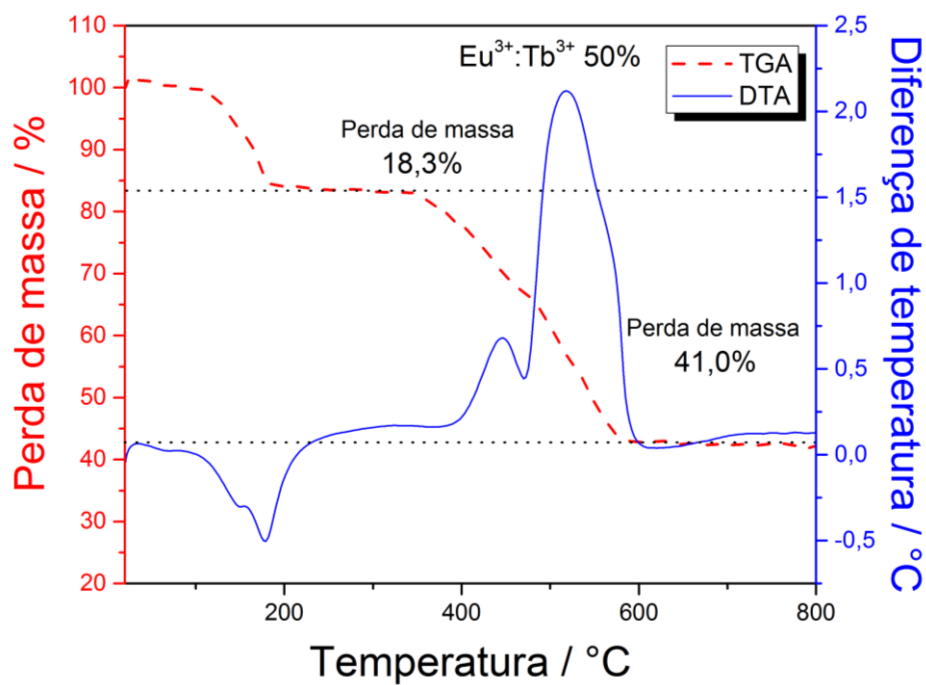
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 12. Curvas TGA e DTA da amostra Dy³⁺:Eu³⁺ 50%, de fórmula molecular [DyEu(dcpz)₂(suc)(H₂O)₈](H₂O)_{1.5}.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 13. Curvas TGA e DTA da amostra Eu³⁺:Tb³⁺ 50%, de fórmula molecular [EuTb(dcpz)₂(suc)(H₂O)₈](H₂O)_{1.5}.



Fonte: Elaborada pela autora.

O comportamento térmico das amostras analisadas é semelhante, diferenciando-se ligeiramente na região onde os eventos endotérmicos e exotérmicos estão centrados e nas perdas de massas. De forma geral, na faixa de temperatura entre 30 e 200 °C, observa-se eventos endotérmicos acompanhados de perda de massa entre 18,3 % e 19,4 %, dependendo da amostra. Tais eventos são atribuídos à saída de 9,5 moléculas de água (sendo 1,5 moléculas de água de hidratação e 8 moléculas de água coordenadas). Entre 200 e 300°C, observa-se a estabilidade térmica da amostra associada ao composto anidro, de fórmula molecular geral $[\text{LnLn}'(\text{dcpz})_2(\text{suc})]$. Entre 300 e 750°C, ocorre a decomposição térmica dos ligantes orgânicos observada como eventos exotérmicos que são acompanhados de uma perda de massa entre 41,0% e 41,6%, dependendo da amostra, e resultando na formação dos respectivos óxidos de lantanídeos como resíduo. Os valores das perdas de massas experimental e teórica são detalhados na **Tabela 6**.

Tabela 6. Perdas de massa teórica e experimental dos principais eventos observados na TGA para os compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50%, $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 50%, $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50% e $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 50%.

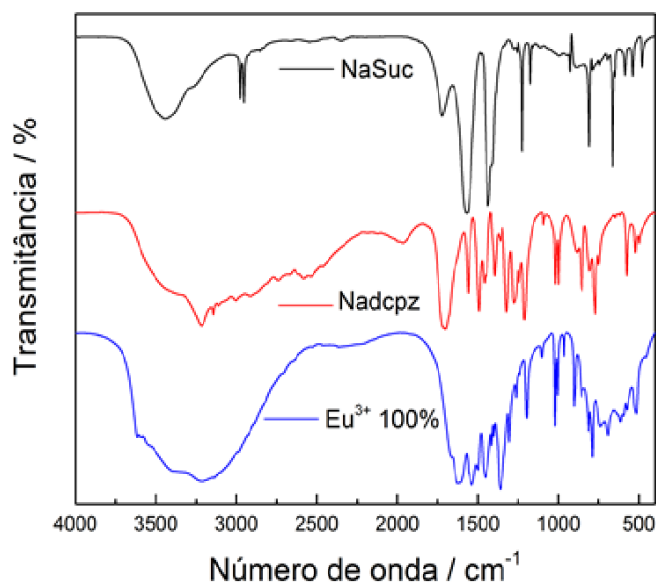
Eventos	Perda de massa experimental / %	Perda de massa teórica / %
$[\text{GdEu}(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$		
$[\text{GdEu}(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5} \rightarrow [\text{GdEu}(\text{dcpz})_2(\text{suc})]$	19,2	18,9
$[\text{GdEu}(\text{dcpz})_2(\text{suc})] \rightarrow 1/2 \text{Gd}_2\text{O}_3 + 1/2 \text{Eu}_2\text{O}_3$	41,5	41,6
$[\text{GdTb}(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$		
$[\text{GdTb}(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5} \rightarrow [\text{GdTb}(\text{dcpz})_2(\text{suc})]$	19,4	18,7
$[\text{GdTb}(\text{dcpz})_2(\text{suc})] \rightarrow 1/2 \text{Gd}_2\text{O}_3 + 1/4 \text{Tb}_4\text{O}_7$	41,0	41,0
$[\text{DyEu}(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$		
$[\text{DyEu}(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5} \rightarrow [\text{DyEu}(\text{dcpz})_2(\text{suc})]$	19,2	18,7
$[\text{DyEu}(\text{dcpz})_2(\text{suc})] \rightarrow 1/2 \text{Dy}_2\text{O}_3 + 1/2 \text{Eu}_2\text{O}_3$	41,6	41,6
$[\text{EuTb}(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5}$		
$[\text{EuTb}(\text{dcpz})_2(\text{suc})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.5} \rightarrow [\text{EuTb}(\text{dcpz})_2(\text{suc})]$	18,3	18,8
$[\text{EuTb}(\text{dcpz})_2(\text{suc})] \rightarrow 1/2 \text{Eu}_2\text{O}_3 + 1/4 \text{Tb}_4\text{O}_7$	41,0	41,4

Os valores de perda de massa experimentais são próximos aos valores teóricos calculados. Dessa forma, os dados de análise térmica são coerentes com a estequiometria proposta e indica que os compostos bimetálicos heteronucleares preparados são isoestruturais aos compostos dinucleares anteriormente estudados pelo grupo (LAHOUD, 2012).

4.1.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Na **Figura 14** estão representados os espectros vibracionais na região do IV dos dois ligantes orgânicos utilizados na síntese (NaSuc e Hdcpz) e do composto Eu^{3+} 100%. Observa-se que o complexo formado apresenta bandas características de ambos os ligantes. As atribuições das principais bandas do espectro do composto Eu^{3+} 100% são mostradas na **Tabela 7**.

Figura 14. Espectros vibracionais na região do IV dos ligantes NaSuc e Nadcpz e do complexo Eu^{3+} 100%.



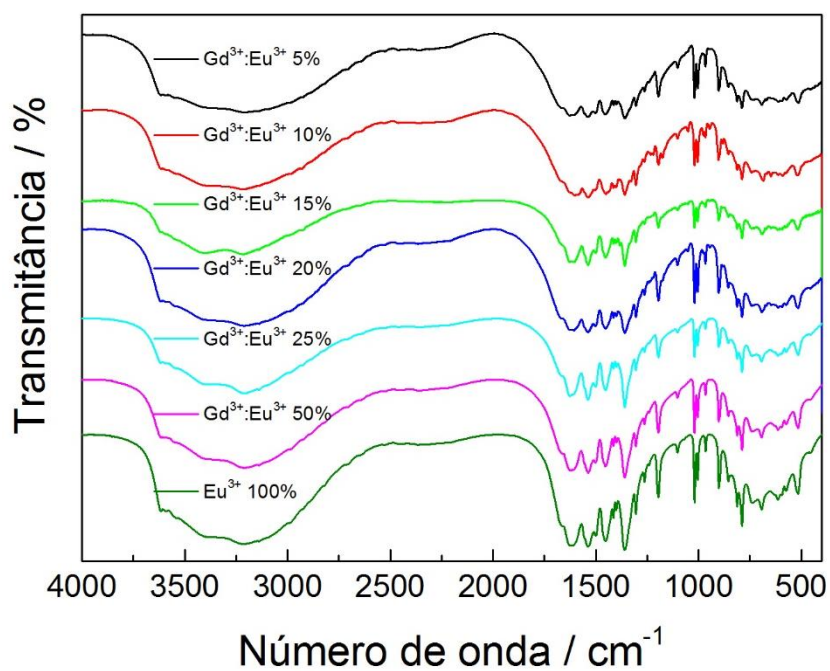
Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 7. Principais frequências vibracionais no IV e atribuições para complexo Eu^{3+} 100%.

Número de onda / cm^{-1}							
Eu^{3+} 100%	ν_{asCOO} (NaSuc)	ν_{sCOO} (NaSuc)	ν_{asCOO} (Nadcpz)	ν_{sCOO} (Nadcpz)	$\nu_{\text{OH}},$ $\nu_{\text{NH}}+\nu_{\text{CH}}$	$\nu_{\text{sC=O}}$ (Nadcpz)	δ_{asCH} + $\nu(\text{anel})$
	1537	1435	1625	1359	3391-990	1195m	1019m

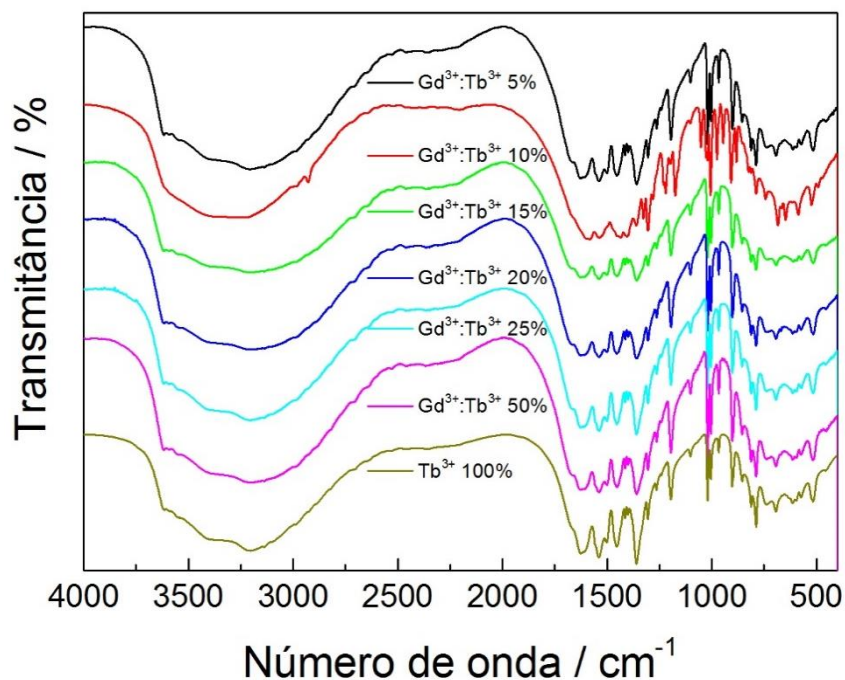
Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho de todos os compostos das diferentes séries $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 50% podem ser observados nas **Figura 15**, **16**, **17** e **18** respectivamente.

Figura 15. Espectros na região do IV dos compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$.



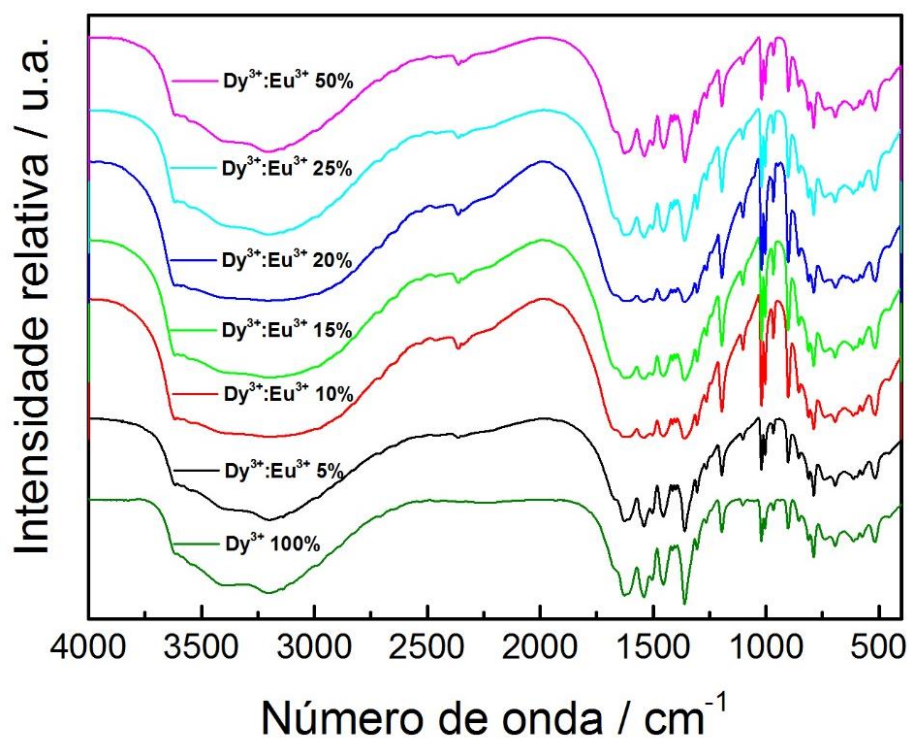
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 16. Espectros na região do IV dos compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$.



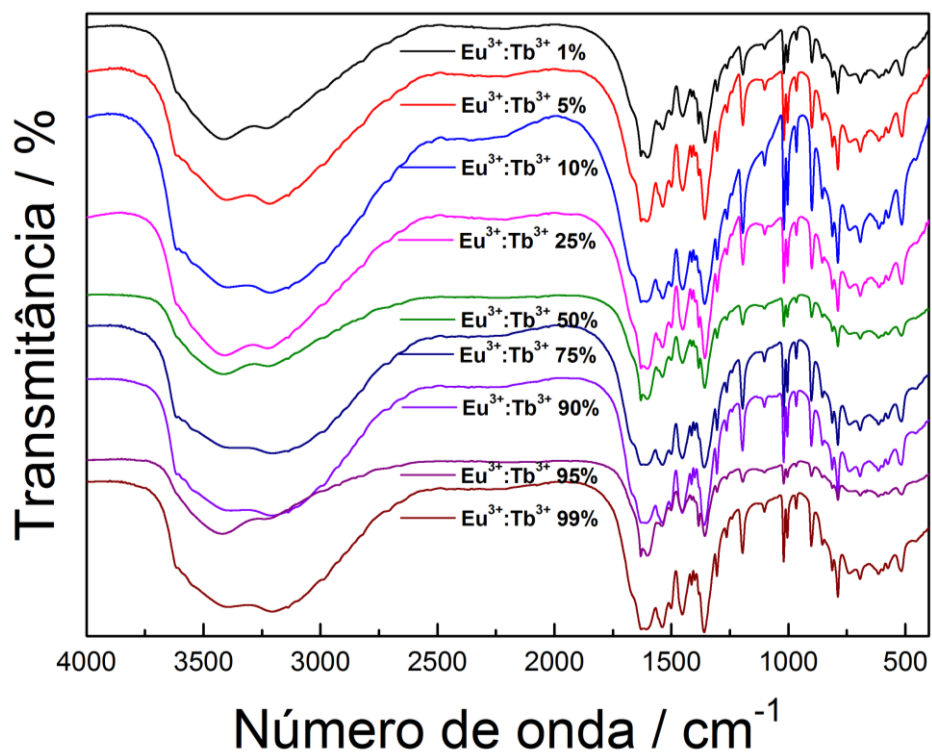
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 17. Espectros na região do IV dos compostos $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 18. Espectros na região do IV dos compostos $\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$.



Fonte: Elaborada pela autora.

Pode-se observar que há uma grande semelhança entre os perfis dos espectros de todos os compostos, ou seja, não se observa variações ao se alterar as proporções dos diferentes dos lantanídeos presentes na estrutura. Isso já era esperado, já que se trata dos mesmos ligantes e não há grande diferença de raio iônico entre os íons lantanídeos que são incorporados.

Além disso, a comparação dos demais compostos da série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ com o composto dinuclear Eu^{3+} 100% (**Figura 15**), corrobora a conclusão de que toda a série de compostos preparados são isoestruturais.

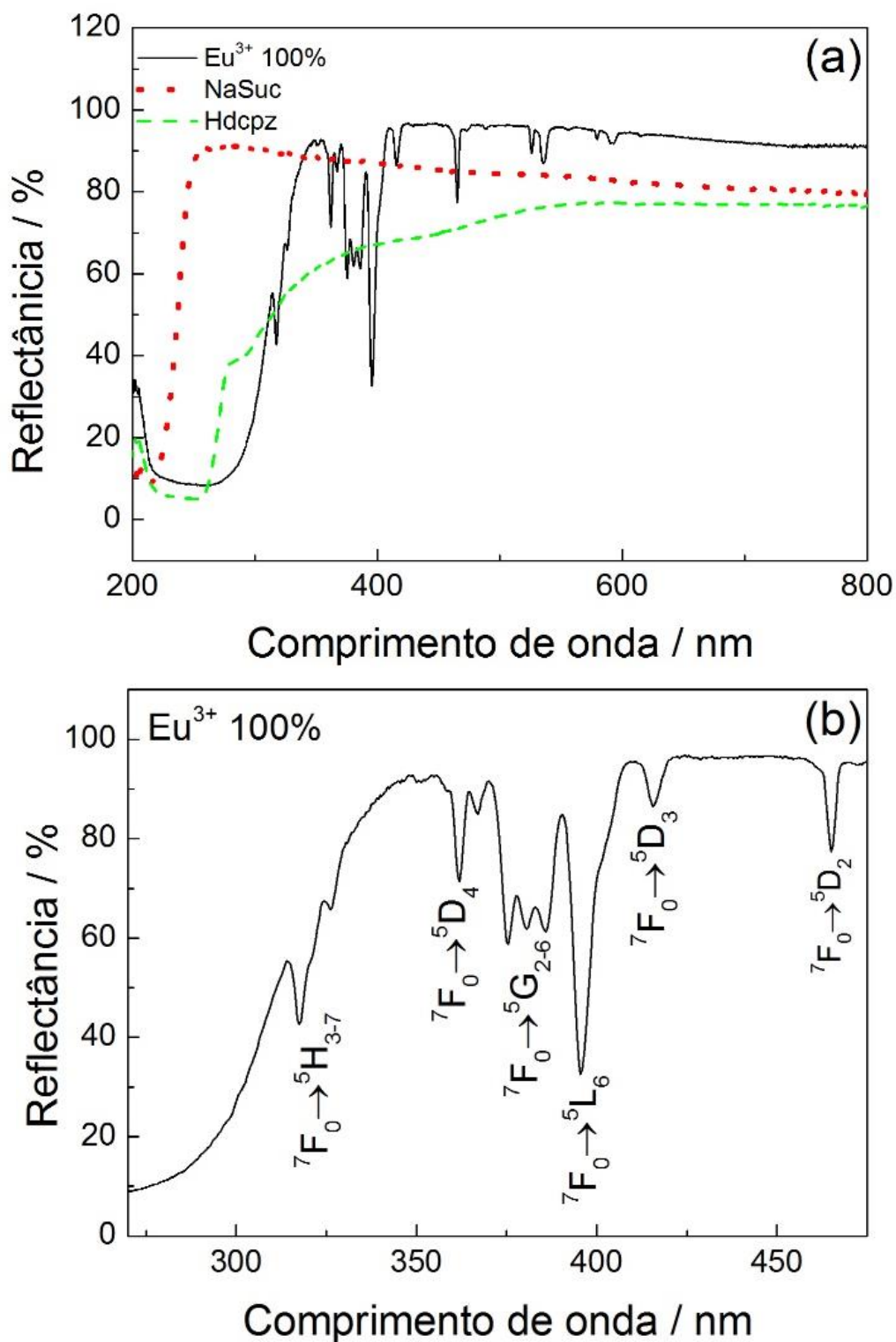
A presença de moléculas de água nas amostras pode ser confirmada através dos espectros vibracionais, que apresentam uma banda larga em aproximadamente 3250 cm^{-1} , atribuída às vibrações dos grupos O-H.

4.1.5. Espectroscopia eletrônica de reflectância difusa UV-VIS

4.1.5.1. Série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$

O espectro de reflectância difusa do composto de Eu^{3+} 100% é mostrado na **Figura 19**. É possível observar uma banda larga e intensa atribuída à absorção dos ligantes na região entre 200 e 300 nm e bandas estreitas e de menor intensidade atribuídas às transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} na região entre 300 e 600 nm, mostradas em detalhe na **Figura 19(b)**. A absorção dos ligantes pode ser atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (NaSuc) e $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi$ (Hdcpz). A coordenação dos ligantes ao centro metálico desloca as bandas associadas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e/ou $n \rightarrow \pi$ para maiores comprimentos de onda (LAHOUD, et al., 2013). Na **Figura 19(b)** é possível também observar a atribuição das principais bandas de absorção características das transições intraconfiguracionais dos íons Eu^{3+} nesse composto.

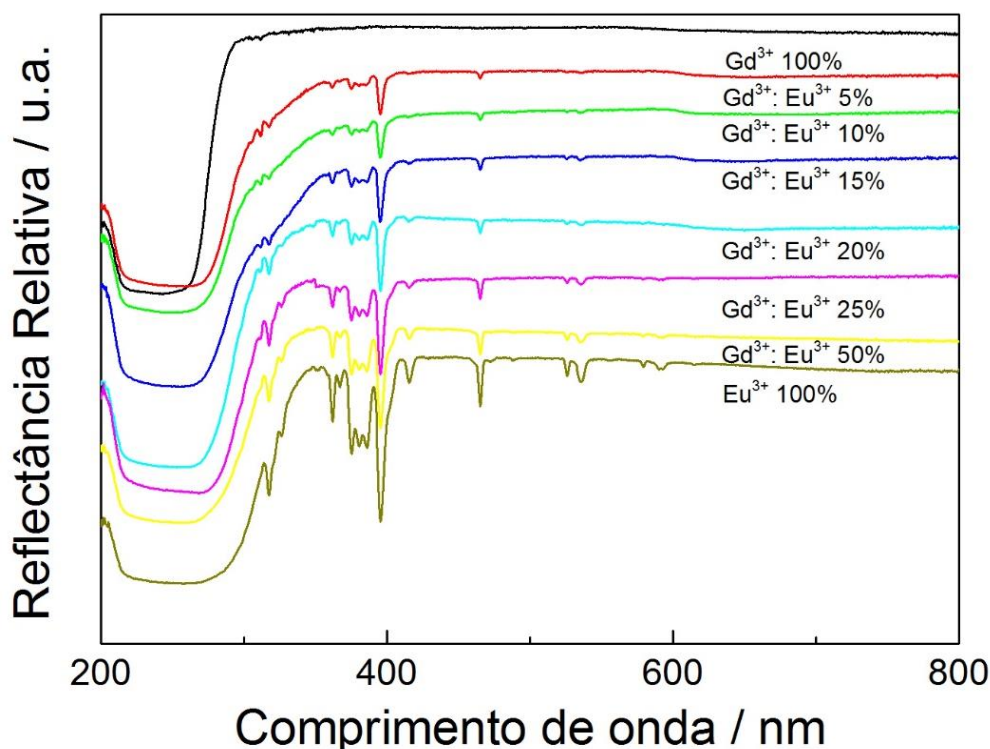
Figura 19. (a) Espectros de reflectância difusa do composto de Eu^{3+} 100% e dos ligantes succinato de sódio (NaSuc) e 3,5-dicarbóxi-pirazol (Hdcpz); (b) atribuição das bandas observadas no espectro de reflectância difusa do composto de Eu^{3+} 100%.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os espectros de reflectância difusa da série de compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ obtidos nessa etapa do trabalho, assim como dos compostos homonucleares Gd^{3+} 100% e Eu^{3+} 100%, são mostrados na **Figura 20**.

Figura 20. Espectros de reflectância difusa dos compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$.



Fonte: Elaborada pela autora.

Nota-se que, ao aumentar a porcentagem de íons Eu^{3+} , a intensidade das bandas de absorção características desses íons aumenta, indicando que as amostras realmente possuem diferentes quantidades de íons Eu^{3+} em sua composição. As atribuições das bandas observadas já foram discutidas e apresentadas na **Figura 19b**.

A função de Kubelka-Munk, $F(R_\infty)$, expressa pela **Equação 8**, foi utilizada para converter os dados de reflectância difusa, R_∞ , em dados equivalentes de absorção (KUBELKA, 1948, 1954; LOYALKA; RIGGS, 1995).

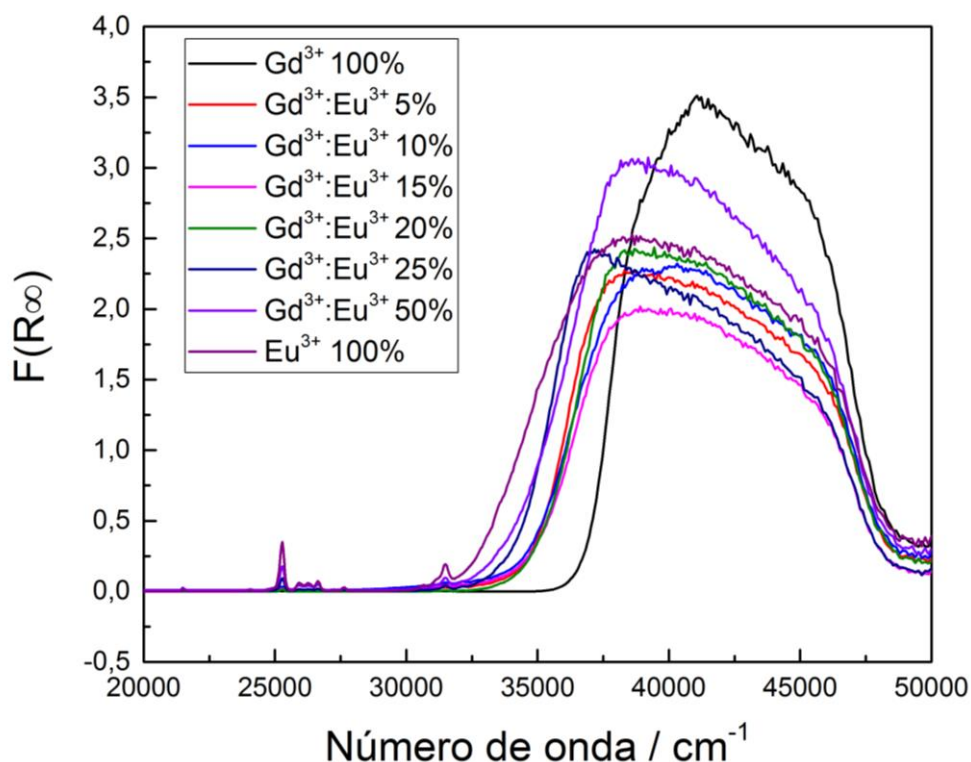
$$F(R_\infty) = \frac{\alpha(\text{coeficiente de absorção})}{s(\text{coeficiente de espalhamento})} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{4R_\infty} \quad \text{Equação 8}$$

Nos experimentos de reflectância difusa na região do UV-Vis os dados de reflectância não podem ser diretamente usados para medir o coeficiente de absorção

(α) devido às contribuições do espalhamento no espectro de reflectância. No entanto, coeficientes de espalhamento dependem fracamente da energia e a função $F(R^\infty)$ pode ser assumida como proporcional ao coeficiente de absorção dentro de um intervalo estreito de energia contendo a borda de absorção.

A **Figura 21** exhibe os espectros de absorção em função da energia.

Figura 21. Espectros de absorção em função da energia obtidos através do tratamento dos dados da reflectância difusa dos compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$.



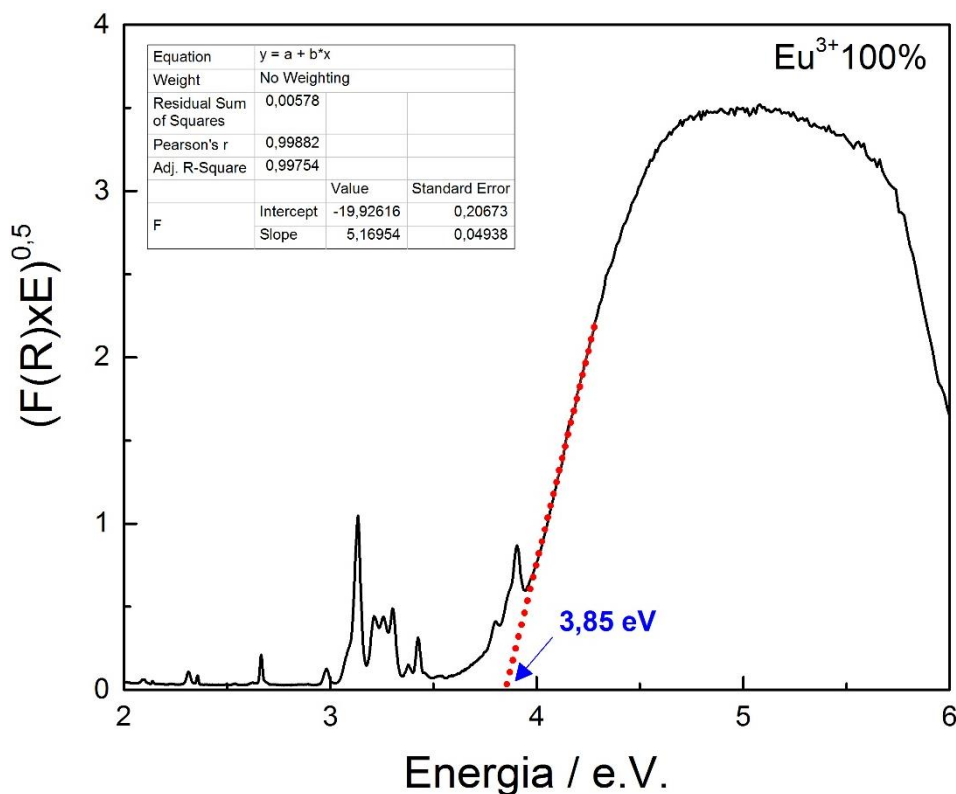
Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se uma variação na borda de absorção dos ligantes em função da proporção entre os íons Gd^{3+} e Eu^{3+} presentes nas amostras. Para o composto Gd^{3+} 100% a borda de absorção dos ligantes pode ser observada em maiores energias enquanto que para o composto Eu^{3+} 100% a borda de absorção dos ligantes está presente em energias menores, provavelmente devido à contribuição de uma banda larga que aparece na região ultravioleta em compostos contendo Eu^{3+} , atribuída à transferência de carga do ligante para o metal (TCLM). Os íons Eu^{3+} podem receber elétrons provenientes de átomos vizinhos e, dessa forma, os íons Eu^{3+} são formalmente reduzidos a íons Eu^{2+} . Mesmo sendo mais comum entre os íons lantanídeos o estado de oxidação trivalente, quando os íons Eu^{3+} ganham um elétron,

assumem a configuração eletrônica 4f semi-preenchida ($[\text{Xe}]4f^7$), o que torna os íons Eu^{2+} estáveis (BINNEMANS, 2015). Para os compostos heteronucleares as respectivas bordas de absorção estão localizadas em energias intermediárias às apresentadas pelos homonucleares, sendo que, quanto maior a quantidade de Gd^{3+} presente na amostra o espectro de absorção dos complexos se assemelham mais ao do composto homonuclear Gd^{3+} 100% e de forma análoga, quanto maior a quantidade de Eu^{3+} presente na amostra o espectro de absorção dos complexos se assemelham mais ao do composto homonuclear Eu^{3+} 100%.

A partir de $F(R_\infty)$, um gráfico de $[F(R_\infty) \times E]^n$ em função de E pode ser construído, onde E é a energia expressa em eV. O valor de n depende do tipo de transição e pode-se assumir n igual a 0,5 para transições permitidas. Utilizando este gráfico, é possível determinar a energia da borda de absorção da transição, extrapolando a região linear da banda de absorção até o eixo das abscissas (BARTON, et al., 1999; CEBIM, 2008). Na **Figura 22** é possível visualizar a determinação da borda de absorção para o composto Eu^{3+} .

Figura 22. Gráfico de $[F(R_\infty) \times E]^{0,5}$ em função de E obtidos a partir dos dados de reflectância difusa do composto Eu^{3+} 100%.

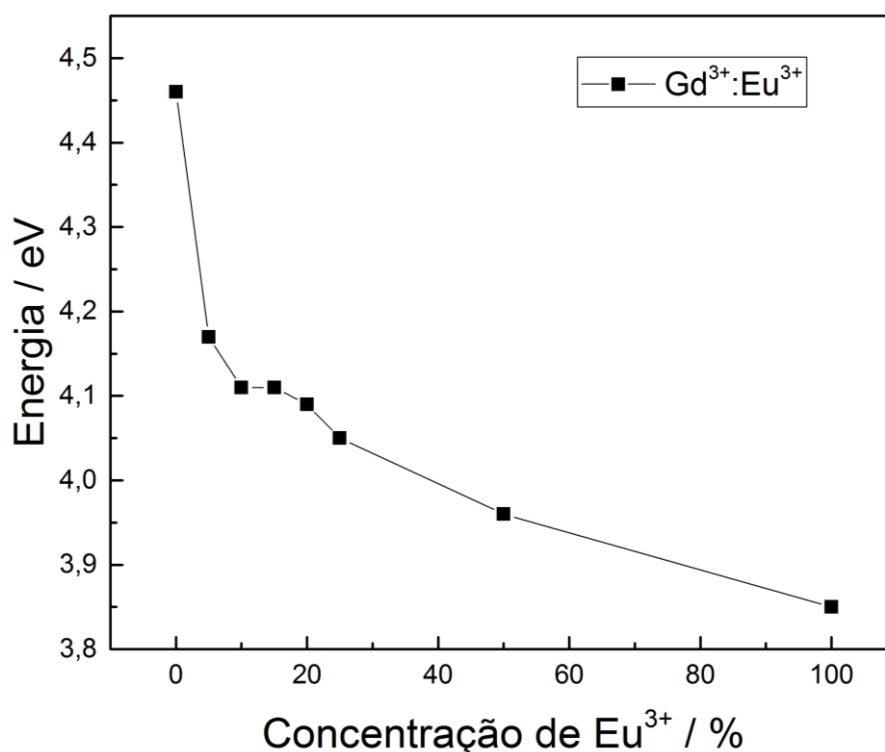


Fonte: Elaborada pela autora.

O valor da energia da borda de absorção também foi encontrado para todas as amostras. Os valores dessas energias e a tendência em função da concentração de Eu^{3+} presentes nos compostos pode ser visualizado na **Figura 23**.

Observa-se que de forma geral a energia de borda de absorção diminui na série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ conforme se aumenta a quantidade de íons Eu^{3+} presentes nos complexos. Esse comportamento é justificado pelo surgimento da banda de transferência de carga ao se incorporar íons Eu^{3+} da estrutura dos compostos, como já discutido anteriormente.

Figura 23. Energias das bordas de absorção dos compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ em função da concentração de íons Eu^{3+} .

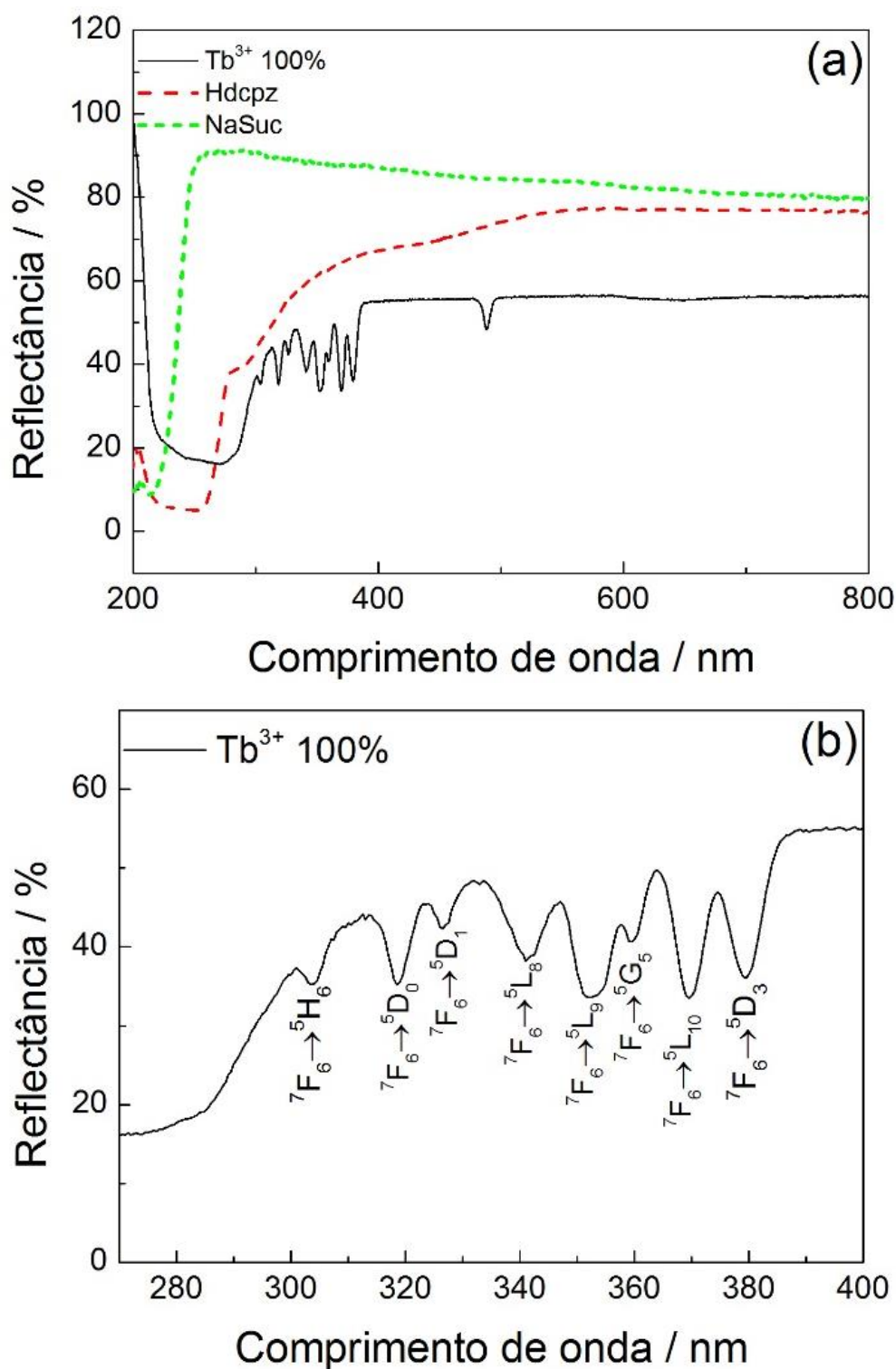


Fonte: Elaborada pela autora.

4.1.5.2. Série $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$

O espectro de reflectância difusa do composto de Tb^{3+} 100% é mostrado na **Figura 24**. É possível observar a banda de absorção dos ligantes na região entre 200 e 300 nm e as bandas relacionadas às transições intraconfiguracionais do íon Tb^{3+} na região entre 300 a 400 nm, em detalhe na **Figura 24(b)**. Como já discutido anteriormente, a absorção dos ligantes pode ser atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (NaSuc) e $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi$ (HdcPz).

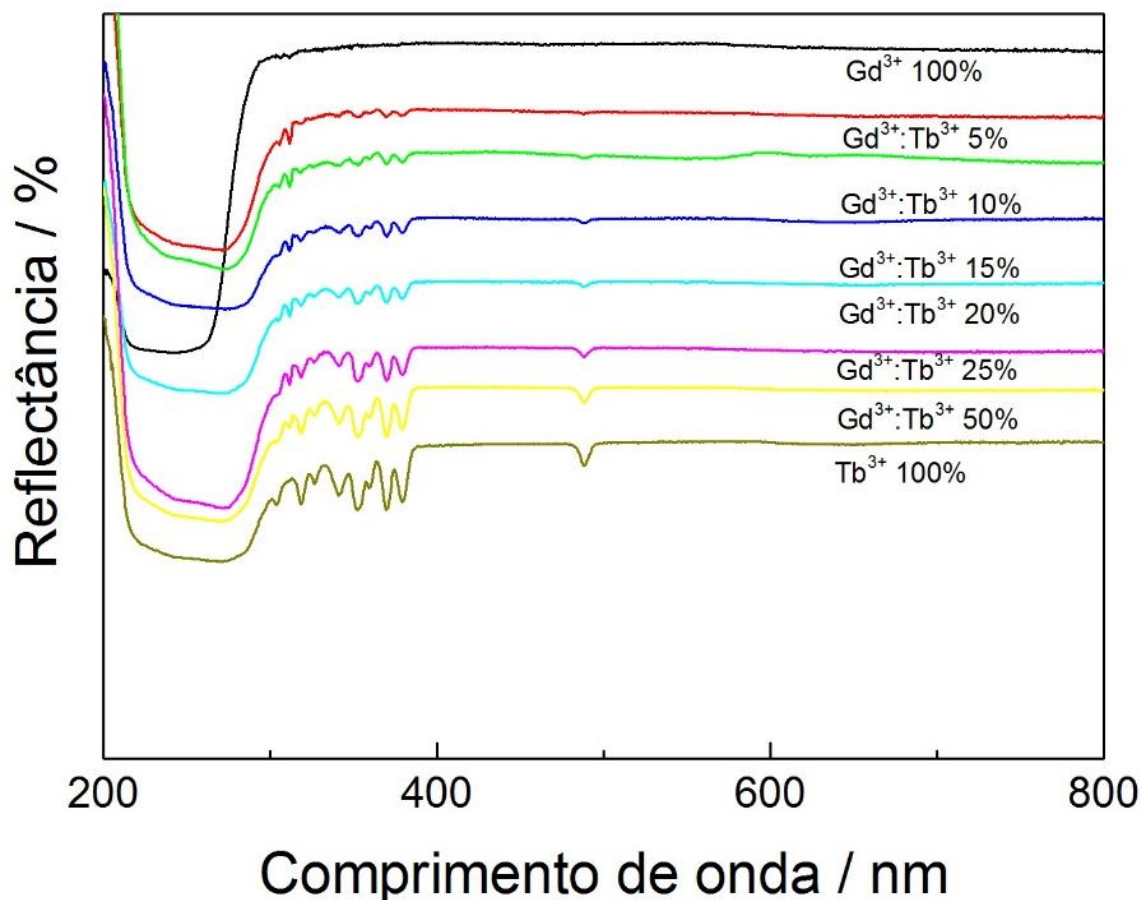
Figura 24 (a) Espectros de reflectância difusa do composto de Tb^{3+} 100% e dos ligantes; **(b)** atribuição das bandas observadas no espectro de reflectância difusa do composto de Tb^{3+} 100%.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os espectros de reflectância difusa dos compostos homonucleares Gd^{3+} 100% e Tb^{3+} 100%, assim como da série $Gd^{3+}:Tb^{3+}$, podem ser visualizados na **Figura 25**.

Figura 25. Espectros de reflectância difusa da série $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$.



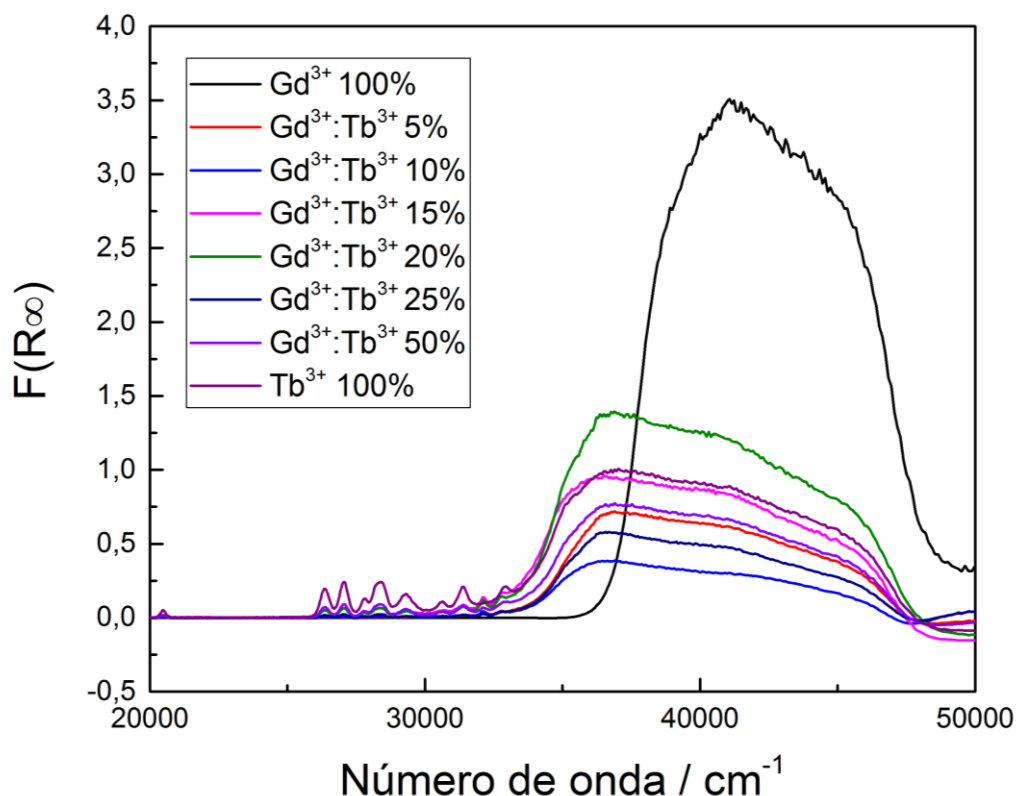
Fonte: Elaborada pela autora.

Nota-se que, ao aumentar a porcentagem de íons Tb^{3+} , a intensidade das bandas de absorção características desses íons também aumenta. Assim, essa técnica possibilita diferenciar os compostos em relação às diferentes proporções dos íons Gd^{3+} e Tb^{3+} presentes. As atribuições das bandas observadas já foram discutidas e apresentadas na **Figura 24b**.

Também foi realizada a conversão dos dados de refletância em absorbância para a série de compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, utilizando a função de Kubelka-Munk ($F(R^\infty)$), como descrito anteriormente para a série de compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$. A **Figura 26** exibe os espectros de absorção em função da energia.

Observa-se uma variação na borda de absorção dos ligantes em função da proporção entre os íons Gd^{3+} e Tb^{3+} presentes nas amostras. Essa diferença é mais pronunciada para o composto $\text{Gd}^{3+}100\%$ no qual o início da borda pode ser observado energias maiores quando comparado ao demais compostos.

Figura 26. Espectros de absorção em função da energia obtidos através do tratamento dos dados da reflectância difusa dos compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$.



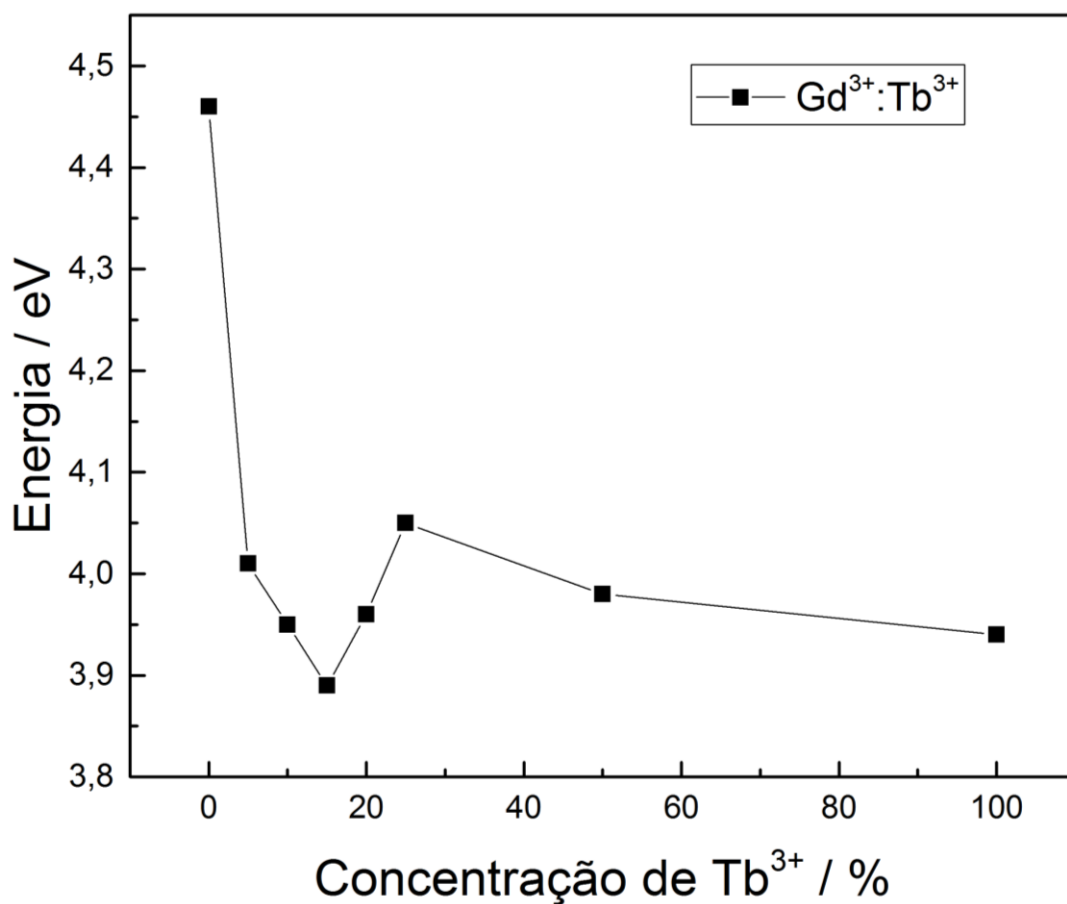
Fonte: Elaborada pela autora.

Os íons térbios, ao serem incorporados à estrutura do complexo, deslocam a borda de absorção dos ligantes para menores energias.

Foi plotado o gráfico de $(F(R_\infty) \times h\nu)^{1/2}$ em função da energia (eV) e o valor da energia da borda de absorção foi encontrado para todas as amostras. Os valores dessas energias e a tendência em função da concentração de Tb^{3+} presentes nos compostos pode ser visualizado na **Figura 27**.

Não é possível observar uma relação clara entre a quantidade de íons Tb^{3+} presentes nos complexos e a energia da banda de absorção. Observa-se inicialmente que a presença de íons Tb^{3+} nos complexos está associado a uma diminuição significativa da energia da borda de absorção dos ligantes. Essa variação é menor quando se compara apenas as amostras que apresentam os íons Tb^{3+} . Os íons Tb^{3+} possuem a capacidade de se oxidar em íons Tb^{4+} assumindo a configuração eletrônica 4f semi-preenchida ($[\text{Xe}]4f^7$). Provavelmente, os íons Tb^{3+} doam densidade eletrônica para os ligantes, modificando de alguma forma às transições intraligante e, com isso, diminuindo a energia da borda de absorção dos ligantes. Esse efeito depende mais da presença de íons Tb^{3+} nos compostos do que da quantidade dos mesmos.

Figura 27. Energias das bordas de absorção dos compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ em função da concentração de íons Tb^{3+} .

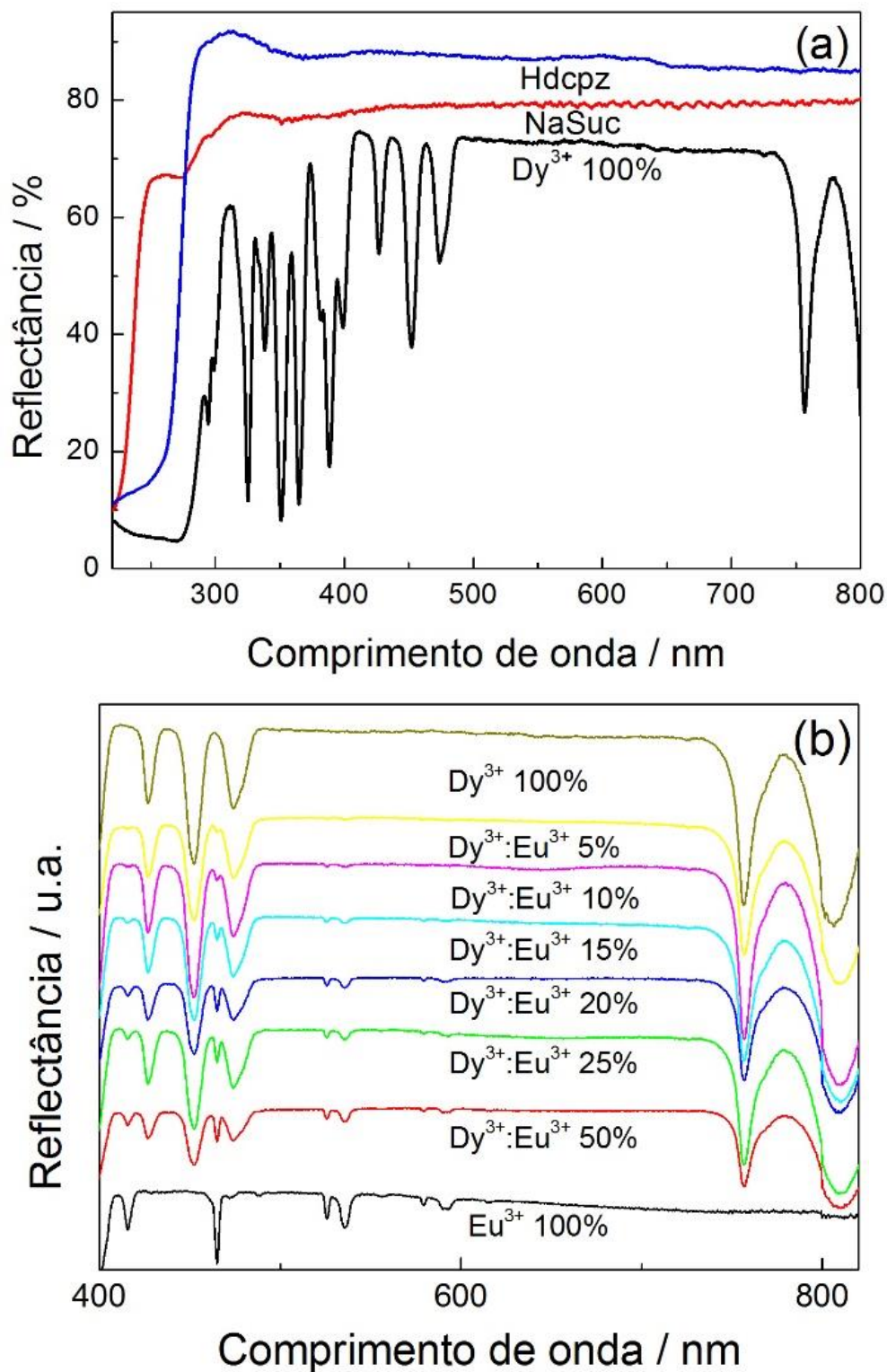


Fonte: Elaborada pela autora.

4.1.5.3. Série $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$

O espectro de reflectância difusa do composto de Dy^{3+} 100% é mostrado na **Figura 28(a)**. É possível observar a banda de absorção dos ligantes na região entre 200 e 300 nm e as bandas atribuídas às transições intraconfiguracionais do íon Dy^{3+} na região entre 300 e 800 nm. A **Figura 28(b)** mostra os espectros dos compostos $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ na região entre 400 e 810 nm.

Figura 28. (a) Espectros de reflectância difusa do composto de Dy^{3+} 100% e dos ligantes succinato de sódio (NaSuc) e 3,5-dicarbóxi-pirazol (Hdcpz). **(b)** Espectros de reflectância de toda a série $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$.



Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se que a série dos compostos $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ apresenta bandas de absorção características tanto do Eu^{3+} e do Dy^{3+} , indicando que houve a incorporação desse dois íons nos complexos. Os espectros dos compostos com menor quantidade

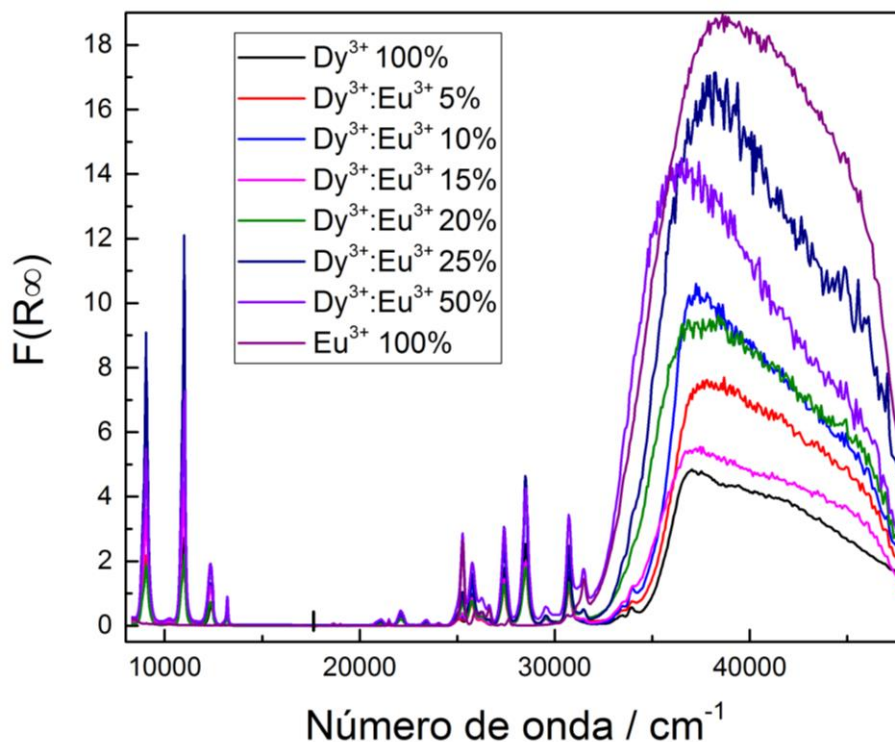
de Eu^{3+} se assemelham mais ao espectro do Dy^{3+} 100% e à medida que se aumenta a proporção de Eu^{3+} nos compostos, as bandas de absorção atribuídas às transições intraconfiguracionais características dos íons Eu^{3+} se tornam mais evidentes nos espectros. Na **Tabela 8** é mostrada a atribuição das principais bandas de absorção características das transições f-f dos íons Dy^{3+} e dos íons Eu^{3+} presentes nos compostos $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$.

Tabela 8. Atribuição das principais bandas dos espectros de reflectância difusa do composto Dy^{3+} 100%.e Eu^{3+} 100%.

Dy^{3+} 100%		Eu^{3+} 100%	
λ/nm	Atribuições	λ/nm	Atribuições
294,5	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{13/2}$	318,0	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_6$
325,5	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{15/2}$	362,0	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$
338,5	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ({}^4\text{I}, {}^4\text{G})_{9/2}$	375,0	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_6$
350,0	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{15/2} + {}^4\text{P}_{7/2}$	380,0	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_5$
364,6	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$	395,5	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$
388,5	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{21/2} + {}^4\text{I}_{13/2} + {}^4\text{K}_{17/2} + {}^4\text{F}_{7/2}$	415,0	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$
427,0	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$	465,0	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$
453,0	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{15/2}$	525,0	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$
473,0	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$	535,0	${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$
756,0	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{3/2}$	579,0	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$
804,0	${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{5/2}$	591,0	${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$

A **Figura 29** exibe os espectros de absorção em função da energia para a série de compostos $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, obtidos a partir da refletância utilizando para isso a função de Kubelka-Munk ($F(R^\infty)$).

Figura 29. Espectros de absorção em função da energia obtidos através do tratamento dos dados da reflectância difusa dos compostos $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$.

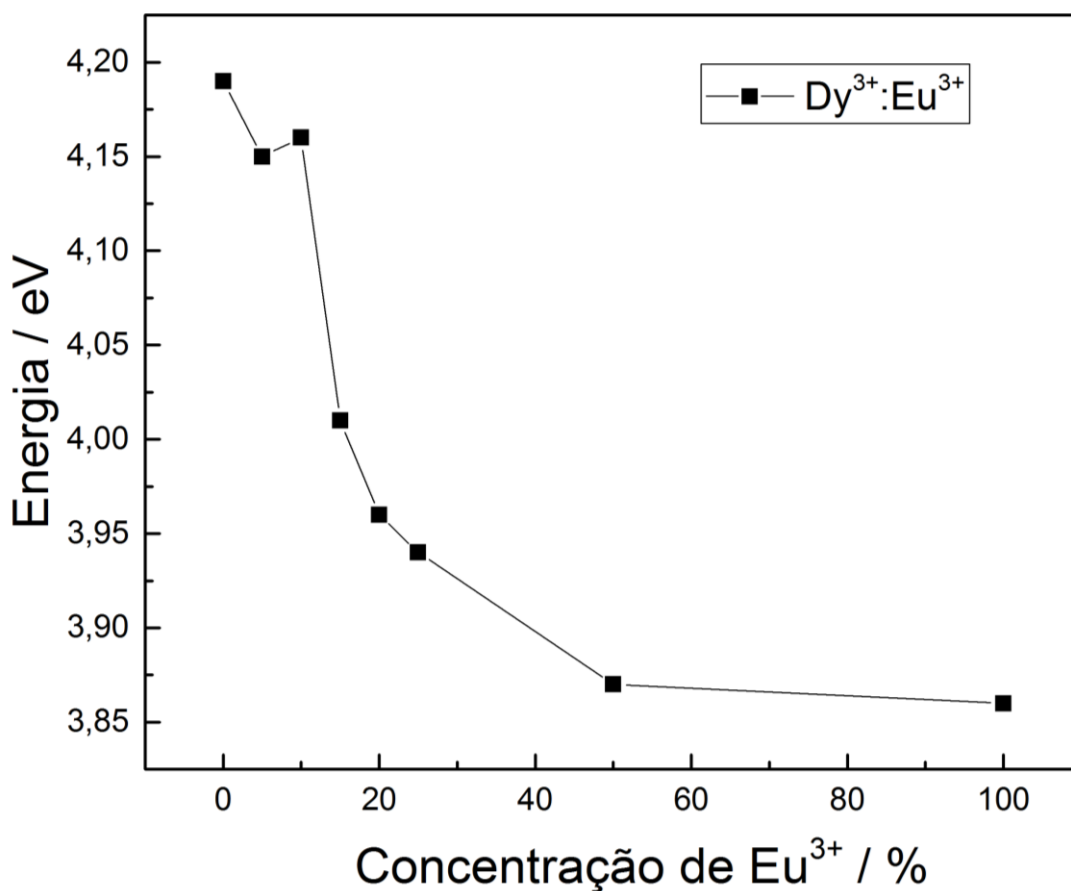


Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se uma variação na borda de absorção dos ligantes em função da proporção entre os íons Dy^{3+} e Eu^{3+} presentes nas amostras. Para o composto Dy^{3+} 100% o início da borda pode ser observado em maiores energias enquanto que para o composto Eu^{3+} 100% a borda de absorção dos ligantes está presente em energias menores. Para os compostos heteronucleares as respectivas bordas de absorção estão localizadas em energias intermediárias às apresentadas pelos homonucleares, sendo possível, inclusive, observar uma tendência que quanto maior a quantidade de Dy^{3+} presente na amostra o espectro de absorção dos complexos se assemelham mais ao do composto homonuclear Dy^{3+} 100% e de forma análoga, quanto maior a quantidade de Eu^{3+} presente na amostra o espectro de absorção dos complexos se assemelham mais ao do composto homonuclear Eu^{3+} 100%.

O gráfico de $(F(R_\infty) \times h\nu)^{1/2}$ em função da energia ($h\nu$) foi usado para determinar a energia da borda de absorção. O valor da energia da borda de absorção encontrado para todas as amostras da série $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ e a tendência em função da concentração de Eu^{3+} presentes nos compostos pode ser visualizado na **Figura 30**.

Figura 30. Energias das bordas de absorção dos compostos $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ em função da concentração de íons Eu^{3+} .



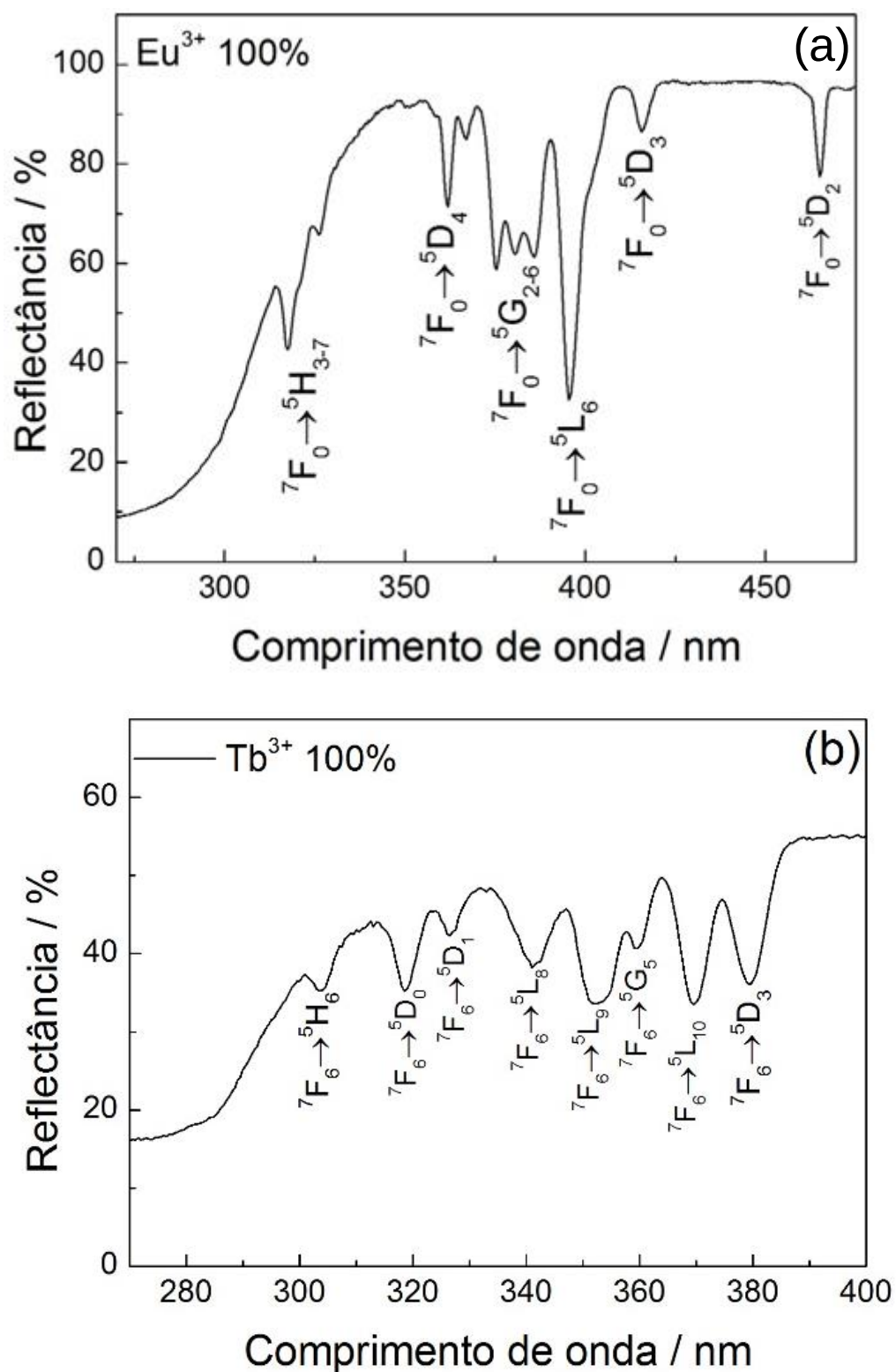
Fonte: Elaborada pela autora.

De forma geral, observa-se que a energia de borda de absorção diminui na série $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ conforme se aumenta a quantidade de íons Eu^{3+} nos complexos. A explicação para isso, assim como para a série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, anteriormente discutida, está relacionada com o aparecimento da banda TCLM na presença dos íons Eu^{3+} .

4.1.5.4. Série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$

O espectro de reflectância difusa dos compostos Eu^{3+} 100% e Tb^{3+} 100% são mostrados na **Figura 31(a)** e **Figura 31(b)** respectivamente. É possível observar a banda de absorção dos ligantes na região entre 200 e 300 nm e as bandas atribuídas às transições intraconfiguracionais dos íons Eu^{3+} na região entre 300 e 475 nm e dos íons Tb^{3+} na região entre 300 e 400 nm.

Figura 31. (a) Espectros de reflectância difusa do composto Eu^{3+} 100% (a) e do composto Tb^{3+} 100% (b).

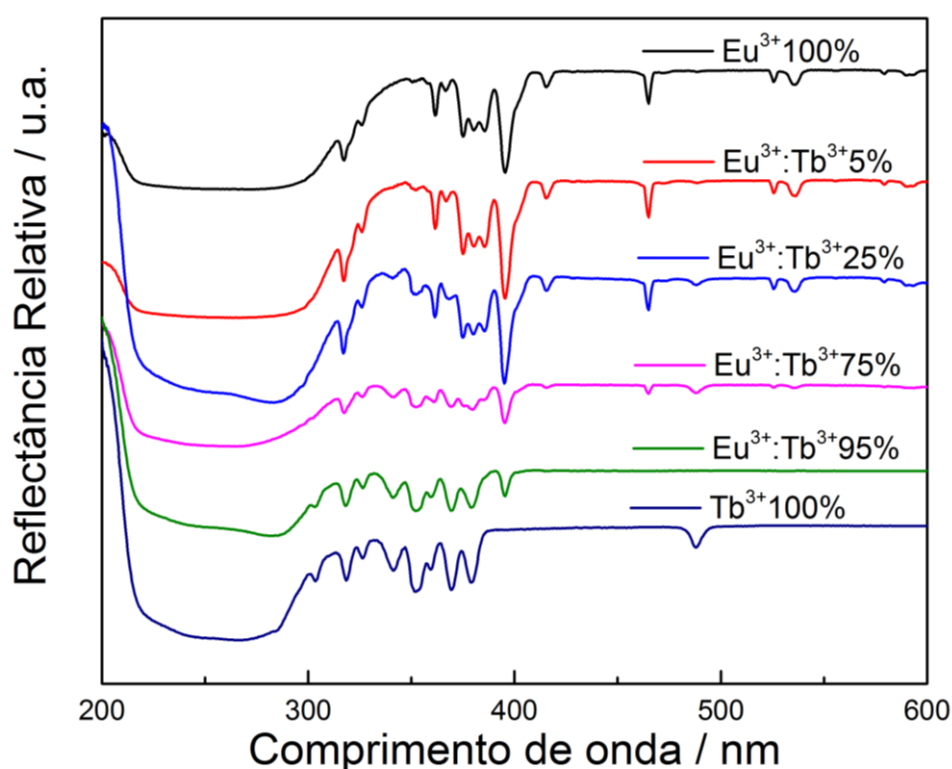


Fonte: Elaborada pela autora.

A atribuição das principais bandas referentes às transições intraconfiguracionais dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} podem ser visualizadas respectivamente na **Figura 31(a)** e **Figura 31(b)**.

Os espectros UV-VIS de todos os compostos heteronucleares da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ também foram obtidos. Na **Figura 32** podem ser observados os espectros de alguns dos compostos pertencente a essa série.

Figura 32. Espectros de reflectância difusa de compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$.

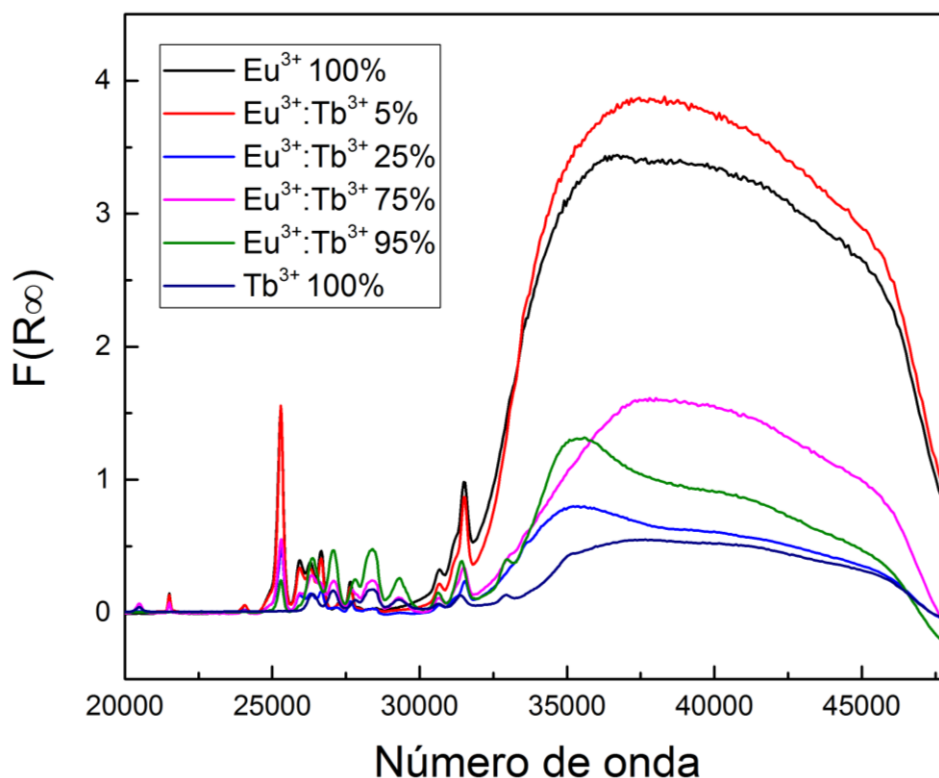


Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se que a série dos compostos $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ apresenta bandas de absorção características tanto do Eu^{3+} e do Tb^{3+} , indicando que houve a incorporação desses dois íons nos complexos. Os espectros dos compostos com menor quantidade de Tb^{3+} se assemelham mais ao espectro do Eu^{3+} 100% e à medida que se aumenta a proporção de Tb^{3+} nos compostos, as bandas de absorção atribuídas às transições intraconfiguracionais características dos íons Tb^{3+} se tornam mais evidentes nos espectros.

A **Figura 33** exibe os espectros de absorção em função da energia para a série de compostos $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, obtidos a partir da refletância utilizando para isso a função de Kubelka-Munk ($F(R^\infty)$).

Figura 33. Espectros de absorção em função da energia obtidos através do tratamento dos dados da reflectância difusa dos compostos $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$.

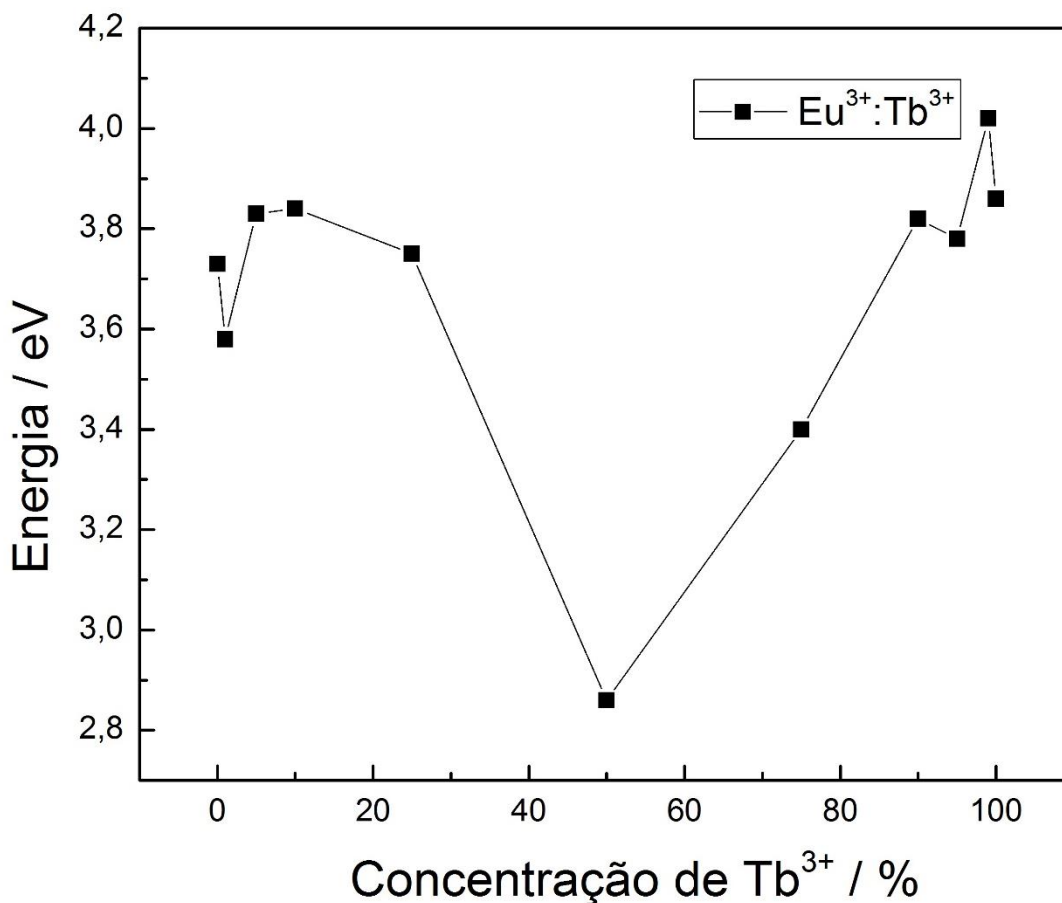


Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se uma variação na borda de absorção dos ligantes em função da proporção entre os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} presentes nas amostras. Para o composto Tb^{3+} 100% o início da borda pode ser observado em maiores energias enquanto que para o composto Eu^{3+} 100% a borda de absorção dos ligantes está presente em energias menores, devido a presença da banda larga TCLM. Para os compostos heteronucleares as respectivas bordas de absorção estão localizadas em energias intermediárias às apresentadas pelos homonucleares.

O gráfico de $(F(R^\infty) \times h\nu)^{1/2}$ em função da energia (eV) foi usado para determinar a energia da borda de absorção. O valor da energia da borda de absorção encontrado para todas as amostras da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ e a tendência em função da concentração de Tb^{3+} presentes nos compostos pode ser visualizado na **Figura 34**.

Figura 34. Energias das bordas de absorção dos compostos $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ em função da concentração de íons Eu^{3+} .



Fonte: Elaborada pela autora.

Não se observa uma tendência muito clara entre o aumento da porcentagem de íons Tb^{3+} presentes nos compostos e a energia da borda de absorção dos ligantes. Como já discutido anteriormente, ambos os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} deslocam o início da borda de absorção dos ligantes. Os íons Eu^{3+} devido à banda TCLM que aparece na região ultravioleta do espectro e se soma à banda intrínseca do complexo. Já os íons Tb^{3+} de alguma forma doa densidade eletrônica para os ligantes, interferindo também no perfil da banda atribuída às transições intrínsecas.

4.1.6. Espectroscopia de fotoluminescência (UV-PLS)

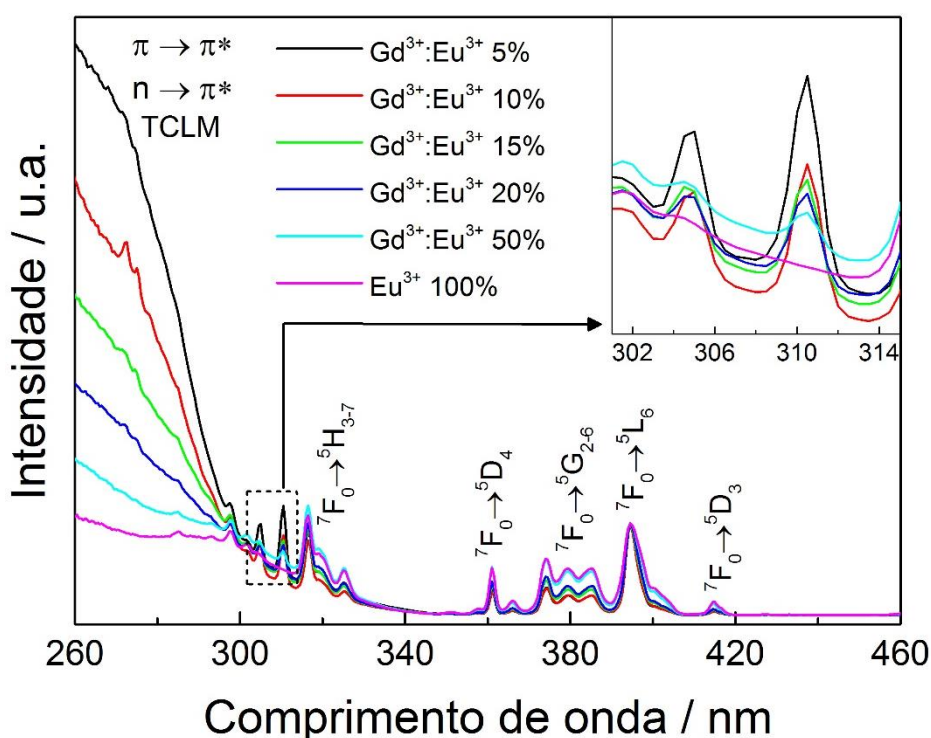
A propriedades luminescentes dos compostos assim como os processos de transferência de energia estão intimamente relacionadas com a forma como os íons lantanídeos se encontram na rede formada pela interação das espécies discretas dinucleares. Dessa forma, acredita-se que diferentes porcentagens de dois

lantânídeos distintos seja semelhante à uma diluição do composto heteronuclear em uma rede homonuclear, que é formada pela interação de uma espécie discreta com as outras através de ligações de hidrogênio. Sendo assim, estão presentes nessa rede espécies bimetálicas homonucleares de dois diferentes lantânídeos e espécies bimetálicas heteronucleares.

4.1.6.1. Série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$

As propriedades luminescentes da série de compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ também foram estudadas. A **Figura 35** mostra o perfil dos espectros de excitação dos compostos registrados a temperatura ambiente, monitorando a emissão dos íons Eu^{3+} em 615,5 nm.

Figura 35. Espectros de excitação das amostras $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ com $\lambda_{\text{em}} = 615,5$ nm.



Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar uma banda larga compreendida entre 260 e 290 nm e bandas estreitas na região de 300 a 420 nm. A banda larga pode ser atribuída principalmente ao processo de transferência de carga do ligante para o metal, TCLM. Além disso, nota-se que quanto maior é a quantidade de íons Gd^{3+} presentes nos

complexos, mais intensa é a banda associada à transição TCLM, indicando que os íons Gd^{3+} participam do mecanismo de transferência de energia.

As bandas estreitas observadas em 305 e 310,5 nm, em destaque no canto superior direito da **Figura 35**, são atribuídas às transições $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_j$ dos íons Gd^{3+} (SERRA; CAMPOS, 1991; SILVA; CEBIM; DAVOLOS, 2008) e confirmam a transferência de energia dos íons Gd^{3+} para os íons Eu^{3+} . Pode-se observar ainda que a intensidade da banda centrada em 310,5 nm é diretamente proporcional à quantidade de íons Gd^{3+} presentes nos compostos. Já as bandas observadas entre 315 e 420 nm são atribuídas às transições intraconfiguracionais dos níveis 4f dos íons Eu^{3+} . As atribuições também podem ser observadas na **Figura 24**.

A partir dos baricentros das linhas dos espectros de excitação e emissão registrados e de dados da literatura (BINNEMANS, 2015; FERREIRA, et al., 2006), foram determinados os valores de energia relacionados aos estados excitados do íon Eu^{3+} e do íon Gd^{3+} nos compostos $Gd^{3+}:Eu^{3+}$. A energia do estado tripleto do ligante foi estimada utilizando-se as energias do início e do final de uma banda larga referente a emissão do ligante para o complexo Gd^{3+} 100% registrado à temperatura ambiente. Já a energia da borda da banda TCLM foi encontrada através do espectro de reflectância (convertido em absorção) do composto Eu^{3+} 100%. Os valores são mostrados na **Tabela 9**.

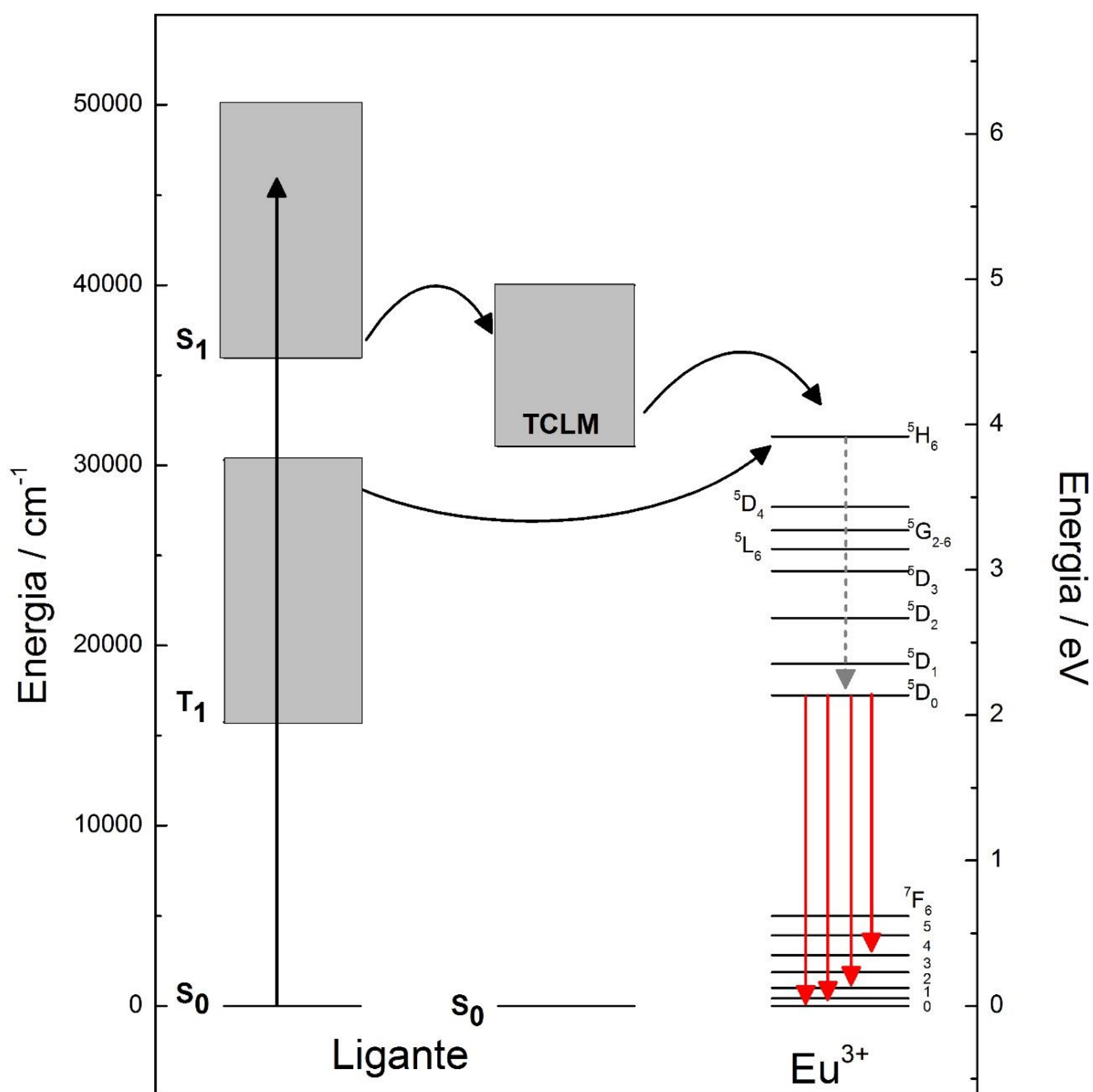
Tabela 9. Valores de energia relacionados aos estados excitados determinados a partir de dados experimentais (espectros de excitação e emissão).

Nível	Energia / cm^{-1}	Energia / eV
Eu ³⁺		
⁵ H ₆	31.595,58	3,92
⁵ D ₄	27.700,83	3,43
⁵ G ₂₋₆	26.385,22	3,27
⁵ L ₆	25.348,54	3,14
⁵ D ₃	24.125,45	2,99
⁵ D ₂	21.528,53	2,67
⁵ D ₁	18.975,33	2,35
⁵ D ₀	17.226,53	2,14
⁷ F ₆	4.992,00*	0,62
⁷ F ₅	3.912,00*	0,49
⁷ F ₄	2.817,31	0,35
⁷ F ₃	1.865,55	0,23
⁷ F ₂	992,76	0,12
⁷ F ₁	419,81	0,05
⁷ F ₀	0 (fundamental)	0 (fundamental)
Gd ³⁺		
⁶ I _J	36.697,25	4,55
⁶ I _J	36.363,64	4,51
⁶ P _J	32.786,88	4,07
⁶ P _J	32.206,12	3,99
⁸ S _{7/2}	0 (fundamental)	0 (fundamental)
Ligantes		
S ₁	35.972,38 a 50.000,00	4,46 a 6,20
T ₁	15.748,03 a 30.303,03	1,95 a 376
S ₀	0 (fundamental)	0 (fundamental)
TCLM		
TCLM	31.052,40 a 40.000,00	3,85 a 4,96

* Valores calculados para o íon Eu³⁺ livre (BINNEMANS, 2015)

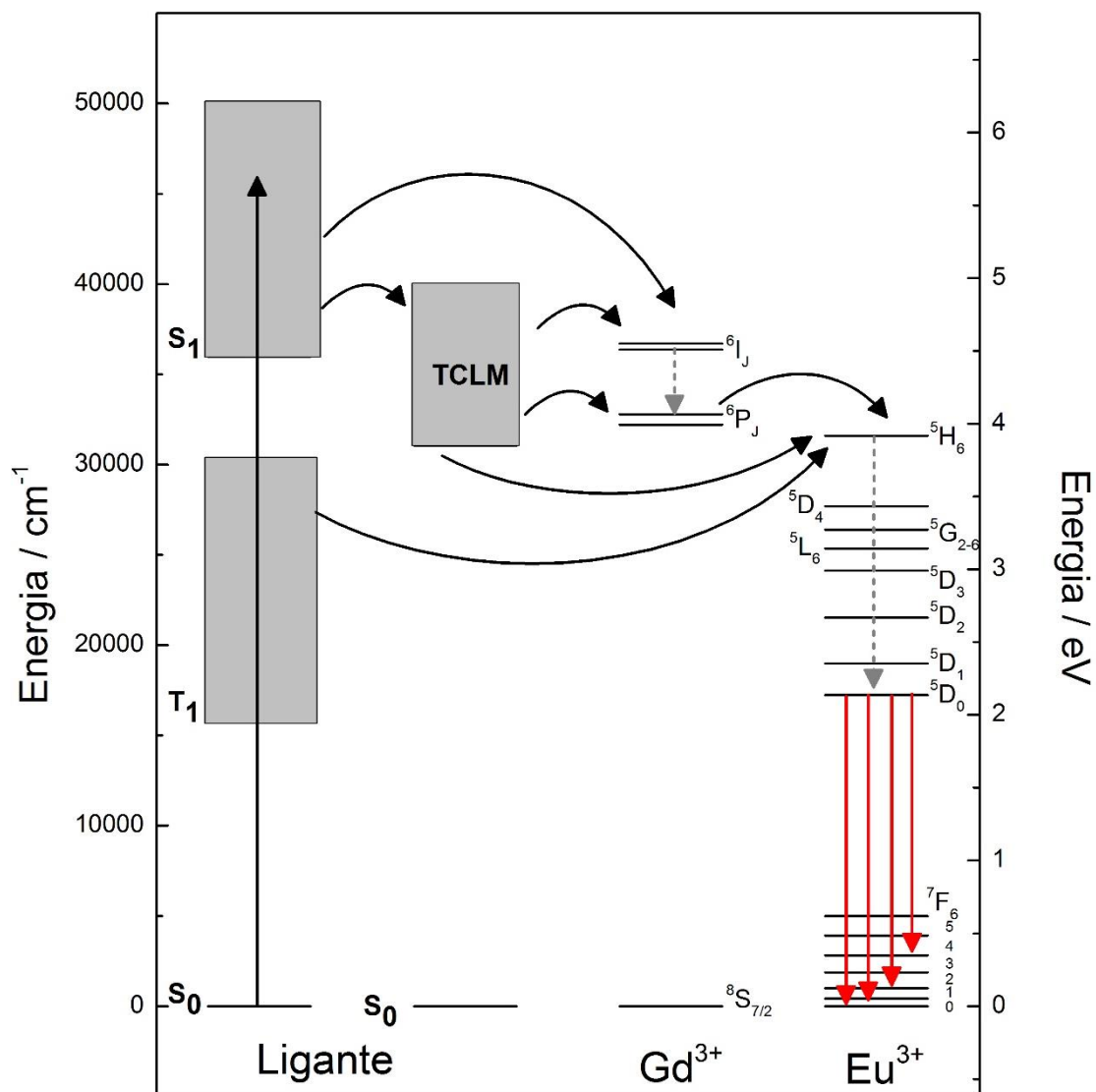
Os diagramas de níveis de energia do composto Eu^{3+} 100% e do composto $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ construído a partir dos dados da **Tabela 9**, são representados nas **Figura 36** e **37**. As setas representam os processos de transferência de energia apenas de forma esquemática, sendo que não correspondem à uma transferência de energia para um estado específico.

Figura 36. Diagrama de níveis de energia do composto Eu^{3+} 100%.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 37. Diagrama de níveis de energia do composto Gd:Eu³⁺.

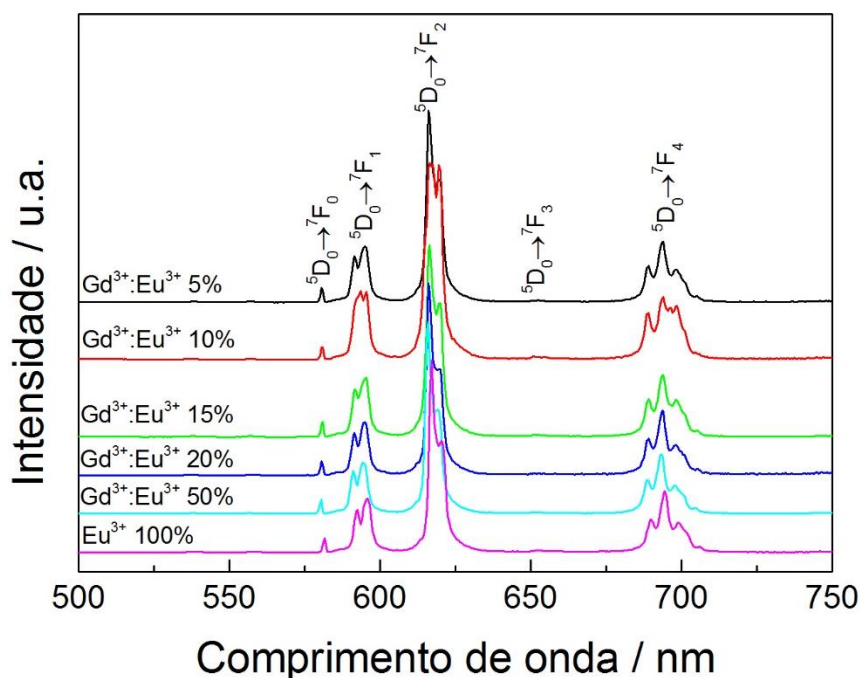


Fonte: Elaborada pela autora.

Na **Figura 36** pode-se observar os processos de população dos níveis emissores do Eu³⁺ a partir da excitação do ligante. O principal mecanismo neste caso é via TCM. A presença de íons Gd³⁺ na estrutura dos compostos cria um novo mecanismo para popular os níveis emissores dos íons Eu³⁺, uma vez que os íons Gd³⁺ possuem níveis de energia mais próximos aos do estado excitado do ligante (**Figura 37**). Assim, os ligantes transferem energia mais facilmente para os íons Gd³⁺ e estes, por sua vez, transferem a energia para os íons Eu³⁺. Isso explica o porquê da maior emissão dos compostos Gd³⁺:Eu³⁺ que aparece no espectro de excitação (**Figura 35**) quando se excita na região do ligante.

Na **Figura 38** são mostrados os espectros de emissão dos complexos $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ registrados em temperatura ambiente. É possível observar as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (com $J = 0-4$) características do íon Eu^{3+} . A presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ indica que ao menos um sítio ocupado pelos íons Eu^{3+} não possui centro de inversão. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ mais intensa que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ também indica que os íons Eu^{3+} ocupam sítios não centrossimétricos. Não se observa diferenças consideráveis no perfil dos espectros obtidos, evidenciando que a série é isoestrutural, tendo em vista que os íons Eu^{3+} atuam como sonda estrutural, ou seja, mudanças estruturais provavelmente resultariam em espectros de emissão com diferentes perfis.

Figura 38. Espectros de emissão dos compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ com $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.



Fonte: Elaborada pela autora.

Um parâmetro importante a ser investigado é o tempo de vida do nível emissor (τ). O tempo de vida de um material luminescente está relacionado ao tempo médio que o material permanece em seu estado excitado até que a emissão espontânea ocorra e pode ser descrito a partir da diminuição da população do nível emissor em função do tempo após cessada a excitação (SAUER; HOFKENS; ENDERLEIN, 2011). Dessa maneira, o tempo de vida pode ser determinado a partir da curva de decaimento da emissão do material luminescente, obtida utilizando lâmpada de excitação pulsada, que permite a excitação da amostra e a detecção de sua emissão com atraso temporal.

Considerando um material luminescente no qual os níveis emissores apresentam o mesmo tempo de vida, as curvas de decaimento da emissão obedecem a uma função de decaimento exponencial de primeira ordem, expressa pela **Equação 9**, onde I_0 é a intensidade de emissão inicial (no tempo zero), t é o atraso temporal, ou seja, o tempo decorrido após cessada a excitação, $I(t)$ é a intensidade de emissão no tempo t e τ é o tempo de vida (BINNEMANS, 2015; SILVA; CEBIM; DAVOLOS, 2008).

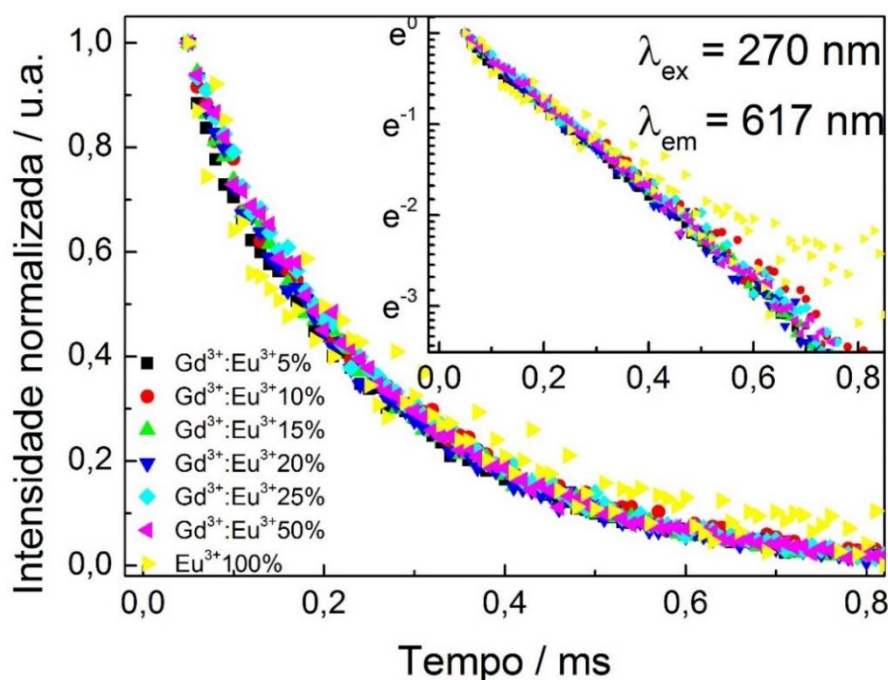
$$I(t) = I_0 e^{(-t/\tau)}$$

Equação 9

O valor do parâmetro τ pode ser facilmente determinado ajustando uma função de decaimento exponencial de primeira ordem à curva de decaimento da emissão obtida experimentalmente. Por se tratar de um decaimento exponencial de primeira ordem, a curva de decaimento da emissão é linear quando o eixo das ordenadas, $I(t)$, é apresentado em escala logarítmica de base neperiana.

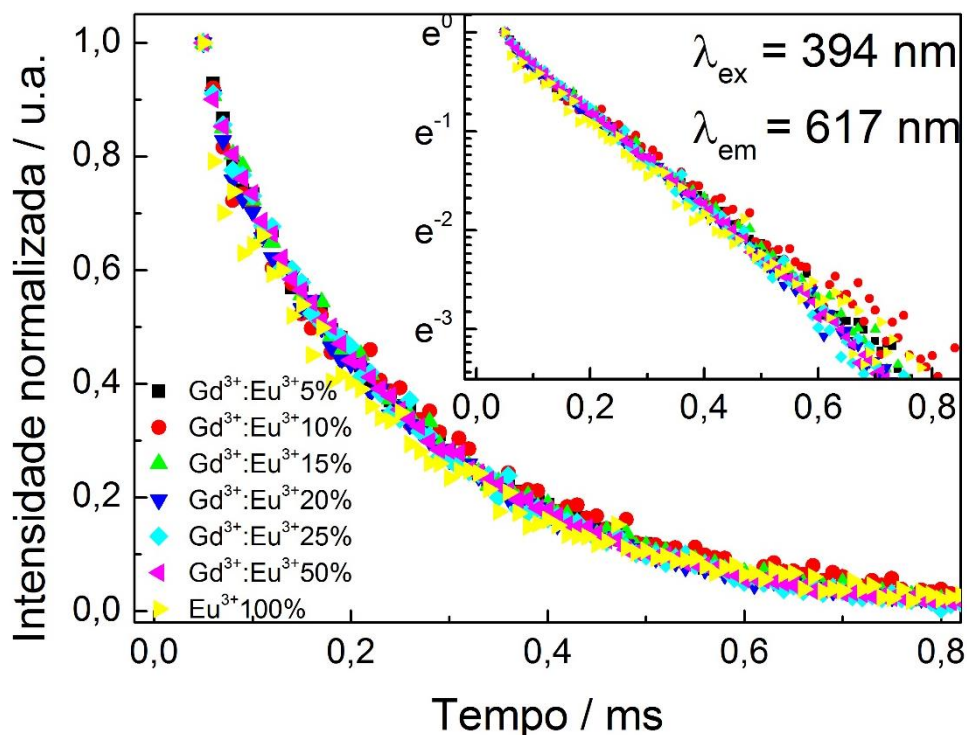
Nas **Figura 39** e **40** são mostradas as curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. As curvas foram obtidas com excitação em 270 nm (TCLM) e 394 nm ($^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{L}_6$), respectivamente.

Figura 39. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com excitação em 270 nm.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 40. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com excitação em 394 nm.



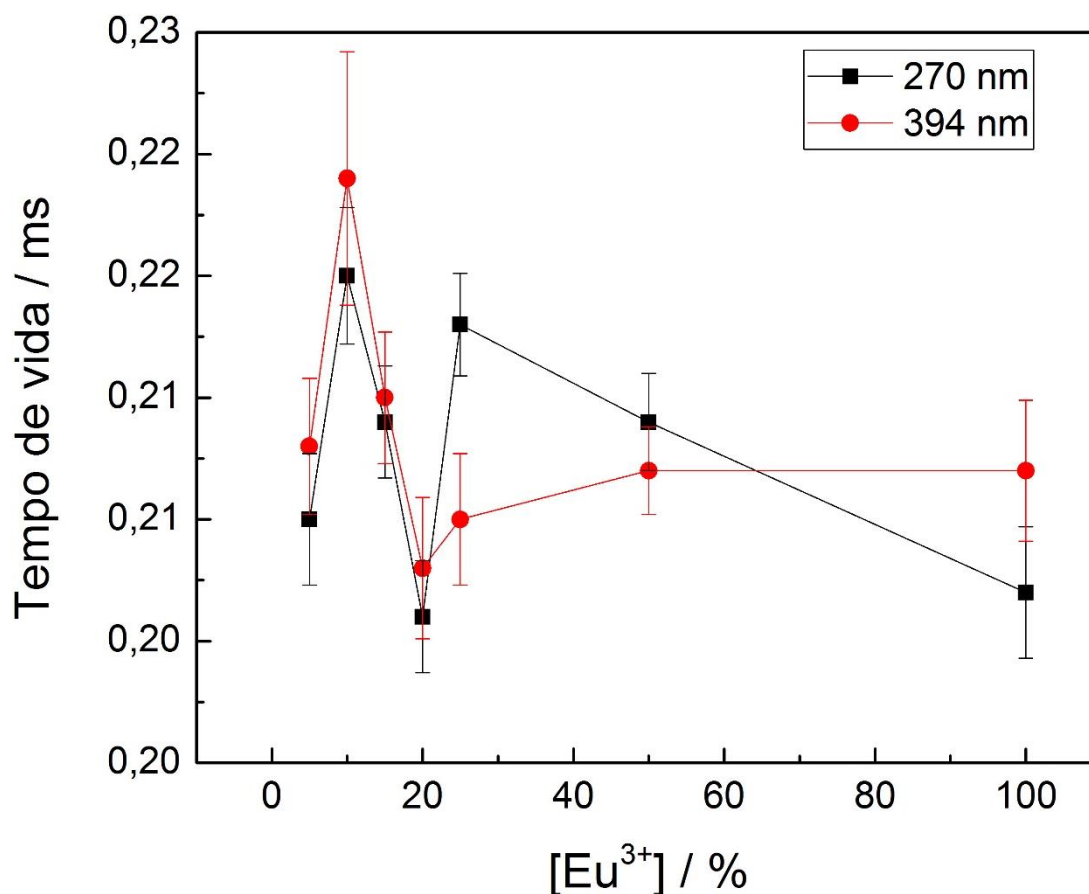
Fonte: Elaborada pela autora.

Em detalhe nas **Figura 39 e 40**, é possível observar a linearidade das curvas quando em escala logarítmica de base neperiana. Os valores dos tempos de vida foram determinados a partir do ajuste exponencial de primeira ordem e para todos os compostos o valor variou em torno de 0,21 ms. Os valores dos tempos de vida são mostrados na **Tabela 10** e a variação desses valores (plotados com os erros) em função da concentração de Eu^{3+} pode ser observado na **Figura 41**.

Tabela 10. Valores do tempos de vida (com os erros) dos compostos da série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, obtidos por meio do ajuste exponencial de primeira ordem da curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com excitação em 270 e 394 nm.

Tempo de vida / ms							
$[\text{Eu}^{3+}]$	5%	10%	15%	20%	25%	50%	100%
$\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$	0,205	0,215	0,209	0,201	0,213	0,209	0,202
Erro	0,0027	0,0028	0,0023	0,0023	0,0021	0,0020	0,0027
$\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$	0,208	0,219	0,210	0,203	0,205	0,207	0,207
Erro	0,0028	0,0052	0,0027	0,0029	0,0027	0,0018	0,0029

Figura 41. Variação do tempo de vida em função da concentração de íons Eu^{3+} .



Fonte: Elaborada pela autora.

Como pode ser observado, as pequenas variações nos valores encontrados, em geral, estão compreendidas na faixa de erro do ajuste. Assim, podemos considerar que não houve variação significativa ao se aumentar a concentração de íons Eu^{3+} . Além disso, o tempo de vida praticamente também não variou com os diferentes comprimentos de onda utilizados na excitação.

Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , as taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}) e a eficiência quântica (η) foram calculados a partir de dados experimentais dos espectros de emissão e tempos de vida utilizando o software LUMPAC: *Lanthanide Luminescence Software Package*, versão 1.1.0 (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014).

A **Tabela 11** mostra os valores dos parâmetros calculados para a série de compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ a partir dos espectros de emissão fixando a excitação em 394nm.

Tabela 11. Parâmetros de eficiência dos compostos $Gd^{3+}:Eu^{3+}$ calculados a partir dos espectros de emissão com excitação em 394nm.

[Eu ³⁺]	Ω_2 (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4 (10 ⁻²⁰ cm ²)	A_{rad} (s ⁻¹)	A_{nrad} (s ⁻¹)	η (%)
5%	5,26	6,24	298,50	4509,19	6,21
10%	5,60	6,37	310,21	4256,00	6,79
15%	5,27	6,22	298,44	4463,47	6,27
20%	5,26	6,79	306,72	4619,39	6,23
25%	5,16	6,13	294,16	4583,89	6,03
50%	5,23	6,26	298,35	4532,57	6,18
100%	5,19	6,13	293,89	4537,00	6,08

Os valores obtidos para a eficiência quântica (η) são relativamente baixos, o que já era esperado uma vez que os complexos apresentam em sua estrutura 8,5 moléculas de água coordenadas e 1,5 moléculas de água de hidratação. Dessa forma, a supressão da luminescência está relacionada ao processo de relaxação multifônon, no qual o estado excitado emissor é desativado de maneira não-radiativa pela emissão de diversos fônons. O número de fônons (p) que o íon emissor deve transferir ao sólido para desativar o nível emissor depende da diferença de energia (ΔE) entre o nível emissor ($^5D_0$) e o nível receptor ($^7F_6$), bem como da energia de fônon dominante da rede ($h\omega$), como mostra a **Equação 10** (NIKOLIC; JOVANOVIC; DRAMICANIN, 2013).

$$p = \frac{\Delta E}{h\omega}$$

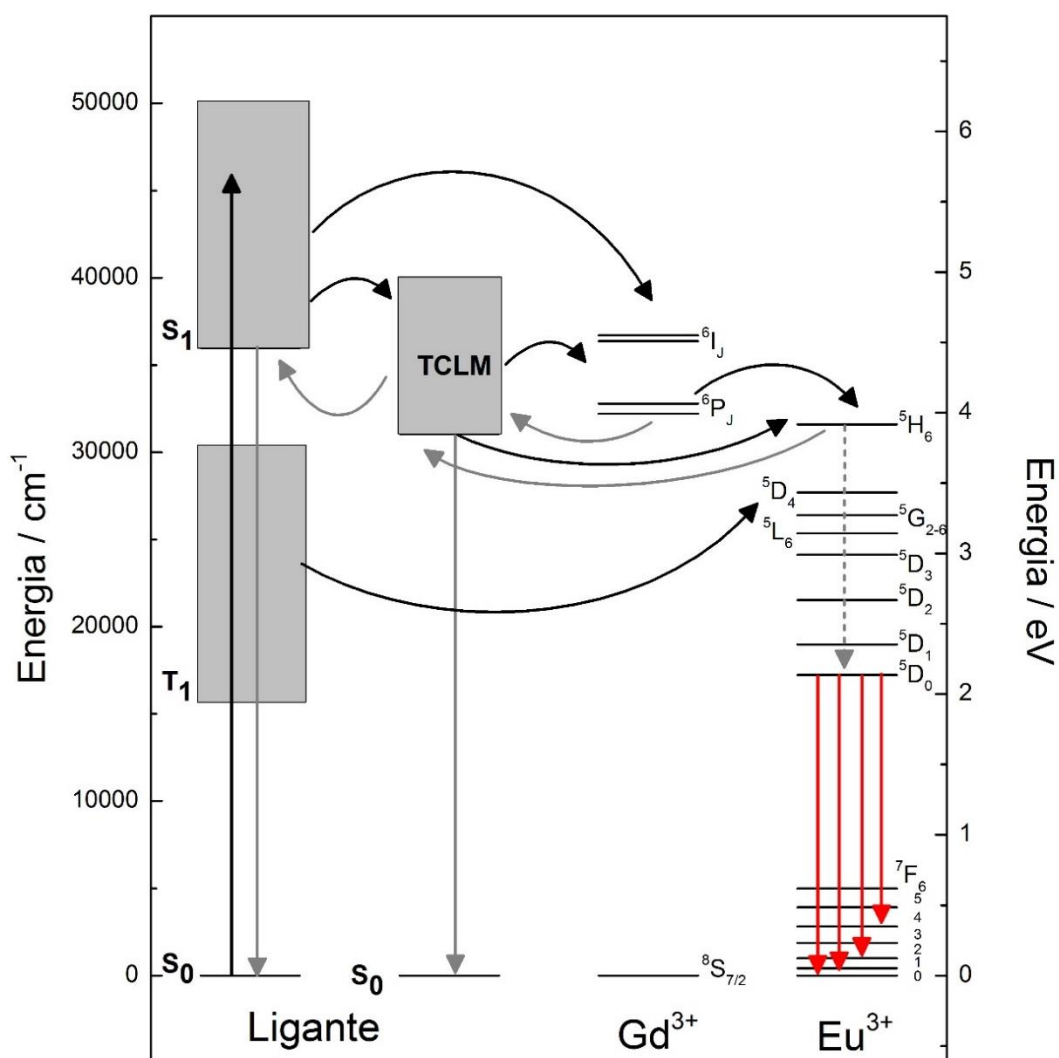
Equação 10

Em geral, se o número de fônons é maior que 7, prevalece o decaimento radiativo. No caso dos compostos $Gd^{3+}:Eu^{3+}$, ΔE é igual a 12.234,53 cm⁻¹ (**Tabela 9**) e os fônons de rede dominantes possuem energia igual a 3.250 cm⁻¹, $\nu(O-H \text{ água})$. Fica evidente que ao considerar o fônon das ligações O-H das moléculas de água presentes nos compostos, o número de fônons necessários para desativar o nível emissor $^5D_0$ é menor que 7 e portanto, o decaimento não-radiativo por relaxação

multifônon é possível e provavelmente é o principal responsável pela baixa eficiência apresentada pelos complexos.

Outro ponto a ser considerado é a posição do nível TCLM em relação aos níveis dos ligantes. Da mesma forma que a população dos estados excitados dos íons Eu^{3+} pode ocorrer via TCLM, a despopulação dos mesmos níveis também pode se dar por esse caminho. Quando a energia da TCLM é ressonante com os níveis de energia dos lantanídeos pode ocorrer uma retrotransferência via TCLM e os elétrons podem retornar ao estado fundamental (FAUSTINO; MALTA; SÁ, 2005). O diagrama de energia que ilustra esses processos é mostrado na **Figura 42**.

Figura 42. Diagrama de energia que ilustra os processos de retrotransferência via TCLM para os composto da série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$.



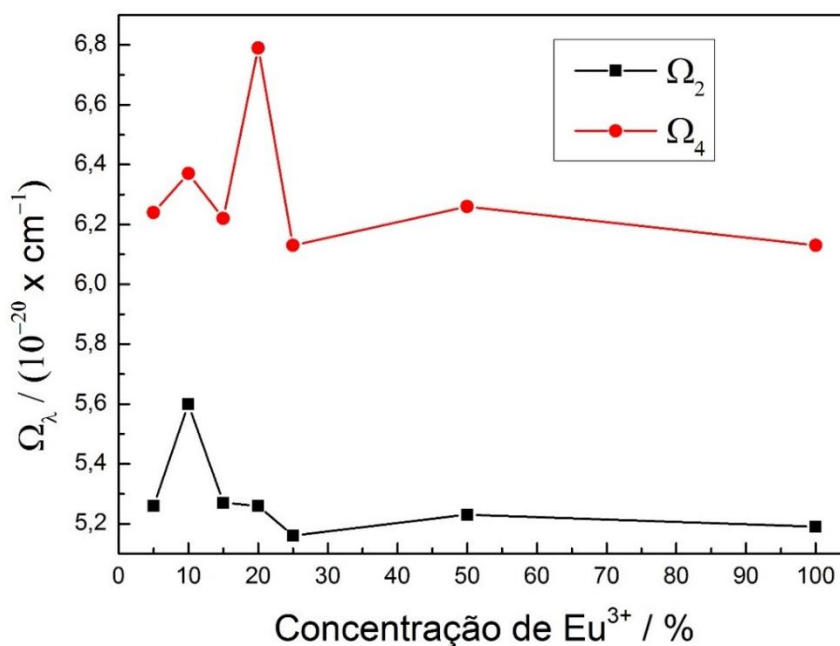
Fonte: Elaborada pela autora.

Como a banda TCLM está mais próxima dos níveis dos íons Eu^{3+} do que os níveis excitados dos ligantes, a retrotransferência é facilitada via TCLM. Assim, os

elétrons na TCLM podem retornar ao estado fundamental diretamente ou por meio dos níveis dos ligantes, e consequentemente esses elétrons que deixaram de ser emitidos de forma radiativa pelos íons Eu^{3+} torna menor a eficiência quântica.

Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 em função da concentração de íons Eu^{3+} podem ser observados na **Figura 43**.

Figura 43. Parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 em função da concentração de íons Eu^{3+} nos compostos da série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$.



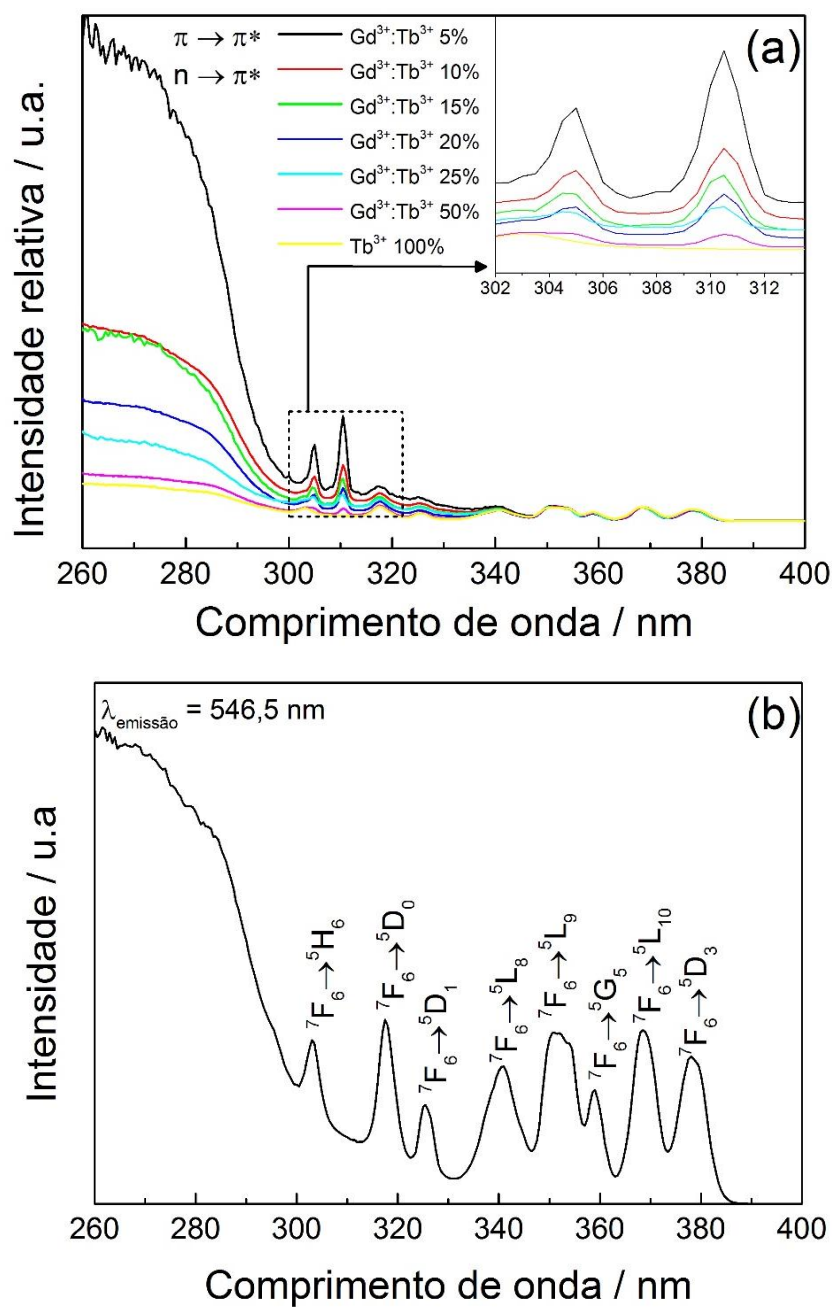
Fonte: Elaborada pela autora.

Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , para complexos de Eu^{3+} , são estimados a partir das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ respectivamente. Dessa forma, o parâmetro Ω_2 traz informações referentes à simetria local ao redor do íon Eu^{3+} . Já o parâmetro Ω_4 é influenciado pelas distâncias de ligação íon-íon e íon-ligante (MARQUES, et al., 2016). Como não há variações significativas dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 em função da concentração de íons Eu^{3+} , acredita-se que a geometria local e as distâncias entre os átomos ligantes é similar entre todos os compostos da série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$. A ordem de grandeza dos valores de Ω_2 e Ω_4 desses compostos é a mesma para outros compostos dinucleares reportados na literatura sendo Ω_2 e Ω_4 igual à $6,62 \times 10^{-20}$ e $6,38 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (NOLASCO, et al., 2015) e $7,17 \times 10^{-20}$ e $8,96 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (MARQUES, et al., 2016).

4.1.6.2. Série $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$

As propriedades luminescentes dos compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ também foram investigadas. A **Figura 44** mostra os espectros de excitação dos compostos registrados em temperatura ambiente, monitorando a emissão em 546,5 nm

Figura 44. (a) Espectros de excitação dos compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ com $\lambda_{\text{em}} = 546,5 \text{ nm}$ e (b) atribuição das principais transições do composto Tb^{3+} 100%.



Fonte: Elaborada pela autora.

Nos espectros de excitação da série, é possível observar uma banda larga compreendida entre 260 e 290 nm e bandas estreitas na região de 300 a 400 nm. A banda larga e intensa observada abaixo de 300 nm é atribuída às transições intraligante (IL) $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi$ e indica que a excitação dos ligantes induz a emissão dos íons Tb^{3+} , como resultado da transferência de energia intramolecular dos estados excitados do ligante para os estados excitados dos íons Tb^{3+} . Além disso, nota-se que quanto maior é a quantidade de íons Gd^{3+} presentes nos complexos, mais intensa é a banda IL, indicando que os íons Gd^{3+} participam de fato do mecanismo de transferência de energia. Assim, acredita-se que os ligantes transferem energia mais facilmente para os íons Gd^{3+} e estes, por sua vez, transferem a energia para os íons Tb^{3+} , de forma análoga como foi evidenciado também para a série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$.

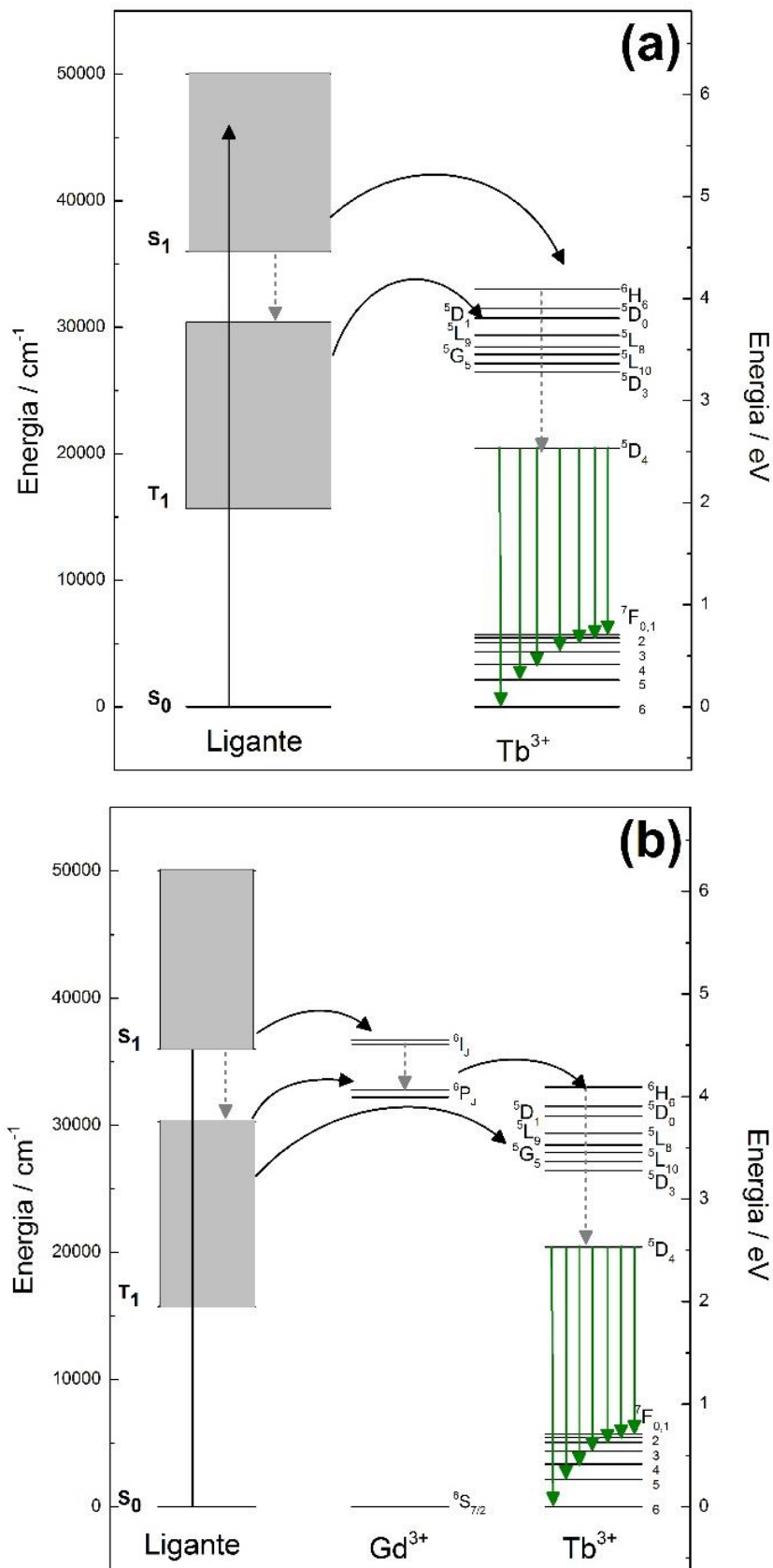
As bandas observadas em 305 e 310,5 nm, em destaque na **Figura 44 (a)**, são atribuídas às transições $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_j$ dos íons Gd^{3+} (SERRA; CAMPOS, 1991; SILVA; CEBIM; DAVOLOS, 2008) e confirmam a transferência de energia dos íons Gd^{3+} para os íons Tb^{3+} . Nesta série de compostos, assim como acontece para a série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, também pode-se observar ainda que a intensidade da banda centrada em 310,5 nm é diretamente proporcional à quantidade de íons Gd^{3+} presentes nos compostos. Já as bandas estreitas observadas entre 315 e 420 nm são atribuídas às transições intraconfiguracionais dos níveis 4f dos íons Tb^{3+} . As atribuições podem ser observadas na **Figura 44 (b)**.

A partir dos espectros de excitação e emissão registrados foram determinados os valores de energia relacionados aos estados excitados do íon Tb^{3+} e do íon Gd^{3+} nos compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$. Os valores são mostrados na **Tabela 12**. O mecanismo de transferência via Gd^{3+} está representado na **Figura 45**.

Tabela 12. Valores de energia relacionados aos estados excitados determinados a partir de dados experimentais (espectros de excitação e emissão).

Nível	Energia / cm ⁻¹	Energia / eV
Tb³⁺		
⁵ H ₆	33.003,30	4,09
⁵ D ₀	31.496,06	3,91
⁵ D ₁	30.721,97	3,81
⁵ L ₈	29.368,58	3,64
⁵ L ₉	28.449,50	3,53
⁵ G ₅	27.855,15	3,45
⁵ L ₁₀	27.137,04	3,36
⁵ D ₃	26.455,03	3,28
⁵ D ₄	20.429,00	2,53
⁷ F ₀	5.723,12	0,71
⁷ F ₁	5.447,73	0,68
⁷ F ₂	5.056,21	0,63
⁷ F ₃	4.365,74	0,54
⁷ F ₄	3.349,58	0,42
⁷ F ₅	2.130,74	0,26
⁷ F ₆	0 (fundamental)	0 (fundamental)
Gd³⁺		
⁶ I _J	36.697,25	4,55
⁶ I _J	36.363,64	4,51
⁶ P _J	32.786,88	4,07
⁶ P _J	32.206,12	3,99
⁸ S _{7/2}	0 (fundamental)	0 (fundamental)
Ligantes		
S ₁	35.972,38 a 50.000,00	4,46 a 6,20
T ₁	15.748,03 a 30.303,03	1,95 a 376
S ₀	0 (fundamental)	0 (fundamental)

Figura 45. Diagrama de energia que ilustra os processos de transferência de energia dos níveis excitados do ligantes para os íons Tb^{3+} para o composto Tb^{3+} 100% (a) e para a série $Gd^{3+}:Tb^{3+}$.

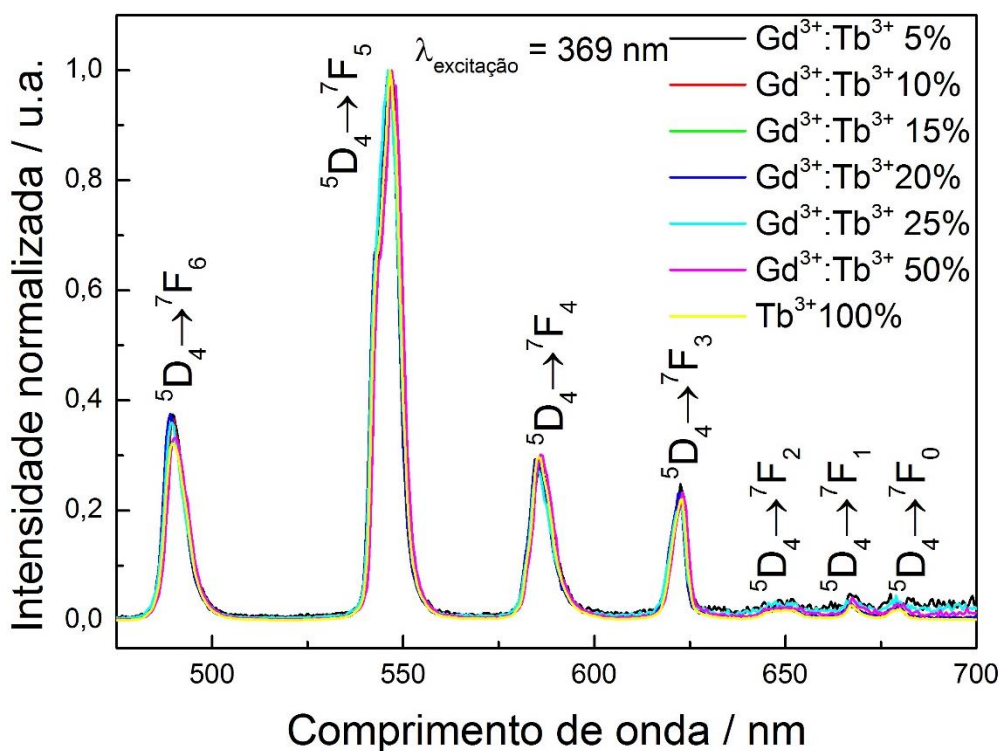


Fonte: Elaborada pela autora.

Na **Figura 45(a)** pode-se observar os processos de população dos níveis emissores do Tb^{3+} a partir da excitação do ligante. A presença de íons Gd^{3+} na estrutura dos compostos cria um novo mecanismo para popular os níveis emissores dos íons Tb^{3+} , uma vez que os íons Gd^{3+} possuem níveis de energia mais próximos aos do estado excitado do ligante como representado na **Figura 45(b)**. Assim, os ligantes transferem energia mais facilmente para os íons Gd^{3+} e estes, por sua vez, transferem a energia para os íons Tb^{3+} . Isso explica o porquê da maior emissão dos compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ que aparece no espectro de excitação (**Figura 44(a)**) quando se excita na região do ligante.

Na **Figura 46** são mostrados os espectros de emissão da série de complexos $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ obtidos a temperatura ambiente.

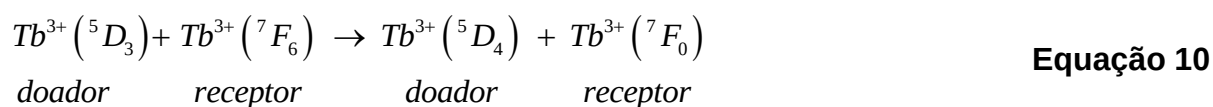
Figura 46. Espectros de emissão dos compostos $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ com $\lambda_{\text{ex}} = 369 \text{ nm}$.



Fonte: Elaborada pela autora.

Na **Figura 46** é possível observar as transições características dos íons Tb^{3+} a partir do nível excitado $^5\text{D}_4$, na região verde do espectro eletromagnético. As transições a partir do nível $^5\text{D}_3$, na região azul do espectro eletromagnético, não foram observadas, provavelmente devido à proximidade entre os íons Tb^{3+} , que resulta no

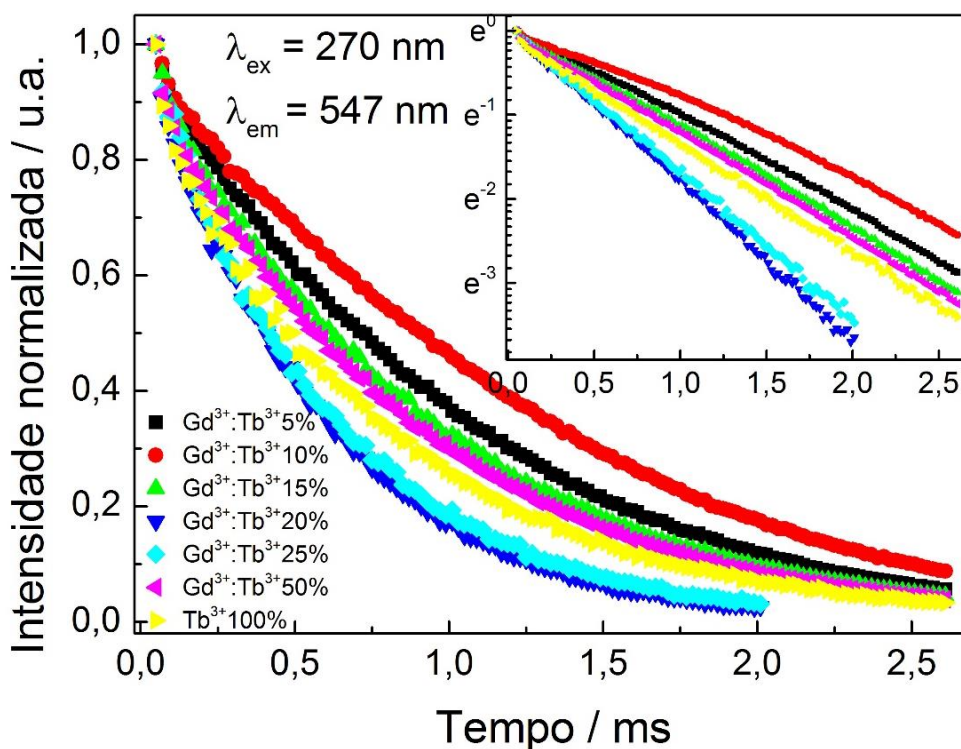
fenômeno de relaxação cruzada, no qual um íon Tb^{3+} (doador) transfere energia para outro íon Tb^{3+} (receptor), resultando na supressão da emissão a partir do nível $^5D_3$. Esse fenômeno pode ser representado pela **Equação 10**.



A comparação entre os espectros normalizados permite constatar que não há variação no perfil dos espectros dos compostos da série $Gd^{3+}:Tb^{3+}$.

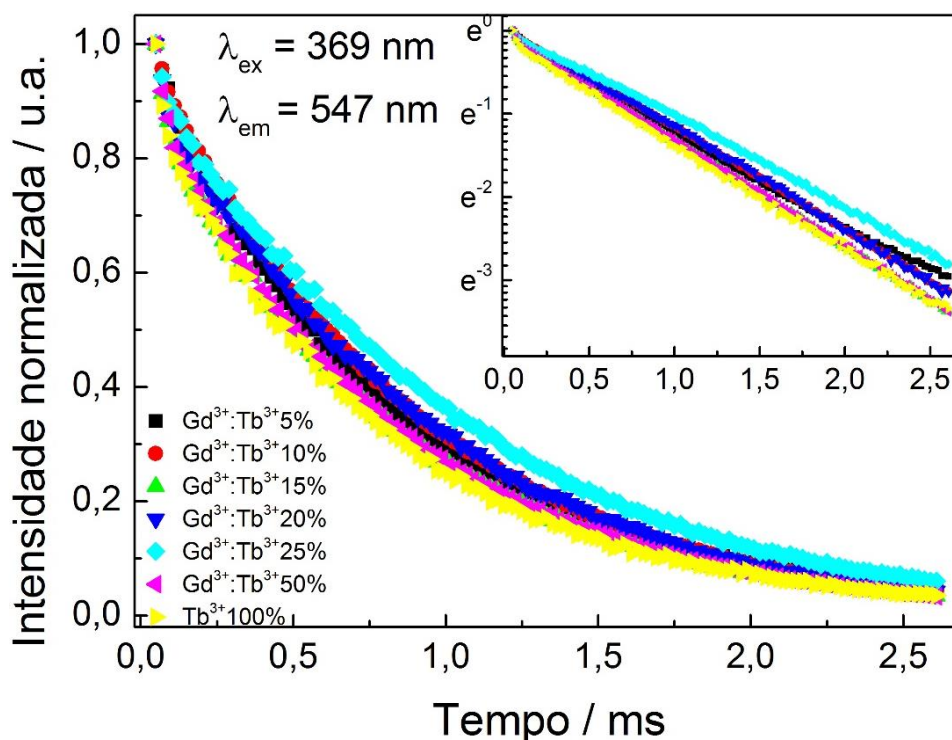
Nas **Figura 47** e **48** são mostradas as curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $Gd^{3+}:Tb^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. As curvas foram obtidas com excitação em 270 nm (IL) e 369 nm ($^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$) respectivamente.

Figura 47. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $Gd^{3+}:Tb^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ com excitação em 270 nm.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 48. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com excitação em 270 nm.



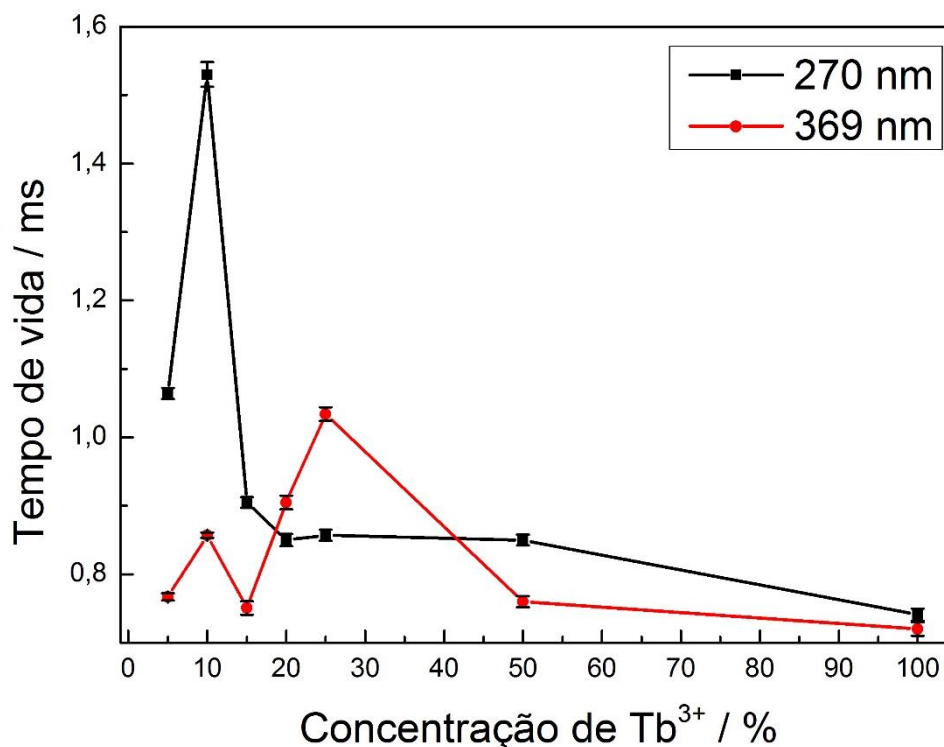
Fonte: Elaborada pela autora.

Em detalhe nas **Figura 47** e **48**, é possível observar a linearidade das curvas quando em escala logarítmica de base neperiana. Os valores dos tempos de vida foram determinados a partir do ajuste exponencial de primeira ordem e são mostrados na **Tabela 13** e a variação desses valores em função da concentração de Tb^{3+} pode ser observado na **Figura 49**.

Tabela 13. Valores do tempos de vida (com os erros) dos compostos da série $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, obtidos por meio do ajuste exponencial de primeira ordem da curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ com excitação em 270 e 369 nm.

Tempo de vida / ms							
$[\text{Tb}^{3+}]$	5%	10%	15%	20%	25%	50%	100%
$\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$	1,064	1,530	0,905	0,850	0,850	0,850	0,741
Erro	0,008	0,018	0,008	0,009	0,008	0,008	0,009
$\lambda_{\text{ex}} = 369 \text{ nm}$	0,767	0,857	0,751	0,905	1,034	0,760	0,720
Erro	0,005	0,004	0,010	0,010	0,010	0,008	0,010

Figura 49. Variação do tempo de vida em função da concentração de íons Tb^{3+} .



Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores dos tempos de vida para a série $Gd^{3+}:Tb^{3+}$ variam de 0,741 a 1,530 ms ($\lambda_{ex} = 270$ nm) e de 0,720 a 1,034 ms ($\lambda_{ex} = 369$ nm). De forma geral, os tempos de vida quando a excitação é realizada em 270nm é maior do que quando a excitação é feita em 369nm. Isso pode ser explicado pelo processo de retrotransferência que pode ocorrer quando a excitação é realizada em 270 nm. Neste caso, os ligantes podem transferir energia para níveis de maior energia do Tb^{3+} que podem decair até os níveis emissores ou voltar para níveis de energia do ligante e o processo se iniciar novamente. Esse processo de retrotransferência mantém os níveis emissores do térbio populados por um tempo maior, o que justifica um maior tempo de vida.

É possível observar também que em ambas as excitações os valores de tempo de vida para o composto Tb^{3+} 100% foram os menores. Isso ocorre uma vez que a presença dos íons Gd^{3+} cria níveis de energia entre os níveis do ligante e dos íons Tb^{3+} (**Figura 45**), contribuindo para o processo de retrotransferência.

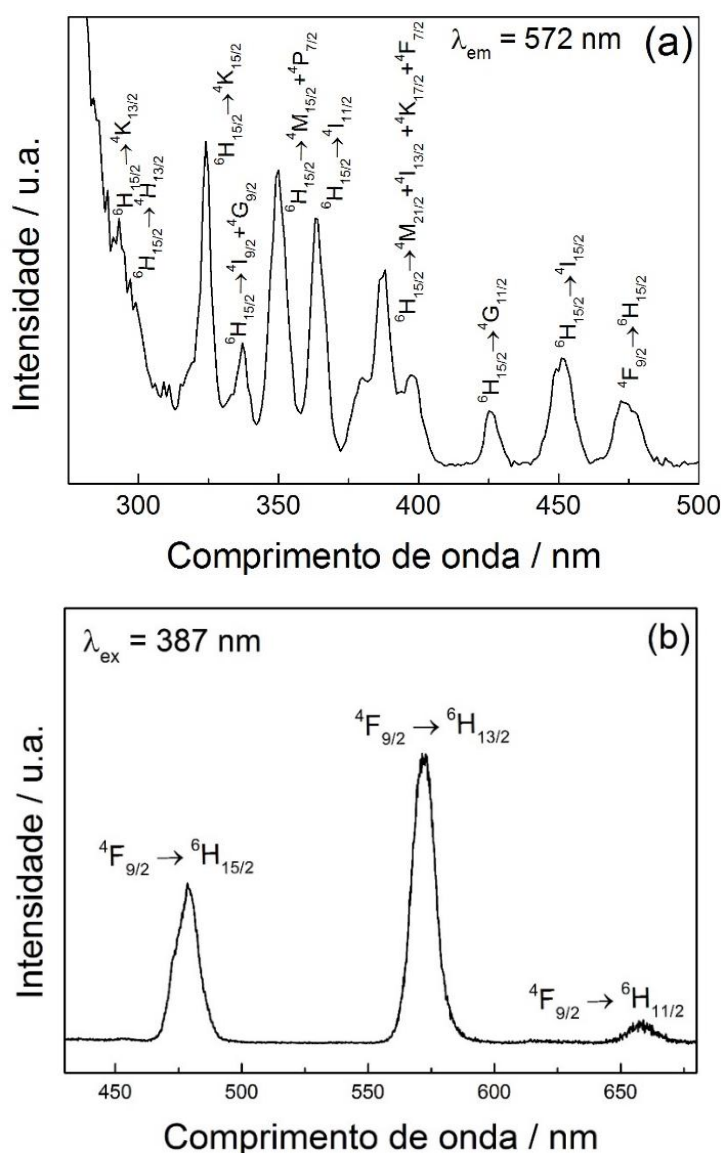
Os erros dos ajustes também foram plotados na **Figura 49**, no entanto foram muito pequenos em relação aos respectivos valores de tempo de vida, por isso não foram incorporados na discussão.

4.1.6.3. Série $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$

Nos compostos heteronucleares $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ os dois íons lantanídeos são emissores na região visível do espectro eletromagnético. Dessa forma, diferentes proporções entre os íons Dy^{3+} e Eu^{3+} nos complexos deve resultar em diferentes perfis espectrais de emissão e, conseqüentemente, diferentes cores de emissão.

A **Figura 50(a)** e **(b)** mostra, respectivamente, os espectros de excitação e de emissão do composto Dy^{3+} 100%.

Figura 50. (a) Espectro de excitação do composto Dy^{3+} 100% com $\lambda_{\text{em}} = 572$ nm e (b) Espectro de emissão do composto Dy^{3+} 100% com $\lambda_{\text{ex}} = 387$ nm.



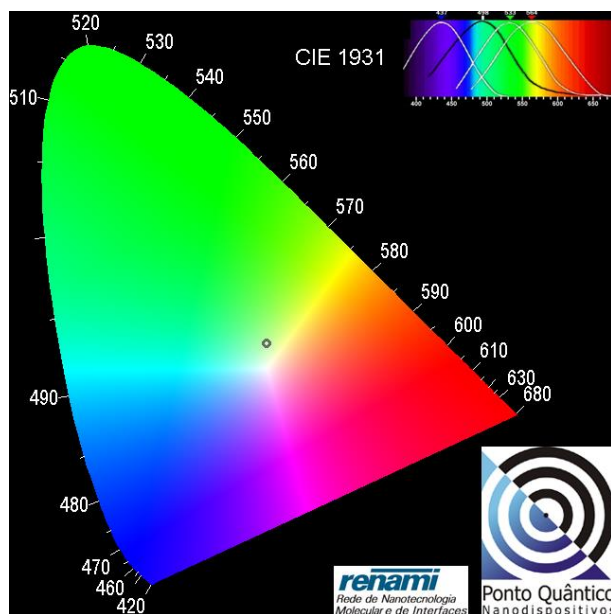
Fonte: Elaborada pela autora.

A **Figura 50(a)** mostra o espectro de excitação do composto Dy^{3+} 100% obtido monitorando a emissão em 572 nm ($4\text{F}_{9/2} \rightarrow 6\text{H}_{13/2}$) e as atribuições das bandas

observadas. A banda larga e intensa observada abaixo de 300 nm é atribuída às transições intraligante (IL) $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi$ e indica que a excitação dos ligantes induz a emissão dos íons Dy^{3+} . Observa-se também bandas estreitas atribuídas às transições intraconfiguracionais dos íons Dy^{3+} . A **Figura 50(b)** mostra o perfil dos espectros de emissão do composto Dy^{3+} 100% registrado a temperatura ambiente fixando a excitação em 387 nm (${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{21/2} + {}^4\text{I}_{15/2} + {}^4\text{K}_{17/2} + {}^4\text{F}_{7/2}$). No espectro de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 387$ nm) do complexo de Dy^{3+} , observam-se as bandas atribuídas às transições do nível excitado ${}^4\text{F}_{9/2}$ para os níveis ${}^6\text{H}_J$ ($J = 15/2, 13/2$ e $11/2$) em 481, 572 e 658 nm, respectivamente. A excitação dos compostos em 270 nm (absorção dos ligantes) resulta em emissão com o mesmo perfil espectral observado quando da excitação dos íons Dy^{3+} em 387 nm, indicando que os ligantes transferem energia para o metal (efeito antena).

A representação da cor resultante da emissão do composto Dy^{3+} 100% do diagrama CIE (Comissão internacional de iluminação) foi obtida utilizando o software Spectra Lux (Software v.1.0, Ponto Quântico Nanodispositivos / RENAMI, 2003, P.A. Santa-Cruz, F.S. Teles) e pode ser visualizada no diagrama cromatográfico mostrado na **Figura 51**.

Figura 51. A representação da cor resultante da emissão do composto Dy^{3+} 100% do diagrama CIE



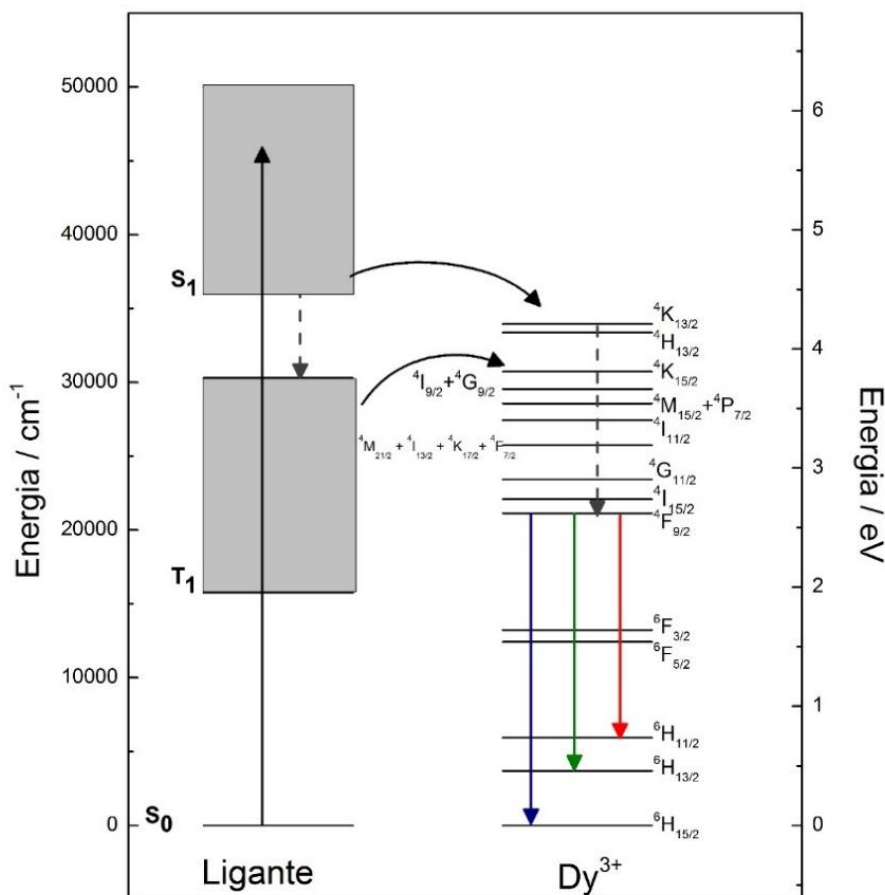
Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se na **Figura 51** que a cor resultante das transições ${}^4\text{F}_{9/2}$ para os níveis ${}^6\text{H}_J$ ($J = 15/2, 13/2$ e $11/2$) no composto Dy^{3+} 100% é muito próxima ao branco,

o que é interessante para aplicações em dispositivos emissores de luz como os OLEDs (organic light-emitting diode), por exemplo. Essa foi uma das motivações do estudo dos compostos $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, pois a incorporação de íons Eu^{3+} poderia trazer essa emissão para mais próximo ainda da região do branco no espectro eletromagnético.

A partir dos espectros de excitação e emissão registrados foram determinados os valores de energia relacionados aos estados excitados do íon Dy^{3+} 100%. O diagrama de energia do sistema que ilustra a transferência de energia do ligante para os íons Dy^{3+} está representado na **Figura 52**. As setas representam apenas de forma esquemática os processos de transferência de energia.

Figura 52. Diagrama de energia que ilustra os processos de transferência de energia dos níveis excitados do ligantes para os íons Dy^{3+} para o composto Dy^{3+} 100%.

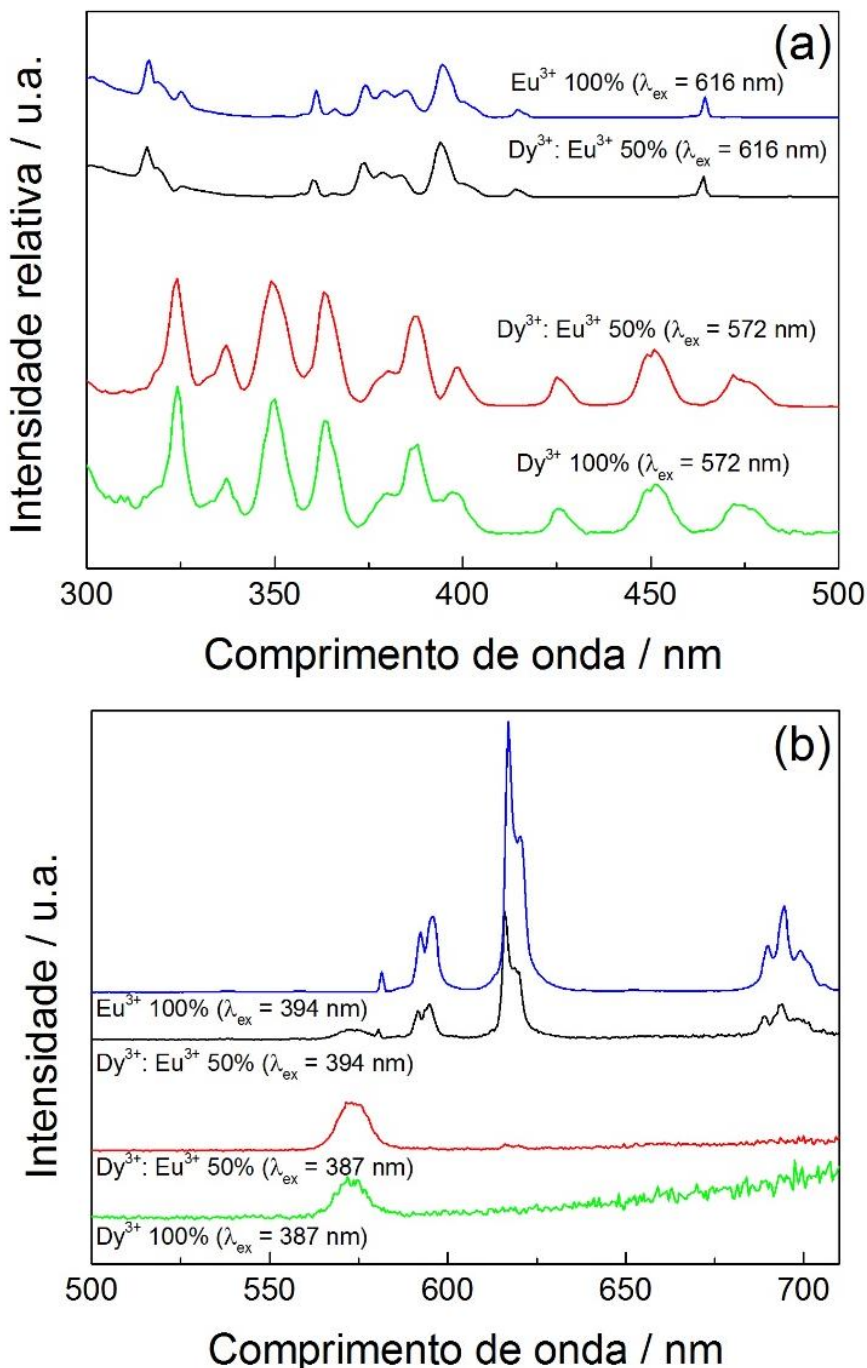


Fonte: Elaborada pela autora.

É possível visualizar na **Figura 52** o mecanismo de transferência de energia dos estados excitados do ligante para os estados excitados dos íons Dy^{3+} e as emissões referentes às transições ${}^4\text{F}_{9/2}$ para os níveis ${}^6\text{H}_J$ ($J = 15/2, 13/2$ e $11/2$).

Na **Figura 53** podem ser observados os espectros de excitação e emissão dos compostos Dy^{3+} 100%, Eu^{3+} 100% e $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50%.

Figura 53. (a) Espectros de excitação dos compostos Dy^{3+} 100% ($\lambda_{\text{em}} = 535$ nm), Eu^{3+} 100% ($\lambda_{\text{em}} = 616$ nm) e do composto $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50% ($\lambda_{\text{em}} = 535$ e 616 nm) e (b) Espectros de emissão dos compostos Dy^{3+} 100% ($\lambda_{\text{ex}} = 387$ nm), Eu^{3+} 100% ($\lambda_{\text{ex}} = 394$ nm) e do composto $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50% ($\lambda_{\text{ex}} = 387$ e 394 nm).



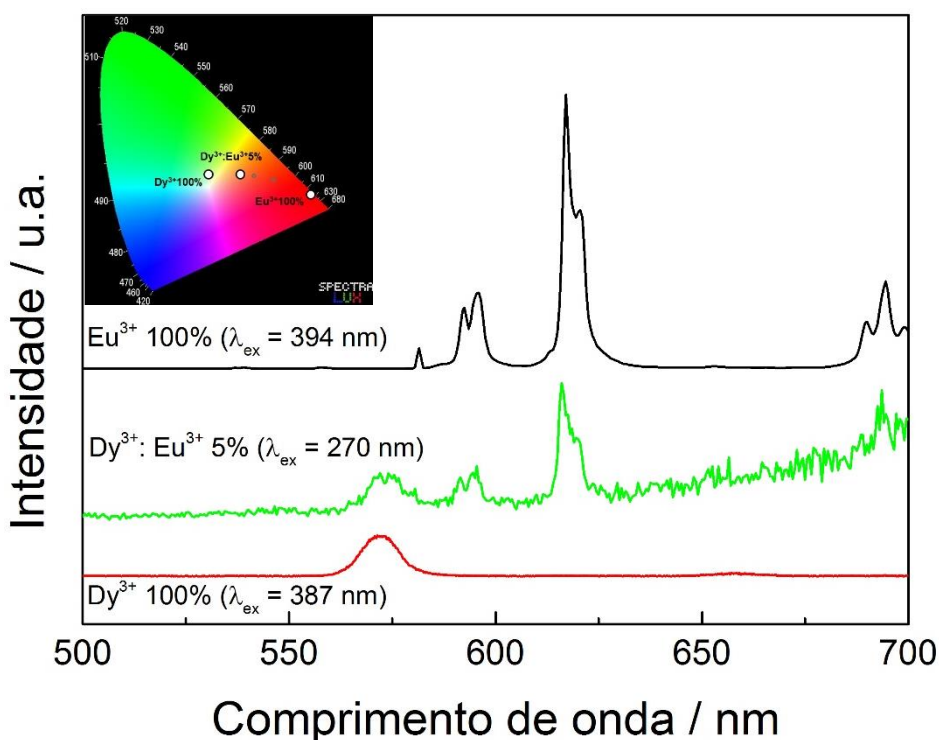
Fonte: Elaborada pela autora.

Na **Figura 53 (a)** observa-se que, ao fixar o comprimento de onda de emissão em 616 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, Eu^{3+}) o perfil do espectro de excitação do composto

$\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50% se assemelha ao do Eu^{3+} 100%. Já quando o comprimento de onda de emissão é fixado em 572 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$, Dy^{3+}), o perfil do espectro de excitação do composto $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50% se assemelha ao do Dy^{3+} 100%. Essa mesma tendência foi observada para todos os compostos da série $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$. A **Figura 53 (b)** mostra o perfil dos espectros de emissão dos compostos Dy^{3+} 100%, Eu^{3+} 100% e $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50%. O composto $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50% possui emissão características dos íons Eu^{3+} e dos íons Dy^{3+} , no entanto, o perfil de emissão depende do comprimento de onda de excitação. Quando o composto é excitado em 394 nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$), observa-se predominantemente a emissão característica dos íons Eu^{3+} , apesar de também ser possível observar emissão do disprósio. Quando excitado em 387 nm ($^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{M}_{21/2} + ^4\text{I}_{13/2} + ^4\text{K}_{17/2} + ^4\text{F}_{7/2}$), observa-se somente a emissão característica dos íons Dy^{3+} . Por sua vez, quando excitado via TCLM, a emissão de ambos os íons é observada. Sendo assim, esse composto apresenta emissão e excitação seletiva. Essa mesma tendência foi observada para todos os compostos da série $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$.

Quando a excitação é realizada na região de absorção do ligantes (270 nm), nos espectros de emissão dos compostos heteronucleares $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ são observadas emissões característica de ambos lantanídeos. A **Figura 54** exibe a comparação entre os compostos homonucleares Dy^{3+} e Eu^{3+} e o composto $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50% e a representação das respectivas cores utilizando o diagrama CIE.

Figura 54. Espectros de emissão dos compostos Dy^{3+} 100% ($\lambda_{\text{ex}} = 387 \text{ nm}$), Eu^{3+} 100% ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$) e do composto $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 5% ($\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$). No detalhe (canto esquerdo superior) o diagrama cromatográfico dos espectros.

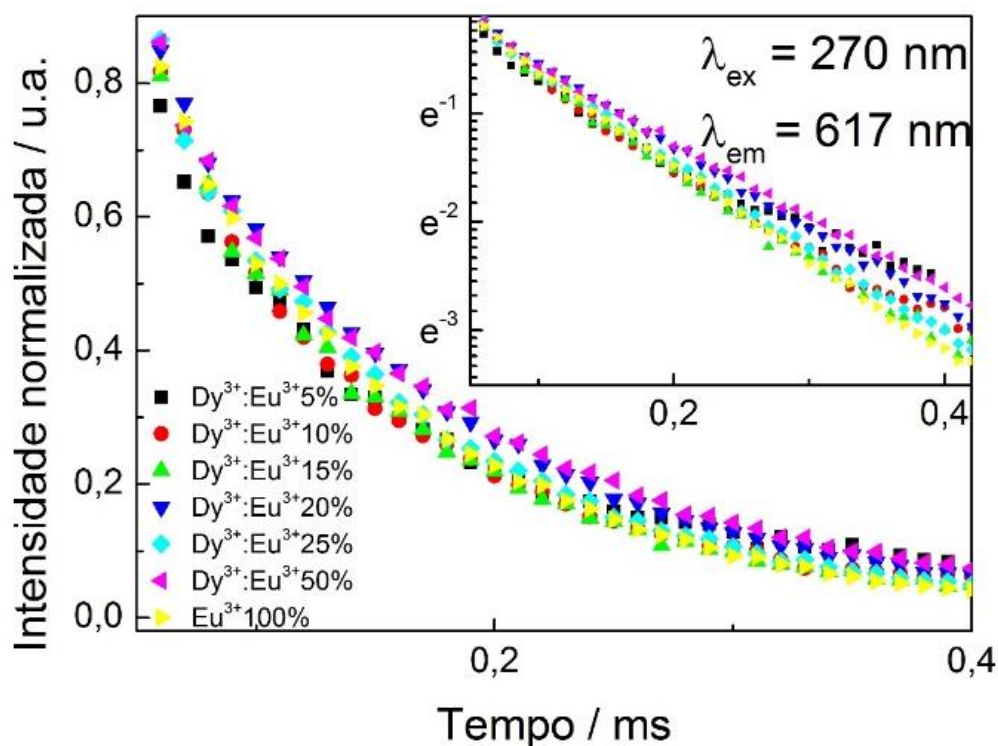


Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se no diagrama CIE (em detalhe **Figura 54**) que a cor registrada no diagrama CIE referente à emissão do composto $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 5% (heteronuclear com a menor concentração de Eu^{3+}) tendeu mais para a região do vermelho. Assim, seria necessário obter compostos com uma concentração ainda menor de íons Eu^{3+} juntamente com a incorporação de uma concentração muito pequena de íons Tb^{3+} (emissão no azul) para tentar alcançar uma emissão no branco.

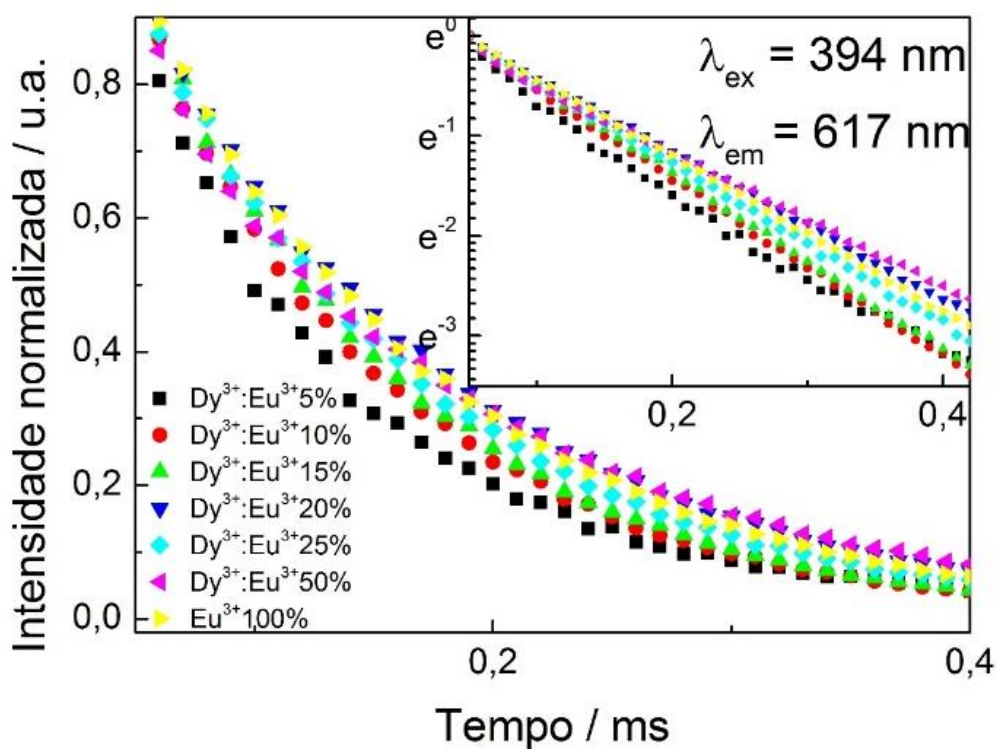
Nas **Figuras 55 e 56** são mostradas as curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. As curvas foram obtidas com excitação em 270 nm e 394 nm ($^7\text{F}_{0,1} \rightarrow ^5\text{L}_6$) respectivamente.

Figura 55. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com excitação em 270 nm.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 56. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com excitação em 394 nm.



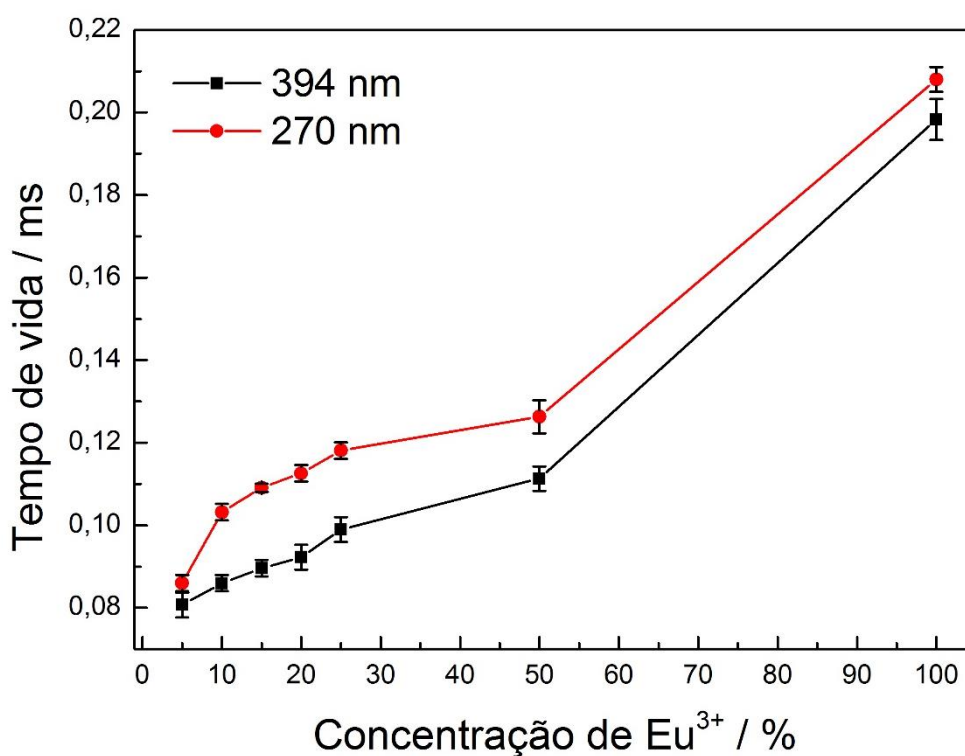
Fonte: Elaborada pela autora.

Em detalhe nas **Figuras 55 e 56**, é possível observar a linearidade das curvas quando em escala logarítmica de base neperiana. Os valores dos tempos de vida foram determinados a partir do ajuste exponencial de primeira ordem e são mostrados na **Tabela 14** e a variação desses valores em função da concentração de íons Eu^{3+} pode ser observado na **Figura 57**.

Tabela 14. Valores do tempos de vida (com os erros) dos compostos da série $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, obtidos por meio do ajuste exponencial de primeira ordem da curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com excitação em 270, 285 e 394 nm.

Tempo de vida / ms							
$[\text{Eu}^{3+}]$	5%	10%	15%	20%	25%	50%	100%
$\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$	0,081	0,086	0,090	0,090	0,099	0,111	0,198
Erro	0,003	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,005
$\lambda_{\text{ex}} = 285 \text{ nm}$	0,095	0,101	0,107	0,115	0,113	0,1352	0,207
Erro	0,001	0,002	0,003	0,001	0,001	0,002	0,005
$\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$	0,086	0,1032	0,109	0,113	0,118	0,126	0,208
Erro	0,002	0,002	0,001	0,002	0,002	0,004	0,003

Figura 57. Variação do tempo de vida em função da concentração de íons Eu^{3+} .



Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores de tempo de vida para a série $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ são ligeiramente maiores quando a excitação é realizada no ligante quando comparado com os valores obtidos quando a excitação ocorre diretamente nos íons Eu^{3+} . Isso pode ser explicado pelo processo de retrotransferência que pode ocorrer quando a excitação é realizada em 270 nm. Neste caso, os ligantes podem transferir energia para níveis de maior energia do Eu^{3+} que podem decair até os níveis emissores ou voltar para níveis de energia do ligante e o processo se iniciar novamente. Esse processo de retrotransferência mantém os níveis emissores dos íons Eu^{3+} populados por um tempo maior, o que justifica um maior tempo de vida.

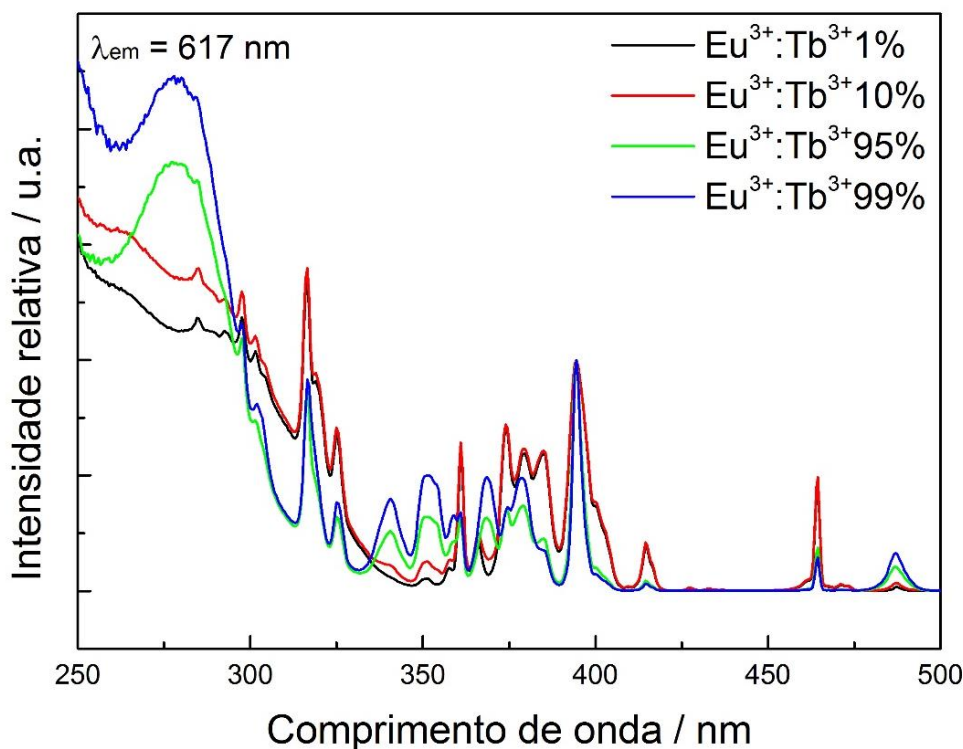
Observa-se também que quando maior a quantidade de íons Eu^{3+} maior é o tempo de vida para ambas as excitações. O que se esperava ver era a tendência contrária, pois geralmente o tempo de vida diminui quando se aumenta a concentração de íons Eu^{3+} devido à supressão por concentração.

4.1.6.4. Série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$

Assim como os compostos da série $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, os heteronucleares $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ também são compostos por dois íons lantanídeos que possuem emissão na região do visível. Dessa forma, diferentes proporções entre os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} nos complexos deve resultar em diferentes perfis espectrais de emissão e, conseqüentemente, diferentes cores de emissão. Como as propriedades luminescentes dos compostos homonucleares correspondentes Eu^{3+} e Tb^{3+} já foram discutidas nas seções 4.1.6.1 e 4.1.6.2., respectivamente, nesta seção serão discutidas as propriedades luminescentes dos heteronucleares.

As **Figuras 58 e 59** mostram os espectros de excitação de alguns dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, fixando a emissão em 617 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, Eu^{3+}) e 547 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, Tb^{3+}) respectivamente. Para uma melhor visualização, apenas alguns representantes da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ foram plotados, no entanto os demais compostos da série seguem a mesma tendência que pode ser visualizada nas **Figuras 58 e 59**.

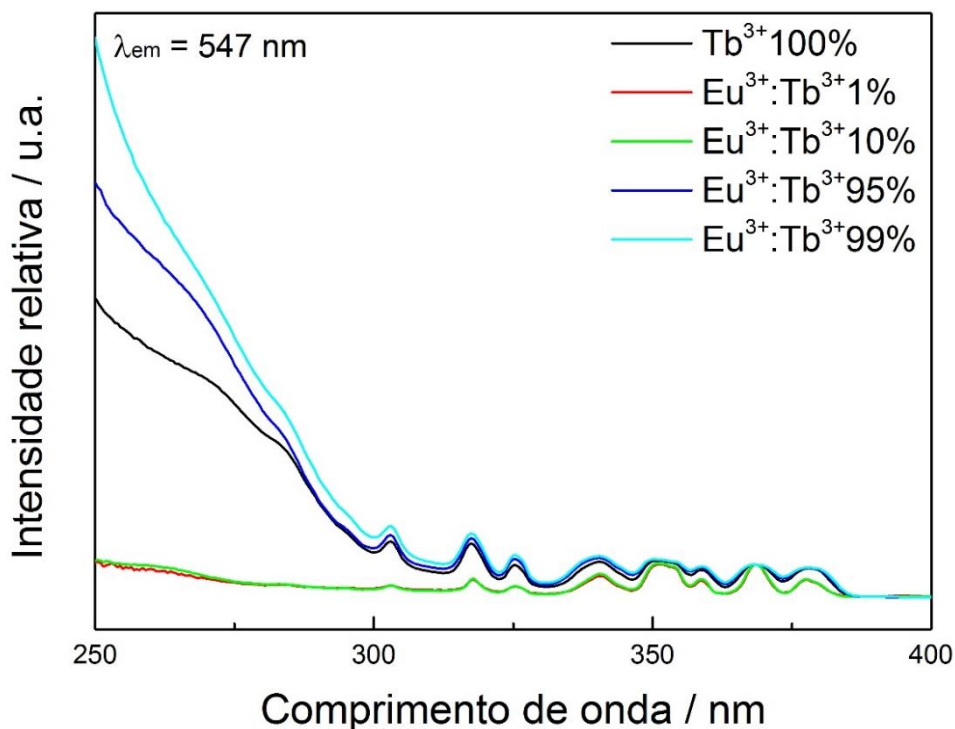
Figura 58. Espectros de excitação dos compostos $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 1%, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 10%, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 95% e $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 99% com $\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$.



Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar na **Figura 58** uma banda larga localizada abaixo de 300 nm atribuída às transições intraligante e à TCLM (característica dos íons Eu^{3+}). A intensidade dessa banda larga é maior para os compostos que contêm maior quantidade de íons Tb^{3+} . Provavelmente os íons Tb^{3+} participam da população dos níveis excitados dos íons Eu^{3+} quando a excitação é realizada via ligante. Dessa forma, os íons Tb^{3+} devem atuar como intermediários da transferência de energia do ligante recebendo energia do ligante e transferindo para os íons Eu^{3+} . Acima de 300 nm é possível observar banda estreitas atribuídas às transições dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . A presença dessas bandas características das transições intraconfiguracionais dos íons Tb^{3+} comprova a transferência de energia dos íons Tb^{3+} para os íons Eu^{3+} , como por exemplo a banda que aparece em 340,5 nm ($^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_8, \text{Tb}^{3+}$). A intensidade dessa banda é diretamente proporcional à quantidade de íons Tb^{3+} presentes.

Figura 59. Espectros de excitação dos compostos Tb^{3+} 100%, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}1\%$, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}10\%$, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}95\%$ e $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}99\%$ com $\lambda_{\text{em}} = 547 \text{ nm}$.



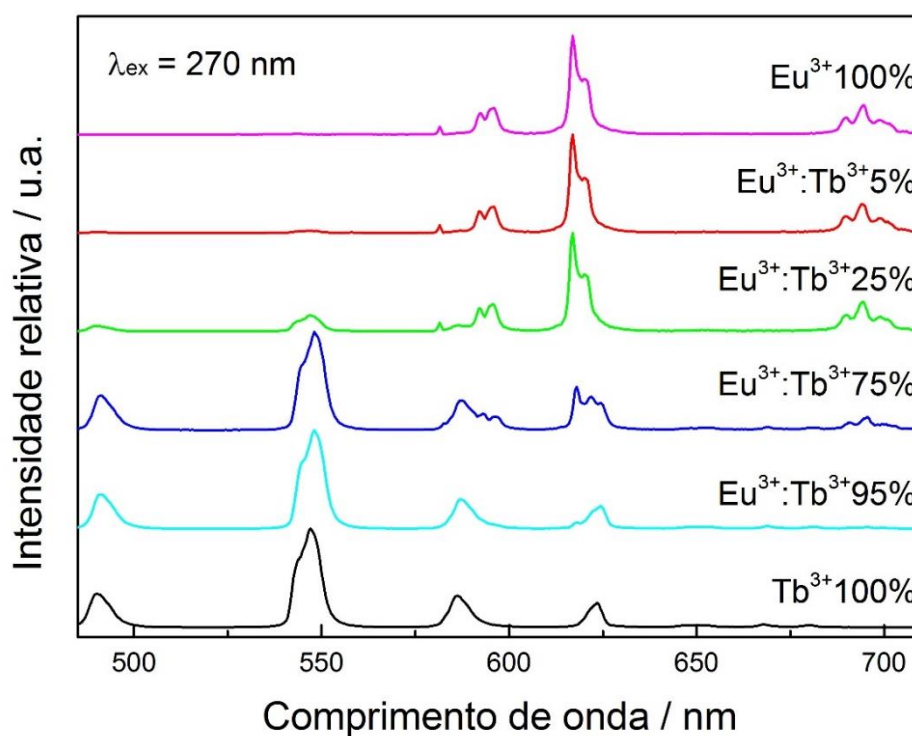
Fonte: Elaborada pela autora.

Na **Figura 59** também pode ser observada uma banda larga localizada abaixo de 300 nm atribuída às transições intraligante e à TCLM (característica dos íons Eu^{3+}) que se mostra mais intensa para maiores concentrações de Tb^{3+} nos compostos $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$. No entanto, quando se compara com o composto homonuclear Tb^{3+} 100% essa banda não se mostra tão intensa quanto nos heteronucleares com maior proporção de íons Tb^{3+} como os compostos $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}95\%$ e $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}99\%$. Assim, acredita-se que de alguma forma a presença dos íons Eu^{3+} está relacionada com essa tendência, mesmo não sendo evidente nenhuma transferência de energia dos íons Eu^{3+} para os íons Tb^{3+} . Também pode se observar na **Figura 59**, bandas mais estreitas atribuídas às transições intraconfiguracionais apenas dos íons Tb^{3+} . A ausência de transições características dos íons Eu^{3+} indica que realmente os íons Eu^{3+} não transferem energia para os íons Tb^{3+} emitirem.

As **Figuras 60, 61 e 62** mostram os espectros de emissão de alguns dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, fixando a excitação em 270 nm (TCLM), 369 nm (${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_{10}$, Tb^{3+}) e 394 nm (${}^7\text{F}_{0,1} \rightarrow {}^5\text{L}_6$, Eu^{3+}) respectivamente.

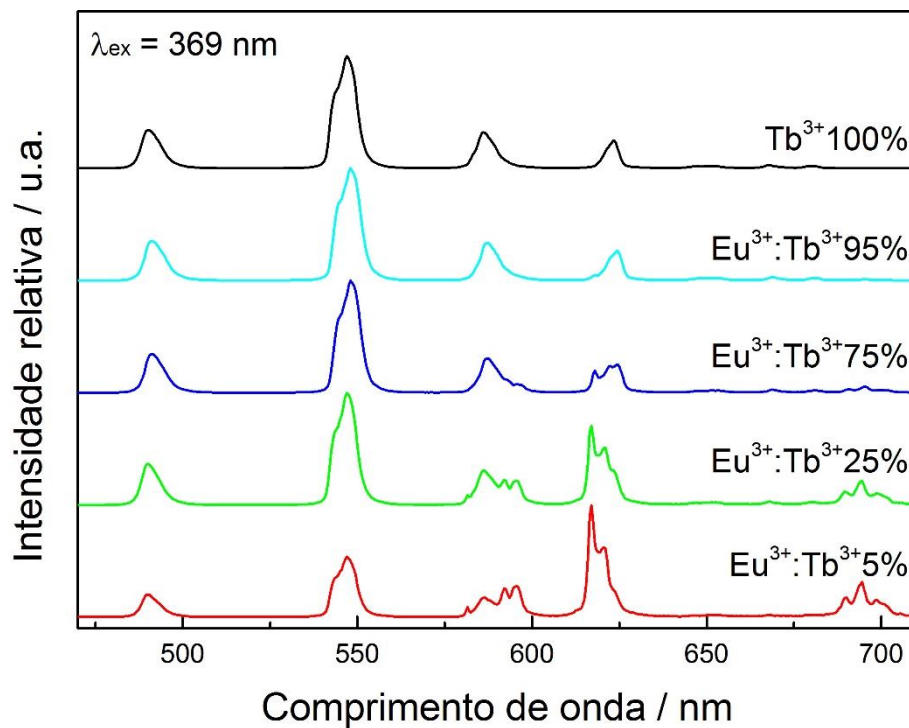
Quando a excitação é realizada em 270 nm (**Figura 60**) é possível observar a emissão de ambos os íons lantanídeos. Quanto maior a proporção de íons Eu^{3+} nos compostos, mais parecidos são os espectros dos heteronucleares com o do composto Eu^{3+} 100%. Da mesma forma, quanto maior a proporção de íons Tb^{3+} nos compostos, mais parecidos são os espectros dos heteronucleares com o do composto Tb^{3+} 100%.

Figura 60. Espectros de emissão dos compostos Eu^{3+} 100%, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 5%, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 25%, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 75%, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 95% e Tb^{3+} 100% com $\lambda_{\text{ex}} = 270$ nm.



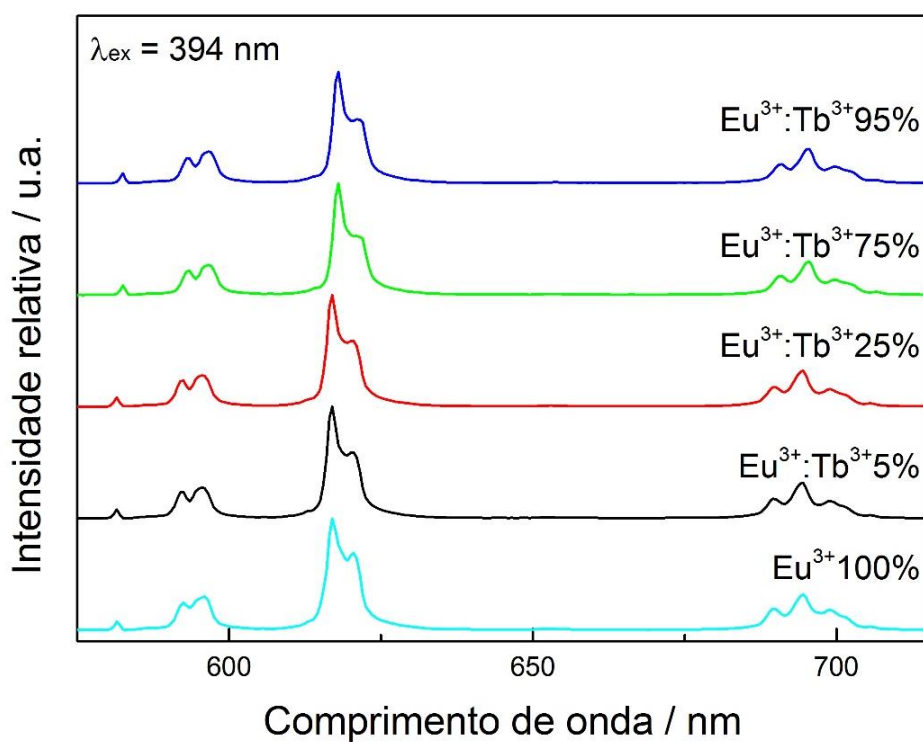
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 61. Espectros de emissão dos compostos $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 5%, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 25%, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 75%, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 95% e Tb^{3+} 100% com $\lambda_{\text{ex}} = 369 \text{ nm}$.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 62. Espectros de emissão dos compostos Eu^{3+} 100%, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 5%, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 25%, $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 75% e $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 95% com $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$.



Fonte: Elaborada pela autora.

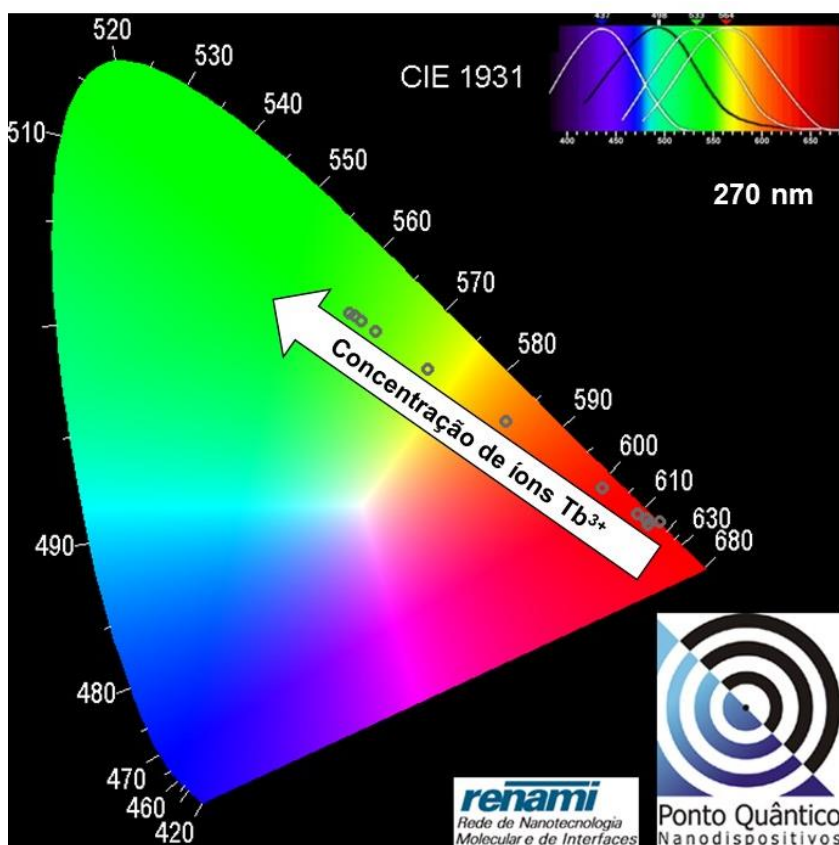
Tabela 15. Valores de energia relacionados aos estados excitados determinados a partir de dados experimentais (espectros de excitação e emissão).

Nível	Energia / cm^{-1}	Energia / eV
Eu ³⁺		
⁵ H ₆	31.595,58	3,92
⁵ D ₄	27.700,83	3,43
⁵ G ₂₋₆	26.385,22	3,27
⁵ L ₆	25.348,54	3,14
⁵ D ₃	24.125,45	2,99
⁵ D ₂	21.528,53	2,67
⁵ D ₁	18.975,33	2,35
⁵ D ₀	17.226,53	2,14
⁷ F ₆	4.992,00*	0,62
⁷ F ₅	3.912,00*	0,49
⁷ F ₄	2.817,31	0,35
⁷ F ₃	1.865,55	0,23
⁷ F ₂	992,76	0,12
⁷ F ₁	419,81	0,05
⁷ F ₀	0 (fundamental)	0 (fundamental)
Tb ³⁺		
⁵ H ₆	33.003,30	4,09
⁵ D ₀	31.496,06	3,91
⁵ D ₁	30.721,97	3,81
⁵ L ₈	29.368,58	3,64
⁵ L ₉	28.449,50	3,53
⁵ G ₅	27.855,15	3,45
⁵ L ₁₀	27.137,04	3,36
⁵ D ₃	26.455,03	3,28
⁵ D ₄	20.429,00	2,53
⁷ F ₀	5.723,12	0,71
⁷ F ₁	5.447,73	0,68
⁷ F ₂	5.056,21	0,63
⁷ F ₃	4.365,74	0,54
⁷ F ₄	3.349,58	0,42
⁷ F ₅	2.130,74	0,26
⁷ F ₆	0 (fundamental)	0 (fundamental)
Ligantes		
S ₁	35.972,38 a 50.000,00	4,46 a 6,20
T ₁	15.748,03 a 30.303,03	1,95 a 376
S ₀	0 (fundamental)	0 (fundamental)
TCLM		
TCLM	31.052,40 a 40.000,00	3,85 a 4,96

* Valores calculados para o íon Eu³⁺ livre (BINNEMANS, 2015)

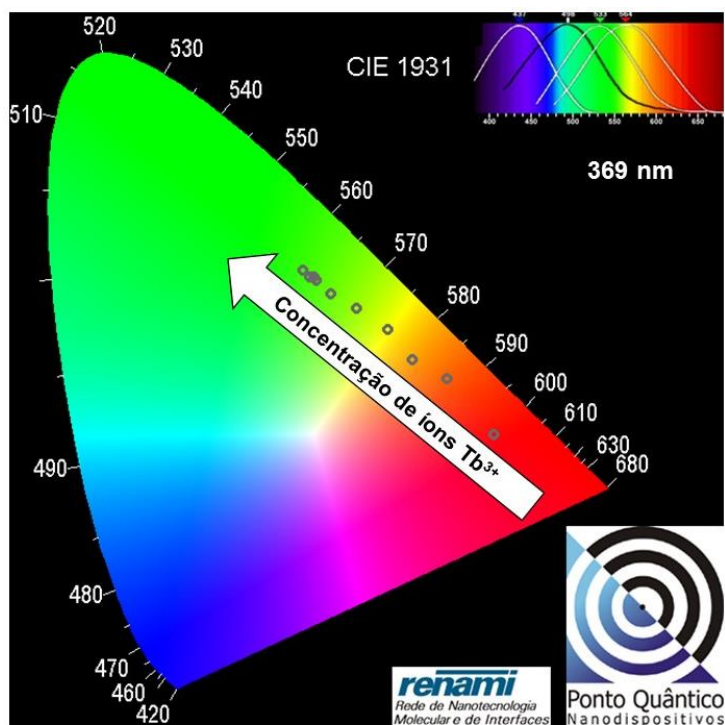
Na **Figura 36** (mostrada anteriormente na seção 4.1.6.1.) pode-se observar os processos de população dos níveis emissores dos íons Eu^{3+} a partir da excitação do ligante. O principal mecanismo neste caso é via TCLM. A presença de íons Tb^{3+} na estrutura dos compostos cria um novo mecanismo para popular os níveis emissores dos íons Eu^{3+} , uma vez que os íons Tb^{3+} possuem níveis de energia mais próximos aos do estado excitado do ligante (**Figura 63**). Assim, os ligantes transferem energia mais facilmente para os íons Tb^{3+} e estes, por sua vez, podem emitir ou transferir a energia para os íons Eu^{3+} . Isso explica o porquê da maior emissão dos compostos $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ que aparece no espectro de excitação (**Figura 58**) no quando a excitação ocorre na região de absorção do ligante. Dessa forma, tanto a excitação no ligante quanto a excitação nos íons Tb^{3+} levam à emissão dos dois íons lantanídeos. A representação da cor resultante da emissão da série de compostos $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ do diagrama CIE pode ser visualizada no diagrama cromatográfico mostrado nas **Figura 64, 65 e 66** quando a excitação é realizada em 270 nm, 369 nm e 394 nm respectivamente.

Figura 64. A representação da cor do diagrama CIE resultante da emissão dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ quando a excitação foi realizada em 270nm.



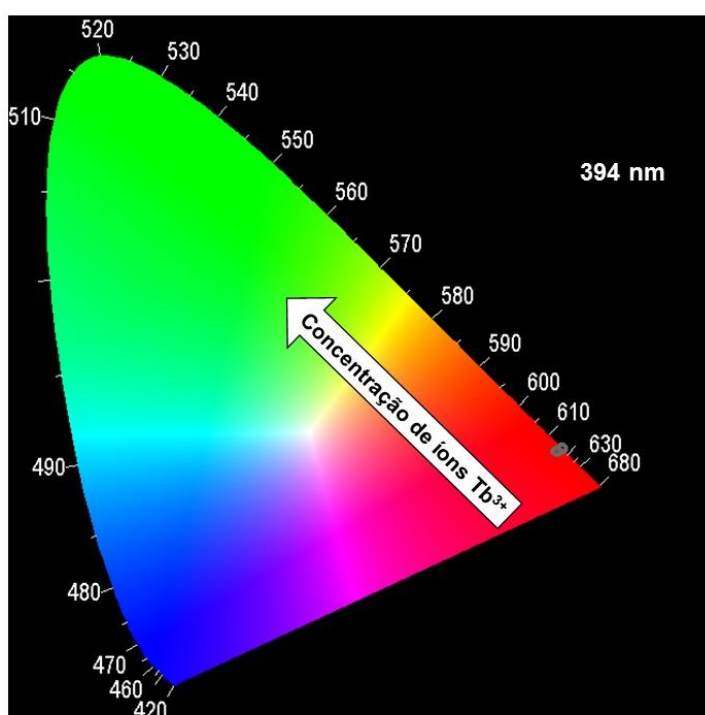
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 65. A representação da cor do diagrama CIE resultante da emissão dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ quando a excitação foi realizada em 369 nm.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 66. A representação da cor do diagrama CIE resultante da emissão dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ quando a excitação foi realizada em 394 nm.



Fonte: Elaborada pela autora.

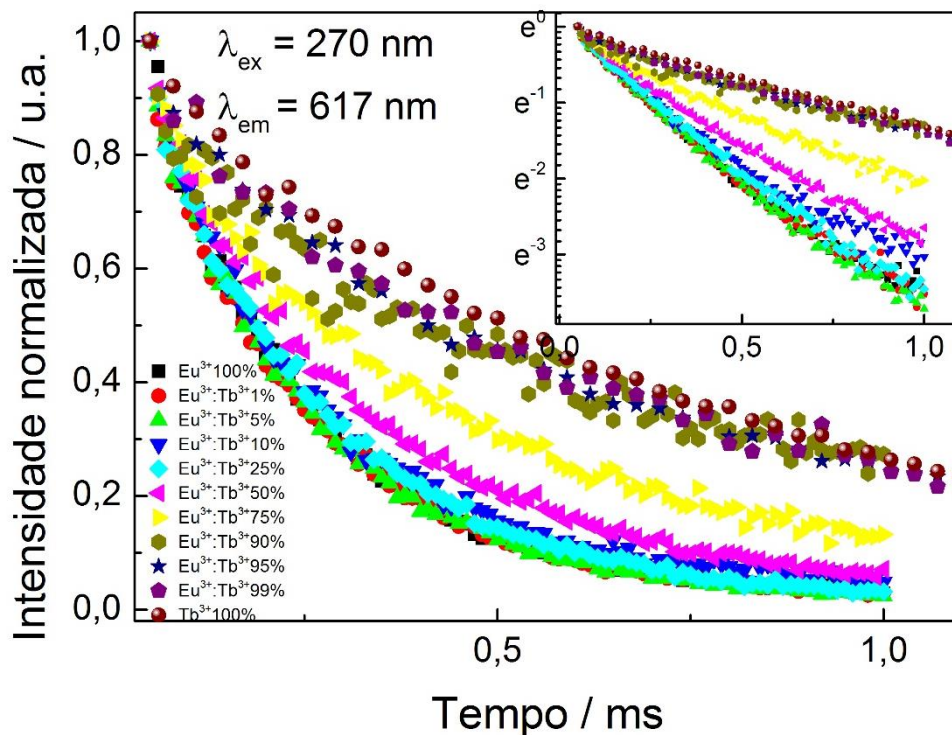
Quando a excitação é realizada no ligante (270 nm) é observada a emissão dos dois íons lantanídeos, portanto a cor resultante varia de acordo com a concentração dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} nos complexos. À medida que se aumenta a concentração de íons Tb^{3+} nos compostos a cor é deslocada gradativamente do vermelho para o verde (**Figura 64**).

A mesma tendência é observada quando a excitação é realizada em 369 nm (${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$, Tb^{3+}). Neste caso, também é observada a emissão dos dois íons lantanídeos uma vez que os íons Tb^{3+} transferem energia para os íons Eu^{3+} . Consequentemente, a cor resultante dos espectros de emissão varia de acordo com a concentração dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} nos complexos. À medida que se aumenta a concentração de íons Tb^{3+} nos compostos a cor é deslocada gradativamente do vermelho para o verde (**Figura 65**).

Já quando a excitação é realizada em 394 nm (${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5L_6$, Eu^{3+}), apenas a emissão dos íons Eu^{3+} é observada para todos os compostos da série $Eu^{3+}:Tb^{3+}$, independentemente da concentração de íons Tb^{3+} nas amostras. Isso porque os íons Eu^{3+} não transferem energia para os íons Tb^{3+} , como já discutido anteriormente. Dessa forma, todos os pontos referentes à cor dos espectros de emissão estão localizados no vermelho (**Figura 66**).

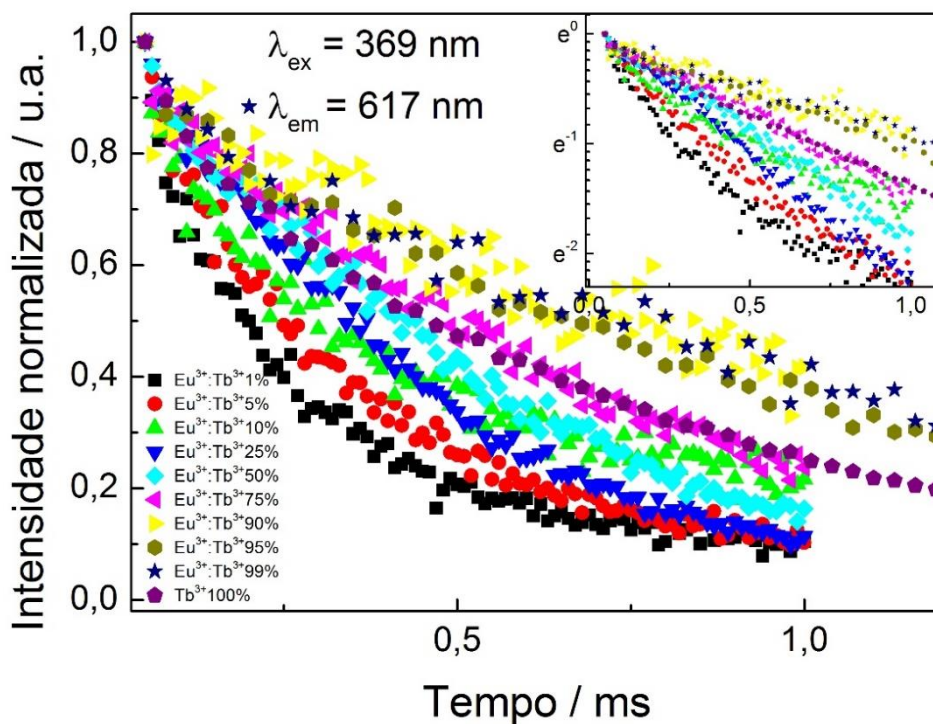
Nas **Figuras 67, 68 e 69** são mostradas as curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $Eu^{3+}:Tb^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. As curvas foram obtidas com excitação em 270 nm, 369 nm (${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$, Tb^{3+}) e 394 nm (${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5L_6$), respectivamente.

Figura 67. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com excitação em 270 nm.



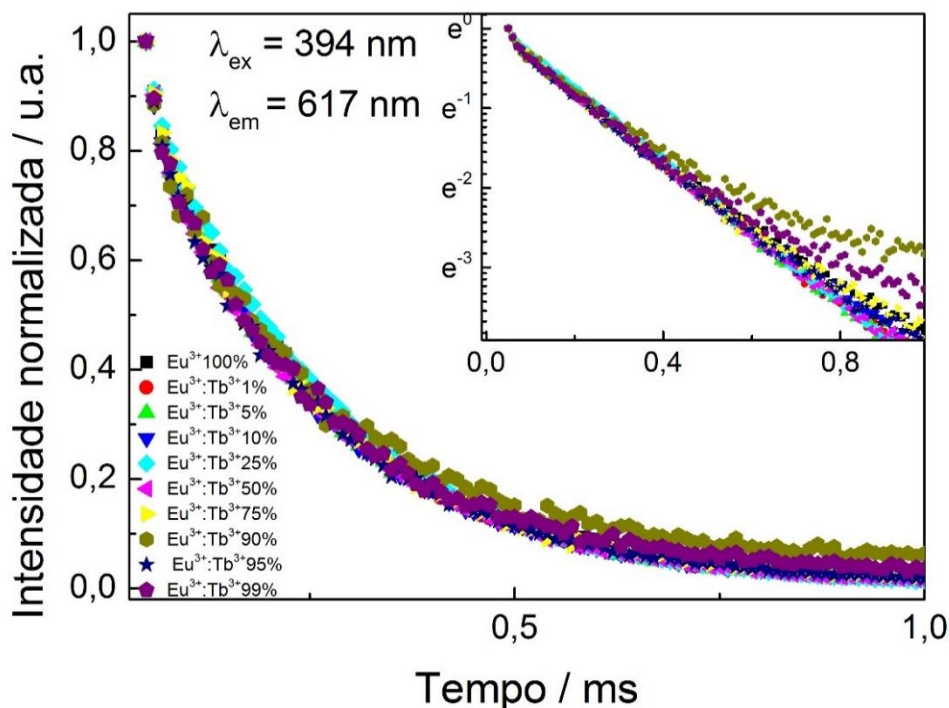
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 68. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com excitação em 369 nm.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 69. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com excitação em 394 nm.



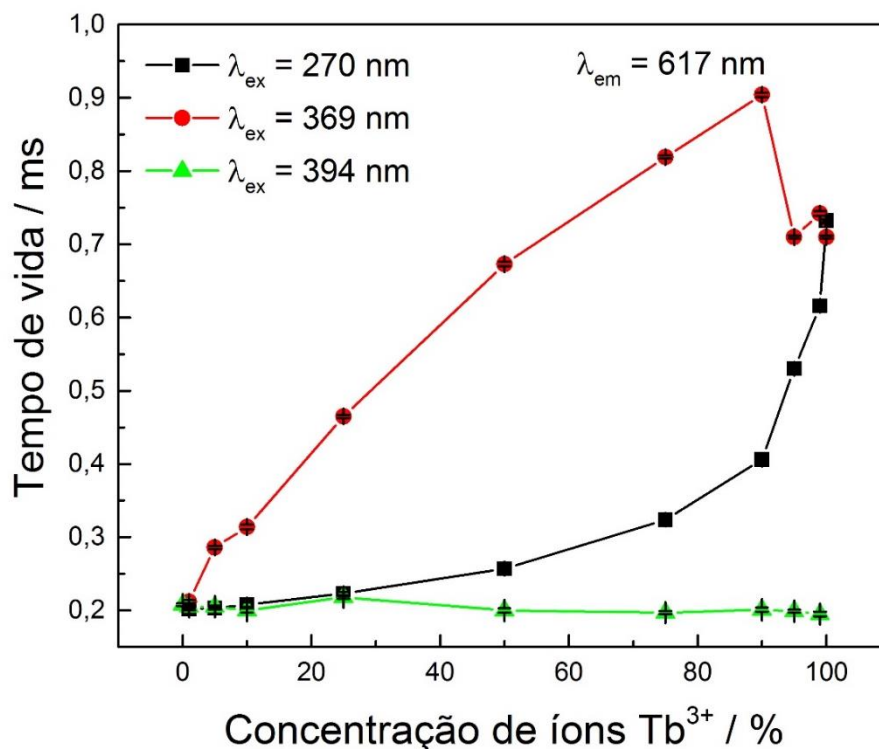
Fonte: Elaborada pela autora.

Em detalhe nas **67**, **68** e **69**, é possível observar a linearidade das curvas quando em escala logarítmica de base neperiana. Os valores dos tempos de vida foram determinados a partir do ajuste exponencial de primeira ordem e são mostrados na **Tabela 16** e a variação desses valores em função da concentração de Tb^{3+} pode ser observado na **Figura 70**.

Tabela 16. Valores do tempos de vida (com os erros) obtidos por meio do ajuste exponencial de primeira ordem da curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ com excitação em 270, 369 e 394 nm.

[Tb^{3+}]	Tempo de vida / ms					
	$\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$	Erro	$\lambda_{\text{ex}} = 369 \text{ nm}$	Erro	$\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$	Erro
1%	0,202	0,002	0,212	0,002	0,205	0,002
5%	0,203	0,002	0,286	0,002	0,205	0,002
10%	0,208	0,003	0,314	0,003	0,200	0,003
25%	0,223	0,002	0,465	0,002	0,218	0,002
50%	0,257	0,003	0,673	0,003	0,200	0,003
75%	0,324	0,002	0,819	0,002	0,197	0,002
90%	0,406	0,003	0,904	0,003	0,201	0,003
95%	0,530	0,002	0,710	0,002	0,199	0,002
99%	0,616	0,003	0,742	0,003	0,195	0,003
100%	0,732	0,002	0,710	0,002	-----	-----

Figura 70. Variação do tempo de vida em função da concentração de íons Tb^{3+} dos compostos da série $Eu^{3+}:Tb^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com excitação em 270, 369 e 394 nm.



Fonte: Elaborada pela autora.

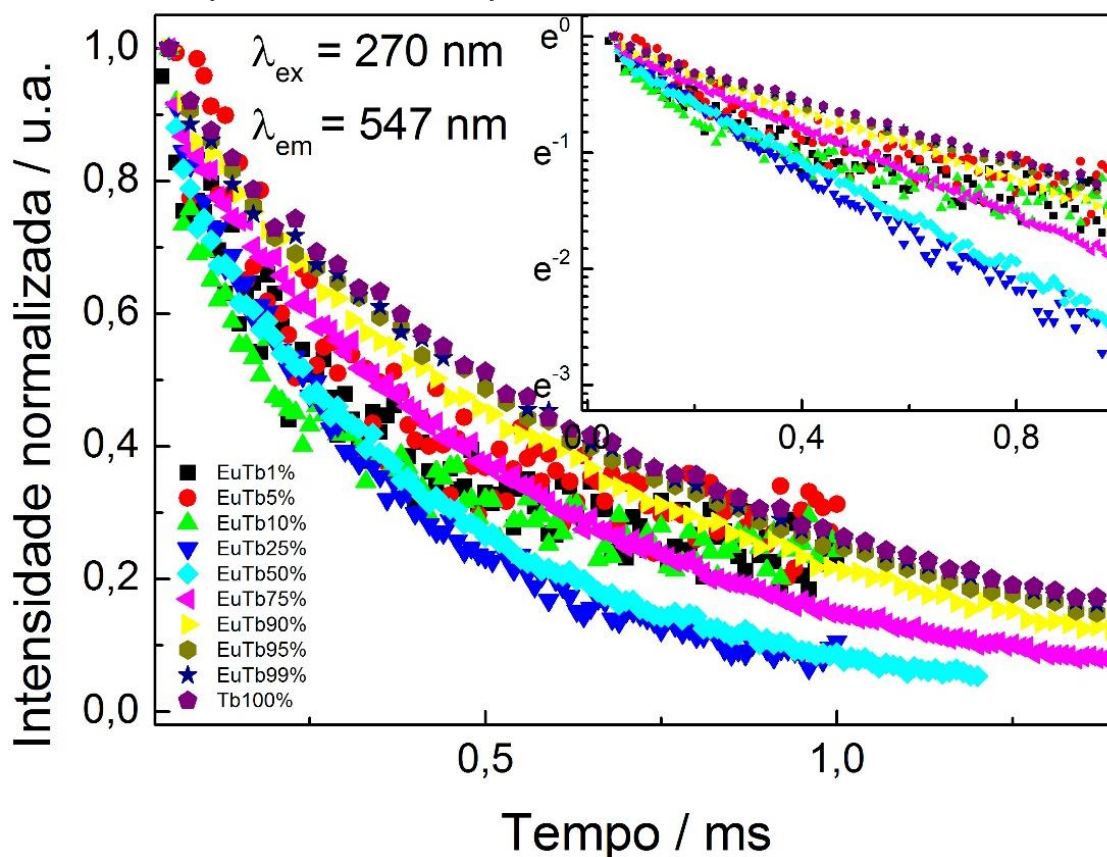
Os valores dos tempos de vida para a série $Eu^{3+}:Tb^{3+}$ variam de 0,202 a 0,732 ms ($\lambda_{ex} = 270$ nm), de 0,212 a 0,904 ms ($\lambda_{ex} = 369$ nm) e de 0,197 a 0,205 ms ($\lambda_{ex} = 394$ nm). De forma geral, os tempos de vida quando a excitação é realizada em 369 nm é maior do que quando a excitação é feita em 270 nm que por sua vez é maior quando do que quando a excitação é feita em 394 nm. Isso provavelmente se ao processo de retrotransferência que pode ocorrer quando a excitação é realizada 270 nm. Neste caso, ocorre a população de estados de maior energia dos íons Eu^{3+} . Uma vez populados os níveis de maior energia dos íons Eu^{3+} podem decair até os níveis emissores ou voltar para níveis de energia do estado excitado do ligante e o processo se iniciar novamente. Esse processo de retrotransferência mantém os níveis emissores dos íons Eu^{3+} populados por um tempo maior, justificando o maior tempo de vida verificado experimentalmente. Na presença de íons Tb^{3+} verifica-se valores de tempo de vida ainda maiores. Isso ocorre uma vez que a presença dos íons Tb^{3+} cria níveis de energia entre os níveis do ligante e dos íons Eu^{3+} (**Figura 63**), contribuindo para o processo de retrotransferência. Assim, os maiores valores de tempo de vida são obtidos quando a excitação ocorre em 369 nm. Já quando a excitação é realizada

em 394 nm, ou seja, diretamente nos níveis de energia dos íons Eu^{3+} , os valores praticamente não variam com a concentração de íons Tb^{3+} reforçando novamente que os íons Eu^{3+} não transferem energia para os íons Tb^{3+} nestes compostos.

Os erros dos ajustes também foram plotados na **Figura 70**, no entanto foram muito pequenos em relação aos respectivos valores de tempo de vida, por isso não foram incorporados na discussão.

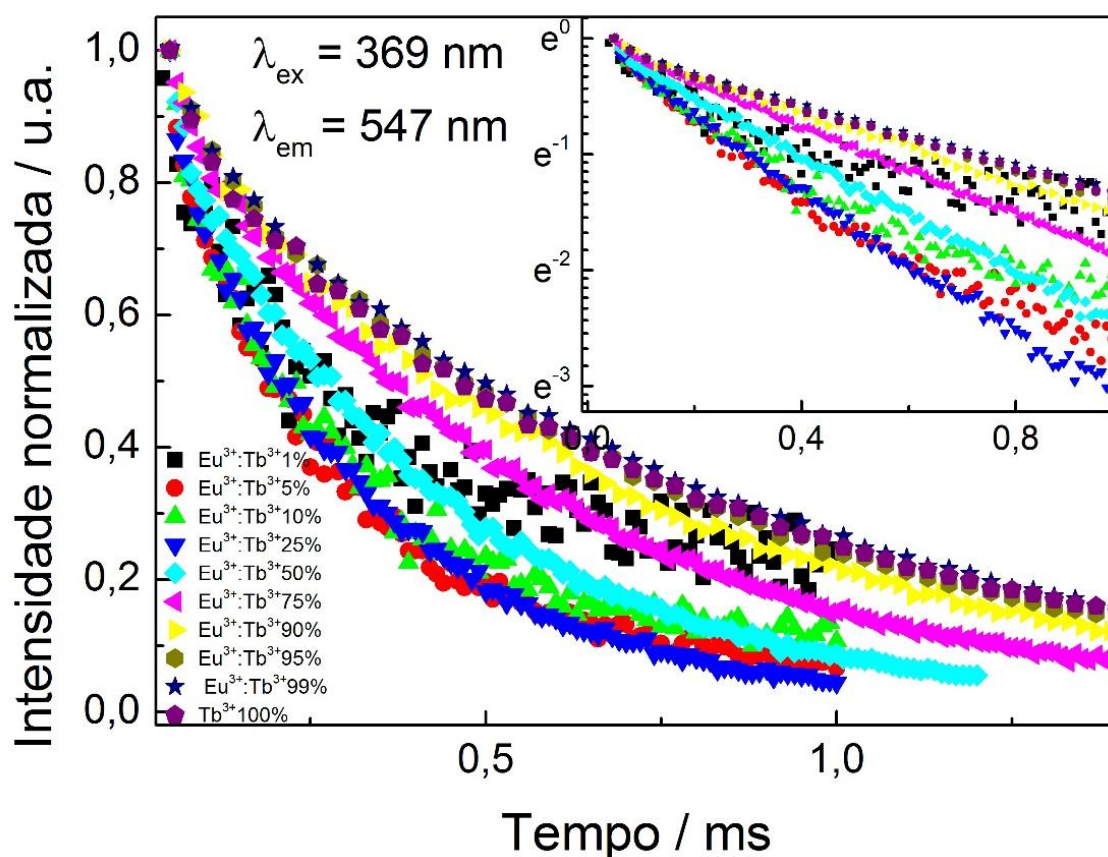
Nas **Figuras 71 e 72** são mostradas as curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$. As curvas foram obtidas com excitação em 270 nm e 369 ($^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$) respectivamente.

Figura 71. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ com excitação em 270 nm



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 72. Curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ com excitação em 369 nm

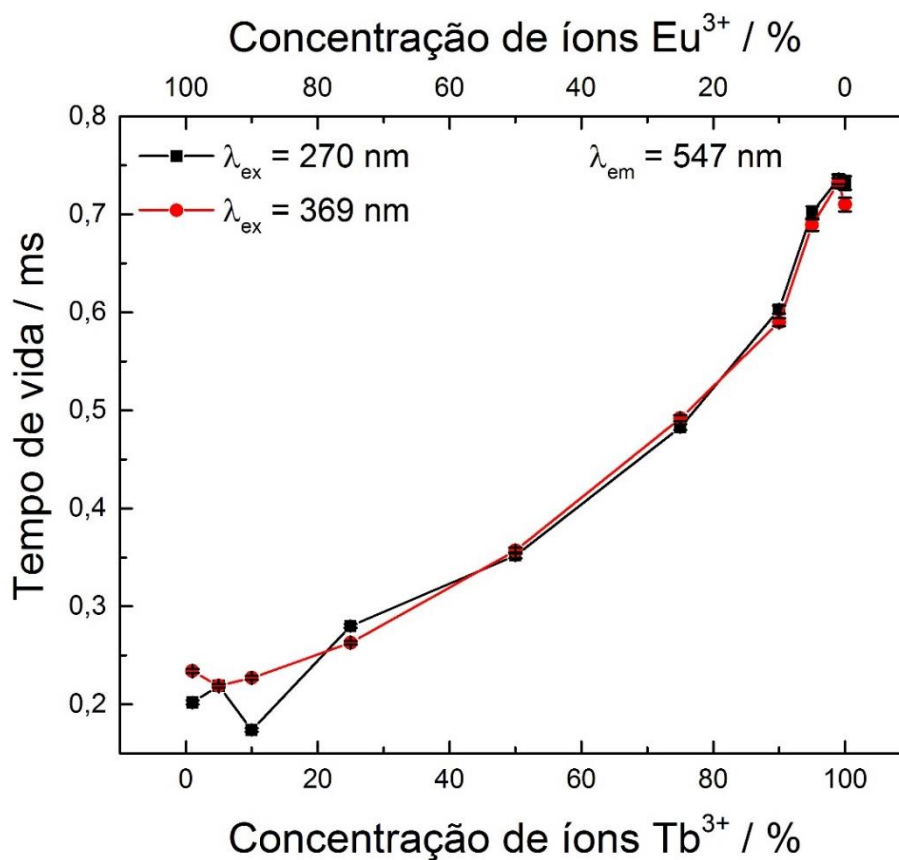


Em detalhe nas **71** e **72**, é possível observar a linearidade das curvas quando em escala logarítmica de base neperiana. Os valores dos tempos de vida foram determinados a partir do ajuste exponencial de primeira ordem e são mostrados na **Tabela 17** e a variação desses valores em função da concentração de Tb^{3+} pode ser observado na **Figura 73**.

Tabela 17. Valores do tempos de vida obtidos por meio do ajuste exponencial de primeira ordem da curvas de decaimento da emissão dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ com excitação em 270 e 369 nm.

Tempo de vida / ms				
$[\text{Tb}^{3+}]$	$\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$	Erro	$\lambda_{\text{ex}} = 369 \text{ nm}$	Erro
0%	0,202	0,002	0,208	0,002
1%	0,202	0,002	0,234	0,002
5%	0,219	0,002	0,219	0,003
10%	0,174	0,002	0,227	0,002
25%	0,280	0,003	0,263	0,003
50%	0,352	0,003	0,357	0,004
75%	0,483	0,004	0,492	0,004
90%	0,603	0,006	0,590	0,005
95%	0,702	0,005	0,689	0,005
99%	0,736	0,007	0,732	0,006
100%	0,732	0,002	0,710	0,002

Figura 73. Variação do tempo de vida em função da concentração de íons Tb^{3+} dos compostos da série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, registradas a 298 K monitorando a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ com excitação em 270 e 369 nm.

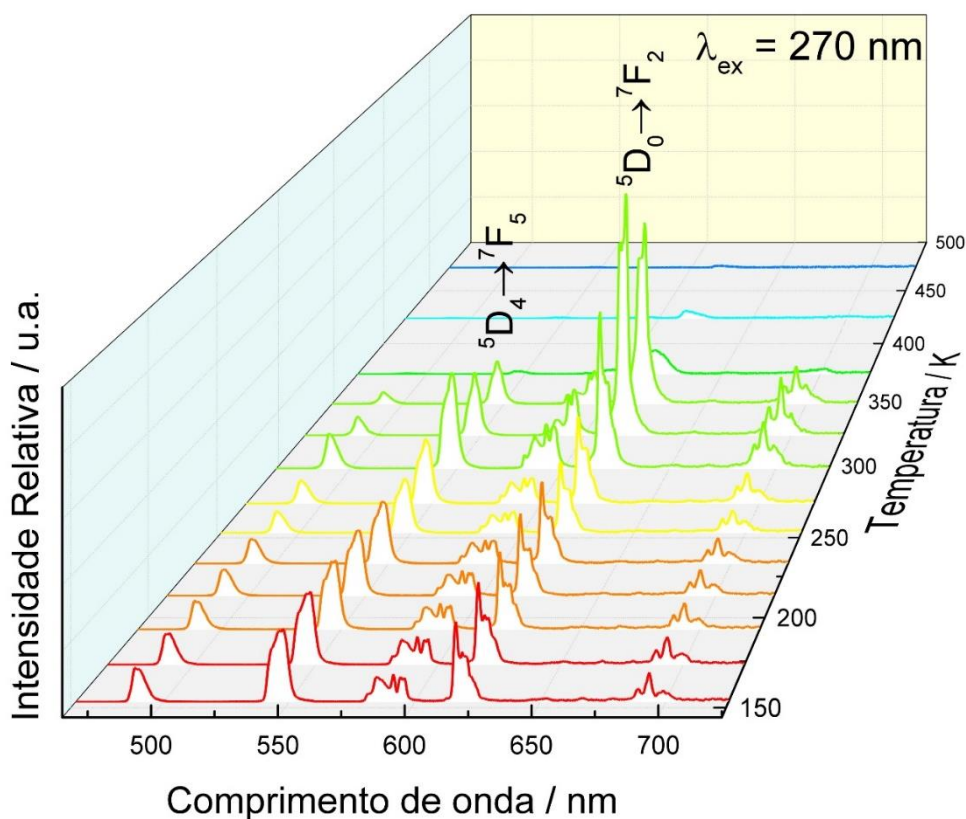


Fonte: Elaborada pela autora.

Pode se observar que o tempo de vida diminui à medida que a concentração de íons Eu^{3+} nos compostos aumenta quando a emissão é fixada em 547 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, Tb^{3+}). Isso ocorre devido aos processos de transferência de energia que ocorre dos íons Tb^{3+} para os íons Eu^{3+} , desativando, dessa forma, os níveis emissões dos íons Tb^{3+} e consequentemente diminuindo o tempo de vida.

Sistemas contendo íons Eu^{3+} e Tb^{3+} também são estudados para aplicações como termômetros luminescentes baseados na transferência de energia que ocorre dos íons Tb^{3+} para os íons Eu^{3+} . Quando íons Eu^{3+} são utilizados em um sistema como receptores da energia proveniente dos íons Tb^{3+} , ocorre um aumento da luminescência dos íons európio em detrimento da emissão dos íons Tb^{3+} (SHEN; LU; YAN, 2015). A dependência da emissão dos compostos com a temperatura também foi estudada para a série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$. Os espectros de emissão do composto $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}50\%$ foram obtidos variando a temperatura de -120°C à 200°C (153 à 473 K). A **Figura 74** mostra os espectros obtidos quando o composto $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}50\%$ foi excitado em 270 nm.

Figura 74. Espectros de emissão do composto $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}50\%$ variando a temperatura de 153 a 473 K, quando o composto foi excitado em 270 nm.

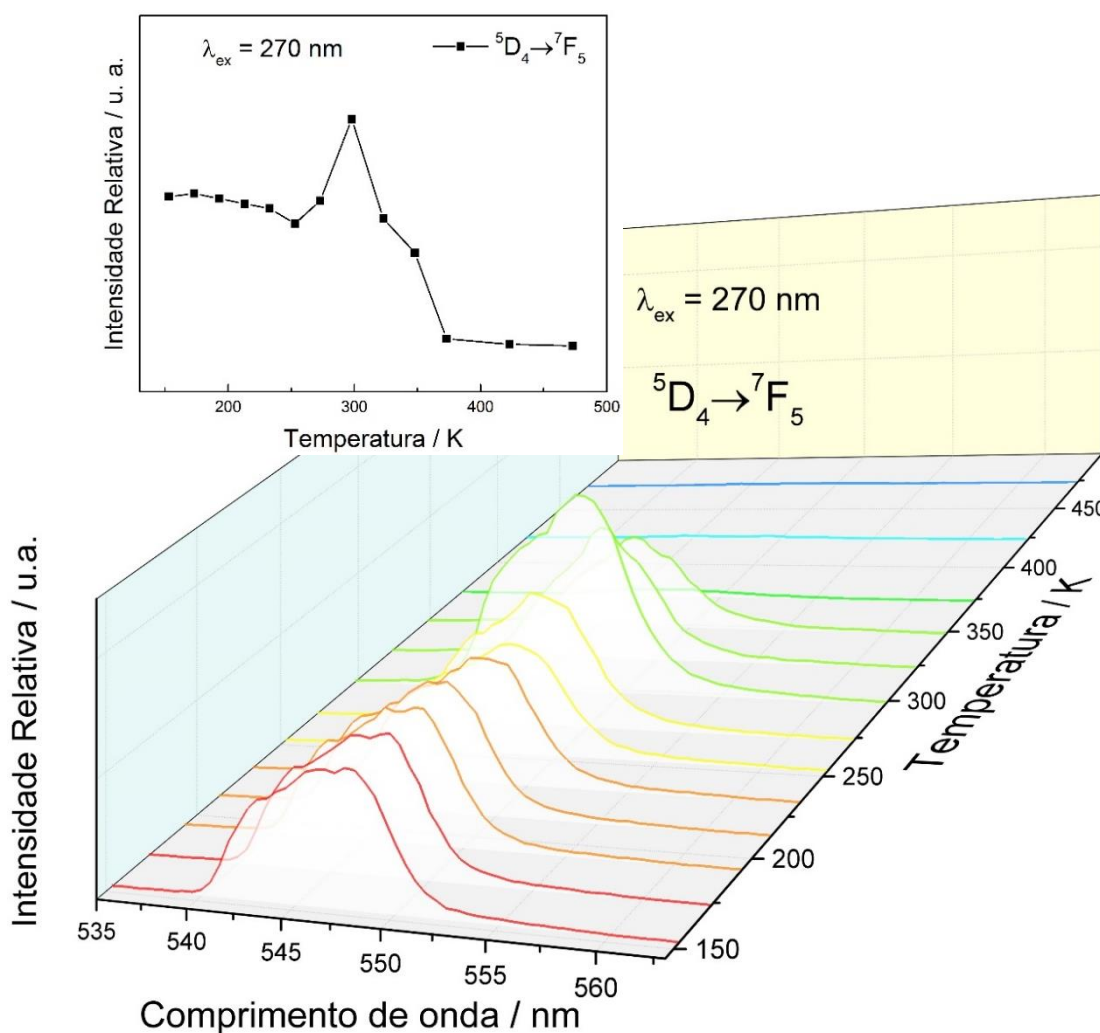


Fonte: Elaborada pela autora.

Os espectros de emissão do composto $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ quando excitado em 270 nm apresentam diferentes perfis dependendo da temperatura na qual foram obtidos. Observa-se emissões dos dois lantanídeos e é possível observar alterações nas intensidades das bandas atribuídas às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}). A partir de 423 K, os espectros apresentam-se menos intensos e definidos quando comparados aos demais. Isso provavelmente se deve à mudança da estrutura cristalina do composto devido à saída de moléculas de água coordenadas.

A variação na intensidade das bandas atribuídas às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}) com a temperatura podem ser observadas de forma mais detalhada nas **Figuras 75 e 76** respectivamente.

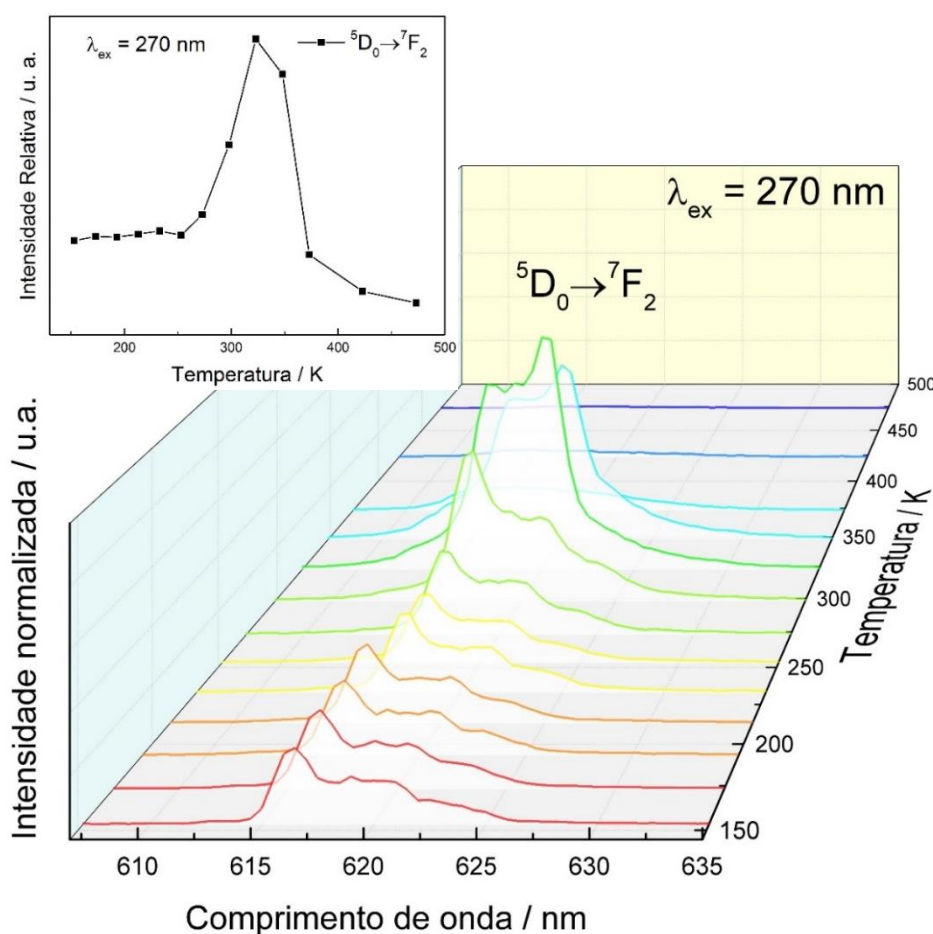
Figura 75. Intensidade da banda atribuída à transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ dos íons Tb^{3+} no composto $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}50\%$ em função da temperatura, quando o composto foi excitado em 270 nm. Em detalhe no canto superior esquerdo a intensidade das transições obtida integrando das bandas.



Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar que a emissão dos íons Tb^{3+} diminui sutilmente conforme a temperatura aumenta até aproximadamente 298 K. Isso ocorre, porque em baixas temperaturas o processo de transferência de energia dos íons Tb^{3+} para os íons Eu^{3+} é enfraquecida. Com o aumento da temperatura, aumenta-se também a transferência de energia dos íons Tb^{3+} para os íons Eu^{3+} de forma que a luminescência dos íons Tb^{3+} diminui (SHEN; LU; YAN, 2015). Entre 298 K e 348 K observa-se um aumento da luminescência devido à saída parcial de moléculas de água do composto. Assim, a supressão da luminescência devido às perdas não radiativas associadas às vibrações dos grupos O-H presentes nas moléculas de água diminui, aumentando assim a emissão do composto. A partir de 373 K os espectros apresentam menor intensidade e conseqüentemente maior interferência de ruídos. Provavelmente a saída das moléculas de água modificaram a estrutura do complexo diminuindo a luminescência.

Figura 76. Intensidade da banda atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ dos íons Eu^{3+} no composto $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}50\%$ em função da temperatura, quando o composto foi excitado em 270 nm. Em detalhe no canto superior esquerdo a intensidade das transições obtida integrando das bandas.

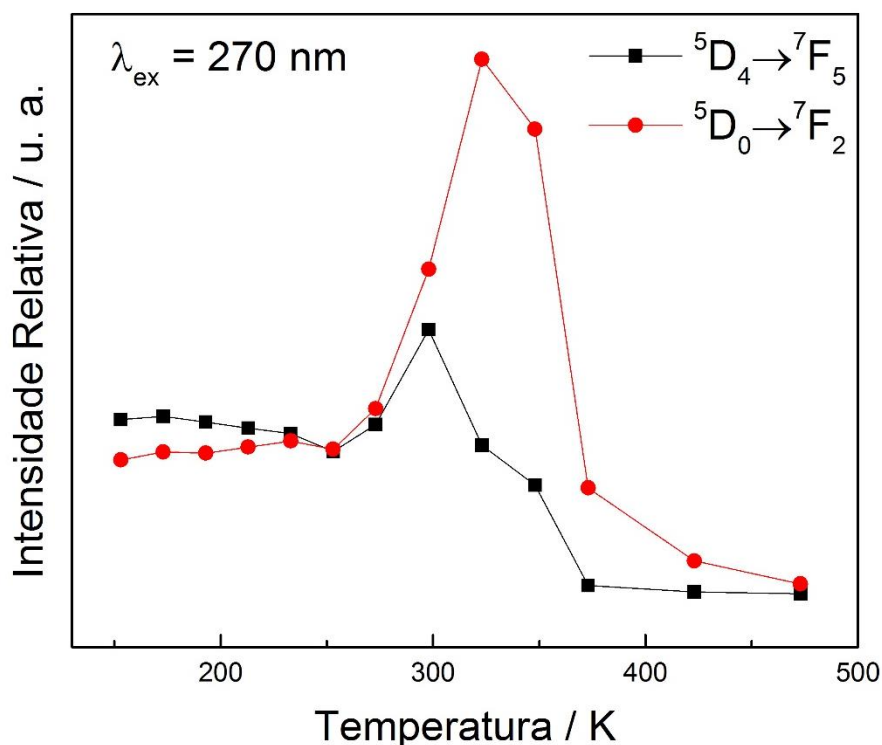


Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar que a emissão dos íons Eu^{3+} aumenta sutilmente conforme a temperatura aumenta até aproximadamente 298 K. Como já discutidos anteriormente, isso ocorre, porque em baixas temperaturas o processo de transferência de energia dos íons Tb^{3+} para os íons Eu^{3+} é enfraquecido, Como o aumento da temperatura, aumenta-se também a transferência de energia dos íons Tb^{3+} para os íons Eu^{3+} de forma que a luminescência dos íons Eu^{3+} aumenta (SHEN; LU; YAN, 2015). Entre 298 K e 348 K observa-se um aumento da luminescência devido à saída parcial de moléculas de água do composto. A partir de 373 K os espectros apresentam menor intensidade, devido provavelmente a saída das moléculas de água modificaram a estrutura do complexo diminuindo a luminescência.

A **Figura 77** mostra os valores obtidos integrando-se as bandas atribuídas às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}).

Figura 77. Valores obtidos integrando-se as bandas atribuídas às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}) em função da temperatura, quando o composto $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}50\%$ foi excitado em 270 nm.

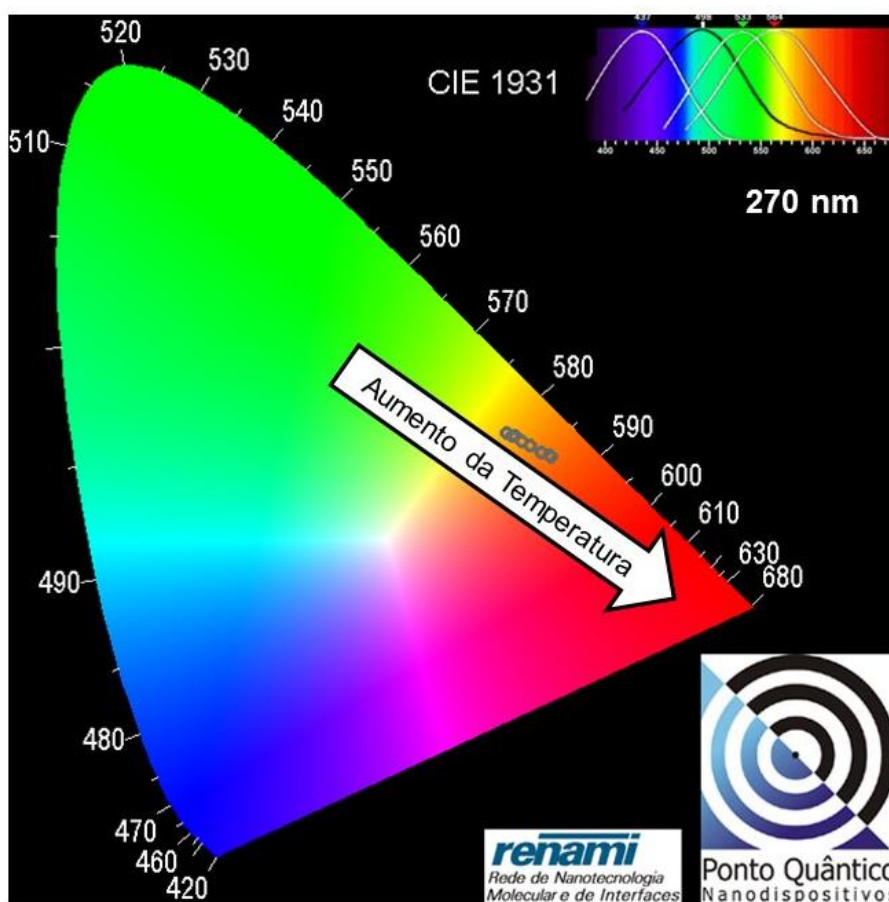


Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar na **Figura 77** que a intensidade da luminescência dos íons Tb^{3+} diminui com o aumento da temperatura enquanto que a emissão dos íons Eu^{3+} começa a aumentar entre 153 e 248 K. Isso ocorre, como já discutido anteriormente, porque a transferência de energia dos íons Tb^{3+} para os íons Eu^{3+} é

enfraquecida a baixas temperaturas. Conforme se aumenta a temperatura, a transferência de energia dos íons Tb^{3+} para os íons Eu^{3+} também aumenta, justificando a diminuição da emissão dos íons Tb^{3+} e o aumento da emissão dos íons Eu^{3+} (SHEN; LU; YAN, 2015). Isso resulta em uma variação na cor de emissão dos espectros em diferentes temperaturas que pode ser visualizada na **Figura 78**. Com o aumento da temperatura há um deslocamento da cor do espectro do verde para o vermelho, uma vez que a intensidade de emissão dos íons Eu^{3+} aumenta e a dos íons Tb^{3+} diminui.

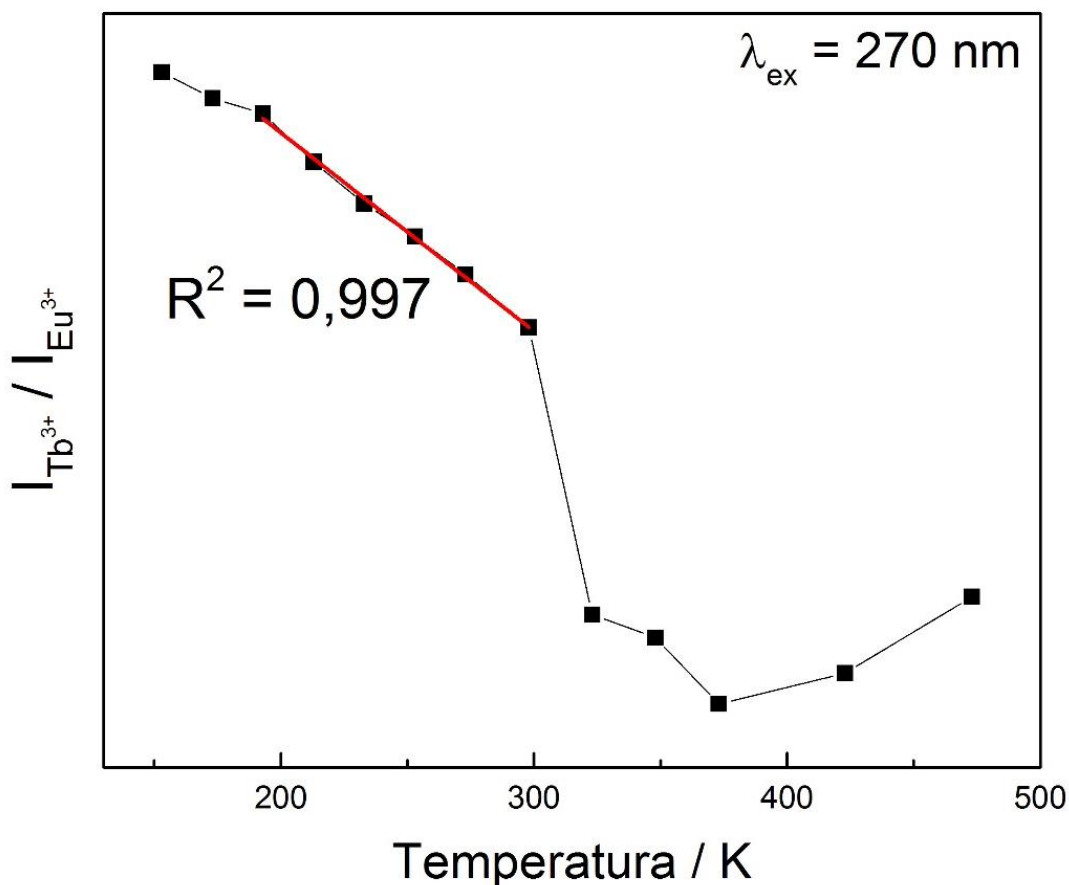
Figura 78. Representação da cor do diagrama CIE resultante da emissão do $Eu^{3+}:Tb^{3+}50$ quando a excitação foi realizada em 270nm em diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborada pela autora.

A razão entre as intensidades das bandas atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}) com a temperatura e o ajuste linear na faixa de temperatura entre 193 e 298 K podem ser visualizados na **Figura 79**.

Figura 79. Razão entre as intensidades das bandas atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}) com ajuste linear na faixa de temperatura entre 193 e 298 K.

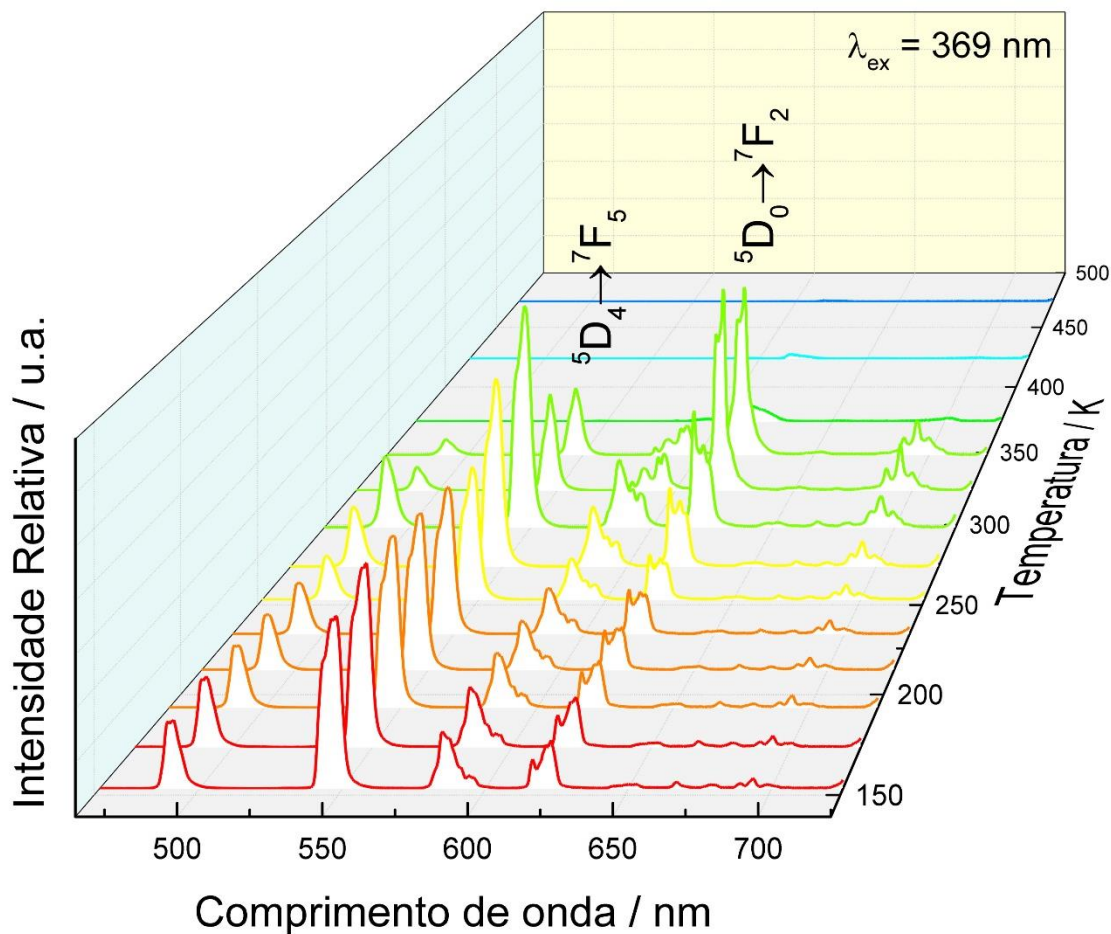


Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar na **Figura 79** que a razão entre as intensidades de emissão dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} diminui com o aumento da temperatura e que apresenta uma região linear entre 193 e 298 K (-80°C e 25°C). O ajuste linear realizado nessa faixa de temperatura apresentou um coeficiente de correlação linear (R^2) igual a 0,997. Isso indica que o composto tem potencialidade para atuar como um sensor de temperatura nessa região quando excitado a 270 nm.

A **Figura 80** mostra os espectros obtidos quando o composto $Eu^{3+}:Tb^{3+}50\%$ foi excitado em 369 nm variando a temperatura de -140°C à 300°C (133 à 573 K).

Figura 80. Espectros de emissão normalizados do composto $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}50\%$ variando a temperatura de -140°C à 300°C (133 à 573 K) quando o composto foi excitado em 369 nm.

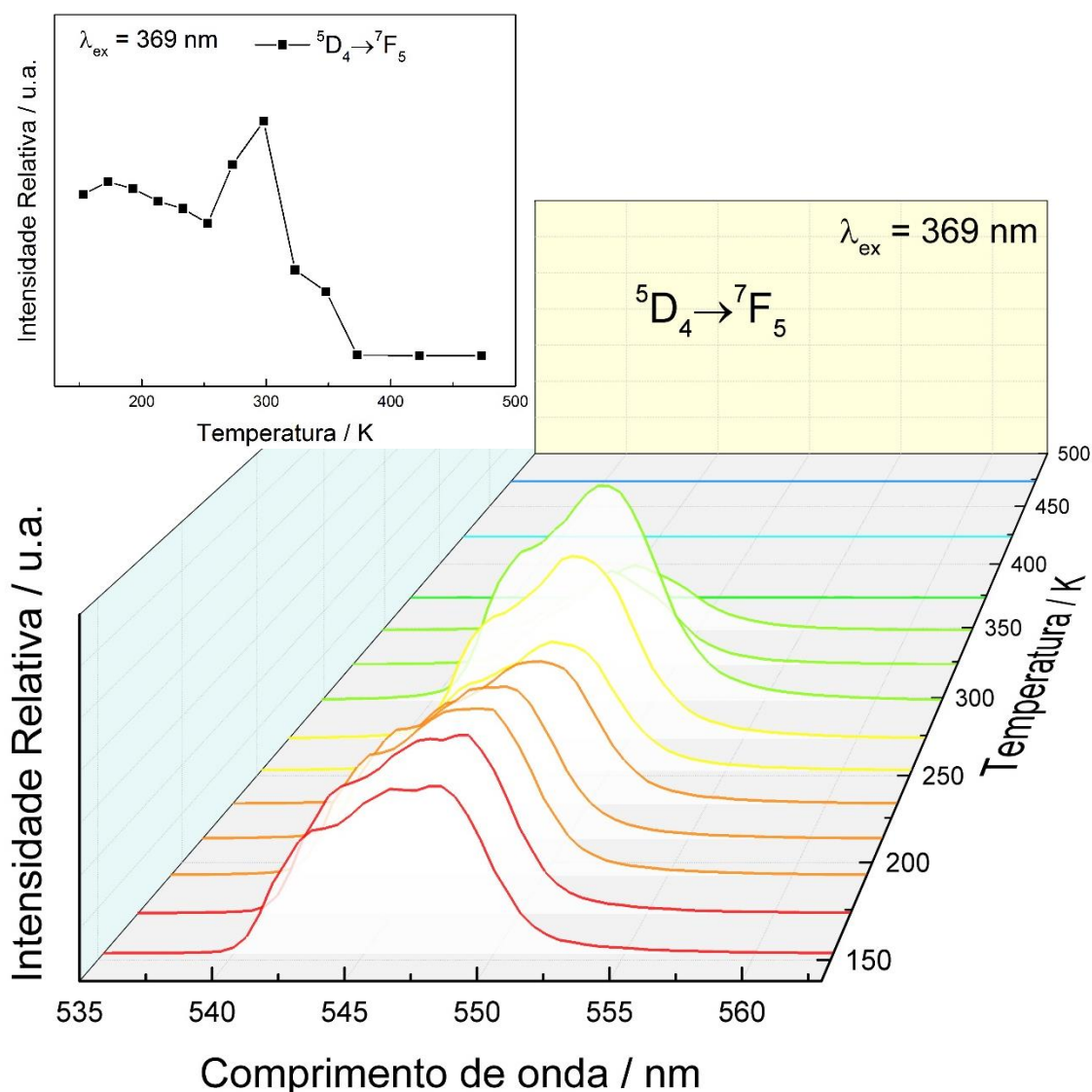


Fonte: Elaborada pela autora.

Os espectros de emissão do composto $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ quando excitado em 369 nm apresentam diferentes perfis dependendo da temperatura na qual forma obtidos. Observa-se emissões dos dois lantanídeos e é possível observar alterações nas intensidades das bandas atribuídas às transições ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}). A partir de 373 K, os espectros apresentam-se menos intensos e definidos quando comparados aos demais. Isso provavelmente se deve à perda de cristalinidade do composto devido à saída de moléculas de água coordenadas.

A variação na intensidade das bandas atribuídas às transições ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}) com a temperatura podem ser observadas de forma mais detalhada nas **Figuras 81 e 82** respectivamente.

Figura 81. Intensidade da banda atribuída à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ dos íons Tb^{3+} no composto $Eu^{3+}:Tb^{3+}50\%$ em função da temperatura, quando o composto foi excitado em 369 nm. Em detalhe no canto superior esquerdo a intensidade das transições obtida integrando as bandas.

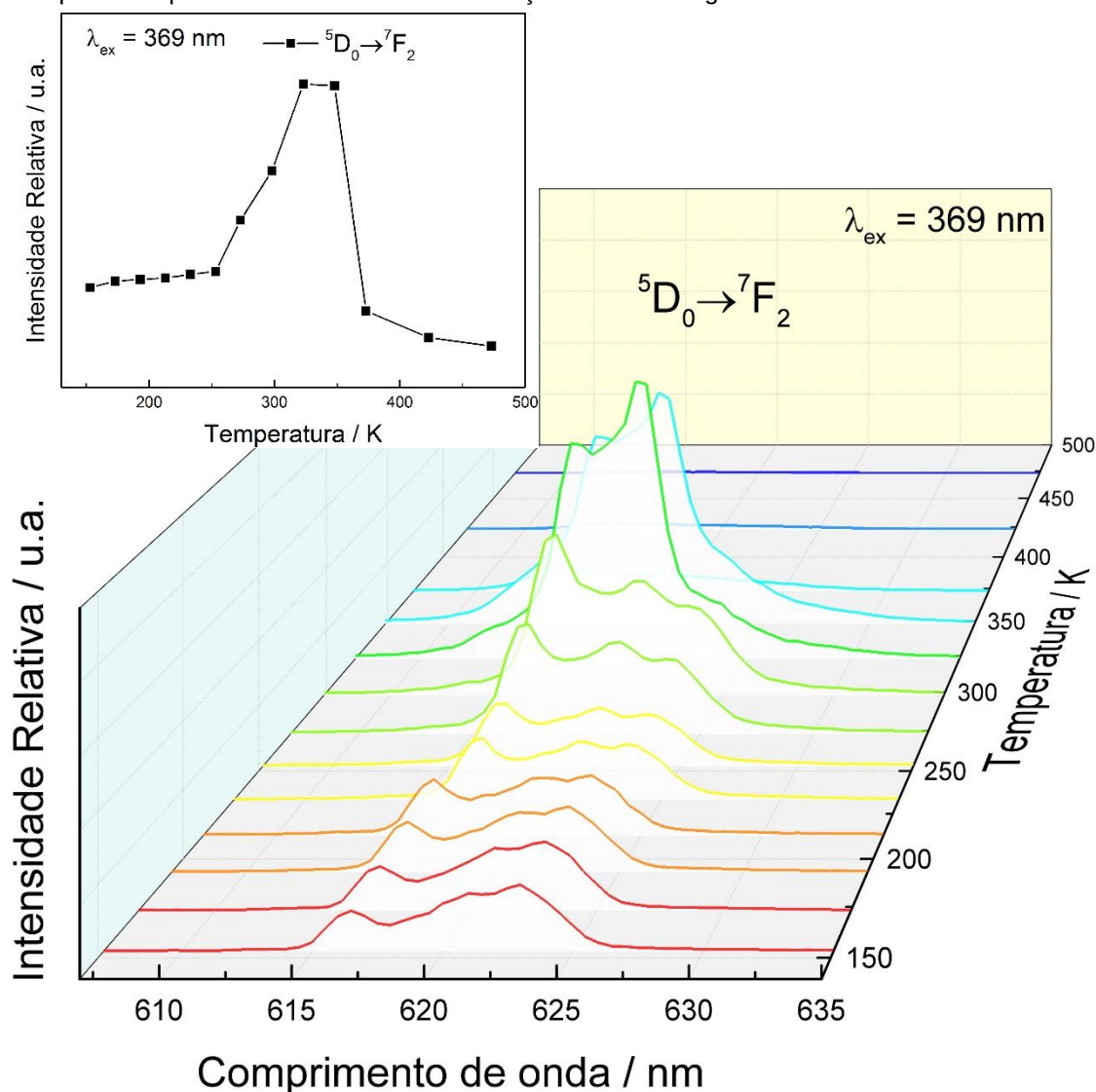


Fonte: Elaborada pela autora.

Assim como observado para a excitação realizada em 270 nm, quando a excitação é realizada em 369 nm a emissão dos íons Tb^{3+} também diminui sutilmente conforme a temperatura aumenta até aproximadamente 253 K. Como já discutido, o aumento da temperatura, aumenta também a transferência de energia dos íons Tb^{3+} para os íons Eu^{3+} de forma que a luminescência dos íons Tb^{3+} diminui. Entre 298 K e 348 K observa-se um aumento da luminescência devido à saída parcial de moléculas de água do composto. Assim, a supressão da luminescência devido às perdas não radiativas associadas às vibrações dos grupos O-H presentes nas moléculas de água

diminui, aumentando assim a emissão do composto. A partir de 373 K os espectros apresentam menor intensidade pois a saída de moléculas de água deve ter alterado a estrutura do composto.

Figura 82. Intensidade da banda atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dos íons Eu^{3+} no composto $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}50\%$ em função da temperatura, quando o composto foi excitado em 369 nm. Em detalhe no canto superior esquerdo a intensidade das transições obtida integrando as bandas.



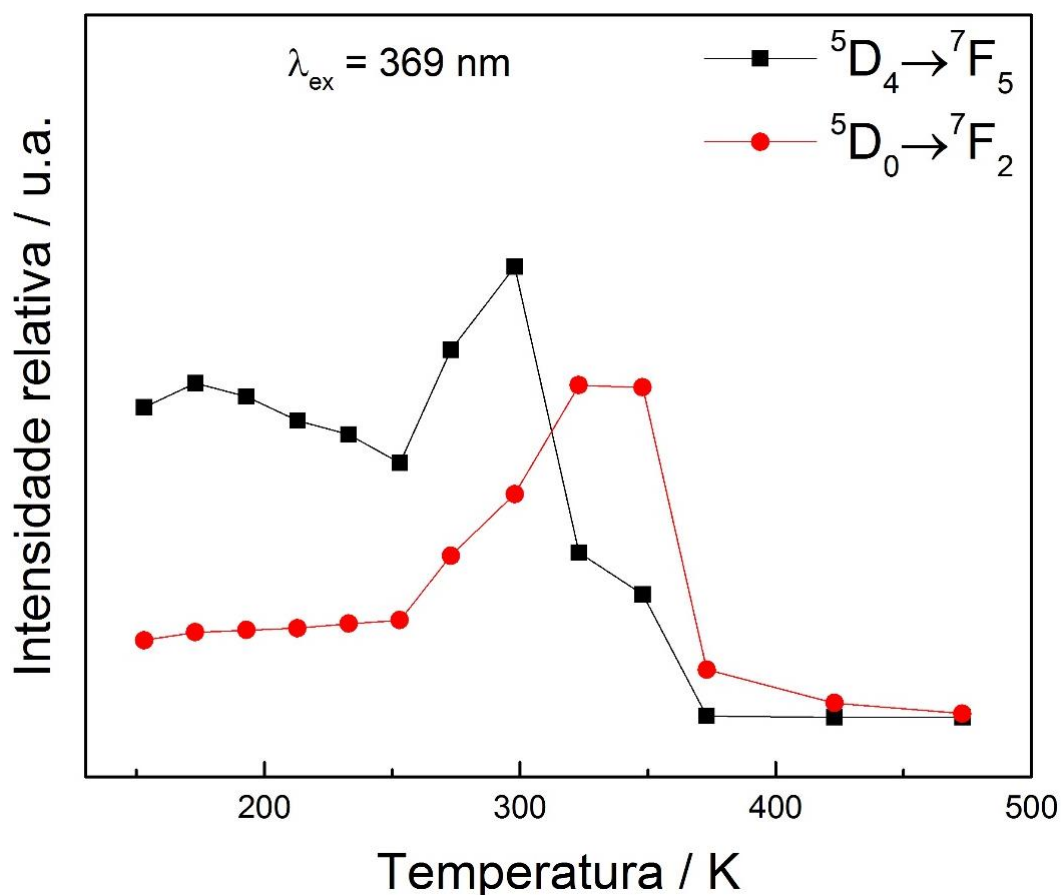
Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar que a emissão dos íons Eu^{3+} aumenta conforme a temperatura aumenta até aproximadamente 253 K. Como já discutidos anteriormente, com o aumento da temperatura, aumenta-se também a transferência de energia dos íons Tb^{3+} para os íons Eu^{3+} de forma que a luminescência dos íons Eu^{3+} aumenta. Há um aumento da luminescência mais pronunciado entre 273 e 373 K devido à saída parcial das moléculas de água do complexo. Em temperatura acima de 373 K acredita-

se que o composto teve sua estrutura alterada devido à perda mais significativa de moléculas de água.

A **Figura 83** mostra os valores obtidos integrando-se as bandas atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}).

Figura 83. Valores obtidos integrando-se as bandas atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}) em função da temperatura, quando o composto $Eu^{3+}:Tb^{3+}50\%$ foi excitado em 369 nm.

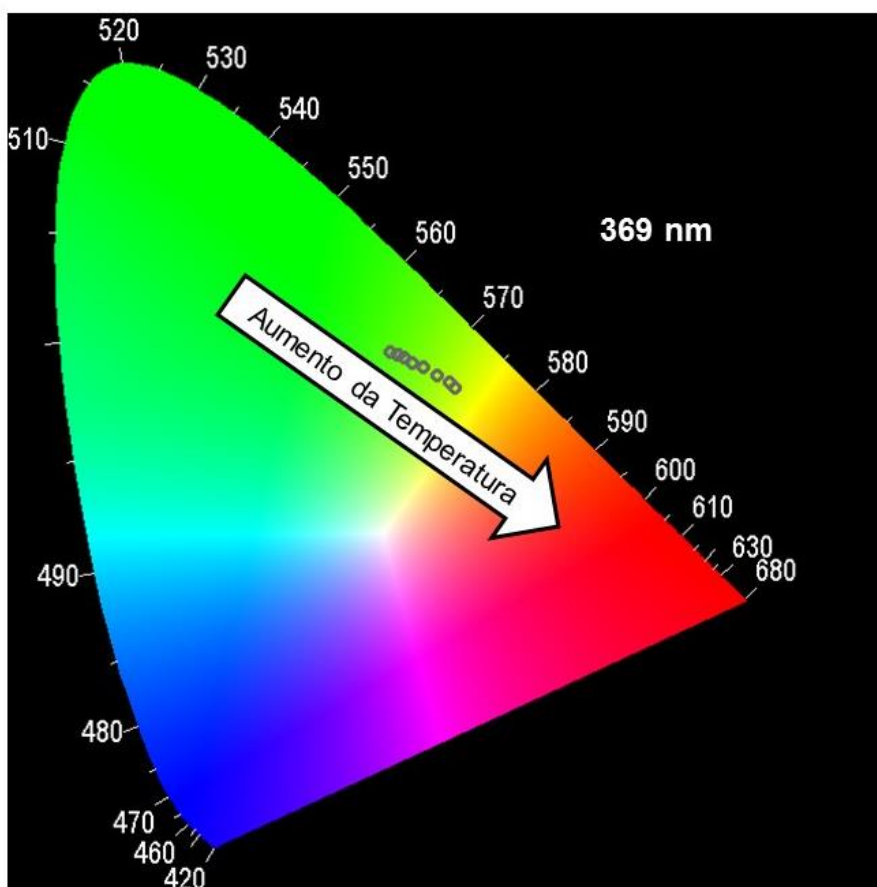


Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar na **Figura 83** que a intensidade da emissão dos íons Tb^{3+} é maior que a intensidade de emissão dos íons Eu^{3+} até aproximadamente 320 K e essa diferença de intensidade vai gradativamente diminuindo com o aumento da temperatura uma vez que a intensidade da luminescência dos íons Tb^{3+} diminui com o aumento da temperatura enquanto que a emissão dos íons Eu^{3+} começa a aumentar. Isso resulta em uma variação na cor de emissão dos espectros conforme se aumenta a temperatura. A representação da cor no diagrama CIE da emissão do composto $Eu^{3+}:Tb^{3+} 50\%$ é realizada em diferentes temperaturas pode ser visualizada na **Figura 84**.

Com o aumento da temperatura há um deslocamento da cor do espectro do verde para o vermelho, uma vez que a intensidade de emissão dos íons Eu^{3+} aumenta e a dos íons Tb^{3+} diminui.

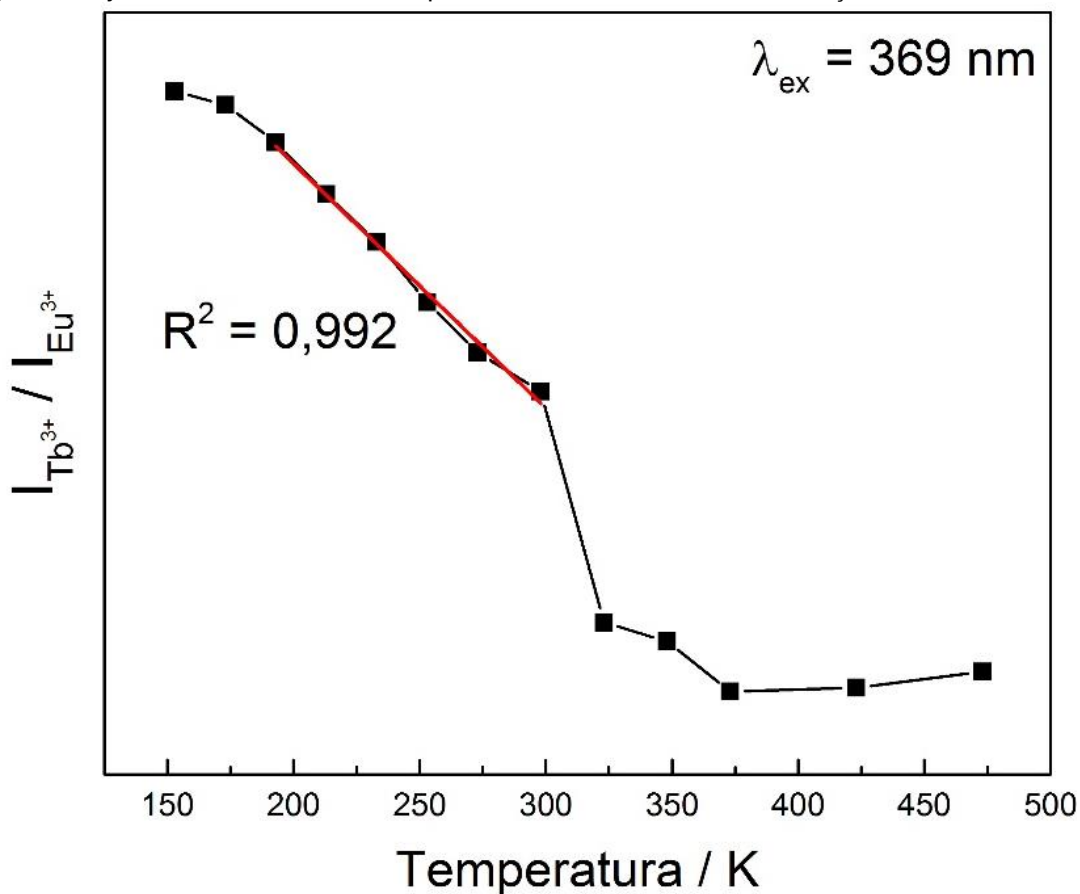
Figura 84. Representação da cor do diagrama CIE resultante da emissão do $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}50$ quando a excitação foi realizada em 369 nm variando-se a temperatura de 153 à 573 K.



Fonte: Elaborada pela autora.

A razão entre as intensidades das bandas atribuídas às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}) com a temperatura e o ajuste linear na faixa de temperatura entre 193 e 298 K podem ser visualizados na **Figura 85**.

Figura 85. Razão entre as intensidades das bandas atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}) com o ajuste linear na faixa de temperatura entre 193 e 298 K. Excitação em 369 nm.

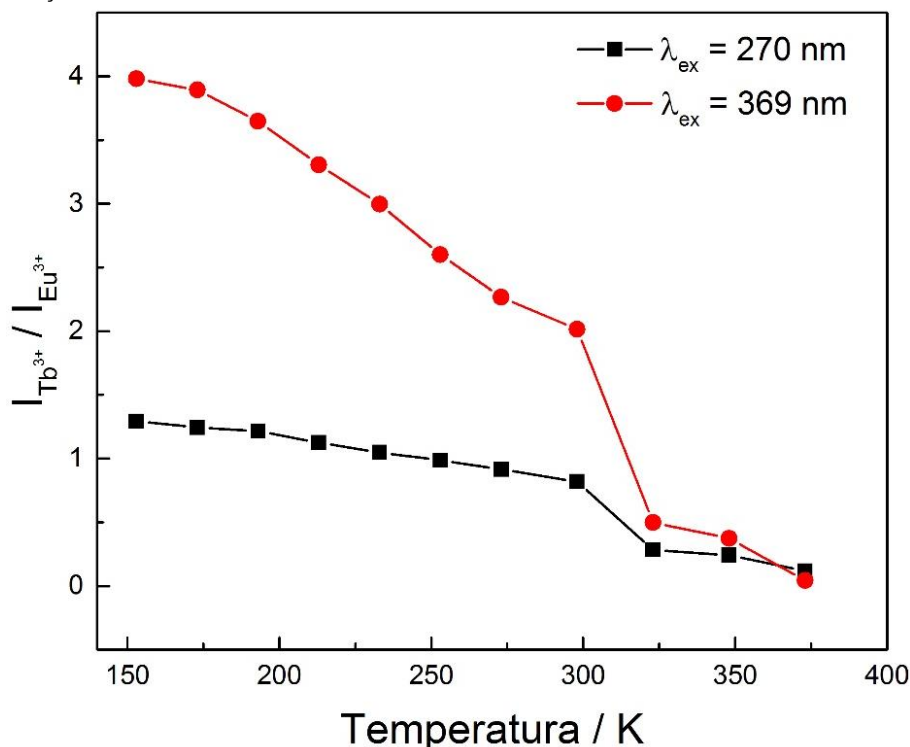


Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar na **Figura 85** que a razão entre as intensidades de emissão dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} diminui com o aumento da temperatura e que apresenta uma região linear entre 193 e 298 K (-80°C e 25°C). O ajuste linear realizado nessa faixa de temperatura apresentou um coeficiente de correlação linear (R^2) igual a 0,992. Isso indica que o composto também tem potencialidade para atuar como um sensor de temperatura nessa região quando excitado a 369 nm.

A razão entre as intensidades das bandas atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}) com excitação em 270 nm e 369 nm em função da temperatura pode ser visualizada na **Figura 86**.

Figura 86. Razão entre as intensidades das bandas atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (Tb^{3+}) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (Eu^{3+}) com excitação em 270 nm e 369 nm.



Fonte: Elaborada pela autora.

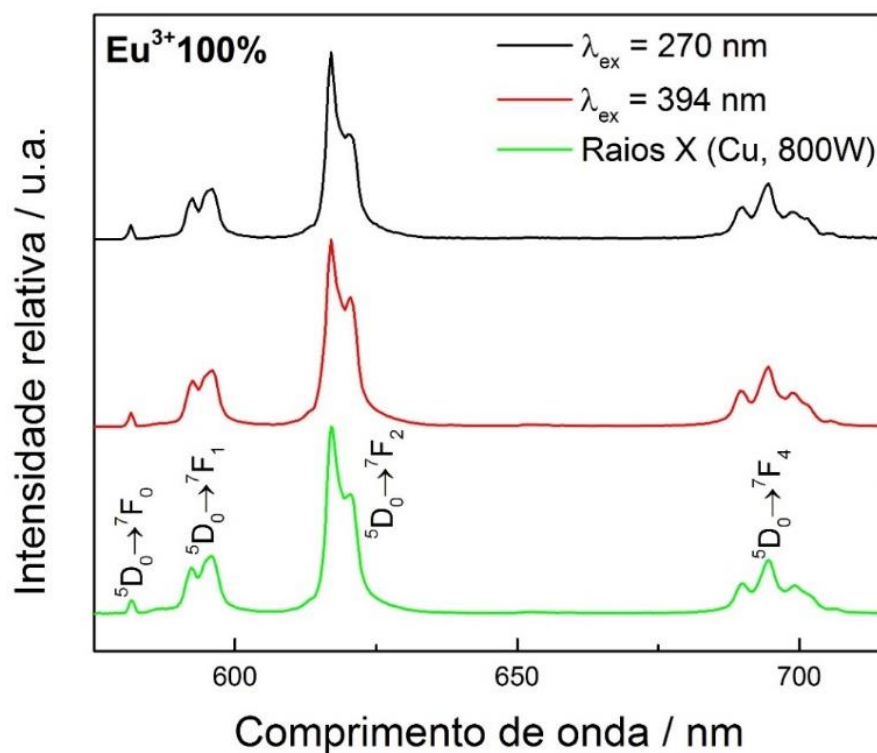
A variação da razão da emissão entre os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} seguem a mesma tendência, ou seja, diminuem com a temperatura. A intensidade de emissão dos íons Tb^{3+} é maior quando a excitação é realizada em 369 nm do que quando é realizada em 270 nm. Já para os íons Eu^{3+} se observa o oposto. Quando a excitação é realizada nos íons Tb^{3+} (369 nm) o único modo dos íons Eu^{3+} serem populados é através da transferência de energia a partir dos íons Tb^{3+} . Já quando excitação realizada em 270 nm, os íons Eu^{3+} podem rever energia diretamente dos ligantes ou por meio da transferência de energia proveniente dos íons Tb^{3+} .

4.1.7. Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL)

As propriedades de cintilação dos compostos também foram avaliadas realizando medidas de luminescência utilizando raios X como fonte de excitação.

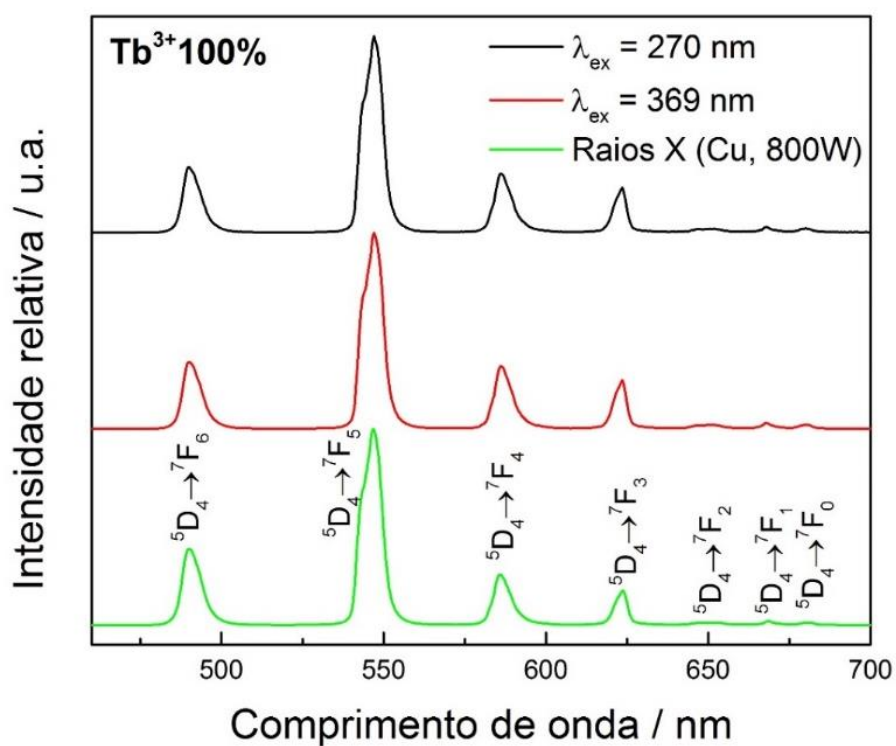
As **Figuras 87, 88 e 89** mostram os espectros dos compostos homonucleares Eu^{3+} 100%, Tb^{3+} 100% e Dy^{3+} 100% registrados a 298 K com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W) em comparação com os obtidos com excitação por UV.

Figura 87. Espectros do homonuclear Eu^{3+} 100% obtido por XEOL em comparação com o obtido por excitação UV em 270nm e 394 nm.



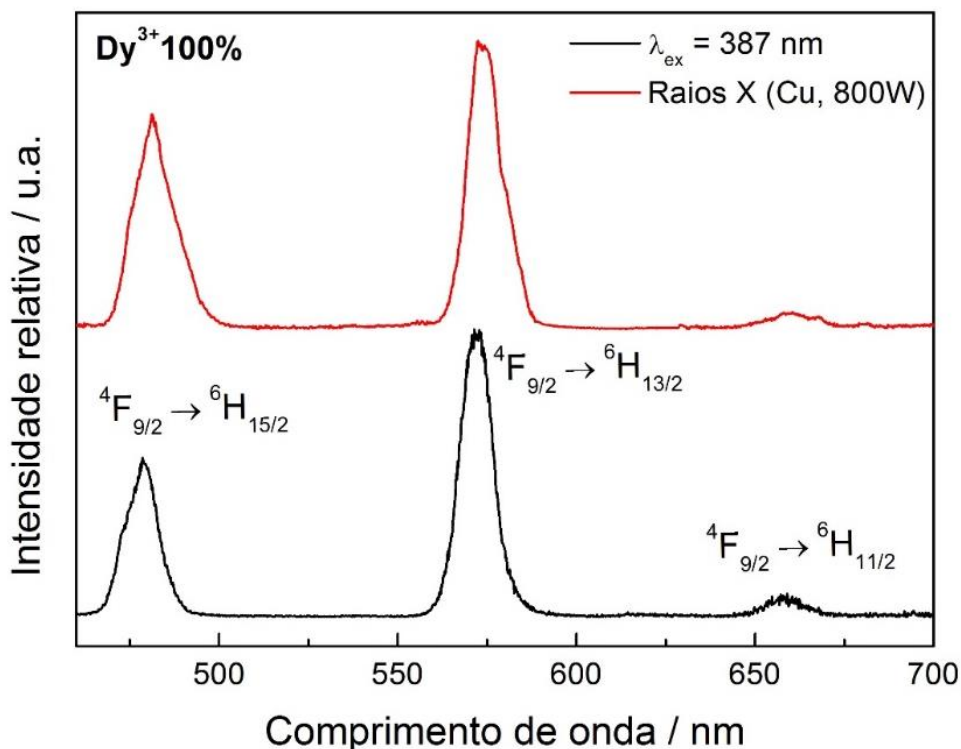
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 88. Espectros do homonuclear Tb^{3+} 100% obtido por XEOL em comparação com o obtido por excitação UV em 270nm e 369 nm.



Fonte: Elaborada pela autora.

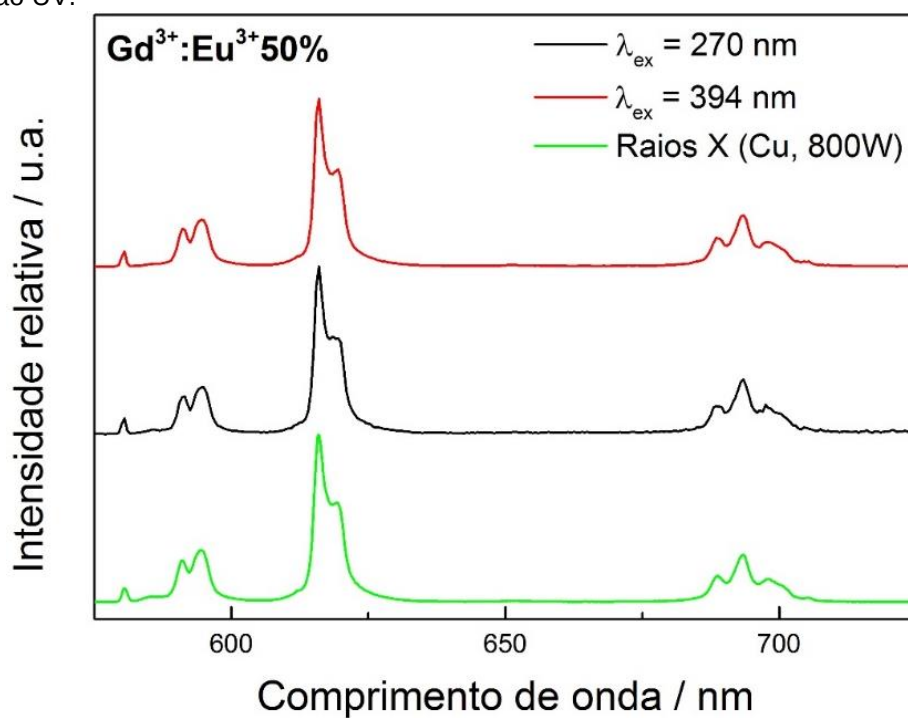
Figura 89. Espectros do homonuclear Dy^{3+} 100% obtido por XEOL em comparação com o obtido por excitação UV.



Fonte: Elaborada pela autora.

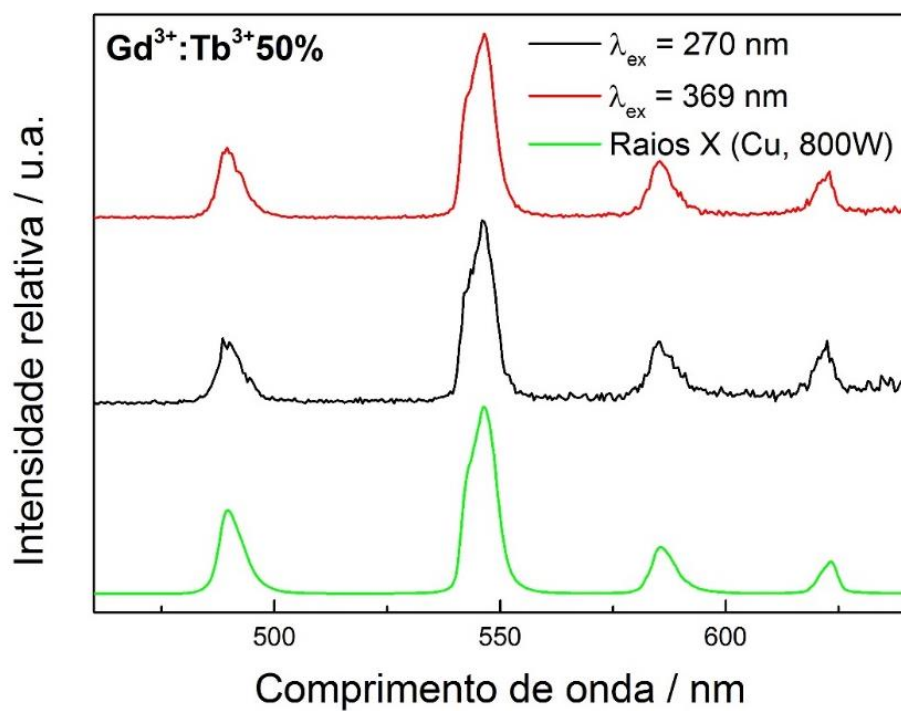
O perfil espectral de emissão dos compostos homonucleares Eu^{3+} 100%, Tb^{3+} 100% e Dy^{3+} 100% é o mesmo observado nas medidas de UV-PLS, sendo que os compostos apresentam emissão intensa sob excitação por radiação X, propriedade importante para sua aplicação como cintilador. O mesmo foi observado para os espectros dos heteronucleares $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50%, $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 50% registrado a 298 K com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W) em comparação com os obtidos por excitação UV mostrados nas **Figuras 90 e 91**.

Figura 90. Espectros do heteronuclear $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 50% obtido por XEOL em comparação com o obtido por excitação UV.



Fonte: Elaborada pela autora.

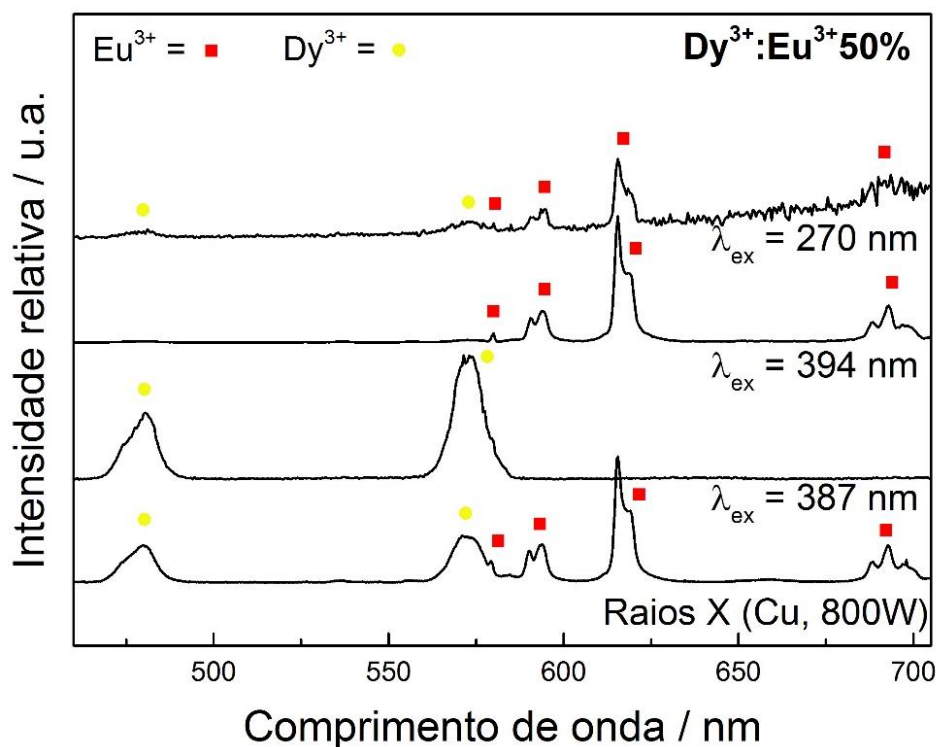
Figura 91. Espectros do heteronuclear $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 50% obtido por XEOL em comparação com o obtido por excitação UV.



Fonte: Elaborada pela autora.

A **Figura 92** mostra os espectros do heteronuclear $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}50\%$, registrado a 298 K com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W) em comparação com os obtidos por excitação UV.

Figura 92. Espectros do heteronuclear $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}50\%$ obtido por XEOL em comparação com o obtido por excitação UV.

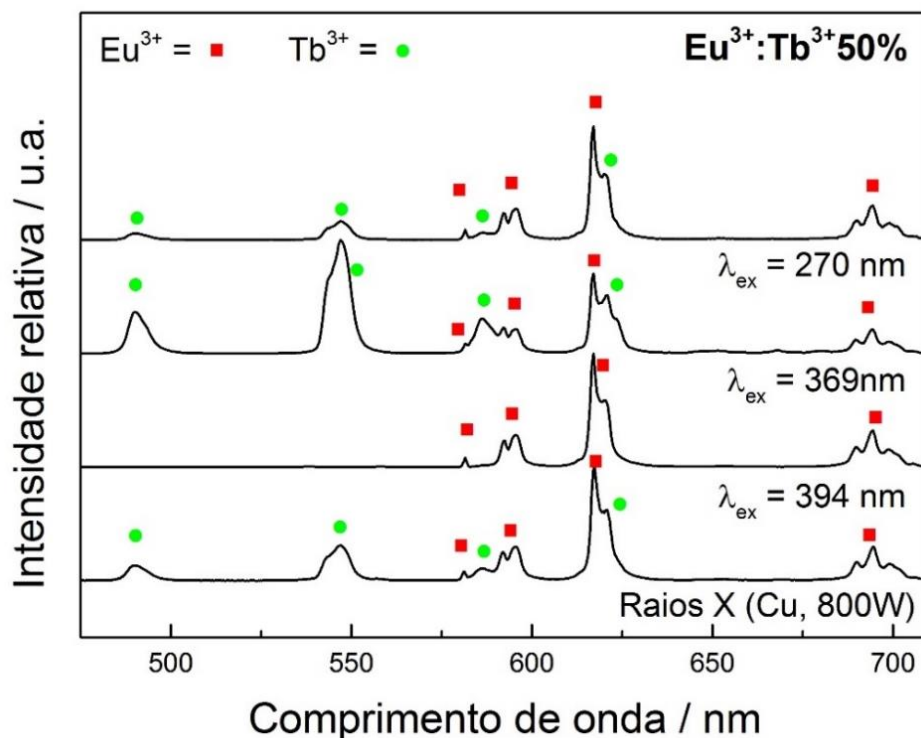


Fonte: Elaborada pela autora.

No composto heteronuclear $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}50\%$, os dois lantanídeos apresentam emissão na região visível no espectro eletromagnético. Como já discutido na seção 4.1.6.3., quando a excitação é realizada em 387 nm é observada apenas a emissão dos íons Dy^{3+} e quando a excitação é realizada 394 nm somente a emissão dos íons Eu^{3+} é observada. Já quando a excitação é realizada em 270 nm observa-se emissões características dos dois lantanídeos, assim como o espectro registrado por XEOL que mostra a emissão dos dois lantanídeos com alta intensidade.

A **Figura 93** mostra os espectros do heteronuclear $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}50\%$, registrado a 298 K com excitação por raios X (Cu, 1-20 keV, 800 W) em comparação com os obtidos por excitação UV.

Figura 93. Espectros do heteronuclear $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}50\%$ obtido por XEOL em comparação com o obtido por excitação UV.



Fonte: Elaborada pela autora.

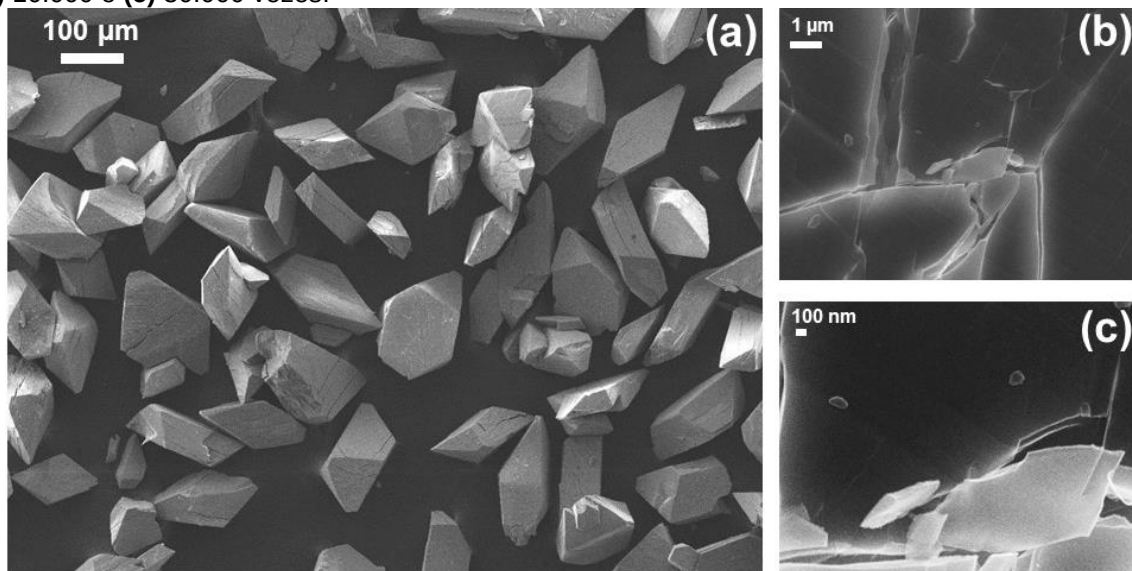
No composto heteronuclear $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}50\%$, os dois lantanídeos apresentam emissão na região visível no espectro eletromagnético. Como já discutido na seção 4.1.6.4., quando a excitação é realizada em 394 nm é observada apenas a emissão dos íons Eu^{3+} , pois estes não transferem os íons Tb^{3+} . Quando a excitação é realizada 369 nm e 270 nm observa-se emissões características dos dois lantanídeos, assim como o espectro registrado por XEOL que mostra a emissão dos dois lantanídeos com alta intensidade.

4.1.8. Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (SEM-FEG)

A morfologia dos heteronucleares foi estudada por SEM-FEG e sua composição química foi analisada por espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Um composto representante de cada série foi submetido à microscopia eletrônica de varredura realizada juntamente com o (EDS). Um dos objetivos da utilização dessas técnicas foi analisar como os diferentes íons lantanídeos se distribuem na amostra.

A **Figura 94** mostra imagens do composto $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}25\%$ obtidas por SEM-FEG com ampliações de 100, 10.000 e 30.000 vezes.

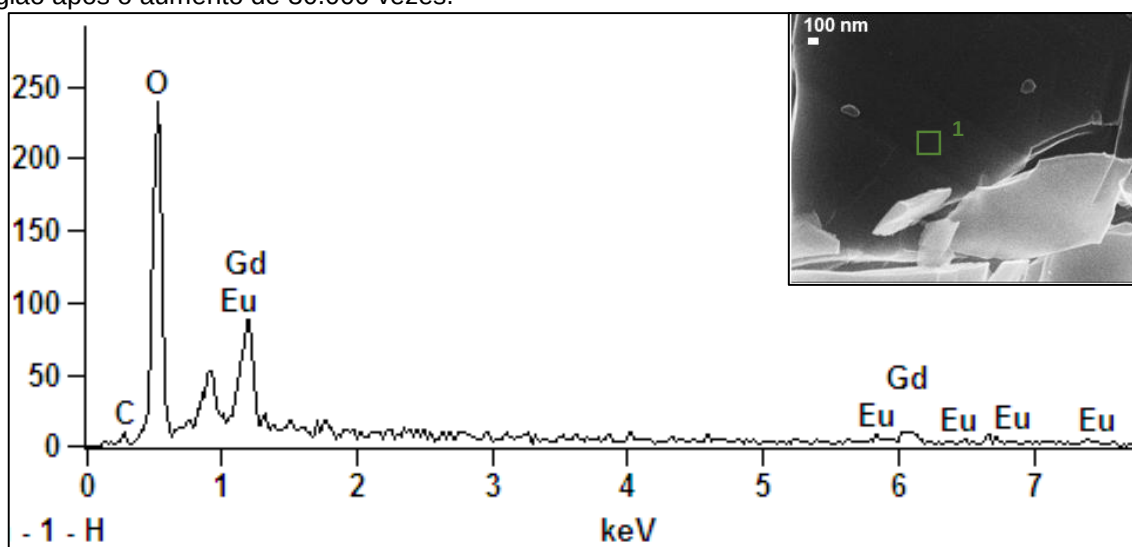
Figura 94. Imagens do composto $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 25% obtidas por SEM-FEG com ampliações de (a) 100, (b) 10.000 e (c) 30.000 vezes.



Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar na **Figura 94 (a)** cristais com formatos variados e tamanhos entre 100 e 200 μm . As **Figuras 94 (b) e (c)** mostram imagens da topologia de um dos cristais com aumento de 10.000 e 30.000 vezes respectivamente. Observam-se superfícies planas com algumas fissuras. Na face de um dos cristais com aumento de 30.000 vezes foi realizado EDS para estimar a composição química em uma pequena região do material. A **Figura 95** mostra o resultado do EDS.

Figura 95. Espectroscopia por energia dispersiva EDS do composto $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 25% realizada em uma região após o aumento de 30.000 vezes.



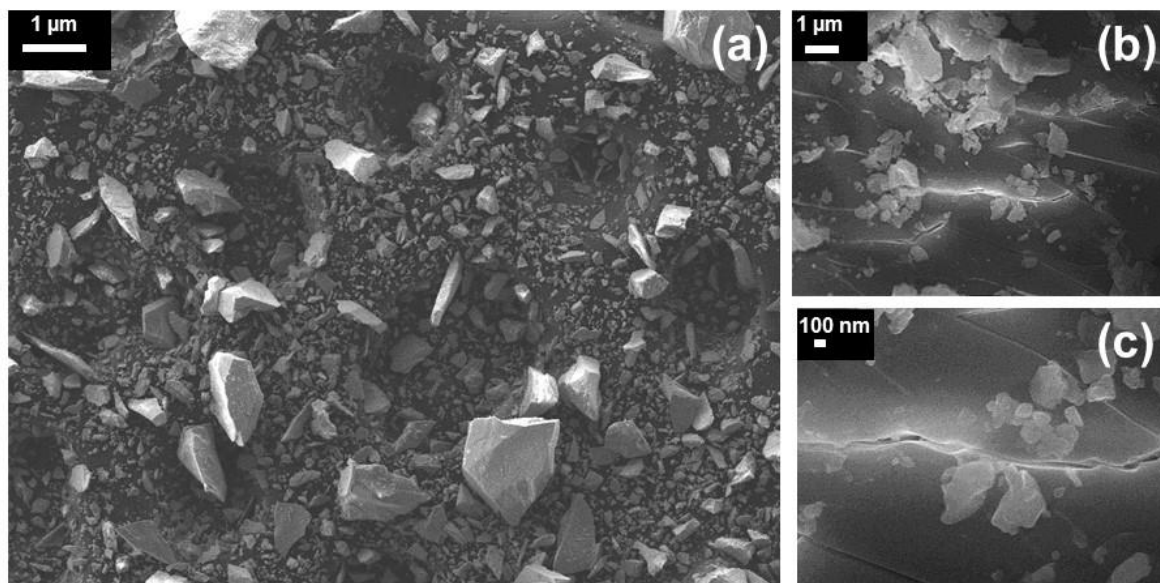
Fonte: Elaborada pela autora.

A técnica EDS permite a caracterização microscópica de um material em uma análise quase que pontual. No entanto apresenta alguma limitação em relação à análise química de elementos vizinhos, como é o caso dos lantanídeos Gd^{3+} e Eu^{3+} . Dessa forma, a análise apresenta mais caráter qualitativo do que quantitativo. A análise por EDS de uma pequena região do composto $Gd^{3+}:Eu^{3+}25\%$ (**Figura 95**) mostrou a presença dos dois lantanídeos na amostra. Repetiu-se essa análise em outras regiões e frações do material, e em todos os pontos analisados a composição foi a mesma.

Embora a técnica não seja quantitativa quando realizada nessas condições e com átomos vizinhos, a partir da relação das contagens dos átomos foi estimada uma composição de aproximadamente 66,0% de Gd e 33,0% de Eu. Em todos os pontos da amostra analisados a composição ficou muito próxima desses valores. A composição do composto $Gd^{3+}:Eu^{3+}25\%$ teoricamente é 75% Gd e 25% Eu.

A **Figura 96** mostra imagens do composto $Gd^{3+}:Tb^{3+}25\%$ obtidas por SEM-FEG com ampliações de 100, 10.000 e 30.000 vezes. É possível observar na **Figura 96 (a)** cristais com formatos e tamanhos variados. Essa diversidade de tamanhos provavelmente é devido ao procedimento de maceração ao qual os cristais foram submetidos antes da realização da análise. As **Figuras 96 (b) e (c)** mostram imagens da topologia de um dos cristais com aumento de 10.000 e 30.000 vezes respectivamente. Observam-se superfícies planas com algumas fissuras e partículas menores (de 200 à 400 nm) depositas na superfície. Foi realizado EDS para estimar a composição química em uma pequena região do material quando a imagem foi aumentada 30.000 vezes.

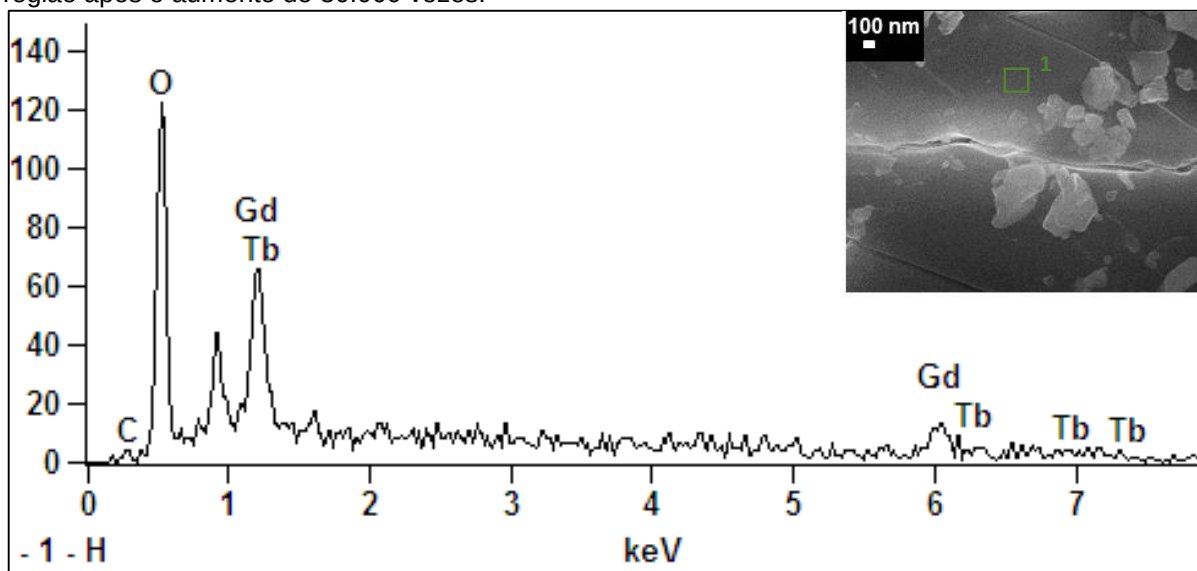
Figura 96. Imagens do composto $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}25\%$ obtidas por SEM-FEG com ampliações de (a) 100, (b) 10.000 e (c) 30.000 vezes.



Fonte: Elaborada pela autora.

A **Figura 97** mostra o resultado do EDS realizado em uma pequena área da superfície de um dos cristais.

Figura 97. Espectroscopia por energia dispersiva EDS do composto $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+} 25\%$ realizada em uma região após o aumento de 30.000 vezes.



Fonte: Elaborada pela autora.

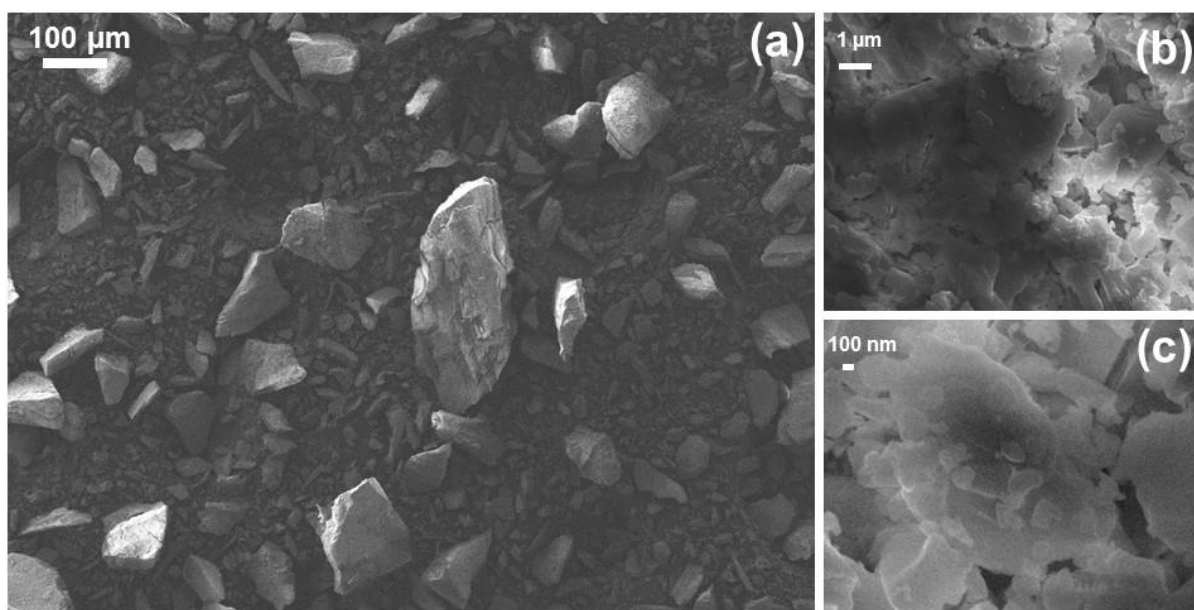
A análise por EDS de uma pequena região do composto $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}25\%$ (**Figura 97**) mostrou a presença dos dois lantanídeos na amostra. Repetiu-se essa análise em

outras regiões e frações do material, inclusive nas partículas menores depositados na superfície e em todas as regiões analisadas a composição foi a mesma.

Embora a técnica não seja quantitativa quando realizada nessas condições e com átomos vizinhos, a partir da relação das contagens dos átomos foi estimada uma composição de aproximadamente 74,3% de Gd e 25,7% de Tb. Em todos os pontos da amostra analisados a composição ficou muito próxima desses valores, o que também é muito próxima da composição do composto $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}25\%$ que é 75% Gd e 25% Tb.

A **Figura 98** mostra imagens do composto $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}25\%$ obtidas por SEM-FEG com ampliações de 100, 10.000 e 30.000 vezes.

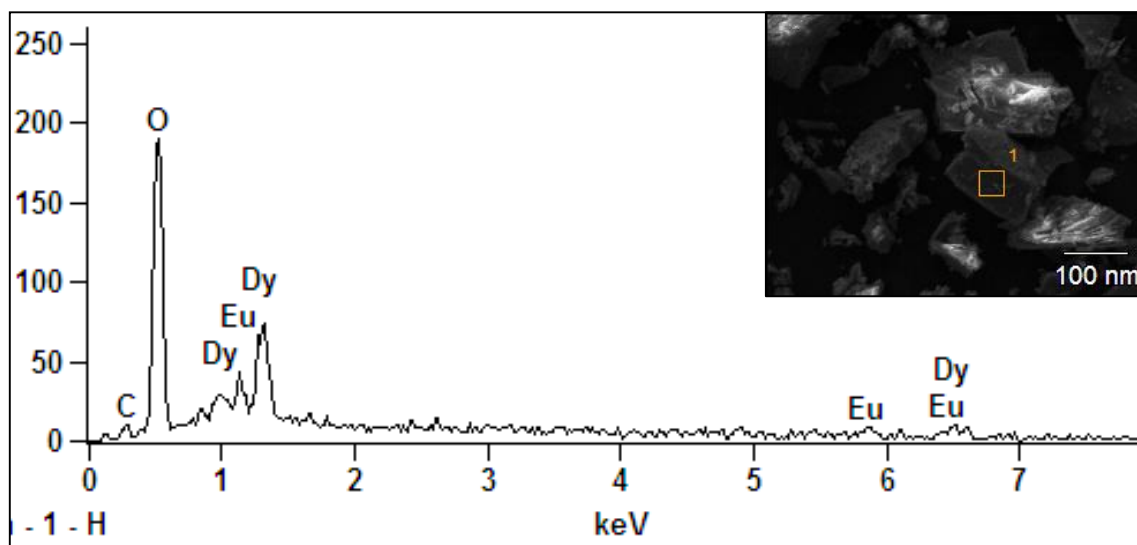
Figura 98. Imagens do composto $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+} 25\%$ obtidas por SEM-FEG com ampliações de (a) 100, (b) 10.000 e (c) 30.000 vezes.



Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar na **Figura 98 (a)** cristais com formatos e tamanhos variados. Essa diversidade de tamanhos provavelmente é devido ao procedimento de maceração ao qual os cristais foram submetidos antes da realização da análise. As **Figuras 98 (b) e (c)** mostram imagens dos cristais com aumento de 10.000 e 30.000 vezes respectivamente. Observam-se aglomerados de partículas com distribuição heterogênea de tamanhos e formatos. Foi realizado EDS para estimar a composição química em uma pequena região do material quando a imagem foi aumentada 30.000 vezes que pode ser observado na **Figura 99**.

Figura 99. Espectroscopia por energia dispersiva EDS do composto $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 25% realizada em uma região após o aumento de 30.000 vezes.



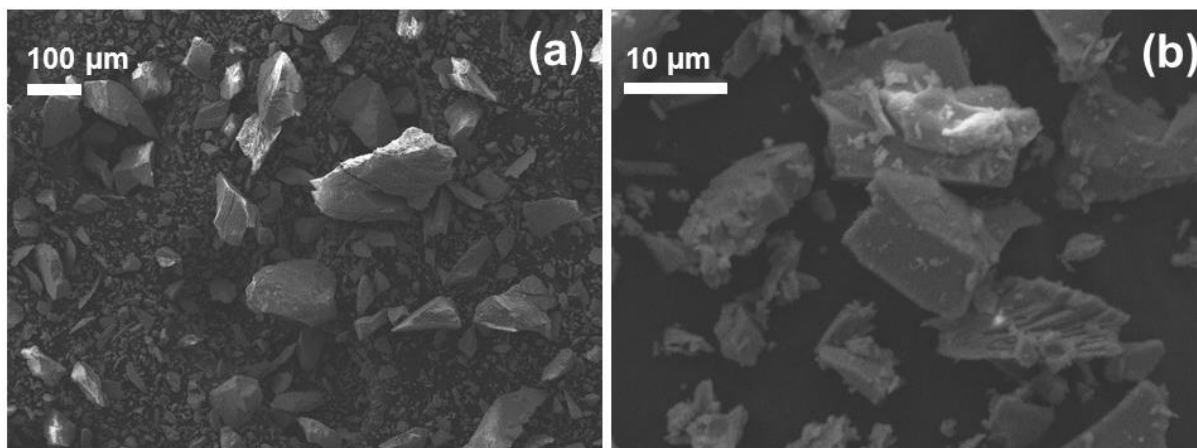
Fonte: Elaborada pela autora.

A análise por EDS de uma pequena região do composto $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 25% (**Figura 99**) mostrou a presença dos dois lantanídeos na amostra. Repetiu-se essa análise em outras regiões e frações do material, inclusive nas partículas menores depositados na superfície e em todas as regiões analisadas a composição foi a mesma.

Embora a técnica não seja quantitativa quando realizada nessas condições e com átomos vizinhos, a partir da relação das contagens dos átomos foi estimada uma composição de aproximadamente 71,9% de Dy e 28,1% de Eu. Em todas as regiões da amostra analisadas a composição ficou muito próxima desses valores, o que também é muito próxima da composição do composto $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ 25% que é 75% Dy e 25% Eu. Além disso, os lantanídeos que compõe essa série de compostos $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ são os que estão mais distantes em do outro, portanto os resultados exprimem maior confiabilidade.

A **Figura 100** mostra imagens do composto $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 25% obtidas por SEM-FEG com ampliações de 100, 10.000 e 30.000 vezes.

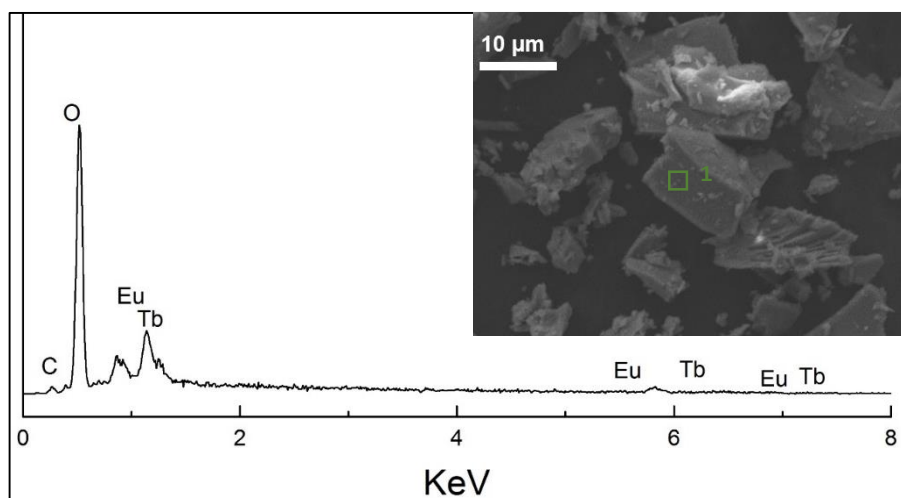
Figura 100. Imagens do composto $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 25% obtidas por SEM-FEG com ampliações de (a) 100,(b) 2.000 vezes.



Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar na **Figura 100 (a)** cristais com formatos e tamanhos variados. Essa diversidade de tamanhos provavelmente é devido ao procedimento de maceração ao qual os cristais foram submetidos antes da realização da análise. A **Figura 100 (b)** mostra imagem dos cristais com aumento de 20.000 vezes. Observam-se aglomerados de partículas com distribuição heterogênea de tamanhos e formatos. Foi realizado EDS para estimar a composição química em uma pequena região do material quando a imagem foi aumentada 2.000 vezes que pode ser observado na **Figura 101**.

Figura 101. Espectroscopia por energia dispersiva EDS do composto $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 25% realizada em uma região após o aumento de 2.000 vezes.



Fonte: Elaborada pela autora.

A análise por EDS de uma pequena região do composto $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}25\%$ (**Figura 101**) mostrou a presença dos dois lantanídeos na amostra. Repetiu-se essa análise em outras regiões e frações do material, inclusive nas partículas menores depositados na superfície e em todas as regiões analisadas a composição foi a mesma.

A partir da relação das contagens dos átomos foi estimada uma composição de aproximadamente 73,0% de Eu e 27,0% de Tb. Em todas as regiões da amostra analisadas a composição ficou muito próxima desses valores, o que também é muito próxima da composição do composto $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}25\%$ que é 75% Eu e 25% Tb.

Os resultados em geral foram coerentes com que era esperado das amostras. A composição da amostra é de certa forma homogênea em toda extensão da amostra e com proporções que se aproximam do que era esperado, mesmo essa técnica não sendo quantitativa nas condições utilizadas.

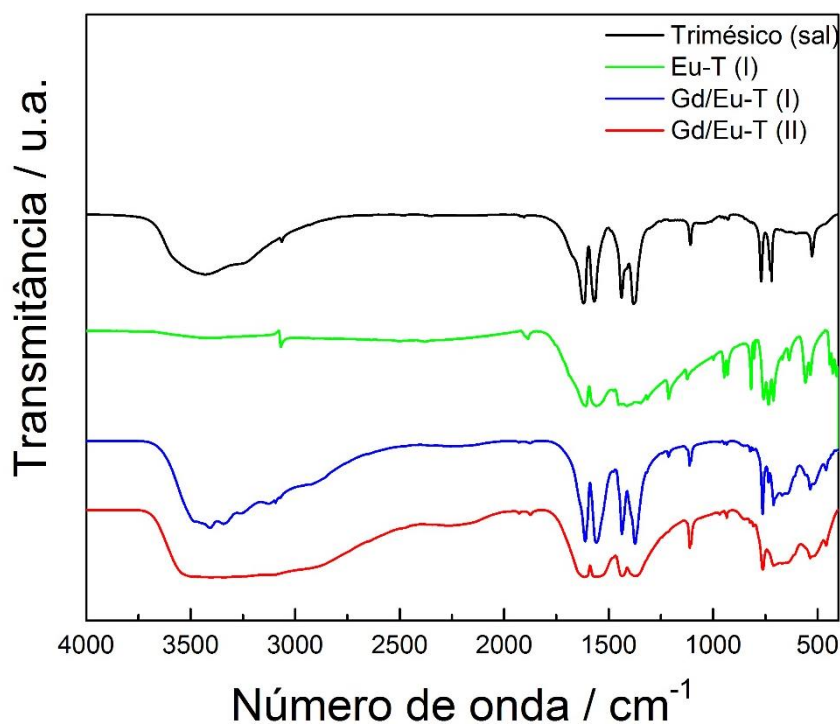
4.2. Síntese de MOFs usando surfactante como templates

Adaptando a metodologia descrita na literatura para a obtenção de nanoMOFs (RIETER; TAYLOR; LIN, 2007), foram obtidos três compostos denominados Eu-T(I), Gd/Eu-T(I), Gd/Eu-T(II) e como descrito no procedimento experimental.

Os espectros vibracionais na região do IV para os compostos são mostrados na **Figura 102**. Nos espectros dos compostos Eu-T (I) , Gd/Eu-T(I) e Gd/Eu-T(II), observa-se um deslocamento para menor energia das bandas relacionadas aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo carboxilato quando comparado ao sal de sódio do ácido trimésico (**Tabela 18**), indicando que o ligante coordenou-se ao centro metálico (Gd^{3+} e/ou Eu^{3+}). Além disso, nos espectros dos compostos obtidos são observadas bandas entre 400 e 700 cm^{-1} , atribuídas às vibrações metal-oxigênio.

A presença de moléculas de água nas amostras pode ser confirmada através dos espectros vibracionais, que apresentam uma banda larga em aproximadamente 3400 cm^{-1} , atribuída às vibrações dos grupos O-H. Nota-se que para o composto Eu-T(I), a banda associada a esse modo vibracional apresenta uma intensidade muito baixa.

Figura 102. Espectros vibracionais na região do IV do ácido trimésico precursor e os compostos Eu-T (I), Gd/Eu-T(I) e Gd/Eu-T(II).



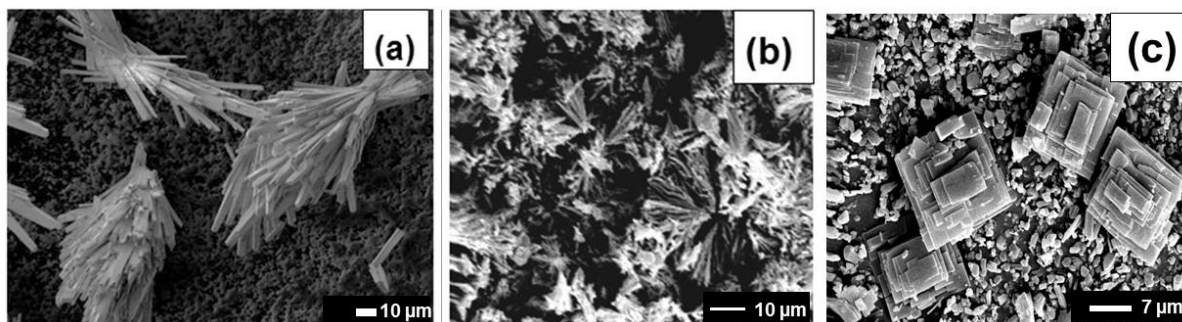
Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 18. Atribuição das bandas observadas nos espectros vibracionais na região do IV dos compostos Gd/Eu-T(I), Gd/Eu-T(II) e Eu-T (I), indicada por (C) e a atribuição do espectro vibracional do ligante trimésico são indicadas como (T).

Número de onda / cm^{-1}							
$\nu\text{C-H}$ (C)	$\nu\text{C-H}$ (T)	$\nu\text{C=C}$ (C)	$\nu\text{C=C}$ (T)	$\nu_{\text{s}}\text{COO}$ (C)	$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ (T)	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ (C)	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ (T)
3068	3063	1606	1620	1414	1404	1607	1608

As **Figuras 103 (a)-(c)** exibem as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos compostos Eu-T(I), Gd/Eu-T(I) e Gd/Eu-T(II), respectivamente. O composto Eu-T(I) se apresenta na forma de um conjunto de fibras concêntricas, enquanto o Gd/Eu-T(I) se organiza na forma de cristais aciculares (agulhas) apresentando boa homogeneidade de tamanho. A utilização do surfactante no meio reacional também permitiu a formação de monocristais do composto Gd/Eu-T(II), embora nesse caso tenha havido a formação de duas fases. Em uma delas é possível observar a formação de cristais com boa homogeneidade de forma e tamanho ($\sim 1,5 \mu\text{m}$), enquanto que a outra se refere à organização dos cristais na forma de placas retangulares, cujo tamanho varia de 2 a $10 \mu\text{m}$.

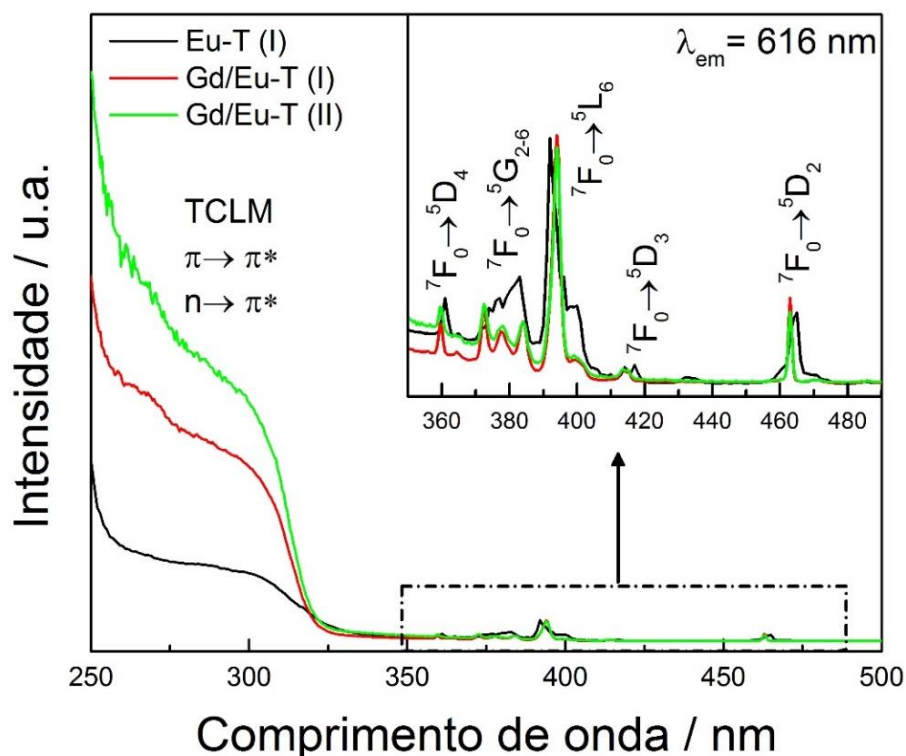
Figura 103. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos compostos (a) Eu-T(I) (b) Gd/Eu-T(I) e (c) Gd/Eu-T(II).



Fonte: Elaborada pela autora.

A **Figura 104** mostra os espectros de excitação obtidos por UV-PLS dos compostos Eu-T(I), Gd/Eu-T(I) e Gd/Eu-T(II), respectivamente, normalizados pela transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$.

Figura 104. Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 616$ nm) dos compostos Eu-T (I), Gd/Eu-T (I) e Gd/Eu-T (II) registrados em temperatura ambiente.



Fonte: Elaborada pela autora.

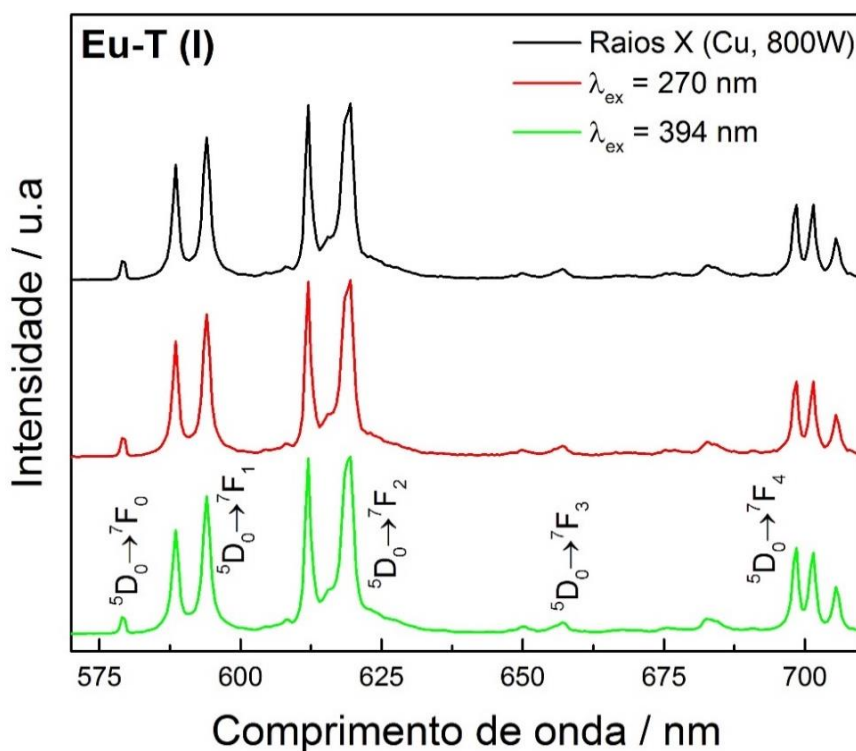
Na região entre 250 e 325 nm é possível observar uma banda larga e intensa, evidenciando a transferência de energia a partir dos ligantes para os íons Eu^{3+} . Essa banda corresponde à sobreposição das bandas atribuídas às transições intraligante (IL), $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi$, e à transferência de carga do ligante para o metal (TCLM). É importante ressaltar que nesses compostos, a transferência de carga a partir dos ligantes é mais eficiente quando comparada à excitação direta dos íons Eu^{3+} , evidenciando a importância do efeito antena nesses compostos. Além disso, nota-se que a presença de íons Gd^{3+} nos complexos, intensifica a banda associada principalmente à transição TCLM, indicando que os íons Gd^{3+} participam do mecanismo de transferência de energia. Assim, o processo de população dos níveis emissores do Eu^{3+} a partir da excitação do ligante se mostra mais eficiente na presença de íons Gd^{3+} . O principal mecanismo neste caso é via TCLM. A presença de íons Gd^{3+} na estrutura dos compostos cria um novo mecanismo para popular os níveis emissores dos íons Eu^{3+} , uma vez que os íons Gd^{3+} possuem níveis de energia mais próximos aos do estado excitado do ligante. Assim, os ligantes transferem energia mais facilmente para os íons Gd^{3+} e estes, por sua vez, transferem a energia para os

íons Eu^{3+} . Também são observadas na **Figura 104** bandas estreitas na região entre 350 e 480 nm atribuídas as transições intraconfiguracionais dos íons Eu^{3+} (em destaque no canto superior direito da **Figura 104**).

As **Figuras 105**, **106** e **107** mostram os espectros de emissão obtidos por UV-PLS (excitação em 270 e 394 nm) e por XEOL (excitação por raios X (Cu, 800W)), dos compostos Eu-T(I), Gd/Eu-T(I) e Gd/Eu-T(II), respectivamente.

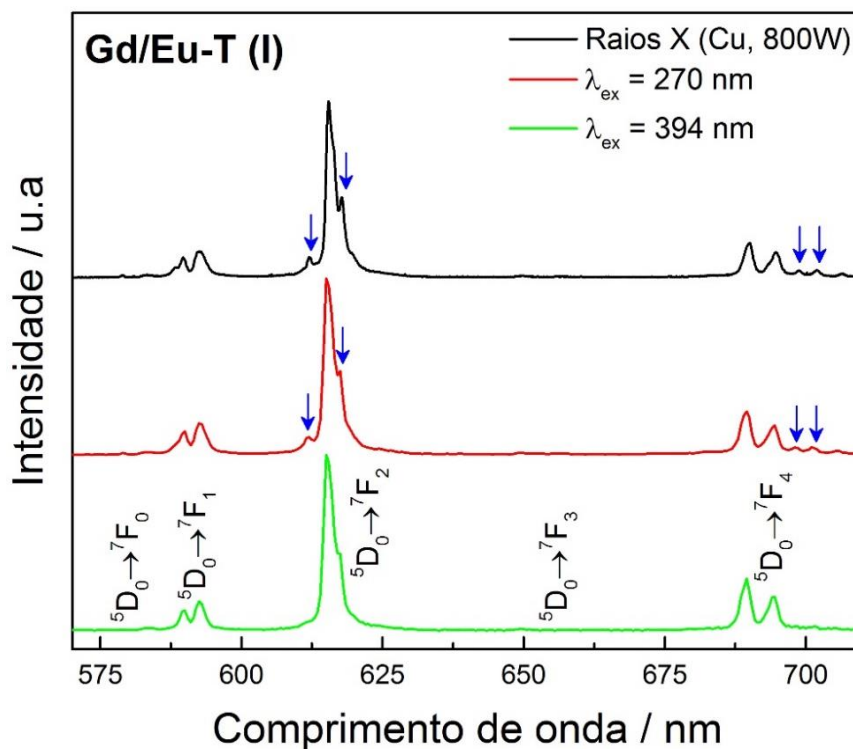
Nos espectros de emissão de todos os compostos são observadas as bandas características dos íons Eu^{3+} , associadas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0-4$). O fato da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ser mais intensa do que a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ indicam que os íons Eu^{3+} ocupam um sítio de baixa simetria nos compostos Gd/Eu-T(I) e Gd/Eu-T(II). Já no composto Eu-T (I), o sítio ocupado pelos íons Eu^{3+} possuem alta simetria, uma vez a intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ são comparáveis. Também é importante ressaltar que todos os compostos apresentam emissão intensa sob excitação por radiação X, propriedade esta, que confere aos compostos potencialidade para serem empregados como materiais cintiladores.

Figura 105. Espectros de emissão obtidos por UV-PLS ($\lambda_{\text{ex}} = 270$ e 394 nm) e por XEOL do composto Eu-T (I), registrados em temperatura ambiente.



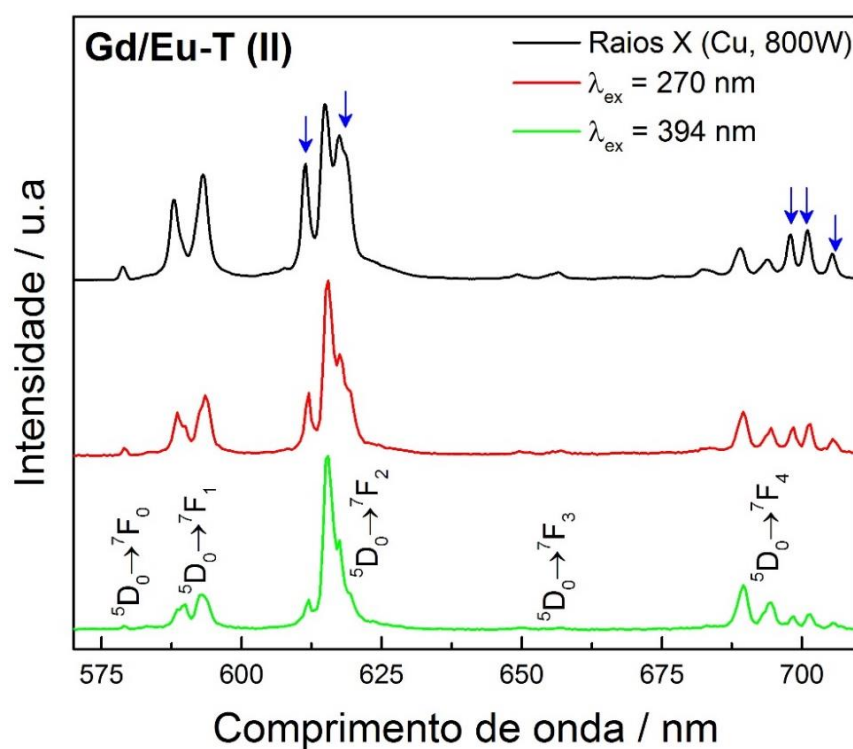
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 106. Espectros de emissão obtidos por UV-PLS ($\lambda_{\text{ex}} = 270$ e 394 nm) e por XEOL do composto Gd/Eu-T (I), registrados em temperatura ambiente.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 107. Espectros de emissão obtidos por UV-PLS ($\lambda_{\text{ex}} = 270$ e 394 nm) e por XEOL do composto Gd/Eu-T (II), registrados em temperatura ambiente.



Fonte: Elaborada pela autora.

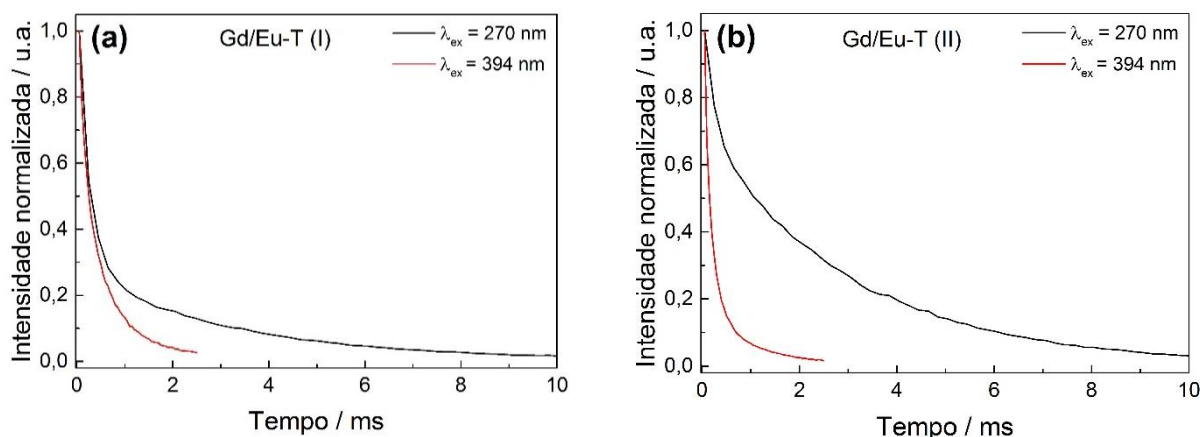
Na **Figura 105**, é possível observar que o perfil espectral de emissão do composto Eu-T (I) independe da fonte de excitação, inclusive quando é excitado por raios X. Além disso, observa-se que a intensidade das linhas atribuídas à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é próxima daquelas atribuídas à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, indicando que dentre os três compostos, os íons Eu^{3+} ocupam o sítio de maior simetria no composto Eu-T (I).

Já nas **Figura 106 e 107**, observam-se variações dependentes da fonte de excitação no perfil espectral de emissão dos compostos Gd/Eu-T (I) e Gd/Eu-T (II), respectivamente. Algumas linhas (indicadas pelas setas em azul) são mais intensas no espectro de emissão com excitação em 270 nm, do que naquele registrado com excitação em 394 nm. Provavelmente, os compostos Gd/Eu-T (I) e Gd/Eu-T (II) apresentam íons Eu^{3+} ao menos em dois sítios distintos. A excitação em 270 nm (IL e TCLM) deve promover a emissão dos íons Eu^{3+} em ambos os sítios, enquanto a excitação em 394 nm provavelmente favorece a emissão dos íons Eu^{3+} de apenas um dos sítios. O perfil de emissão observado por excitação por raios X é semelhante àquele com excitação em 270 nm, indicando que o mecanismo de cintilação nesses materiais provavelmente tem contribuição dos processos de transferência de energia IL e TCLM.

Para corroborar as discussões a respeito da presença de íons Eu^{3+} em diferentes sítios, serão realizadas medidas de UV-PLS e XEOL em baixa temperatura (N_2 líquido, 77K), as quais permitirão avaliar os desdobramentos das linhas atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, em especial a linha atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

Tempos de vida do nível emissor (τ) também foram determinados para esses três compostos. O tempo de vida de um material luminescente está relacionado ao tempo médio que o material permanece em seu estado excitado até que a emissão espontânea ocorra e pode ser descrito a partir da diminuição da população do nível emissor em função do tempo após cessada a excitação (SAUER; HOFKENS; ENDERLEIN, 2011). Dessa maneira, o tempo de vida pode ser determinado a partir da curva de decaimento da emissão do material luminescente, obtida utilizando lâmpada de excitação pulsada, que permite a excitação da amostra e a detecção de sua emissão com atraso temporal. As curvas de decaimento podem ser visualizadas na **Figura 108** e os valores dos tempos de vida, determinados a partir do ajuste exponencial de primeira ordem da curva para o composto Eu-T (I) e de segunda ordem das curvas dos compostos Gd/Eu-T(I) e Gd/Eu-T(II), e a média ponderada dos mesmos são mostrados na **Tabela 19**.

Figura 108. Curvas de decaimento da emissão dos compostos Eu-T(I), Gd/Eu-T(I) e Gd/Eu-T(II) , registradas a 298 K monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com excitação em 394 nm.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 19. Valores dos tempos de vida (ms) determinados via ajuste exponencial de primeira ordem da curva de decaimento da emissão para o composto Eu-T(I) e via ajuste exponencial de segunda ordem das curvas de decaimento da emissão para os compostos Gd/Eu-T(I) e Gd/Eu-T(II) registradas a 298 K monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com excitação em 270 e 394 nm. A1 e A2 correspondem aos fatores pré-exponencial referentes aos tempos de vida t1 e t2 respectivamente.

Tempo de vida / ms					
Eu-T (I)					
$\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$	2,0369 (primeira ordem)				
$\lambda_{\text{ex}} = 394\text{nm}$	2,1082 (primeira ordem)				
Gd/Eu-T(I)					
	t1	A1	t2	A2	Média ponderada
$\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$	0,22005	0,89566	3,00103	0,28201	1,0435
$\lambda_{\text{ex}} = 394\text{nm}$	0,11472	0,60525	0,56382	0,63916	0,4298
Gd/Eu-T(II)					
$\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$	0,21675	0,38213	3,05606	0,70445	2,2357
$\lambda_{\text{ex}} = 394\text{nm}$	0,27674	0,72534	1,43581	0,37910	0,7450

Observa-se na **Tabela 19** que o tempo de vida para o composto Eu-T(I) é praticamente o mesmo quando a excitação é realizada no ligante (270 nm) ou no íon Eu^{3+} (394 nm). Já para os compostos contendo íons Gd^{3+} , Gd/Eu-T(I) e Gd/Eu-T(II), o tempo de vida quando a excitação é realizada no ligante é muito maior do que quando se excita diretamente nos íons Eu^{3+} . Isso provavelmente ocorre devido aos processos de retrotransferência (*back transfer*) que são favorecidos pela presença dos níveis de energia do Gd^{3+} nos compostos.

Os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , as taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}) e a eficiência quântica (η) foram calculados a partir de dados experimentais dos espectros de emissão e tempos de vida utilizando o software LUMPAC: *Lanthanide Luminescence Software Package*, versão 1.1.0 (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014). A **Tabela 20** mostra os valores dos parâmetros calculados para a série de compostos Eu-T(I), Gd/Eu-T(I) e Gd/Eu-T(II) a partir dos espectros de emissão, fixando a emissão em 270 nm e 394nm.

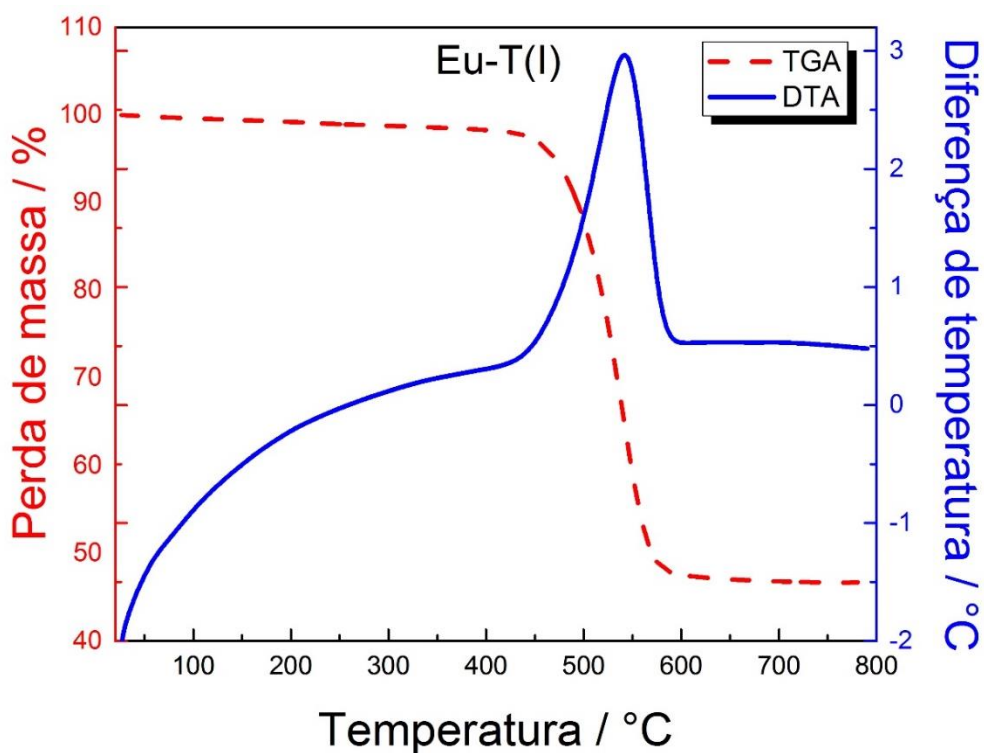
Tabela 20. Parâmetros de eficiência dos compostos Eu-T(I), Gd/Eu-T(I) e Gd/Eu-T(II) calculados a partir dos espectros de emissão, com excitação em 270 e 394 nm.

Composto	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	$A_{rad} (\text{s}^{-1})$	$A_{nrad} (\text{s}^{-1})$	η (%)
$\lambda_{ex} = 270 \text{ nm}$					
Eu-T(I)	3,33	3,49	199,00	291,94	40,5
Gd/Eu-T(I)	7,02	6,50	357,10	601,21	37,3
Gd/Eu-T(II)	4,82	5,18	270,65	176,63	60,5
$\lambda_{ex} = 394 \text{ nm}$					
Eu-T(I)	3,53	3,84	209,83	264,41	44,3
Gd/Eu-T(I)	7,17	7,81	381,27	1945,39	16,4
Gd/Eu-T(II)	3,15	6,73	242,69	1099,59	18,1

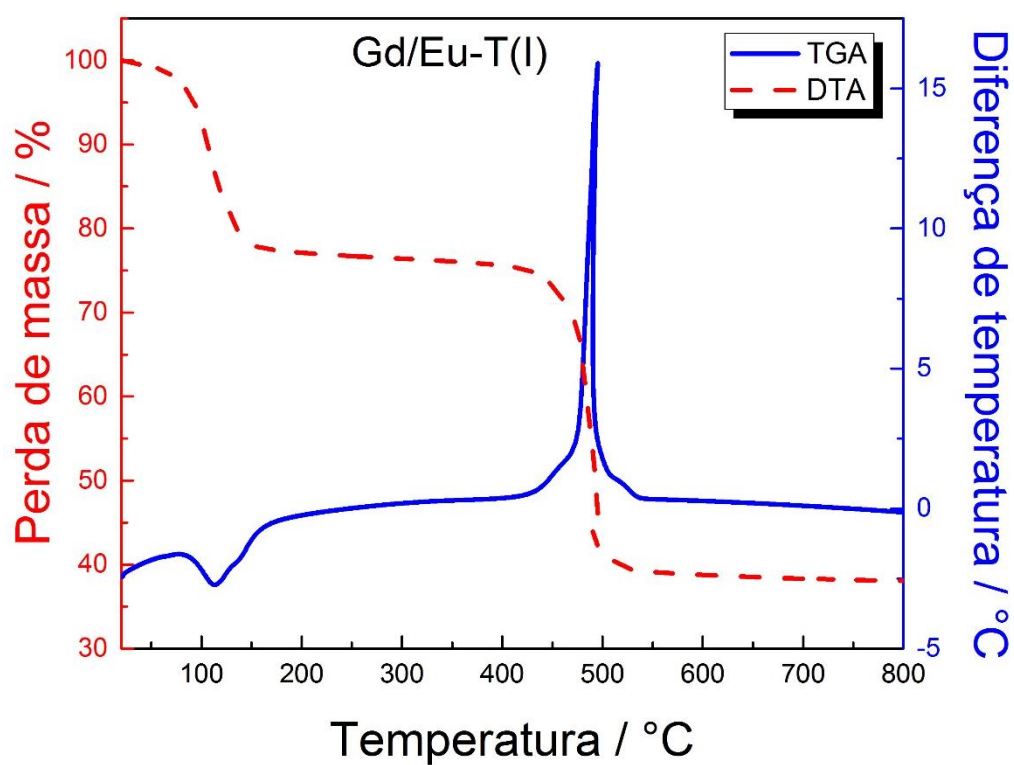
Os compostos apresentaram valores de eficiência quântica entre 16,4 e 60,5%. Para o composto Eu-T(I), a eficiência quântica praticamente não varia quando se compara as diferentes excitações. Já para os compostos Gd/Eu-T(I) e Gd/Eu-T(II), a eficiência quântica é muito maior quando a excitação é realizada em 270 nm, mostrando que a população dos níveis emissores do Eu^{3+} por meio da TCLM é eficiente. No entanto, é importante considerar que o tempo de vida quando a excitação é realizada no ligante compreende todos os processos de transferência de energia entre os níveis excitados dos ligantes e os níveis de mais alta energia do európio até a população do estado emissor, sendo este, portanto, muito maior que o tempo de vida intrínseco que é aquele quando a excitação é realizada diretamente no nível emissor. (FERREIRA, et al., 2012). A presença de íons Gd^{3+} nos sistemas, facilita os processos de transferência e retrotransferência quando a excitação se dá via TCLM, justificando o maior tempo de vida dos compostos Gd/Eu-T(I) e Gd/Eu-T(II) quando a excitação é via ligante.

Estudos complementares para a caracterização dessa série de compostos estão sendo realizados no momento. O resultado de análise elementar obtido para **Eu-T(I)** (30,14 %C; 0,855 %H) sugere a fórmula mínima $\text{Eu}(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)$ para o composto. A análise térmica desses compostos de coordenação também foi realizada, sob atmosfera de ar, desde a temperatura ambiente até 800°C. As curvas TGA e DTA estão ilustradas nas **Figuras 109, 110 e 111**.

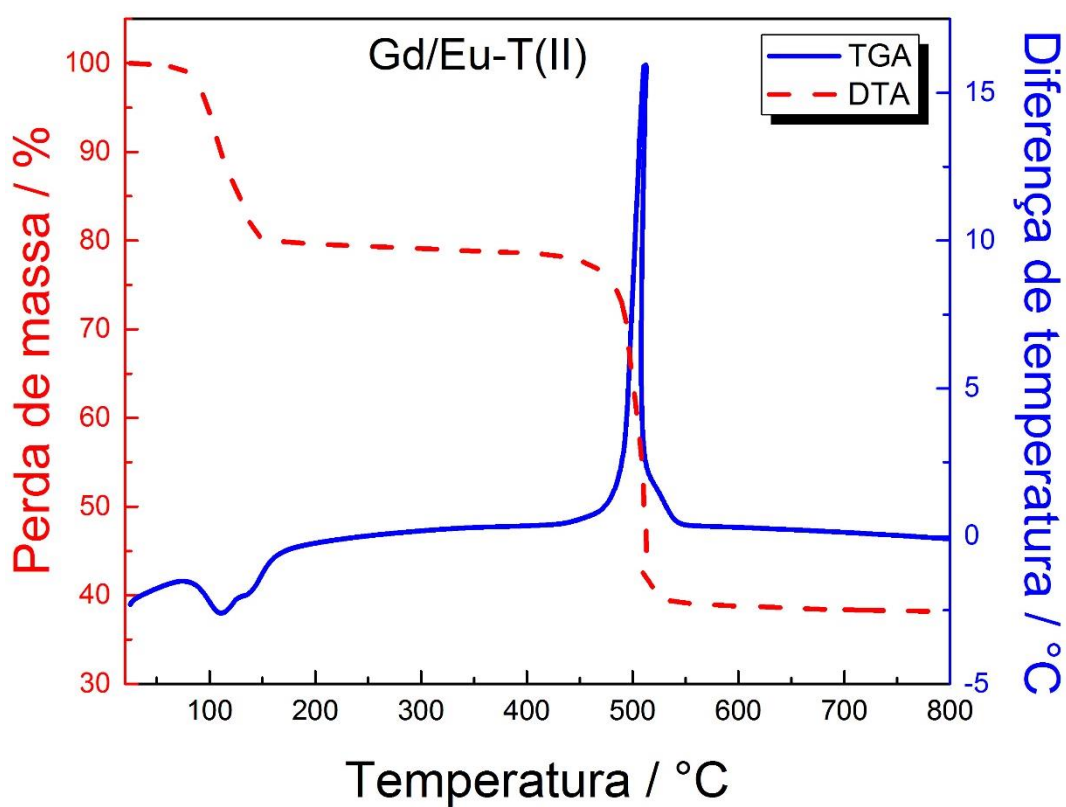
Figura 109. Curvas TGA e DTA do composto Eu-T(I).



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 110. Curvas TGA e DTA do composto Gd/Eu-T(I).

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 111. Curvas TGA e DTA do composto Gd/Eu-T(II).

Fonte: Elaborada pela autora.

Os três compostos apresentaram elevada estabilidade térmica (superior à 450°C), como mostram as **Figuras 108-110**. Essa alta estabilidade térmica não é de fato comum para espécies de coordenação discretas, o que é um forte indicativo de que os compostos são MOFs, já que estes compostos apresentam alta estabilidade térmica. Observa-se na **Figura 108**, que a saída dos ligantes (cerca de 50% de perda de massa) termina próximo a 600 °C gerando Eu_2O_3 como resíduo final. Não foi possível observar etapas associadas à perda de moléculas de água, comprovando que o composto está realmente anidro, como os dados de espectroscopia no IV para esse composto já haviam anteriormente revelado. Já para os compostos Gd/Eu-T (I) e Gd/Eu-T (II), é possível observar um evento endotérmico na temperatura de 100 °C, associado à uma perda de massa atribuída à saída de moléculas de água. Também pode-se observar um evento exotérmico centrado em aproximadamente 500 °C que é acompanhado de uma perda de massa de cerca de 62% atribuída à decomposição térmica do ligante.

Experimentos de fisiossorção de nitrogênio também estão sendo realizados para a confirmação da porosidade dessas espécies

5 CONCLUSÕES

Foram sintetizados com sucesso quatro séries de compostos bimetálicos heteronucleares inéditos $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$. Todos os compostos foram obtidos na forma de monocristal e apresentaram estabilidade térmica até aproximadamente 100°C e boas propriedades luminescentes frente excitação induzida por luz ultravioleta como também frente excitação induzida por raios X (XEOL), mostrando que apresentam propriedades de cintilação.

Devido à proximidade e familiaridade entre os diferentes lantanídeos utilizados nos compostos, a maioria das técnicas utilizadas para a caracterização dos mesmos, como difratometria de raios X (tanto de pó quando de monocristal), espectroscopia vibracional na região do infravermelho e análise térmica não foram capazes de diferenciar os dois lantanídeos que compõe cada uma das séries. Já as técnicas espectroscopia de fotoluminescência com excitação ultravioleta, espectroscopia de luminescência com excitação por raios X, e microscopia eletrônica de varredura de alta resolução associada à espectroscopia por energia dispersiva, permitiram observar as diferenças existentes devido às quantidades distintas do par de lantanídeos utilizados entre os compostos pertencentes à mesma série.

A partir dos dados coletados da reflectância difusa foi possível observar que o valor da energia da borda de absorção dos ligantes varia conforme se altera as proporções entre os íons lantanídeos em uma mesma série. No caso das séries $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ observou-se que os compostos que contém íons Eu^{3+} apresentam banda de transferência de carga, o que desloca a borda da banda de absorção para menores energias conforme se aumenta a quantidade de íons Eu^{3+} nos complexos. Também foi observado o deslocamento da energia da banda de absorção para menores energias para o composto $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ conforme aumenta a quantidade de íons Tb^{3+} nos complexos. Provavelmente, os íons Tb^{3+} doam densidade eletrônica para os ligantes, modificando de alguma forma às transições intraligante e, com isso, diminuindo a energia da borda de absorção dos ligantes. Para a série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ não se observa uma tendência muito clara entre o aumento da porcentagem de íons Tb^{3+} nos compostos e a energia da borda de absorção dos ligantes pois ambos os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} deslocam o início da borda de absorção dos ligantes.

Com as medidas de eficiência observou-se para as séries $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Gd}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ a mesma tendência de que quanto maior a quantidade de íons Gd^{3+} nas amostras, maior a intensidade da banda relativa à transferência de carga do ligante para o metal, indicando que os íons Gd^{3+} possuem um papel importante no mecanismo de transferência de energia do ligante para os lantanídeos emissores.

Foram calculados os parâmetros de intensidade, as taxas de decaimento radiativo e não-radiativo e a eficiência quântica para a série $\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ que apresentaram baixa eficiência quântica que foi aproximadamente de 6,5%, devido principalmente à supressão da luminescência pelas moléculas de água presente na estrutura.

Nos compostos $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$ não se observou transferência de energia entre os íons Dy^{3+} e Eu^{3+} e só foi possível observar a emissão simultânea dos dois íons quando a excitação foi realizada na região de absorção do ligante ou quando se utilizou raios X para induzir a excitação. A cor registrada no diagrama CIE referente à emissão do composto $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}5\%$ (heteronuclear com a menor concentração de Eu^{3+}) tendeu mais para a região do vermelho. Assim, seria necessário obter compostos com uma concentração ainda menor de íons Eu^{3+} e adicionar pequenas concentrações de Tb^{3+} (sistema ternário) para tentar alcançar uma emissão no branco, o que seria interessante para aplicações em OLEDs.

Já na série $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, observou-se transferência de energia apenas dos íons Tb^{3+} para os íons Eu^{3+} . O oposto não foi verificado. Ao se testar o comportamento dessa série diante da variação de temperatura, verificou-se, de forma geral, que a intensidade de emissão dos íons Eu^{3+} aumenta com o aumento da temperatura enquanto que a emissão dos íons Tb^{3+} diminui com o aumento da temperatura e que os compostos possuem potencialidade para ser aplicados como sensor de temperatura na faixa de -80 a 25°C.

Os compostos Eu-T (I), Gd/Eu-T (I) e Gd/Eu-T (II) preparados mostraram elevada intensidade de emissão tanto com excitação UV quanto por raios X, além de alta eficiência quântica, chegando a 60,5% para o composto Gd/Eu-T (II). A elevada estabilidade térmica observada para todos os compostos indica que os compostos obtidos provavelmente não são espécies discretas, evidenciando a possibilidade de que sejam de fato MOFs. Outras caracterizações ainda serão realizadas para investigar a estrutura dos compostos.

6 PERSPECTIVAS

São perspectivas desse trabalho:

- Avaliar comportamento das demais séries frente às variações de temperatura;
- Estudar o perfil de emissão do composto $\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ 50% ao ser resfriado e aquecido repetidas vezes para testar a reversibilidade dos termômetros luminescentes;
- Sintetizar e estudar compostos heteronucleares ternários $\text{Dy}^{3+}:\text{Eu}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$ com concentrações de íons Eu^{3+} menores que 5% e concentrações pequenas de Tb^{3+} afim de se atingir emissão mais próxima ao branco;
- Realizar medidas utilizando um tempo maior de exposição das amostras frente à exposição de raios X, para testar a estabilidade dos compostos nessas condições;
- Otimizar a síntese para obtenção dos MOFs afim de se obter cristais;
- Análise de adsorção de nitrogênio para verificação da área superficial e porosidade dos MOFs;
- Estudo de aplicação dos MOFs em sensores e como marcadores biológicos.

REFERÊNCIAS

- ABREU, E. M. D. **Estudo dos difenilfosfinatos de lantânio ativados por cério, európio e térbio – emissores luminescentes multicores**. 2008. 138 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- ADATI, R. D. **Complexos aniônicos contendo európio ou gadolínio e β -dicetonas aplicados aos estudos foto e/ou eletroluminescentes de sólidos e filmes**. 2010. 139 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
- ARAÚJO, A. A. S. et al. Synthesis and photophysical study of highly luminescent coordination compounds of rare earth ions with thenoyltrifluoroacetate and AZT. **Journal of Inorganic Biochemistry**, New York, v. 88, n. 1, p. 87-93, Jan. 2002.
- BAKKER, B. H. et al. Luminescent materials and devices: lanthanide azatriphenylene complexes and electroluminescent charge transfer systems. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 208, n. 1, p. 3-16, Dec. 2000.
- BARTON, D. G. et al. Structure and electronic properties of solid acids based on tungsten oxide nanostructures. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 103, n. 4, p. 630-640, Jan. 1999.
- BEJAN, C. C. C. et al. A new ligand containing a pyridine, a 2,2'-bipyridine and a carboxylate moiety and its lanthanide polymeric complexes: synthesis, characterization and photophysical studies. **Inorganic Chemistry Communications**, Amsterdam, v. 9, n. 5, p. 464-468, May 2006.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 295, n. 1, p. 1-45, July 2015.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. New York: Springer-Verlag, 1994. 232 p.
- BRÉCHIGNAC, C.; HOUDY, P.; LAHMANI, M. **Nanomaterials and nanochemistry**. Berlin: Springer, 2006. 747 p.
- BROWN, J. L. et al. Lanthanide(III) di- and tetra-nuclear complexes supported by a chelating tripodal tris(amidate) ligand. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 54, n. 8, p. 4064-4075, Apr. 2015.
- CEBIM, M. A. **Parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador $Gd_2O_3:S:Ce^{3+},Pr^{3+}$** . 2008. 256 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- CEBIM, M. A. et al. System for x-ray excited optical luminescence (XEOL) measurements. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 6, p. 1057-1062, fev. 2011.

CHAKRABARTY, R.; MUKHERJEE, P. S.; STANG, P. J. Supramolecular coordination: self-assembly of finite two- and three-dimensional ensembles. **Chemical Reviews**, Washington, v. 111, n. 11, p. 6810-6918, Nov. 2011.

CHAMPNESS, N. R. Coordination polymers: from metal-organic frameworks to spheres. **Angewandte Chemie-International Edition**, Weinheim, v. 48, n. 13, p. 2274-2275, Apr. 2009.

CHOI, J. R. et al. Europium-based metal-organic framework as a photocatalyst for the one-electron oxidation of organic compounds. **Langmuir**, Washington, v. 26, n. 13, p. 10437-10443, July 2010.

DENG, H. X. et al. Multiple functional groups of varying ratios in metal-organic frameworks. **Science**, Washington, v. 327, n. 5967, p. 846-850, Feb. 2010.

DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: efficient and user friendly. **Journal of Computational Chemistry**, Hoboken, v. 35, n. 10, p. 772-775, Apr. 2014.

ELISEEVA, S. V.; BUNZLI, J. C. G. Rare earths: jewels for functional materials of the future. **New Journal of Chemistry**, Cambs, v. 35, n. 6, p. 1165-1176, Feb. 2011.

FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; SÁ, G. F. de. Intramolecular energy transfer through charge transfer state in lanthanide compounds: a theoretical approach. **Journal of Chemical Physics**, Melville, v. 122, n. 5, p. 054109/1-054109/10, Feb. 2005.

FERREIRA, R. A. S. et al. A theoretical interpretation of the abnormal $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $\text{Na}_9\text{EuW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ polyoxometalate. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 121, n. 2, p. 561-567, Dec. 2006.

FERREIRA, R. A. S. et al. Dependence of the lifetime upon the excitation energy and intramolecular energy transfer rates: the $^5D_0$ Eu III emission case. **Chemistry: a European Journal**, Weinheim, v. 18, n. 38, p. 12130-12139, Sep. 2012.

FURUKAWA, H. et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. **Science**, Washington, v. 329, n. 5990, p. 424-428, July 2010.

GAO, C. J. et al. Self-assembly synthesis, structural features, and photophysical properties of dilanthanide complexes derived from a novel amide type ligand: energy transfer from Tb(III) to Eu(III) in a heterodinuclear derivative. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 53, n. 2, p. 935-942, Jan. 2014.

GODOY NETTO, A. V. de; FREM, R. C. G.; MAURO, A. E. Supramolecular chemistry of pyrazolyl complexes. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1208-1217, abr. 2008.

GUO, P. H. et al. Single-molecule-magnet behavior in a 2×2 grid Dy^{III} cluster and a dysprosium-doped Y^{III} cluster. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 54, n. 16, p. 8087-8092, Aug. 2015.

HANSSON, P. A. Nanotechnology - prospects and policies. **Futures**, Oxon, v. 23, n. 8, p. 849-859, Oct. 1991.

HAQUIN, V. et al. Color and brightness tuning in heteronuclear lanthanide terephthalate coordination polymers. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, v. 2013, n. 20, p. 3464-3476, July 2013.

HORIKE, S.; KITAGAWA, S. Design of porous coordination polymers / metal-organic frameworks: past, present and future. In: FARRUSSENG, D. E. (Ed.). **Metal-Organic Frameworks**: applications from catalysis to gas storage. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. Chap. 1, p. 1-21.

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, Maryland, v. 127, n. 3, p. 750-761, Aug. 1962.

KUBELKA, P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I. **Journal of the Optical Society of America**, Woodbury, v. 38, n. 5, p. 448-457, May 1948.

KUBELKA, P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part II: nonhomogeneous layers. **Journal of the Optical Society of America**, Woodbury, v. 44, n. 4, p. 330-335, Apr. 1954.

LAHOUD, M. G. **Obtenção de espécies moleculares e supramoleculares a partir de reações de auto-montagem entre íons lantanídeos e moléculas orgânicas multitópicas**. 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.

LAHOUD, M. G. et al. Synthesis, crystal structure and photoluminescence of a binuclear complex of europium(III) containing 3,5-dicarboxypyrazolate and succinate. **Polyhedron**, Oxford, v. 54, n. 1, p. 1-7, Apr. 2013.

LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES, S. Spectroscopic study of the Eu^{3+} , Tb^{3+} and Gd^{3+} complexes with ligands derived from dicarboxylic acids. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 5, p. 805-808, out. 2005.

LIN, Z. J. et al. Microwave-assisted synthesis of a series of lanthanide metal-organic frameworks and gas sorption properties. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 51, n. 3, p. 1813-1820, Feb. 2012.

LOYALKA, S. K.; RIGGS, C. A. Inverse problem in diffuse-reflectance spectroscopy: accuracy of the kubelka-munk equations. **Applied Spectroscopy**, Frederick, v. 49, n. 8, p. 1107-1110, Aug. 1995.

LUO, F.; BATTEN, S. R. Metal-organic framework (MOF): lanthanide(III)-doped approach for luminescence modulation and luminescent sensing. **Dalton Transactions**, Camps, v. 39, n. 19, p. 4485-4488, Apr. 2010.

MA, Z. B.; MOULTON, B. Recent advances of discrete coordination complexes and coordination polymers in drug delivery. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 255, n. 15-16, p. 1623-1641, Aug. 2011.

MALTA, O. L. et al. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate)(3) 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 75, n. 3, p. 255-268, Oct. 1997.

MARQUES, L. F. et al. Energy transfer process in highly photoluminescent binuclear hydrocinnamate of europium, terbium and gadolinium containing 1,10-phenanthroline as ancillary ligand. **Inorganica Chimica Acta**, Lausanne, v. 441, n. 1, p. 67-77, Feb. 2016.

MUSTAFA, D. et al. Eu@COK-16, a host sensitized, hybrid luminescent metal-organic framework. **Dalton Transactions**, Cambs, v. 43, n. 36, p. 13480-13484, Sept. 2014.

NIKOLIC, M. G.; JOVANOVIĆ, D. J.; DRAMICANIN, M. D. Temperature dependence of emission and lifetime in Eu³⁺- and Dy³⁺-doped GdVO₄. **Applied Optics**, Washington, v. 52, n. 8, p. 1716-1724, Mar. 2013.

NOLASCO, M. M. et al. Modelling the luminescence of phosphonate lanthanide-organic frameworks. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, v. 1, n. 7, p. 1254-1260, Mar. 2015.

NORTHROP, B. H.; YANG, H. B.; STANG, P. J. Coordination-driven self-assembly of functionalized supramolecular metallacycles. **Chemical Communications**, Cambs, v. 7, n. 45, p. 5896-5908, Sept. 2008.

NOUAR, F. et al. Supramolecular building blocks (SBBs) for the design and synthesis of highly porous metal-organic frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 130, n. 6, p. 1833-1835, Feb. 2008.

OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 37, n. 3, p. 511-520, Aug. 1962.

OLIVEIRA, H. H. S. **Propriedades e mecanismos de cintilação dos materiais GdAlO₃ e (Gd,Lu)AlO₃ dopados com Eu³⁺, Tb³⁺ e Pr³⁺**. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

PERRY IV, J. J.; PERMAN, J. A.; ZAWOROTKO, M. J. Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedra as supermolecular building blocks. **Chemical Society Reviews**, Cambs, v. 38, n. 5, p. 1400-1417, Mar. 2009.

POINTILLART, F. et al. Lanthanide dinuclear complexes involving tetrathiafulvalene-3-pyridine-n-oxide ligand: semiconductor radical salt, magnetic, and photophysical studies. **Inorganic Chemistry**, Washington, v. 52, n. 3, p. 1398-1408, Mar. 2013.

REINEKE, T. M.; YAGHI, O. M. Synthesis, structure, and excitation-emission spectra of novel lanthanide metal-organic frameworks. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, Washington, v. 215, n. 1, p. U803-U803, Apr. 1998.

RIETER, W. J.; TAYLOR, K. M. L.; LIN, W. B. Surface modification and functionalization of nanoscale metal-organic frameworks for controlled release and

luminescence sensing. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 129, n. 32, p. 9852-9853, Aug. 2007.

ROCHA, J. et al. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, Cambs, v. 40, n. 2, p. 926-940, Jan. 2011.

ROSI, N. L. et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. **Science**, Washington, v. 300, n. 5622, p. 1127-1129, May 2003.

ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 73, n. 1/2, p. 3-14, June 2004.

SÁ, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, Lausanne, v. 196, n. 1, p. 165-195, Jan. 2000.

SAUER, M.; HOFKENS, J.; ENDERLEIN, J. Basic principles of fluorescence spectroscopy. In: _____. **Handbook of fluorescence spectroscopy and imaging**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. v. 1, Chap. 1, p. 1-30

SERRA, O. A.; CAMPOS, R. M. Síntese e propriedades luminescentes de fosfatos de európio III. **Química Nova**, São Paulo, v. 14, n. 3, p. 159-161, jun. 1991.

SHEN, X.; LU, Y.; YAN, B. Lanthanide complex hybrid system for fluorescent sensing as thermometer. **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, v. 1, n. 6, p. 916-919, Feb. 2015.

SILVA, A. A. da; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Excitation mechanisms and effects of dopant concentration in $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}^{3+}$ phosphor. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 128, n. 7, p. 1165-1168, July 2008.

SONG, L. et al. Mesoporous metal-organic frameworks: design and applications. **Energy & Environmental Science**, Washington, v. 5, n. 6, p. 7508-7520, June 2012.

STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. **Chemical Reviews**, Washington, v. 112, n. 2, p. 933-969, Feb. 2012.

YAGHI, O. M. et al. Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 31, n. 8, p. 474-484, Aug. 1998.

YAGHI, O. M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, London, v. 423, n. 6941, p. 705-714, June 2003.

YANG, E. C. et al. A 3D photoluminescent cadmium(II)-organic framework with unusual pentanuclear cluster as secondary building unit. **Inorganic Chemistry Communications**, Amsterdam, v. 12, n. 3, p. 211-213, Mar. 2009.

YUE, Y. M. et al. Structure and luminescent properties of 2D Salen-type lanthanide coordination polymers from the flexible N,N'-bis(salicylidene)-1,4-butanediamine ligand. **Polyhedron**, Oxford, v. 94, n. 1, p. 90-95, July 2015.

ZHANG, W. et al. Assembly and tunable luminescence of lanthanide-organic frameworks constructed from 4-(3,5-dicarboxyphenyl)pyridine-2,6-dicarboxylate ligand. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 551, n. 1, p. 616-620, Feb. 2013.