

LUIS HENRIQUE ZACARI RODRIGUES ROSA

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS DE
COMPLEXOS DE DIFENILFOSFINATOS DOS SISTEMAS TERNÁRIOS
La-Ce-Eu/La-Ce-Tb.

ARARAQUARA

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

R788p	Rosa, Luis Henrique Zacari Rodrigues Propriedades estruturais e espectroscópicas de complexos de difenilfosfinatos dos sistemas ternários La-Ce-Eu/La-Ce-Tb / Luis Henrique Zacari Rodrigues Rosa. – Araraquara : [s.n], 2014 105 f. : il. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Marco Aurélio Cebim Coorientador: Elizabeth Berwerth Stucchi 1. Fotoluminescência. 2. Cintiladores. 3. Raio X. 4. Metais de terras raras. 5. Compostos de coordenação. I. Título
-------	--

Elaboração: Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

LUIS HENRIQUE ZACARI RODRIGUES ROSA

Propriedades estruturais e espectroscópicas de complexos de difenilfosfinatos dos sistemas ternários La-Ce-Eu/La-Ce-Tb.

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

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Co- orientadora: Profa Dr^a Elizabeth Berwerth Stucchi

Araraquara

2014

DADOS CURRICULARES

LUIS HENRIQUE ZACARI RODRIGUES ROSA

I DADOS PESSOAIS

Nascimento: 01/06/1988

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: São Paulo - SP

Filiação

Pai: Sebastião de Souza Rodrigues Rosa

Mãe: Maria das Graças Zacari Rosa

II FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação: Bacharel em Química, pelo Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, UNESP, Câmpus Araraquara. Conclusão em julho de 2012.

III TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS (PAINÉIS)

ROSA, L. H. Z. R.; STUCCHI, E. B. Efeito de cério como sensibilizador e/ou ativador, em matrizes de difenilfosfinatos de lantânio. In: **18º Encontro da Sociedade Brasileira de Química Regional Interior “Waldemar Saffioti”** realizado em São José do Rio Preto – SP, no período de 06 a 08 de novembro de 2011.

ROSA, L. H. Z. R.; STUCCHI, E. B. Difenilfosfinato de lantânio ativado com cério, európio e térbio, como emissor luminescente bicolor. In: **35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** (SBQ 2012), realizada em Águas de Lindóia - SP no período de 28 a 31 de maio de 2012.

ROSA, L. H. Z. R.; CEBIM, M. A.; STUCCHI, E. B. Propriedades estruturais e espectroscópicas de complexos de difenilfosfinatos dos sistemas ternários La-Ce-Eu e La-Ce-Tb. In: **37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** (SBQ 2014), realizada em Natal - RN no período de 26 a 29 de maio de 2014.

Dedico este trabalho aos meus pais **Sebastião de Souza Rodrigues Rosa** e **Maria das Graças Zacari Rosa** e a toda minha família e amigos, por todo apoio, compreensão e carinho durante essa etapa, sem os quais o caminho percorrido teria sido mais árduo.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, meus heróis, por todo amor, carinho, dedicação e apoio para que eu fosse bem sucedido em todas as etapas da minha vida. A toda minha **família** e a minha namorada **Beatriz Junqueira**, que mesmo à distância, sempre me apoiaram e foram meu porto seguro nos momentos de dificuldade.

Ao meu orientador, professor **Marco Aurélio Cebim** e à minha co-orientadora, professora **Elizabeth Berwerth Stucchi**, pela oportunidade de trabalho e, principalmente, pela amizade criada nesse período, além de todos conselhos e ensinamentos, os quais proporcionaram meu crescimento pessoal e profissional.

Aos professores que compuseram a Banca do Exame Geral de Qualificação, professor **Sérgio Antônio Marques de Lima** e professora **Regina Célia Galvão Frem**, e aos professores presentes na Banca de Defesa do Mestrado, **Vânia Martins Nogueira** e **Fernando Aparecido Sígoli** pela disponibilidade e contribuições para aprimorar esse trabalho.

A todo departamento de **Química Geral e Inorgânica**, principalmente ao **Grupo de Materiais Luminescentes**, professora Marian, pós graduandos, Gustavo, Flávia, Josi, João, Maíke, e principalmente ao **Higor Henrique de Souza Oliveira**, por toda paciência e colaboração com as medidas de XEOL. E graduandos Fernanda e Wagner, por toda ajuda, amizade e companheirismo durante essa etapa,

Aos técnicos **Sérgio Luís Scarpari**, que possui grande colaboração nesse projeto e **Ricardo José Giagio** pelo auxílio com a técnica DRX.

Aos meus irmãos de **República A Rocha**, Tandy, Sniffo, Bola, Lex, Maripa, Piá, Igão, Binga, Craze, Koréia, Richarlison, Nerrode, Coringa, Nei, Gonzo, Lima e Upa juntamente com os agregados Tueio, Et e Jacaré, e todos ex-moradores, além dos companheiros de moradia **João Flávio Petrucci** e **Murilo Nagliati**. Pessoas insubstituíveis em minha vida, que marcaram minha história em Araraquara e com as quais passei os melhores momentos de minha faculdade. Amigos que me apoiaram nos momentos de dificuldade e que sorriram comigo nos de alegria. À Glaucia, por cuidar da República com muita dedicação e aos nossos mascotes, Teka e Costelinha.

Aos meus companheiros que fizeram parte das bandas **Amigos da DP** e **Bom Senso**: Forst, Isca, Sauber, Badauí, Xuxa, Grilo, Pipo, Binga, Jacaré, Igão,

Lima e Maridão, por todos os shows, viagens, risadas e diversão. Sem dúvidas, momentos que serão recordados com muito saudosismo.

A todos os funcionários, professores e alunos do Instituto de Química, pela convivência durante esses anos.

A Capes, pela bolsa concedida e apoio financeiro.

“Está provado, quem espera nunca alcança.”

Chico Buarque

“Faço o melhor que sou capaz, só pra viver em paz.”

Los Hermanos

Resumo

Complexos de lantanídeos trivalentes com ligantes difenilfosfinatos apresentam elevada estabilidade química e térmica. Esses tipos de complexos podem ser aplicados em dispositivos luminescentes, já que podem apresentar elevado rendimento quântico para a conversão de radiação ultravioleta em luz visível. Além disso, estes sistemas apresentam características de estrutura polimérica, na qual supõe-se a ocorrência de dois sítios cristalográficos de lantanídeos: (i) um centro simétrico e (ii) outro não centro simétrico. Esse trabalho tem por objetivo analisar as propriedades estruturais e espectroscópicas de sistemas ternários de difenilfosfinatos de lantânio (La^{3+}), cério (Ce^{3+}) e európio (Eu^{3+}) ou térbio (Tb^{3+}), principalmente no que se refere ao comportamento de emissão de luz pela excitação dos materiais com raios X (XEOL). Os compostos foram obtidos por precipitação em meio etanólico a partir do ácido difenilfosfínico e dos respectivos cloretos de lantanídeos. Por meio das espectroscopias vibracionais, tanto na região do infravermelho, como de espalhamento Raman, observou-se que a complexação ocorre preferencialmente através dos oxigênios do grupo fosforila, e que possivelmente as bandas de estiramento simétrico e assimétrico da ligação Ln-O encontram-se em 159 e 192 cm^{-1} , respectivamente. A difração de raios X indicou que os complexos são isoestruturais, com o pico de maior intensidade em torno de 7°. Além disso, observou-se uma diminuição da cristalinidade conforme incrementa-se Ce^{3+} à matriz de lantânio. A morfologia dos compostos apresentou aglomerados sem uma forma definida, conforme estudos por microscopia eletrônica de varredura. Das análises por espectroscopia de reflectância difusa, observaram-se absorções em 220-270 nm, referentes a transição $\pi \rightarrow \pi^*$, na região de 350-380 nm, a transição $n \rightarrow \pi^*$ do ligante, e em 307 nm a transição $4f \rightarrow 5d$ do íon Ce^{3+} . A partir da análise térmica, juntamente com dados de compostos análogos de estequiometria metal:ligante 1:3, infere-se uma possível formação de cadeias contendo dois sítios distintos de lantanídeos na unidade que se repete pelo polímero, com a fórmula $[\text{Ln}_2(\text{dpp})_6]_n$. Por fim, teve-se o estudo óptico desses materiais, por espectroscopia de luminescência tanto com excitação por radiação ultravioleta, como por raios X. Ambas apresentaram o mesmo perfil espectral, sendo que na série do Eu^{3+} , em todas as amostras, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é a mais intensa,

indicando a presença desse cátion em um sítio de alta simetria. Nas duas séries não se observa emissão do íon Ce^{3+} na região visível do espectro, entretanto ocorre um efeito supressor da luminescência dos íons ativadores európio e térbio. Para finalizar, observou-se alta estabilidade desses polímeros em função do tempo de exposição à radiação ionizante incidente, não havendo modificações estruturais ou eletrônicas nos compostos. Portanto conclui-se que esses materiais apresentam alto potencial à aplicação como detectores de radiação ionizante.

Abstract

Trivalent lanthanide complexes with diphenylphosphinate ligands present high chemical and thermal stability. Such complexes can be applied to luminescent devices, as they can present a high quantum yield for converting ultraviolet radiation into visible light. Moreover, these systems submit polymeric structure characteristics, in which it is assumed two crystallographic lanthanides sites: (i) a symmetrical center and (ii) other non-symmetrical center. This work aims to analyze the structural and spectroscopic properties of ternary systems diphenylphosphinates lanthanum (La^{3+}), cerium (Ce^{3+}) and europium (Eu^{3+}) or terbium (Tb^{3+}), especially with regard to the behavior of light emission by materials excitation by X rays (XEOL). The compounds were obtained by precipitation in ethanolic medium from diphenylphosphinic acid and its lanthanide chlorides. Via vibrational spectroscopy, both in IR region, as Raman scattering, was observed that complexation preferably occurs through the oxygens of phosphorylates group, and possibly symmetric and asymmetric stretch bands of Ln-O bond are at 159 and 192 cm^{-1} . The X ray diffraction indicated that the complexes are isostructural, with the greatest intensity peak of around 7° . Furthermore, there was a decrease in the crystallinity when Ce^{3+} is incremented in the lanthanum matrix. The compounds morphology showed clusters without a definite form, according to studies by scanning electron microscopy. By diffuse reflectance spectroscopy, absorptions were noted at $220\text{--}270\text{ nm}$, related to $\pi\rightarrow\pi^*$ transition, the $n\rightarrow\pi^*$ transition of the binder in $350\text{--}380\text{ nm}$ region, and the $4f\rightarrow5d$ transition of the Ce^{3+} ion in 307 nm . From thermal analysis, data with analogous compounds stoichiometry metal:binder $1:3$, infers a possible formation of chains containing two different lanthanides sites in the repeating unit polymer of formula $[\text{Ln}_2(\text{dpp})_6]_n$. Finally, had an optical study of these materials by luminescence spectroscopy both excitation by ultraviolet radiation, such as X ray. Both exhibited similar spectral profile, wherein in all Eu^{3+} series, the transition $^5\text{D}_0\rightarrow^7\text{F}_1$ is the most intense, indicating the presence of this cation in a site of high symmetry. In the two series, the Ce^{3+} ion emission in the visible region is not observed, however a suppressive effect occurs in the activators ions luminescence. Finally, was observed high stability of these polymers as a function of time of exposure to ionizing radiation, without electronic or structural modifications in the compounds. Therefore it is concluded that these materials have a high potential for application as detectors for ionizing radiation.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: a) Diagrama da função do ligante no processo de luminescência; b) Diagrama da função do ligante no processo de transferência de energia para o íon ativador c) Diagrama da função do íon ativador no processo de luminescência. d) Diagrama da função do íon sensibilizador no processo de transferência de energia para o ativador.	25
Figura 2: Diagrama de energia do ligante difenilfosfinato (<i>ddp</i>) e do cátion Eu^{3+} e esquema de transferência de energia do ligante para o íon Eu^{3+} (SÁ, et al. 2000)...	26
Figura 3: Fluxograma do método de preparação dos complexos.....	37
Figura 4: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido difenilfosfínico.	41
Figura 5: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido difenilfosfínico e dos compostos $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	42
Figura 6: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido difenilfosfínico e dos compostos $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{La}_{0,45}\text{Ce}_{0,50}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	43
Figura 7: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido difenilfosfínico e dos compostos $\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$.	43
Figura 8: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido difenilfosfínico e dos compostos $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{La}_{0,45}\text{Ce}_{0,50}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{Ce}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$	44
Figura 9: Espectro de espalhamento Raman do ácido difenilfosfínico.	46
Figura 10: Espectro de espalhamento Raman do complexo $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	47
Figura 11: Espectro de espalhamento Raman dos complexos da série Eu^{3+}	47
Figura 12: Espectro de espalhamento Raman do complexo $\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$	48
Figura 13: Espectro de espalhamento Raman dos complexos da série Tb^{3+}	48
Figura 14: Difrátogramas do ácido Difenilfosfínico e dos complexos dopados com Eu^{3+}	50
Figura 15: Difrátogramas do ácido Difenilfosfínico e dos complexos dopados com Eu^{3+}	50
Figura 16: Difrátogramas do ácido Difenilfosfínico e dos complexos dopados com Tb^{3+}	53

Figura 17: Difratoogramas do ácido Difenilfosfínico e dos complexos dopados com Tb^{3+} .	53
Figura 18: Fotomicrografias do ácido difenilfosfínico com escala de 100 μm , 10 μm e 1 μm , respectivamente.	56
Figura 19: Fotomicrografias do composto $La_{0,95}Eu_{0,05}(dpp)_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.	56
Figura 20: Fotomicrografias do composto $La_{0,94}Ce_{0,01}Eu_{0,05}(dpp)_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.	56
Figura 21: Fotomicrografias do composto $La_{0,85}Ce_{0,10}Eu_{0,05}(dpp)_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.	57
Figura 22: Fotomicrografias do composto $La_{0,70}Ce_{0,25}Eu_{0,05}(dpp)_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.	57
Figura 23: Fotomicrografias do composto $La_{0,45}Ce_{0,50}Eu_{0,05}(dpp)_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.	57
Figura 24: Fotomicrografia do composto $Ce_{0,95}Eu_{0,05}(dpp)_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 1 μm , respectivamente.	57
Figura 25: Fotomicrografias do composto $La_{0,95}Tb_{0,05}(dpp)_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.	58
Figura 26: Fotomicrografias do composto $La_{0,94}Ce_{0,01}Tb_{0,05}(dpp)_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.	58
Figura 27: Fotomicrografias do composto $La_{0,85}Ce_{0,10}Tb_{0,05}(dpp)_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.	58
Figura 28: Fotomicrografias do composto $La_{0,70}Ce_{0,25}Tb_{0,05}(dpp)_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.	59
Figura 29: Fotomicrografias do composto $La_{0,45}Ce_{0,50}Tb_{0,05}(dpp)_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.	59
Figura 30: Fotomicrografia do composto $Ce_{0,95}Tb_{0,05}(dpp)_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.	59
Figura 31: Curva termogravimétrica do ácido difenilfosfínico ($Hdpp$), 10°C/ min, atmosfera de O_2 .	60
Figura 32: Curvas termogravimétrica e termodiferencial do composto $La_{0,95}Eu_{0,05}(dpp)_3$, 10°C/ min, atmosfera de O_2 .	61
Figura 33: Curvas termogravimétrica e termodiferencial do composto $La_{0,85}Ce_{0,10}Eu_{0,05}(dpp)_3$, 10°C/ min, atmosfera de O_2 .	61

Figura 34: Curvas termogravimétrica e termodiferencial do composto $\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera de O_2 .	62
Figura 35: Difratoograma de raios X do resíduo obtido da queima do composto $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ à 700°C e do composto $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{P}_3\text{O}_9$ retirado de um banco de dados.	63
Figura 36: (a) Representação esquemática da unidade binuclear (dois sítios de lantanídeos trivalentes) para os complexos de cátions trivalentes de lantanídeos com difenilfosfinatos na proporção 1:3. Nesta estrutura, a formula molecular dos complexos é melhor representada por $[\text{Ln}_2(\text{ddp})_6]_n$. (b) Representação esquemática de uma das esferas de coordenação dos cátions trivalentes de lantanídeos, que resume-se a $[\text{Ln}(\text{ddp})_3]$ (KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004) (JANIAK, 2003) (ROSCA, 1995).	64
Figura 37: Estrutura proposta, indicando a unidade binuclear coordenada com difenilfosfinato na forma de quelato e as ligações em ponte entre os cátions e dois ligantes, sob duas perspectivas diferentes: a) indicando os elementos utilizados e suas ligações; b) na forma de bolas para indicar os elementos e bastões as ligações.	65
Figura 38: Curvas termogravimétrica e termodiferencial do composto $\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera de O_2 .	67
Figura 39: Curvas termogravimétrica e termodiferencial do composto $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera de O_2 .	67
Figura 40: Curvas termogravimétrica e termodiferencial do composto $\text{Ce}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera de O_2 .	68
Figura 41: Espectros de reflectância difusa para os complexos da série do Eu^{3+} .	69
Figura 42: Espectros de reflectância difusa para os complexos da série do Eu^{3+} , com maior detalhamento das bandas de reflectância.	70
Figura 43: Espectros de reflectância difusa para os complexos dopados com Tb^{3+} .	70
Figura 44: Espectros de reflectância difusa para os complexos dopados com Tb^{3+} , com maior detalhamento das bandas de reflectância.	71
Figura 45: Espectro de excitação do ácido difenilfosfínico, fixando o comprimento de onda de emissão em 489 nm.	72
Figura 46: Espectro de emissão do ácido difenilfosfínico, excitando em 270 nm.	72
Figura 47: Espectro de Excitação, corrigido, do complexo $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$, fixando o comprimento de onda em 593 nm.	73

Figura 48: Espectro de Emissão do complexo $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$, com excitação fixada em 273 nm.....	75
Figura 49: Espectro de Excitação, corrigido, fixando em 593 nm, do complexo $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	76
Figura 50: Espectro de Excitação, corrigido, fixando em 593 nm, do complexo $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	76
Figura 51: Espectro de Emissão, excitando na banda do ligante em 273 nm, do complexo $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	78
Figura 52: Espectro de Emissão, excitando na banda do ligante em 273 nm, dos complexos $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	78
Figura 53: Espectro de Excitação, corrigido, do complexo $\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, fixando o comprimento de onda em 547 nm.	80
Figura 54: Espectro de Excitação, corrigido, do complexo $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, fixando em 547 nm.	80
Figura 55: Espectro de Excitação, corrigido, do complexo $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, fixando em 547 nm.	81
Figura 56: Espectros de Emissão, excitando na banda do ligante em 273 nm, do complexo $\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$	82
Figura 57: Espectros de Emissão, excitando na banda do ligante em 273 nm, dos complexos $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{Ce}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$	82
Figura 58: Espectro de emissão do ácido difenilfosfínico, com excitação por raios X e tempo de integração de 120 segundos.	84
Figura 59: Espectro de emissão com excitação por raios X, utilizando a grade 2, para os complexos $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	85
Figura 60: Espectro de emissão com excitação por raios X, utilizando a grade 2, para o complexo $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	86
Figura 61: Espectro de emissão com excitação por raios X, utilizando a grade 2, para os complexos da série do Eu^{3+}	86
Figura 62: Diminuição da intensidade de luminescência do Eu^{3+} , conforme incrementa-se Ce^{3+} à matriz dos complexos.....	87
Figura 63: Intensidade integrada em função do tempo de excitação por raios X de compostos selecionados da série ternária $\text{La}_{0,95-x}\text{Ce}_x\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	88

Figura 64: Intensidade de luminescência com excitação por raios X da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do composto $La_{0,95}Eu_{0,05}(dpp)_3$, em função do tempo de excitação com raios X.	89
Figura 65: Espectros de emissão com excitação por raios X, utilizando a grade 2, do composto $La_{0,95}Tb_{0,05}(dpp)_3$.	90
Figura 66: Espectros de emissão com excitação por raios X, utilizando a grade 2, do composto $La_{0,70}Ce_{0,25}Tb_{0,05}(dpp)_3$.	90
Figura 67: Espectro de emissão com excitação por raios X, utilizando a grade 2, para os complexos da série do Tb^{3+} .	91
Figura 68: Diminuição da intensidade de luminescência do Tb^{3+} , conforme incrementa-se Ce^{3+} à matriz dos complexos.	91
Figura 69: Intensidade integrada em função do tempo de excitação por raios X de compostos selecionados da série ternária $La_{0,95-x}Ce_xTb_{0,05}(dpp)_3$.	92
Figura 70: Intensidade de luminescência do composto $La_{0,95}Tb_{0,05}(dpp)_3$, em função do tempo.	93
Figura 71: a) Representação esquemática da montagem do suporte central; b) Seção transversal superior do sistema central; c) Porta amostra. (OLIVEIRA, 2011).	103
Figura 72: Sistema montado para a realização de medidas de luminescência com excitação por raios X. a) Visão geral do sistema de excitação, difratômetro de raios X e anteparo revestido de chumbo. b) Detalhes do sistema de excitação. c) Suporte central acoplado ao trilho do difratômetro de raios X e colimador do feixe de raios X. d) Espectrofotômetro e câmera CCD para detecção do sinal de luminescência. (OLIVEIRA, 2011).	104
Figura 73: Esquema geral do sistema construído, sendo: 1. Fonte de excitação de raios X; 2. Feixe de raios X; 3. Porta-amostra; 4. Criostato – forno; 5. Funil para N_2 líquido; 6. Canal para escape de gás N_2 ; 7. Espectrofotômetro acoplado à câmera CCD; 8. Fibra óptica, 9. Cabo USB para transferência dos dados coletados; 10. Controlador de temperatura; 11. Bomba de vácuo; 12. Computador; 13. Invólucro de chumbo. (SILVA, 2014) (CEBIM, et. al. 2012).	105

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de luminescência de acordo com o tipo de excitação.	23
Tabela 2: Valores de pKa do ácido difenilfosfínico em diferentes solventes.	27
Tabela 3: Proporção molar de cada complexo sintetizado.	35
Tabela 4: principais diferenças observadas nas vibrações e deformações nos espectros de absorção no infravermelho, na formação dos complexos, em relação ao ácido difenilfosfínico	44
Tabela 5: Atribuição das energias vibracionais dos espectros de espalhamento Raman dos complexos preparados e do ácido difenilfosfínico (LIN-VIEN, et. al. 1991).	49
Tabela 6: Picos de difração de maior intensidade nos difratogramas de Raios X do ácido difenilfosfínico e dos complexos $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	51
Tabela 7: Picos de difração de maior intensidade nos difratogramas de Raios X do ácido difenilfosfínico e dos complexos $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $\text{La}_{0,45}\text{Ce}_{0,50}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	52
Tabela 8: Raio iônico de alguns íons lantanídeos trivalentes.	52
Tabela 9: Picos de difração de maior intensidade nos difratogramas de Raios X do ácido difenilfosfínico e dos complexos $\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$	54
Tabela 10: Picos de difração de maior intensidade nos difratogramas de Raios X do ácido difenilfosfínico e dos complexos $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $\text{La}_{0,45}\text{Ce}_{0,50}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{Ce}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$	54
Tabela 11: Valor da largura a meia altura (FWHM) da difração de maior intensidade (100) dos compostos preparados.	55
Tabela 12: Massa inicial e variações de massa associadas às reações químicas (equações 8 e 9) de decomposição de ambas as séries de complexos. *As variações de massa levam em consideração a massa inicial dos complexos e a massa final de cada patamar nas curvas termogravimétricas (Fig. 32 a 34). **Número de mols de ligante difenilfosfinato em relação a um mol do cátion metálico Ln^{3+}	63
Tabela 13: transições eletrônicas referentes às absorções observadas nos espectros de reflectância difusa.	71

Tabela 14: Atribuição das transições eletrônicas localizadas no ligante dpp e no íon Eu^{3+} no espectro de excitação da Fig. 47.....	74
Tabela 15: Atribuição das linhas de Eu^{3+} observadas no espectro de emissão da Fig. 48.	75
Tabela 16: atribuição dos das transições eletrônicas do ligante e do íon Eu^{3+} nos espectros de excitação das Fig. 49 e 50.	77
Tabela 17: transições eletrônicas associadas a cada emissão das Fig. 51 e 52.....	79
Tabela 18: Atribuições dos níveis do ligante e do íon Tb^{3+} nos espectros de excitação das Fig. 53, 54 e 55.....	81
Tabela 19: transições eletrônicas associadas às emissões das Fig. 56 e 57.....	83
Tabela 20: Especificações gerais das grades de difração disponíveis no espectrofotômetro	83
Tabela 21: Transições eletrônicas do Eu^{3+} observadas nos espectros de emissão por excitação com raios X, dos compostos da Fig. 61.	87
Tabela 22: Transições eletrônicas do Tb^{3+} observadas nos espectros de emissão por excitação com raios X, da Fig. 67.	92
Tabela 23: Especificações gerais das grades de difração disponíveis no espectrofotômetro (OLIVEIRA 2011).....	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Hdpp – ácido difenilfosfínico

dpp⁻ - difenilfosfinato

LED – diodo emissor de luz

OLED – diodo orgânico emissor de luz

UV – Ultravioleta

VIS - Visível

mm - milímetro

cm – centímetro

m - metro

nm – nanômetro

µm - micrômetro

h - hora

min – minuto

s - segundo

rpm – rotações por minuto

L – litro

mL – mililitro

W – watts

kV – kilovolts

mA – mili-amperes

unid. arb. – unidade arbitrária

LISTA DE SÍMBOLOS

Ce^{3+} - cério

Dy^{3+} - disprósio

Er^{3+} - érbio

Eu^{3+} - európio

Gd^{3+} - gadolínio

Yb^{3+} - itérbio

Y^{3+} – ítrio

Ln – lantanídeos

La^{3+} - lantânio

Nd^{3+} - neodímio

Sm^{3+} - samário

Tb^{3+} - térbio

Tm^{3+} - túlio

Å - ångström

α - alfa

β – beta

θ – teta

λ - comprimento de onda

$\bar{\nu}$ - Número de onda

ν – Modo vibracional de estiramento

δ – Modo vibracional de deformação angular

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
1.1 LUMINESCÊNCIA E MATERIAIS LUMINESCENTES:	23
1.2 DIFENILFOSFINATO DE LANTANÍDEOS:	26
1.3 CINTILADORES:	30
2. JUSTIFICATIVA.....	33
3. OBJETIVOS.....	34
3.1 OBJETIVO GERAL:	34
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	34
4. METODOLOGIA	35
4.1 REAGENTES:	35
4.2 METODOLOGIA DE SÍNTESE	35
4.2.1 - <i>Preparação das Soluções de cloretos de Lantânio(III), Cério(III), Európio(III) e Térbio(III):</i>	35
4.2.2 – <i>Titulação Complexométrica das Soluções Etanólicas dos Cloretos de Lantanídeos</i>	36
4.2.3 – <i>Obtenção de Difenilfosfinatos de Lantanídeos</i>	36
5. CARACTERIZAÇÕES	38
5.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR):	38
5.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ESPALHAMENTO RAMAN:	38
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX):	38
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA:	38
5.5 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA:	39
5.6 ANÁLISE TÉRMICA:	39
5.7 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA COM EXCITAÇÃO ULTRAVIOLETA:	39
5.8 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA COM EXCITAÇÃO POR RAIOS X (XEOL):	39
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES:.....	41
6.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR):	41
6.2 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN:.....	45
6.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX):	49
6.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA:	55

6.5 REFLECTÂNCIA DIFUSA:	68
6.6 ANÁLISE TÉRMICA:	59
6.7 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA COM EXCITAÇÃO ULTRAVIOLETA:	71
6.7.1 Estudo Espectroscópico da Série Ternária $La_{0,95-x}Ce_xEu_{0,05}(dpp)_3$:	73
6.7.2 Estudo Espectroscópico da Série Ternária $La_{0,95-x}Ce_xTb_{0,05}(dpp)_3$:	79
6.8 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA COM EXCITAÇÃO POR RAIOS X:	83
6.8.1 Estudo Espectroscópico da Série Ternária $La_{0,95-x}Ce_xEu_{0,05}(dpp)_3$:	84
6.8.2 Estudo Espectroscópico da Série Ternária $La_{0,95-x}Ce_xTb_{0,05}(dpp)_3$:	89
7. CONCLUSÕES	94
8. PERSPECTIVAS	96
REFERÊNCIAS	97
ANEXO	102
- ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA COM EXCITAÇÃO POR RAIOS X (XEOL):	102

1. Introdução

1.1 Luminescência e Materiais Luminescentes:

Luminescência é um fenômeno relacionado à emissão de radiação eletromagnética que certos materiais apresentam quando excitados por algum estímulo externo. Os materiais luminescentes podem ser caracterizados pelos espectros de emissão e excitação, que estão relacionados à cor da luz emitida; pela eficiência de conversão da energia de excitação (estímulo externo) na radiação emitida (rendimento quântico e eficiência quântica) e pelo tempo de vida de estado excitado do material luminescente. Existem diversos tipos de materiais luminescentes, que são classificados de acordo com o tipo de energia de excitação que induz a luminescência (WINNISCHOFER, et. al. 2010). Na **Tabela 1** está a classificação da luminescência apresentada por um material segundo a forma de excitação utilizada.

Tabela 1: Tipos de luminescência de acordo com o tipo de excitação.

Tipo	Modo de Excitação	Aplicação
Fotoluminescência	Fótons (luz)	Interruptores de luz, sinalizadores de emergência, lâmpadas fluorescentes (FELDMANN, et al. 2003)
Catodo-luminescência	Raios catódicos (feixes de elétrons)	Tubos de raios catódicos (CRT) de televisores e monitores de computadores (FELDMANN, et al. 2003)
Eletroluminescência	Corrente elétrica	Diodos emissores de luz (<i>Light Emitting Diodes</i> , LED), como luzes indicadoras em aparelhos eletrônicos de som, vídeo etc (JÜSTEL, 2007)
Quimiluminescência	Reagente químico no estado eletrônico excitado	Luminol empregado em investigações criminais (WANG, et al. 1993)
Bioluminescência	Reagente químico responsável pela luminescência que fizer parte do metabolismo de um ser vivo	Encontrado em: vaga-lumes, algas, peixes abissais (NAUMOV, et al. 2009)
Termo-luminescência	Calor	
Sonoluminescência	Ondas Sonoras	
Piezoluminescência	Pressão	Sensores e dosímetros (RONDA; SRIVASTAVA, 2007)
XEOL* Radioluminescência Röntgenluminescência	Raios X	
Cintilação	Radiações ionizantes (Raios X, raios γ , feixes de partículas)	

*X-ray excited optical luminescence (Luminescência com excitação por raios X)

Os materiais luminescentes são aqueles formados por uma matriz hospedeira, na qual podem ser incorporados íons ativadores, os quais originam um centro que pode ser excitado para apresentar luminescência, pois são capazes de absorver a energia de excitação e convertê-la em radiação visível, e, se necessário, íons sensibilizadores, que são incorporados à matriz quando a absorção da energia excitante disponível não é significativa pelo íon ativador ou pelo ligante. Assim, o íon sensibilizador tem por função absorver a radiação excitante e a transferir, de modo efetivo, para o íon ativador, induzindo sua luminescência. Esses materiais podem possuir quatro processos diferentes de emissão: absorção da radiação de excitação pelo ligante e emissão luminescente do mesmo (**Fig. 1a**), absorção da radiação de excitação pelo ligante e transferência efetiva de energia para o íon ativador apresentar emissão luminescente característica (**Fig. 1b**), absorção da radiação excitante pelo íon ativador e emissão luminescente do mesmo (**Fig. 1c**) e por fim, absorção da radiação de excitação pelo íon sensibilizador e transferência de energia de modo efetivo para íon ativador apresentar emissão (**Fig. 1d**). Este processo de transferência de energia entre o íon sensibilizador e o íon ativador é chamado de transferência de energia não radiativa e para que ocorra é necessário que os íons sensibilizador e ativador tenham níveis excitados de energia próximos, e que a distância entre eles na matriz hospedeira seja adequada, para que a probabilidade de transferência seja apreciável (DeLUCCA, 1980) (SUFFREN, et al. 2013).

Figura 1: **a)** Diagrama da função do ligante no processo de luminescência; **b)** Diagrama da função do ligante no processo de transferência de energia para o íon ativador **c)** Diagrama da função do íon ativador no processo de luminescência. **d)** Diagrama da função do íon sensibilizador no processo de transferência de energia para o ativador.

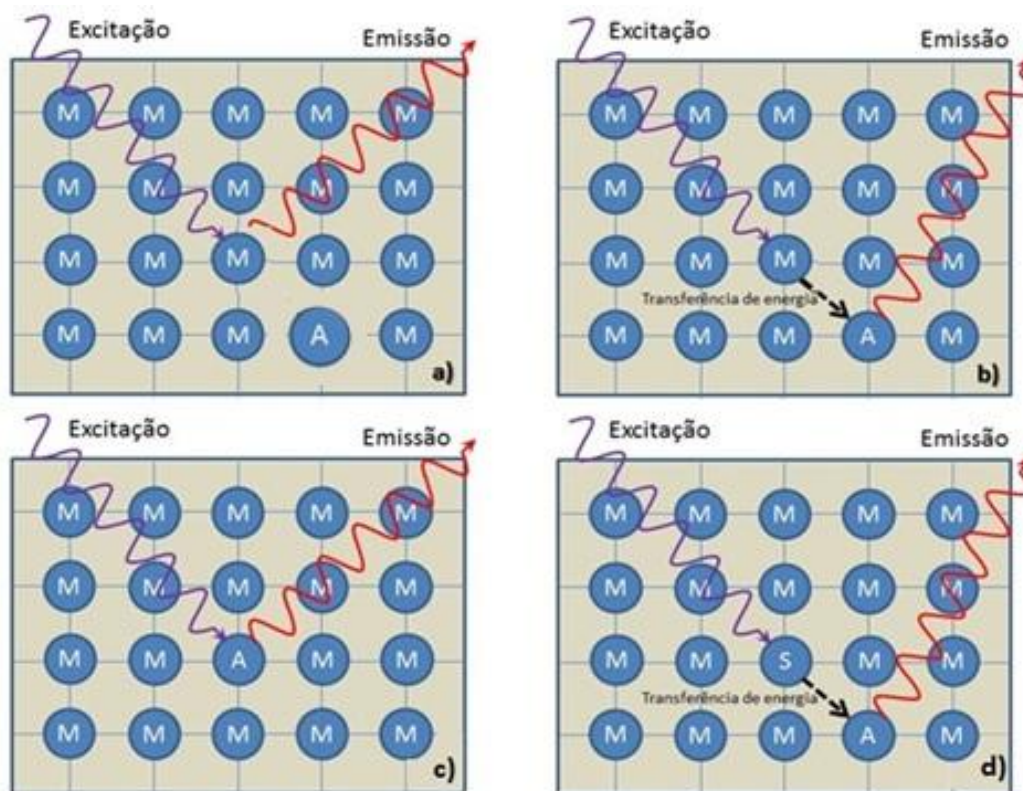


Figura baseada em DeLuca 1980.

Como o coeficiente de absorção molar de um íon lantanídeo para transições intra-configuracionais é muito pequeno, sua sensibilização em solução é fortemente limitada. Por outro lado, ligantes orgânicos que interagem com o íons de terras raras podem absorver a luz ultravioleta de modo mais eficiente e transferir a sua energia para o centro de lantanídeos, além disso, podem protegê-los a partir do meio circundante (D'ALÉO, et al. 2012). Quando a transferência de energia para o íon ativador é proveniente de um grupo cromóforo orgânico adequado, dá-se um processo de transferência de energia não-radiativo, conhecido como Efeito Antena (**Fig. 2**) (SÁ, et al. 2000). Este é baseado na conversão da radiação ultravioleta em luz visível através de um processo de absorção da radiação incidente pelo ligante orgânico, seguido da transferência de energia para o centro ativador. O Efeito Antena tem sido uma estratégia desenvolvida para se obter conversão de luz com alta eficiência e intensidade, superando alguns inconvenientes como: baixos coeficientes de absorção das transições 4f-4f, proibidas por Laporte, desativação

não radiativa eficiente de seus estados excitados por osciladores de alta energia, tais como C-H, N-H ou O-H e a baixa eficiência quântica de emissão dos ligantes. (TORRES, et al 2013).

Figura 2: Diagrama de energia do ligante difenilfosfinato (*ddp*) e do cátion Eu^{3+} e esquema de transferência de energia do ligante para o íon Eu^{3+} (SÁ, et al. 2000).

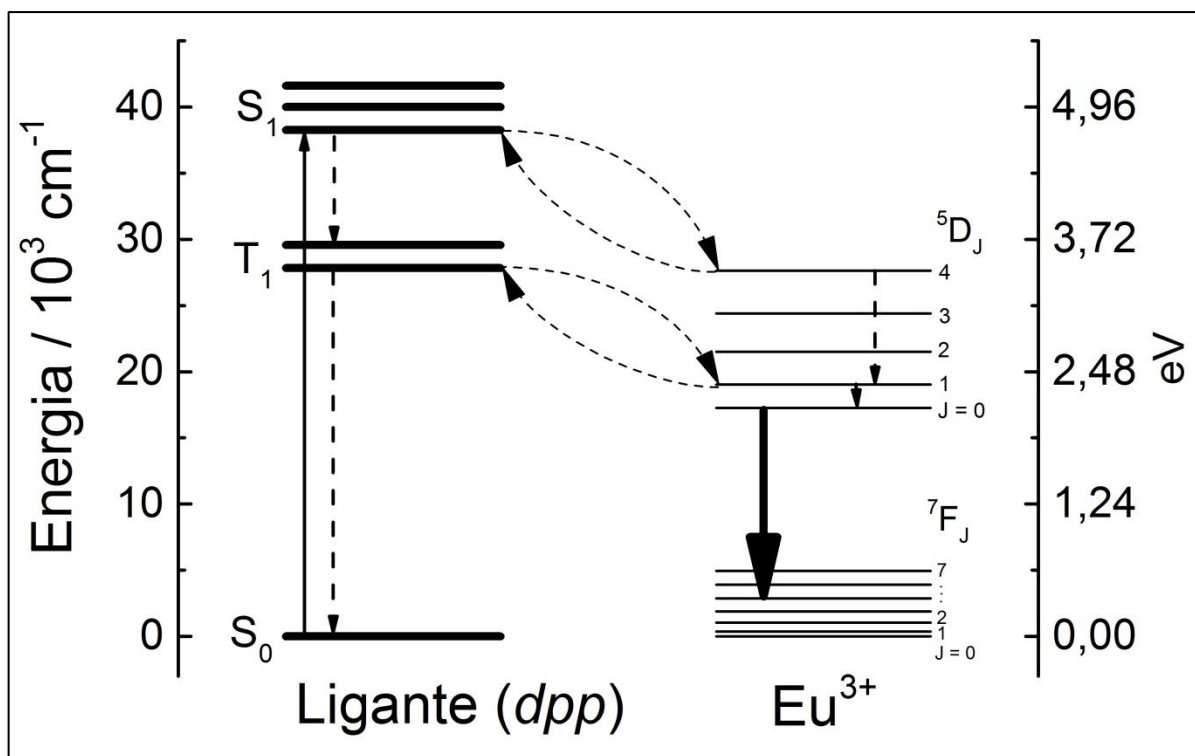


Figura baseada em Sá, et al. 2000

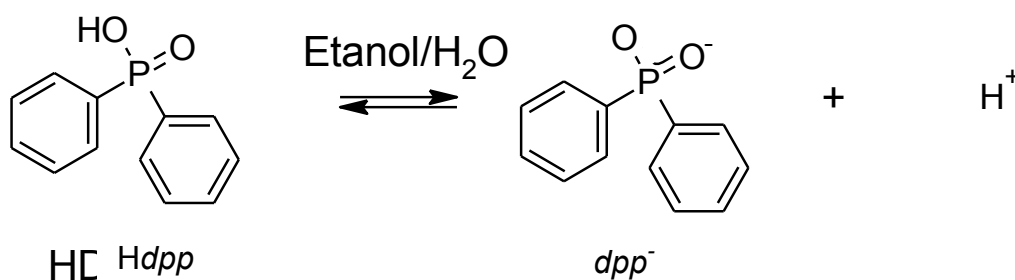
1.2 Difenilfosfinato de Lantanídeos:

Os íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) formam complexos com várias moléculas orgânicas, das quais pode-se destacar, devido suas propriedades ópticas, os ácidos carboxílicos, os ligantes organofosforados, as β – dicetonas, os ligantes macrocíclicos, entre outros. Estes íons possuem emissão eficiente nas regiões espectrais: UV próximo (Ce^{3+} e Gd^{3+}), visível (Tm^{3+} no azul, Tb^{3+} e Er^{3+} no verde, Dy^{3+} no amarelo, Sm^{3+} no laranja, Er^{3+} e Eu^{3+} no vermelho), e no infravermelho próximo (Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+}) (D'ALÉO, et al. 2012). Os grupos cromóforos desses ligantes orgânicos apresentam absorções tipicamente efetivas, na ordem de 10^4 - 10^5 vezes mais que os respectivos íons Ln^{3+} , além de uma faixa espectral mais ampla em comparação aos mesmos. Essa absorção pode ser eficientemente transferida para os centros Ln^{3+} próximos, que por sua vez passam por um processo

de emissão radiativa, a chamada sensibilização luminescente lantanídica, ou efeito antena, em analogia às moléculas que capturam luz em sistemas fotônicos. O interesse nesses materiais vem crescendo nas últimas duas décadas, devido seu vasto potencial de aplicações em fotônica, como lasers, amplificadores para comunicação óptica, dispositivos emissores de luz (LEDs), agentes de contraste, termômetros luminescentes, marcadores luminescentes, etc. (LIMA, et al. 2013).

A formação de um complexo lantanídico a partir da reação química de um ligante orgânico, como ácidos carboxílicos, ligantes organofosforados, ligantes macrocíclicos, β – dicetonas, fosfinas, entre outros, e de um sal de terra rara pode originar um complexo quelato ou em ponte. Segundo os conceitos de Pearson esses íons lantanídicos apresentam caráter de ácidos duros, e assim coordenam-se preferencialmente a bases duras que contenham oxigênio ou nitrogênio como átomos doadores (ABREU, 2008). Os difenilfosfinatos de lantanídeos, $\text{Ln}[(\text{Ph})_2\text{PO}_2]_3$ ou $\text{Ln}(\text{dpp})_3$, são compostos de coordenação provenientes da mistura de cloretos de lantanídeos com ácido difenilfosfínico (**Equação 1**), de pKa indicado na **Tabela 2** (EDMUNDSON, 1987), e formam uma classe de materiais que podem ser aplicados em dispositivos luminescentes (ABREU, et al. 2013).

Equação 1: Representação da dissociação do ácido difenilfosfínico (Hdpp) em solução de etanol e água.



Baseado no trabalho de Abreu 2008.

Tabela 2: Valores de pKa do ácido difenilfosfínico em diferentes solventes.

Solventes	pKa
H ₂ O	1,85
50% EtOH aq.	2,90
EtOH	4,81

Estes complexos foram inicialmente estudados através de difratometria por raios X e espectroscopia de absorção no infravermelho por Dustan e Vicentini (DUSTAN; VICENTINI, 1975), sendo sintetizada a série de fórmula geral $\text{Ln}(\text{dpp})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, na qual *dpp* = difenilfosfinato. Os autores foram motivados por Almeida e Palino (ALMEIDA; PALINO 1973), que descreveram a extração por solvente de lantanídeos trivalentes com ácido difenilfosfínico, sem identificar os complexos extratores (SCARPARI, 1998).

Os primeiros estudos envolvendo espectroscopia de luminescência foram realizados com difenilfosfinatos de Eu^{3+} (além de outros fosfinatos similares) por Bel"Tyukova (BEL"TYUKOVA, 1977) e mais tarde por Innocentini e colaboradores (INNOCENTINI; STUCCHI; MASSABNI, 1996), mas sem descrever detalhes sobre a composição e a esfera de coordenação.

Estudos mais detalhados sobre as propriedades estruturais e espectroscópicas de difenilfosfinatos de La, Nd, Gd, Eu, Tb e soluções sólidas envolvendo Gd e Eu, todos trivalentes, foram feitos por Scarpari (SCARPARI, 1996). Foi verificado que tais complexos apresentam elevada estabilidade térmica (até $\sim 460^\circ\text{C}$, temperatura observada na análise termogravimétrica), natureza provavelmente polimérica e grande sensibilidade da simetria da esfera de coordenação em relação ao metal envolvido no complexo. Particularmente, no sistema binário de Gd^{3+} e Eu^{3+} foram observados dois sítios de coordenação para o íon Eu^{3+} através da espectroscopia de fotoluminescência de emissão: (i) um centrossimétrico, na qual é observada predominantemente a emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (permitida por dipolo magnético) e outro (ii) não centrossimétrico, no qual a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é a mais intensa. Além disso, a emissão de cada um dos sítios é dependente do comprimento de onda de excitação.

Os efeitos do tamanho do cátion trivalente de lantanídeo nas propriedades estruturais e espectroscópicas dos complexos de difenilfosfinatos foram estudados por Francisco (FRANCISCO, 2005), que obteve sistemas binários com Y^{3+} e Eu^{3+} , sendo também observada a ocorrência de mais de um sítio de simetria, entretanto a proporção dos sítios não centrossimétricos foi maior quando comparada às matrizes de lantânio e gadolínio (FRANCISCO; STUCCHI; ABREU, 2006). Na tentativa de obterem-se monocristais para resolução estrutural, os autores realizaram sínteses hidrotérmicas e obtiveram diversas evidências sobre a natureza polimérica dos complexos, e a partir de fotomicrografias feitas por microscopia eletrônica de

varredura, concluíram que estas espécies tendem a se cristalizar em estruturas nanométricas que se alongam na forma de fios (nanofios – cilindros com duas das dimensões desprezíveis em relação ao seu comprimento) (FRANCISCO, 2009).

Abreu (ABREU, 2008) estendeu a análise de complexos de difenilfosfinatos de lantanídeos para possíveis aplicações dos materiais em dispositivos luminescentes de iluminação e telas. Os autores se concentraram nos sistemas binários $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpp})_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x(\text{dpp})_3$ para compostos com emissões de cores vermelha e verde respectivamente, além dos sistemas ternários baseados em lantânio com concentrações fixas de Ce^{3+} (> 5 at.%) contendo Eu^{3+} e Tb^{3+} como ativadores e no sistema quaternário com La, Ce, Eu e Tb (todos trivalentes) para obtenção de emissões de luz branca, contando com a emissão na região do azul do Ce^{3+} . No entanto, nos sistemas contendo Ce^{3+} , este funcionou apenas como sensibilizador, não sendo observada emissão $5d \rightarrow 4f$ deste íon. Abreu e colaboradores ainda determinaram rendimento quântico dos compostos pelo método de Brill (ABREU, 2008; ABREU, et al. 2013) e verificaram valores elevados (> 50 %) e pouca dependência da concentração dos ativadores em relação a esse parâmetro. Os autores indicaram que a coordenação dos íons Ln^{3+} aos ânions difenilfosfinatos acarreta um distanciamento suficientemente grande para que não ocorram transferências de energia e consequentemente perdas indesejadas por vias não radiativas quando a concentração dos ativadores está acima do seu valor crítico.

Abreu e colaboradores ainda realizaram cálculos teóricos estruturais, de eficiência e parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (ABREU, 2008; ABREU, et al. 2013), chegando à conclusão de que a estrutura polimérica do complexo pode ser convenientemente descrita por um sistema “dimérico”, que apresenta os dois sítios de Eu^{3+} e corroboram as observações feitas nas medidas de espectroscopia de fotoluminescência dos demais autores.

Paralelamente, Souza (SOUZA, 2008) obteve complexos difenilfosfinatos de Ce^{3+} para potenciais aplicações como filtro solar. Dentre todos os complexos difenilfosfinatos de lantanídeos trivalentes, aqueles com Ce^{3+} são os que mais se desviam da série em termos de estrutura (parâmetros cristalográficos de rede e esfera de coordenação), mesmo que Ce^{3+} e La^{3+} tenham raios iônicos próximos (MUNHOZ, 2010).

Recentemente Rosa (ROSA, 2011) preparou sistemas ternários (La^{3+} , Ce^{3+} e Eu^{3+} ; La^{3+} , Ce^{3+} e Tb^{3+}) e quaternários (La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+}) de complexos com

difenilfosfinatos, propondo o estudo do efeito da concentração de Ce^{3+} na fotoluminescência do complexo. A principal conclusão foi que emissões do Ce^{3+} são apenas observadas em altas concentrações desta espécie química e que em baixas concentrações o íon atua como sensibilizador de Eu^{3+} e Tb^{3+} . Além disso, na matriz do complexo, o íon Ce^{3+} apresenta emissão $5d \rightarrow 4f$ com máximo em 365 nm, sendo localizada no início da região do violeta do espectro eletromagnético.

Sendo assim, devido a estabilidade térmica e química elevada e as propriedades ópticas dos difenilfosfinatos de lantanídeos, juntamente com a escolha da região de emissão da luz (Ce^{3+} - ultravioleta, Eu^{3+} - vermelho e Tb^{3+} - verde), estes compostos podem ser utilizados como alternativas para os materiais luminescentes já utilizados

1.3 Cintiladores:

Cintiladores são materiais luminescentes, normalmente sólidos constituídos por uma matriz hospedeira e por um centro emissor, capazes de absorver um fóton de alta energia, denominada de radiação ionizante, seja de natureza eletromagnética (raios X e raios γ) ou corpuscular (elétrons, prótons, nêutrons, etc.) e convertê-las eficientemente em centenas de fótons de radiação ultravioleta, visível ou infravermelho próximo, através de uma série de processos descritos pelo mecanismo de cintilação (YANAGIDA, 2013; LECOQ, et. al. 2006).

A principal diferença entre cintilação e outros fenômenos luminescentes está no tipo de excitação que ocorre durante o mecanismo de luminescência. Dessa forma, pode-se diferenciar, por exemplo, cintilação de fotoluminescência (luminescência com excitação por radiação ultravioleta ou visível), cujo mecanismo de emissão de luz difere significativamente daquele responsável pela cintilação (OLIVEIRA, 2011). Na cintilação, a matriz hospedeira é excitada, primeiramente, por radiação de alta energia, a qual será transferida para o centro emissor, para que, finalmente, fótons cintiladores sejam emitidos através de um processo de relaxação no centro emissor (YANAGIDA, 2013). Sendo assim, pode-se dividir o mecanismo geral de cintilação em três estágios distintos (DERENZO, et al., 2003; WEBER, 2002):

- I) Conversão de energia: absorção de um fóton de radiação ionizante provoca formação de buracos nas camadas mais internas dos íons que constituem esse material, desencadeando uma série de eventos (decaimento radiativo e

não radiativo e espalhamento inelástico elétron-elétron) que diminuirão a energia envolvida nos fenômenos relacionados à absorção do fóton de radiação ionizante até a energia de limiar de ionização (DERENZO, et al., 2003);

- II) Termalização, transporte e transferência: quando a energia dos elétrons é menor que a energia limiar de ionização, ela é insuficiente para promover a ejeção de elétrons do material, porém pode ser capaz de promover transições entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), resultando na formação de pares elétrons-buraco (e^-h^+). A diminuição da energia do par e^-h^+ até as bordas das bandas BV e BC, ou seja, a “termalização” dos pares e^-h^+ são produtos de processos de relaxações elétron-fônon e transições intrabandas. (DERENZO, et al., 2003).

Um elétron “ligado” a um buraco (também conhecido como éxciton) pode ficar aprisionado em níveis rasos abaixo da banda de condução durante o processo de transporte, devido à atração entre o elétron e o buraco (AHMED, 2007). Particularmente no caso de compostos dopados com íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), estes íons podem capturar buracos, promovendo transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ (DERENZO, et al., 2003).

Para finalizar a segunda etapa, tem-se que os centros luminescentes podem ser excitados de duas maneiras distintas: seja pela transferência de energia entre sensibilizador e ativador ou pelo impacto com elétrons quentes (hot electrons), que são elétrons de alta energia na BC, durante o processo de termalização (DERENZO, et al., 2003);

- III) Emissão de luz: retorno do centro luminescente excitado ao estado fundamental pelo processo de supressão não-radiativa ou pela emissão de fótons (processo radiativo) (DERENZO, et al., 2003).

Ou seja, o fenômeno da cintilação relaciona-se, resumidamente, à conversão de radiações ionizantes em radiações de menor energia, como radiações ultravioleta, visível ou infravermelho próximo, através de eventos sequenciais, que são caracterizados por constantes de tempo definidas e mensuráveis (LECOQ, et al., 2006). A radiação ionizante que não é convertida em radiação de menor energia através desses processos é perdida devido diversos fatores, como calor, vibrações, etc.. É importante frisar que o mecanismo de excitação de materiais cintiladores por

radiações ionizantes, principalmente nos óxidos é extensamente conhecido, porém não há relatos sobre tal mecanismo em compostos de coordenação.

Esses materiais são largamente utilizados como detectores de radiação de alta energia e possuem aplicações tanto em ciências básicas como em indústrias, atuando em áreas de física de alta energia, inspeção industrial, dosimetria, medicina nuclear e na detecção de radiação para diagnósticos médicos (YANAGIDA, 2013; GRESKOVICH; DUCLOS, 1997; PEURRUNG, 2008) Especialmente em aplicações de medicina nuclear, todas as modalidades de geração de imagem médica que requerem a detecção de fótons de alta energia, como radiografia planar de raios X (planar x-ray imaging), tomografia computadorizada (CT, computed tomography) e tomografia de emissão de pósitrons (PET, positron emission tomography), fazem uso de materiais cintiladores (MOSES, 1999; VAN EIJK, 2001).

2. JUSTIFICATIVA

Complexos de lantanídeos trivalentes com ligantes difenilfosfinatos apresentam elevada estabilidade química e térmica. Esses tipos de complexos podem ser aplicados em dispositivos luminescentes, já que podem possuir elevado rendimento quântico para a conversão de radiação ultravioleta em luz visível. Além disso, estes sistemas apresentam características de estrutura polimérica, na qual supõe-se a ocorrência de dois sítios cristalográficos de lantanídeos: (i) um centro simétrico e (ii) outro não centro simétrico. Esse trabalho tem por objetivo analisar as propriedades estruturais e espectroscópicas de sistemas ternários de difenilfosfinatos de lantânio (La^{3+}), cério (Ce^{3+}) e európio (Eu^{3+}) ou térbio (Tb^{3+}), principalmente no que se refere ao comportamento de emissão de luz pela excitação dos materiais com raios X (XEOL) e na luminescência em função do tempo de exposição à radiação ionizante. A fim de estimar a viabilidade de aplicação, dos complexos de difenilfosfinatos com lantanídeos trivalentes, na detecção de radiações ionizantes e os efeitos da variação das proporções molares de lantânio(III) e cério(III) nas suas propriedades estruturais e espectroscópicas. Esses complexos foram ainda estudados pelas técnicas de difração de raios X (DRX, método do pó), espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FT-IR), espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-VIS, espectroscopia de espalhamento Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise térmica e espectroscopia de luminescência com excitação por radiação UV-VIS.

3. Objetivos

3.1 Objetivo geral:

Este trabalho tem como principal objetivo avaliar o efeito da concentração de Ce^{3+} ($x = 1, 10, 25, 50, 95$ at.%) nas propriedades estruturais e espectroscópicas dos sistemas ternários $\text{La}_{0,95-x}\text{Ce}_x\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{La}_{0,95-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$.

3.2 Objetivos específicos:

Para atingir tal objetivo, devem-se:

- I) Sintetizar os sistemas ternários a partir de reações de precipitação;
- II) Caracterizar os complexos por análise térmica, difração de raios X (DRX), espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FT-IR), espectroscopia vibracional de espalhamento Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-VIS;
- III) Estudar as propriedades ópticas, obtendo os espectros de emissão e excitação por espectroscopia de luminescência com excitação por radiação UV-VIS e os espectros de emissão com excitação por raios X (XEOL), obter ainda curvas de luminescência com tempo excitação por raios X das amostras de maior intensidade de emissão no XEOL.

4. Metodologia

4.1 Reagentes:

Utilizou-se como reagentes os óxidos de Lantânio (La_2O_3), de Európio (Eu_2O_3) e de Térbio (Tb_4O_7), o cloreto de Cério heptahidratado ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e o ácido difenilfosfínico, $(\text{Ph})_2\text{PO}_2\text{H}$ ou *Hdpp*, como precursor do ligante.

4.2 Metodologia de Síntese

O método utilizado para preparação dos complexos de difenilfosinato de lantanídeos é idêntico ao utilizado por Abreu em seus estudos (ABREU, 2008), e detalhado a seguir, sendo que o fluxograma utilizado está descrito no final (**Fig. 3**).

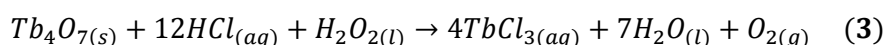
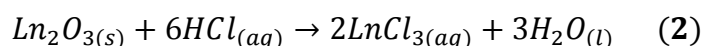
A **Tabela 3** indica a proporção molar de cada íon lantanídico utilizada na preparação dos complexos sintetizados.

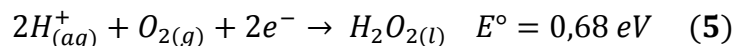
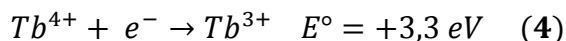
Tabela 3: Proporção molar de cada complexo sintetizado.

$\text{La}^{3+} / \text{at.}\%$	$\text{Ce}^{3+} / \text{at.}\%$	$\text{Eu}^{3+} \text{ ou } \text{Tb}^{3+} / \text{at.}\%$
95,0	0,00	5,00
94,0	1,00	5,00
85,0	10,0	5,00
70,0	25,0	5,00
45,0	50,0	5,00
0,00	95,0	5,00

4.2.1 - Preparação das Soluções de cloretos de Lantânio(III), Cério(III), Európio(III) e Térbio(III):

Em béqueres separados dissolvem-se em ácido clorídrico 1 mol L^{-1} massas previamente calculadas de óxido de lantânio (La_2O_3), óxido de térbio (Tb_4O_7) e óxido de európio (Eu_2O_3), a quente e sob agitação magnética. Faz-se o arraste do ácido com sucessivas adições de água deionizada, até o pH da solução atingir a faixa entre 4 a 5. No caso do térbio, necessita-se adicionar 15 gotas de água oxigenada 30 volumes na solução ácida, para que ocorra redução do Tb^{4+} para Tb^{3+} . Os processos de dissolução são mostrados a seguir (**Equação 2 e 3**), juntamente com os potenciais de redução da água oxigenada e do térbio (+4) (**Equação 4 e 5**):





Após preparadas estas soluções, adiciona-se, em cada béquer, quantidades de etanol seguido de sucessivas evaporações, a fim de se obter soluções etanólicas de cada lantanídeo, com exceção da solução etanólica de cério, que é obtida dissolvendo-se uma massa previamente calculada de cloreto de cério heptahidratado diretamente em quantidade estequiométrica de etanol.

As soluções foram colocadas em balões de 100 mL, completando-os com etanol até o menisco, obtendo soluções estoques etanólicas de cloreto de lantanídeos (III) com concentração de aproximadamente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

4.2.2 – Titulação Complexométrica das Soluções Etanólicas dos Cloretos de Lantanídeos

A determinação dos íons lantanídeos nos cloretos é feita por titulação complexométrica, tomando-se uma alíquota da solução estoque e adicionando-se a esta 12 mL de solução tampão de acetato de sódio/ácido acético pH 6 e cerca de 1mg de indicador alaranjado de xilenol à 3% em KBr (massa/massa).

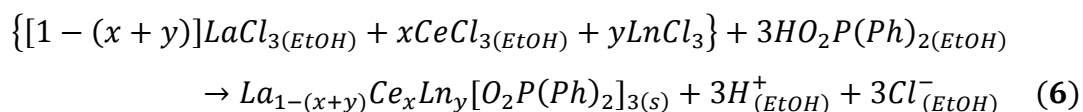
Fez-se a titulação, em triplicata, com EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, sendo que o ponto de viragem é observado pela mudança da cor violeta para o amarelo.

4.2.3 – Obtenção de Difenilfosfinatos de Lantanídeos

A solução do ligante é obtida dissolvendo-se ácido difenilfosfínico na menor quantidade possível de etanol, sob agitação magnética.

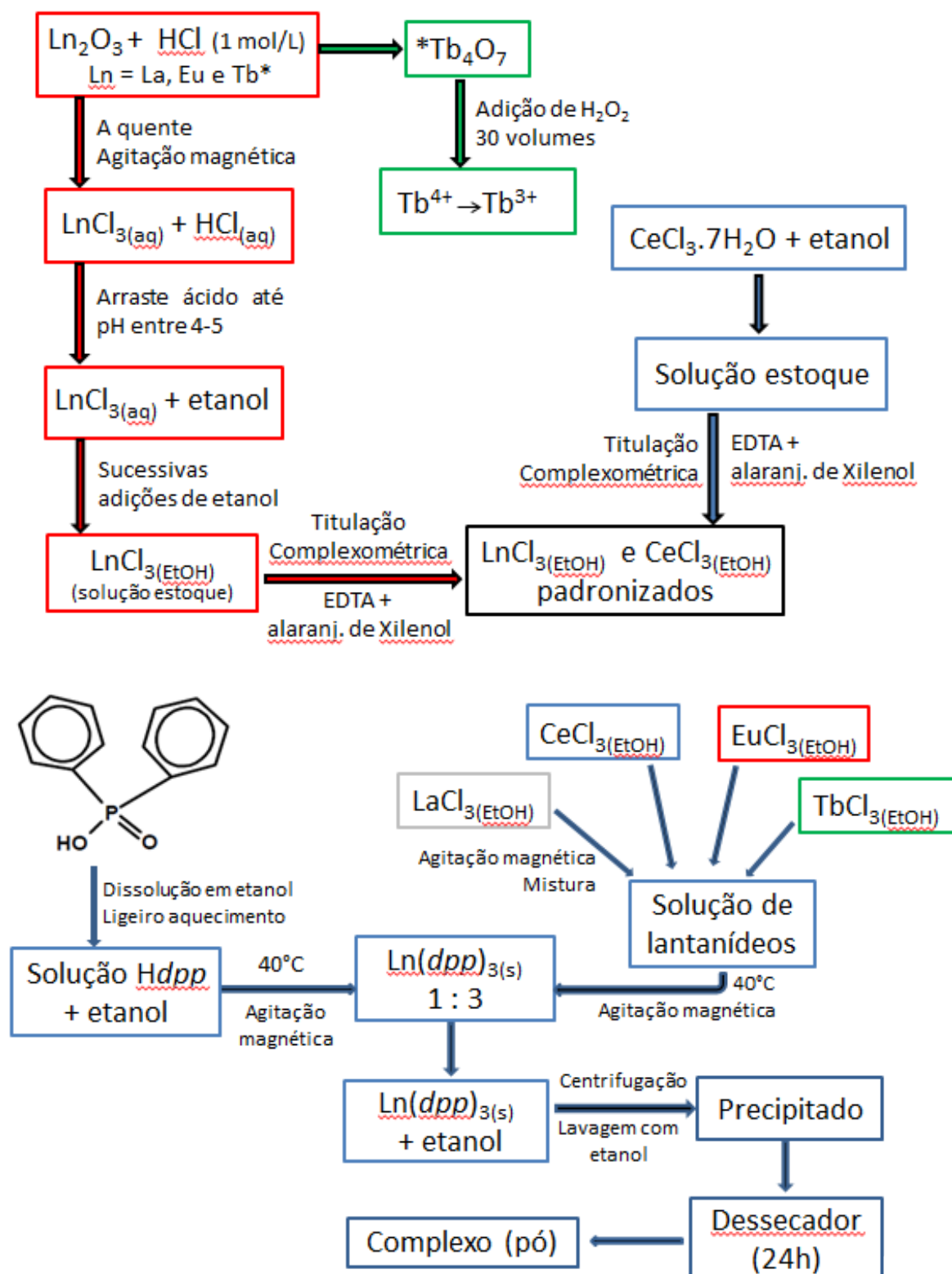
As soluções etanólicas preparadas são aquecidas à 40°C e misturadas sob agitação, na proporção ligante:metal 3:1, até formação de um precipitado branco, o qual é separado da água mãe por centrifugação (5200 rpm) e lavado em ultra som por duas vezes em etanol. A secagem do precipitado ocorre por 24h em dessecador contendo sílica e cloreto de cálcio.

Exemplo de complexação para composto ternário (**Equação 6**):



sendo Ln = Eu ou Tb, x = 0-95% e y = 5%.

Figura 3: Fluxograma do método de preparação dos complexos.



5. Caracterizações

5.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR):

As amostras em forma de pó foram diluídas em KBr e posteriormente conformadas em pastilhas para obtenção dos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho, utilizando um Espectrômetro Perkin Elmer Spectrum FT 2000. A região analisada foi de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} .

5.2 Espectroscopia Vibracional de Espalhamento Raman:

Para obtenção dos espectros vibracionais de espalhamento Raman, tanto do ácido difenilfosfínico, quanto para os complexos das séries do Eu^{3+} e Tb^{3+} , utilizou-se um Espectrofotômetro de espalhamento Raman da marca Horiba Jobin Yvon, modelo LabRamHR, utilizando laser de excitação de 632,81 nm. Os parâmetros definidos nas análises foram os seguintes: abertura de fenda de 50 μm , grade 1800, objetiva 50 WD, tempo de aquisição de 70s, 2 varreduras, sem filtro, analisando a região de 50 a 3500 cm^{-1} . Sendo a potência total do equipamento 17 mW e considerando perdas, a potência que deve chegar à amostra deve ser em torno de 15 mW.

5.3 Difração de Raios X (DRX):

Os difratogramas de Raios X foram obtidos através do método do pó, em porta amostra de vidro, realizada em Difratômetro Siemens D5000, utilizando radiação Cu-K α , no intervalo 2θ entre 4 e 70°, com tempo de contagem de 2s e passo de 0,05°.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura:

Na microscopia eletrônica de varredura utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca Carls Zeiss, modelo EVO LS15. No caso das amostras em questão, utilizou-se o detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante.

O preparo da amostra foi o seguinte: Preparou-se uma suspensão das partículas dos complexos em álcool etílico absoluto e ultrassom por

aproximadamente 10 minutos. Uma gota dessa suspensão é depositada no stub (porta amostra de Al). Na sequência, metaliza-se a amostra com uma fina camada de ouro utilizando o Sputtering da marca Quorum modelo Q 150R ES.

5.5 Análise Térmica:

Para análise térmica das amostras, foi utilizado equipamento SDT Q600, da TA Instruments. As amostras foram feitas à partir de temperatura ambiente até 900°C, com rampa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de O₂ com fluxo de 100mL/min. O cadinho utilizado é de alumina, sendo este mesmo, vazio, utilizado como referência.

5.6 Espectroscopia de Reflectância Difusa:

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos utilizando-se Espectrofotômetro de feixe duplo UV/Vis/NIR, Perkin Elmer Lambda 1050, com esfera integradora de 150 mm de diâmetro, com detectores InGaAs (NIR) e PMT (UV/Vis), operando na faixa espectral de 250 a 2500 nm em modo de reflectância difusa e transmitância. Utilizou-se óxido de magnésio como padrão de absorção e os espectros foram registrados na faixa de 200-800 nm, com passo de 0,5 nm, CBM 70% (largura vertical do feixe), fendas de 1nm (largura horizontal do feixe, selecionada para gerar uma banda espectral com resolução de 1 nm) e tempo de integração de 0,32 segundos.

5.7 Espectroscopia de Luminescência com excitação Ultravioleta:

No estudo das propriedades luminescentes das amostras foram obtidos os espectros de emissão e de excitação dos complexos preparados, utilizando um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog – 3. Os espectros foram registrados na região do ultravioleta e do visível utilizando fotomultiplicadora Horiba Jobin Yvon R928, e lâmpada de xenônio (livre de ozônio).

5.8 Espectroscopia de Luminescência com excitação por Raios X (XEOL):

Para realização das medidas de espectroscopia de luminescência com excitação por raios X utilizou-se um difratômetro de raios X Rigaku, com anodo

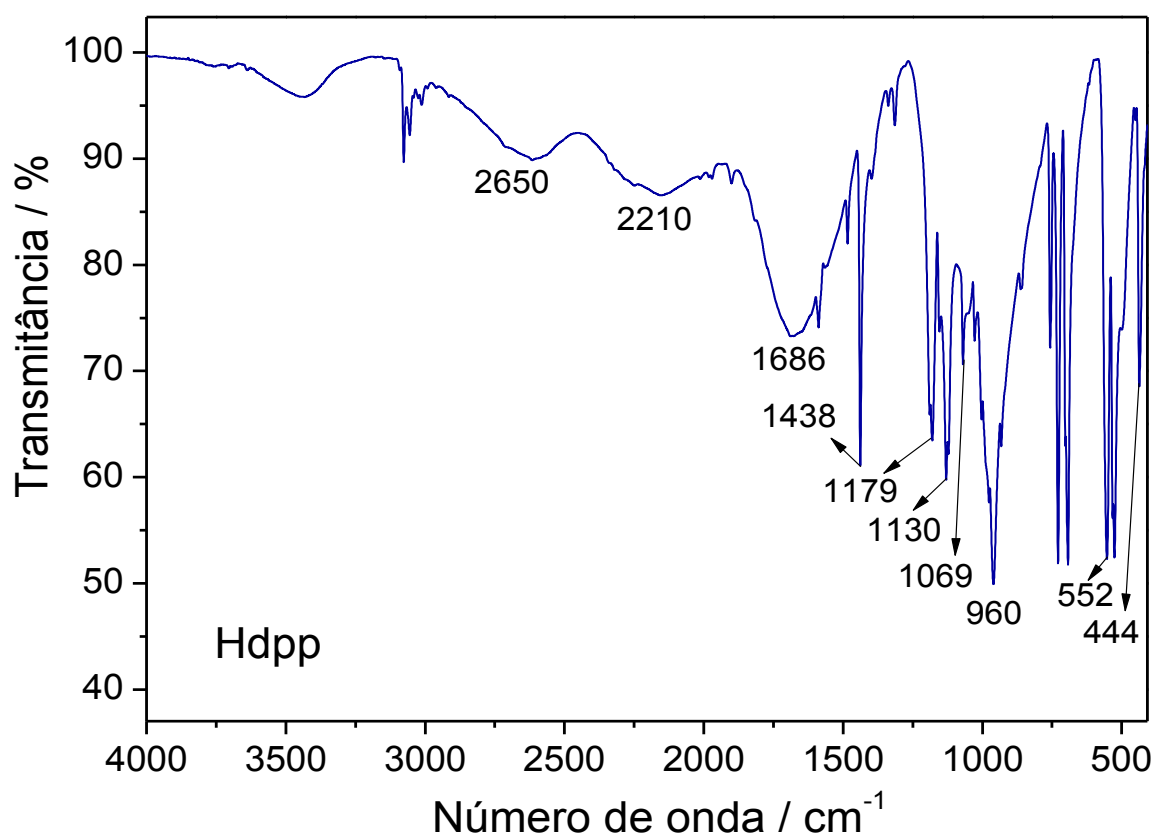
estático de cobre, como fonte de excitação. A potência total do feixe de raios X utilizada foi de 800 W com 40 kV e 20 mA. Coleta-se a luminescência da amostra através de fibra óptica SR-OPT-8050, RoMack Inc., com diâmetro de caroço de 100 μm e comprimento total de 6,0 m, otimizada para as regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Esta fibra óptica é conectada a um espectrofotômetro SHAMROCK 303i, Andor Tech, que contém uma torreta contendo três grades de difração com diferentes resoluções. O sinal de luminescência é registrado em uma câmera CCD de 2048 x 512 pixels NEWTON USB DU940N-BV, Andor Tech, a qual permite aquisição simultânea de luz em determinado intervalo de comprimentos de onda. (OLIVEIRA 2011).

6. Resultados e Discussões:

6.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (FT-IR):

O espectro vibracional de absorção na região do Infravermelho do ácido difenilfosfínico (**Fig. 4**) apresenta suas principais bandas em 2650 e 2210 cm^{-1} devido ao estiramento da hidroxila (O–H) do ácido, uma banda larga em 1686 cm^{-1} que é gerada pelo estiramento da hidroxila em ligação de Hidrogênio O---H-O (ABREU, 2008), uma banda intensa em 1179 e 1130 cm^{-1} devido ao estiramento assimétrico da fosforila (P=O), outra em 1069 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico da fosforila (P=O) (MONTEIRO, et al. 2014) (KOVACS, et al. 2006), e uma banda em 960 cm^{-1} formada pelo estiramento da ligação P–OH (PLANINIC, et al. 2010). As demais bandas estão definidas na **Tabela 4**.

Figura 4: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido difenilfosfínico.

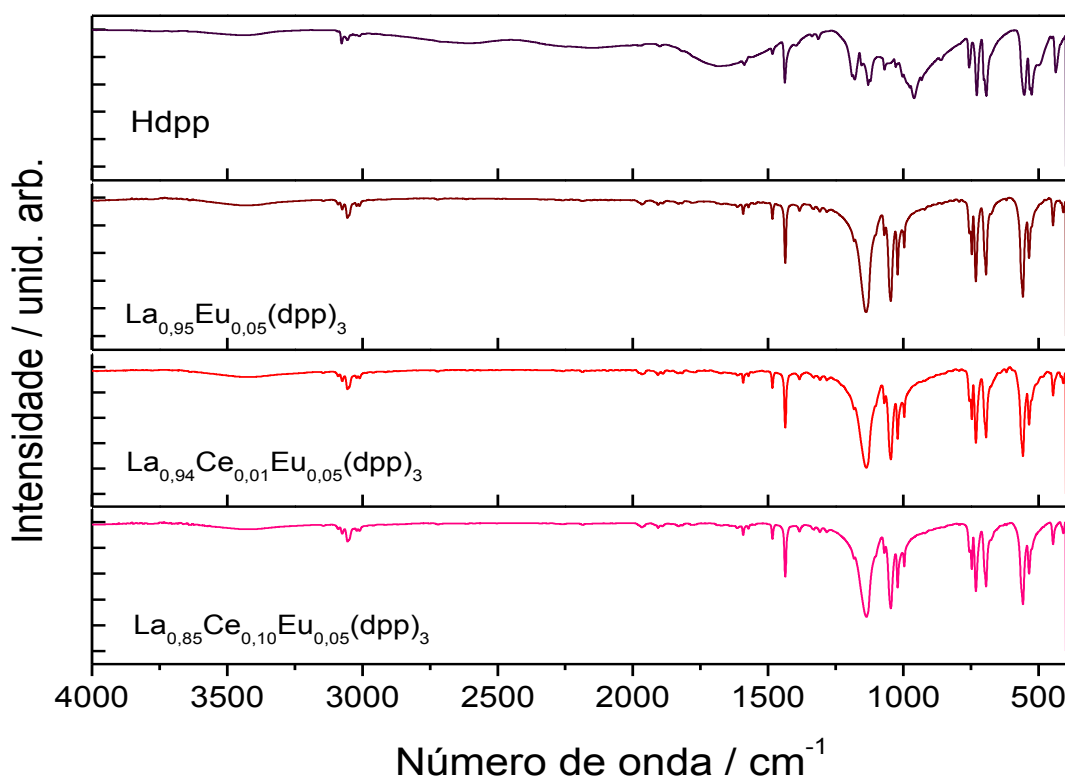


Obra do autor

Os espectros de absorção no infravermelho dos complexos preparados apresentam perfis espectrais semelhantes, tanto nos sistemas contendo Eu^{3+} (**Fig. 5**

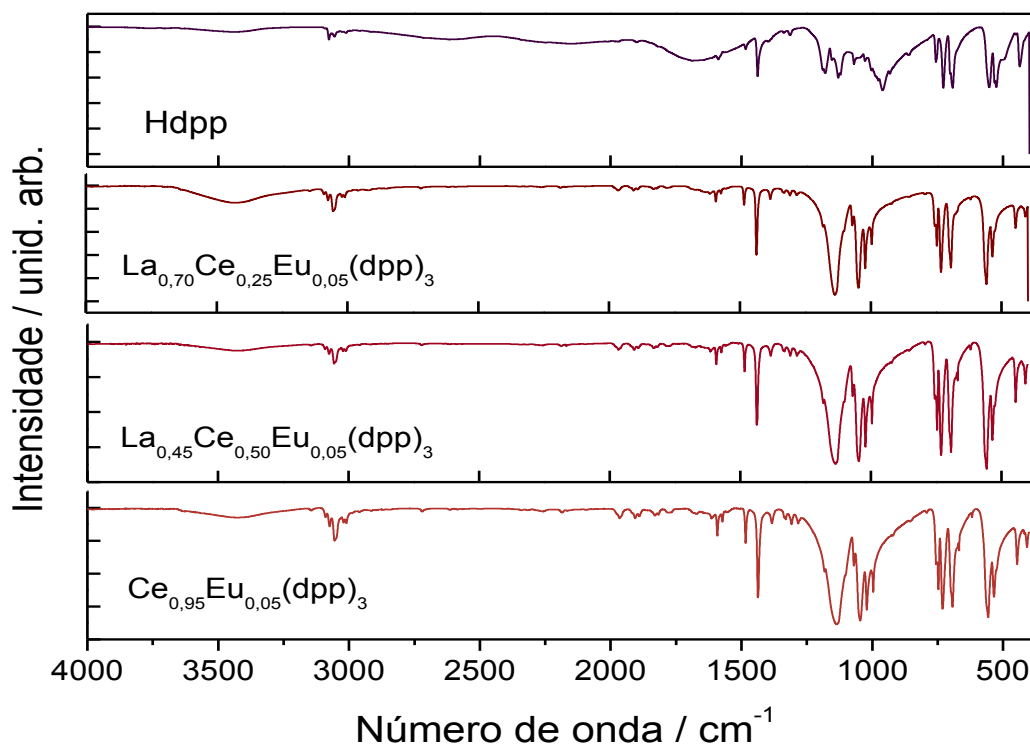
e Fig. 6), como nos sistemas contendo Tb^{3+} (Fig. 7 e Fig. 8). Sendo assim, nesses espectros, podem ser atribuídas as seguintes bandas: estiramento da ligação C–H do anel aromático do ligante em 3054 cm^{-1} e deformação angular dessa mesma ligação em 556 , 692 e 730 cm^{-1} . Observa-se ainda, uma banda fina em 1436 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação C–C (ABREU, 2008), duas bandas finas, porém de elevada intensidade, em 1139 e 1045 cm^{-1} , que são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação P–O (MONTEIRO, et al. 2014), respectivamente e uma banda de menor intensidade em 445 cm^{-1} , que corresponde à deformação angular da ligação O–P–O. (ABREU, 2008). A **Tabela 4** evidencia as diferenças entre os complexos formados e o ácido precursor do ligante, nos espectros de absorção no infravermelho.

Figura 5: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido difenilfosfínico e dos compostos $La_{0,95}Eu_{0,05}(dpp)_3$, $La_{0,94}Ce_{0,01}Eu_{0,05}(dpp)_3$ e $La_{0,85}Ce_{0,10}Eu_{0,05}(dpp)_3$.



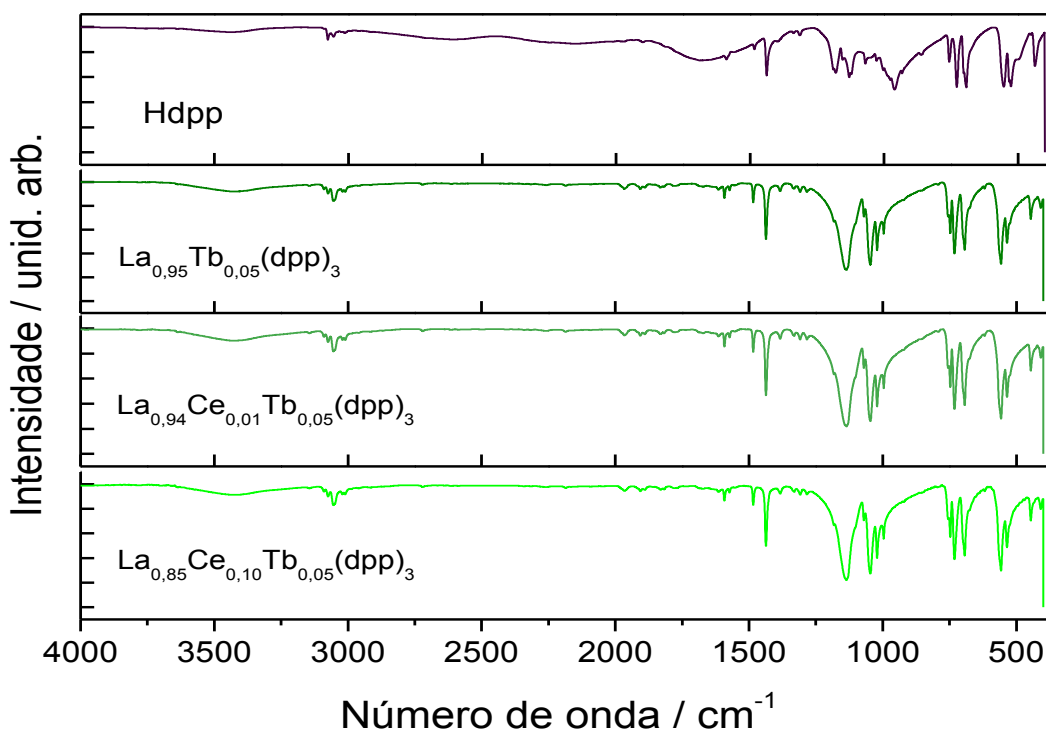
Obra do autor

Figura 6: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido difenilfosfínico e dos compostos $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{La}_{0,45}\text{Ce}_{0,50}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$.



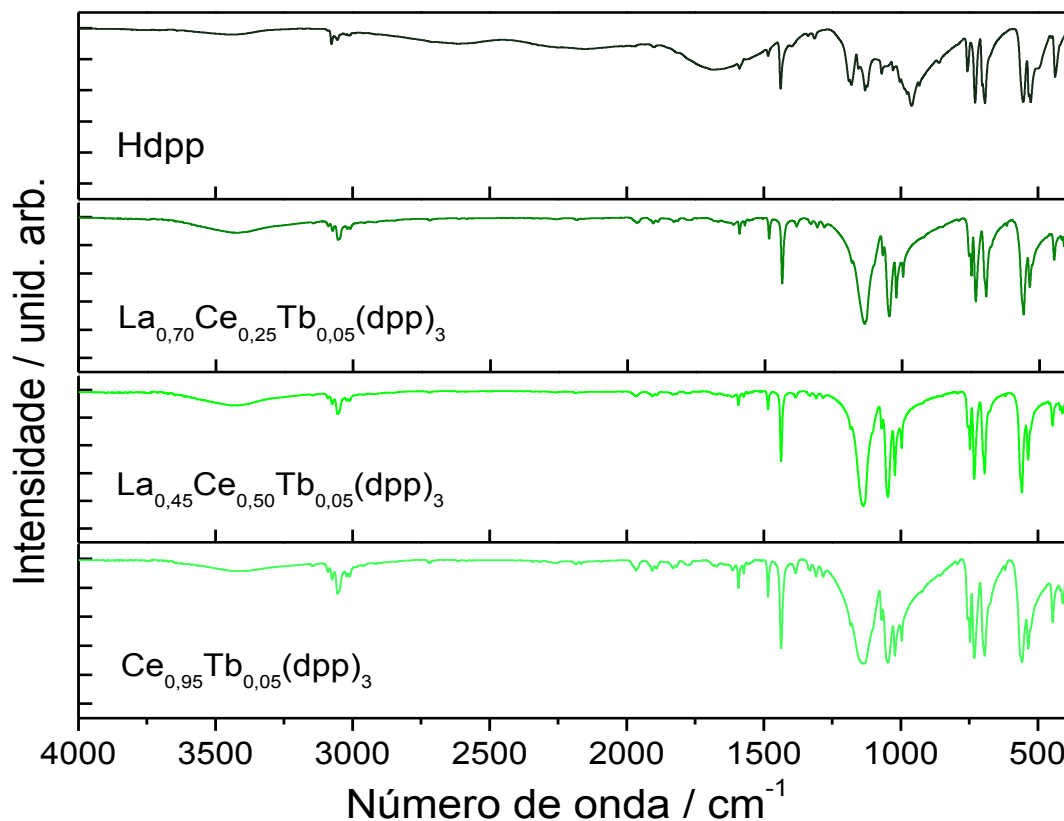
Obra do autor

Figura 7: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido difenilfosfínico e dos compostos $\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$.



Obra do autor

Figura 8: Espectro vibracional na região do infravermelho do ácido difenilfosfínico e dos compostos $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{La}_{0,45}\text{Ce}_{0,50}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{Ce}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$.



Obra do autor

Tabela 4: principais diferenças observadas nas vibrações e deformações nos espectros de absorção no infravermelho, na formação dos complexos, em relação ao ácido difenilfosfínico

Vibração*	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	
	Complexos**	Ácido Difenilfosfínico
$\nu\text{C-H}$	3054 (F) ^A	3076 (F) ^A
$\nu\text{O-H}$	-	2650 e 2210 (m) ^A
$\nu\text{O} \cdots \text{H-O}$	-	1686 (m) ^A
$\nu\text{C=C}$	1436 (F) ^A	1438 (F) ^A
$\nu_{\text{as}}\text{P-O}$	1139 (F) ^D	1179 (F) ^B
$\nu_{\text{s}}\text{P-O}$	1045 (F) ^D	1069 (F) ^B
$\nu\text{P-OH}$	-	960 (f) ^C
$\delta(\text{fp})\text{C-H}$	692 e 730 (F) ^C	694 (F) ^C
δPh	556 (F) ^A	552 (F) ^A
$\delta\text{O-P-O}$	445 (f) ^B	444 (f) ^B

*as = assimétrico; s = simétrico; fp = fora do plano. **F = forte; m = moderada; f = fraca

***Representativo de todos os complexos.

^A(SILVERSTAIN, WEBSTER, 1997; PAVIA, et al. 2008); ^B(MONTEIRO, et al. 2014); ^C(PLANINIC, et al. 2010); ^D(KOVACS, et al. 2006).

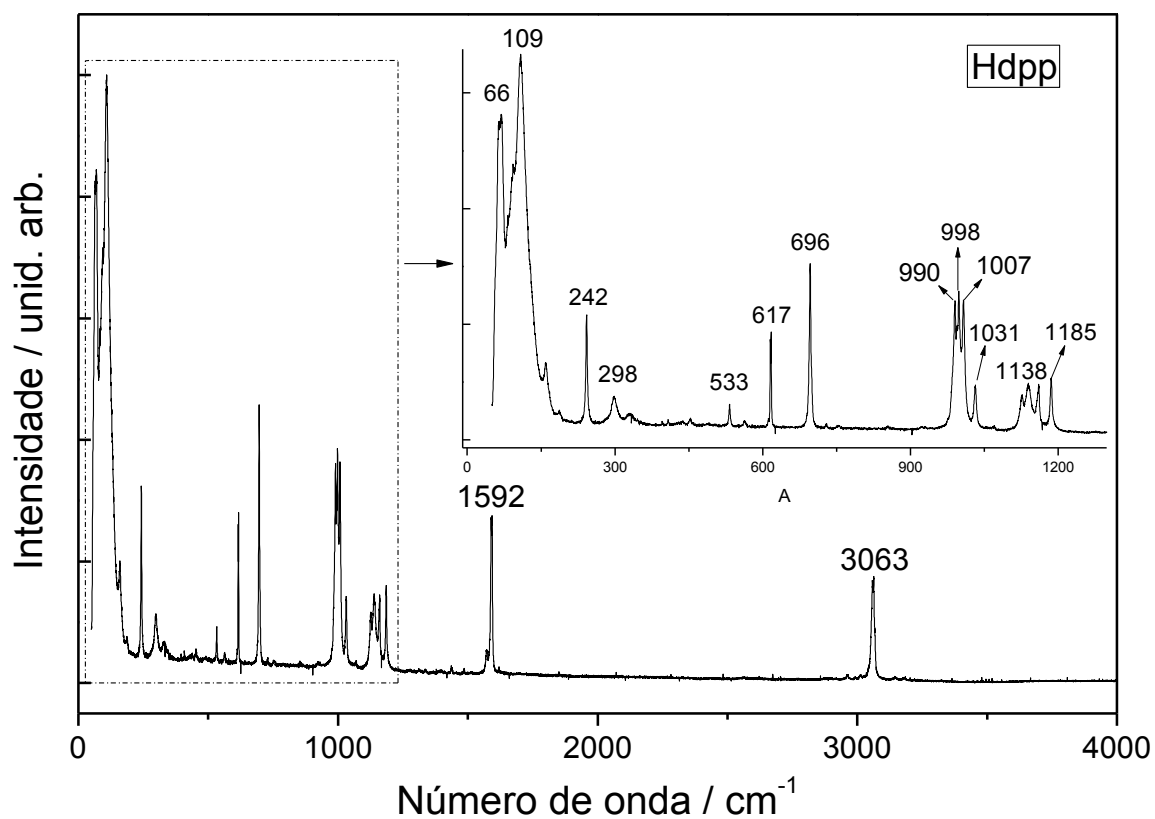
Analisando os espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos sintetizados, observa-se que houve um deslocamento das bandas $\nu(\text{P}-\text{O})$ para uma região de menor energia, indicando que a coordenação ocorre através dos oxigênios do grupo fosforila com $\Delta\nu\text{PO}_{\text{as}}$ de aproximadamente 40 cm^{-1} e $\Delta\nu\text{PO}_{\text{s}}$ de aproximadamente 24 cm^{-1} , em relação ao ácido difenilfosfínico (MONTEIRO, et al. 2014). Nota-se também que há o desaparecimento das bandas de estiramento da ligação em ligação de hidrogênio $\text{O}---\text{H}-\text{O}$ e da ligação $\text{P}-\text{OH}$ nos espectros dos complexos, o que indica uma total ionização do ácido difenilfosfínico. (ABREU, 2008)

6.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman:

A obtenção de espectros Raman tinha por objetivo detectar vibrações das ligações metal – oxigênio ($\text{La}-\text{O}$, $\text{Eu}-\text{O}$, $\text{Tb}-\text{O}$, $\text{Ce}-\text{O}$), a fim de identificar transições vibrônicas nos espectros de luminescência. Porém, há uma complexidade para atribuir seguramente as vibrações observadas nos espectros, devido à falta de referências na literatura (SCARPARI 1996). No espectro do ácido difenilfosfínico (**Fig. 9**), pode-se atribuir as vibrações em 617 cm^{-1} indicando uma deformação angular do anel aromático; em 990 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação $\text{P}-\text{OH}$; em 998 cm^{-1} outra deformação do anel aromático; em 1007 cm^{-1} da “respiração” do anel aromático; 1031 cm^{-1} referente ao estiramento da $(\text{HO})\text{P}=\text{O}$; em 1138 cm^{-1} estiramento da ligação $\text{P}-\text{O}$; em 1592 cm^{-1} do estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ e em 3063 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação $\text{C}-\text{H}$. Os espectros dos sistemas contendo Eu^{3+} (**Fig. 10 e Fig. 11**) e dos sistemas contendo Tb^{3+} (**Fig. 12 e Fig. 13**) apresentaram perfis similares, sem apresentar nenhum componente vibracional diferente, conforme incrementa-se a concentração de Ce^{3+} nos sistemas ternários $\text{La}_{0,95-x}\text{Ce}_x\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{La}_{0,95-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$. Notam-se vibrações em 618 cm^{-1} da deformação angular do anel aromático; em 996 cm^{-1} da deformação angular do anel aromático; em 1023 cm^{-1} , referente a “respiração” do anel aromático; em 1150 cm^{-1} estiramento $\text{P}-\text{O}$; em 1593 cm^{-1} do estiramento $\text{C}=\text{C}$ e em 3057 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação $\text{C}-\text{H}$. Os espalhamentos em 159 e 192 cm^{-1} possivelmente indicam estiramentos simétricos e assimétricos das ligações metal-oxigênio ($\text{Ln}-\text{O}$), e o espalhamento em 57 cm^{-1} é suposto referente a deformação angular dessa ligação, já que estes deslocamentos encontram-se na região de maior probabilidade para esse tipo de ligação, ou seja, com $\nu < 300\text{ cm}^{-1}$. A **Tabela 5** relaciona as

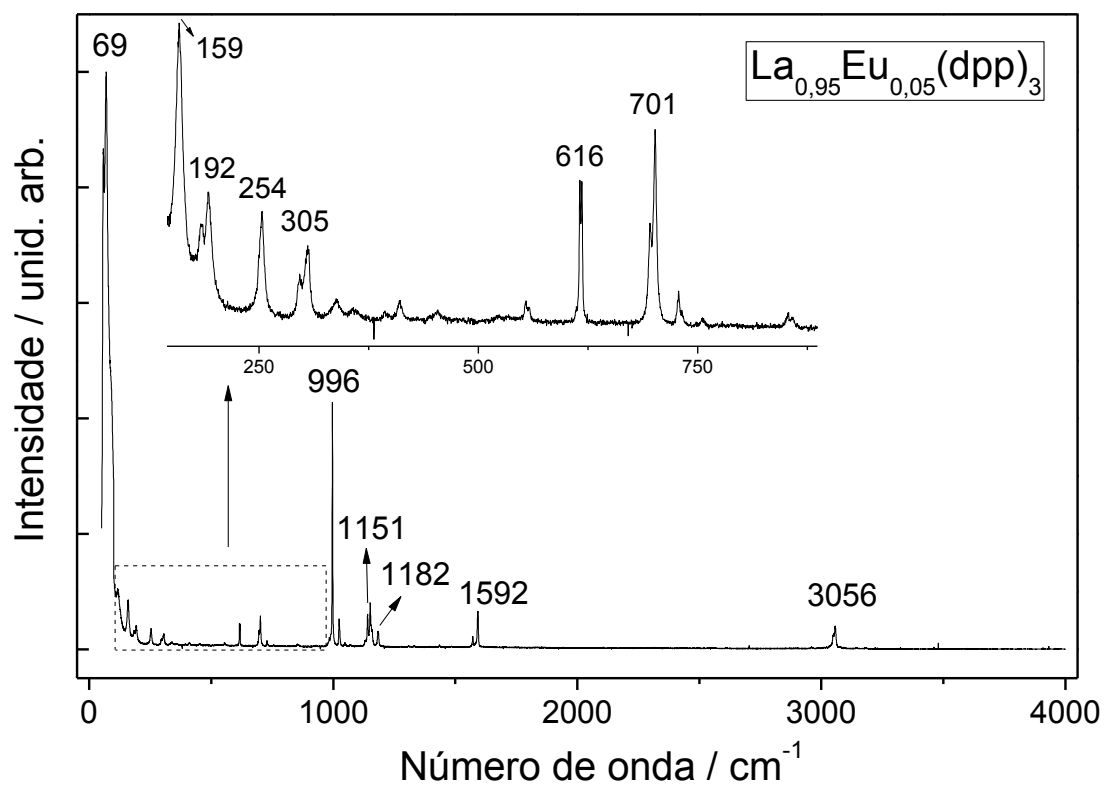
vibrações com as energias dos espalhamentos observados nos espectros. Como se deu a complexação entre os cátions Ln^{3+} e a base conjugada do ácido (difenilfosfinato) várias bandas do espectro Raman dos complexos sofreram deslocamentos e/ou desapareceram em relação ao espectro do ácido *Hdpp*.

Figura 9: Espectro de espalhamento Raman do ácido difenilfosfínico.



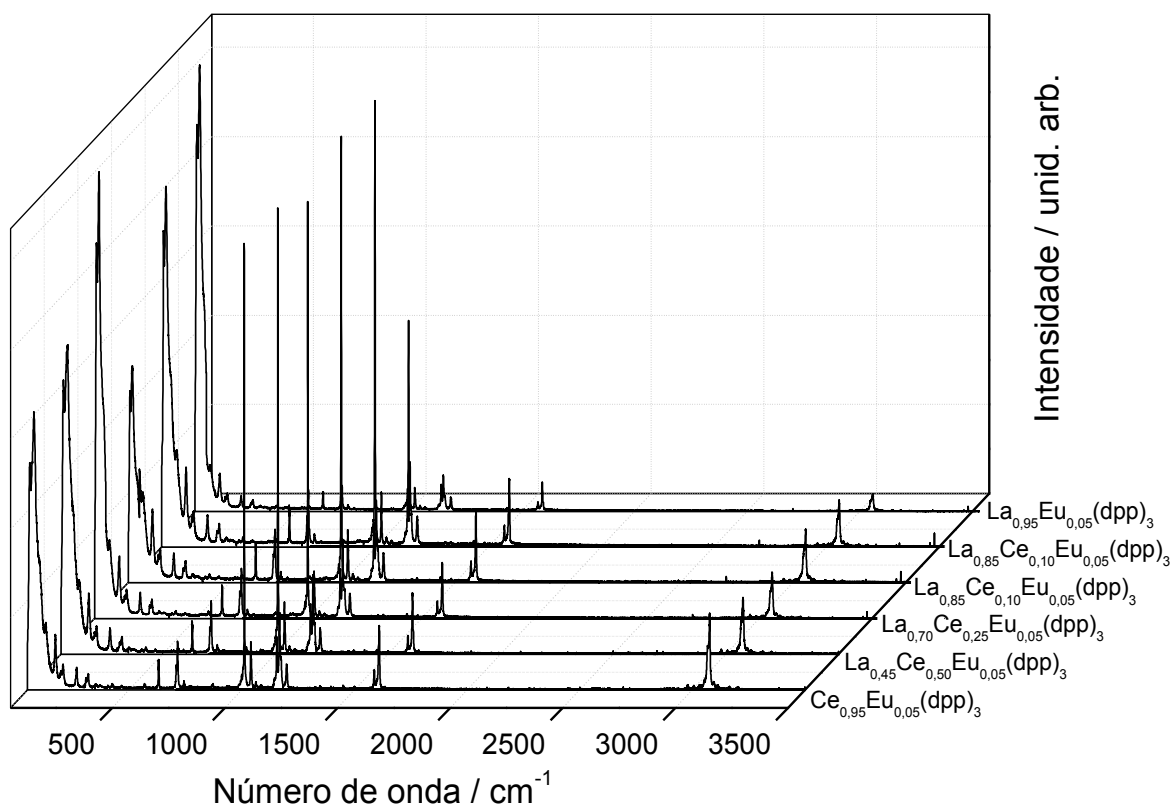
Obra do autor

Figura 10: Espectro de espalhamento Raman do complexo $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$.



Obra do autor

Figura 11: Espectro de espalhamento Raman dos complexos da série Eu^{3+} .



Obra do autor

Figura 12: Espectro de espalhamento Raman do complexo $\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$.

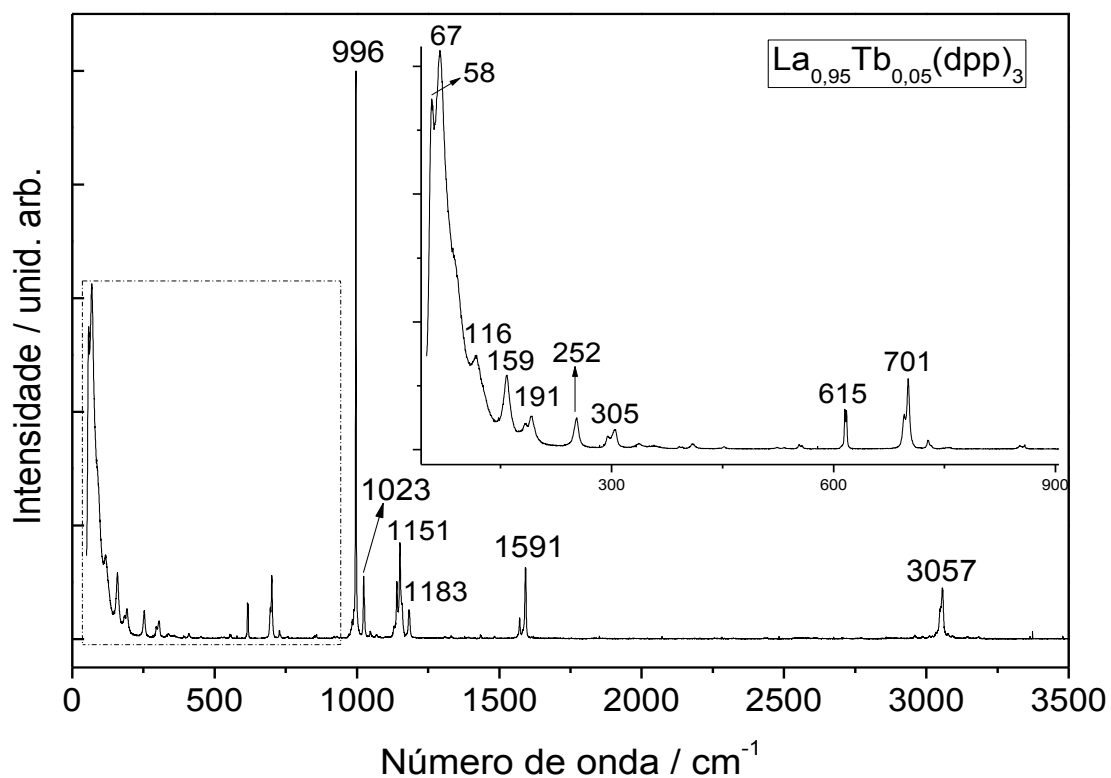


Figura 13: Espectro de espalhamento Raman dos complexos da série Tb^{3+} .

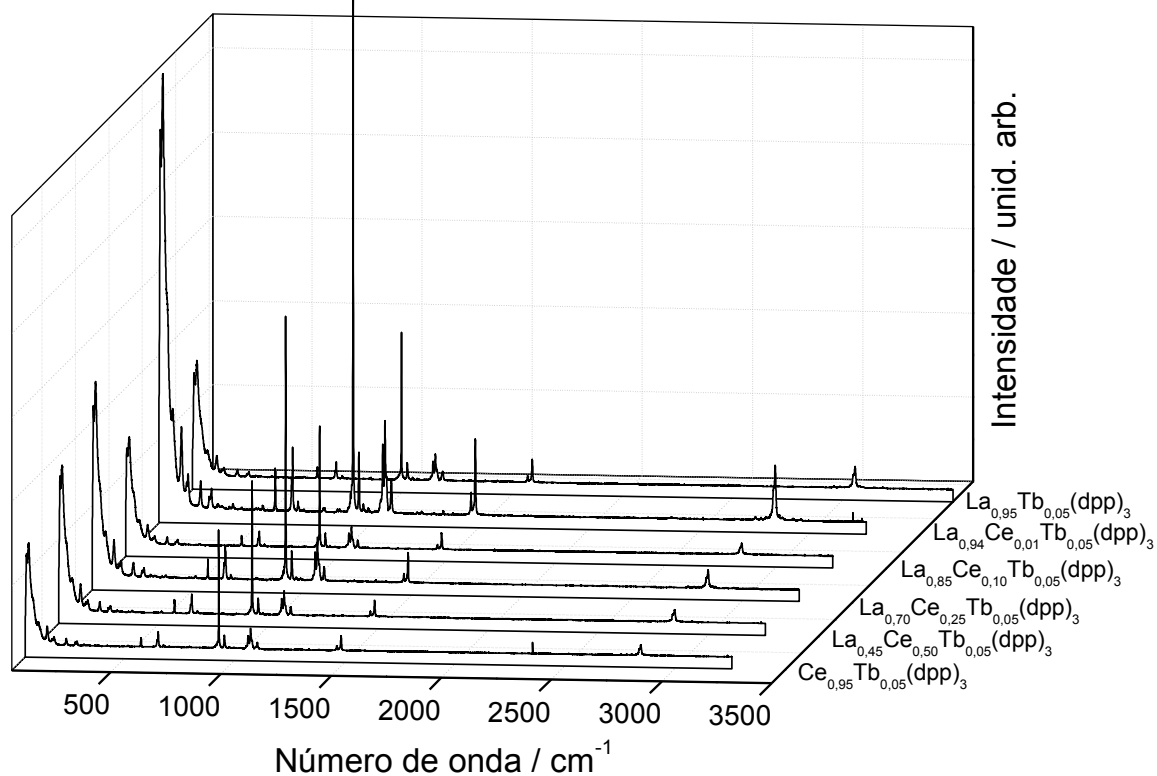


Tabela 5: Atribuição das energias vibracionais dos espectros de espalhamento Raman dos complexos preparados e do ácido difenilfosfínico (LIN-VIEN, et. al. 1991).

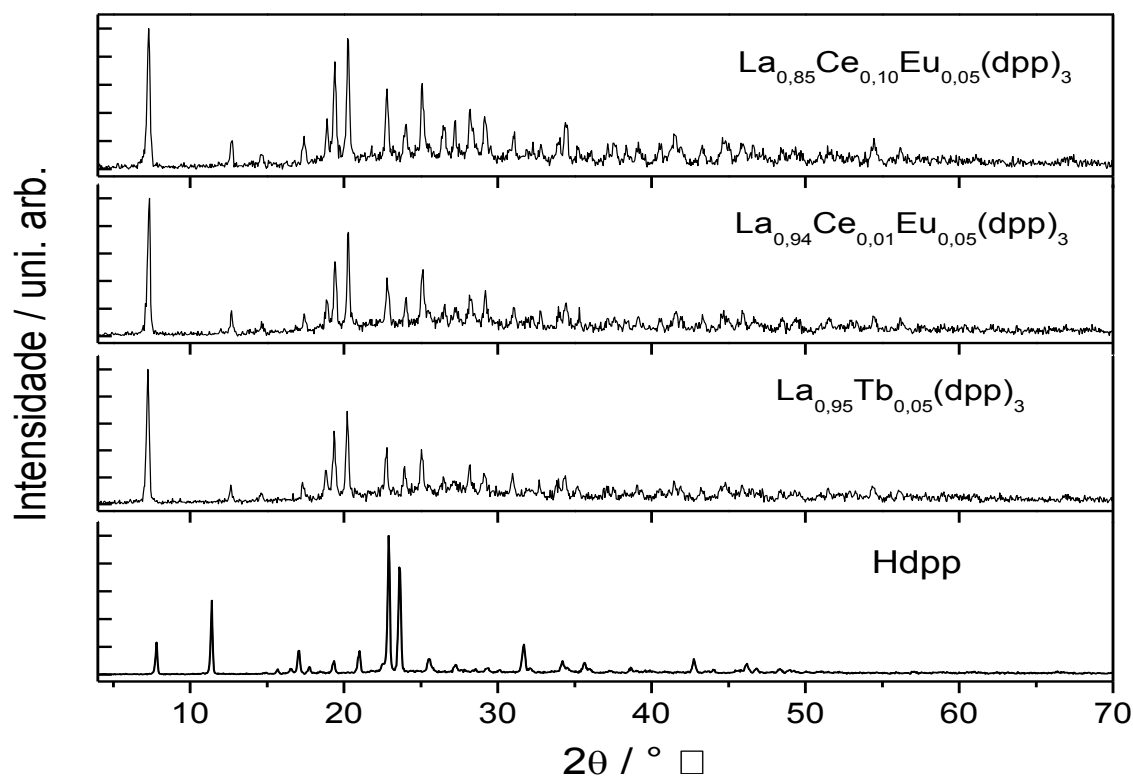
Número de onda ($\bar{\nu}$ / cm^{-1})		Atribuição
Complexos	Ácido Difenilfosfínico	
57	-	δ O-Ln-O
69	66	--
117	109	--
159	-	ν . Ln-O
192	-	ν Ln-O
253	242	--
305	298	--
-	533	--
618	617	δ Anel Aromático
701	696	--
-	990	ν P-OH
996	998	δ Anel Aromático
1023-	1007	"respiração" do anel aromático
-	1031	ν (HO)P=O
-	1138	ν P-O
1150	-	ν C-C
-	1185	--
1593	1592	ν C=C
3057	3063	ν C-H

6.3 Difração de Raios X (DRX):

As distâncias interplanares (d_{hkl}) foram obtidas a partir da equação de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$). Para os cálculos, foi considerada a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e as difrações de primeira ordem, com $n = 1$. Vale ressaltar o surgimento da difração com $d_{hkl} \sim 12 \text{ \AA}$ nas amostras dos complexos em relação ao ácido difenilfosfínico. O aumento da concentração dos cátions Ce^{3+} desloca essa difração para maiores valores de 2θ , isto é, maior d_{hkl} .

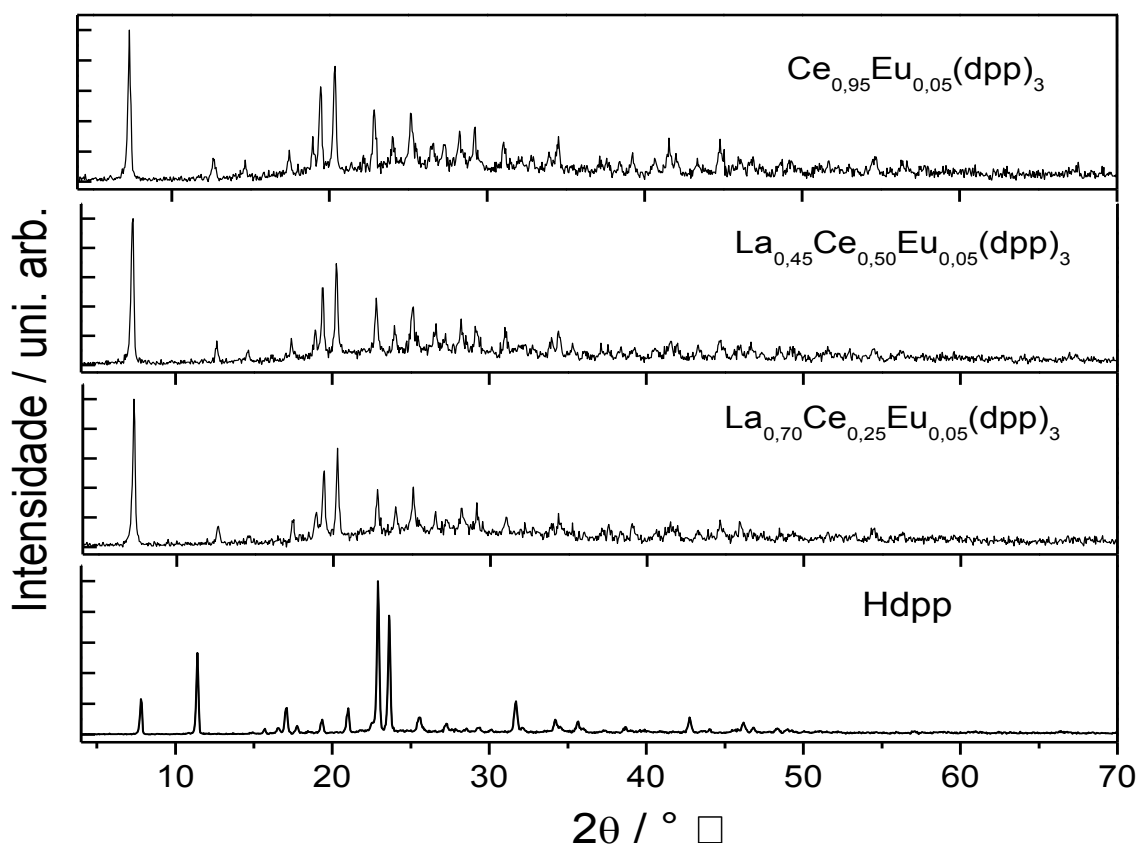
Os difratogramas da série do Eu^{3+} (**Fig. 14 e Fig. 15**) indicam que em princípio não há excesso de ligante, sendo cristalizados complexos semelhantes aos obtidos por (ABREU, et al. 2013), (ROSA 2011).

Figura 14: Difratomogramas do ácido Difenilfosfínico e dos complexos dopados com Eu^{3+} .



Obra do autor

Figura 15: Difratomogramas do ácido Difenilfosfínico e dos complexos dopados com Eu^{3+} .



Obra do autor

As **Tabelas 6 e 7** comparam a intensidade dos principais picos de difração observados nos difratogramas de raios X dos complexos contendo Eu^{3+} com o ácido difenilfosfínico, variando-se a concentração de Ce^{3+} (0-95 at.%). Os valores foram obtidos dividindo-se a intensidade dos picos de difração pela intensidade do pico de difração de maior intensidade (referência – 100%), dados em porcentagem.

Os difratogramas dos complexos dos sistemas binários e ternários são caracterizados pela presença da difração de baixo ângulo em torno de 7° em 2θ . Esta difração está associada a maior distância interplanar destes compostos químicos, com valor de $\sim 12 \text{ \AA}$. É possível notar que o incremento da concentração de Ce^{3+} desloca esta distância de 12,05 para 12,13 $\text{ \AA}$, indicando uma maior alteração na direção 100. Os demais valores das distâncias interplanares d_{hkl} ($\text{ \AA}$) são semelhantes e apresentam variações da ordem de 0,01 $\text{ \AA}$, indicando que a partir da difratometria de raios X, a composição do sistema influencia a cristalização dos complexos.

Tabela 6: Picos de difração de maior intensidade nos difratogramas de Raios X do ácido difenilfosfínico e dos complexos $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$.

Ácido Difenilfosfínico		$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$		$\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$		$\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	
$d_{hkl} / \text{ \AA}$	I/I_0	$d_{hkl} / \text{ \AA}$	I/I_0	$d_{hkl} / \text{ \AA}$	I/I_0	$d_{hkl} / \text{ \AA}$	I/I_0
-	-	12,05	100	12,13	100	12,13	100
11,325	23	-	-	-	-	-	-
7,767	53	-	-	-	-	-	-
4,586	9,9	4,564	59	4,590	76	4,575	58
4,235	17	4,381	73	4,386	86	4,390	67
3,871	100	3,900	46	3,906	56	3,900	38
3,760	77	3,702	23	3,709	39	3,705	19
3,483	11	3,541	46	3,552	59	3,549	44
-	-	3,164	43	3,161	48	3,163	32
3,043	4,6	3,058	33	3,063	46	3,063	26
2,824	22	2,878	26	2,880	38	2,885	23
2,616	9,8	2,602	29	2,598	32	2,607	22

Tabela 7: Picos de difração de maior intensidade nos difratogramas de Raios X do ácido difenilfosfínico e dos complexos $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $\text{La}_{0,45}\text{Ce}_{0,50}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$.

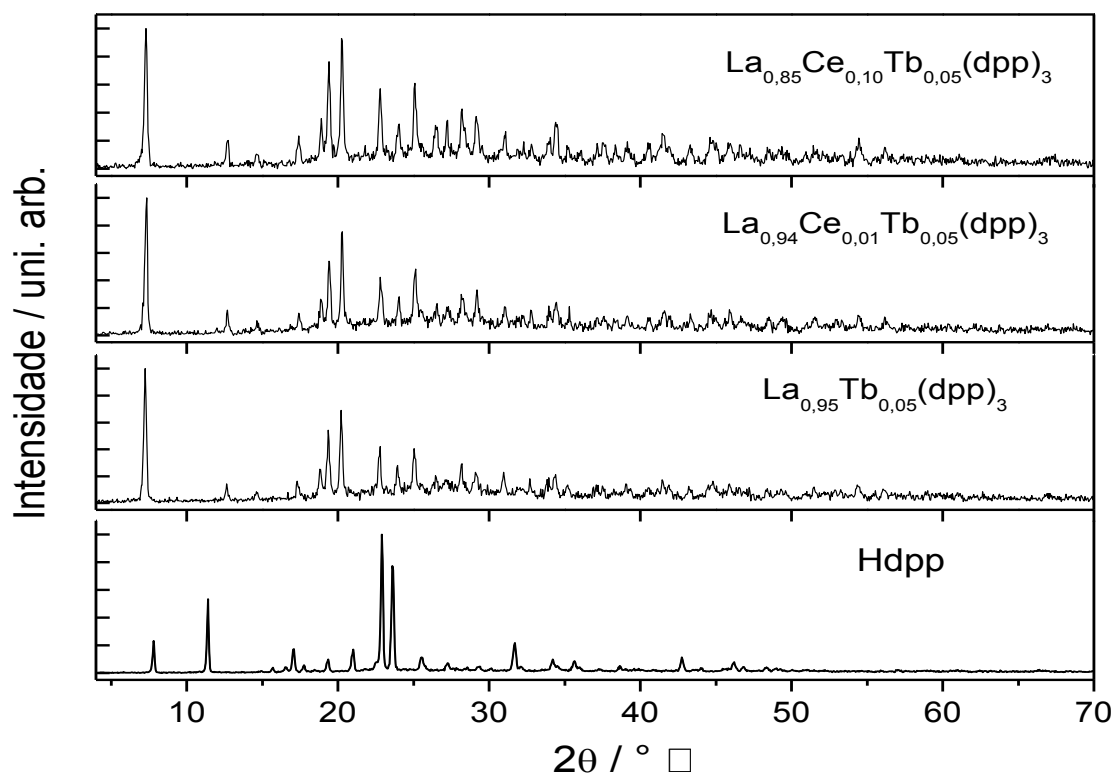
Ácido Difenilfosfínico		$\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$		$\text{La}_{0,45}\text{Ce}_{0,50}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$		$\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	
d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0
-	-	12,13	100	12,13	100	12,13	100
11,325	23	-	-	-	-	-	-
7,767	53	-	-	-	-	-	-
4,586	9,9	4,584	51	4,585	53	4,567	63
4,235	17	4,386	67	4,376	69	4,371	76
3,871	100	3,896	39	3,897	46	3,884	47
3,760	77	3,711	27	3,712	27	3,706	30
3,483	11	3,547	40	3,541	40	3,533	45
-	-	3,160	26	3,162	31	3,157	34
3,043	4,6	3,065	30	3,056	26	3,054	36
2,824	22	2,883	20	2,879	26	2,874	26
2,616	9,8	2,603	23	2,605	23	2,595	30

Os complexos do sistema ternário contendo Tb^{3+} (**Fig. 16 e Fig. 17**) se comportam da mesma maneira, porém com pequenas alterações das distâncias interplanares d_{hkl} devido à diminuição do raio iônico quando se passa de Eu^{3+} para Tb^{3+} como mostrado na **Tabela 8** (SHANNON, 1976). As **Tabelas 9 e 10** comparam a intensidade dos principais picos de difração observados nos difratogramas de raios X dos complexos contendo Tb^{3+} com o ácido difenilfosfínico, variando-se a concentração de Ce^{3+} (0-95 at.%). Os valores foram obtidos dividindo-se a intensidade dos picos de difração pela intensidade do pico de difração de maior intensidade (referência – 100%), dados em porcentagem.

Tabela 8: Raio iônico de alguns íons lantanídeos trivalentes.

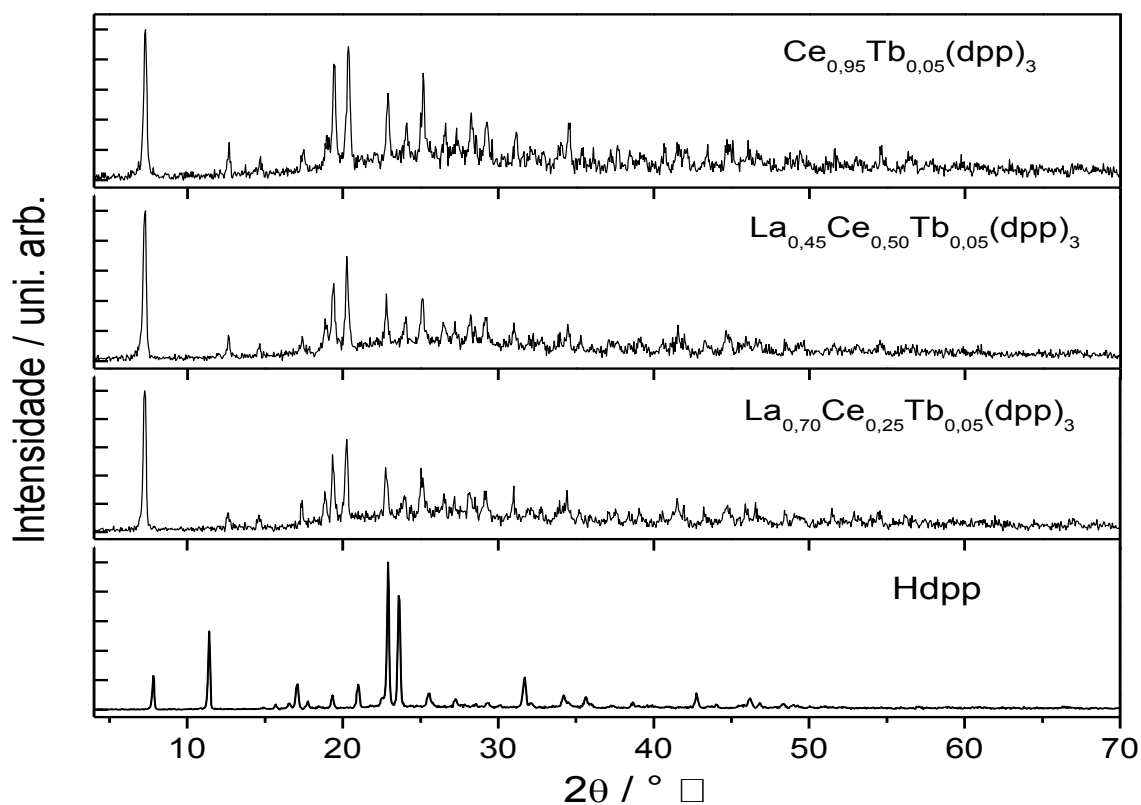
Ln (III)	R / Å (NC = 6)
La	1,032
Ce	1,01
Eu	0,947
Tb	0,923

Figura 16: Difratomogramas do ácido Difenilfosfínico e dos complexos dopados com Tb^{3+} .



Obra do autor

Figura 17: Difratomogramas do ácido Difenilfosfínico e dos complexos dopados com Tb^{3+} .



Obra do autor

Tabela 9: Picos de difração de maior intensidade nos difratogramas de Raios X do ácido difenilfosfínico e dos complexos $\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$.

Ácido Difenilfosfínico		$\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$		$\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$		$\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$	
$d_{\text{hkl}} / \text{\AA}$	I/I_0	$d_{\text{hkl}} / \text{\AA}$	I/I_0	$d_{\text{hkl}} / \text{\AA}$	I/I_0	$d_{\text{hkl}} / \text{\AA}$	I/I_0
-	-	12,14	100	12,04	100	12,14	100
11,325	23	-	-	-	-	-	-
7,767	53	-	-	-	-	-	-
4,586	9,9	4,567	54	4,573	54	4,567	76
4,235	17	4,390	69	4,383	75	4,376	93
3,871	100	3,908	42	3,893	42	3,899	57
3,760	77	3,711	28	3,697	28	3,697	32
3,483	11	3,545	40	3,543	48	3,543	61
-	-	3,169	28	3,163	30	3,156	43
3,043	4,6	3,062	23	3,056	33	3,059	37
2,824	22	2,887	23	2,878	20	2,883	26
2,616	9,8	2,605	21	2,605	24	2,604	33

Tabela 10: Picos de difração de maior intensidade nos difratogramas de Raios X do ácido difenilfosfínico e dos complexos $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $\text{La}_{0,45}\text{Ce}_{0,50}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{Ce}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$.

Ácido Difenilfosfínico		$\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$		$\text{La}_{0,45}\text{Ce}_{0,50}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$		$\text{Ce}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$	
d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0	d_{hkl}	I/I_0
-	-	12,22	100	12,23	100	12,14	100
11,325	23	-	-	-	-	-	-
7,767	53	-	-	-	-	-	-
4,586	9,9	4,578	55	4,582	52	4,571	77
4,235	17	4,380	66	4,374	70	4,364	88
3,871	100	3,899	46	3,896	45	3,884	57
3,760	77	3,719	25	3,702	29	3,694	38
3,483	11	3,544	45	3,544	41	3,534	71
-	-	3,163	28	3,167	31	3,152	44
3,043	4,6	3,056	29	3,062	28	3,053	38
2,824	22	2,884	32	2,878	25	2,873	32
2,616	9,8	2,605	30	2,600	24	2,595	38

Os difratogramas de raios X apresentaram comportamentos estruturais similares, sendo que possivelmente o aumento da concentração de Ce^{3+} diminui a cristalinidade dos compostos. Porém, os valores da largura a meia altura para a série do Európio não seguem um padrão, sendo observado um mínimo quando se tem 25% de Ce^{3+} na formulação do complexo. Já para a série do Tb, observa-se uma tendência do aumento da largura a meia altura, retificando a diminuição da cristalinidade observada, como mostra a **Tabela 11**. É possível observar um pequeno halo de difração na região de 2θ compreendida entre $16,5^\circ$ a 36° , indicando que o complexo formado apresenta uma estrutura cristalográfica com domínios predominantemente cristalinos, mas com presença de domínios de baixa cristalinidade.

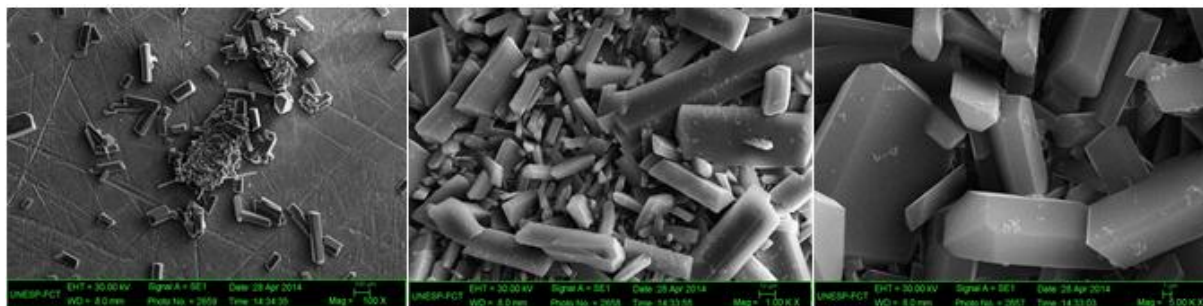
Tabela 11: Valor da largura a meia altura (FWHM) da difração de maior intensidade (100) dos compostos preparados.

Composto	Largura a Meia Altura (FWHM) / °
$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	0,2110
$\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	0,2400
$\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	0,2289
$\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	0,1878
$\text{La}_{0,45}\text{Ce}_{0,50}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	0,1936
$\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$	0,2012
$\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$	0,1950
$\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$	0,2144
$\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$	0,2108
$\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$	0,2117
$\text{La}_{0,45}\text{Ce}_{0,50}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$	0,2288
$\text{Ce}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$	0,2439

6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura:

As medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas a fim de se observar a morfologia dos complexos sintetizados. As fotomicrografias do ácido difenilfosfínico apresentam aglomerados com uma geometria de distribuição hexagonal (**Fig. 18**).

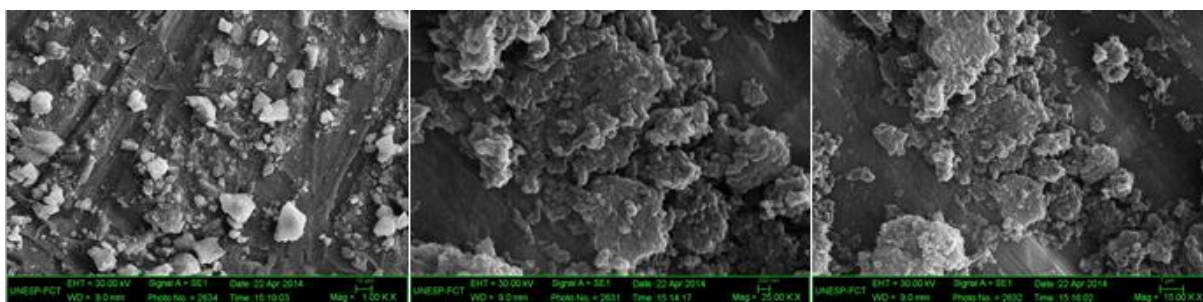
Figura 18: Fotomicrografias do ácido difenilfosfínico com escala de 100 μm , 10 μm e 1 μm , respectivamente.



Obra do autor

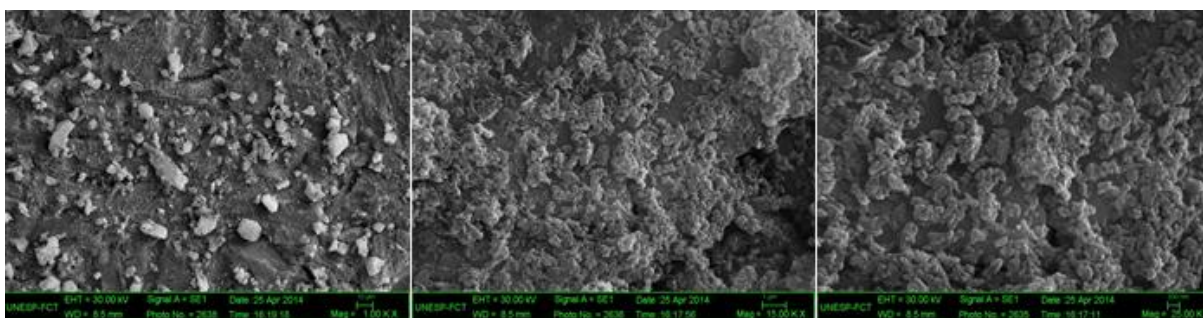
As fotomicrografias para os complexos da série do Eu^{3+} apresentam aglomerados, sem uma forma definida (**Fig. 19 a Fig. 24**). A adição de Ce^{3+} pode diminuir o tamanho dos agregados.

Figura 19: Fotomicrografias do composto $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.



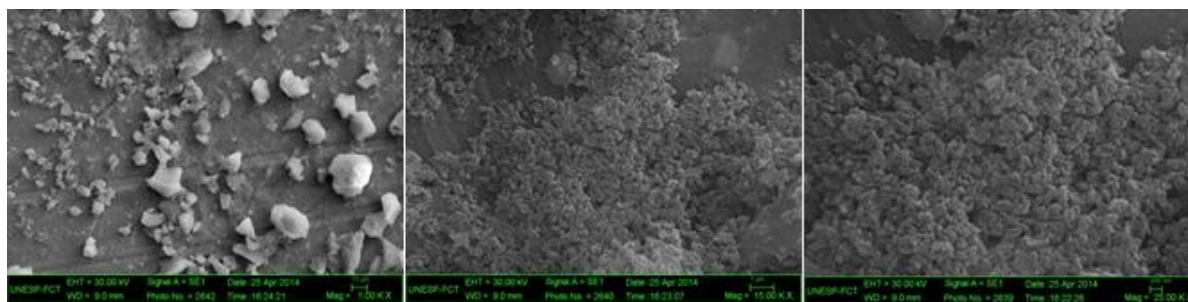
Obra do autor

Figura 20: Fotomicrografias do composto $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.



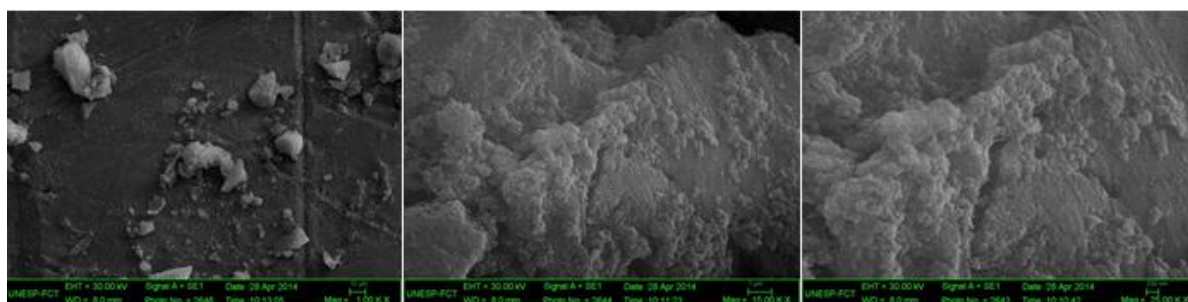
Obra do autor

Figura 21: Fotomicrografias do composto $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.



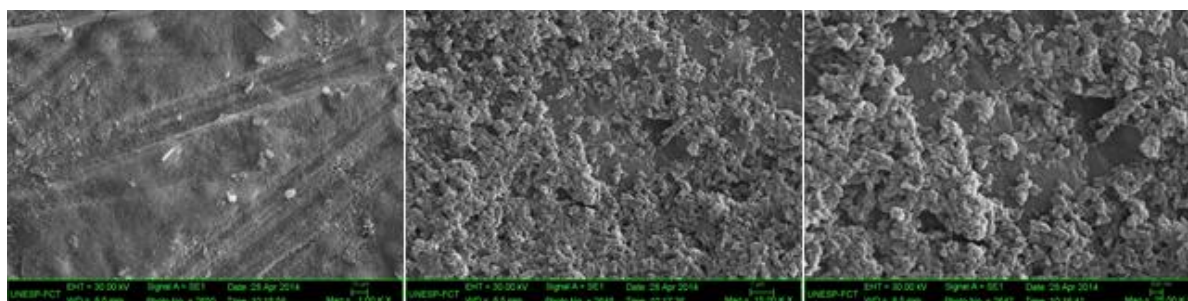
Obra do autor

Figura 22: Fotomicrografias do composto $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.



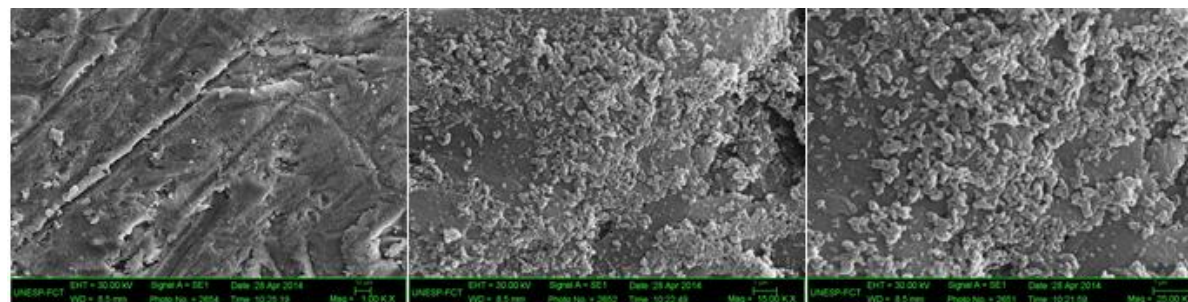
Obra do autor

Figura 23: Fotomicrografias do composto $\text{La}_{0,45}\text{Ce}_{0,50}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.



Obra do autor

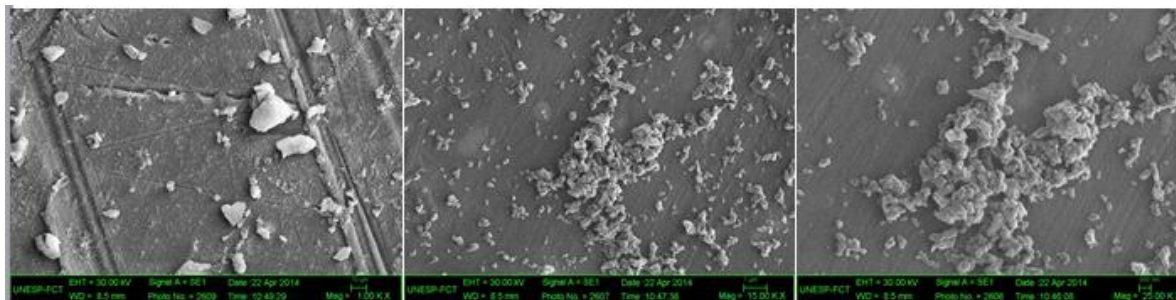
Figura 24: Fotomicrografia do composto $\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 1 μm , respectivamente.



Obra do autor

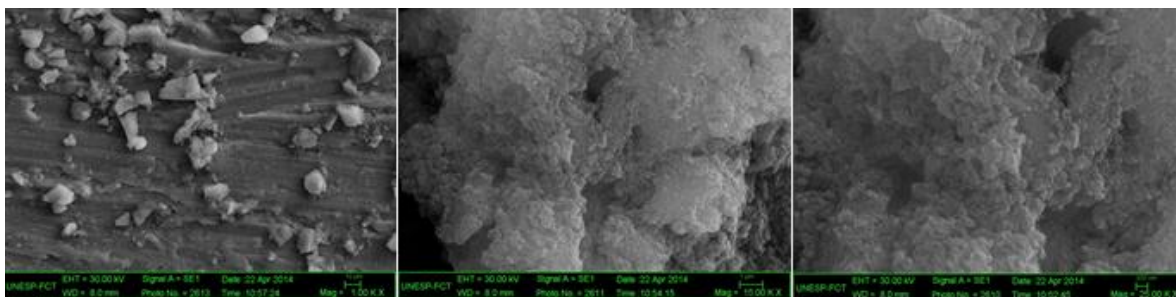
Os complexos da série do Tb^{3+} apresentam fotomicrografias similares às da série anterior, sendo possível observar aglomerados sem uma forma definida (**Fig. 25 a Fig. 30**).

Figura 25: Fotomicrografias do composto $La_{0,95}Tb_{0,05}(dpp)_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.



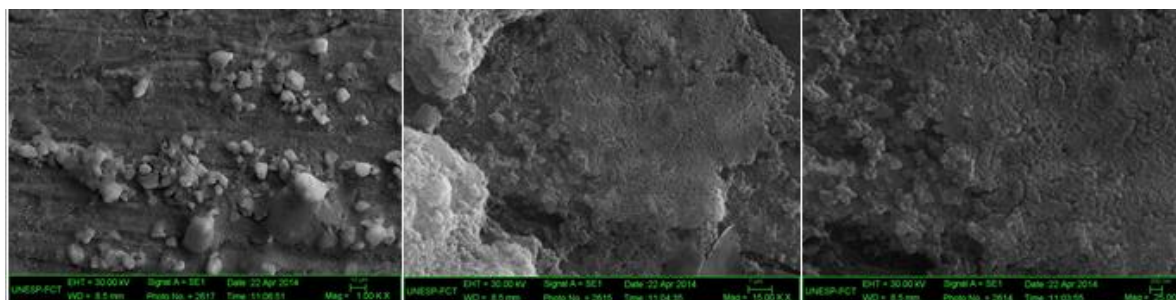
Obra do autor

Figura 26: Fotomicrografias do composto $La_{0,94}Ce_{0,01}Tb_{0,05}(dpp)_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.



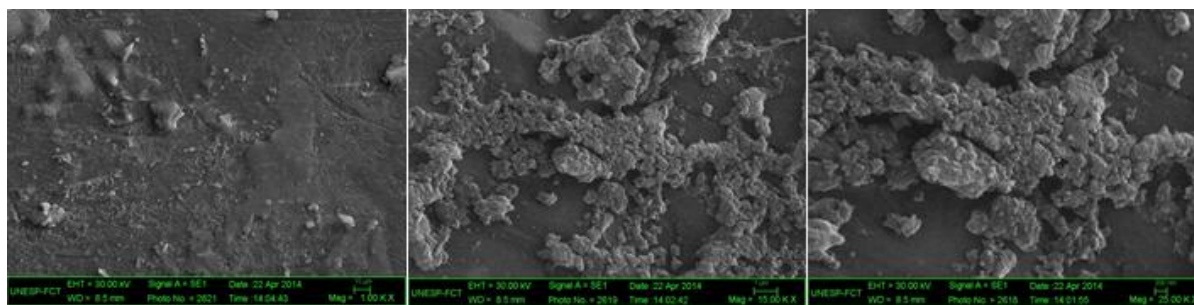
Obra do autor

Figura 27: Fotomicrografias do composto $La_{0,85}Ce_{0,10}Tb_{0,05}(dpp)_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.



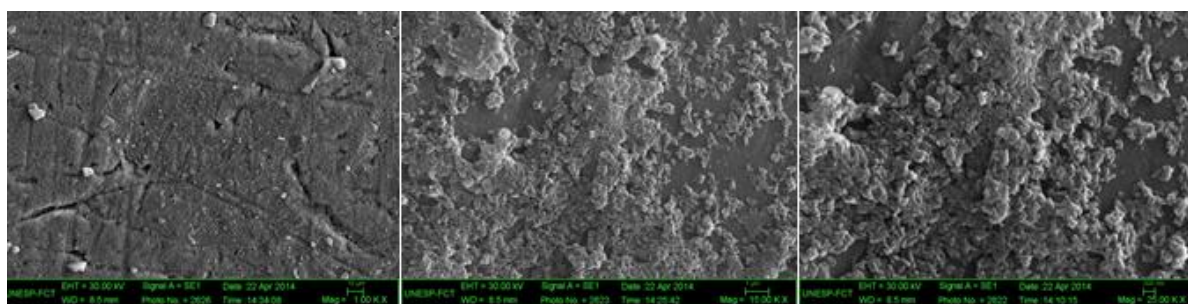
Obra do autor

Figura 28: Fotomicrografias do composto $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.



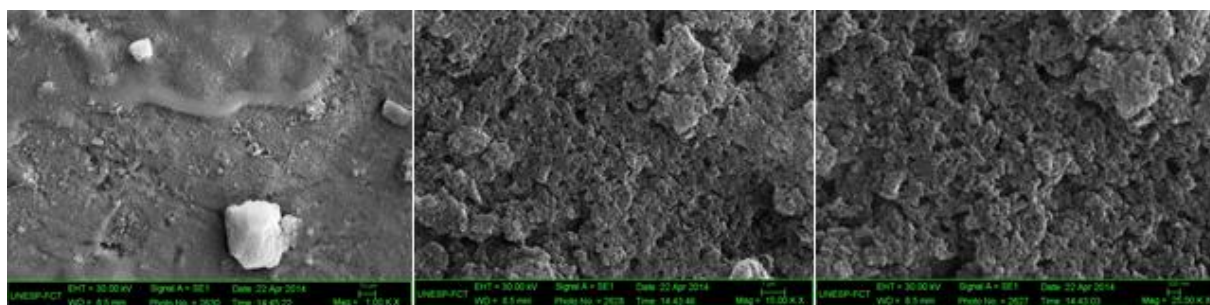
Obra do autor

Figura 29: Fotomicrografias do composto $\text{La}_{0,45}\text{Ce}_{0,50}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.



Obra do autor

Figura 30: Fotomicrografia do composto $\text{Ce}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ com escala de 10 μm , 1 μm e 300 nm, respectivamente.



Obra do autor

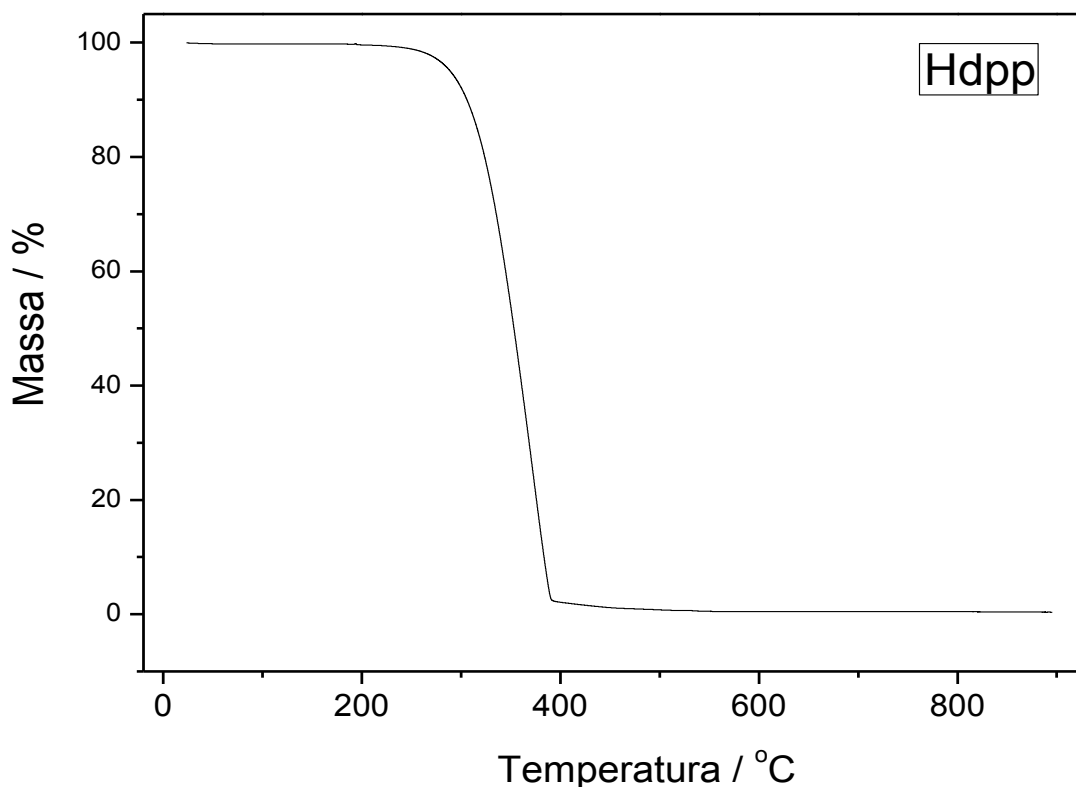
6.5 Análise Térmica:

Através da análise térmica é possível um estudo mais detalhado da composição química dos compostos obtidos e dos processos de liberação de calor que foram predominantes durante a decomposição dos complexos, além de determinar os perfis de decomposição dos mesmos.

A temperatura inicial de decomposição dos difenilfosfinatos (400°C) é maior que a respectiva temperatura do ácido difenilfosfínico (215°C), indicando que o passo inicial da decomposição acontece nas ligações químicas do átomo de fósforo

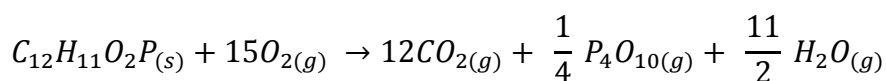
que são afetadas na ionização e complexação. A curva termogravimétrica do ácido difenilfosfínico indicou o início de perda de massa por volta de 215°C, completando-se em 520°C, aproximadamente, sem apresentar resíduo (**Fig. 31**), com descrito na **equação 7**. (ZHANG, 2008).

Figura 31: Curva termogravimétrica do ácido difenilfosfínico (Hdpp), 10°C/ min, atmosfera de O₂.



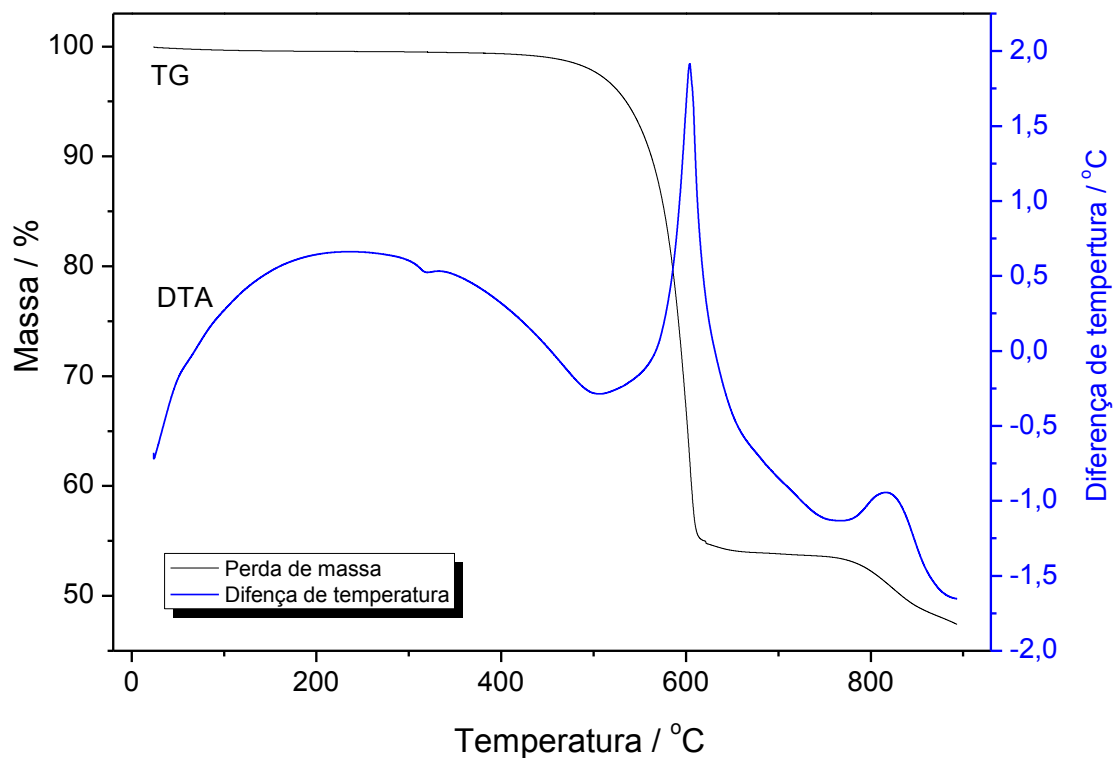
Obra do autor

Equação 7: Decomposição térmica do ácido difenilfosfínico.



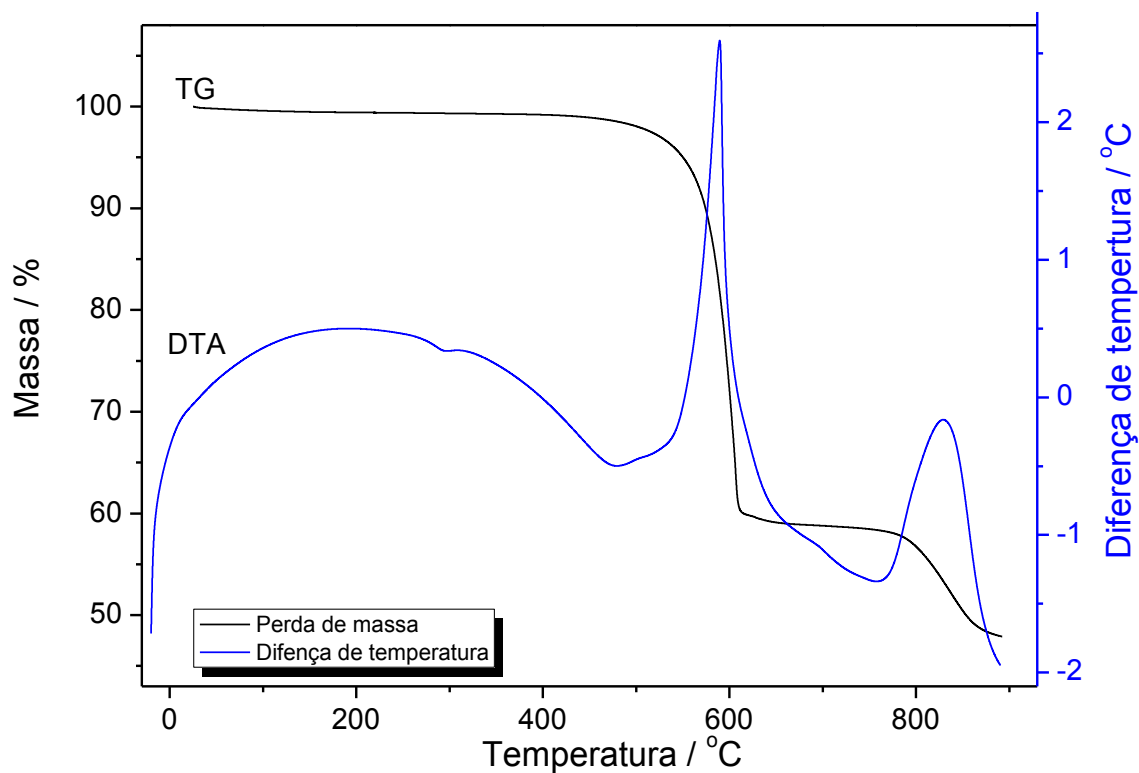
Nas Curvas de Termogravimetria (TG) e Termodiferencial (DTA) dos compostos $La_{0,95}Eu_{0,05}(dpp)_3$, $La_{0,85}Ce_{0,10}Eu_{0,05}(dpp)_3$, $La_{0,85}Ce_{0,10}Eu_{0,05}(dpp)_3$ observou-se um evento com perda de massa de 53,8%; 58,8% e 59,7%, respectivamente, no intervalo de temperatura de 400 a 700°C, aproximadamente (**Fig. 32**, **Fig. 33**, **Fig. 34**). Para simplificar a discussão sobre as decomposições dos complexos, que tratam-se de sistemas ternários, estes serão representados apenas por $Ln(dpp)_3$.

Figura 32: Curvas termogravimétrica e termodiferencial do composto $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera de O_2 .



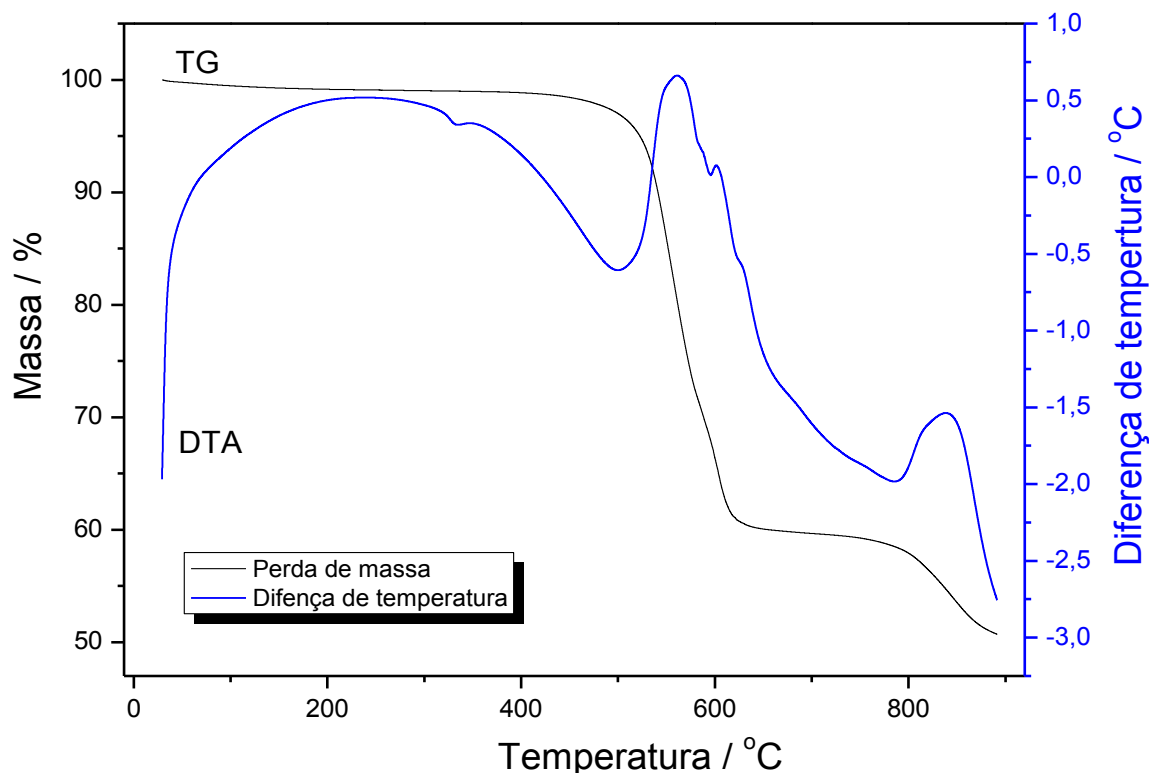
Obra do autor

Figura 33: Curvas termogravimétrica e termodiferencial do composto $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera de O_2 .



Obra do autor

Figura 34: Curvas termogravimétrica e termodiferencial do composto $\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera de O_2 .



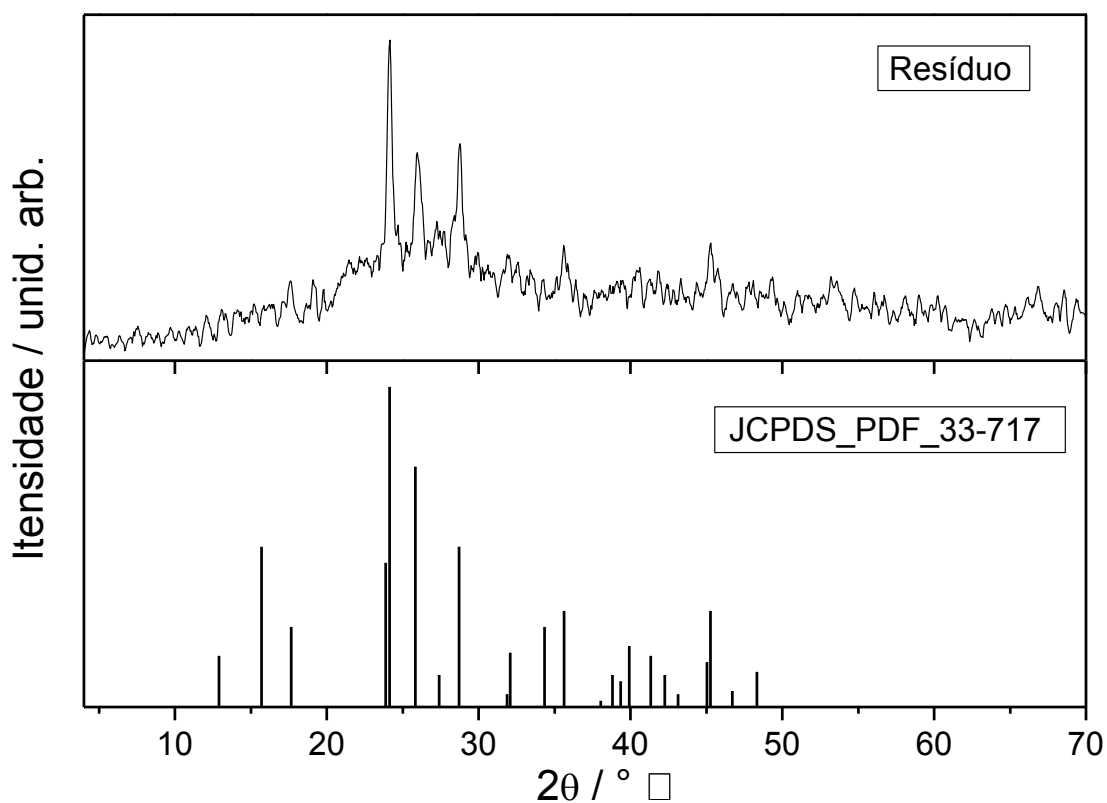
Obra do autor

A estrutura dos complexos de lantanídeos com ácido difenilfenilfosfínico é considerada polimérica. Diversos autores (SCARPARI, 2001; FRANCISCO, 2009; ABREU, et al. 2013) chegaram a esta conclusão por conta da baixa solubilidade do complexo em praticamente todos os solventes comumente utilizados em laboratório e pela alta estabilidade térmica ($>450^\circ\text{C}$), como obtido na análise termogravimétrica. Além disso, cálculos estruturais conduzidos a partir de dados espectroscópicos mostraram que o sistema deve conter dois sítios de lantanídeos distintos na unidade que se repete pelo polímero. Segundo dados de análise elementar, a proporção metal-ligante, isto é $\text{Ln}^{3+}\text{-dpp}$ é de 1:3 (FRANCISCO, 2009; ABREU et al. 2013). Esta é a proporção utilizada em todas as preparações, no entanto, cálculos obtidos através da análise da decomposição térmica dos compostos $\text{Ln}(\text{dpp})_n$, levou a proporções 1:L, com L variando entre 2 e 3, evidenciado na **Tabela 12**, para a série contendo Eu^{3+} . Segundo o termograma, foi obtido um primeiro resíduo, identificado por difração de raios X (**Fig. 35**) como LnP_3O_9 ou metapolifosfato de lantanídeo, que a partir de 900°C decompõe-se para ortofosfato de lantanídeo, isto é, LnPO_4 , de acordo com as **equações 8 e 9** (MATUSZEWSKJ, 1988) (WANG; WANG; WANG, 2007).

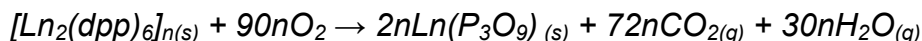
Tabela 12: Massa inicial e variações de massa associadas às reações químicas (equações 8 e 9) de decomposição de ambas as séries de complexos. *As variações de massa levam em consideração a massa inicial dos complexos e a massa final de cada patamar nas curvas termogravimétricas (**Fig. 32 a 34**). **Número de mols de ligante difenilfosinato em relação a um mol do cátion metálico Ln^{3+} .

$[\text{La}^{3+}] / \text{at. \%}$	$[\text{Ce}^{3+}] / \text{at. \%}$	$[\text{Eu}^{3+}] / \text{at. \%}$	m_i / g	$\Delta m_1^* / \%$	$\Delta m_2^* / \%$	$n(\text{dpp})^{**}$
95	0	5	11,2259	46,10	6,49	2,6
94	1	5	12,7190	44,48	8,24	2,5
85	10	5	14,3884	41,27	10,84	2,3
70	25	5	7,3425	44,88	6,61	2,5
45	50	5	11,1245	43,08	8,00	2,4
0	95	5	14,84	40,30	8,99	2,3
$[\text{La}^{3+}] / \text{at. \%}$	$[\text{Ce}^{3+}] / \text{at. \%}$	$[\text{Tb}^{3+}] / \text{at. \%}$	m_i / g	$\Delta m_1^* / \%$	$\Delta m_2^* / \%$	$n(\text{dpp})^{**}$
95	0	5	12,01876	43,46	7,43	2,4
94	1	5	13,16117	43,25	9,95	2,4
85	10	5	10,16006	42,08	9,64	2,3
70	25	5	21,02449	40,64	9,02	2,3
45	50	5	11,25591	45,78	7,04	2,6
0	95	5	14,00844	40,32	9,59	3,0

Figura 35: Difratograma de raios X do resíduo obtido da queima do composto $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ à 700°C e do composto $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{P}_3\text{O}_9$ retirado de um banco de dados.



Equação 8: Decomposição térmica do $[\text{Ln}_2(\text{dpp})_6]_n$ na faixa de temperatura de 400 a 700°C.

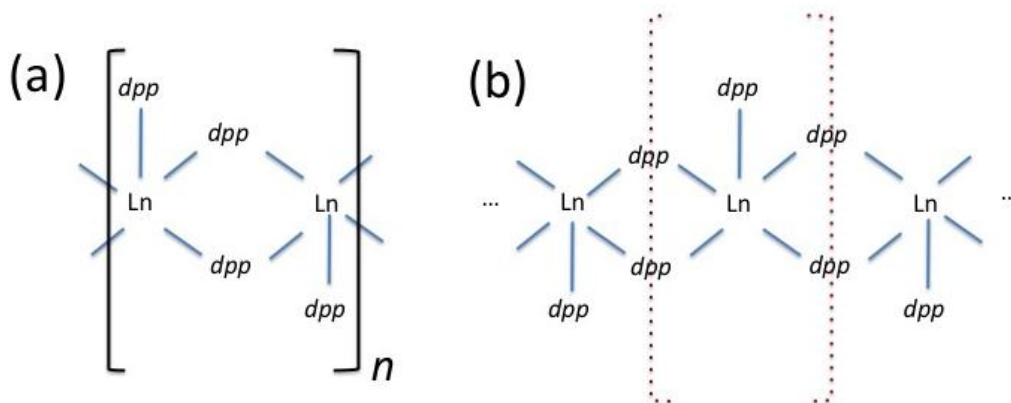


Equação 9: Decomposição térmica do LnP_3O_9 a partir de 900°C.



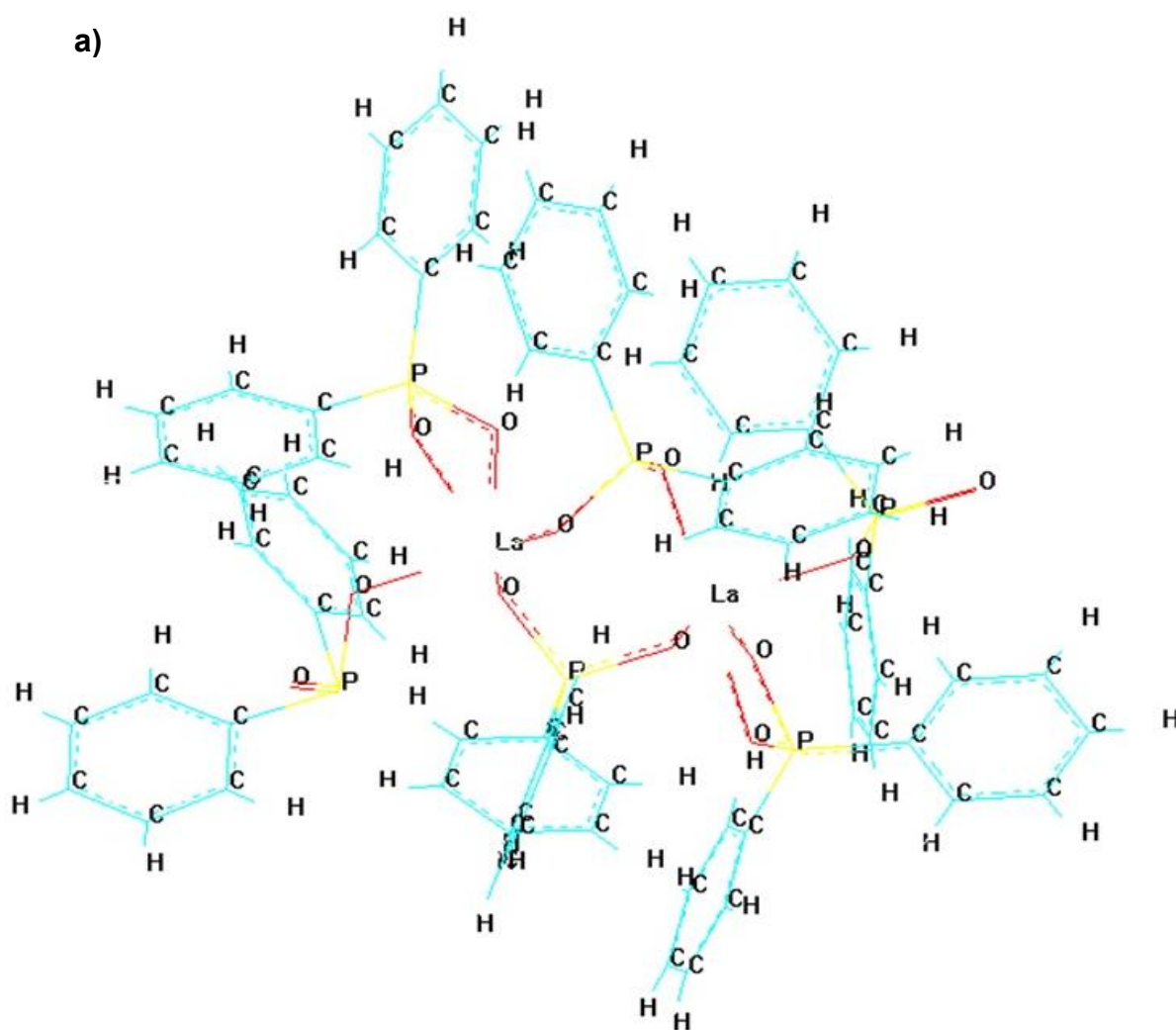
As baixas proporções metal-ligante formam mais um indício da estrutura polimérica dos compostos. Uma estrutura de dois sítios de lantanídeos trivalentes que se repete por uma cadeia polimérica pode ser obtida a partir da representação esquemática da **(Fig. 36)** (GILLMAN; NANNELLI, 1977) (SARACENO; BLOCK, 1964) (SZCZEPANIAK; NAWROCKI, 1977). De fato, é mais provável supor uma proporção metal-ligante 1:3 ou 2:6 como se verifica experimentalmente nos dados obtidos por espectroscopia de luminescência com excitação por radiação UV-Vis ou raios X. No entanto, visto as proporções variáveis e todas as evidências sobre a formação de um polímero de coordenação, estruturalmente deve ser suposta uma fórmula molecular $[\text{Ln}_2(\text{ddp})_6]_n$. Isto se deve, pois dependendo do tamanho da cadeia, as espécies químicas que se coordenam ao cátion Ln^{3+} em posições terminais podem alterar significativamente a proporção metal-ligante. A presença de domínios de baixa cristalinidade no polímero de coordenação pode estar associado a formação de ligações cruzadas entre as cadeias $[\text{Ln}_2(\text{ddp})_6]_n$, o que também pode levar a alteração da proporção metal-ligante.

Figura 36: (a) Representação esquemática da unidade binuclear (dois sítios de lantanídeos trivalentes) para os complexos de cátions trivalentes de lantanídeos com difenilfosfinatos na proporção 1:3. Nesta estrutura, a fórmula molecular dos complexos é melhor representada por $[\text{Ln}_2(\text{ddp})_6]_n$. (b) Representação esquemática de uma das esferas de coordenação dos cátions trivalentes de lantanídeos, que resume-se a $[\text{Ln}(\text{ddp})_3]$ (KITAGAWA; KITAURA; NORO, 2004) (JANIAK, 2003) (ROSCA, 1995).



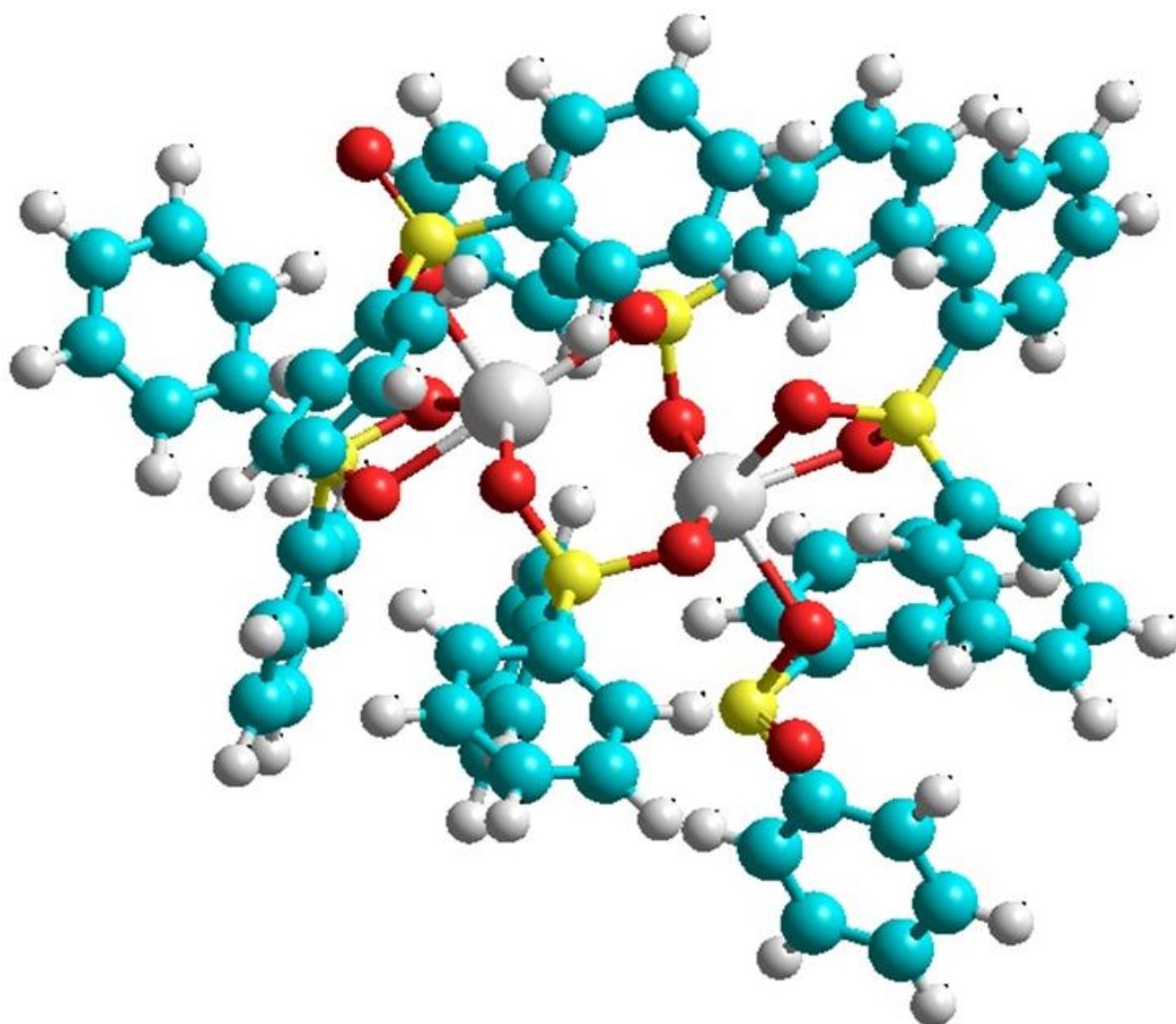
Na estrutura proposta da **Fig. 36**, a unidade binuclear apresenta um ligante difenilfosfinato coordenado na forma quelato com cada um dos cátions trivalentes de lantanídeos e entre os cátions dois ligantes difenilfosfinatos ligados em ponte (**Fig. 37a e Fig. 37b**).

Figura 37: Estrutura proposta, indicando a unidade binuclear coordenada com difenilfosfinato na forma de quelato e as ligações em ponte entre os cátions e dois ligantes, sob duas perspectivas diferentes: **a)** indicando os elementos utilizados e suas ligações; **b)** na forma de bolas para indicar os elementos e bastões as ligações.



Obra do autor

b)



Obra do autor

Para a série contendo Tb^{3+} observa-se o mesmo comportamento, sendo que as curvas de termogravimetria (TG) e termodiferencial (DTA) dos compostos $\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ apresentam um evento com perda de massa de 56,6%; 58,0% e 54,3%, respectivamente, no intervalo de temperatura de 400 a 700°C, aproximadamente (**Fig. 38, Fig. 39, Fig. 40**).

Figura 38: Curvas termogravimétrica e termodiferencial do composto $\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera de O_2 .

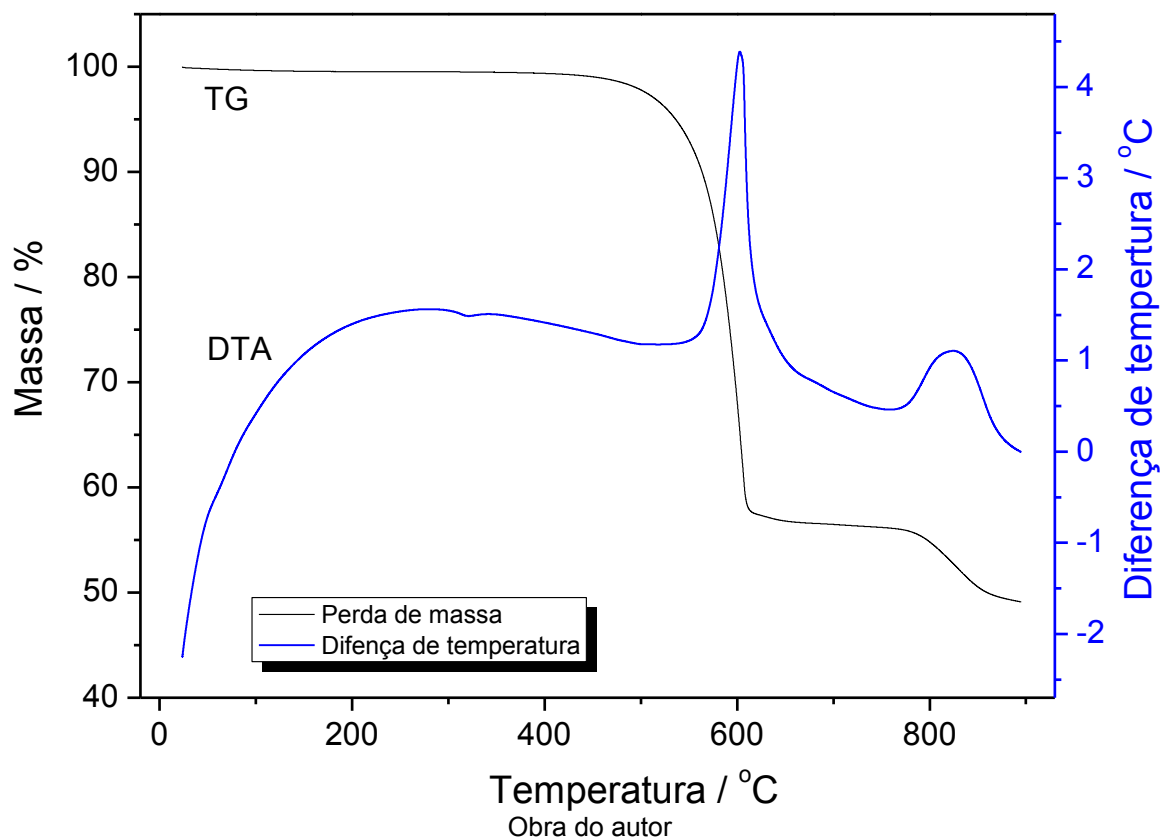


Figura 39: Curvas termogravimétrica e termodiferencial do composto $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,10}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera de O_2 .

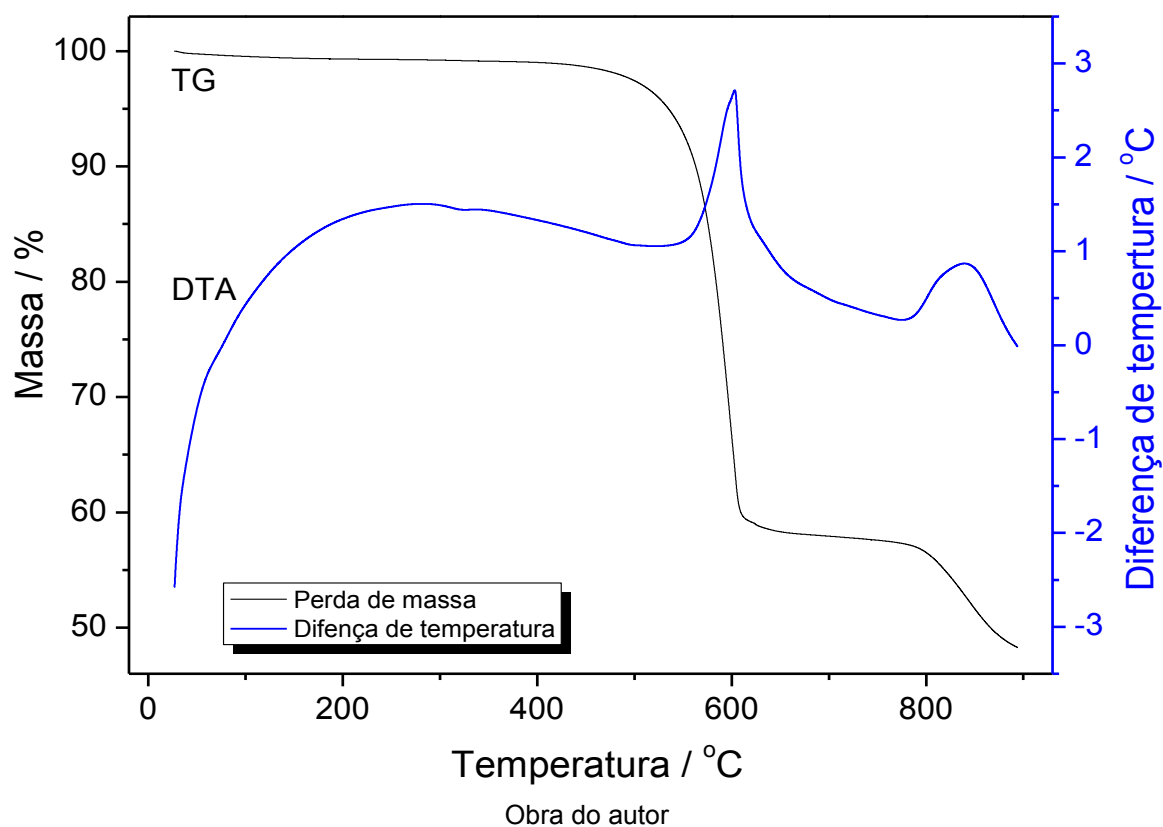
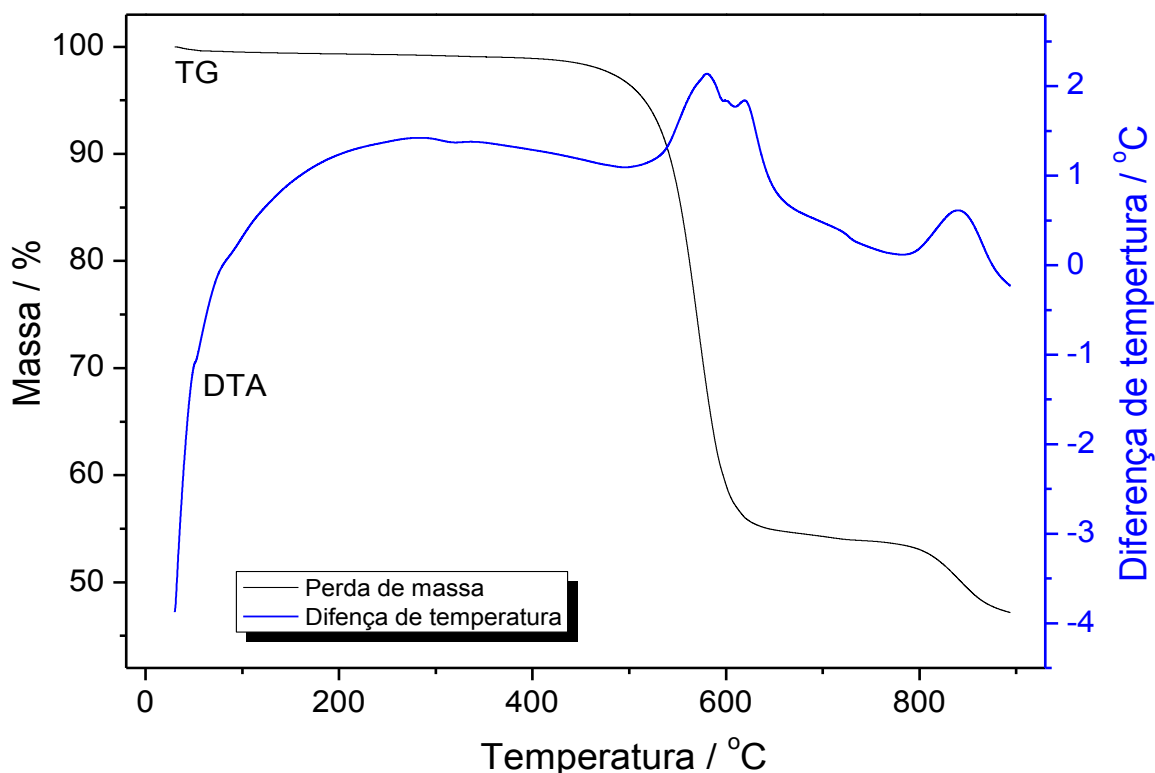


Figura 40: Curvas termogravimétrica e termodiferencial do composto $\text{Ce}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, atmosfera de O_2 .



Obra do autor

Nota-se nas curvas de DTA dos compostos $\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{Ce}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ que há um desdobramento da curva na faixa de temperatura entre 550°C e 630°C aproximadamente, indicando uma possível oxidação do íon Ce^{3+} para Ce^{4+} .

6.6 Reflectância Difusa:

A reflectância difusa estuda a radiação refletida por uma amostra, sendo explicada pela teoria de Kubelka-Munk, a qual explicita que a radiação incidente sobre um meio dispersante sofre, simultaneamente, processos de absorção e dispersão de forma que a radiação refletida pode ser descrita pelas constantes de absorção (k) e dispersão (s).

Analisando-se os espectros de reflectância difusa dos complexos preparados para as séries do Eu^{3+} (**Fig. 41 e Fig. 42**), e Tb^{3+} (**Fig. 43 e Fig. 44**), é possível observar as absorções na região de 205 a 272nm, que correspondem às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos do ligante difenilfosfinato, as absorções na região em 307 nm, referente às transições $4f \rightarrow 5d$ do íon Ce^{3+} , e uma banda de menor

intensidade, compreendida na região entre 350 e 400nm, correspondente, provavelmente, à transição eletrônica $n \rightarrow \pi^*$ do grupo fosforila ligado aos anéis aromáticos. Supõe-se essa transição eletrônica, pois em compostos simples que contenham tanto sistema π quanto pares de elétrons isolados, observa-se uma transição $n \rightarrow \pi^*$ em comprimentos de onda acima de 300nm (FREM, et al. 1997). Em sistemas com essas características e que ainda possuem duplas conjugadas, essa banda desloca-se para comprimentos de onda maiores. **(Tabela 13)** (MUNHOZ 2010).

Nota-se que com o incremento de Cério na matriz, a banda correspondente à transição eletrônica do Ce^{3+} torna-se mais intensa, interferindo na intensidade da transição $n \rightarrow \pi^*$, a qual também é intensificada. Em princípio, a intensificação da transição $n \rightarrow \pi^*$ pode aumentar a intensidade luminescência de excitação por radiação ultravioleta, já que cria-se um novo ponto para absorção da energia de excitação, desde que esta seja eficientemente transferida para o íon ativador.

Figura 41: Espectros de reflectância difusa para os complexos da série do Eu^{3+} .

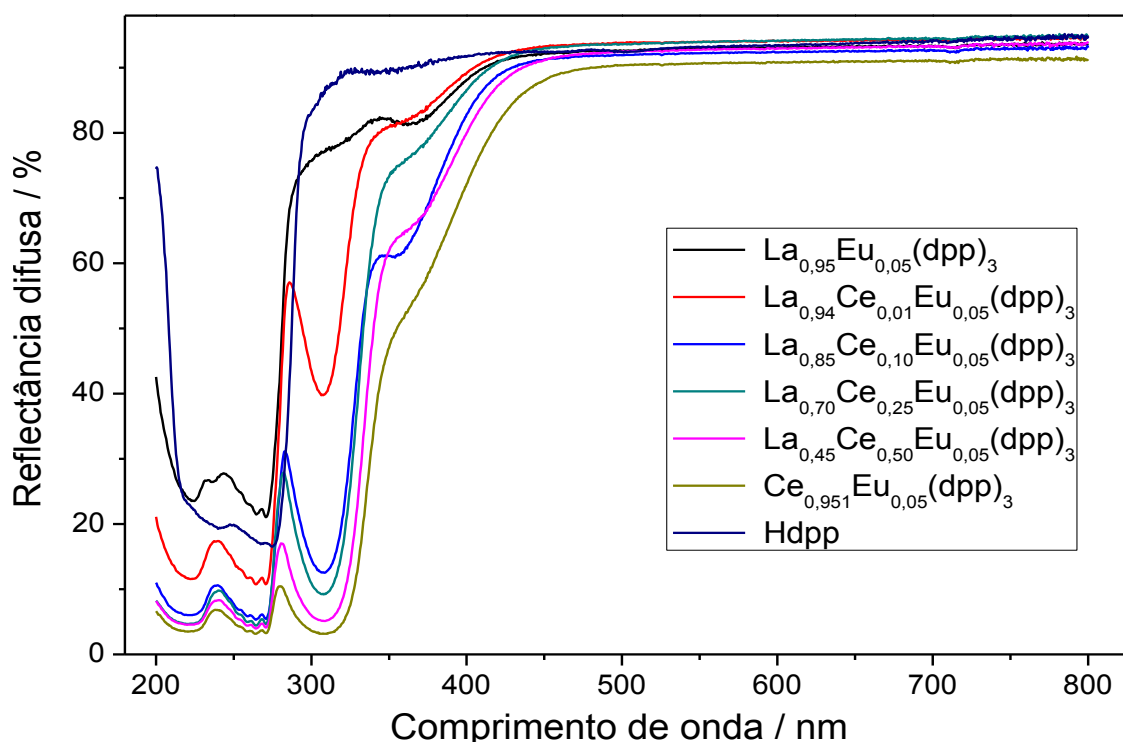
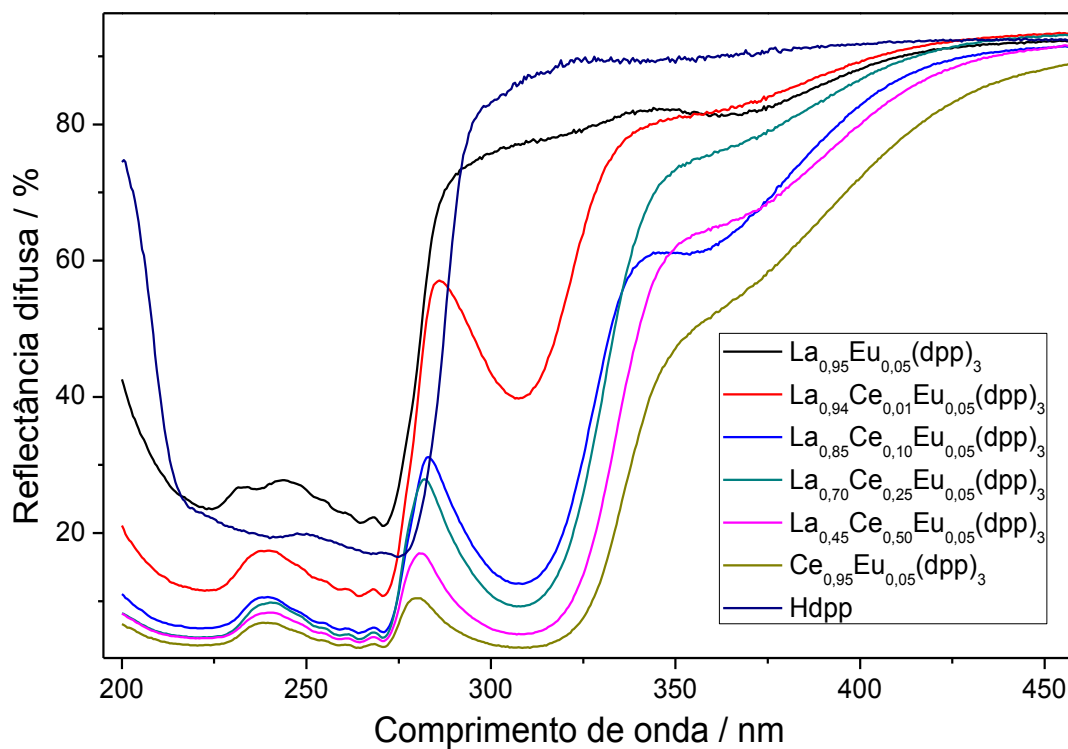
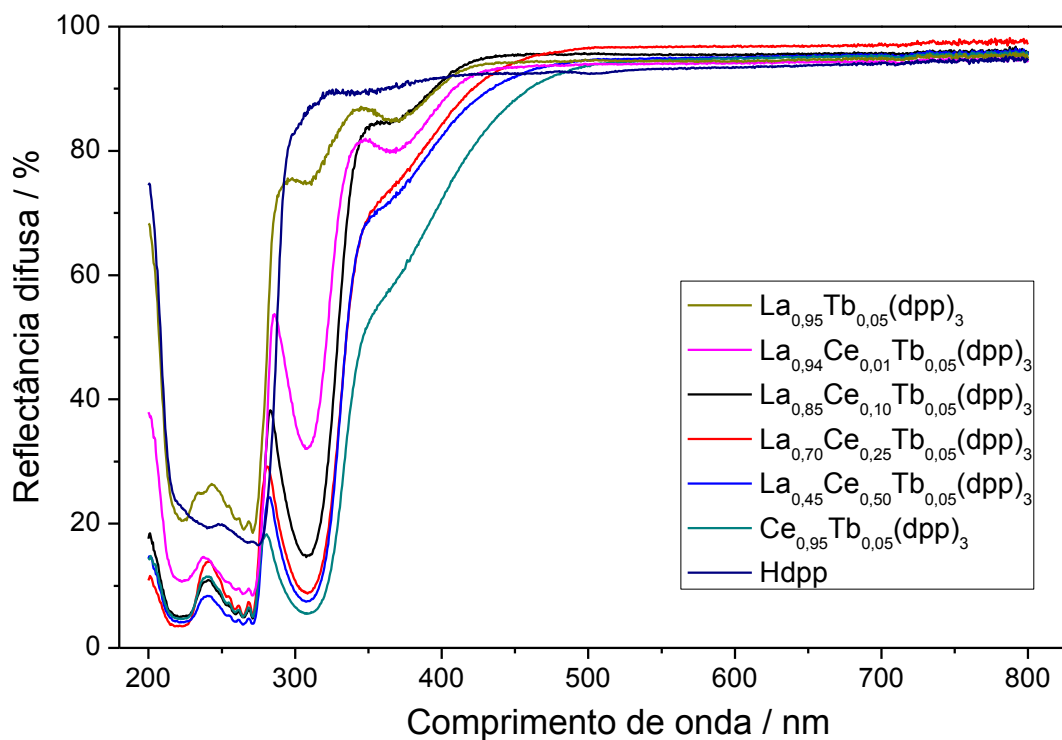


Figura 42: Espectros de reflectância difusa para os complexos da série do Eu^{3+} , com maior detalhamento das bandas de reflectância.



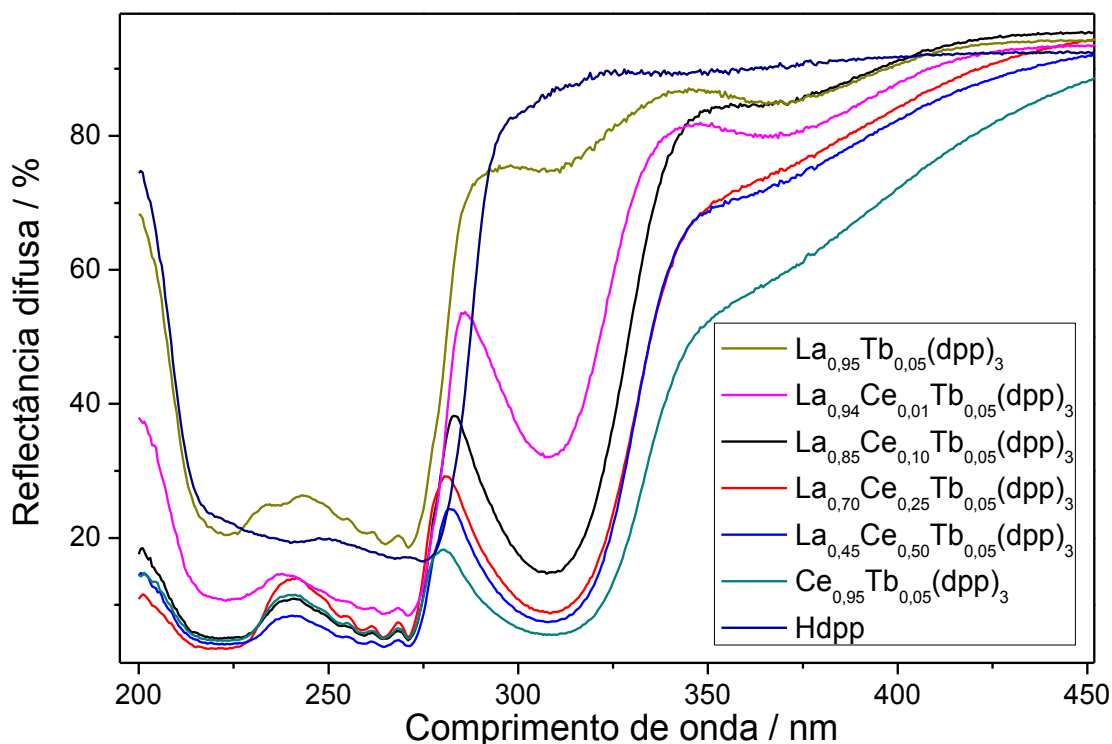
Obra do autor

Figura 43: Espectros de reflectância difusa para os complexos dopados com Tb^{3+} .



Obra do autor

Figura 44: Espectros de reflectância difusa para os complexos dopados com Tb^{3+} , com maior detalhamento das bandas de reflectância.



Obra do autor

Tabela 13: transições eletrônicas referentes às absorções observadas nos espectros de reflectância difusa.

Absorção	Transição eletrônica
220-270	$\pi \rightarrow \pi^*$ (Anéis Aromáticos)
307	$4f \rightarrow 5d$ (Cério)
350-380	$n \rightarrow \pi^*$ (fosfinato)

6.7 Espectroscopia de Luminescência com excitação Ultravioleta:

Na espectroscopia de luminescência com excitação por radiação Ultravioleta para o ácido difenilfosfínico, podem ser observados efeitos nos estados eletrônicos dessa molécula, provocados pela ionização e pela complexação. Assim, os estados emissores, provavelmente tripletos, são menos afetados que àqueles associados à absorção, os estados singletos (SCARPARI, 2001). O espectro de excitação do ácido difenilfosfínico (**Fig. 45**), obtido fixando o comprimento de onda de emissão em 489 nm, apresenta bandas em 256, 263, 270 e 306 nm. O espectro de emissão

desse precursor do ligante (**Fig. 46**), quando excitado em 270 nm, apresenta emissão em 406 e 489 nm.

Figura 45: Espectro de excitação do ácido difenilfosfínico, fixando o comprimento de onda de emissão em 489 nm.

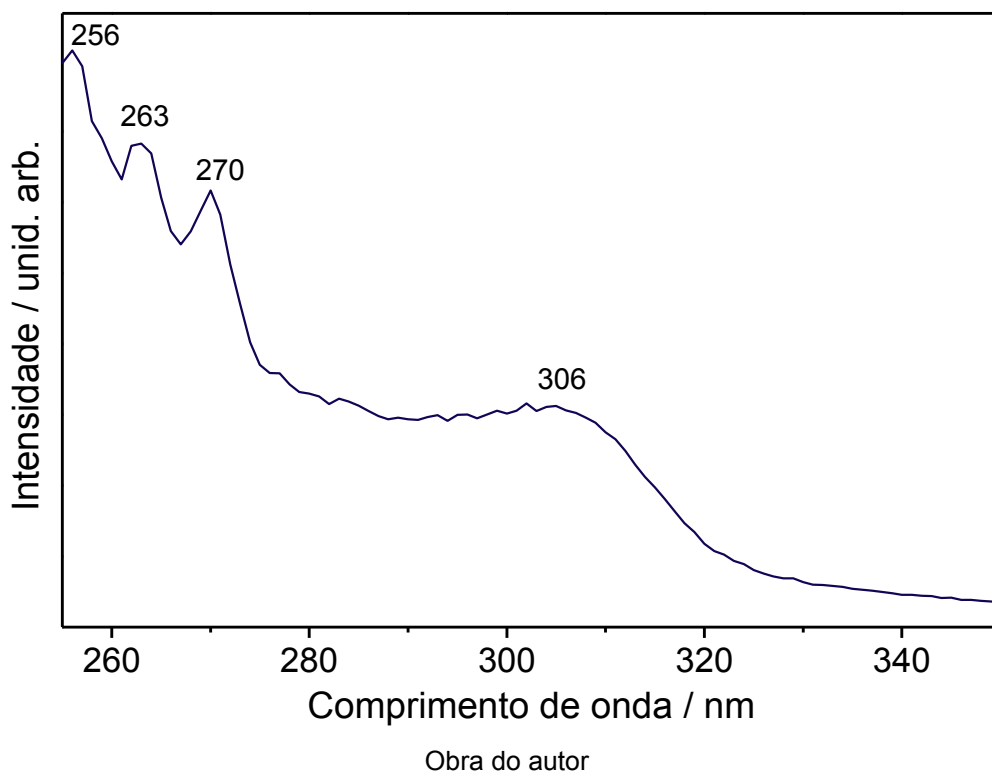
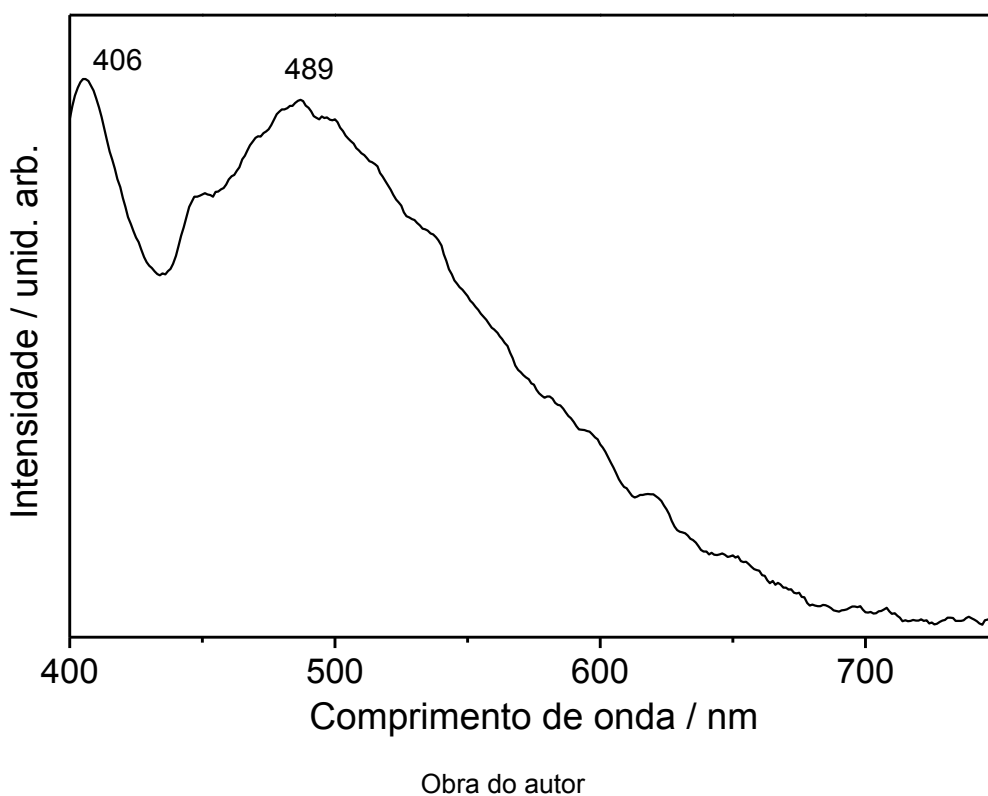


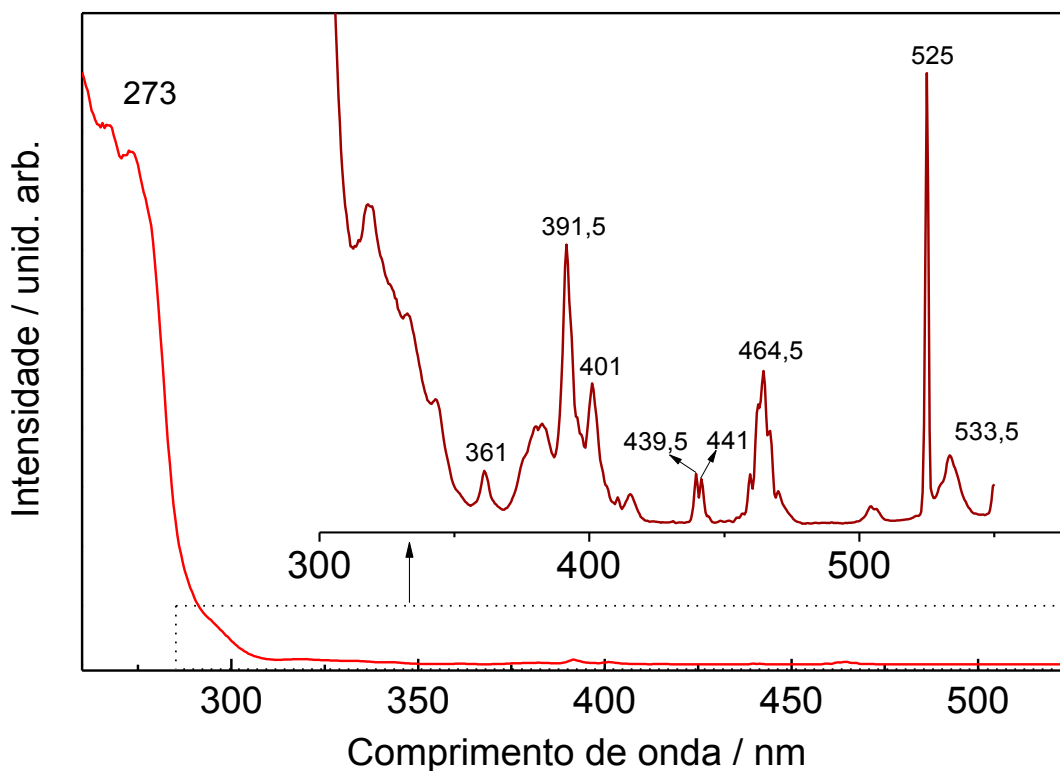
Figura 46: Espectro de emissão do ácido difenilfosfínico, excitando em 270 nm.



6.7.1 Estudo Espectroscópico da Série Ternária $\text{La}_{0,95-x}\text{Ce}_x\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$:

Para obtenção do espectro de excitação, corrigido, do composto $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ (**Fig. 47**), fixou-se o comprimento de onda em 593 nm, referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ do íon Európio trivalente (Eu^{3+}), e utilizou-se abertura das fendas de emissão e excitação em 1 e 3 nm, respectivamente, incremento de 0,5 nm, tempo de integração de 1,0 s e filtro de 550 nm. É possível observar, em 273 nm, uma banda larga referente ao ligante, que corresponde à transição $\pi^* \leftarrow \pi$, e na região entre 350 e 550 nm é notada a presença de linhas do íon Eu^{3+} , atribuídas às transições eletrônicas $^5\text{D}_J \leftarrow ^7\text{F}_J$, detalhadas na **Tabela 14**.

Figura 47: Espectro de Excitação, corrigido, do complexo $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$, fixando o comprimento de onda em 593 nm.



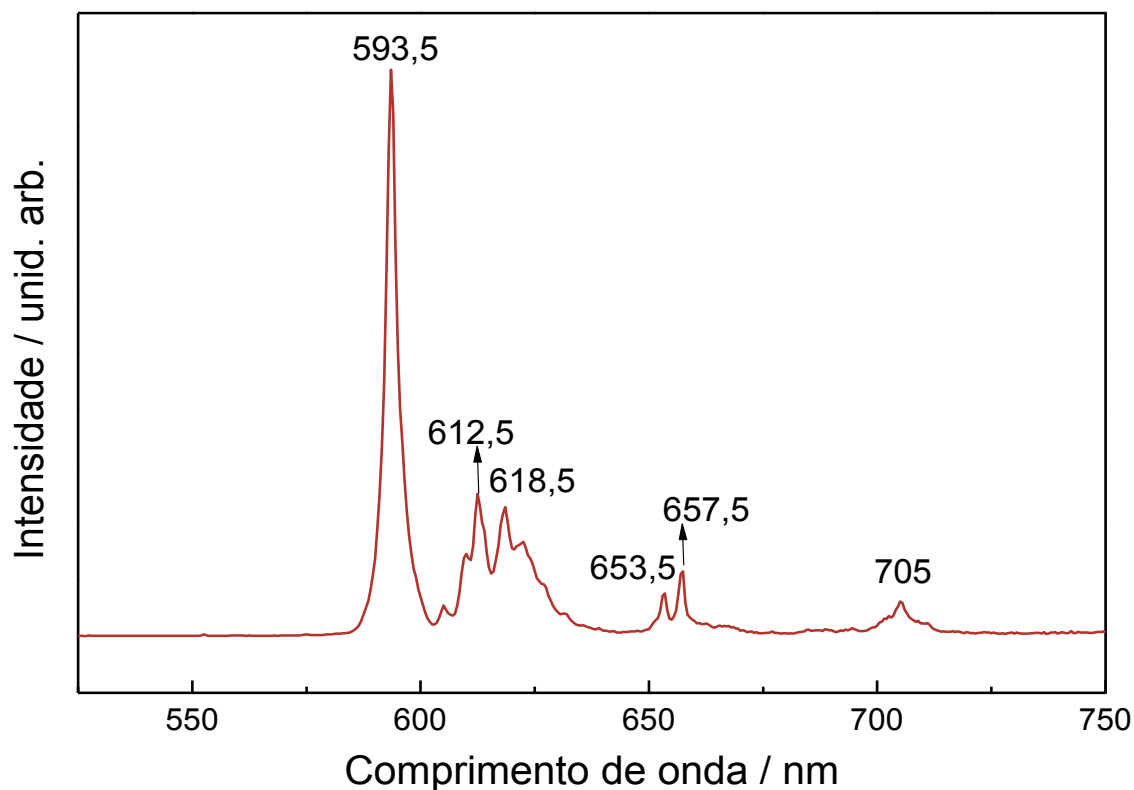
Obra do autor

Tabela 14: Atribuição das transições eletrônicas localizadas no ligante dpp e no íon Eu^{3+} no espectro de excitação da **Fig. 47**.

λ / nm	Transição eletrônica
273	$\pi^* \leftarrow \pi$
361	${}^5\text{D}_4 \leftarrow {}^7\text{F}_0$
391,5/401	${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$
439/441	Vibrônica
464,5	${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$
525	${}^5\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_0$
533,5	${}^5\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_1$

O espectro de emissão desse complexo (**Fig. 48**) foi excitado em 273 nm, comprimento de onda (λ) referente à banda do ligante e nos níveis do íon Európio em 391, 464 e 525 nm, sendo que os perfis espectrais de emissão obtidos foram similares, com melhor resolução e intensidade quando excitado na banda do ligante. Utilizou-se abertura das fendas de excitação e emissão em 1 e 0,5 nm, respectivamente, incremento de 0,5 nm, tempo de integração de 1,0 s e filtro de 500nm. Observam-se as emissões do Eu^{3+} na região compreendida entre 550 e 750 nm, que são detalhadas na **Tabela 15**.

Figura 48: Espectro de Emissão do complexo $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$, com excitação fixada em 273 nm



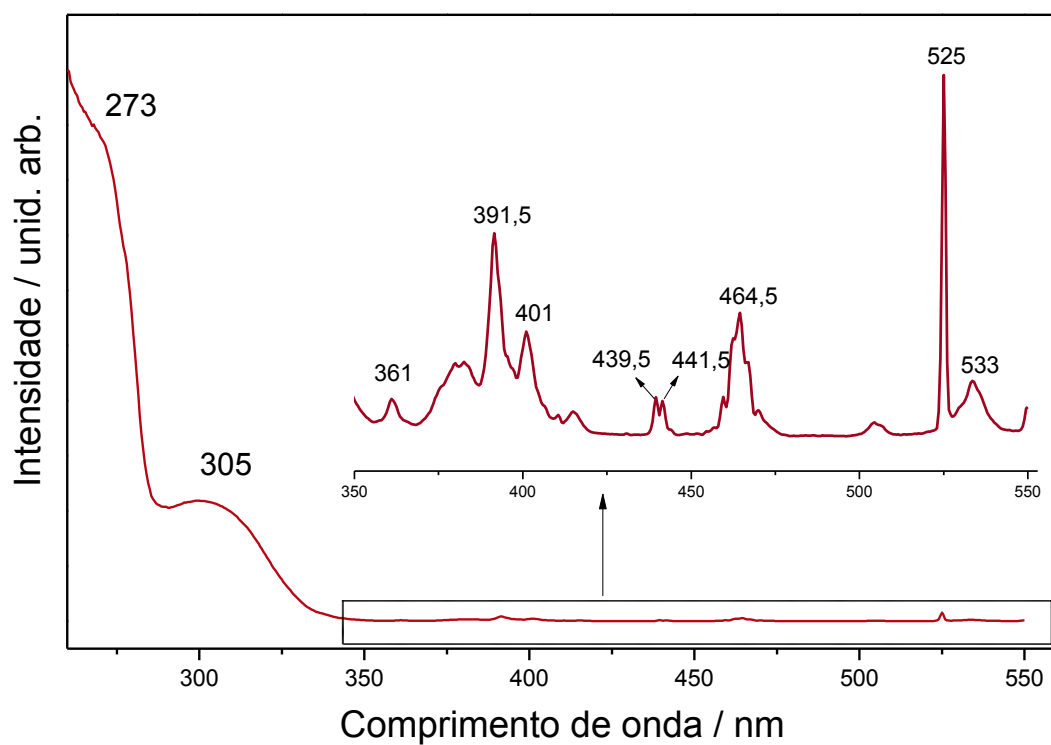
Obra do autor

Tabela 15: Atribuição das linhas de Eu^{3+} observadas no espectro de emissão da **Fig. 48**.

λ / nm	Transição eletrônica
593,5	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
612,5 / 618,5	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
653,5 / 657,5	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$
705	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$

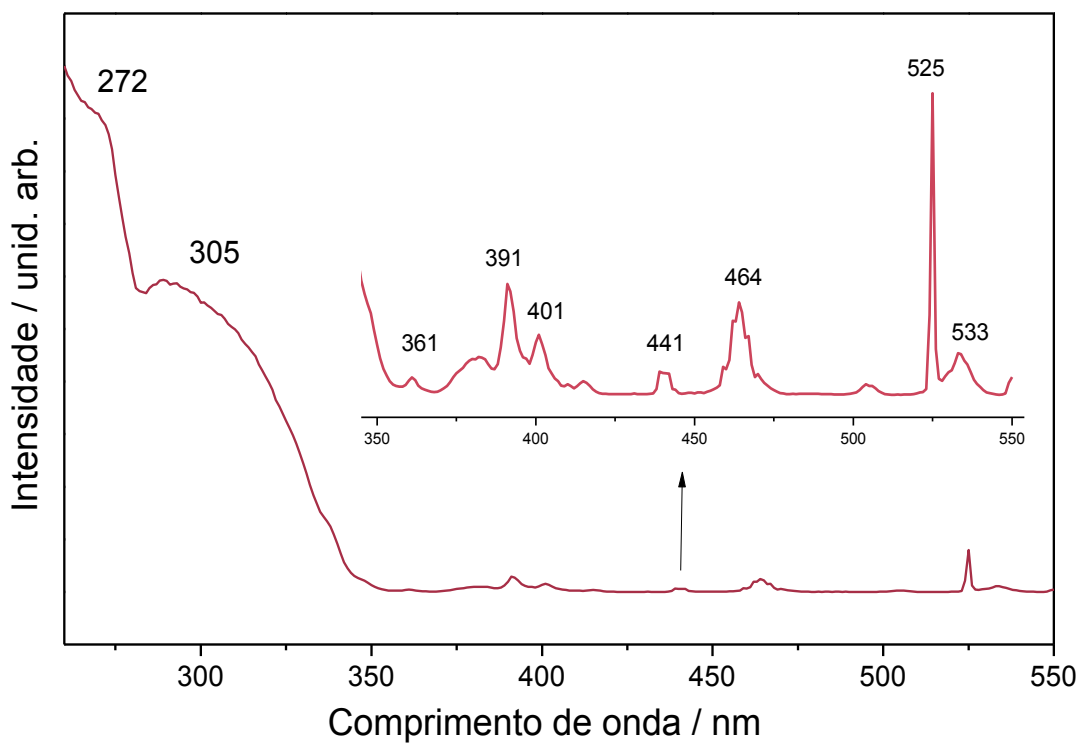
Os espectros de excitação das demais amostras foram obtidos sob as mesmas condições da amostra anterior, como pode-se observar com os espectros das amostras $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ (**Fig. 49 e Fig. 50**). Ao se fixar o comprimento de onda em 593 nm, nos níveis do Európio, pode-se observar, além das transições do ligante e do íon Eu^{3+} , a banda em 304 ou 305 nm, a qual está associada a transição $4f \rightarrow 5d$ do íon Ce^{3+} . A **Tabela 16** evidencia as demais transições observadas nos espectros. (ABREU, et al. 2013)

Figura 49: Espectro de Excitação, corrigido, fixando em 593 nm, do complexo $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$.



Obra do autor

Figura 50: Espectro de Excitação, corrigido, fixando em 593 nm, do complexo $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$.



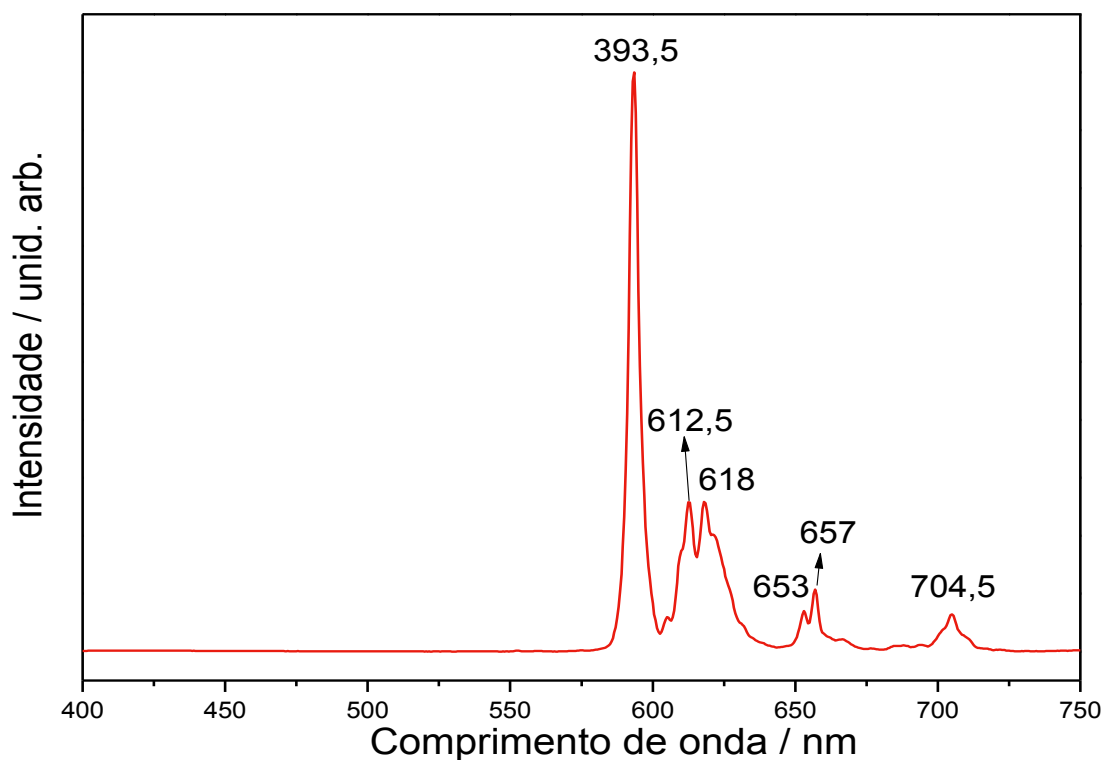
Obra do autor

Tabela 16: atribuição dos das transições eletrônicas do ligante e do íon Eu^{3+} nos espectros de excitação das Fig. 49 e 50.

λ (nm)	Transição eletrônica
273	$\pi^* \leftarrow \pi$
304	$5d \leftarrow 4f$
361	${}^5D_4 \leftarrow {}^7F_0$
391,5 / 401	$L_6 \leftarrow {}^7F_0$
439 / 441	vibrônica
464,5	${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$
525	${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_0$
533,5	${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_1$

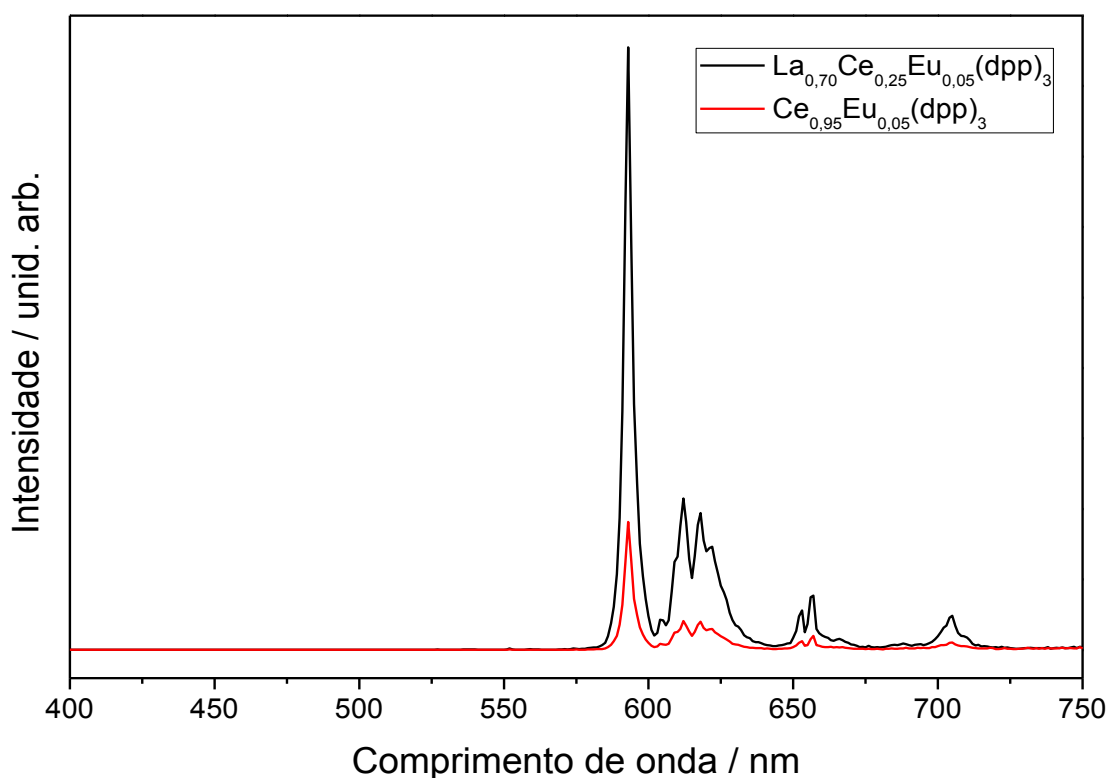
Os espectros de emissão dessas amostras foram obtidos em condições diferentes, devido ao incremento de Ce^{3+} nas amostras preparadas. Utilizou-se abertura das fendas de emissão e excitação em 2 e 1 nm, respectivamente, incremento de 0,5 nm, tempo de integração de 1,0 s e filtro de 399 nm, registrando-se o espectro na faixa de comprimentos de onda de 400 à 750 nm, e excitando em 273, 305 e 391 nm, a fim de se observar emissão do Ce^{3+} ($5d \rightarrow 4f$), provavelmente na região do violeta-azul do espectro eletromagnético (400-495 nm). Porém, esta transição eletrônica não pode ser observada na região visível do espectro, em nenhuma das amostras preparadas, independentemente do comprimento de onda de excitação utilizado e da porcentagem de Ce^{3+} na série ternária $\text{La}_{0,95-x}\text{Ce}_x\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ (Fig. 51). Os perfis espectrais obtidos em todas amostras da série do Eu^{3+} foram semelhantes e revelaram que há diminuição da intensidade de emissão do íon ativador conforme incrementa-se Ce^{3+} na matriz dos complexos (Fig 52). A Tabela 17 detalha as transições observadas nos espectros.

Figura 51: Espectro de Emissão, excitando na banda do ligante em 273 nm, do complexo $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$.



Obra do autor

Figura 52: Espectro de Emissão, excitando na banda do ligante em 273 nm, dos complexos $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{Ce}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$.



Obra do autor

Tabela 17: transições eletrônicas associadas a cada emissão das **Fig. 51 e 52**.

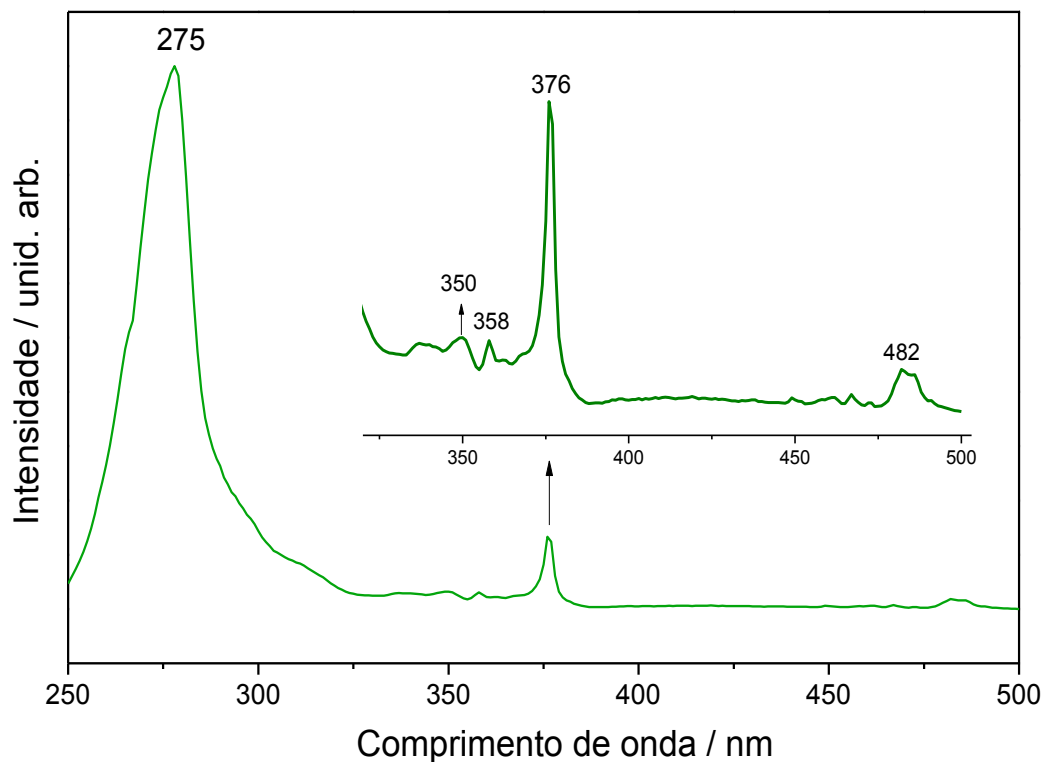
λ (nm)	Transição eletrônica
593,5	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
611,5 / 617,5	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
653,5 / 657,5	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$
705	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$

Todos os perfis espectrais de emissão da série ternária $\text{La}_{0,95-x}\text{Ce}_x\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ apresentam a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do íon Eu^{3+} mais intensa que as demais ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, com $J = 0,2,4,3,4$). Esta é uma transição induzida por campo de dipolo magnético e que, portanto, independe do ambiente químico a que o cátion Eu^{3+} está submetido. Isto ocorre quando o sítio ocupado por este íon apresenta alta simetria. No caso desses complexos não pôde-se observar os dois sítios de lantanídeos (um centrossimétrico e outro não centrossimétrico) evidenciados em trabalhos anteriores. O aumento da concentração de Ce^{3+} não interfere na proporção molar dos sítios, ao contrário do observado por Scarpari et al. (SCARPARI, 2001) para a série binária $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{dpp})_3$. Além disso, todos os comprimentos de onda de excitação estimulam preferencialmente a emissão de íon Eu^{3+} contidos em sítios centrossimétricos.

6.7.2 Estudo Espectroscópico da Série Ternária $\text{La}_{0,95-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$:

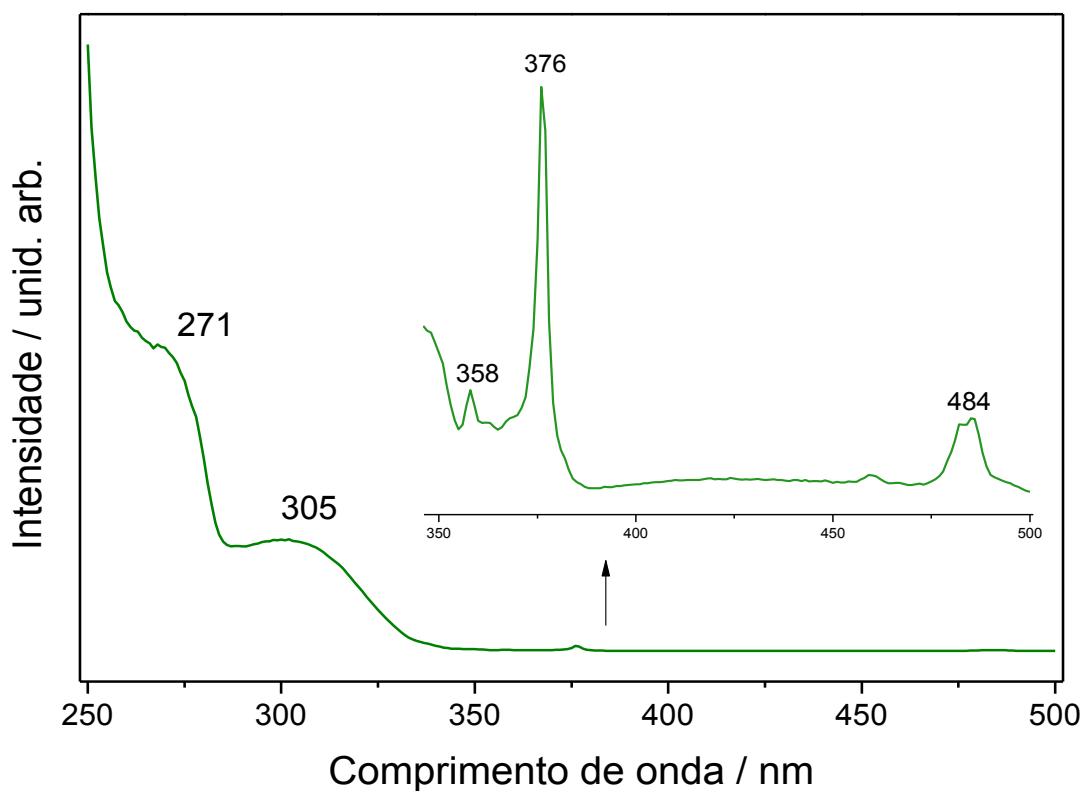
Para obtenção dos espectros de excitação, corrigido, dos compostos dopados com Tb^{3+} , fixou-se o comprimento de onda em 547 nm, referente à banda $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ de emissão do íon Tb^{3+} , utilizou-se abertura das fendas de emissão e excitação em 1 e 2 nm, respectivamente, incremento de 1,0 nm, tempo de integração de 1,0 s e filtro de 500 nm. No composto $\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ (**Fig. 53**), é possível observar, em 275 nm, uma banda larga referente ao ligante, que corresponde à transição $\pi^* \leftarrow \pi$, e as demais linhas referentes às transições do íon Tb^{3+} , atribuídas às transições eletrônicas, em 358 $^5L_{10} \leftarrow ^7F_6$, em 376 nm a $^5G_6 \leftarrow ^7F_6$ e em 483 nm a $^5D_3 \leftarrow ^7F_6$. Para os demais complexos, como o $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ (**Fig. 54**), e $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ (**Fig. 55**), o perfil espectral se mostra semelhante ao da amostra anteriormente descrita, porém observa-se uma banda centrada em 305 nm referente a transição $5d \leftarrow 4f$ do Ce^{3+} . Estas transições estão detalhadas na **Tabela 18**. (ABREU, 2008)

Figura 53: Espectro de Excitação, corrigido, do complexo $\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, fixando o comprimento de onda em 547 nm.

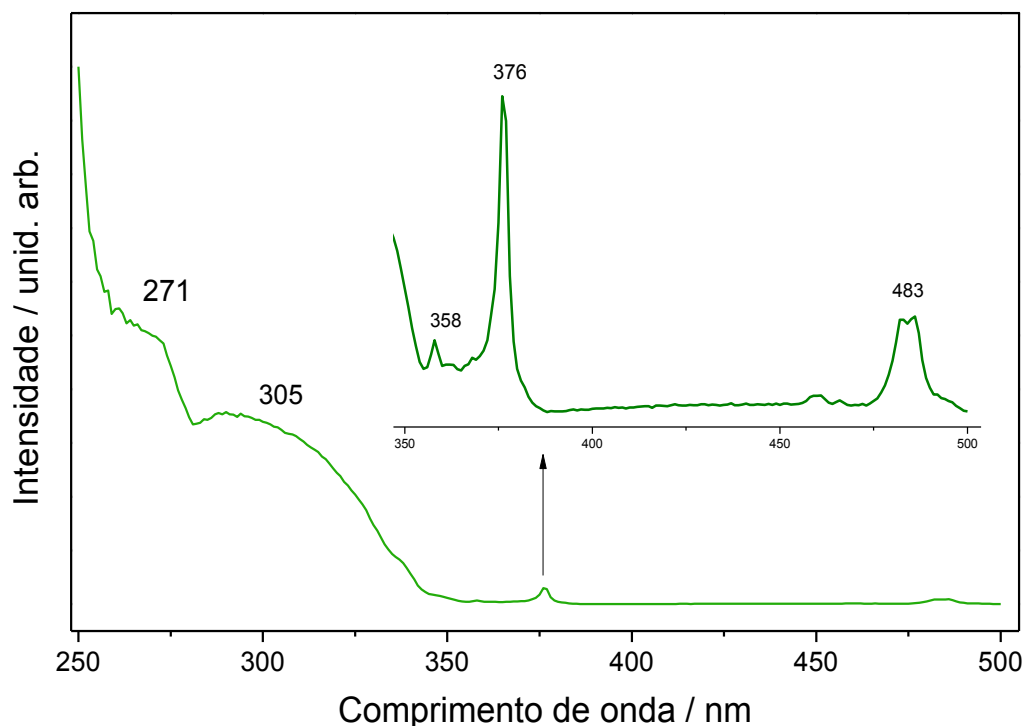


Obra do autor

Figura 54: Espectro de Excitação, corrigido, do complexo $\text{La}_{0,94}\text{Ce}_{0,01}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, fixando em 547 nm.



Obra do autor

Figura 55: Espectro de Excitação, corrigido, do complexo $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, fixando em 547 nm.

Obra do autor

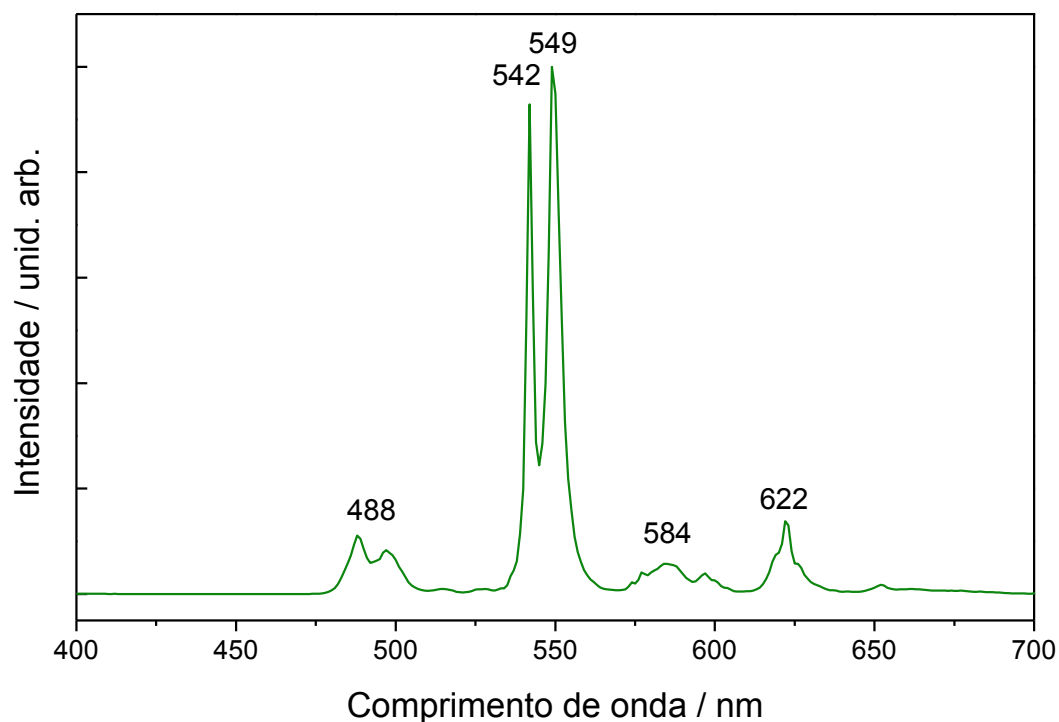
Tabela 18: Atribuições dos níveis do ligante e do íon Tb^{3+} nos espectros de excitação das Fig. 53, 54 e 55.

λ (nm)	Transição eletrônica
273	$\pi^* \leftarrow \pi$
305	$5d \leftarrow 4f$
358	$^5L_{10} \leftarrow ^7F_6$
376	$^5G_6 \leftarrow ^7F_6$
483	$^5D_3 \leftarrow ^7F_6$

Para os espectros de emissão dessas amostras, utilizou-se abertura das fendas de excitação e emissão em 2 e 1 nm, respectivamente, incremento de 1,0 nm, tempo de integração de 1,0 s e filtro de 399 nm, varrendo-se uma área de 400 à 700 nm, e excitando em 273 no nível do ligante, em 305 no nível do Ce^{3+} e em 376 nm, no nível do Térbio, a fim de se observar as emissões do Ce^{3+} na região do azul e do Tb^{3+} na região verde do espectro eletromagnético. Porém, a emissão do Ce^{3+} não pode ser observada em nenhuma das amostras preparadas e em nenhum comprimento de onda de excitação utilizado, independentemente da porcentagem de Ce^{3+} nos complexos. Os espectros de emissão de todos os compostos dessa

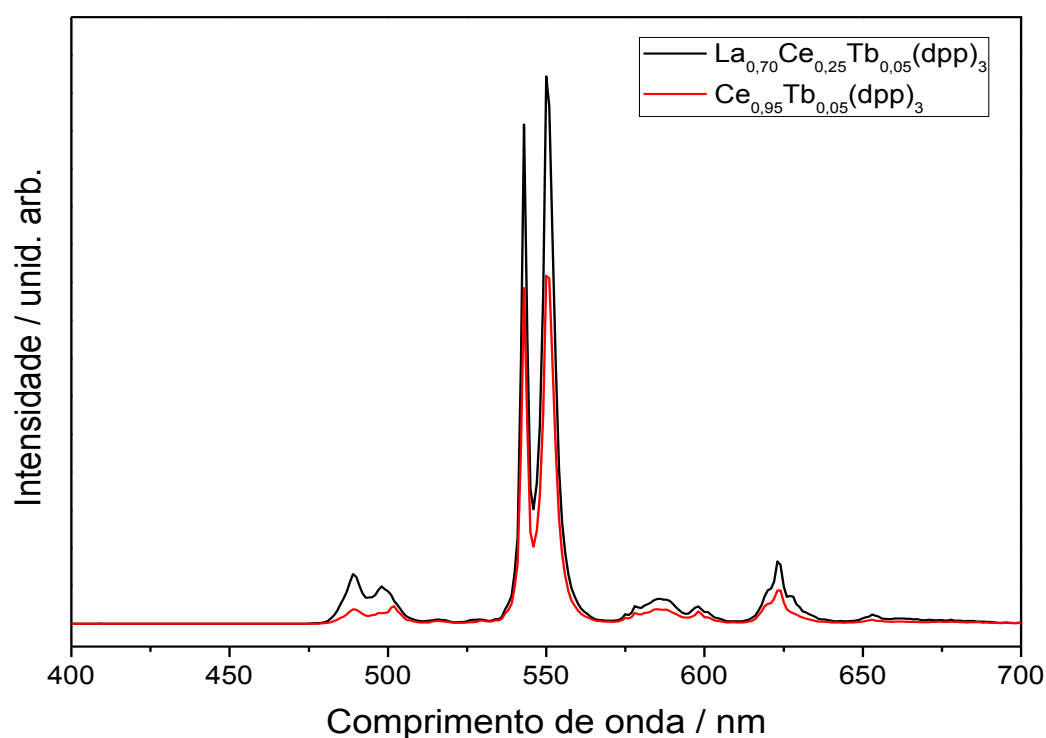
série apresentaram o mesmo perfil (**Fig. 56 e Fig. 57**). A **Tabela 19** detalha as transições observadas nesses espectros.

Figura 56: Espectros de Emissão, excitando na banda do ligante em 273 nm, do complexo $\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$.



Obra do autor

Figura 57: Espectros de Emissão, excitando na banda do ligante em 273 nm, dos complexos $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{Ce}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$.



Obra do autor

Tabela 19: transições eletrônicas associadas às emissões das Fig. 56 e 57.

λ (nm)	Transição eletrônica
488	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$
541/548	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
584	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$
622	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$

Os perfis espectrais de emissão da série ternária $La_{0,95-x}Ce_xTb_{0,05}(dpp)_3$ indicam apenas emissões a partir do nível 5D_4 do íon Tb^{3+} . Em compostos de Tb^{3+} , dependendo da concentração de Tb^{3+} e da matriz que contém estes cátions, podem ser observadas emissões a partir do 5D_4 e do 5D_3 (mais energético). No entanto, havendo-se população do nível 5D_3 do íon Tb^{3+} , não há necessariamente emissão a partir desse nível se ocorrer excitação de um íon próximo (pela transição $^7F_6 \rightarrow ^5F_0$) seguida de perda de energia e população do nível 5D_4 do íon Tb^{3+} inicialmente excitado. A emissão ocorre a partir do 5D_4 e o íon Tb^{3+} vizinho que foi excitado ($^7F_6 \rightarrow ^5F_0$) perde energia de forma não radiativa. A este processo se dá o nome de relaxação cruzada. Além disso, é observado também a diminuição da intensidade de emissão do íon ativador conforme incrementa-se Ce^{3+} à matriz dos complexos.

6.8 Espectroscopia de Luminescência com excitação por Raios X:

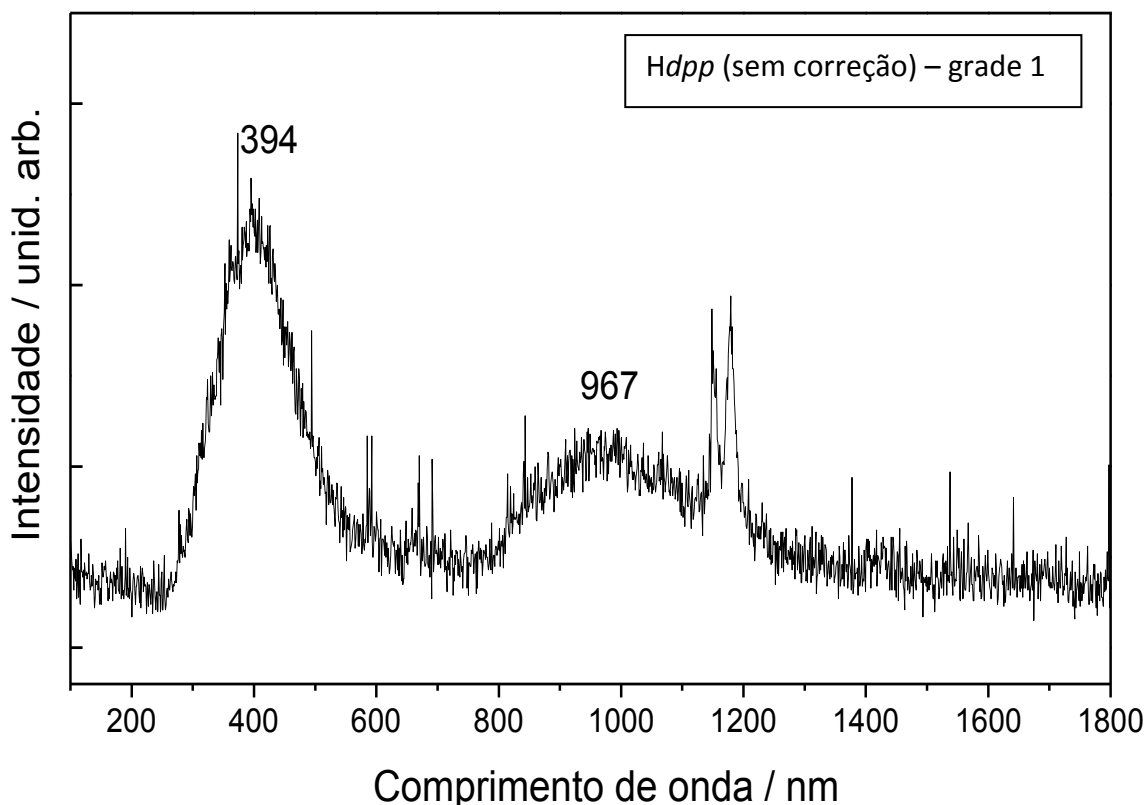
Levando-se em conta todos os componentes ópticos do equipamento (fibra, filtros, grades de difração e sistema CCD de detecção), a região de resposta espectral total do instrumento compreende a faixa de comprimentos de onda de 190 a 1000 nm, sendo que o intervalo no qual as medidas são realizadas é determinado pela grade de difração utilizada. A **Tabela 20** especifica os intervalos de cada grade, sendo que a região de resposta espectral total deve estar entre 190 e 1000 nm (OLIVEIRA, 2011).

Tabela 20: Especificações gerais das grades de difração disponíveis no espectrofotômetro

Grade	Especificação	Intervalo (nm)	Resolução (nm/pixels)
1	150 linhas/mm, Blaze 300nm	590	0,30
2	600 linhas/mm, Blaze 300nm	140	0,07
3	2400 linhas/mm, Blaze 300nm	17	< 0,01

Para o ácido difenilfosfínico utilizou-se apenas a grade 1, com fenda de 100 μm e tempo de aquisição de 120 s, para 2 ciclos, num intervalo de 200 a 1800 nm (**Fig. 58**). O espectro de emissão do ligante sob excitação por raios X foi obtido para diferenciar sua banda de emissão de uma possível emissão do íon Ce^{3+} nos sistemas ternários $\text{La}_{0,95-x}\text{Ce}_x\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{La}_{0,95-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$.

Figura 58: Espectro de emissão do ácido difenilfosfínico, com excitação por raios X e tempo de integração de 120 segundos.



Obra do autor

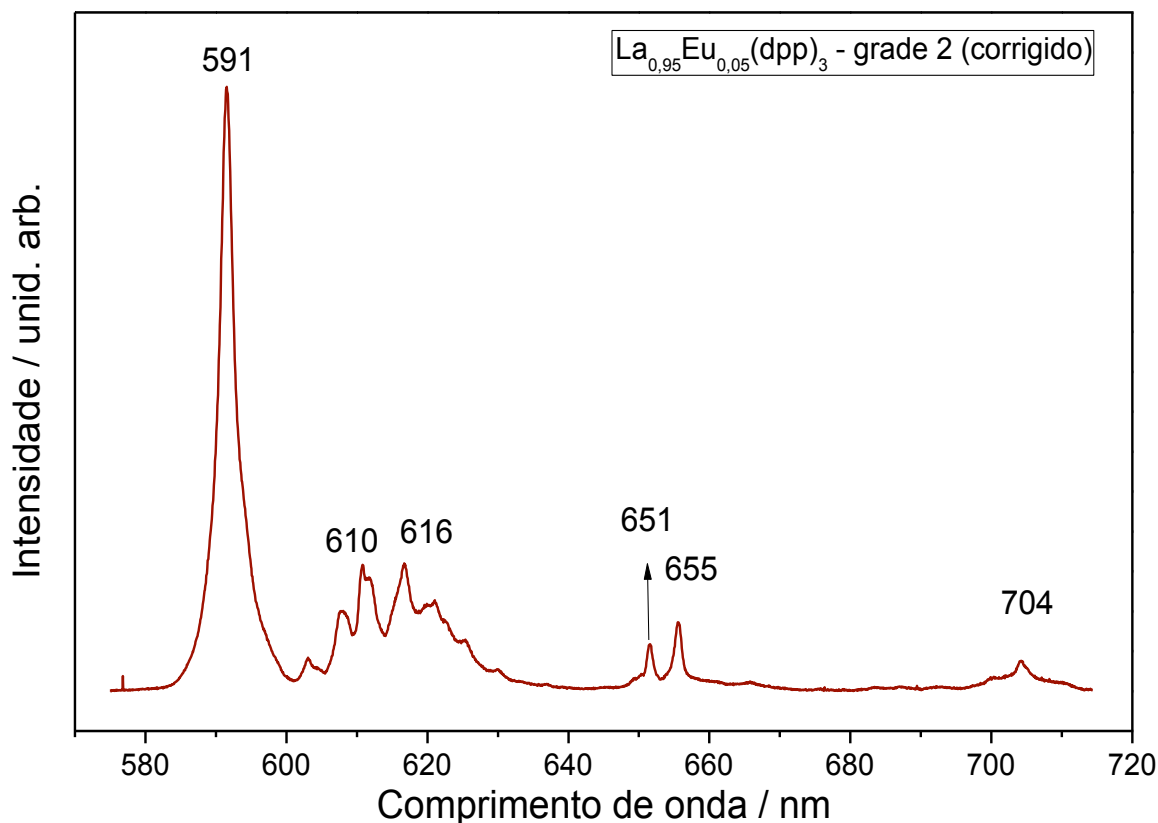
Para todas as amostras dos sistemas ternários $\text{La}_{0,95-x}\text{Ce}_x\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{La}_{0,95-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, foi utilizada apenas a grade 2, com fenda de 100 μm e tempo de aquisição de 30 s (dois ciclos).

6.8.1 Estudo Espectroscópico da Série Ternária $\text{La}_{0,95-x}\text{Ce}_x\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$:

Para os compostos dopados com Eu^{3+} observam-se as mesmas transições que foram observadas nos espectros de emissão com excitação por radiação ultravioleta, como mostram os espectros dos compostos $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ (**Fig. 59 e Fig. 60**). O incremento de Ce^{3+} na matriz dos compostos faz com que a intensidade de luminescência dos íons ativadores seja reduzida, ou seja, o Ce^{3+} atua como supressor da luminescência (**Fig. 61 e Fig. 62**).

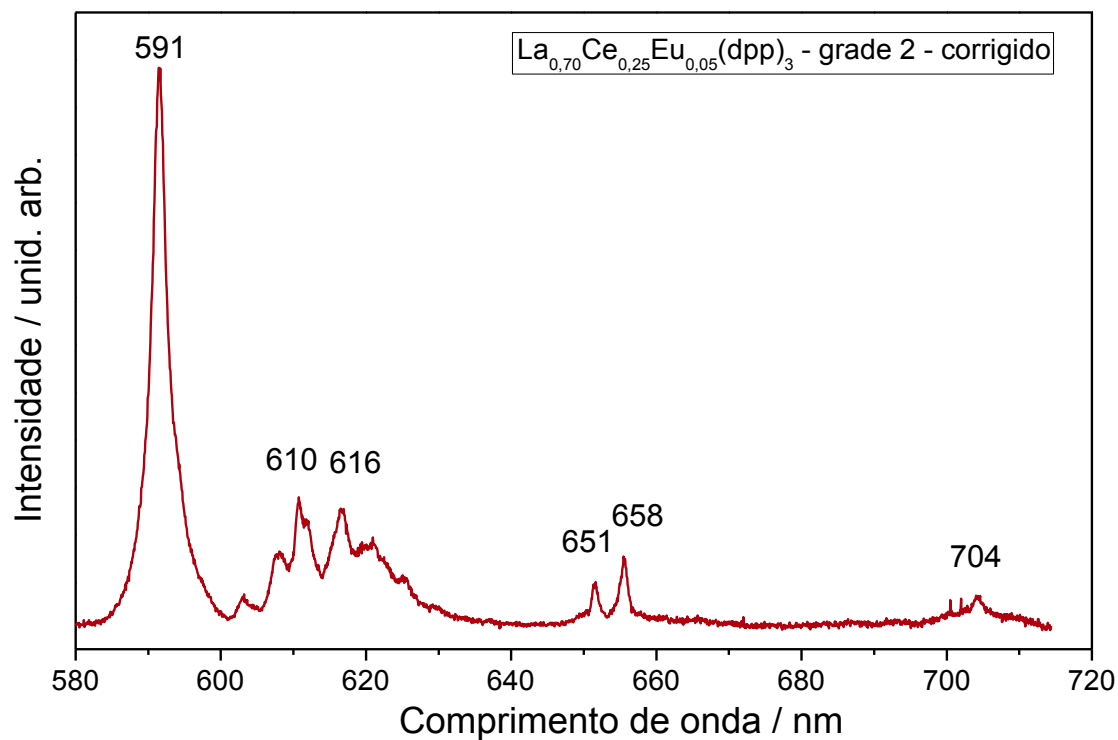
Como não foi observada emissão do íon Ce^{3+} , o intervalo de comprimento de ondas dos espectros foi reduzido para melhor detalhar as transições eletrônicas observadas nas emissões dos íons ativadores. A **Tabela 21** traz em detalhes as 51 transições eletrônicas do Eu^{3+} observadas nos espectros.

Figura 59: Espectro de emissão com excitação por raios X, utilizando a grade 2, para os complexos $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$.



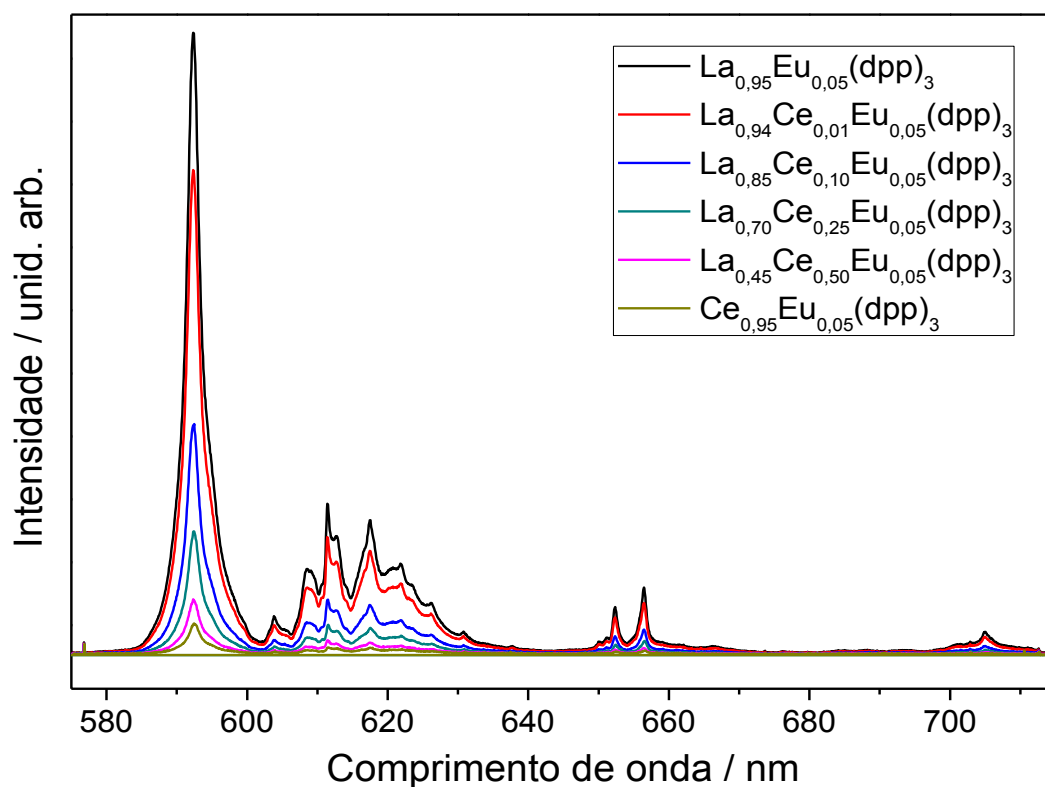
Obra do autor

Figura 60: Espectro de emissão com excitação por raios X, utilizando a grade 2, para o complexo $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$.



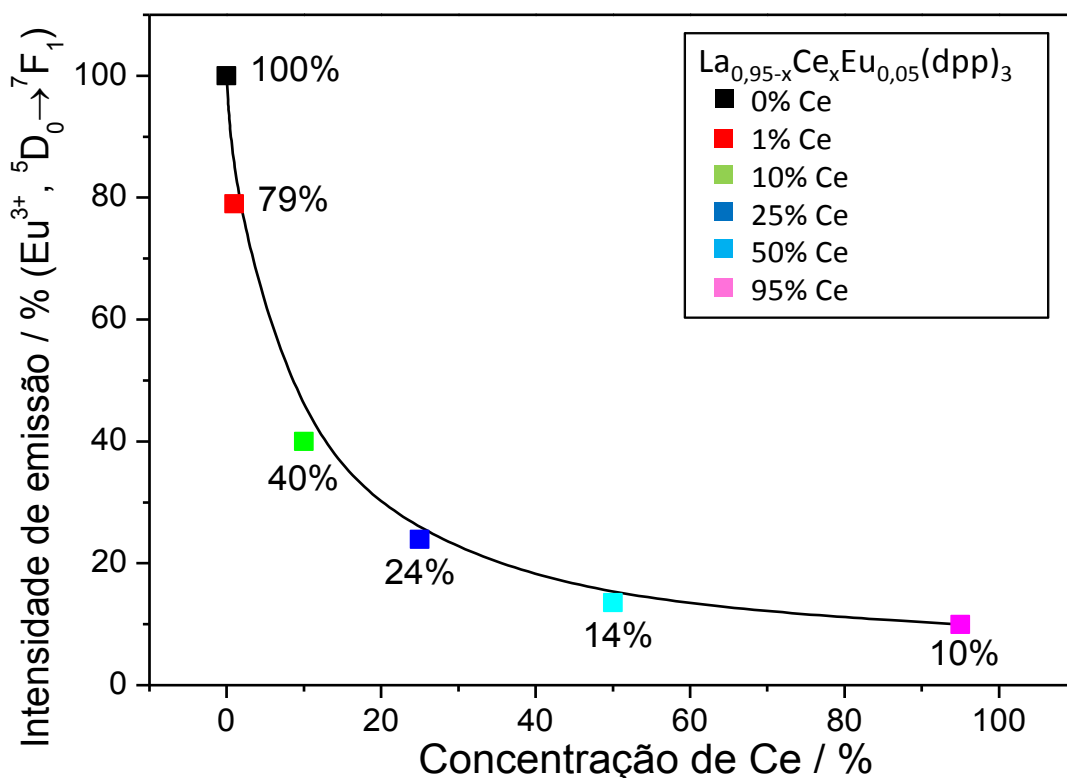
Obra do autor

Figura 61: Espectro de emissão com excitação por raios X, utilizando a grade 2, para os complexos da série do Eu^{3+} .



Obra do autor

Figura 62: Diminuição da intensidade de luminescência do Eu^{3+} , conforme incrementa-se Ce^{3+} à matriz dos complexos.



Obra do autor

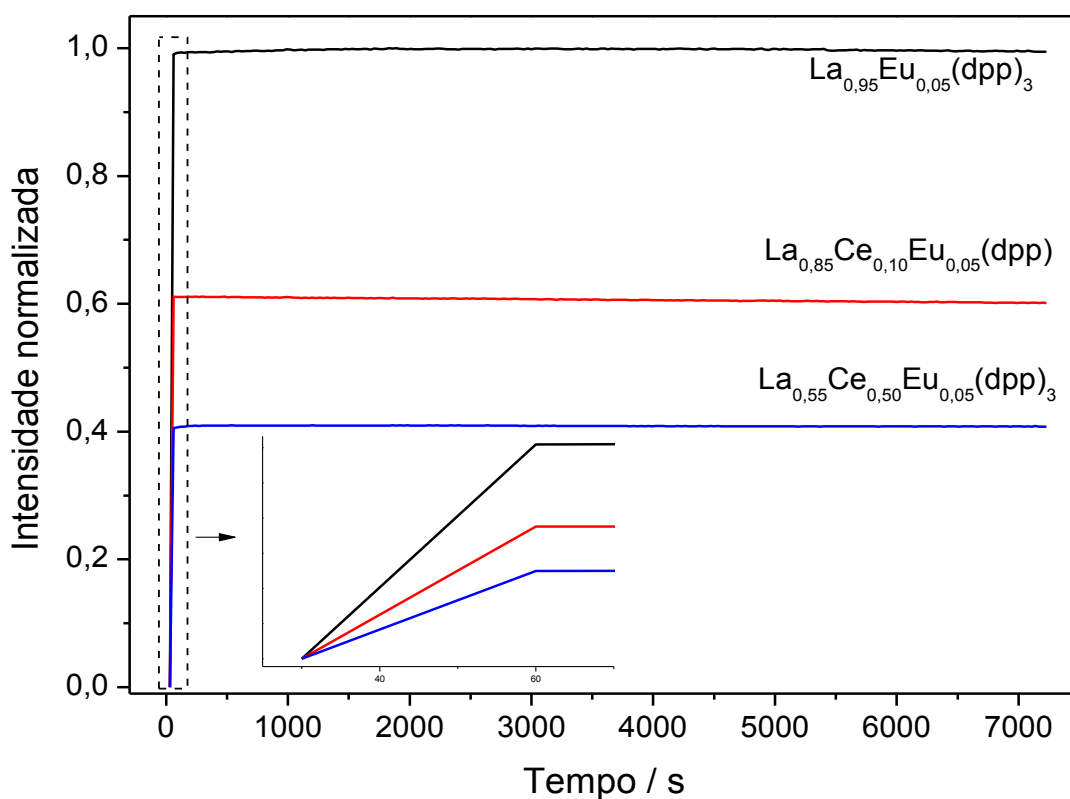
Tabela 21: Transições eletrônicas do Eu^{3+} observadas nos espectros de emissão por excitação com raios X, dos compostos da Fig. 61.

λ (nm)	Transição eletrônica
591	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
610 / 616	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
651 / 658	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$
704	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$

Uma das propriedades mais interessantes destes polímeros de coordenação está associada a medida de luminescência em função do tempo de exposição à radiação ionizante, no caso os raios X (**Fig. 63**). Devido à alta estabilidade térmica e a estrutura polimérica, os compostos estudados apresentam grande estabilidade na emissão com a excitação por raios X. Em geral, compostos de coordenação apresentam baixa capacidade de absorção de raios X, podendo a radiação de excitação causar modificações estruturais e eletrônicas nos complexos, que levam a diminuições da intensidade de emissão. Nos óxidos, a diminuição da intensidade de

emissão com o tempo de excitação também é observada. Esta diminuição está associada ao armazenamento da energia de excitação, pela criação de pares e^-h^+ aprisionados e que causam supressão da luminescência. No caso dos complexos da série ternária contendo Eu^{3+} como íon ativador, observa-se que as menores intensidades para os compostos com maior concentração de Ce^{3+} são reflexo da supressão causada pela concentração deste cátion. Independentemente a esse fato, é observado um aumento inicial da intensidade de luminescência em função do tempo de exposição à radiação de excitação, seguido da manutenção desta intensidade, independentemente da concentração de Ce^{3+} utilizada no composto.

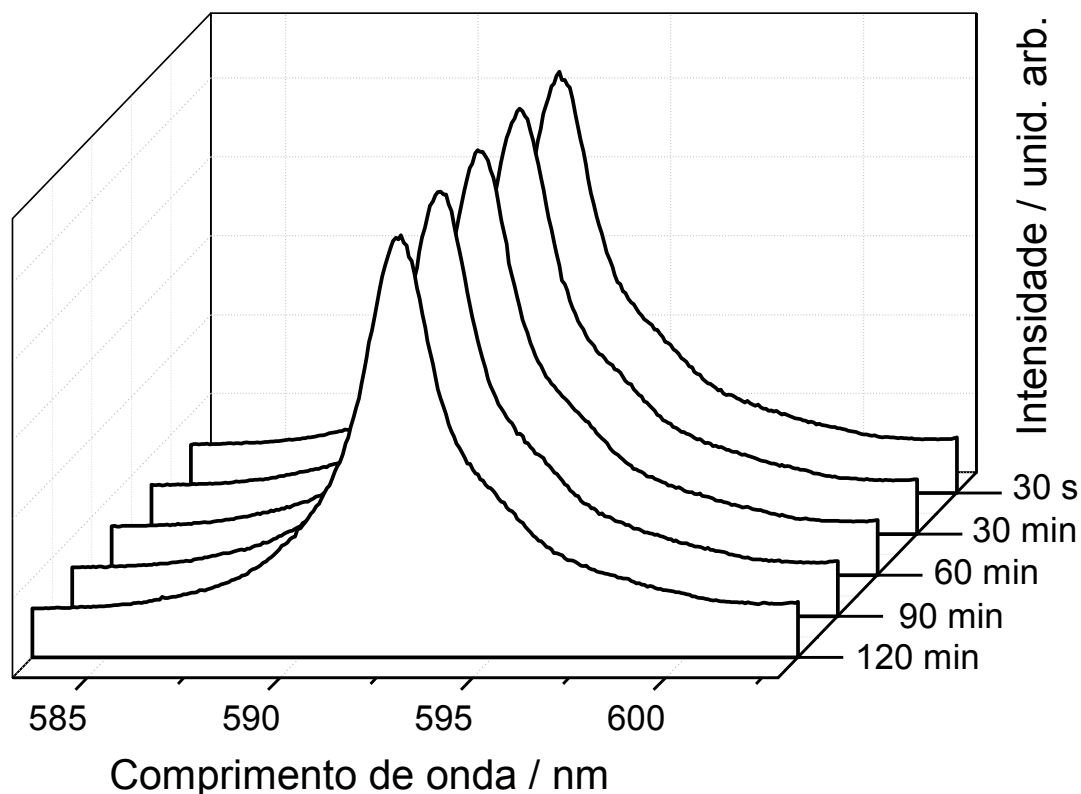
Figura 63: Intensidade integrada em função do tempo de excitação por raios X de compostos selecionados da série ternária $\text{La}_{0,95-x}\text{Ce}_x\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$.



Obra do autor

Para ilustrar a manutenção da intensidade de emissão em função do tempo de excitação dos compostos, foi representado na **(Fig. 64)** a intensidade transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ do composto $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ em função do tempo de excitação para tempos selecionados de excitação com raios X.

Figura 64: Intensidade de luminescência com excitação por raios X da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do composto $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$, em função do tempo de excitação com raios X.

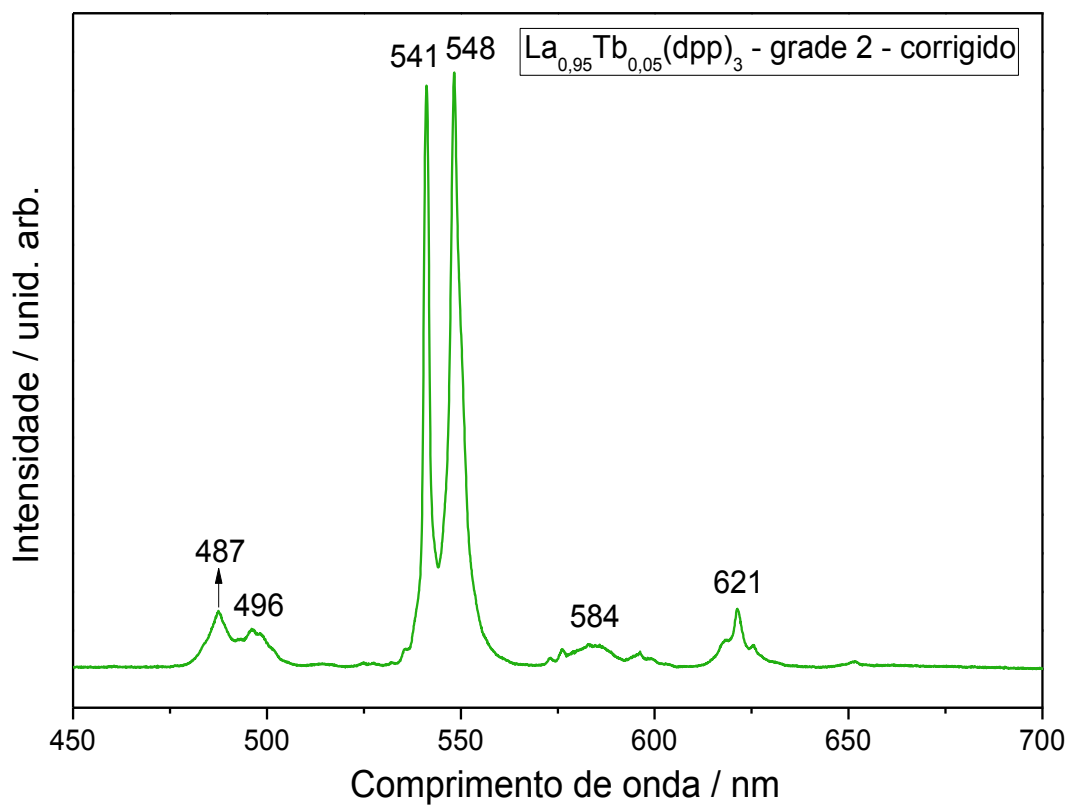


Obra do autor

6.8.2 Estudo Espectroscópico da Série Ternária $\text{La}_{0,95-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$:

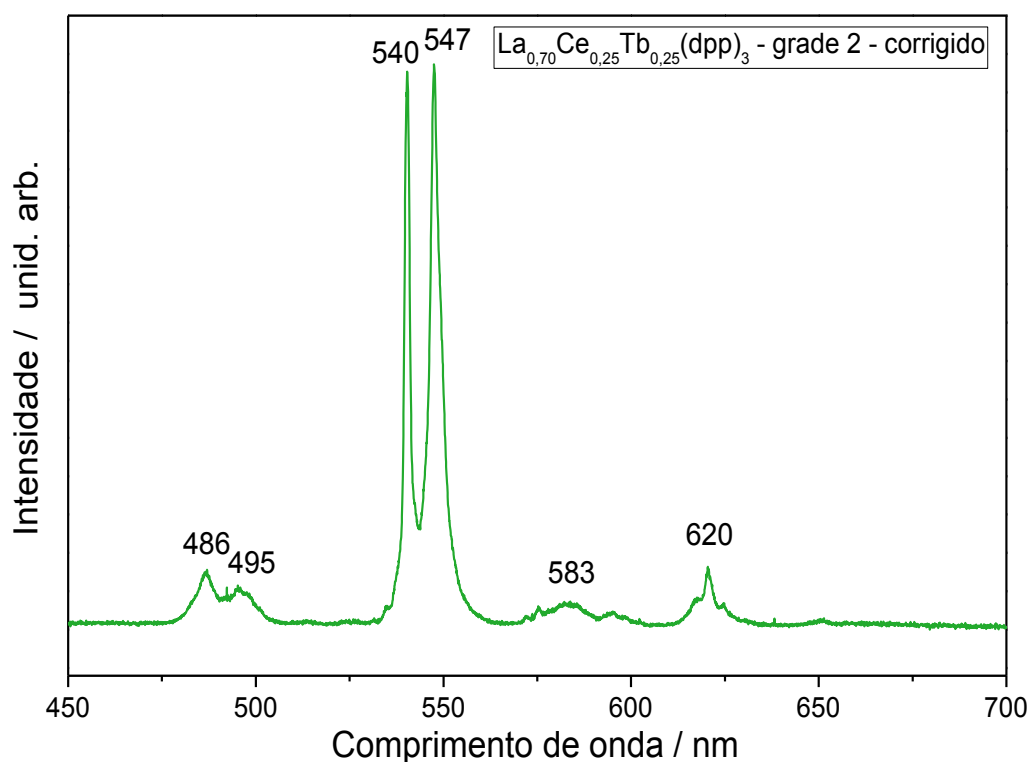
Os compostos da série do Tb^{3+} também apresentaram mesmo perfil de emissão que os espectros obtidos com excitação por radiação ultravioleta, evidenciados nos espectros dos compostos $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ e $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$ (**Fig. 65 e Fig. 66**). Novamente não foi possível observar emissão do Ce^{3+} na região do azul. Além disso, sua inserção na matriz hospedeira resulta na diminuição da intensidade de emissão do íon ativador Tb^{3+} (**Fig. 67 e 68**). As transições eletrônicas evidenciadas nesses espectros são detalhadas na **Tabela 22**.

Figura 65: Espectros de emissão com excitação por raios X, utilizando a grade 2, do composto $\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$.



Obra do autor

Figura 66: Espectros de emissão com excitação por raios X, utilizando a grade 2, do composto $\text{La}_{0,70}\text{Ce}_{0,25}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$.



Obra do autor

Figura 67: Espectro de emissão com excitação por raios X, utilizando a grade 2, para os complexos da série do Tb^{3+} .

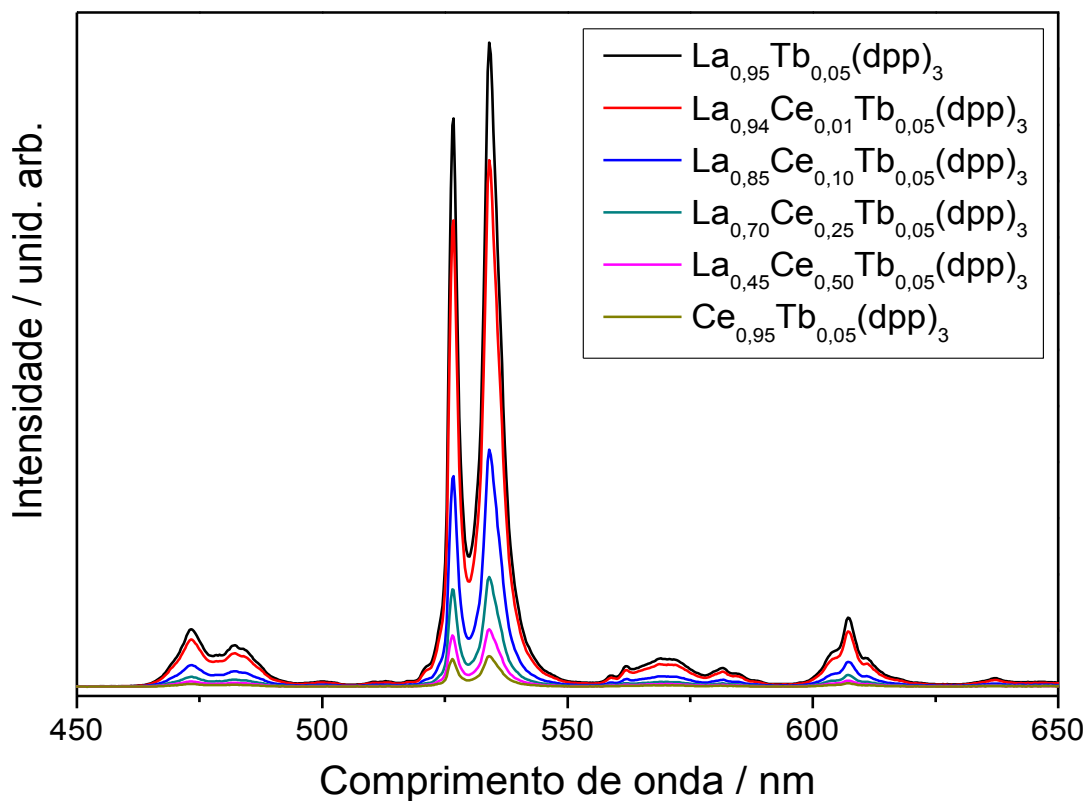


Figura 68: Diminuição da intensidade de luminescência do Tb^{3+} , conforme incrementa-se Ce^{3+} à matriz dos complexos.

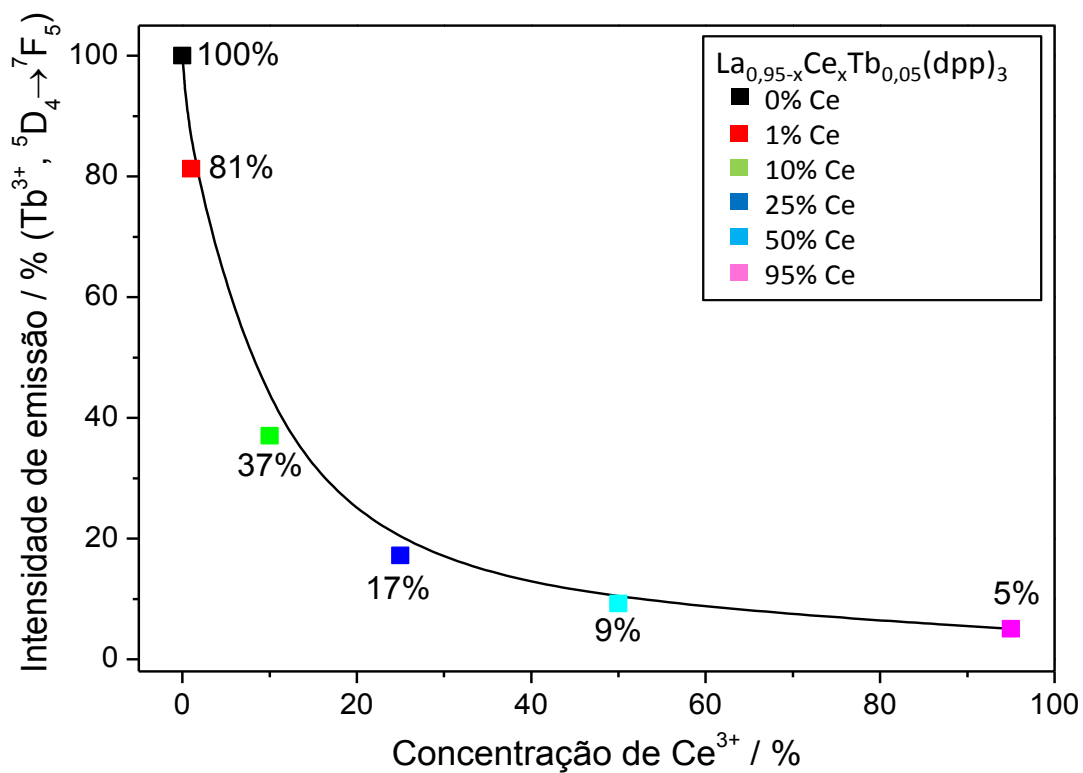


Tabela 22: Transições eletrônicas do Tb^{3+} observadas nos espectros de emissão por excitação com raios X, da Fig. 67.

λ (nm)	Transição electrónica
487/496	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$
541/548	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$
584	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$
621	$^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$

O comportamento de emissão integrada em função do tempo de excitação por raios X dos compostos da série ternária $\text{La}_{0,95-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$ é similar ao da série de Eu^{3+} (Figs. 69 e 70) Há uma perda maior da intensidade inicial de emissão (tempo de excitação menores que 1 minuto), mas isso pode ser explicado pelo fato de no caso da série de Tb^{3+} , este íon ativador apresentar tendência a oxidação, formando centro para aprisionamento de buracos (h^+) na estrutura, o que tornaria o centro luminescente que interagiu com o buraco torne-se suprimido para a luminescência. Em geral, após cessada a excitação, a intensidade inicial de luminescência se reestabelece completamente.

Figura 69: Intensidade integrada em função do tempo de excitação por raios X de compostos selecionados da série ternária $\text{La}_{0,95-x}\text{Ce}_x\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$.

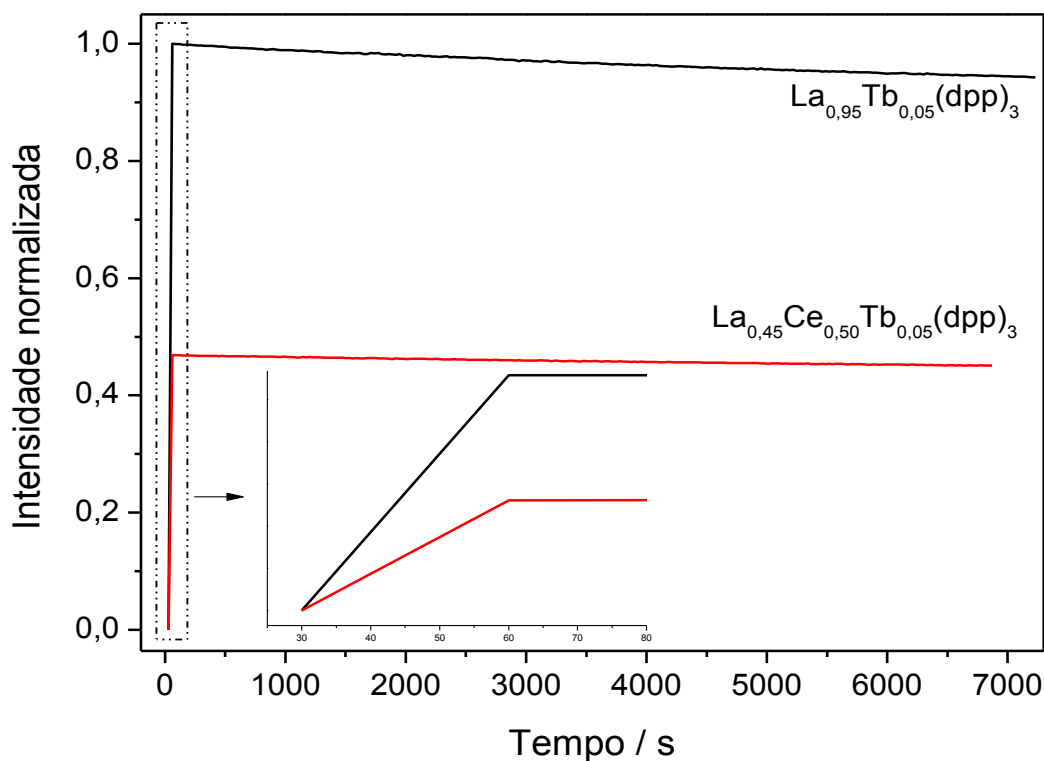
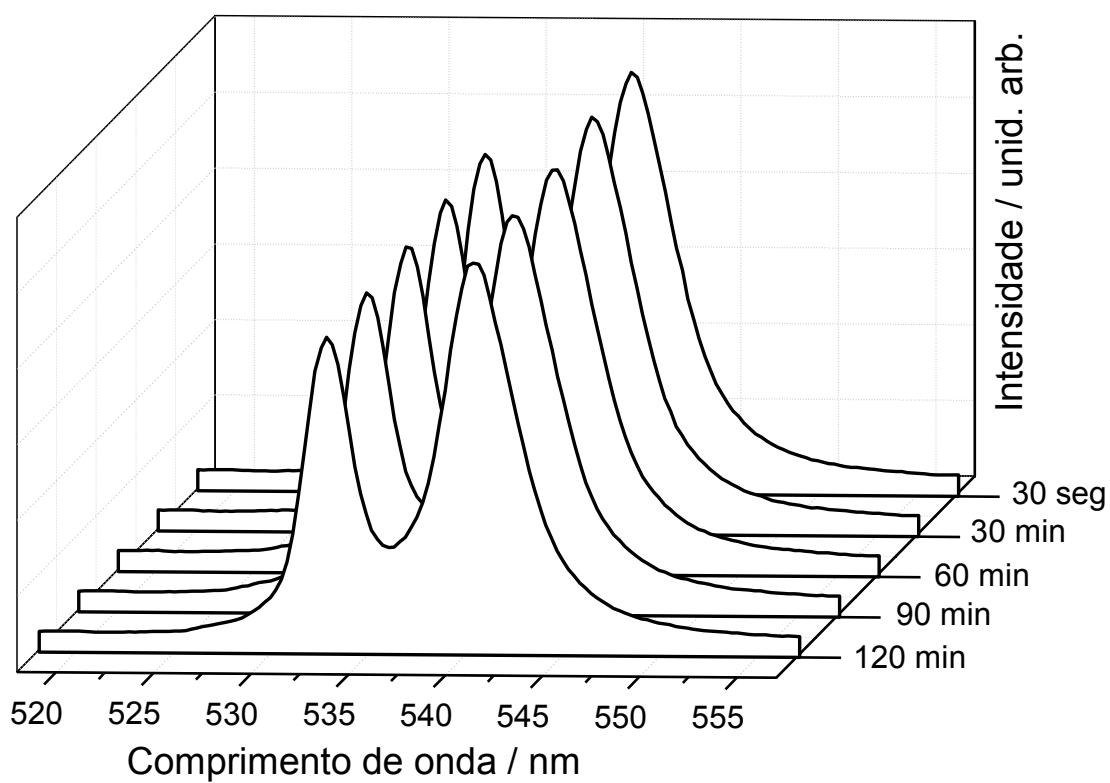


Figura 70: Intensidade de luminescência do composto $\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}(\text{dpp})_3$, em função do tempo.



Obra do autor

7. Conclusões

Todos os compostos preparados foram obtidos na proporção metal-ligante 1:3. Os rendimentos obtidos para as preparações são precipitações praticamente estequiométricas. A difração de raios X indicou que não há formação de fases indesejadas, sem presença de excesso de ligante na formulação final do complexo. A formação dos sistemas ternários $\text{La}_{1-x-y}\text{Ce}_x\text{Ln}_y(\text{dpp})_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) e aumento da concentração de Ce^{3+} acarreta uma ligeira diminuição da cristalinidade do sistema, que pode ser observado pelo aumento da largura à meia altura da difração mais intensa, isto é (100). A difração de raios X ainda indicou a presença de halos e difração, o que sugere a formação de domínios de baixa cristalinidade na estrutura dos complexos. A complexação deve ocorrer pelo grupo fosforila do ligante difenilfosfinato, como indicado pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR). De fato, os compostos apresentam características poliméricas e podem ser considerados como polímeros de coordenação. Análises elementares prévias e a análise termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTA) indicam que a proporção metal ligante pode variar da proporção inicial 1:3 pela formação de cadeias de polímeros de coordenação com ligações (ou coordenações cruzadas). Associando os dados de FT-IR com a TG, pode-se propor uma estrutura polimérica para o complexo na forma $[\text{Ln}(\text{dpp})_3]_n$. Como espectroscopicamente o sistema pode ser entendido como possuindo dois sítios, com simetria distintas, para os cátions trivalentes de lantanídeos, a fórmula molecular dos sistemas ternário pode ser melhor representada por $[\text{Ln}_2(\text{dpp})_6]_n$, na qual cada cátion Ln^{3+} apresenta um grupo difenilfosfinato coordenado na forma de quelato e entre dos dois cátions Ln^{3+} dois ligantes *ddp* coordenados na forma de ponte. A espectroscopia de luminescência com excitação UV-Vis indica a presença de pelo menos dois sítios de simetria para lantanídeos, o que é confirmado pela série $\text{La}_{0,95-x}\text{Ce}_x\text{Eu}_{0,05}(\text{dpp})_3$. Os espectros de emissão com excitação fixada no ligante (*ddp*) e ou Eu^{3+} indicam mostram a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (0-1) como de maior intensidade em relação às demais transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (0-J). Este é um indicativo da presença de um cátion Eu^{3+} em sítio de alta simetria. No entanto, dois conjuntos de linhas associados a transição (0-2) são observados, um centrado em 612 nm e outro em 618,5 nm, indicando a presença de pelo menos dois sítios de simetria. As linhas centradas em 612 e 618,5 nm não estão associadas ao mesmo sítio, pois o número

total de linhas observadas nessa região do espectro é superior a 5 componentes. Por outro lado, a excitação seletiva, com emissão fixada em 612 ou 618,5 nm geram perfis espectrais similares. Com relação a série de complexos de Tb^{3+} , são observadas emissão na luminescência com excitação por radiação UV-Vis a partir do nível 5D_4 , o que indica a ocorrência de supressão devido a relaxação cruzada para uma concentração de Tb^{3+} de 5 at.%. Transições a partir do 5D_3 não foram observados. Em ambas as séries de complexos, a pouca interferência da concentração de Ce^{3+} . Neste sistema não são observadas emissões deste cátion e a intensidade de emissão integrada, seja Eu^{3+} ou Tb^{3+} o íon ativador, diminui com a concentração de Ce^{3+} , indicando uma supressão por concentração. Com relação a luminescência com excitação por raios X, de maneira surpreendente, os complexos apresentam intensidade de luminescência relativamente alta, mesmo em se tratando de compostos de coordenação. Os perfis espectrais observados são similares aqueles obtidos na luminescência com excitação UV. Esta característica foi associada a estrutura polimérica do sistema, que tem implicações importantes na luminescência com excitação por raios X em função do tempo de exposição dos compostos à radiação de excitação. Pode-se inferir que apesar da utilização de radiações ionizantes na excitação, não há alterações significativas na estrutura dos complexos com a excitação, o que indica uma provável aplicação em detectores de radiações ionizantes.

8. Perspectivas

- Estudo do tempo de vida de estado excitado dos compostos e emissão e excitação seletivas nos compostos obtidos;
- Obtenção dos compostos com excesso de metal em relação ao ligante e estudo de suas propriedades estruturais;
- Estudo da decomposição térmica dos compostos e utilização dos compostos como precursores na obtenção do condutor iônico LnP_3O_9 ;
- Estudo das propriedades estruturais e luminescentes dos compostos LnP_3O_9 , obtidos pela decomposição térmica dos compostos;
- Substituição de Ce^{3+} por Yb^{3+} e estudo das propriedades das propriedades luminescentes dos complexos sensibilizados por este íon;
- Utilização dos compostos como luminóforos em aplicações de iluminação e dosimetria de raios X;

Referências

- ABREU, E. M. **Estudo dos difenilfosfinatos de lantânio ativados por cério, európio e térbio – emissores luminescentes multicores**. 2008. 149 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- ABREU, E. M. et al. Strongly luminescent, highly ionic europium in a lanthanum diphenylphosphinate matrix. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 35, n. 3, p. 332-337, Jan. 2013.
- AHMED, S. N. Scintillation detectors and photodetectors. In: _____. **Physics and engineering of radiation detection**. San Diego: Academic Press, 2007. Chap. 6, p. 319-422.
- ALMEIDA, I. G.; PALINO G. F. Extraction of trivalent lanthanide cations by diphenylphosphinic. **Radiochemical and Radioanalytical Letters**, v. 14, n. 5/6, p. 323-331, 1973.
- BEL'TYUKOVA, S. V. et al. Effect of solvent on intensity ratio of Eu^{3+} luminescence bands. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 26, n. 3, p. 344-347, Mar. 1977.
- CEBIM, M. A. et al. Sistema para realização de medidas de luminescência com excitação por Raios X. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1057-1062, fev. 2011.
- D'ALÉO, A. et al. Charge transfer excited states sensitization of lanthanide emitting from the visible to the near-infra-red. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 15/16, p. 1604-1620, Aug. 2012.
- DeLUCA, J. A. An introduction to luminescence in inorganic solids. **Journal of Chemical Education**, v. 57, n. 8, p. 541-545, 1980.
- DERENZO, S. E. et al. The quest for the ideal inorganic scintillator. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment**, v. 505, n. 1/2, p. 111-117, June 2003.
- DUSTAN, P. O.; VICENTINI, G. Lanthanide (III) – diphenylphosphinates. **Anais da Academia de Ciências**, p. 97-100, 1975.
- EDMUNDSON, R. S. **Dictionary of organophosphorus compounds**. New York: Chapman and Hall, 1987. 357 p.
- FELDMANN, C. et al. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application. **Advanced Functional Materials**, v. 13, n. 7, p. 511-516, July 2003.
- FRANCISCO, C. S. **Estudo de difenilfosfinatos de ítrio, ativados por európio, como matrizes para materiais luminescentes**. 2005. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

FRANCISCO, C. S. **Complexos de lantanídeos contendo ligantes organofosforados como matrizes para materiais luminescentes**. 2009. 125 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

FRANCISCO, C. S.; STUCCHI, E. B.; ABREU, E. M. Luminescent properties of yttrium diphenylphosphinate activated by europium. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 418, n. 1/2, p. 234-237, July 2006.

FREM, R. C. G. et al. Syntheses and luminescent properties of tetrahedral nickel (0) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 255, n. 1, p. 53-58, Feb. 1997.

GILLMAN, H. D.; NANNELLI, P. Chromium(III) bis(phosphinate) polymers containing some organic anions. **Inorganica Chimica Acta**, v. 23, n. 1, p. 259-262, 1977.

GRESKOVICH, C.; DUCLOS, S. Ceramic scintillators. **Annual Review of Materials Science**, v. 27, n. 1, p. 69-88, Aug. 1997.

INNOCENTINI, A. P.; STUCCHI, E. B.; MASSABNI, A. M. G. Estudo de difenilfosfinato de európio(III) como material luminescente. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 19., 1996, Poços de Caldas. **Resumos...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 1996. p. QM-087.

JANIAK, C. Engineering coordination polymers towards applications. **Dalton Transactions**, n. 14, p. 2781-2804, June 2003.

JÜSTEL, T. Luminescent materials for phosphor-converted LEDs. In: RONDA, C. (Ed.). **Luminescence: from theory to applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. Cap. 7, p. 179-190.

KITAGAWA, S.; KITAURA, R.; NORO, S. Functional porous coordination polymers. **Angewandte Chemie**, v. 43, n. 18, p. 2334-2375, April 2004.

KOVACS, M. S. et al. Lanthanide(III) and group 13 metal ion complexes of tripodal amino phosphinate ligands. **Dalton Transactions**, n. 1, p. 31-38, Jan. 2006.

KRAUSER, M. O. **Efeito da microestrutura na cintilação de nanopartículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$** . 2011. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

LECOQ, P. et al. Scintillation and inorganic scintillators. In: _____. **Inorganic scintillators for detectors systems: physical principles and crystal engineering**. New York: Springer Verlag, 2006. Chap. 1, p. 1-34.

LIMA, P. P. et al. Photo-click chemistry to design highly efficient lanthanide β -diketonate complexes stable under UV irradiation. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 4, p. 586-598, Feb. 2013.

LIN-VIEN, D. et al. **The handbook of Infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules**. San Diego: Academic Press, 1991. v. 1, 503 p.

MATUSZEWSKJ, J.; KROPIWNICKA, J.; ZNAMIEROWSKA, T. The crystal structure of lanthanum metaphosphate LaP_3O_9 . **Journal Of Solid State Chemistry** v. 75, n. 2, p. 285-290, Feb. 1988.

MONTEIRO, J. H. S. K.; FORMIGA, A. L. B.; SIGOLI, F. A. The influence of carboxilate, phosphinate and seleninate groups on luminescent properties of lanthanides complexes. **Journal of Luminescence**, v. 154, n. 1, p. 22-31, Oct. 2014.

MOSES, W. W. Scintillator requirements for medical imaging. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INORGANIC SCINTILLATORS AND THEIR APPLICATIONS (SCINT99), 5th, 1999, Moscow. **Proceedings...** Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory, 1999. Disponível em: <<http://escholarship.org/uc/item/5pc245ds>>. Acesso em: 02 fev. 2014.

MUNHOZ, J. F. V. L. **Estudo de difenilfosfinatos binários de lantânio(III) e cério(III) para uso em protetores solares**. 2010. 34 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

NAUMOV, P. et al. Structure and spectroscopy of oxyluciferin, the light emitter of the firefly bioluminescence. **Journal of American Chemical Society**, v. 131, n. 32, p. 11590-11605, July 2009.

OLIVEIRA, H. H. S. **Propriedades e mecanismos de cintilação dos materiais GdAlO_3 e $(\text{Gd},\text{Lu})\text{AlO}_3$ dopados com Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+}** . 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

PAVIA, D. L. et al. Infrared spectroscopy. In: _____. **Introduction to spectroscopy**. 4th ed. Cengage Learning, 2009. Chap. 2, p. 15-104.

PEURRUNG, A. Material science for nuclear detection. **Materials Today**, v. 11, n. 3, p. 50-54, Mar. 2008.

PLANINIC, P. et al. Crystal structure and characterization of $[\text{Ni}(\text{RPOEt})_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ [$\text{RPOEt} = \text{bis}\{(\text{diphenylphosphinyl})\text{methyl}\}\text{ethyl phosphinate}$]. **Journal of Chemical Crystallography**, v. 1, n. 40, p. 877-883, May 2010.

RONDA, C. R.; SRIVASTAVA, A. M. Scintillators. In: RONDA, C. (Ed.) **Luminescence: from theory to applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. Chap. 5, p. 105-132.

ROSA, L. H. Z. R. **Estudo do efeito de cério como sensibilizador e ativador, em matrizes de difenilfosfinatos de lantânio, dopadas com európio e/ou térbio**. 2011. 49 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

ROSCA, I. et al. Studies regarding the thermal stability of some coordination polymers. Polydiphenylphosphinates and polydialkylphosphinates of Cr(III), Fe(III), Mn(II), Co(II), Ni(II) and UO_2^{2+} . **Therrnochimica Acta**, v. 269/270, p. 295-305, May 1995.

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

SARACENO, A. J.; BLOCK, B. P. Linear double-bridged chromium(iii) phosphinate polymers with inorganic side groups. **Inorganic Coordination Polymers**, v. 3, n. 12, p. 1699-1703, Dec. 1964.

SCARPARI, S. L. **Luminescência e aspectos estruturais de difenilfosfinatos de alguns íons lantanídeos**. 1996. 92 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1996.

SCARPARI, S. L. et al. Preparation, characterization and spectroscopy of europium diphenylphosphinate complex. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 275/277, p. 89-92, July 1998.

SCARPARI, S. L. et al. Effects of dispersion by Gd^{3+} upon europium diphenylphosphinate luminescence. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 323/324, p. 740-742, July 2001.

SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica**, v. 32, p. 751-767, Mar. 1976.

SILVA, F. C. da **Complexos heterobilantanídicos luminescentes sob excitação UV e raios X**. 2014. 177 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Infrared spectroscopy. In:_____. **Spectrometric identification of organic compounds**. 6th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997. Chap. 3, p. 71-143.

SOUZA, M. L. **Estudo da potencialidade dos difenilfosfinatos de lantânio dopados com Ce^{3+} para aplicação em protetores solares**. 2008. 63 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Araraquara, 2008.

SUFFREN, Y. et al. Near-infrared to visible light-upconversion in molecules: from dream to reality. **Journal of Physical Chemistry**, v. 117, n. 51, p. 26957-26963, Dec. 2013.

SZCZEPANIAK, W.; NAWROCKI, J. Coordination polymers as adsorbents and stationary phases in gas chromatography. I. Poly [chromium(iii) diphenylphosphinate]. **Journal of Chromatography**, v. 138, n. 2, p. 337-345, 1977.

TORRES, J. G. et al. Modulating the photoluminescence of europium-based emitting polymers: influence of the matrix on the photophysical properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 275, n.1, p. 103-113, Feb. 2014.

VAN EIJK, C. W. E. Inorganic-scintillator development. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment**, v. 460, n. 1, p. 1-14, Mar. 2001.

WANG, J. F.; KOMAROV, P.; DEGROOT, H. Luminol chemiluminescence in rat macrophages and granulocytes: the role of NO, O₂·-/H₂O₂, and HOCl. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 304, n. 1, p. 189-196, July 1993.

WANG, D.; WANG, Y.; WANG, L. UV and vacuum ultraviolet luminescence properties of LaP₃O₉:Eu³⁺. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 1, p. J32-J34, 2007.

WEBER, M. J. Inorganic scintillators: today and tomorrow. **Journal of Luminescence**, v. 100, n. 1/4, p. 35-45, Dec. 2002.

WINNISCHOFER, H. et al. Simulação Monte Carlo no ensino de luminescência e cinética de decaimento de estados excitados. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 225-228, 2010.

YANAGIDA, T. Study of rare-earth-doped scintillators. **Optical Materials**, v. 35, n. 11, p. 1987-1992, Sept. 2013.

ZHANG, G. Q. et al. Solubilities of diphenylphosphinic acid in selected solvents. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 5, p. 1192-1195, May 2008.

ANEXO

- *Espectroscopia de Luminescência com excitação por Raios X (XEOL):*

A caracterização espectroscópica das propriedades dos materiais luminescentes ou dos cintiladores, requer um sistema versátil de análise, de grande sensibilidade e que mantenha os requisitos de segurança ao usuário, devido uso de radiações ionizantes. Assim, teve-se a construção, por Cebim e colaboradores, de um sistema de análises para obtenção de espectros de emissão para materiais em diversas conformações (pós, cristais, filmes, compósitos, etc), utilizando raios X como fonte de excitação (XEOL - *X-rays excited optical luminescence*), a partir de um difrator de raios X Rigaku, com ânodo de Cu estático. (CEBIM, et al. 2012).

Ao suporte central do difratômetro, produzido em alumínio anodizado, acoplou-se um porta-amostra, de alumínio, com diâmetro de 0,5 cm e profundidade de 0,1 cm, permitindo que as medidas sejam realizadas com pequena quantidade de material (no caso de amostras na forma de pó são necessários aproximadamente 100 mg do material). O suporte desse porta-amostra é acoplado ao trilho do difratômetro, de modo que o feixe de raios X incida diretamente sobre a amostra, sendo que a potência total, desse feixe de raios X utilizada, foi de 800 W, com 40 kV e 20 mA. Tendo como referência o plano que contém a amostra, o sinal luminescente é captado por fibra óptica em um ângulo de 22,5°, possibilitando a aquisição de espectros em modo front-face, o que permite a aquisição de sinal luminoso com menor espalhamento da radiação incidente (**Fig. 71a, Fig. 71b e Fig. 71c**). (KRAUSER, 2011).

Figura 71: a) Representação esquemática da montagem do suporte central; b) Seção transversal superior do sistema central; c) Porta amostra. (OLIVEIRA, 2011).

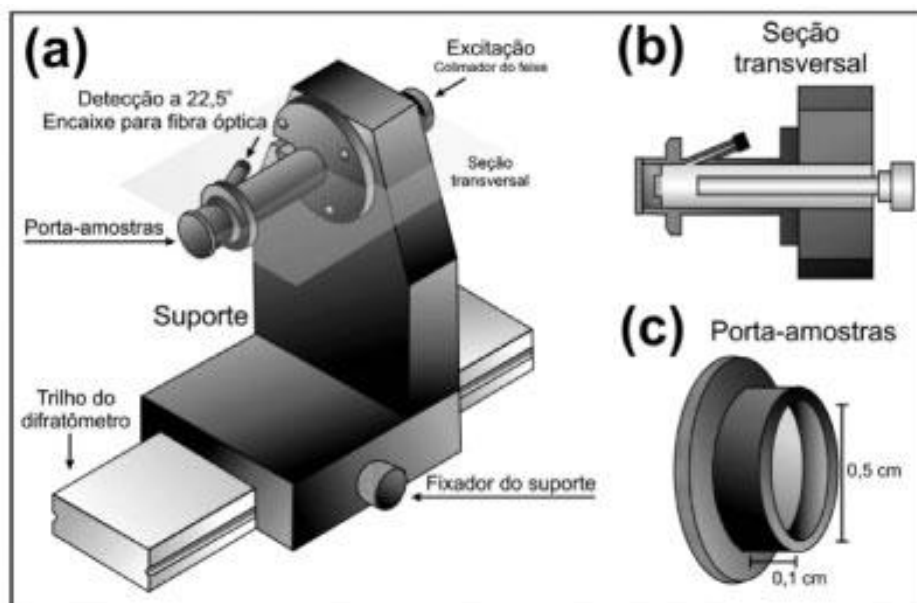


Figura baseada em Oliveira 2011

A fibra óptica (SR-OPT-8050, RoMack Inc., com diâmetro de caroço de 100 μm e comprimento total de 6,0 m) que coleta a luminescência da amostra, otimizada para as regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético, está conectada a um espectrofotômetro (SHAMROCK 303i, Andor Tech.) que contém um adaptador tipo X-Y ajustável específico para fibra óptica, e é munido de uma torreta contendo três grades de difração com diferentes resoluções, como especificado na **Tabela 23**. O sinal luminescente é registrado em uma câmera CCD (Andor Newton USB DU940N-BV de 2048 x 512 pixels) (OLIVEIRA, 2011).

Tabela 23: Especificações gerais das grades de difração disponíveis no espectrofotômetro (OLIVEIRA 2011)

Grade	Especificação	Intervalo (nm)	Resolução (nm/pixels)
1	150 linhas/mm, Blaze 300nm	590	0,30
2	600 linhas/mm, Blaze 300nm	140	0,07
3	2400 linhas/mm, Blaze 300nm	17	< 0,01

O espectrômetro contém ainda, uma roda de filtros, que possui disposição de até 6 filtros, sendo que uma das disposições está sem filtro, permitindo a abrangência de toda a região da resposta espectral do instrumento (200-1000 nm), útil em medidas de cintilação, uma vez que não há transmissão de raios X através da fibra óptica e a câmera CCD não detecta fótons nessa faixa de energia. Nas

disposições restantes, estão posicionados 5 filtros ópticos tipo *cut-off* (Andor Technology), de 300, 400, 450, 500 e 550 nm, úteis em medidas de luminescência com excitação UV-VIS. (CEBIM, et. al. 2012).

Para que o sistema não se limite exclusivamente à fonte de excitação disponível atualmente (difratômetro de raios X), teve-se como destaque a versatilidade do sistema de detecção, para que futuramente outras fontes de excitação possam ser acopladas, já que o fenômeno da cintilação pode também se revelar através da excitação por diferentes tipos de radiações ionizantes, que incluem os raios gama e os feixes de partículas (elétrons, prótons, nêutrons, etc.). Além disso, podem ser utilizadas fontes de excitação UV-VIS ou lasers, o que possibilita a realização de medidas de luminescência convencionais e de conversão ascendentes. (OLIVEIRA, 2011).

O sistema de excitação da amostra, que inclui o difratômetro de raios X e o suporte central contendo o porta-amostra, foi isolado por um anteparo revestido de chumbo para evitar a transmissão da radiação ionizante, para garantir a segurança dos usuários durante a realização das medidas. Esse revestimento de chumbo possui espessura de 0,10 cm, o que é suficiente para amainar o feixe de raios X e garantir doses inferiores às máximas permitidas pelo Ministério da Saúde. A seguir são evidenciadas fotografias do sistema descrito (**Fig. 72**) e um esquema geral do sistema, com todos seus elementos (**Fig. 73**) (OLIVEIRA, 2011).

Figura 72: Sistema montado para a realização de medidas de luminescência com excitação por raios X. **a)** Visão geral do sistema de excitação, difratômetro de raios X e anteparo revestido de chumbo. **b)** Detalhes do sistema de excitação. **c)** Suporte central acoplado ao trilho do difratômetro de raios X e colimador do feixe de raios X. **d)** Espectrofotômetro e câmera CCD para detecção do sinal de luminescência. (OLIVEIRA, 2011).

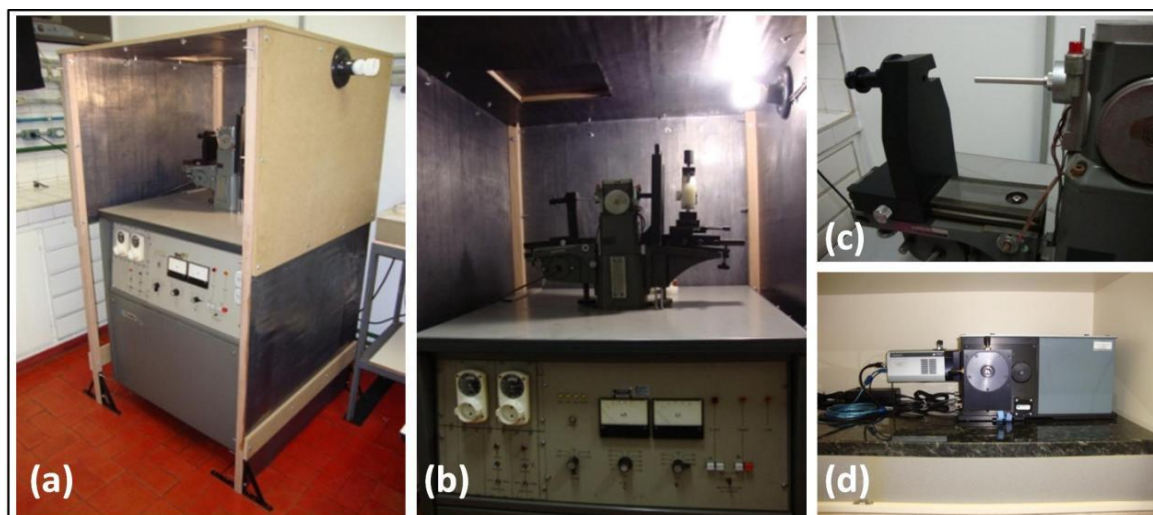
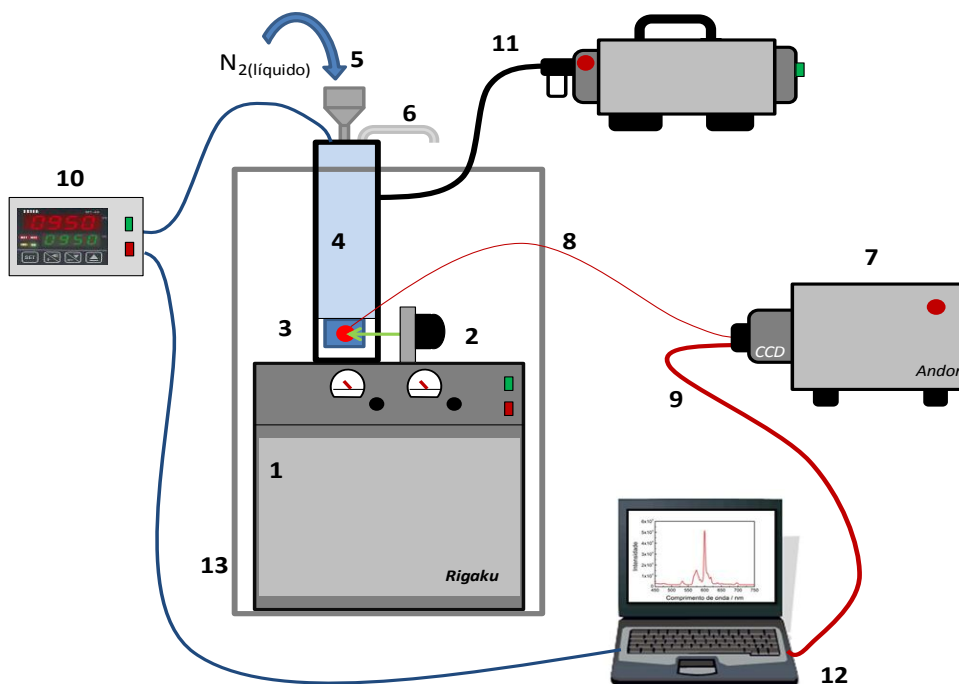


Figura 73: Esquema geral do sistema construído, sendo: 1. Fonte de excitação de raios X; 2. Feixe de raios X; 3. Porta-amostra; 4. Criostato – forno; 5. Funil para N_2 líquido; 6. Canal para escape de gás N_2 ; 7. Espectrofotômetro acoplado à câmara CCD; 8. Fibra óptica, 9. Cabo USB para transferência dos dados coletados; 10. Controlador de temperatura; 11. Bomba de vácuo; 12. Computador; 13. Invólucro de chumbo. (SILVA, 2014) (CEBIM, et. al. 2012).



Baseado em Silva 2014