UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

JIANG KAI

**Desenvolvimento de sistemas luminescentes
à base dos polímeros PHB e PMMA
dopados com complexos de terras raras**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
03/02/2009

JIANG KAI

**Desenvolvimento de sistemas luminescentes
à base dos polímeros PHB e PMMA dopados
com complexos de terras raras**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química (Química
Inorgânica)*

Orientador: Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito

São Paulo

2009

Jiang Kai

Desenvolvimento de sistemas luminescentes à base dos polímeros PHB e PMMA dopados com complexos de terras raras.

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química (Química
Inorgânica)*

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

Prof. Dr. _____
Instituição: _____
Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

À minha esposa, Daniela, pelo amor incondicional e pela enorme paciência e compreensão ao longo desta jornada. No entanto, é ela, a razão pela qual me encorajou a este desafio.

Ao meu filho recém-nascido, Zirui, por ser a inspiração para uma nova fase de minha vida e pela ausência paterna nos primeiros dias de vida dele.

*Aos meus pais, pela constante dedicação
a meu crescimento e pela confiança em
minha capacidade e talento mesmo nos
prolongados momentos de silêncio.*

Ao professor orientador Hermi, pela capacidade, competência e dinamismo que compartilhou comigo durante a realização deste e de outros trabalhos. Estas oportunidades representam uma influência definitiva na minha formação acadêmica e atitude profissional.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq e à Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces, RENAMI, pelo suporte financeiro.

Ao Instituto de Química e o Laboratório dos Elementos do Bloco *f* pela oportunidade oferecida.

Ao todos os docentes e funcionários do Instituto de Química da USP, que tornaram possível a realização deste trabalho.

À Profa. Dra. Cláudia Felinto pelo carinho sempre e ajuda na correria dos últimos dias.

Ao Prof. Dr. Oscar Malta, Prof. Dr. Nunes, Prof. Dr. Jorma Hölsä, Prof. Marco Cremona, Prof. Dr. Jivaldo, à Profa. Dra. Denise e Profa. Dra. Vera, pelos esclarecimentos às minhas dúvidas e pelas sugestões e discussões construtivas que contribuíram para a concretização desta pesquisa.

À Profa. Dra. Wanda pelas contribuições fundamentais e preciosas para a elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Paulo pela amizade e criteriosa correção de português deste trabalho.

Aos amigos do laboratório: Adriana, Alessandra, Ana, Carlos, Carlos Alemão, Cláudia, Ercules, Ernesto, Gerson, Ivan, Zé, Kátia, Lucas, Marco, Roberval e Tiago, pela recepção amigável no Brasil e pelos momentos inesquecíveis de alegria.

Aos técnicos Agda, Joaquim, Rafael e Audrey, pela amizade e contribuições anônimas.

À minha sogra e ao meu cunhado, Wang Kailin e Tang Wei, que acompanharam de perto as aflições e alegrias decorrentes deste trabalho e souberam ouvir, opinar e acalmar.

À toda minha família, que, apesar da distância, permanecem sempre em meu coração.

A todos aqueles familiares e amigos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, e inevitavelmente nos esquecemos de mencionar.

天行健

君子以自強不息

“Deus ajuda quem a si próprio se ajuda.”

-- I Ching: Livro das Mutações

RESUMO

Kai, J. **Desenvolvimento de sistemas luminescentes à base dos polímeros PHB e PMMA dopados com complexos de terras raras**. 2009. 192p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho apresenta a preparação, caracterização e estudos sobre as propriedades de fotoluminescência dos complexos de coordenação a partir de β -dicetonatos e salicilatos de terras raras trivalentes (β -dicetonatos = acac^- e tta^- ; salicilatos = Hsal^- e $\text{TR}^{3+} = \text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}) dopados nos polímeros PHB (poli-3-hidroxibutirato) e PMMA (polimetilmetacrilato).

Os sistemas poliméricos foram caracterizados por meio das técnicas de microanálises de CHN, titulação complexométrica com EDTA, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análises termogravimétricas TGA/DTG e difratometria de raios X (método do pó). Os dados de espectroscopia no IV evidenciaram a ocorrência da interação entre as matrizes poliméricas PHB e PMMA com os complexos de β -dicetonatos e salicilatos de TR^{3+} . As análises termogravimétricas TGA/DTG sugeriram o caráter anidro na maioria dos sistemas poliméricos dopados e apresentaram uma diminuição de termoestabilidade com o aumento da dopagem. Os difratogramas de raios X evidenciaram que os filmes poliméricos são semi-cristalinos e que cada uma das séries apresenta perfis espectrais semelhantes. A cristalinidade dos sistemas aumentou em função da porcentagem de dopagem e, ao mesmo tempo, mantém-se independente da variação do íon TR^{3+} ou ligante de coordenação.

Foram observados nos espectros de excitação dos complexos de TR^{3+} dopados nos polímeros PHB e PMMA supressão de luminescência das bandas finas oriundas das transições 4f-4f proveniente dos íons TR^{3+} .

Os espectros de emissão dos sistemas PHB e PMMA dopados com os complexos de Gd^{3+} , utilizadas técnicas do estado estacionário e resolvido no tempo, evidenciaram que os estados tripletos **T** do ligante tta mostraram-se mais ressonantes com os níveis excitados $^5\text{D}_0$

do íon Eu^{3+} e $^4\text{G}_{5/2}$ do Sm^{3+} . Por outro lado, os estados **T** dos ligantes acac e Hsal estão mais ressonantes com o nível emissor $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} .

Com base nos espectros de emissão dos sistemas PHB e PMMA dopados com complexos de Sm^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} apresentaram-se bandas características das transições intraconfiguracionais oriundas dos íons Sm^{3+} ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2,-11/2}$), Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 0-6$) e Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 6-0$) exibindo cores de emissões vermelha-alaranjada, vermelha e verde, respectivamente. Para a maioria dos filmes dopados houve supressão de luminescência em função do aumento da concentração da dopagem.

As propriedades fotoluminescentes foram investigadas a partir dos dados espectrais dos sistemas PHB e PMMA dopados com complexos hidratados que mostraram, principalmente, bandas finas oriundas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ (Eu^{3+}), dominados pela transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~612 nm) indicando que o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente químico não centrossimétrico. Os filmes PHB: $\text{Eu}(\text{tta})_3$ e PMMA: $\text{Eu}(\text{tta})_3$ apresentaram maiores valores de Ω_2 , sugerindo que o íon Eu^{3+} localiza-se em um ambiente químico mais polarizável. Os maiores valores de eficiência quântica de emissão do nível emissor $^5\text{D}_0$ (η) foram para os filmes poliméricos dopados com o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

As cores das emissões dos sistemas poliméricos sintetizados neste trabalho possibilitam aplicações em sistemas *tricolor*, visto que suas emissões correspondem às cores primárias vermelho (Eu^{3+}), azul (Gd^{3+}) e verde (Tb^{3+}). Os filmes PMMA: $\text{Gd}(\text{Hsal})_3$, apresentaram altas intensidades de emissão oriundas das transições $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$ do ligante salicilato, emitindo cor azul a temperatura ambiente (298 K). As matrizes poliméricas desempenham papéis essenciais nos processos de sensibilização luminescente dos sistemas contendo Eu^{3+} e Tb^{3+} e, portanto, atuam como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs).

Palavras-chave: *espectroscopia de fotoluminescência; terras raras trivalentes; PHB; PMMA; transferência de energia; compostos de coordenação; matrizes poliméricas.*

ABSTRACT

Kai, J. **Development of luminescent systems based on PHB and PMMA polymers doped with rare earth complexes**. 2009. 192p. PhD Thesis – Graduated Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work presents the preparation, characterization and studies of photoluminescence properties based on trivalent rare earth coordination complexes of β -diketonates and salicylates (β -diketonates = acac^- and tta^- ; salicylates = Hsal^- and $\text{RE}^{3+} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ and Tb^{3+}) doped into polymers PHB (poly-3-hydroxybutyrate) and PMMA (polymethylmethacrylate).

The polymer systems were characterized using techniques of CHN microanalysis, complexometric titration with EDTA, infrared absorption spectroscopy, thermogravimetric analysis TGA/DTG and X-ray powder diffraction. Data from the IR spectroscopy revealed the occurrence of interaction between the PHB and PMMA polymer matrix with the RE^{3+} -complex of β -diketonates and salicylates. The thermogravimetric analysis TGA/DTG suggested anhydrous character in most doped polymer systems and showed a decrease of thermal stability with increasing doping content. The X-ray diffraction study showed that the polymer films are semi-crystalline and each series presents spectral profiles similar to each other. The crystallinity of the polymeric systems increased according to the doping percentage and, at the same time, maintained independent to the alteration of RE^{3+} ion or the coordinated ligand.

It was observed in the excitation spectra of PHB and PMMA polymer systems doped with RE^{3+} -complexes luminescence quenching of narrow bands arising from the 4f-4f transitions of RE^{3+} ions.

In the emission spectra of PHB and PMMA systems doped with Sm^{3+} , Eu^{3+} and Tb^{3+} complexes, characteristic emission bands arising from intraconfigurational transitions were observed from the ions Sm^{3+} ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2,-11/2}$), Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 0-6$) and Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 6-0$), exhibiting orange-red, red and green colour emission, respectively. Most of the doped films displayed concentration quenching of luminescence.

Photoluminescence properties were investigated based on the spectroscopic data obtained for systems of PHB and PMMA doped with hydrated complexes. Particularly, emission bands arising from the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ transitions (Eu^{3+}) were dominated by the hypersensitive $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition (~ 612 nm), indicating that the Eu^{3+} ion is found in a noncentrosymmetric chemical environment. PHB: $\text{Eu}(\text{tta})_3$ and PMMA: $\text{Eu}(\text{tta})_3$ films showed high Ω_2 values, suggesting that the Eu^{3+} ion is located in a more polarizable chemical environment. The highest values of emission quantum efficiency (η) of the $^5\text{D}_0$ emitting level were found with those polymer films doped with $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ complex.

The emission colours of polymer systems synthesized in this work enabled their potential applications in full-colour displays, since their emissions are the primary colours: red (Eu^{3+}), blue (Gd^{3+}) and green (Tb^{3+}). The PMMA: $\text{Gd}(\text{Hsal})_3$ films exhibits intense blue-colour emission arising from the $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$ transition of the salicylate ligand at room temperature (298 K). The polymer matrix performs an essential role in the luminescent sensitization processes for systems containing Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} and Tb^{3+} , hence the overall systems act as Light Conversion Molecular Devices (LCMDs).

Keywords: *photoluminescence Spectroscopy of; trivalent rare earth; PHB, PMMA, energy transfer, coordination compounds, polymer matrix*

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Distribuição radial da densidade eletrônica dos orbitais 4f, 5s e 5p em íon Pr^{3+}	31
Figura 2.2.	Diagrama dos níveis de energia completo para íons $\text{TR}^{3+}:\text{LaF}_3$, variando de 0 a 200000 cm^{-1}	37
Figura 2.3.	<i>Efeito antena</i> na luminescência de complexos de terra raras	39
Figura 2.4.	Diagrama de níveis de energia ilustrando os possíveis processos de transferência de energia intramolecular de compostos de coordenação de íons terras raras. As setas pontilhadas representam transferência de energia e as setas onduladas representam decaimentos não radiativos.	41
Figura 2.5.	Exemplos de uma reação de formação de um copolímero.	47
Figura 2.6.	Exemplo da formação de um poliéster (PET) por reação de condensação.	51
Figura 2.7.	Fórmula estrutural da unidade repetida no PHB.	55
Figura 3.1	Fluxograma da síntese dos complexos hidratados $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	67
Figura 3.2.	Fluxograma da síntese dos complexos hidratados $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	68
Figura 3.3	Fluxograma da preparação dos filmes dopados com complexos de TR^{3+}	71
Figura 4.1.	Fotografias dos complexos <i>a)</i> $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, <i>b)</i> $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e <i>c)</i> $[\text{Tb}(\text{Hsal})_3(\text{H}_2\text{O})]$ registradas com uma câmera digital sob luz ambiente e irradiação ultravioleta (366 nm).	80
Figura 4.2.	Fotografias registradas com câmera digital dos filmes polímeros irradiados com lâmpada ultravioleta de <i>a)</i> PHB:5% $\text{Eu}(\text{tta})_3$ sob excitação em 366 nm e <i>b)</i> PMMA: <i>x</i> % $\text{Tb}(\text{Hsal})_3$ (<i>x</i> = 1, 5, 10 e 15, esquerda para direita), excitação em 254 nm.	82
Figura 4.3.	Espectros de absorção no infravermelho registrados em pastilha de KBr, à temperatura ambiente e no intervalo de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$, do <i>a)</i> Hacac e <i>b)</i> complexo de térbio trivalente $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	85
Figura 4.4.	Espectros de absorção no infravermelho registrados à temperatura ambiente no intervalo de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$, do <i>a)</i> PHB não dopado, <i>b)</i> $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, <i>c)</i> PHB:5% $\text{Tb}(\text{acac})_3$, <i>d)</i> PHB:10% $\text{Tb}(\text{acac})_3$ e <i>e)</i> PHB:15% $\text{Tb}(\text{acac})_3$	87

Figura 4.5.	Espectros de absorção no infravermelho registrados à temperatura ambiente no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , do <i>a</i>) PMMA não dopado, <i>b</i>) $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, <i>c</i>) PMMA:5% $\text{Tb}(\text{acac})_3$ e <i>d</i>) PMMA:10% $\text{Tb}(\text{acac})_3$.	91
Figura 4.6.	Espectros de absorção no infravermelho registrados à temperatura ambiente no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , do <i>a</i>) PMMA não dopado, <i>b</i>) $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, <i>c</i>) PMMA:1% $\text{Sm}(\text{tta})_3$ <i>d</i>) PMMA:5% $\text{Sm}(\text{tta})_3$ e <i>e</i>) PMMA:10% $\text{Sm}(\text{tta})_3$.	94
Figura 4.7.	Espectros vibracionais dos ligantes PHA e PZA e dos complexos $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O}_2)]$, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PHA})_2]$ $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PZA})]$ na região do infravermelho	96
Figura 4.8.	Espectros de absorção no infravermelho registrados à temperatura ambiente no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , do <i>a</i>) PMMA não dopado, <i>b</i>) $[\text{Tb}(\text{Hsal})_3(\text{H}_2\text{O})]$, <i>c</i>) PMMA:5% $\text{Tb}(\text{Hsal})_3$, <i>d</i>) PMMA:10% $\text{Tb}(\text{Hsal})_3$ e <i>e</i>) PMMA:15% $\text{Tb}(\text{Hsal})_3$.	99
Figura 4.9.	Curvas TGA/DTG registrados no intervalo de 50 a 540 $^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 , dos sistemas poliméricos <i>a</i>) PHB não dopado, <i>b</i>) PHB:1% $\text{Eu}(\text{tta})_3$, <i>c</i>) PHB:5% $\text{Eu}(\text{tta})_3$, <i>d</i>) PHB:7% $\text{Eu}(\text{tta})_3$, <i>e</i>) PHB:10% $\text{Eu}(\text{tta})_3$ e <i>f</i>) PHB:15% $\text{Eu}(\text{tta})_3$.	105
Figura 4.10.	Curvas TGA/DTG registrados no intervalo de 50 a 540 $^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 , dos sistemas poliméricos <i>a</i>) PHB:1% $\text{Sm}(\text{tta})_3$, <i>b</i>) PHB:5% $\text{Gd}(\text{tta})_3$, <i>c</i>) PHB:10% $\text{Sm}(\text{tta})_3$ e <i>d</i>) PHB:15% $\text{Gd}(\text{tta})_3$.	107
Figura 4.11.	Curvas TGA/DTG registrados no intervalo de 50 a 540 $^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 , dos sistemas poliméricos <i>a</i>) PHB:5% $\text{Gd}(\text{acac})_3$, <i>b</i>) PHB:10% $\text{Sm}(\text{acac})_3$ e <i>c</i>) PHB:15% $\text{Eu}(\text{acac})_3$.	109
Figura 4.12.	Curvas TGA/DTG registrados no intervalo de 50 a 540 $^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 , dos sistemas poliméricos <i>a</i>) PMMA não dopado, <i>b</i>) PMMA:5% $\text{Tb}(\text{acac})_3$, <i>c</i>) PMMA:10% $\text{Tb}(\text{acac})_3$ e <i>d</i>) PMMA:15% $\text{Tb}(\text{acac})_3$.	111
Figura 4.13.	Curvas TGA/DTG registrados no intervalo de 50 a 540 $^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 , dos sistemas poliméricos <i>a</i>) PMMA:1% $\text{Gd}(\text{tta})_3$, <i>b</i>) PMMA:5% $\text{Eu}(\text{tta})_3$ e <i>c</i>) PMMA:10% $\text{Sm}(\text{tta})_3$.	113

Figura 4.14.	Curvas TGA/DTG registrados no intervalo de 50 a 540 °C, sob atmosfera dinâmica de N ₂ , dos sistemas poliméricos a) PMMA:1%Tb(Hsal) ₃ , b) PMMA:5%Tb(Hsal) ₃ , c) PMMA:10%Tb(Hsal) ₃ d) PMMA:15%Tb(Hsal) ₃ e) PMMA:10%Gd(Hsal) ₃	115
Figura 4.15.	Difratogramas de raios X (método de pó) dos filmes poliméricos: a) PHB não dopado, b) PHB:1%Gd(tta) ₃ , c) PHB:5%Eu(acac) ₃ , d) PHB:10%Tb(acac) ₃ e e) PHB:15%Sm(tta) ₃	118
Figura 4.16.	Difratogramas de raios X (método de pó) no intervalo de 5 a 90 ° dos filmes poliméricos: a) PMMA não dopado, b) PMMA:1%Gd(tta) ₃ , c) PMMA:5%Tb(Hsal) ₃ , d) PMMA:10%Sm(tta) ₃ e e) PMMA:15%Tb(Hsal) ₃	120
Figura 4.17.	Imagens da microscopia de força atômica (AFM) de uma amostra polimérica de filme de PHB dopados com 10%Tb(acac) ₃ . A coordenada está escalonada em 200 nm.	123
Figura 4.18.	Imagens da microscopia de força atômica (AFM) de uma amostra polimérica de filme de PMMA dopados com 10%Tb(acac) ₃ . A coordenada está escalonada em 10 nm.	124
Figura 5.1.	Diagrama parcial dos níveis de energia para os íons Gd ³⁺ , Cm ³⁺ e Bk ⁴⁺ baseados nas energias do campo cristalino teórico e experimental.	129
Figura 5.2.	Diagrama Jablonski das posições relativas dos níveis eletrônicos de uma molécula, onde <i>F</i> = taxa de fluorescência, <i>P</i> = taxa de fosforescência RV = relaxação vibracional.	131
Figura 5.3.	Espectros de fosforescência registrados a temperatura do nitrogênio líquido dos complexos de gadolínio, no intervalo de 350–720 nm: excitação em 330 nm, b) [Gd(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] excitação em 360 nm e c) [Gd(Hsal) ₃ (H ₂ O) ₂] excitação em 325 nm.	133
Figura 5.4.	Espectros de fosforescência registrados a temperatura de 298 K do sistema polimérico, no intervalo de 400–700 nm sob excitação em 350 nm a) PHB:1%Gd(tta) ₃ , b) PHB:5%Gd(tta) ₃ , c) PHB:10%Gd(tta) ₃ e d) PHB:15%Gd(tta) ₃ com as técnicas de I) estado estacionário e II) resolvido no tempo.	137

Figura 5.5.	Espectros de fosforescência registrados a temperatura de 298 K do sistema polimérico, no intervalo de 360–700 nm sob excitação em 350 nm <i>a)</i> PMMA:1%Gd(tta) ₃ , <i>b)</i> PMMA:5%Gd(tta) ₃ e <i>c)</i> PMMA:10%Gd(tta) ₃ com as técnicas de I) estado estacionário e II) resolvido no tempo.	139
Figura 5.6.	Espectros de fosforescência registrados a temperatura de 298 K do sistema polimérico, no intervalo de 360–700 nm sob excitação em 330 nm <i>a)</i> PMMA:1%Gd(Hsal) ₃ , <i>b)</i> PMMA:10%Gd(Hsal) ₃ e <i>c)</i> PMMA:15%Gd(Hsal) ₃ com as técnicas de I) estado estacionário e II) resolvido no tempo.	140
Figura 5.7.	Espectro de excitação do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] no intervalo de 250 a 590 nm, registrado a 298 K, monitorando a emissão em 614 nm. .	146
Figura 5.8.	Espectros de excitação registrados a temperatura ambiente, no intervalo de 250–590 nm, sob emissão em 614 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: <i>a)</i> PHB:1%Eu(tta) ₃ , <i>b)</i> PHB:3%Eu(tta) ₃ , <i>c)</i> PHB:5%Eu(tta) ₃ , <i>d)</i> PHB:7%Eu(tta) ₃ e <i>e)</i> PHB:10%Eu(tta) ₃	147
Figura 5.9.	Espectros de excitação registrados a temperatura ambiente, no intervalo de 250–590 nm, sob emissão em 614 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: <i>a)</i> PMMA:1%Eu(tta) ₃ , <i>b)</i> PMMA:5%Eu(tta) ₃ , <i>c)</i> PMMA:10%Eu(tta) ₃ e <i>d)</i> PMMA:15%Eu(tta) ₃	148
Figura 5.10.	Espectro de excitação do complexo [Eu(acac) ₃ (H ₂ O) ₃] no intervalo de 250 a 590 nm, registrado a 298 K, monitorado na emissão em 614 nm. .	150
Figura 5.11.	Espectros de excitação registrados a temperatura ambiente, no intervalo de 250–590 nm, sob emissão em 614 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: <i>a)</i> PHB:1%Eu(acac) ₃ , <i>b)</i> PHB:5%Eu(acac) ₃ , <i>c)</i> PHB:10%Eu(acac) ₃ e <i>d)</i> PHB:15%Eu(acac) ₃	151
Figura 5.12.	Espectros de excitação registrados a temperatura ambiente, no intervalo de 250–590 nm, sob emissão em 614 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: <i>a)</i> PMMA:1%Eu(acac) ₃ , <i>b)</i> PMMA:5%Eu(acac) ₃ , <i>c)</i> PMMA:10%Eu(acac) ₃ e <i>d)</i> PMMA:15%Eu(acac) ₃	152

- Figura 5.13. Espectros de emissão dos filmes dopados em diferentes concentrações a temperatura ambiente, sob excitação em 393 nm: *a)* PHB:1%Eu(tta)₃, *b)* PHB:3%Eu(tta)₃, *c)* PHB:5%Eu(tta)₃, *d)* PHB:7%Eu(tta)₃ e *e)* PHB:10%Eu(tta)₃. A figura inserida apresenta o espectro de emissão do complexo hidratado [Eu(tta)₃(H₂O)₂]. 154
- Figura 5.14. Espectros de emissão dos filmes dopados em diferentes concentrações a temperatura ambiente, sob excitação em 338 nm: *a)* PHB:1%Eu(tta)₃, *b)* PHB:3%Eu(tta)₃, *c)* PHB:5%Eu(tta)₃, *d)* PHB:7%Eu(tta)₃ e *e)* PHB:10%Eu(tta)₃. 155
- Figura 5.15. Espectros de emissão do filme dopado PHB:5%Eu(tta)₃ a temperatura ambiente, sob excitação em 338 nm. Fotografia inserida mostra o filme dopado (5%) sob irradiação com lâmpada ultravioleta (366 nm). 156
- Figura 5.16. Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente, no intervalo de 550–720 nm, sob excitação em 393 nm (transição ⁷F₀→⁵L₆ no íon Eu³⁺) dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a)* PMMA:1%Eu(tta)₃, *b)* PMMA:5%Eu(tta)₃, *c)* PMMA:10%Eu(tta)₃ e *d)* PMMA:15%Eu(tta)₃. 157
- Figura 5.17. Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente, no intervalo de 400–720 nm, sob excitação em 350 nm (absorção máxima identificado com dados espectrais de espectro de excitação) dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a)* PMMA:1%Eu(tta)₃, *b)* PMMA:5%Eu(tta)₃, *c)* PMMA:10%Eu(tta)₃ e *d)* PMMA:15%Eu(tta)₃. 158
- Figura 5.18. Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente, no intervalo de 550–720 nm, sob excitação em 393 nm (transição ⁷F₀→⁵L₆ no íon Eu³⁺) dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a)* PHB:1%Eu(acac)₃, *b)* PHB:5%Eu(acac)₃, *c)* PHB:10%Eu(acac)₃ e *d)* PHB:15%Eu(acac)₃. A figura inserida mostra o espectro de emissão do complexo precursor [Eu(tta)₃(H₂O)₃]. 160
- Figura 5.19. Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente, sob excitação em 330 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a)* PHB:1%Eu(acac)₃, *b)* PHB:5%Eu(acac)₃, *c)* PHB:10%Eu(acac)₃ e *d)* PHB:15%Eu(acac)₃. 161

- Figura 5.20. Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente, sob excitação em 393 nm (transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ no íon Eu^{3+}) dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a)* PMMA:1%Eu(acac)₃, *b)* PMMA:5%Eu(acac)₃, *c)* PMMA:10%Eu(acac)₃ e *d)* PMMA:15%Eu(acac)₃. 163
- Figura 5.21. Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente, sob excitação em 310 dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a)* PMMA:1%Eu(acac)₃, *b)* PMMA:5%Eu(acac)₃, *c)* PMMA:10%Eu(acac)₃ e *d)* PMMA:15%Eu(acac)₃. 164
- Figura 5.22. Espectros de excitação registrados a 298 K, sob emissão em 548 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a)* PHB:1%Tb(acac)₃, *b)* PHB:5%Tb(acac)₃, *c)* PHB:10%Tb(acac)₃, *d)* PHB:15%Tb(acac)₃ e *e)* complexo [Tb(acac)₃(H₂O)₃]. 170
- Figura 5.23. Espectros de excitação registrados a 298 K, sob emissão em 548 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a)* PMMA:1%Tb(acac)₃, *b)* PMMA:5%Tb(acac)₃, *c)* PMMA:10%Tb(acac)₃, *d)* PMMA:15%Tb(acac)₃ e *e)* complexo [Tb(acac)₃(H₂O)₃]. 170
- Figura 5.24. Espectros de emissão registrados a 298 K, sob excitação em 345 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a)* PHB:1%Eu(acac)₃, *b)* PHB:5%Eu(acac)₃, *c)* PHB:10%Eu(acac)₃ e *d)* PHB:15%Eu(acac)₃. A figura inserida apresenta o espectro de emissão do complexo [Tb(acac)₃(H₂O)₃]. 172
- Figura 5.25. Espectros de emissão registrados a 298 K, sob excitação em 345 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a)* PMMA:1%Tb(acac)₃, *b)* PMMA:5%Tb(acac)₃, *c)* PMMA:10%Tb(acac)₃ e *d)* PMMA:15%Tb(acac)₃. 172
- Figura 5.26. Espectros de excitação registrados a 298 K, excitando em 546 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a)* PMMA:1%Tb(Hsal)₃, *b)* PMMA:5%Tb(Hsal)₃, *c)* PMMA:10%Tb(Hsal)₃, *d)* PMMA:15%Tb(Hsal)₃ e *e)* complexo [Tb(acac)₃(Hsal)₃]. 175

- Figura 5.27. Espectros de emissão registrados a 298 K, sob excitação em 345 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a*) PMMA:1%Tb(Hsal)₃, *b*) PMMA:5%Tb(Hsal)₃, *c*) PMMA:10%Tb(Hsal)₃ e *d*) PMMA:15%Tb(Hsal)₃. A figura inserida mostra o espectro de emissão do complexo [Tb(Hsal)₃(H₂O)]. 175
- Figura 5.28. Espectros de excitação do sistema PHB:x%Sm(tta)₃ registrados na 298 K com as seguintes dopagens: *a*) 1%, *b*) 5%, *c*) 10% e *d*) 15%. A figura inserida apresenta o espectro de excitação do complexo [Sm(TTA)₃(H₂O)₂], registrado a 77 K. 177
- Figura 5.29. Espectros de emissão do sistema PHB:x%Sm(tta)₃ registrados na 298 K, sob excitação 383 nm, com as seguintes dopagens: *a*) 1%, *b*) 5%, *c*) 10% e *d*) 15%. A figura inserida apresenta o espectro de emissão do complexo [Sm(TTA)₃(H₂O)₂], registrado a 77 K. 178
- Figura 5.30. Espectros de emissão do filme dopado PHB:10%Sm(tta)₃ a temperatura ambiente, sob excitação no ligante (383 nm) e no íon Sm³⁺ (403 nm). 179
- Figura 5.31. Espectros de *a*) excitação e de *b*) emissão do filme dopado PHB:10%Sm(tta)₃ a temperatura ambiente, a temperatura ambiente. . . 180
- Figura 5.32. Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ 181
- Figura 5.33. *a*) Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores emitidas pelos filmes e fotografias registradas dos filmes polímeros sob irradiação com lâmpada ultravioleta de *b*) PHB:5%Gd(tta)₃, *c*) PMMA:5%Gd(tta)₃ e *d*) PMMA:10%Gd(Hsal)₃, representados por círculo, quadrado e triângulo, respectivamente. 183
- Figura 5.34. Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores emitidas pelos filmes e fotografias registradas dos filmes polímeros sob irradiação com lâmpada ultravioleta de *a*) PHB:5%Tb(acac)₃, *b*) PMMA:5%Tb(acac)₃, *c*) PMMA:5%Eu(tta)₃, *d*) PHB:5%Sm(tta)₃ e *e*) PMMA:5%Sm(acac)₃. 184

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.	Configurações eletrônicas para as terras raras nos estados neutro, divalente, trivalente e tetravalente.	32
Tabela 2.2.	Número máximo de níveis de energia devido a interação de campo cristalino para os íons terras raras.	34
Tabela 2.3.	Desdobramento dos níveis de energia dos íons TR pela interação do campo cristalino, com J inteiro.	35
Tabela 2.4.	Desdobramento dos níveis de energia dos íons TR pela interação do campo cristalino, com J semi-inteiro.	36
Tabela 2.5.	Tempos de vida τ (milissegundo, ms) dos níveis emissores de Sm^{3+} , Eu^{3+} e Gd^{3+} complexos.	42
Tabela 2.6.	Alguns monômeros e seus polímeros sintéticos.	50
Tabela 2.7.	Comparação entre as principais propriedades do polímero PMMA e o vidro.	53
Tabela 3.1.	Solventes e reagentes usados na síntese dos complexos de terras raras e na preparação dos filmes poliméricos.	64
Tabela 4.1.	Resultados de CHN e de titulação complexométrica para os complexos de terras raras contendo os ligantes acac, tta e Hsal.	78
Tabela 4.2.	Resultados de CHN e de titulação complexométrica para alguns sistemas poliméricos dopados com complexos de terras raras.	79
Tabela 4.3	Frequências vibracionais características de Hacac e de $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	86
Tabela 4.4.	Frequências vibracionais (cm^{-1}) do PHB não dopado, $\text{PHB}:x\%\text{Tb}(\text{acac})_3$ ($x = 5$ e 15%) e do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. .	89
Tabela 4.5.	Principais frequências vibracionais (cm^{-1}) do Htta e $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	90
Tabela 4.6.	Frequências vibracionais (cm^{-1}) do PHB não dopado, $\text{PHB}:x\%\text{Sm}(\text{tta})_3$ ($x = 1$ e 15%) e do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. . .	92

Tabela 4.7.	Frequências vibracionais (cm^{-1}) do PMMA não dopado, PMMA:x%Tb(acac) ₃ (x = 5 e 10 %) e do complexo [Tb(acac) ₃ (H ₂ O) ₃].	95
Tabela 4.8.	Frequências vibracionais (cm^{-1}) do PMMA não dopado, PMMA:x%Sm(tta) ₃ (x = 1 e 10 %) e do complexo [Sm(tta) ₃ (H ₂ O) ₂].	98
Tabela 4.9.	Principais frequências vibracionais (cm^{-1}) do H ₂ sal e [Tb(Hsal) ₃ (H ₂ O)].	100
Tabela 4.10.	Frequências vibracionais (cm^{-1}) do PMMA não dopado, PMMA:x%Tb(Hsal) ₃ (x = 5 e 15 %) e do complexo [Tb(Hsal) ₃ (H ₂ O)].	102
Tabela 4.11.	Dados de perda de massa dos filmes poliméricos PHB:x%TR(tta) ₃ (TR ³⁺ = Sm ³⁺ , Eu ³⁺ e Gd ³⁺ , x = 1, 3, 5, 7, 10 e 15) no intervalo de temperatura 50 a 540 °C.	106
Tabela 4.12.	Dados de perda de massa dos filmes poliméricos PHB:x%TR(acac) ₃ (TR ³⁺ = Gd ³⁺ , Sm ³⁺ e Eu ³⁺ e x = 5, 10 e 15, respectivamente) no intervalo de temperatura 50 a 540 °C.	110
Tabela 4.13.	Dados de perda de massa dos filmes poliméricos PMMA:x%TR(L) ₃ (TR ³⁺ = Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺ e Tb ³⁺ , x = 1, 5, 10 e 15, L = acac, tta e Hsal) no intervalo de temperatura 50 a 540 °C.	112
Tabela 5.1.	Atribuição do estado T ₁ emissor dos ligantes β-dicetonatos e salicilato a partir dos dados espectrais dos complexos de Gd ³⁺ e do sistema dopado no estado estacionário e resolvido no tempo (retardo de 1 ms).	134
Tabela 5.2.	Parâmetros de intensidades experimentais (Ω_λ), relação de intensidade (R ₀₂), Taxas radiativas (A _{rad}), não radiativas (A _{nrad}) e total (A _{total}), tempo de vida do nível emissor ⁵ D ₀ (τ) e eficiência quântica de emissão (η), dos complexos precursores e sistemas poliméricos de PHB e PMMA dopados.	167

SUMÁRIO

1. Motivação e objetivos

1.1. Motivação.	24
1.2. Objetivos.	27
Referências.	28

2. Introdução

2.1. Considerações gerais dos íons TR^{3+}	30
2.1.1. Diagrama de níveis de energia para os íons TR^{3+}	33
2.1.2. Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs).	39
2.2. Algumas aplicações de materiais luminescentes de TR^{3+}	43
2.3. Polímeros.	46
2.3.1. Propriedades gerais dos polímeros.	46
2.3.2. PMMA (polimetilmetacrilato).	52
2.3.3. PHB (poli-3-hidroxibutirato).	54
Referências.	57

3. Parte experimental

3.1. Reagentes e solventes.	64
3.2. Síntese dos complexos de terras raras.	65
3.2.1. Síntese dos complexos β -dicetonatos de TR^{3+}	66
3.2.2. Síntese dos Complexos salicilatos de TR^{3+}	69
3.3. Preparação dos filmes luminescentes.	70
3.4. Medidas instrumentais.	72
3.4.1. Titulação complexométrica.	72
3.4.2. Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN).	72
3.4.3. Espectroscopia da absorção no infravermelho (IV).	72
3.4.4. Análises térmicas (TGA/DTG).	73
3.4.5. Difração de Raios X (DRX).	73
3.4.6. Microscópio de Força Atômica (AFM).	73
3.4.7. Estudo de fotoluminescência.	74
Referências.	75

4. Caracterização

4.1. Características estequiometrias e qualitativas.	77
4.1.1. Caracterização estequiométrica.	74
4.1.2. Características qualitativas.	79
4.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).	83
4.2.1. Filmes de PHB dopados com β -dicetonatos de TR^{3+}	84
4.2.2. Filmes de PMMA dopados com β -dicetonatos de TR^{3+}	93
4.2.3. Filmes PMMA dopados com salicilato de Tb^{3+}	99
4.3. Análises Térmicas (TGA/DTG).	103
4.3.1. Filmes de PHB dopados com β -dicetonatos de TR^{3+}	104
4.3.2. Filmes de PMMA dopados com β -dicetonatos de TR^{3+}	110
4.3.3. Filmes PMMA dopados com salicilato de TR^{3+}	114
4.4. Difração de Raios X (DRX).	116
4.5. Microscópio de Força Atômica (AFM).	121
Referências.	125

5. Fotoluminescência

5.1. Fotoluminescência dos sistemas contendo íon Gd^{3+}	128
5.1.1. Fosforescência dos β -dicetonatos e salicilatos: complexos de Gd^{3+}	128
5.1.2. PHB e PMMA dopados com complexo de Gd^{3+}	136
5.2. Fotoluminescência dos sistemas contendo íon Eu^{3+}	141
5.2.1. Investigação luminescente baseado nos espectros de excitação.	146
5.2.2. Investigação luminescente baseado nos espectros de Emissão.	153
5.2.3. Parâmetros de intensidade experimentais.	165
5.3. Fotoluminescência dos sistemas contendo íon Tb^{3+}	168
5.3.1. Investigação luminescente do sistema Polímero: $\text{Tb}(\text{acac})_3$	169
5.3.2. Investigação luminescente do sistema PMMA: $\text{Tb}(\text{Hsal})_3$	173
5.4. Fotoluminescência dos sistemas contendo íon Sm^{3+}	176
5.5. Diagrama de cromaticidade (CIE).	181
Referências.	186

6. Conclusão e perspectivas

6.1. Conclusão.	189
6.2. Perspectivas futuras.	192

1. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Motivação

Nos últimos anos têm crescido de forma significativa as pesquisas envolvendo materiais luminescentes de compostos de terras raras trivalentes (TR^{3+}) como centros emissores [1,2]. Uma das maiores vantagens da aplicação de complexos de terras raras é devida ao seu comportamento atômico, oriundo da blindagem efetiva do ambiente químico sobre os elétrons 4f exercidos pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$. Este efeito de blindagem torna os íons TR^{3+} potencialmente aplicáveis em sistemas luminescentes, por exibirem luminescência característica com a presença de bandas de emissão extremamente finas e bem definidas. Este fato confere caráter monocromático às cores emitidas por estes íons. Por exemplo, compostos contendo os íons (Eu^{3+}) e térbio (Tb^{3+}) são excelentes emissores de luz vermelha e verde, respectivamente, e os seus espectros de emissão geralmente exibem bandas de alta intensidade oriundas das transições hipersensíveis $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~ 612 nm) para o Eu^{3+} e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (~ 545 nm) para o Tb^{3+} [3,4].

Dentre as principais características espectroscópicas, o fenômeno da transferência de energia do ligante para o íon metálico é extremamente importante nos processos fotoluminescentes, principalmente àqueles que envolvem íons terras raras. Um mecanismo de luminescência (simplificado) de um complexo de íons TR^{3+} é explicado pelo os seguintes processos: a) absorção eficiente da radiação ultravioleta pela parte orgânica do complexo, provocando a excitação da molécula orgânica (“antena”) do estado singlete fundamental (S_0) a um estado singlete excitado (S_1); b) cruzamento intersistema, onde o estado excitado singlete (S_1) decai para o estado tripleto do ligante (T); c) processo não radiativo da transferência de energia da parte orgânica (ligante) para o nível excitado $^{2\text{S}+1}\text{L}_J$ do íon TR^{3+} . Um dos objetivos é fazer com que a transferência de energia ligante–íon terra rara no complexo via estados excitados origine apenas a emissão de luz característica das transições intraconfiguracionais 4f–4f, onde o íon TR^{3+} atua como centro emissor [5]. Por outro lado,

nos compostos de gadolínio o estado tripleto do ligante encontra-se localizado abaixo do primeiro nível excitado (${}^6P_{7/2}$) do íon Gd^{3+} . Portanto, o espectro de emissão dos complexos de Gd^{3+} exibirá apenas a fosforescência dos ligantes, fornecendo informações a respeito da estrutura dos níveis de energia do ligante [5,6].

No entanto, questões importantes a serem abordadas com baixa estabilidade térmica e foto-sensibilidade e, juntamente com propriedades mecânicas, representam desafios inevitáveis relativos à aplicabilidade dos complexos de terras raras em algumas áreas como, por exemplo, iluminação, sensores, *display* etc. [7]. Além disso, a maioria destes compostos é geralmente obtida na forma hidratada, onde as moléculas de água são encontradas na primeira esfera de coordenação do íon TR^{3+} e, conseqüentemente, as emissões luminescentes são suprimidas devido à ativação dos canais não radiativos [8]. Outro desafio é a degradação dos complexos sob irradiação UV, o que ainda não está completamente elucidada. A fim de superar simultaneamente estes inconvenientes e melhorar a sua estabilidade térmica, propriedades mecânicas e características da emissão de luz (por exemplo, rendimento quântico, tempo de vida). Complexos de TR^{3+} têm sido incorporados em polímeros, cristais líquidos, e sol-gel derivados híbridos orgânico-inorgânico [7-9].

Os polímeros apresentam várias vantagens para o desenvolvimento de materiais, tais como: flexibilidade, versatilidade, qualidade óptica e condições moderadas no processamento. Ao incorporar espécies de terras raras luminescentes dentro da matriz polimérica, as propriedades destes novos materiais não representam apenas a soma das contribuições individuais de ambas as fases orgânicas e inorgânicas. O polímero atua tanto como matriz de imobilização do complexo conforme a interação química, quanto antena que sensibiliza e intensifica a emissão monocromática oriundas das transições $4f-4f$, características dos íons terras raras [10,11]. A energia absorvida pela parte orgânica é transferida ao íon metálico, resultando bandas de emissão intensas na região do visível com

grande deslocamento “Stokes” e, geralmente, tempos de vida longos, tornando-os aplicáveis como, por exemplo, marcadores ópticos.

O polímero PMMA (polimetilmetacrilato), também às vezes referida como vidro acrílico, é um material que possui excelentes propriedades mecânicas e ópticas que favorecem a sua aplicação como a base dos dispositivos ópticos. O polímero PHB (poli-3-hidroxibutirato) é um termoplástico que é biodegradável por microorganismos quando descartados no solo, em aterros etc. [12]. Estes polímeros possuem grupos de carbonilas que podem interagir com íons terras raras trivalentes, adquirindo propriedades luminescentes e, conseqüentemente, tornando-o potencial para novas aplicações.

Por isso, o presente trabalho concentra-se no campo da fotoluminescência de matrizes poliméricas dopadas com os complexos de terras raras atuando como espécie emissora. Trata-se efetivamente de área promissora e de fronteira, por isto mesmo repleta de novidades e de novos horizontes. Sobretudo, dentro da especialidade da espectroscopia eletrônica. Sempre com o objetivo de aprofundar e conhecer melhor a dinâmica dos mecanismos que regulam transferência de energia. E, ainda, desenvolver dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) dentro da área de fotônica.

1.2. Objetivos

- ⇒ Preparar uma série de complexos de terras raras hidratados, contendo ânions acetilacetato, tenoiltrifluoroacetato, e salicilatos, onde $TR^{3+} = Eu^{3+}, Sm^{3+}, Tb^{3+}$ e Gd^{3+} , com o intuito de serem incorporar dentro dos sistemas poliméricos baseados no PHB e PMMA alta intensidade luminescente.
- ⇒ Caracterizar os sistemas poliméricos PHB e PMMA dopados com complexos precursores por técnicas como: análise elementar (CHN) e titulação complexométrica com EDTA, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análises térmicas (TGA/DTG), difração de raios X (DRX), microscópio de força atômica (AFM), a fim de adquirir às propriedades físicas e químicas, para identificar a interação, *design* planejado do dispositivo;
- ⇒ Investigar as propriedades fotoluminescentes dos sistemas poliméricos PHB e PMMA dopados com complexos precursores, a partir dos dados espectrais de excitação e emissão, e curva de decaimento de luminescência. Determinar os parâmetros de intensidade experimentais (Ω_λ e R_{02}), coeficientes de emissão espontânea (A_{ij}) e eficiência quântica de emissão (η) e tempos de vida do nível emissor com base nos dados espectrais fotoluminescentes do íon Eu^{3+} .

Referências

- [1] BÜNZLI, J.-C.G.; CHOPPIN, G.R. *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences — Theory and Practice*. Amsterdam: Elsevier, 1989.
- [2] SASTRI, V.S.; BÜNZLI, J.-C.; RAO, V.R.; RAYUDU, V.R.; PERUMAREDDI, J. R. *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*. Amsterdam: North-Holland, 2003.
- [3] REYES, R.; SILVA, C.F.B.; BRITO, H.F.; CREMONA, M. Growth and Characterization of OLEDs with Europium Complex as Emission Layer. *Braz. J. Phys.*, v.32, p.535–539, 2002.
- [4] WANG, Q.M.; YAN, B. An unusual way to luminescent terbium molecular-level hybrid materials: modified methyl benzoic acid covalently bonded with silica as a bridge”, *J. Mater. Res.*, v20, p.592 – 598, 2005.
- [5] BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTONIO, E.E.S. *Luminescence phenomena involving metal enolates*. In: *Patai series: The chemistry of metal enolates*, Cap. 5, John Wiley & Sons Ltd., 2009 (in press).
- [6] SÁ, G.F.; MALTA, O.L.; DONEGÁ, C.D.; SIMAS, A.M.; LONGO, R.L.; SANTA-CRUZ, P.A.; SILVA JR., E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coord. Chem. Rev.*, v.196, p.165–195, 2000.
- [7] CARLOS, L.D.; FERREIRA, R.A.S.; BERMUDEZ, V.Z.; RIBEIRO, S.J.L. Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic-Inorganic Hybrids: A Bet on the Future. *Adv. Mater.* v.21, p.509–534, 2009.
- [8] BÜNZLI, J.-C.G.; COMBY, S.; CHAUVIN A.-S.; VANDEVYVER C.D.B. New Opportunities for Lanthanide Luminescence. *J. Rare Earths*, v.25, p.257 – 274, 2007.
- [9] BINNEMANNS, K. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* , v.35, c.225 (Eds. K.A. Gschneidner Jr., J.-C. G. Bünzli, V.K. Pecharsky). Elsevier, Amsterdam, p.107–272, 2005.
- [10] LEANAERTS, P.; DRIENSEN, K.; DEUN, R.V.; BINNEMANNS, K. Covalent Coupling of Luminescent Tris(2-thenoyltrifluoroacetato)lanthanide(III) Complexes on a Merrifield Resin. *Chem. Mater.*, v.17, p.2148–2154, 2005.
- [11] KAI, J.; PARRA, D.F.; BRITO, H.F. Polymer matrix sensitizing effect on photoluminescence properties of Eu^{3+} - β -diketonate complex doped into poly- β -hydroxybutyrate (PHB) in film form. *J. Mater. Chem.*, v18, p.4549–4554, 2008.
- [12] ANDERSON, A.J.; DAWES, E.A. Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Microbiol. Rev.*, v.54, p.450–472, 1990.

2. INTRODUÇÃO

2.1. Considerações gerais dos íons TR^{3+}

As terras raras (*Rare Earths*) correspondem aos 15 elementos do lantânio ao lutécio (La–Lu, $Z = 57–71$), também se incluem o ítrio ($Z = 39$) e o escândio ($Z = 21$) [1,2]. Devido à sua configuração eletrônica, as propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são semelhantes. Portanto, a dificuldade de separação desses elementos originou-se a denominação “rara”, embora a maioria das terras raras seja abundante. O elemento Pm é um caso especial dentre as terras raras porque não ocorre na natureza e, portanto, é recuperado a partir dos subprodutos ou rejeitos da fissão de combustíveis nucleares. Por exemplo, os elementos Tm e Lu são as terras raras menos abundantes na crosta terrestre com 0,5 ppm e 0,8 ppm, respectivamente, porém, são mais abundantes do que a Ag (0,07 ppm) e o Bi (0,008 ppm) [1].

Uma das características essenciais dos íons TR^{3+} é que a subcamada $4f^N$ apresenta menor extensão de distribuição radial comparado com as subcamadas $5s^2$ e $5p^6$ [3]. Desta forma, os elétrons $4f^N$ encontram-se protegidos do ambiente químico devido ao eficiente efeito de blindagem exercido pelas subcamadas $5s^2$ e $5p^6$ (Figura 2.1). Em particular, os espectros dos compostos contendo íons terras raras no estado sólido, ou em solução, retêm o seu caráter atômico que pode agir como sondas espectroscópicas por apresentarem bandas de emissão e absorção extremamente finas e, portanto, diferem dos metais de transição d [3].

Os estados de oxidação mais comuns encontram-se +2, +3 e +4 para os elementos dessa família, porém, o +3 é característico para os íons terras raras. A configuração eletrônica desses íons trivalentes pode ser resumida em: $[Xe]4f^N$, com um aumento regular no número de elétrons N de 0 a 14, de La^{3+} a Lu^{3+} (Tabela 2.1). Uma importante característica dos elementos lantanídeos é a ocorrência da contração lantanídica, uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico, com o aumento do número atômico [2].

Figura 2.1. Distribuição radial da densidade eletrônica dos orbitais 4f, 5s e 5p em íon Pr^{3+} .

Quando a blindagem do núcleo por um elétron 4f for muito pequena, com o aumento da carga nuclear ao longo da série, a carga efetiva do núcleo sobre os elétrons 4f aumenta, o que provoca uma diminuição dos raios atômicos ou iônicos, e estas sucessivas diminuições constituem a contração dos lantanídeos [4]. Assim, é observada uma mudança na química dos íons lantanídeos, como, por exemplo, a basicidade dos elementos decresce ao longo da série e esta diferença de basicidade é responsável pela separação dos mesmos por métodos de fracionamento e pelas pequenas variações nas propriedades desses elementos ao longo da série [1]. As terras raras são classificados de acordo com os conceitos de Pearson como ácidos duros. Por isto, coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores.

A Tabela 2.1 apresenta as configurações eletrônicas $4f^N$ dos íons terras raras nos estados neutro, divalente, trivalente e tetravalente junto com os termos espectroscópicos do estado fundamental. Os raios iônicos de íons TR^{3+} são grandes, com a exceção do íon Sc^{3+} , resultam em um alto número de coordenação. Diferentes dos outros íons trivalentes dos

metais de transição do bloco d que usualmente possuem os números de coordenação 4 e 6, Comparado com os metais de transição do bloco d, no caso dos íons TR^{3+} os números de coordenação podem variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo 8 e 9 os mais comuns [2]. Por outro lado, a relação carga raio é relativamente baixa para os íons TR^{3+} devido aos raios iônicos grandes, a polarizabilidade muito pequena desses íons reflete a natureza que as ligações entre os íons terras raras e os ligantes coordenados possuem caráter iônico [5].

Tabela 2.1. Configurações eletrônicas para as terras raras nos estados neutro, divalente, trivalente e tetravalente [3].

Z	Símbolo	TR^0	TR^{1+}	TR^{2+}	TR^{3+}	TR^{4+}
57	La	$5d^1 6s^2$ ($^2D_{3/2}$)	$5d^2$ (3F_2)	$5d^1$ ($^2D_{3/2}$)	$4f^0$ (1S_0)	$4f^0$ (1S_0)
58	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$ (1G_4)	$4f^1 5d^1 6s^1$ ($^2G_{7/2}$)	$4f^2$ (3H_4)	$4f^1$ ($^2F_{5/2}$)	$4f^1$ ($^2F_{5/2}$)
59	Pr	$4f^3 6s^2$ ($^4I_{9/2}$)	$4f^3 6s^1$ (5I_4)	$4f^3$ ($^4I_{9/2}$)	$4f^2$ (3H_4)	$4f^2$ (3H_4)
60	Nd	$4f^4 6s^2$ (5I_4)	$4f^4 6s^1$ ($^6I_{7/2}$)	$4f^4$ (5I_4)	$4f^3$ ($^4I_{9/2}$)	$4f^3$ ($^4I_{9/2}$)
61	Pm	$4f^5 6s^2$ ($^6H_{5/2}$)	$4f^5 6s^1$ (7H_2)	$4f^5$ ($^6H_{5/2}$)	$4f^4$ (5I_4)	$4f^4$ (5I_4)
62	Sm	$4f^6 6s^2$ (7F_0)	$4f^6 6s^1$ ($^8F_{1/2}$)	$4f^6$ (7F_0)	$4f^5$ ($^6H_{5/2}$)	$4f^5$ ($^6H_{5/2}$)
63	Eu	$4f^7 6s^2$ ($^8S_{7/2}$)	$4f^7 6s^1$ (9S_4)	$4f^7$ ($^8S_{7/2}$)	$4f^6$ (7F_0)	$4f^6$ (7F_0)
64	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$ (9D_2)	$4f^7 5d^1 6s^1$ ($^{10}D_{5/2}$)	$4f^7 5d^1$ (9D_2)	$4f^7$ ($^8S_{7/2}$)	$4f^7$ ($^8S_{7/2}$)
65	Tb	$4f^9 6s^2$ ($^6H_{15/2}$)	$4f^9 6s^1$ (7H_8)	$4f^9$ ($^6H_{15/2}$)	$4f^8$ (7F_6)	$4f^8$ (7F_6)
66	Dy	$4f^{10} 6s^2$ (5I_8)	$4f^{10} 6s^1$ ($^6I_{17/2}$)	$4f^{10}$ (5I_8)	$4f^9$ ($^6H_{15/2}$)	$4f^9$ ($^6H_{15/2}$)
67	Ho	$4f^{11} 6s^2$ ($^4I_{15/2}$)	$4f^{11} 6s^1$ (5I_8)	$4f^{11}$ ($^4I_{815/2}$)	$4f^{10}$ (5I_8)	$4f^{10}$ (5I_8)
68	Er	$4f^{12} 6s^2$ (3H_6)	$4f^{12} 6s^1$ ($^4H_{13/2}$)	$4f^{12}$ (3H_6)	$4f^{11}$ ($^4I_{15/2}$)	$4f^{11}$ ($^4I_{15/2}$)
69	Tm	$4f^{13} 6s^2$ ($^7F_{7/2}$)	$4f^{13} 6s^1$ (3F_4)	$4f^{13}$ ($^2F_{7/2}$)	$4f^{12}$ (3H_6)	$4f^{12}$ (3H_6)
70	Yb	$4f^{14} 6s^2$ (1S_0)	$4f^{14} 6s^1$ ($^2S_{1/2}$)	$4f^{14}$ (1S_0)	$4f^{13}$ ($^2F_{7/2}$)	$4f^{13}$ ($^2F_{7/2}$)
71	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$ ($^2D_{3/2}$)	$4f^{14} 6s^2$ (1S_0)	$4f^{14} 6s^1$ ($^1S_{1/2}$)	$4f^{14}$ (1S_0)	$4f^{14}$ (1S_0)

2.1.1. Diagrama de níveis de energia para os íons TR^{3+}

Um grande número de dados experimentais das medidas dos níveis de energia das configurações $4f^N$ dos íons terras raras em várias matrizes hospedeiras foi feito nas décadas de 50 e 60 [6]. A maioria deste trabalho foi executado por Dieke *et al.* e ficou conhecido como “Diagrama de Dieke”. Estes diagramas são úteis porque a energia do multiplete J varia somente em pequeno valor para diferentes matrizes hospedeiras. O diagrama permite uma rápida identificação dos níveis de energias em novas matrizes e tem sido uma ferramenta crucial no desenvolvimento de novos materiais aplicados fósforos ou lasers.

Como este diagrama foi desenvolvido nos anos 60, havia uma frutífera interação entre os modelos teóricos e as medidas experimentais. Os operadores de dois e três corpos representando a correção de interação de configuração para a interação Coulômbica foram necessários para maior reprodutibilidade dos dados espectrais experimentais [7–9]. Por outro lado, foram observadas anomalias no desdobramento do campo cristalino, mas a modelagem do efeito de correlação sobre os níveis do campo cristalino não foi feita até 1970 [10,11].

Os dados experimentais de Dieke foram reunidos usando a matriz de $LaCl_3$ como hospedeira. O sítio de alta simetria C_{3h} , neste cristal significa que somente um pequeno número de parâmetro de campo cristalino é requerido para o ajuste dos espectros. No entanto, era necessário utilizar outras matrizes com melhores propriedades ópticas, especialmente na região do UV. Deste modo, a matriz hospedeira LaF_3 tem a vantagem de ser transparente opticamente até a região ultravioleta vácuo (VUV) e também apresenta a estabilidade química em ar.

Um legado importante dos trabalhos de Carnall *et al.* foi o estudo detalhado dos dados espectrais dos íons terras raras dopados na matriz hospedeira LaF_3 . Eles compararam as energias dos espectros de absorção do sistema dopado $TR^{3+}:LaF_3$ com as energias calculadas para simetria C_{2v} , o qual é uma boa aproximação para o sítio C_2 . Para configurações com

número ímpar de elétrons 4f (J semi-inteiro), cada multiplete com número quântico momento angular total J, desdobra em J+1/2 níveis do campo cristalino. Em qualquer simetria abaixo da cúbica, na ausência do campo magnético externo, os níveis de energia são duplamente degenerados devido a degenerescência de Kramer. Quando os íons TR^{3+} possuem configurações 4f com número par de elétrons (J inteiro), a simetria deve ser menor que D_3 , a fim de desdobra em no máximo 2J+1 níveis de energia com a interação de campo cristalino. Esta matriz hospedeira é útil para a comparação dos níveis de energia determinados experimentalmente com aqueles calculados, no sítio de simetria C_2 , porque acarreta desdobramento de todos os multipletos para os íons terras raras com número par de elétrons.

Tabela 2.2. Número máximo de níveis de energia devido a interação de campo cristalino para os íons terras raras.

Configurações	Termos ^{2S+1}L			Number of J levels $^{2S+1}L_J$	Maximum number of crystal-field levels
f^1 and f^{13}	2F			2	14
f^2 and f^{12}	1SDGI	3PFH		13	91
f^3 and f^{11}	2PDFGHIKL 2 2 2 2	4SDFGI		41	364/2
f^4 and f^{10}	1SDFGHIKLN 24 4 2 3 2	3PDFGHIKLM 32 4 3 4 22	5SDFGI	107	1001
f^5 and f^9	2PDFGHIKLMNO 45 7 6 7 55 3 2	4SPDFGHIKLM 23 4 4 3 32	6PFH	193	2002/2
f^6 and f^8	1SPDFGHIKLMNQ 4 6 4 8 4 7 3 4 2 2	3PDFGHIKLMNO 6 9 7 9 66 33	5SPDFGHIKL 3 2 3 2 2	7F 295	3003
f^7	$^2SPDF G HIKLMNOQ$ 257 10109 97 5 4 2	4SPDFGHIKLMN 2 2 6 5 7 55 3	6PDFGHI	8S 327	3432/2

Em 1977, Carnall, Crosswhite and Crosswhite publicaram “Blue Report” [12] que foi um guia importante para os pesquisadores no estudo de análise espectrais de íons terras raras

dopados em outras matrizes hospedeiras, e também os elementos de matrizes foram usados nas análises das intensidades de transições $4f-4f$. Este trabalho foi estendido para análise dos níveis de energia dos íons actínídeos.

Tabela 2.3. Desdobramento dos níveis de energia dos íons TR pela interação do campo cristalino, com J inteiro.

J	Cúbica	Hexagonal	Tetragonal	Baixa Simetria ($2J+1$)
0	1	1	1	1
1	1	2	2	3
2	2	3	4	5
3	3	5	5	7
4	4	6	7	9
5	4	7	8	11

Os dados experimentais analisados por Carnall *et al.* raramente se estendem acima de 40.000 cm^{-1} . Os valores do parâmetro foram otimizados pelo ajuste de método quadrado dos dados dos níveis de energia calculados e os obtidos experimentalmente. Desde que o espectro de absorção compreende região de energia até 40.000 cm^{-1} , os dados calculados são esperados serem menos acurados na região de maior energia VUV, especialmente para o íon Gd^{3+} que tem 1716 níveis de energia (duplamente degenerados), onde os parâmetros foram obtidos pelo ajuste de somente 70 níveis de menor energia [13,14]. Reid *et al.* utilizou a análise do diagrama de energia de Carnall e estendeu para estudar os dados utilizando radiação síncroton e técnicas lasers, incluindo absorção de dois fótons e absorção do estado excitado [15].

Tabela 2.4. Desdobramento dos níveis de energia dos íons TR pela interação do campo cristalino, com J semi–inteiro.

J	Cúbicas	Não Cúbicas (J+1/2)
1/2	1	1
3/2	1	2
5/2	2	3
7/2	3	4
9/2	3	5

Neste novo estudo foram utilizados os valores dos parâmetros publicados por Carnall *et al.* [15] para calcular o diagrama do energia completo da configuração do $4f^N$ de todos os íons terras raras dopados na matriz de LaF_3 e comparado com diagrama de nível de energia obtido experimentalmente até 70.000 cm^{-1} . Os cálculos do nível de energia mais alto foi o singlete $^1S(1)_0$, do íon Tb^{3+} aproximadamente 193.000 cm^{-1} (Figura 2.2).

Figura 2.2. Diagrama dos níveis de energia completo para íons $\text{TR}^{3+}:\text{LaF}_3$, variando de 0 a 200000 cm^{-1} [15].

As transições 4f–4f são proibidas por paridade pela regra de Laporte e os seus espectros de absorção ou emissão exibem baixa intensidade, com coeficientes de absortividade molar na faixa de 0,01 a 3 M⁻¹·cm⁻¹. Porém, alguns ligantes orgânicos podem atuar como sensibilizador de luminescência, absorvendo e transferindo energia eficientemente para o íon terra rara aumentando rendimento quântico de emissão [16].

Em função das propriedades luminescentes, os íons TR³⁺ podem ser classificados em quatro grupos [16–18]:

i) Sc³⁺ (3d⁰), Y³⁺ (4d⁰), La³⁺ (4f⁰) e Lu³⁺ (4f¹⁴): são íons que apresentam configuração com subcamada 4f cheia ou vazia e, portanto, não possuem elétrons opticamente ativos. Conseqüentemente, não exibem luminescência;

ii) Gd³⁺ (4f⁷): com a subcamada 4f⁷ semipreenchida e mais estável, seu primeiro nível excitado, ⁶P_{7/2}, se localiza cerca de 32000 cm⁻¹ (312 nm) acima de seu nível fundamental, ⁸S_{7/2}. Este íon possui luminescência apenas na região do ultravioleta;

iii) Sm³⁺ (4f⁶), Eu³⁺ (4f⁶), Tb³⁺ (4f⁸) e Dy³⁺ (4f⁹): apresentam intensidade luminescência considerável na faixa do visível (380 – 750 nm) devido ao *gap* de energia entre os níveis eletrônicos do primeiro estado excitado e o estado fundamental destes íons corresponde à energia da radiação visível;

iv) Ce³⁺ (4f¹), Pr³⁺ (4f²), Nd³⁺ (4f³), Ho³⁺ (4f¹⁰), Er³⁺ (4f¹¹), Tm³⁺ (4f¹²) e Yb³⁺ (4f¹³): apresentam apenas fraca intensidade luminescência nos seus complexos, pois a separação dos níveis de energia entre seus estados eletrônicos favorecem processos de decaimentos não radiativos por meio de acoplamentos com os modos vibracionais dos ligantes.

2.1.2. Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs)

Uma etapa importante para sistemas moleculares que apresentam alto rendimento quântico de emissão é a transferência de energia não radiativa entre os ligantes e o íon terra rara. Este fenômeno foi primeiramente elucidado por Weissman [19] em um estudo da forte luminescência exibida por compostos de terras raras com ligantes orgânicos do tipo β -dicetonatos, salicilatos, picratos, fenolatos etc., resultando banda de emissão característica de transições intraconfiguracionais $4f-4f$ procedente do íon metálico.

Um grande interesse nas propriedades de fotoluminescência de β -dicetonatos de TR^{3+} tem crescido consideravelmente desde que o sistema possa atuar como dispositivos moleculares conversores de Luz (DMCL), onde o ligante opere como um sensibilizador. O termo *efeito antena* vem sendo usado para denotar a alta eficiência nos processos de absorção pelos ligantes, transferência de energia intramolecular e emissão pelo íon de TR^{3+} (Figura 2.3), com o intuito de sobrepujar o baixo valor do coeficiente de absorção destes íons [20].

Figura 2.3. *Efeito antena* na luminescência de complexos de terra raras [16].

Sistemas moleculares conversores de luz, baseados em compostos de coordenação de íons TR^{3+} , têm potenciais aplicações em novas tecnologias como: fósforos eficientes, fluoroimunoensaios, compostos bioinorgânicos fotossensíveis, dispositivos eletroluminescentes, marcadores fotoluminescentes, sensores ópticos, lasers etc.

A [Figura 2.4](#) apresenta um esquema típico de diagrama de níveis de energia que ilustra os possíveis canais de transferência da energia intramolecular para compostos de coordenação de terras raras [\[16\]](#). Observa-se que após a forte absorção do ligante a partir do estado fundamental singlete S_0 para o estado excitado singlete S_1 pode ocorrer três tipos de processo de transferência de energia intramolecular não radiativas, através dos quais o estado 4f emissor S_1 do íon terra rara pode ser populado [\[16,17,21\]](#): *a*) O estado excitado doador S_1 transfere energia para um estado excitado 4f de maior energia A_4 que decai não radiativamente populando o estado emissor 4f de menor energia A_2 ; *b*) O estado excitado 4f de maior energia A_4 retro-transfere energia para um estado tripleto do ligante de menor energia T_1 o qual transfere energia para os estados 4f de mais baixas energias A_3 ou A_2 ; *c*) O estado excitado S_1 do ligante decai não radiativamente para o estado excitado de menor energia T_1 (cruzamento intersistema), que então transfere energia para os estados 4f de mais baixas energias A_3 ou A_2 do íon TR^{3+} .

As evidências experimentais e teóricas indicam que para compostos de coordenação contendo íons európio e térbio trivalentes o processo *c* é operativo comparado com os processos *a* e *b* [\[17,19,21,22\]](#), embora hajam, também, evidências de que para alguns casos a transferência de energia intramolecular direta do estado singlete S_1 para o estado A_4 é de grande importância (processo *a*) [\[23\]](#).

Figura 2.4. Diagrama de níveis de energia ilustrando os possíveis processos de transferência de energia intramolecular de compostos de coordenação de íons terras raras. As setas pontilhadas representam transferência de energia e as setas onduladas representam decaimentos não radiativos [16].

Os processos de decaimento radiativo ocorrem no tempo e suas durações são governadas indiretamente por variáveis que determinam a população do nível emissor, como: regras de seleção das transições, diferença de energia entre os estados excitado e fundamental, supressão da emissão por processos não radiativos, população do nível emissor etc. [18].

Curvas de decaimento de luminescência dos complexos de β -dicetonatos de TR^{3+} são normalmente providos por uma única curva de decaimento exponencial $I(t)=I(0)\exp(-t/\tau)$ onde $I(t)$ é a intensidade de radiação a tempo t depois que a fonte de excitação for extinguida e τ é o tempo de vida da luminescência. Geralmente, os valores de tempo de vida mais curtos do estado excitado 5D_0 encontram-se nos complexos de Eu^{3+} hidratados são associados aos canais de decaimento não radiativo devido à relaxação acoplada com os modos vibracionais das moléculas de água coordenada (Tabela 2.5).

Tempos de vida (τ) de transições seleccionadas de $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{phen})]$ complexos ($\text{TR}^{3+} = \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ e Yb^{3+}) incorporados covalentemente numa resina de *Merrifield* são 0.4, 75, 500, 800, 1.4 e 10 μs a temperatura ambiente, respectivamente [24]. Por outro lado, os tempos de vida registrados a 77 K da banda larga de emissão para os complexos de β -dicetonatos de Gd^{3+} são consistentes com a emissão de um estado com forte caráter de tripleto [25].

Tabela 2.5. Tempos de vida τ (milissegundo, ms) dos níveis emissores de Sm^{3+} , Eu^{3+} e Gd^{3+} complexos [26].

β -dicetonato de TR^{3+}	Sm^{3+} ($^4\text{G}_{5/2}$)	Eu^{3+} ($^5\text{D}_0$)	Gd^{3+} (T_1)
$[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.030	0.260	1.520
$[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{pha})_2]$	0,068	0,507	4,736
$[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{bza})_2]$	0,054	0,676	3,278
$[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{pza})_2]$	0,052	0,409	1,533
$[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{dmac})_2]$	0,048	0,558	2,328
$[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{dmfa})(\text{H}_2\text{O})]$	0,049	0,643	3,374
$[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{dmbz})_2]$	0,062	0,489	2,584
$[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{dpac})_2]$	0,089	0,736	1,860
$[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{dpfa})_2]$	0,099	0,656	3,055
$[\text{TR}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})]$	0,083	0,351	0,694
$[\text{TR}(\text{dbm})_3(\text{dmac})]$	0,054	0,344	1,002
$[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{dmfa})]$	0,021	0,410	0,862

2.2. Algumas aplicações de materiais luminescentes de TR^{3+}

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de técnicas de separação de terras raras tem contribuído para a diminuição do seu preço, incentivando a demanda por seus compostos e, hoje em dia, o consumo mundial de terras raras cresceu rapidamente, seguindo o número e a extensão de suas aplicações tecnológicas [4].

Dispositivos eletroluminescentes à base de complexos com íons TR^{3+} vêm sendo desenvolvidos com o intuito de se obter *displays* de cores mais puras, visando obter uma variedade maior de cores oriundas das emissões de dois ou três compostos que apresentem luminescência nas cores primárias vermelho, verde e azul [27,28]. Uma vez que suas emissões apresentam caráter monocromático, as cores emitidas são mais puras nos compostos orgânicos. Utilizando-se de um diagrama de cromaticidade CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) é possível verificar a pureza das cores emitidas em função das coordenadas de cores para a emissão de dado composto. Quanto mais próxima da borda do diagrama estiver localizada a emissão do composto, maior será o caráter monocromático da emissão [18].

Os dispositivos poliméricos emissores de luz (PLEDs) atraíram interesse considerável por causa do uso potencial em dispositivos eletrônicos portáteis. PLEDs melhoraram o desempenho destes dispositivos aumentando a estabilidade e a eficiência. Chang *et al.* [29] fabricaram um eficiente dispositivo usando $[\text{Ir}(\text{acac})(\text{dbq})_2]$ como dopante fosforescente de uma camada de polímeros como matriz de transporte de elétron. Este foi o primeiro dispositivo que emitiu eletrofosforescência vermelha centrada a 610 nm.

Nos anos 60 a possibilidade para utilizar complexos de β -dicetonato em materiais de lasers deram um grande impulso ao estudo espectroscópico destes ligantes. Em 1962, desenvolveram-se materiais luminescentes a partir de complexos de európio em solventes orgânicos ou em uma matriz de polímero para atuarem potenciais candidatos como materiais de laser [30]. Ao mesmo tempo, Whan e Crosby [31], Filipescu *et al.* [32] também sugeriram

a aplicação potencial de quelatos de terras raras em laser. Vale ressaltar que em 1963 Lempicki e Samelson [33] foram os primeiros pesquisadores a obter emissão estimulada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 613.1 nm de uma solução de álcool de benzoilacetato de európio bombeando esta solução com uma lâmpada de xenônio com limiar de energia entre 1790 e 1920 J. Samelson *et al* [34] observaram o fenômeno laser de quelato de Eu^{3+} a temperatura ambiente. Subseqüentemente, foi relatado um número significativo de estudos em ação de laser de β -dicetonatos com íons Eu^{3+} e Tb^{3+} em soluções orgânicas congeladas e em matrizes poliméricas [33,35–40]. Entre os ligantes enolatos, os β -dicetonatos como bzac, dbm, tfa, tta e btfa são freqüentemente usados. Tem sido mostrado que os componentes ativos em sistemas de laser mais prósperos são os complexos aniônicos tetraquis de β -dicetonato de TR^{3+} . Embora a maioria dos estudos sobre laser utilizaram complexos de Eu^{3+} , alguns destes estudos também foram registrados para os complexos de Tb^{3+} [34,38,40,41] e Nd^{3+} [42].

Historicamente, a primeira aplicação de íons terras raras para análise de sistemas biológicos envolveu a investigação de sítios de íons metálicos em proteínas, com a substituição de íons Eu^{3+} e Tb^{3+} no lugar de íons Ca^{2+} . Porém, um grande avanço do fluoroimunoensaio surgiu nos anos 80 em uma pequena companhia em Turku, Finlândia, chamada Wallac Oy que utilizou a luminescência do íon Eu^{3+} em bioensaio resolvido no tempo [43].

Desde então, vários grupos de pesquisa têm desenvolvido moléculas orgânicas capazes de encapsular os íons TR^{3+} e melhorar suas propriedades luminescentes. Esse interesse crescente para construir dispositivos de moléculas orgânicas também é motivado pelo desenvolvimento de novas aplicações nas ciências biológicas, devido ao seu potencial em diagnósticos médicos não invasivos [44], tais como marcação de DNA [45], ensaios para determinação de proteínas [46] e hormônios [47].

Como estes materiais luminescentes atuam como marcadores não radioativos em ensaios biológicos, apresentam vantagens em relação à segurança devido a radioatividade. Além disso, apresentam tempos de vida mais longo da luminescência (na ordem de milissegundos), permitindo a detecção da luminescência da terra rara após um retardo no tempo, sem interferência da fluorescência da parte biológica, que apresenta tempo de vida curto (na ordem de microssegundos) [48].

O conceito de materiais híbridos de surgiram nas últimas três décadas, com o advento do “*soft*” procedimento de química inorgânica, em especial a rota sol–gel. A característica excepcional deste processo versátil permite a síntese das estruturas multifuncionais na forma de híbridos que uniram as propriedades orgânicas e inorgânicas [49,50]. O interesse em abordar as propriedades de fotoluminescência de íons terras raras em materiais híbridos tem crescido consideravelmente na última década. Com o desenvolvimento de materiais com propriedades controláveis, ficou demonstrada uma oportunidade à ciência de materiais e tecnologias relacionadas, como implicações significativas na área de nanotecnologia de novos dispositivos [51,52]. Portanto, são esperadas aplicações promissoras com íons terras raras para dispositivos emissores de luz (LED), dispositivos de *quantum-dot*, guias de onda na região espectral visível–infravermelho e sensores biomédicos [53–56].

As transições ópticas interconfiguracionais $4f^65d \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ também são possíveis e originam bandas mais intensas que as transições intraconfiguracionais do tipo $4f-4f$. Por exemplo, os materiais luminescentes contendo os íons Eu^{2+} ($4f^7$) e Ce^{3+} ($4f^1$) em particular, são amplamente usados como fósforos [57–59]. Fósforos a base de terras raras (TR) que apresentam alta persistência luminosa após serem irradiados com luz solar ou luz artificial podem ser largamente aplicados em áreas como: sinalização de segurança, sinais de trânsito, iluminação de emergência, painéis de automóveis, pintura luminosa, relógios, mostradores, estamparia têxtil e no armazenamento óptico. Deve-se ressaltar que nos últimos dez anos,

uma nova geração de fósforos com persistência luminosa tem sido desenvolvida e em parte comercializada [60–63].

2.3. Polímeros

2.3.1. Propriedades gerais dos polímeros

A palavra “polímero” origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Deste modo, polímero é uma macromolécula formada por dezenas de milhares de meros unidos por meio de ligação covalente [64]. Os polímeros são moléculas gigantescas constituídas da união química de muitas moléculas pequenas chamadas de monômeros, unidades de repetição simples [65].

Desde o início dos anos 50 os pesquisadores vêm utilizando os polímeros naturais como padrões, com o intuito preparar sistemas sintéticos similares. Com o advento da consciência ecológica da sociedade procurando preservar as condições de vida do planeta para gerações futuras, os polímeros naturais devem retomar gradativamente a sua importância industrial [66,67].

Todos os polímeros são macromoléculas, porém nem todas as macromoléculas são polímeros. Em alguns produtos de origem natural, o peso molecular pode atingir valores muito altos, em torno de 10^8 . Na maioria dos polímeros industrializados, o peso molecular se encontra entre 10^4 e 10^6 . Todos os polímeros mostram longos segmentos moleculares, de dimensões 100 e 100.000 Å. Essas macromoléculas são caracterizadas pelo seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares [68]. As propriedades físicas e químicas dos polímeros dependem diretamente da estrutura química, do número médio de monômeros por cadeia e do tipo de ligação covalente [64,66].

Quando o polímero tem apenas um tipo de mero, usa-se a expressão homopolímero. Quando há mais de um tipo de mero, é designado copolímero, e os monômeros que lhe dão origem são chamados de comonômeros. O polímero SBR (borracha de estirenobutadieno) é chamado de copolímero, um polímero que contém dois comonômeros estireno e butadieno [67] (Figura 2.5).

Figura 2.5. Exemplos de uma reação de formação de um copolímero.

Neste trabalho serão abordadas as diferentes classificações usualmente empregadas: quanto à estrutura química, suas características de morfologia e finalmente quanto ao seu desempenho mecânico e seu método de preparação.

i) Conforme a estrutura química da cadeia polimérica, isto é, os grupos funcionais presentes na macromolécula podem ser classificados em diferentes grupos, como polihidrocarbonetos, poliamidas, poliésteres, poliacetais, poliuretanos etc. Duas subdivisões em princípio são possíveis: polímeros de cadeia carbônica e de cadeia heterogênea [66].

ii) Conforme a morfologia do polímero existem duas categorias:

a) **Polímero amorfo** – Neste caso, as cadeias moleculares são dispostas aleatoriamente, sem uma ordem aparente. Com a redução da temperatura de fusão os polímeros amorfos começam a ter uma mobilidade parcial em toda a massa polimérica formando um aspecto borrachoso. Quando a temperatura é reduzida abaixo da T_g (temperatura de transição vítrea), o polímero amorfo torna-se um material vítreo. Polímeros

amorfo possuem ampla faixa de amolecimento (ou seja, não apresentam temperatura de fusão cristalina), têm moderada resistência ao aquecimento, boa resistência ao impacto e baixa contração, como por exemplo, PMMA, poliestireno, policarbonato e ABS [69].

b) **Polímero cristalino** – É caracterizado pela ordenação dos radicais na massa polimérica. A regularidade é verificada considerando-se as posições que os átomos das cadeias ocupam quando afastados por distâncias de até 10 Å. Embora o polímero tenha grande capacidade de cristalização esta não atinge 100% e por isso é chamado de semicristalino [64]. As características principais dos polímeros que possuem cristalinidade são: rigidez em temperaturas elevadas, baixa fricção, alta dureza, resistência a quebras por esforços ambientais e maior resistência à fluência em relação aos polímeros amorfo [69]. Por exemplo: poliamida, polietileno, polipropileno e politetrafluoretileno.

iii) De acordo com o comportamento mecânico dos polímeros, os materiais macromoleculares podem ser divididos em três grupos: borrachas, plásticos e fibras [64–66].

a) **Borrachas** – ou elastômeros, são polímeros que, na temperatura ambiente, podem deformar-se no mínimo duas vezes o seu comprimento inicial, retornando ao comprimento original rapidamente após retirado o esforço. Para apresentar essas características, os elastômeros normalmente possuem cadeias flexíveis unidas umas às outras, com uma baixa densidade de ligação cruzada.

b) **Plástico** – (do Grego, “adequado à moldagem”) é um material macromolecular que, embora sólido no estado final, em algum estágio do seu processamento pode tornar-se fluido e moldável, por ação isolada ou conjunta de calor e pressão. Plásticos são materiais poliméricos sólidos a temperatura ambiente. Existem dois tipos de plásticos: *termoplásticos* e *termorrígidos*. Onde os *termoplásticos* são polímeros que, sob o efeito de temperatura e pressão, amolecem e fluem, podendo ser moldados nestas condições. Novas aplicações de temperatura e pressão reiniciam o processo, portanto são recicláveis. Também são solúveis e

possuem cadeia linear ou ramificada. *Termorrígidos*, também conhecidos por *termofixos*, são polímeros que, quando sujeitos a aplicações de temperatura e pressão, amolecem e fluem adquirindo a forma do molde, reagem quimicamente formando ligações cruzadas entre cadeias e se solidificam. Subseqüentes aplicações de temperatura e pressão não têm mais influência, tornando-os materiais insolúveis, infusíveis e não recicláveis. Deste modo, os termorrígidos são moldados quando ainda na forma de pré-polímero (antes da cura, sem ligações cruzadas). Ex.: baquelite (resina de fenol-formaldeído), epóxi (araldite) etc.

c) **Fibra** – é um termo geral que designa um corpo flexível, cilíndrico, com pequena seção transversal. Com elevada razão entre o comprimento e o diâmetro. No caso de polímeros, engloba macromoléculas lineares, orientáveis longitudinalmente, com estreita faixa de extensibilidade, parcialmente reversível (como os plásticos), resistindo a variações de temperatura de -50 a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, sem alteração substancial das propriedades mecânicas. Em alguns casos, são infusíveis.

iv) Outro tipo de classificação dos polímeros foi sugerido por Carothers em 1929. Classifica os polímeros em outras duas classes: polímeros de *adição* e *condensação* [67].

a) **Polímeros de adição** – são feitos pela união direta de unidades monoméricas. São aqueles que durante a sua formação (i.e., reação dos monômeros) não há perda de massa na forma de compostos de baixo peso molecular. Assumindo-se conversão total, o peso de polímero formado é igual ao peso de monômero adicionado [64]. Os polímeros de adição em geral têm a cadeia regularmente constituída apenas por átomos de carbono, ligados covalentemente; por exemplo, polietileno, poliestireno e poli(metilmetacrilato) [69]. O mecanismo da reação de adição considera a ruptura de uma múltipla ligação pela adição de átomo. Por exemplo, os alquenos ou alquinos podem usar os elétrons π da ligação dupla ou tripla para formar uma ligação σ , devido a adição de outros átomos [69] (Tabela 2.6).

O peso molecular resultante em polimerização por reação de adição é usualmente da ordem de 10^5 . Uma vez iniciada a cadeia carbônica, o crescimento da macromolécula é muito rápido, com alto grau de polimerização obtido logo no início do processo [67]. A Tabela 2.6 mostra alguns monômeros e seus polímeros sintéticos.

Tabela 2.6. Alguns monômeros e seus polímeros sintéticos [65,67,70].

Monômero	Polímero	Aplicações
<p>Acrilonitrila</p>	<p>Poliacrilonitrila (PAN)</p>	Tapetes, artigos para tricô
<p>Tetrafluoretileno</p>	<p>Politetrafluoretileno (Teflon)</p>	Revestimento para cozinha, isolantes térmicos, veda roscas
<p>Metilmetacrilato</p>	<p>Polimetrimatacrlato (Plexiglás)</p>	Equipamento óptico, móveis para residência
<p>Estireno</p>	<p>Poliestireno</p>	Contêineres, isolamento térmico (balde de gelo, sistema de refrigeração à água), brinquedos
<p>Butadieno</p>	<p>Polibutadieno</p>	Banda de rodagem em pneus, resinas para revestimento

b) **Polímeros de condensação** – São aqueles originários da reação de dois grupos funcionais reativos, com a eliminação de moléculas de baixo peso molecular (água, amônio, HCl etc.) ao longo da formação de cadeia carbônica [69]. Estas moléculas pequenas precisam

ser continuamente removidas durante a polimerização para facilitar os altos índices de conversão [64]. Esta é a rota de síntese utilizada na obtenção de poliésteres e poliamidas.

Os polímeros de condensação apresentam em sua cadeia principal não apenas átomos de carbono, mas também átomos de outros elementos [67], como oxigênio, nitrogênio, enxofre, fósforo etc. Por exemplo, o poli(tereftalato de etileno) (PET) apresenta átomos de oxigênio na sua cadeia principal (Figura 2.6).

Figura 2.6. Exemplo da formação de um poliéster (PET) por reação de condensação.

Ao contrário da reação de adição, que é uma reação em cadeia (“*chain reaction*”), a reação de condensação é uma reação em etapas (“*step reaction*”). A conversão de monômero em produtos é alta, porém o crescimento da cadeia polimérica é lento [69]. Ademais, a cadeia alcança peso molecular elevado somente após a intercondensação dos segmentos menores formados (dímeros, trímeros, tetrameros, oligômeros) [66]. O peso molecular resultante é da ordem de 10^4 . Isto é, uma ordem de grandeza abaixo do peso molecular para os polímeros obtido nas reações de adição [65].

Neste trabalho dois termoplásticos PHB (poli-3-hidroxibutirato) e PMMA (polimetilmetacrilato) foram dopados com complexos de terras raras trivalentes com intuito de preparar filmes poliméricos luminescentes. Portanto, serão abordadas algumas das propriedades físicas e químicas destes polímeros.

2.3.2. PMMA (polimetilmetacrilato)

O polímero PMMA (polimetilmetacrilato) ou poli(metil-2-metilpropenoato) é um material termoplástico rígido e transparente. É também chamado de “*vidro acrílico*” principalmente para denominar a sua alta transparência [65]. O PMMA faz parte de classe dos polímeros acrílicos, derivados do ácido acrílico $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{OH}$ e metacrílico $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{OH}$. Desenvolvido em diferentes laboratórios no ano de 1928, surgiu no mercado em 1933 através da empresa alemã Rohm and Haas (GmbH & Co. KG) [71].

Um dos fatos que contribuiu para a popularização do PMMA é por ele ser um polímero do tipo termoplástico, com reciclagem viável em termos econômicos. Isso porque os polímeros termofixos, diferente dos termoplásticos, só têm reciclagem possível por meios químicos e a um custo altíssimo. O PMMA é geralmente considerado um material moderno e de alta qualidade no mercado de plástico, por sua leveza, alta resistência e sua facilidade de adquirir formas, devido as suas principais propriedades [64,70,71]:

a) **Propriedades ópticas** – O PMMA apresenta excepcional transparência com transmissão de luz visível de 92%. Os valores de opacidade (medido por luz transmitida ao passar por um corpo-de-prova a $2,5^\circ$ em relação à média do feixe) variam de 1 a 3%. O índice de refração tem valor de 1,49. Uma limitação da utilização do PMMA em aplicações ópticas é quanto à resistência à abrasão quando comparado ao vidro, mas em relação aos outros termoplásticos transparentes é o que tem maior resistência.

b) **Resistência ao intemperismo** – Quando exposto a aplicações externas apresenta mudanças insignificantes na cor, propriedades físicas e mecânicas, ao contrário dos PS (poliestireno) e com o PC (policarbonato). Como relatado, O PMMA por apresentar boa resistência a raios ultravioletas é utilizado em câmeras de bronzeamento artificial como chapas que ficam expostas por longo período de tempo à esta irradiação de alta energia.

c) **Propriedades térmicas** – O PMMA tem uma faixa de temperatura de distorção térmica entre 74 e 106 °C, com temperatura típica de trabalho contínuo próxima de 85 °C. O PMMA apresenta o coeficiente de expansão térmica em torno de $65 \cdot 10^{-6} \text{ m/m/}^\circ\text{C}$ que é muito maior que o dos metais.

d) **Propriedades mecânicas** – As propriedades mecânicas do PMMA podem ser consideradas suficientemente elevadas quando as cargas são aplicadas em um curto espaço de tempo, ou seja, elevados esforços podem ser suportados por curtos períodos de tempo. Entretanto para tempos maiores os esforços em tração devem ser limitados a um valor de tensão próximo de 10 MPa.

Por apresentar propriedades adequadas na utilização em dispositivos ópticos, suas propriedades sempre são comparadas ao vidro e possui as seguintes diferenças (Tabela 2.7):

Tabela 2.7. Comparação entre as principais propriedades do polímero PMMA e o vidro.

Propriedade	PMMA	Vidro Comum
Composição	$(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8)_n$	SiO_2
Densidade	1150 – 1190 kg/m ³	2400 – 2800 kg/m ³
Dureza	Macio	Duro
Rigidez	Não se desfragmenta ao impacto	Frágil e quebradiço
Temperatura de processamento	240 – 250 °C	Acima de 500 °C
Radiação UV (< 300 nm)	Transparente	Filtra a UV

Quando comparado os polímeros PMMA e poliestireno (PS) observa-se que o PMMA apresenta maior ponto de amolecimento, maior resistência ao impacto e melhor resistência a intempéries. É muito empregado em processos de injeção e extrusão de chapas e perfis [64]. Dos copolímeros mais importantes desta classe também está incluída a borracha nitrílica.

2.3.3. PHB (poli-3-hidroxibutirato)

A ênfase ao meio-ambiente, no século XXI tem aumentado substancialmente em todos os seguimentos da sociedade. Em particular, na área de química, uma das maiores preocupações é relativa aos rejeitos não degradáveis, como polímeros derivados de petróleo. Conseqüentemente, existe uma tendência mundial na substituição desses polímeros sintéticos convencionais pelos chamados biopolímeros que são polímeros biodegradáveis ou biocompatíveis [72].

Os polímeros biodegradáveis mais conhecidos e promissores atualmente são o PHB (Polihidroxibutirato) e o PHBHV (Polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato), da família dos Polihidroxialcanoatos (PHA). Os PHAs são polímeros naturais sintetizados por uma grande variedade de microorganismos, tendo sua estrutura química composta basicamente por átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio. O PHB é um PHA de cadeia curta, como mostrado na [Figura 2.7](#), porém os PHAs podem ter cadeias médias, ou longas apresentando ou não uma ligação dupla entre carbonos (C=C) no radical R como por exemplo no PHU (Polihidroxiundecenoato) ou PHPV [Poli(-3-hidroxi-5-fenilvalerato)]. O polímero PHB apresenta-se como um poliéster linear saturado, totalmente biodegradável, que se comporta como um termoplástico convencional [73].

Figura 2.7. Fórmula estrutural da unidade repetida no PHB.

Os PHAs servem em muitas bactérias como uma maneira de armazenar dentro da célula, materiais que atuam como reserva para obtenção de carbono ou como fonte de energia. As plantas modificadas geneticamente para produção de PHB como a batata (*Solanum tuberosum*) e o tabaco (*Nicotiana tabacum*), podem fornecer outros meios de produzir este polímero. O PHB pode ser usado na fabricação de embalagens para produtos de limpeza, higiene, cosméticos e produtos farmacêuticos etc. Além disso, por ser biocompatível e facilmente absorvido pelo organismo humano, pode ser empregado na área médico-farmacêutica, prestando-se à fabricação de fios de sutura, próteses ósseas e cápsulas que liberam gradualmente medicamentos na corrente sanguínea [74].

Em 1925, Maurice Lemoigne observou a presença de grânulos refratários no interior de células da bactéria *Bacillus Megaterium*, que eram solúveis em clorofórmio e que posteriormente foi identificado como PHB. O interesse pelo PHB só aumentou após a década de 50, quando foram realizados estudos sobre as propriedades físicas e químicas do PHB. Já na década de 60 a empresa W. R. Grace Co., nos EUA, iniciou a produção comercial do polímero. Nas décadas de 70 e 80, a ICI (*Imperial Chemical Industry*) e sua divisão Zeneca produziram PHB e seu copolímero PHB-HV. No Brasil, no início da década de 90, o IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), junto com a Copersucar (Cooperativa dos Produtores de Cana de Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo), iniciaram a produção de PHB a partir de uma bactéria encontrada no bagaço da cana de açúcar [72].

O PHB é insolúvel em água e solúvel em alguns solventes apolares como o clorofórmio. Ele é um material semicristalino com alta cristalinidade, o que dificulta seu processamento e o torna extremamente quebradiço, limitando seu uso como plástico comercial. A taxa de degradação é fortemente influenciada pelo grau de cristalinidade do material assim como sua morfologia [75]. As principais razões que tornam o PHB quebradiço são [73–75]: i) A cristalização secundária que ocorre durante o armazenamento à temperatura

ambiente forma novas lamelas na fase amorfa; *ii*) Ele possui baixa densidade de nucleação, formando grandes esferulitos que provocam rachaduras inter-esferulíticas, deteriorando as propriedades mecânicas e *iii*) O PHB possui temperatura de transição vítrea baixa, e próxima à temperatura ambiente. Algumas das propriedades físico-químicas e mecânicas do PHB são: temperatura de fusão (175 °C); cristalinidade (80 %); massa molecular ($\sim 5 \cdot 10^5$); temperatura de transição vítrea ($T_g = 4$ °C); densidade (1,25 kg/m³); tensão de ruptura (40 MPa) e alongamento na ruptura (4 %) [70].

Vale ressaltar que a diferença dos plásticos derivados do petróleo está no tempo de degradação. O tempo para degradar vai depender do que foi adicionado à resina considerada biodegradável, mas a ordem de grandeza é de meses (6 a 12 meses) contra 40 a 50 anos ou até 200 anos no caso de PET. Por exemplo, cápsulas que liberam remédio lentamente na corrente sanguínea, próteses ósseas e fios de sutura que podem ser absorvidos pelo organismo serão fabricados em plástico, num futuro bem próximo, pelo novo organismo, que substitui o plástico derivado de petróleo em suas diversas aplicações, como sacos de lixo, embalagens de alimentos, cosméticos, produtos de limpeza e outros vilões da poluição ambiental.

Referências

- [1] BÜNZLI, J.-C.G.; CHOPPIN, G.R. *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences — Theory and Practice*. Amsterdam: Elsevier, 1989.
- [2] THOMPSON, L.C. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, v.3; *Complexes* (Eds. K. A. Gschneidner Jr., and L. R. Eyring). Amsterdam: North-Holland, 1979, p.209–297.
- [3] WYBOURNE, B.G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. New York: Interscience Publishers, 1965.
- [4] SASTRI, V.S.; BÜNZLI, J.-C.G.; RAO, V.R.; RAYUDU, V.R.; PERUMAREDDI, J. R. *Modern Aspects of Rare Earths and their Complexes*. Amsterdam: North-Holland, 2003.
- [5] SÁ, G.F.; MALTA, O.L.; DONEGÁ, C.D.; SIMAS, A.M.; LONGO, R.L.; SANTA-CRUZ, P.A.; SILVA JR., E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coord. Chem. Rev.*, v.196, p.165–195, 2000.
- [6] DIEKE, G.H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, New York: Interscience Publishers, 1968.
- [7] RAJNAK, K.; WYBOURNE, B.G. Configuration interaction effects in Ln configurations. *Phys. Rev.*, v.132, p.280–290, 1963.
- [8] JUDD, B.R. 3-Particle operators for equivalent electrons. *Phys. Rev.*, v.141, p.4–14, 1966.
- [9] CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H.M.; JUDD, B.R. Magnetic Parameters for the Configuration f^3 . *Phys. Rev.*, v.174, p.89–94, 1968.
- [10] JUDD, B.R. Ligand field theory for actinides. *J. Chem. Phys.*, v.66, p.3163–3170, 1977.
- [11] REID, M.F. Correlation crystal field analyses with orthogonal operators. *J. Chem. Phys.*, v.87, p.2875–2884, 1987.
- [12] CARNALL, W.T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H.M. *Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*. Argonne: Argonne National Laboratory, IL, 1977.
- [13] CARNALL, W.T.; GOODMAN, G.L.; RAJNAK, K.; RANA, R.S. *A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF₃*. Argonne: Argonne National Laboratory, IL, 1988.

- [14] CARNALL, W.T.; GOODMAN, G.L.; RAJNAK, K.; RANA, R.S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . *J. Chem. Phys.*, v.90, p.3443–3457, 1989.
- [15] PEIJZEL, P.S.; MEIJERINK, A.; WEGH, R.T.; REID, M.F.; BURDICK, G.W. A complete 4(fn) energy level diagram for all trivalent lanthanide ions. *J. Solid State Chem.*, v.178, p.448–453, 2005.
- [16] BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTONIO, E.E.S. *Luminescence phenomena involving metal enolates. In: Patai series: The chemistry of metal enolates*, Cap. 5, John Wiley & Sons Ltd., 2009 (in press).
- [17] BUONO-CORE, G.E.; LI, H.; MARCINIAK, B. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. *Coord. Chem. Rev.*, v.99, p.55–87, 1990.
- [18] SOUZA, E.R. *Síntese de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes*, dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil (2008).
- [19] WEISSMAN, S.I. Intramolecular energy transfer – The fluorescence of complexes of europium. *J. Chem. Phys.*, v.10, p.214–217, 1942.
- [20] SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J. M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. *Coord. Chem. Rev.*, v.123, p.201–228, 1993.
- [21] CROSBY, G.A. Luminescent Organic Complexes of the Rare Earths. *Mol. Cryst.*, v.1, p.37–81, 1966.
- [22] MALTA, O.L.; SILVA, F.R.G.E. A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions. *Spectrochim. Acta A*, v.54, p.1593–1599, 1998.
- [23] ALAOUI, I.M. Nonparticipation of the Ligand's First Triplet State in Intramolecular Energy Transfer in Eu^{3+} and Tb^{3+} Ruhemann's Purple Complexes. *J. Phys. Chem.*, v.99, p.13280–13282, 1995.
- [24] LEANAERTS, P.; DRIENSEN, K.; DEUN, R.V.; BINNERMANS, K. Covalent Coupling of Luminescent Tris(2-thenoyltrifluoroacetato)lanthanide(III) Complexes on a Merrifield Resin. *Chem. Mater.*, v.17, p.2148–2154, 2005.

- [25] TOBITA, S.; ARAKAWA, M.; TANAKA, I. The paramagnetic metal effect on the ligand localized S1→T1 intersystem crossing in the rare-earth-metal complexes with methyl salicylate. *J. Phys. Chem.*, v.89, p.5649–5654, 1985.
- [26] TEOTONIO, E.E.S. *Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas*. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil (2004).
- [27] REYES, R.; HERING, E.N.; CREMONA, M.; SILVA, C.F.B.; BRITO, H.F.; ACHETE, C.A. Growth and characterization of OLED with samarium complex as emitting and electron transporting layer. *Thin Solid Films*, v.420–421, p. 23–29, 2002.
- [28] REYES, R.; SILVA, C.F.B.; BRITO, H.F.; CREMONA, M. Growth and Characterization of OLEDs with Europium Complex as Emission Layer. *Braz. J. Phys.*, v.32, p.535–539, 2002.
- [29] CHANG, C.Y.; HSIEH, S.N.; WEN, T.C.; GUO, T.F.; CHENG, C.H. High efficiency red electrophosphorescent polymer light-emitting diode. *Chem. Phys. Lett.*, v.418, p.50–53, 2006.
- [30] SCHIMITSCHEK, E.J.; SCHWARZ, E.G.K. Organometallic Compounds as Possible Laser Materials. *Nature*, v.196, p.832–833, 1962.
- [31] WHAN, R.E.; CROSBY, G.A. Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetate and dibenzoylmethide chelates. *J. Mol. Spectrosc.*, v.8, p.315–327, 1962.
- [32] FILIPESCU, N.; KAGAN, M.R.; MCAVOY, N.; SERAFIN, F.A. Fluorescent Properties of Rare Earth Chelates in Vinylic Hosts. *Nature*, v.196, p.467–468, 1962.
- [33] LEMPICKI, A.; SAMELSON, H. Optical maser action in europium benzoylacetate. *Phys. Lett.*, v.4, p.133–135, 1963.
- [34] SAMELSON, H.; LEMPICKI, A.; BRECHER, C.; BROPHY, V.A. Room-temperature operation of a europium chelate liquid laser. *Appl. Phys. Lett.*, v.5, p.173, 1964.
- [35] SAMELSON, H.; LEMPICKI, A.; BROPHY, V.A.; BRECHER, C. Laser Phenomena in Europium Chelates. II. Kinetics and Optical Pumping in Europium Benzoylacetate. *J. Chem. Phys.*, v.40, p.2547–2553, 1964.

- [36] SCHIMITSCHEK, E.J.; NEHRING, R.N.; TRIAS, J.A. Laser action in Fluorinated europium chelates in acetonitrile. *J. Chem. Phys.*, v.42, p.788–790, 1967.
- [37] BHAUMIK, M.L.; FLETCHER, P.C.; NUGENT, L.J.; LEE, S.M.; HIGA, S.; TELK, C.L.; WEINBERG, M. Laser emission from a europium benzoylacetonate alcohol solution. *J. Phys. Chem.*, v.68, p.1490–1493, 1964.
- [38] HUFFMANN, E.H. *Nature*, v.200, p.158, 1963.
- [39] HUFFMANN, E.H. *Nature*, v.203, p.1373, 1964.
- [40] BJORKLUND, S; KELLMEYER, G.; HURT, C.R.; MCAVOY, N.; FILIPESCU, N. Laser action from terbium trifluoroacetylacetonate in p-dioxane and acetonitrile at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, v.10, p.160–162, 1967.
- [41] SAMELSON, H.; BRECHER, C.; LEMPICKI, A. Europium chelate lasers. *J. Chim. Phys.*, v.64, p.165, 1967.
- [42] WHITTAKER, B. Low Threshold Laser Action of a Rare Earth Chelate in Liquid and Solid Host Media. *Nature*, v.228, p.157–159, 1970.
- [43] BÜNZLI, J–C.G. *Metal Ions in Biological Systems*, New York: Marcel Dekker Inc., v. 42, 2004, cap.2, p.39–75.
- [44] KOKKO, L.; LÖVGREN, T.; SOUKKA, T. Europium(III)–chelates embedded in nanoparticles are protected from interfering compounds present in assay media. *Anal. Chim. Acta*, v.585, p.17–23, 2007.
- [45] OLLIKKA, P.; YLIKOSKI, A.; KAATRASALO, A.; HARVALA, H.; HAKALA, H.; HOVINEN, J. Minisequencing with acyclonucleoside triphosphates tethered to lanthanide(III) chelates. *Bioconjugate Chem.*, v.19, p.1269–1273, 2008.
- [46] GAO, F.; LUO, F.; TANG, L.; DAI, L.; WANG, L. Preparation of a novel fluorescence probe of terbium–europium co–luminescence composite nanoparticles and its application in the determination of proteins. *J. Lumin.*, v.128, p.462–468, 2008.
- [47] Pelkkikangas, A.M.; Jaakohuhta, S.; Lövgren, T.; Härmä, H. Simple, rapid, and sensitive thyroid–stimulating hormone immunoassay using europium(III) nanoparticle label. *Anal. Chim. Acta*, v.517, p.169–176, 2004.
- [48] MOTSON, G.R.; FLEMING, J.S.; BROOKER, S. Potential applications for the use of lanthanide complexes as luminescent biolabels. *Adv. Inorg. Chem.*, v.55, p.361–432, 2004.

- [49] BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. *Sol–Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*. U.S.A.: Academic Press San Diego, 1990.
- [50] SCHMIDT, H. Considerations about the sol–gel process: From the classical sol–gel route to advanced chemical nanotechnologies. *J. Sol–Gel Sci. Technol.*, v.40, p.115–130, 2006.
- [51] BÜNZLI, J.–C.G.; COMBY, S.; CHAUVIN A.–S.; VANDEVYVER C.D.B. New Opportunities for Lanthanide Luminescence. *J. Rare Earths*, v.25, p.257 – 274, 2007.
- [52] CARLOS, L.D.; FERREIRA, R.A.S.; BERMUDEZ, V.Z.; RIBEIRO, S.J.L. Lanthanide–Containing Light–Emitting Organic–Inorganic Hybrids: A Bet on the Future. *Adv. Mater.* v.21, p.509–534, 2009.
- [53] L. L. BEECROFT, C. K. OBER. Nanocomposite materials for optical applications. *Chem. Mater.*, v.9, p.1302–1317, 1997.
- [54] LEBEAU, B.; SANCHEZ, C. Sol–gel derived hybrid inorganic–organic nanocomposites for optics. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, v.4, p.11–23, 1999.
- [55] SANCHEZ, C.; LEBEAU, B. Design and properties of hybrid organic–inorganic nanocomposites for photonics. *Mater. Res. Bull.*, v.26, p.377–387, 2001.
- [56] ESCRIBANO, P.; JULIAN–LOPEZ, B.; PLANELLES–ARAGO, J.; CORDONCILLO, E.; VIANA, B.; SANCHEZ, C. Photonic and nanobiophotonic properties of luminescent lanthanide–doped hybrid organic– inorganic materials. *J. Mater. Chem.*, v.18, p.23–40, 2008.
- [57] BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. *Luminescent Materials*, Berlin: Springer–Verlag, 1994.
- [58] JUSTEL, T.; NIKOL, H.; RONDA, C. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v.37, p.3085–3103, 1998.
- [59] Werts, M.H.V. *Sci. Prog.*, v.88, p.101, 2005.
- [60] MATSUZAWA, T.; AOKI, Y.; TAKEUCHI, M.; MURAYAMA, Y. A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$. *J. Electrochem. Soc.*, v.143, p.2670–2673, 1996.
- [61] AITASALO, T., HÖLSÄ, J., JUNGNER, H., LASTUSAARI, M., AND NIITTYKOSKI, J. Thermoluminescence study of persistent luminescence materials: Eu^{2+} – and R^{3+} –doped calcium aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$. *J. Phys. Chem. B*, v.110, p.4589–4598, 2006.

- [62] WANG D, LI YX, XIONG YH, YIN QR. $\text{SrAl}_2\text{O}_4 :(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ phosphor thin films derived from the sol–gel process. *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) H12–H14.
- [63] PENG, M. AND HONG, G. Reduction from Eu^{3+} to Eu^{2+} in $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ phosphor prepared in an oxidizing atmosphere and luminescent properties of $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$. *J. Lumin.*, v.127, p.735–740, 2007.
- [64] CANEVAROLO JR, S.V. *Ciência dos Polímeros*. São Paulo: Artliber, 2002. 183p.
- [65] CHANG, R. *Química Geral*. 4.ed. São Paulo: McGraw–Hill, 2006. cap. 22, p.716–734.
- [66] MANO, E.B.; MENDES, L.C. *Introdução a Polímeros*. 2.ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA., 1999. 191p.
- [67] KOTZ, J.C.; TREICHEL JR, P. *Química e Reações Químicas*. 4.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. cap.11, p.326–365.
- [68] ATKINS, P.W.; JONES, L.L. *Chemistry: Molecules, Matter, and Change*. 3.ed. New York: W.H. Freeman and Co., 1997. cap.11, p.410–435.
- [69] WALTON, D.J.; LORIMER, J.P. *Polymers*. 1.ed. New York: Oxford University Press Inc., 2000. 154p.
- [70] MARK, J.E. ed. *Polymer data handbook*. 1.ed. New York: Oxford University Press Inc., 1999. 1040p.
- [71] MODERN Plastics Encyclopedia Handbook. New York: McGraw–Hill, 1994. 868p.
- [72] ALMEIDA, C.M.S. *Análise por XPS e AFM da superfície de blendas de PVC/PHB*. Rio de Janeiro, 2005. 77p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Física – Centro Técnico Científico – PUC–Rio.
- [73] OTTENBRITE, R.; HWANG, S.; PARK, K. eds. *Hydrogels and Biodegradable Polymers for Bioapplications* (ACS Symposium Series 627). Washington D.C.: American Chemical Society, 1996. 268p.
- [74] ANDERSON, A.J.; DAWES, E.A. Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. *Microbiol. Rev.*, v.54, p.450–472, 1990.
- [75] SCANDOLA, M.; FOCARETE, M.L.; FRISONI, G. Simple kinetic model for the heterogeneous enzymatic hydrolysis of natural poly(3–hydroxybutyrate). *Macromolecules*, v.31, p.3846–3851, 1998.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e solventes

Neste trabalho foram sintetizados os compostos de coordenação luminescentes a partir de β -dicetonatos e salicilatos de terras raras trivalentes (β -dicetonatos = acac^- e tta^- ; salicilatos = Hsal^- e $\text{TR}^{3+} = \text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}) em diferentes reagentes e solventes (Tabela 3.1). Estes complexos foram dopados nos polímeros PHB (poli-3-hidroxibutirato) e PMMA (polimetilmetacrilato), produzindo filmes poliméricos luminescentes. As substâncias empregadas neste trabalho foram usadas sem tratamento prévio. Na Tabela 3.1 encontra-se a relação das substâncias, fórmula geral e suas respectivas procedências.

Tabela 3.1. Solventes e reagentes usados na síntese dos complexos de terras raras e na preparação dos filmes poliméricos.

Composto	Fórmula Geral	Procedência
Acetona P. A. 99,5%	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Quimex
Ácido clorídrico concentrado 37%	HCl	Merck
Álcool etílico P. A. 95%	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Vetec
Clorofórmio P. A.	CHCl_3	Vetec
Hidróxido de sódio	NaOH	Merck
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	Synth
Óxidos de terras raras 99,99%	TR_2O_3 , Tb_4O_7	Ruenying Im. Exp. Co. Ltd.
ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	Merck
Acetilacetona (Hacac)	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	Merck
Tenoiltrifluoroacetona (Htta)	$\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_2\text{S}$	Sigma-Aldrich
Salicilato de sódio (NaHsal)	$\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$	Merck
Polimetilmetacrilato (PMMA)	$(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_8)_n$	Sigma-Aldrich
Poli-3-hidroxibutirato (PHB)	$(\text{C}_4\text{O}_2\text{H}_6)_n$	Usina da Pedra (Serrana-SP)

3.2. Síntese dos complexos de terras raras

Na preparação dos complexos hidratados, $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{TR}(\text{Hsal})_3(\text{H}_2\text{O})]$ onde $\text{TR}^{3+} = \text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} ; acac^- = acetilacetato, tta^- = tenoiltrifluoroacetato e Hsal^- = salicilato, foram utilizados como precursores os cloretos de terras raras $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Estes compostos, de partida, foram obtidos a partir da reação dos óxidos de terras raras Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 e Tb_4O_7 em suspensão aquosa com ácido clorídrico concentrado (Equação 3.1). Vale lembrar que o sistema foi mantido sob aquecimento ($\sim 80^\circ\text{C}$) e agitação magnética com adição lenta de ácido clorídrico até que restasse apenas uma pequena quantidade de óxido de terra rara em suspensão. Consequentemente, a mistura heterogênea com pH entre 5,5 e 5,8 foi filtrada e posteriormente a solução foi seca em banho-maria com a formação de sólido cristalino. O produto final $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi seco e armazenado em dessecador a vácuo. A preparação dos cloretos de terras raras, $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é necessária, pois a reação direta dos ácidos Hacac , Htta e H_2sal com os óxidos de terras raras é extremamente lenta, além do que estes óxidos e alguns dos produtos são insolúveis, o que dificulta a reação e a posterior separação dos reagentes e produtos.

Vale ressaltar que o óxido de térbio, Tb_4O_7 , deve ser tratado com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em adições simultâneas com o ácido clorídrico até o consumo da espécie tetravalente, Tb^{4+} , verificada pelo desaparecimento da coloração marrom em suspensão.

3.2.1. Síntese dos complexos β -dicetonatos de TR^{3+}

De maneira geral, a síntese dos complexos β -dicetonatos de TR^{3+} , de fórmula geral $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ onde $\text{TR}^{3+} = \text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , foi baseada nos procedimentos descritos na literatura [1–3], mas com algumas modificações no método de preparação.

3.2.1.1. Síntese dos complexos $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Os complexos $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{TR}^{3+} = \text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} e Gd^{3+}) foram sintetizados a partir de uma solução etanólica de Natta preparada pela adição de cerca de 5,0 mL de uma solução aquosa de NaOH ($6,0 \text{ mol.L}^{-1}$) em uma solução contendo cerca de 6,7 g (0,03 mols) g do composto Htta e 30 mL de etanol. A quantidade de base adicionada deve ser controlada para garantir a completa desprotonação das moléculas de ligante ($\text{pH} \sim 7,0$). Vale ressaltar que o pH não pode ultrapassar 7,0 que induzirá à formação da espécie $\text{TR}(\text{OH})_3$ insolúvel. Esta solução foi acrescentada lentamente em uma solução contendo 0,01 mol de $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 30 mL H_2O , sob agitação magnética e aquecimento moderado ($\sim 50^\circ\text{C}$). Iniciou-se a formação do complexo de tenoiltrifluoroacetato de terras raras na forma oleosa amarelada. Após uma hora, acrescentou-se 200 mL de água destilada, mantendo-se sob agitação magnética e aquecimento ($\sim 50^\circ\text{C}$) durante mais 2 horas. Esta mistura foi mantida em repouso por um período de 48 horas para que ocorra a precipitação do complexo na forma de um pó fino amarelo claro. O produto foi filtrado, lavado com água, recristalizado em acetona, seco sob vácuo e armazenado em dessecador. O rendimento final variou entre 40 e 60%.

Figura 3.1. Fluxograma da síntese dos complexos hidratados $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

3.2.1.2. Síntese dos complexos $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

Os complexos $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ ($\text{TR}^{3+} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ e Tb^{3+}) foram obtidos a partir da reação entre os cloretos de terras raras e acetilacetona (Equação 3.2). Este método de preparação iniciou-se com a adição de aproximadamente 5,0 mL de uma solução aquosa de NaOH (6 mol.L⁻¹) em uma solução aquosa de 3,0 g de Hacac (0,03 mols). A quantidade de NaOH adicionada deve ser controlada para garantir a desprotonação das moléculas de ligante (pH ~7,0). Portanto, o pH não pode exceder o pH 7,0 que conduzirá à formação da espécie

$\text{TR}(\text{OH})_3$ insolúvel. Posteriormente a esta solução foi acrescentada lentamente uma solução com uma proporção molar 1:3 de íon TR^{3+} :ligante. A mistura foi mantida sob agitação magnética por um período de uma hora para garantir maior rendimento completo do complexo $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, em seguida o precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com H_2O . A purificação deste produto foi efetuada por recristalização em acetona, cujo rendimento variou entre 60 e 80%. A [Figura 3.1](#) ilustra a rota de síntese utilizada na preparação dos compostos de coordenação acetilacetato de TR^{3+} trivalentes, onde $\text{TR} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ e Tb^{3+} , com modificações dos métodos previamente descritos [\[1,2\]](#).

Figura 3.2. Fluxograma da síntese dos complexos hidratados $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

3.2.2. Síntese dos Complexos salicilatos de TR³⁺

A síntese dos complexos salicilatos de terras raras é baseada nos procedimentos descritos na literatura [4,5], porém com algumas modificações no método de preparação. Os salicilatos de terras raras [TR(Hsal)₃(H₂O)] foram sintetizados a partir da mistura das soluções aquosas 50 mL de 5,3 g de salicilato de sódio (0,03 mols) e 30 mL de 0,01 mols de TRCl₃·6H₂O em uma razão molar de 3:1 (ligante:cloreto de terra rara), com 10% de excesso de salicilato de sódio, sob agitação magnética e aquecimento de 80 °C (Equação 3.4). Após a mistura dos reagentes, ocorreu a formação de um precipitado branco para os complexos de salicilato de Gd³⁺ e Tb³⁺, e de cor amarela para o complexo contendo o íon Eu³⁺. Conseqüentemente, todos os complexos de salicilatos cristalino na forma de pó foram lavados com água, filtrados à vácuo, secos e armazenados em dessecador. O rendimento final variou entre 60 e 80%.

3.3. Preparação dos filmes luminescentes

De posse da obtenção dos complexos de TR^{3+} , os sistemas luminescentes contendo os polímeros PHB (poli-3-hidroxibutirato) e PMMA (polimetilmetacrilato) foram obtidos nas formas de filmes flexíveis transparentes pelo “método de derramamento” [6,7]. A preparação do sistema polimérico consistiu primeiramente da adição em um béquer (150 mL) de cerca de 0,5 g do polímero PHB no estado sólido e diferentes porcentagens de complexos de TR^{3+} (1 a 15%, em massa), na forma de pó. Em seguida a mistura foi dissolvida com 60 mL de clorofórmio e aquecida em chapa aquecedora à temperatura de aproximadamente 60 °C, sob agitação magnética. Observou-se que com a evaporação do solvente no intervalo de 1 a 2 horas resultou em uma mistura viscosa, que imediatamente foi transferida para uma placa de Petri. Nesta etapa, o excesso de solvente foi evaporado na própria placa, ocorrendo à formação de um filme homogêneo transparente flexível, que após de resfriado à temperatura ambiente foi destacado e conservado em envelope de papel. A Figura 3.1 ilustra a rota de preparação pela obtenção de filmes poliméricos de PHB de PMMA dopados com complexos de TR^{3+} . Vale informar que o mesmo procedimento experimental da preparação foi aplicado para o sistema polimérico contendo o PMMA, exceto que o solvente utilizado foi a acetona.

Este método de preparação apresenta a vantagem de obter filmes poliméricos com espessura controlável que varia entre 10 a 100 μm por meio da alteração da quantidade de polímeros e de complexos de terras raras. Observou-se também que a espessura dos filmes depende da área da placa suporte. Este método de preparação tem a vantagem de ser simples e utiliza baixa temperatura, diminuindo o custo e a exigência do equipamento mais dispendioso como, por exemplo, forno e/ou reator de polimerização que geralmente outros métodos necessitam. Ademais, o método permite a obtenção de filmes poliméricos independentes de substrato, facilitando a caracterização, o estudo fotoluminescente e suas aplicações.

Por outro lado, este método possui algumas limitações, como a necessidade do complexo ser estável perante o polímero, o solvente e a temperatura utilizada. Também o filme polimérico deve manter as suas características químicas com a presença do complexo de terra rara. Isto tem limitado o estudo com um maior número de sistemas poliméricos devido à diferença de solubilidade dos complexos e dos polímeros PMMA e PHB, num certo tipo de solvente.

Figura 3.3. Fluxograma da preparação dos filmes dopados com complexos de TR³⁺.

É importante lembrar que o polímero PHB dopado com complexos com o ligante salicilato (Hsal) não foi sucesso devido a compatibilidade de solubilidade dos mesmos, onde o sistema apresenta aspecto de mistura física do polímero e do complexo de salicilato de terras raras.

3.4. Medidas instrumentais

3.4.1. Titulação complexométrica

As porcentagens em massa dos íons TR^{3+} nas amostras foram obtidas por titulação complexométrica, utilizando-se uma microbureta com solução de EDTA 10 mmol/L como complexante e com alaranjado de xilenol como indicador. Uma massa de aproximadamente 10 mg do composto de coordenação (insolúvel em solução aquosa) foi pesada e dissolvida com HNO_3 , que então foi aquecida para eliminar o excesso de ácido. À solução resultante, foram acrescentados 5 mL de solução tampão ácido acético/acetato ($\text{pH} = 4,5$), uma gota de piridina e cerca de 10 mg de indicador, conforme descrito na literatura [8–10]. Para a análise de cada complexo foi feita uma quintuplicata (com o intuito de diminuir o erro aleatório da análise) seguindo este mesmo procedimento. As análises de titulação complexométricas foram realizadas no Laboratório dos Elementos do Bloco *f* (LEB*f*), do Instituto de Química da USP (IQ-USP) – São Paulo.

3.4.2. Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

As determinações dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos preparados, foram efetuadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP (IQ-USP) – São Paulo, utilizando-se um microanalisador Perkin–Elmer CHN 2400.

3.4.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho (de 4000 a 400 cm^{-1}) dos complexos de terras e sistemas poliméricos foram obtidos utilizando-se um aparelho FTIR

Bomem MB100, pertencente ao Laboratório de Espectrofotometria da Central Analítica do Instituto de Química da USP (IQ-USP) – São Paulo. As amostras dos complexos na forma de pó foram analisadas em pastilhas de KBr, e as amostras de filmes poliméricos dopados com complexos de TR^{3+} foram analisadas diretamente.

3.4.4. Análises térmicas (TGA/DTG)

As curvas de decomposição termogravimétricas (TG) e de termogravimetria diferencial (DTG) foram obtidas em uma termobalança TG/SDTA 822 *thermobalance* (Mettler–Toledo), pertencente ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) – São Paulo. As massas iniciais de amostra (aproximadamente 10 mg) foram aquecidas em cadinho de platina à taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob atmosfera dinâmica de N_2 a $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.4.5. Difração de Raios X (DRX)

Os dados de difração de raios X pelo método do pó foram feitos em um difratômetro Rigaku Miniflex com radiação CuK_{α} de $\lambda = 1,5425\text{ \AA}$ e uma velocidade de varredura de $2^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Raios X da Central Analítica do Instituto de Química da USP (IQ-USP) – São Paulo.

3.4.6. Microscópio de Força Atômica (AFM)

A análise de rugosidade superficial foi executada pelo microscópio de força atômica (AFM, *Atomic Force Microscopy*), modelo MultiMode, equipado com um controlador Nanoscope IIIa, pertencente à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI-USP) – São Paulo. As imagens da morfologia das superfícies foram obtidas operando o microscópio

no modo de contato intermitente, utilizando uma ponta de silício (modelo TESP), com um raio estimado de 10 nm e constante elástica de $40 \text{ nN}\cdot\text{nm}^{-1}$. As imagens foram adquiridas com resolução de 256×256 pixels. Nas imagens obtidas foi realizado um processamento tipo plano com a subtração de um plano base para compensar qualquer inclinação da ponta em relação à superfície. As imagens foram processadas com o auxílio do software WSxM.

3.4.7. Estudos de fotoluminescência

Os espectros de luminescência (excitação e emissão) foram obtidos a temperaturas ambiente e do nitrogênio líquido (77K) em um espectrofluorímetro SPEX–FLUOROLOG 2 (controlado pelo programa computacional DM3000F) com monocromadores duplos SPEX 1680 utilizando lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Os dados espectrais foram coletados em um ângulo de $22,5^\circ$ (face frontal). As fendas de excitação e de emissão foram utilizadas com aberturas entre 0,1 e 2,0 mm.

As curvas de decaimento de luminescência e os espectros de emissão resolvidos no tempo foram registrados a temperatura ambiente e do nitrogênio líquido (77 K). Utilizou-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro. Todos estes aparatos foram controlados via programa computacional DM3000F. Todas as medidas foram feitas utilizando as fendas entre 0,5 e 2,0 mm nos monocromadores excitação e emissão, respectivamente. Como fonte, foi utilizada uma lâmpada pulsada de xenônio de 50 W.

Todas as medidas de espectrofotometria foram obtidas nos equipamentos pertencentes ao Laboratório dos Elementos do Bloco *f* (LEB*f*), do Instituto de Química da USP (IQ-USP) – São Paulo.

Referências

- [1] MELBY, L.R.; ABRAMSON, E.; CARIS, J.C.; ROSE, N.J. Synthesis + Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, v.86, p.5117–5125, 1964.
- [2] BAUER, H.; BLANC, J.; ROSS, D.L. Octacoordinate Chelates of Lanthanides. 2 Series of Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, v.86, p.5125–5131, 1964.
- [3] BINNEMANS, K.; LENAERTS, P.; DRIESEN, K.; GORLLER-WALRAND, C. A Luminescent tris(2–thenoyltrifluoroacetato) europium(III) Complex Covalently Linked to a 1,10–phenanthroline–Functionalised Sol–Gel Glass. *J. Mater. Chem.*, v.14, p.191–195, 2004.
- [4] YOSHINO, N.; PAOLETTI, S.; KIDO, J.; OKAMOTO, Y. Effect of ultrasonic irradiation on ion binding by synthetic polyelectrolytes using terbium(3+) as a fluorescence probe. *Macromolecules*, v.18, p.1513–1515, 1985.
- [5] DU, C.X.; MA, L.; XU, Y.; ZHAO, Y.Y.; JIANG, C. Synthesis and photophysical characterization of terbium–polymer complexes containing salicylate ligand. *Eur. Polym. J.*, v.34, p.23–29, 1998.
- [6] PARRA, D.F.; BRITO, H.F.; MATOS, J.D.; DIAS, L.C. Enhancement of the luminescent intensity of the novel system containing Eu^{3+} –beta–diketonate complex doped in the epoxy resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.83, p.2716–2726, 2002.
- [7] PARRA, D.F.; MUCCIOLO, A.; BRITO, H.F. Green luminescence system containing a Tb^{3+} –beta–diketonate complex doped in the epoxy resin as sensitizer. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.94, p.865–870, 2004.
- [8] LYLE, S.J.; WITTS, A.D.; CRITICAL, A. Examination of Some Methods for the Preparation of Tris and Tetrakis Diketonates of Europium(III). *Inorganica Chimica Acta.*, v.5, p.481–484, 1971.
- [9] LYLE, S.J.; RAHMAN, M.M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons – I. *Talanta.*, v.10, p.1177–1182, 1963.
- [10] LYLE, S.J.; RAHMAN, M.M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons – II. *Talanta.*, v.10, p.1183–1187, 1963.

4. CARACTERIZAÇÃO

4.1. Características estequiometrias e qualitativas

4.1.1. Caracterização estequiométrica

Os dados de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) e da titulação complexométrica (Tabela 4.1) mostraram que os complexos sintetizados e utilizados neste trabalho como dopantes possuem estequiometria $[TR(\beta\text{-dicetonatos})_3(H_2O)_x]$, onde $TR^{3+} = Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}$ e Tb^{3+} ; $\beta\text{-dicetonatos} = acac^-$ (acetilacetonato), tta^- (tenoiltrifluoroacetonato) e $x = 3$ e 2 , respectivamente. No caso dos complexos de salicilatos a fórmula geral pode ser representada por $[TR(Hsal)_3(H_2O)]$ onde $TR^{3+} = Eu^{3+}, Gd^{3+}$ e Tb^{3+} . Os complexos obtidos apresentaram razão molar TR/ligante = $1/3$, evidenciando que os íons terras raras se encontram na sua forma trivalente TR^{3+} e que estes íons estão coordenados a todos os grupos de ligante e todos os ligantes estão desprotonados.

O número variável de molécula de água de coordenação nos complexos com os ligantes é uma consequência das estruturas de complexos de $\beta\text{-dicetonatos}$ $acac^-$ e tta^- e salicilatos $Hsal^-$. O ligante $acac^-$ é o que apresenta os grupos orgânicos substituintes menores, levando a um menor impedimento estérico em torno do íon terra rara, permitindo assim a acomodação de maior número de moléculas de água. Por outro lado, os compostos de salicilatos de terras raras monohidratado são derivados de carboxilatos contendo grupos aromáticos e, portanto, o arranjo estrutural do composto de coordenação impede a entrada de um número maior de moléculas de água. Neste caso, o número de coordenação e a geometria dos complexos são determinados quase que exclusivamente pelas características dos ligantes (propriedades conformacionais, tamanho e natureza do grupo coordenante).

A insolubilidade dos complexos de TR^{3+} em solução aquosa dificulta a utilização da técnica de caracterização por titulação complexométrica. Desta forma, a alternativa encontrada para usar a titulação com EDTA foi solubilizar os complexos de terras raras com

ácido forte (HNO_3) com o objetivo de protonar os grupos bidentados dos ligantes β -dicetonatos (acetilacetato acac^- e tenoiltrifluoroacetato tta^-) e do salicilato Hsal^- , por meio do rebaixamento do pH até aproximadamente 1, destruindo assim o complexo. A seguir foi feita a titulação utilizando a rota descrita no item 3.4.1.

Tabela 4.1. Resultados de CHN e de titulação complexométrica para os complexos de terras raras contendo os ligantes acac, tta e Hsal.

Complexo	%C		%H		%TR	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
PHB	55,81	55,20	7,02	6,88	—	—
PMMA	59,98	60,30	8,05	8,28	—	—
$[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	33,92	33,44	1,90	1,86	17,69	17,80
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	33,85	33,93	1,89	1,92	17,85	17,49
$[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	33,64	33,79	1,88	1,97	18,35	18,24
$[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	35,79	35,82	5,41	5,00	30,19	29,97
$[\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	35,42	35,77	5,35	5,75	30,92	30,29
$[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	35,31	34,94	5,33	5,13	31,14	31,55
$[\text{Gd}(\text{Hsal})_3(\text{H}_2\text{O})]$	43,00	42,60	2,92	2,49	26,81	26,69
$[\text{Tb}(\text{Hsal})_3(\text{H}_2\text{O})]$	42,88	42,30	2,91	2,85	27,02	27,86

Neste trabalho também foram feitas as titulações complexométricas para os filmes poliméricos dopados com complexos de terras raras para obter informações a respeito da concentração dos íons metálicos nos sistemas poliméricos (Tabela 4.2). Neste caso, foram considerados apenas os sistemas poliméricos com valores de 10% de dopagem.

Tabela 4.2. Resultados de CHN e de titulação complexométrica para alguns sistemas poliméricos dopados com complexos de terras raras.

Filmes polimericos	%TR	
	Calc.	Exp.
PHB:10%Sm(tta) ₃	1,77	1,70
PHB:10%Eu(tta) ₃	1,78	1,82
PHB:10%Gd(tta) ₃	1,84	1,75
PHB:10%Eu(acac) ₃	2,86	2,76
PHB:10%Tb(acac) ₃	3,11	3,00
PMMA:10%Sm(tta) ₃	1,77	1,67
PMMA:10%Eu(tta) ₃	1,78	1,80
PMMA:10%Gd(tta) ₃	1,84	1,79
PMMA:10%Tb(acac) ₃	3,11	3,12
PMMA:10%Tb(Hsal) ₃	2,70	2,80

4.1.2. Características qualitativas

4.1.2.1. Os complexos de TR³⁺ hidratados

Em geral os complexos [TR(acac)₃(H₂O)₃] e [TR(tta)₃(H₂O)₂] (onde TR³⁺ = Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺ e Tb³⁺) foram obtidos na forma de sólidos cristalinos brancos e amarelos, respectivamente. Esses compostos de coordenação de β-dicetonatos de terras raras são insolúveis em meio aquoso e não apresentam higroscopicidade. No entanto, são solúveis em alguns solventes orgânicos, dentre os quais: metanol, etanol, isopropanol, acetona, clorofórmio etc. A solubilidade destes complexos na maioria dos solventes orgânicos comuns

facilitou a preparação de filmes poliméricos dopados utilizando os polímeros PHB (poli-3-hidroxibutirato) e PMMA (polimetilmetacrilato), possibilitando a incorporação dos complexos de terras raras nas matrizes.

Os complexos $[\text{TR}(\text{Hsal})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (onde $\text{TR}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} e Tb^{3+}) encontram-se sob a forma de pó branco cristalino, com a exceção do complexo $[\text{Eu}(\text{Hsal})_3(\text{H}_2\text{O})]$ que exibe a cor amarelo claro. Vale ressaltar que estes compostos de coordenação são insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos comuns, como: dimetilsulfóxido, dimetilformamida, metanol, etanol, isopropanol, acetona, clorofórmio, tetracloreto de carbono, tolueno, nitrometano etc. A [Figura 4.1](#) apresenta algumas fotografias registradas dos complexos de samário, európio e térbio, obtidas com uma câmera digital sob luz ambiente e irradiação ultravioleta (366 nm), exibindo a emissão de cores vermelho-alaranjado, vermelho e verde, respectivamente.

Figura 4.1. Fotografias dos complexos *a)* $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, *b)* $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e *c)* $[\text{Tb}(\text{Hsal})_3(\text{H}_2\text{O})]$ registradas com uma câmera digital sob luz ambiente e irradiação ultravioleta (366 nm).

4.1.2.2. Os filmes poliméricos

Observou-se de forma qualitativa que os filmes de PHB (poli-3-hidroxybutilato) dopados com complexos de terras raras trivalentes são semelhantes ao filme puro quanto à flexibilidade, transparência e elasticidade. Os filmes, em condições ambiente, além de serem flexíveis, semitransparentes e não elásticos, apresentam também resistência considerável ao intemperismo, principalmente à umidade. No entanto, sob a presença de ácidos (HCl e HNO₃) estes filme degradaram rapidamente.

Por outro lado, os filmes de PMMA (polimetilmetacrilato) puros ou dopados com complexos de terras raras trivalentes são menos flexíveis e mais transparentes quando comparado àqueles contendo apenas o polímero PHB. A grande diferença entre as duas famílias de filmes poliméricos é, que o PHB uma vez degradado, por exemplo, por ácido ou por solubilização com o mesmo solvente (clorofórmio) perderá as suas características físicas e fotoluminescentes. Já o filme de PMMA além de apresentar maior resistência à água e ao impacto, pode “voltar” à forma original sob alterações físicas como: aquecimento (80 – 200 °C), o filme se funde, mas não se decompõe neste intervalo de temperatura. Quando começa resfriar, o líquido torna-se viscoso e depois vitrificará (*vitrification*).

Similarmente aos complexos de TR³⁺ os filmes poliméricos à base de PMMA dopado com íon terras raras exibem propriedades fotoluminescentes quando o sistema polimérico é resfriado à temperatura ambiente. Ademais, a dissolução dos filmes de PMMA (dopados) em acetona com posterior evaporação deste solvente não alterou as suas propriedades físicas e químicas originais. As [Figuras 4.2a e 4.2b](#) apresentam as fotografias registradas dos sistemas polímeros PHB:5%Eu(tta)₃ e PMMA:x%Tb(Hsal)₃ (onde x = 1, 5, 10 e 15) com lâmpada sob irradiação ultravioleta 366 nm e 254 nm, exibindo cores de emissão vermelha e verde, respectivamente.

Figura 4.2. Fotografias registradas com câmera digital dos filmes polímeros irradiados com lâmpada ultravioleta de a) PHB:5%Eu(tta)₃ sob excitação em 366 nm e b) PMMA:x%Tb(Hsal)₃ ($x = 1, 5, 10$ e 15 , esquerda para direita), excitação em 254 nm.

4.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (espectroscopia IV) é uma ferramenta útil para a compreensão do comportamento vibracional molecular. Tal técnica vem sendo amplamente utilizada qualitativamente na determinação estrutural de substâncias e na quantificação de um ou vários constituintes em misturas complexas. A espectroscopia IV relaciona-se aos movimentos de torção, rotação e vibração dos átomos de uma molécula [1]. Na interação da radiação infravermelha com a molécula, parte desta radiação é absorvida e movimentos característicos de grupos funcionais são detectados para determinados comprimentos de onda, que envolvem a modificação no momento de dipolo [1].

Para a caracterização de compostos de coordenação, este estudo se fundamenta nas alterações das frequências de absorção tais como: deslocamento, alargamento, desdobramento e número de bandas [2]. Geralmente a interpretação dos dados espectrais fornece informação a respeito da coordenação do ligante ao centro metálico e quais átomos participam da ligação. Na coordenação das espécies, às vezes, pode-se determinar como estes átomos estão coordenados, se é mono, bi, tridentado ou formando ponte entre centros metálicos. Ademais, é possível verificar a presença de água ou de outro solvente na estrutura dos compostos através das bandas características destas espécies [3].

Considerando-se que os sistemas estudados neste trabalho compreendem de polímeros dopados com complexos de TR^{3+} , com a concentração de dopagem variando de 1 a 15 % em massa (0,08 a 2 % em mols), pode-se prever uma complexidade na interpretação de seus espectros vibracionais devido à presença de um grande número de bandas oriundas dos complexos de terras e dos polímeros.

Espectros IV dos filmes poliméricos de PHB (poli-3-hidroxibutirato) e PMMA (polimetilmetacrilato) dopados com complexos de TR^{3+} contendo β -dicetonatos e salicilatos (β -dicetonatos = $acac^-$ e tta^- ; salicilatos = $Hsal^-$ e $TR^{3+} = Sm^{3+}$, Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}) foram

registrados na região de 4000 a 400 cm^{-1} e à temperatura ambiente (~ 298 K). Vale ressaltar que os espectros dos complexos foram obtidos em pastilha de KBr enquanto que aqueles dos sistemas poliméricos foram registrados diretamente do filme. Os símbolos que aparecem neste trabalho são identificados como: ν (estiramento), δ (deformação angular), δr (“rocking”), s (simétrico) e as (assimétrico).

Neste trabalho foi realizado o estudo sobre espectroscopia IV do sistema PHB e PMMA dopados com complexos de TR^{3+} ($\text{TR}^{3+} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ e Tb^{3+}). Deve-se considerar que os resultados são semelhantes para cada tipo de ligante nos sistemas poliméricos dopados. Portanto, nesta seção serão apresentados apenas os dados sobre espectroscopia IV. Nos sistemas $\text{PHB}:\text{TR}(\text{acac})_3$ e $\text{PMMA}:\text{TR}(\text{acac})_3$ foram tomados aqueles dopados com complexo de Tb^{3+} como exemplo, no caso dos sistemas $\text{PHB}:\text{TR}(\text{tta})_3$ e $\text{PMMA}:\text{TR}(\text{tta})_3$ foram utilizados como modelo os polímeros dopados com complexos de Sm^{3+} . Vale lembrar que as discussões podem ser estendidas para outros sistemas poliméricos contendo outros íons terras raras trivalentes.

4.2.1. Filmes de PHB dopados com β -dicetonatos de TR^{3+}

O espectro de absorção na região do infravermelho dos complexos (Figura 4.3a) exibe grande número de bandas. No entanto, observa-se uma banda intensa e desdobrada em torno de 1709 e 1728 cm^{-1} atribuída ao modo de estiramento simétrico ($\nu_s \text{C}=\text{O}$) das formas *cis* e *trans* dicetona e de uma banda larga, resultante do estiramento assimétrico ($\nu_{as} \text{C}=\text{O}$) das ligações conjugadas $\text{C} \equiv \text{C}$ e $\text{C} \equiv \text{O}$ da forma enólica, em ~ 1624 cm^{-1} sobreposta a deformação angular das ligações O–H na estrutura planar do enol [4,5]. Já o espectro IV do complexo de térbio $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ Figura 4.3 e Tabela 4.3, não apresenta a banda do estiramento simétrico ($\nu_s \text{C}=\text{O}$) do grupo carbonil da dicetona e a banda da forma enólica é

desdobrada e deslocada para região de menor energia, em 1620 e 1520 cm^{-1} , indicando a formação do anel quelato. É observada, também, a banda atribuída à deformação angular da ligação C–H com caráter olefinico no plano do grupo quelante em torno de 1190 cm^{-1} , que no composto Hacac está centrada em 1156 cm^{-1} .

Figura 4.3. Espectros de absorção no infravermelho registrados em pastilha de KBr, à temperatura ambiente e no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , do a) Hacac e b) complexo de térbio trivalente $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Embora não exista um consenso na atribuição das frequências vibracionais relativas às ligações do íon metálico ao ligante β -dicetonato ($\text{Ln}-\text{O}$), a maior concordância acontece nas duas bandas presentes na região de 400 cm^{-1} (Figura 4.3), que não são encontrados nos espectros IV das β -dicetonas [4,5] e sendo assim é possível atribuir os modos de estiramento da ligação metal–ligante $\nu(\text{Ln}-\text{O})$ e deformação angular no plano do anel quelato $\delta(\text{O}-\text{Ln}-\text{O})$

[6–8]. No espectro IV do complexo hidratado observa-se a presença de uma banda alargada na região de 3500 a 3300 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\nu(\text{O-H})$, evidenciando a presença das moléculas de água no complexo de Tb^{3+} . Vale ressaltar que os complexos de acetilacetonatos de Sm^{3+} , Eu^{3+} e Gd^{3+} apresentam perfis espectrais semelhantes do complexo de Tb^{3+} indicando que os complexos $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ apresentam os mesmos modos de coordenação.

Tabela 4.3. Freqüências vibracionais características de Hacac e de $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Complexo	Freqüências (cm^{-1})				
	$\nu_s(\text{C} \equiv \text{O})$	$\nu_{as}(\text{C} \equiv \text{C})$	$\delta(\text{C-H})_{\text{plano}}$	$\nu(\text{Ln-O})$	$\delta(\text{O-Ln-O})$
Hacac	1624	1624	1156	—	—
$[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	1614	1524	1191	428	413

Os espectros de absorção na região do infravermelho do polímero PHB não dopado e dopado com diferentes porcentagens do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (5 e 15%) são apresentados na [Figura 4.4](#). As atribuições das bandas no IV dos polímeros PHB dopados e não dopado relatadas na [Tabela 4.4](#) foram feitas segundo Noda *et al.*

Os espectros IV dos polímeros dopados apresentam bandas pertencentes tanto do polímero PHB como do complexo de Tb^{3+} . A presença do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ nos polímeros dopados pode ser confirmada pela banda em $\sim 1520 \text{ cm}^{-1}$ atribuída ao estiramento assimétrico da ligação ($\text{C} \equiv \text{C}$), que é ausente no polímero PHB. A banda característica atribuída ao ânion acetilacetonato coordenado ao íon Tb^{3+} observada em $\sim 428 \text{ cm}^{-1}$ [deformação no plano (O-Ln-O)], encontra-se sobreposta à banda do polímero PHB que coincidentemente aparece na mesma região espectral ([Tabela 4.4](#)). Contudo, a banda em 3398 cm^{-1} no complexo de Tb^{3+} que evidencia a presença de moléculas de água desaparece

nos espectros do sistema polimérico PHB: $x\%$ Tb(acac)₃ ($x = 5, 10$ e 15%), sugerindo que os filmes PHB dopados encontram-se na forma anidra.

Figura 4.4. Espectros de absorção no infravermelho registrados à temperatura ambiente no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, do a) PHB não dopado, b) [Tb(acac)₃(H₂O)₃], c) PHB:5%Tb(acac)₃, d) PHB:10%Tb(acac)₃ e e) PHB:15%Tb(acac)₃.

A banda $\nu_s(\text{C} \equiv \text{O})$ centrada em 1614 cm^{-1} do complexo (Tabela 4.4) aparece alargada para o sistema polimérico dopado com 5, 10 e 15 % quando comparado ao complexo hidratado $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Comparando o espectro IV do PHB não dopado com aqueles do PHB: $\text{Tb}(\text{acac})_3$ só se observa um deslocamento significativo de uma banda do PHB não dopado, atribuída ao estiramento C–O e a ligação (C–C) do esqueleto $[\nu(\text{C–O}) + (\text{C–C})_{\text{esqueleto PHB}}]$ que aparece em 1185 cm^{-1} e que nos espectros do PHB dopado está em $\sim 1174 \text{ cm}^{-1}$, deslocada cerca de 11 cm^{-1} para região de menor frequência. Além disto, a banda em 1191 cm^{-1} (deformação angular da ligação C–H com caráter olefínico no plano do grupo quelante) do complexo de Tb^{3+} foi deslocada para região de menor frequência cerca de 17 cm^{-1} para o PHB dopado ($\sim 1174 \text{ cm}^{-1}$). Este resultado é indicativo da interação polímero – complexo de Tb^{3+} . Porém, para fornecer dados mais precisos, faz-se necessário um estudo aprofundado deste sistema com a técnica de absorção no infravermelho.

As principais bandas envolvidas nos estudos da interação β -dicetonatos–íon metálico são aquelas associadas às frequências de estiramento $\nu_s(\text{C=O})$ ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_{as}(\text{C=O})$ ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$), $\nu_s(\text{C=C})$ (1531 cm^{-1}) e $\nu(\text{O–M}^{n+})$ ($\sim 450 \text{ cm}^{-1}$) [9]. O comportamento dos modos vibracionais $\nu(\text{C=O})$ e $\nu(\text{C=C})$ nos ligantes β -dicetonatos foram estudados por Holtzclaw e Collman [10], que sugeriram que o caráter de ligação dupla C=C no anel quelante dos β -dicetonatos é relativamente fraca e que a frequência de absorção do grupo carbonila está relacionada a: i) densidade eletrônica relativa das ligações σ , que são geralmente controladas pelos grupos substituintes ligados aos carbonos carbonílicos; ii) massa dos grupos substituintes ligados aos grupos carbonílicos e iii) interação dos grupos carbonílicos com os orbitais do íon metálico.

Tabela 4.4. Freqüências vibracionais (cm^{-1}) do PHB não dopado, PHB:x%Tb(acac)₃ (x = 5 e 15 %) e do complexo [Tb(acac)₃(H₂O)₃].

PHB	5%Tb(acac) ₃	15%Tb(acac) ₃	[Tb(acac) ₃ ·(H ₂ O) ₃]	Atribuição
3436	3436	3436	—	$\nu(\text{OH})_{\text{PHB}}$
—	—	—	3398	$\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{\text{acac}}$
2997	2997	2998	—	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{PHB}}$
2976	2976	2976	—	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)_{\text{PHB}}$
2873	2873	2873	—	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)_{\text{PHB}}$
1748	1750	1752	—	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{PHB}}$
—	1588	1616	1614	$\nu_{\text{s}}(\text{C} \cdots \text{O})_{\text{acac}}$
—	1520	1517	1524	$\nu_{\text{as}}(\text{C} \cdots \text{C})_{\text{acac}}$
1458	1458	1461	—	$\delta(\text{CH}_2) + \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)_{\text{PHB}}$
1185	1176	1172	1191	$\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{plano acac}}$
				$\nu(\text{C}-\text{O}) + (\text{C}-\text{C})_{\text{esqueleto PHB}}$
1135	1125	1139	—	$\nu(\text{C}-\text{O}) + (\text{C}-\text{C})_{\text{esqueleto PHB}}$
1044	1044	1044	—	$\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{PHB}}$
981	982	983	—	$\delta r(\text{CH}_3) + (\text{C}-\text{C})_{\text{esqueleto PHB}}$
429	429	429	428	$\nu(\text{Ln}-\text{O})_{\text{acac}}$
—	—	—	413	$\delta(\text{O}-\text{Ln}-\text{O})_{\text{acac}}$

Os dados IV para o sistema PHB:10%Tb(acac)₃ foram omitidos.

A [Tabela 4.5](#) apresenta as atribuições das principais bandas na região do IV que permitem caracterizar a coordenação do ligante tta ao íon terra rara. As atribuições das bandas de absorção são feitas por comparação com aquelas dos complexos de tta de TR^{3+} [\[10,12\]](#).

Nakamoto *et al.* [\[11\]](#) fizeram um estudo comparativo entre os espectros dos complexos acetilacetato e seus derivados contendo os grupos substituintes alquil, aril e fluorometil. Neste estudo, observa-se que a substituição do grupo metila no acac por grupos trifluorometil, resultando o trifluoroacetilacetato, causa deslocamentos das freqüências de

estiramento C=O e C=C para regiões de frequências maiores e M–O no sentido contrário. Este comportamento tem sido explicado com base no efeito indutor negativo (receptor de elétrons) do grupo CF₃ que faz com que haja uma diminuição na densidade eletrônica na ligação M–O e um aumento na densidade envolvendo o grupo quelante do dicetonato.

Tabela 4.5. Principais frequências vibracionais (cm⁻¹) do Htta e [Sm(tta)₃(H₂O)₂].

Htta	[Sm(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	Atribuição
1662	1604	$\nu_s(\text{C=O})$
1641	1643	$\nu_{as}(\text{C=O}) + \nu(\text{C=C})$
1511	1513	tiofeno
1412	1411	tiofeno
1302	1301	$\nu_s(\text{CF}_3)$
1190	1137	$\nu_a(\text{CF}_3)$
1075	1062	$\nu(\text{CF})$
1095	1081	tifeno

O espectro de absorção no IV do ligante Htta possui duas bandas fortes em 1662 e 1642 cm⁻¹, as quais são atribuídas aos modos de estiramento $\nu_s(\text{C=O})$ e a uma mistura de $\nu(\text{C=C})$ e $\nu_{as}(\text{C=O})$, respectivamente. Contudo, no complexo [Sm(tta)₃(H₂O)₂] (Figura 4.5b) a primeira banda 1662 cm⁻¹ é deslocada para região de menor frequência 1604 (~50 cm⁻¹), enquanto que a segunda é praticamente inalterada. Estes resultados sugerem que o ânion tta⁻ atua como quelante coordenando-se ao íon TR³⁺ através dos átomos de oxigênio dos grupos carbonilas.

Na Tabela 4.6 também são apresentadas as bandas características da parte do tiofeno que aparecem em 1515, 1412 e 1085 cm⁻¹ nos compostos de terras raras, bem como as bandas fortes presentes nas β -dicetonas contendo átomos de fluor, como no caso da tta, observadas na região de 1400 a 900 cm⁻¹, atribuídas aos estiramentos simétrico e assimétrico C–F e ao

estiramento CF_3 [10,12]. É interessante ressaltar que o complexo de samário hidratado exibe uma banda alargada na região de $3500 - 3300 \text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ das moléculas de água presentes neste complexo.

Figura 4.5. Espectros de absorção no infravermelho registrados à temperatura ambiente no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , do a) PHB não dopado, b) $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, (c) PHB:5% $\text{Sm}(\text{tta})_3$ d) PHB:10% $\text{Sm}(\text{tta})_3$ e e) PHB:15% $\text{Sm}(\text{tta})_3$.

Os espectros de absorção no infravermelho do polímero PHB não dopado e dopado com diferentes porcentagens de $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (5, 10 e 15%) são apresentados, também, na

Figura 4.5. As atribuições do PHB não dopado e das bandas do PHB presentes aos polímeros dopados foram feitas segundo Noda *et al.* (Tabela 4.6) [7]. A presença do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ nos polímeros de PHB dopados pode ser confirmadas pela presença das bandas em $\sim 1604 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu_s(\text{C}=\text{O})$], em $\sim 1540 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu_{as}(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C})$], em $\sim 1507 \text{ cm}^{-1}$ (tiofeno) e em 1409 cm^{-1} (tiofeno). Estas bandas apresentam pequenos deslocamentos de frequências ($4\text{--}7 \text{ cm}^{-1}$) quando comparadas com o espectro do composto de samário(III) e não aparecem no espectro do PHB não dopado.

Tabela 4.6. Frequências vibracionais (cm^{-1}) do PHB não dopado, PHB:x% $\text{Sm}(\text{tta})_3$ (x = 1 e 15 %) e do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

PHB	1% $\text{Sm}(\text{tta})_3$	15% $\text{Sm}(\text{tta})_3$	$[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	Atribuição
3436	3436	3436	—	—
—	—	—	3378	$\nu(\text{OH}) (\text{H}_2\text{O})_{\text{acac}}$
2997	2997	2997	—	$\nu_{as}(\text{CH}_3)_{\text{PHB}}$
2976	2977	2976	—	$\nu_{as}(\text{CH}_2)_{\text{PHB}}$
2873	2873	2874	—	$\nu_s(\text{CH}_2)_{\text{PHB}}$
1748	—	—	—	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{PHB}}$
—	1608	1605	1604	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$
—	1538	1538	1543	$\nu_{as}(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{tta}}$
—	1504	1505	1513	Tiofeno
1458	1459	1458	1459	$\delta(\text{CH}_2) + \delta_{as}(\text{CH}_3)_{\text{PHB}}$
—	1403	1413	1411	tiofeno
1359	1348	1357	1358	$\delta_s(\text{CH}_3)_{\text{guarda-chuva}}$
—	1316	1316	1301	$\nu_s(\text{CF}_3)$
1135	1139	1133	1137	$\nu_{as}(\text{CF}_3) + \nu(\text{C}-\text{O}) + (\text{C}-\text{C})_{\text{PHB}}$
1102	1102	1101	1081	tiofeno
—	—	—	1062	$\nu(\text{CF})$
1044	1042	1044	—	$\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{PHB}}$
981	984	981	—	$\delta r (\text{CH}_3) + (\text{C}-\text{C})_{\text{esqueleto PHB}}$

Os dados IV para o sistema PHB:10% $\text{Sm}(\text{tta})_3$ foram omitidos.

Por outro lado, a banda atribuída ao tiofeno que aparece em 1081 cm^{-1} encontra-se deslocada para região de maior frequência ($\sim 20\text{ cm}^{-1}$), coincidido com a banda do PHB presente em 1102 cm^{-1} . A banda de água presente no complexo de Sm^{3+} , que aparece em torno de 3378 cm^{-1} , não aparece nos espectros do PHB:Sm(tta)_3 indicando que este se encontra na forma anidra.

Observa-se que a banda atribuída ao estiramento simétrico (1301 cm^{-1}) do grupo C-F_3 do complexo sofreu um deslocamento de 15 cm^{-1} para região de maior frequência para o complexo de samário quando dopado no polímero PHB, enquanto a banda atribuída ao estiramento assimétrico ($\sim 1135\text{ cm}^{-1}$) praticamente não se alterou e se sobrepõe à banda do PHB atribuída ao estiramento C-O e C-C . Ademais, a banda atribuída ao estiramento C-F (1062 cm^{-1}) não aparece nos espectros dos polímeros dopados. Isto pode ser indicativo que existe uma interação polímero – complexo de Sm^{3+} .

4.2.2. Filmes de PMMA dopados com β -dicetonatos de TR^{3+}

Os espectros de absorção na região do infravermelho do polímero PMMA não dopado e dopado com diferentes porcentagens de $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (5 e 10%) no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} foram obtidos diretamente na forma de filme à temperatura ambiente (Figura 4.6). As atribuições do PMMA não dopado e do $\text{PMMA:Tb}(\text{acac})_3$ foram feitas baseadas nos trabalhos de Dirlikov *et al.* (Tabela 4.7) [9]. A presença de $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ no PMMA pode ser confirmada pelas bandas em 424 , 1520 e 1610 cm^{-1} atribuídas à deformação no plano da ligação (O-Ln-O), ao estiramento assimétrico da ligação ($\text{C}\equiv\text{C}$) e ao estiramento simétrico da ligação ($\text{C}\equiv\text{C}$), respectivamente, e que não aparecem no espectro do PMMA (Figura 4.6). Já a banda de absorção do composto de térbio, atribuída à deformação no plano da ligação

(C–H), aparece deslocada para a região de 1120–1130 cm^{-1} , sobreposta a banda do grupo éster do PMMA.

Figura 4.6. Espectros de absorção no infravermelho registrados à temperatura ambiente no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , do *a*) PMMA não dopado, *b*) $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, *c*) PMMA:5% $\text{Tb}(\text{acac})_3$ e *d*) PMMA:10% $\text{Tb}(\text{acac})_3$.

É importante lembrar que os complexos hidratados $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ exibem uma banda alargada na região de 3500 a 3300 cm^{-1} , atribuída ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ das moléculas de água coordenadas ao íon metálico. No entanto, nos espectros IV dos complexos dopados no PMMA, a banda desdobrada em três picos, semelhante ao PMMA não

dopado, indicando que estes complexos encontram-se na forma anidra. No entanto, ao se comparar o espectro IV do PMMA não dopado com aqueles do PMMA:Tb(acac)₃ se observa deslocamentos das bandas do PMMA, isto pode ser indicativo que complexo de térbio esteja presente nos polímeros do PMMA dopados.

Tabela 4.7. Frequências vibracionais (cm⁻¹) do PMMA não dopado, PMMA:x%Tb(acac)₃ (x = 5 e 10 %) e do complexo [Tb(acac)₃·(H₂O)₃].

PMMA	5%Tb(acac) ₃	10%Tb(acac) ₃	[Tb(acac) ₃ ·(H ₂ O) ₃]	Atribuição
3626	3625	3623	—	—
3557	3541	3541	—	—
3439	3441	3442	—	—
—	—	—	3398	$\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{\text{TMA}}$
2996	2995	3007	—	$\nu(\text{O})(\text{CH}_3)_{\text{PMMA}}$
2952	2951	—	—	$\nu(\text{O})(\text{CH}_3)_{\text{PMMA}}$
2843	2843	2841	—	$\nu(\text{O})(\text{CH}_3)_{\text{PMMA}}$
1748	1745	1750	—	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{PMMA}}$
1629	1618	1619	1614	$\nu_s(\text{C} \cdots \text{O})_{\text{acac}}$
	1521	1527	1524	$\nu_{as}(\text{C} \cdots \text{C})_{\text{acac}}$
1488	1486	1488	—	$\delta(\text{C}=\text{O})_{\text{PMMA}}$
1364	1359	1359	—	$\delta(\text{O})(\text{CH}_3)_{\text{PMMA}}$
1283	1276	1287	—	grupo éster do PMMA
—	—	—	1191	$\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{plano acac}}$
1123	1134	1120	—	grupo éster do PMMA
1061	1062	1061		$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{esqueleto PMMA}}$
990	989	993		$\delta r(\text{O})(\text{CH}_3) +$ $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{PMMA}}$
967	967	968		$\delta r(\text{CH}_2)_{\text{PMMA}}$
842	842	842		$\delta r(\text{O})(\text{CH}_3)_{\text{PMMA}}$
751	751	750		$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{esqueleto PMMA}}$
483	483	483		$\delta(\text{C}-\text{CO}-\text{C})_{\text{PMMA}}$
	419	425	428	$\nu(\text{Ln}-\text{O})_{\text{acac}}$
			413	$\delta(\text{O}-\text{Ln}-\text{O})$

Os dados IV para o sistema PMMA:10%Tb(acac)₃ foram omitidos.

Na caracterização do sistema PMMA:Sm(tta)₃ foram registrados os espectros IV (Figura 4.7) em diferentes porcentagens de [Sm(tta)₃(H₂O)₂] (1, 5 e 10%). As atribuições do PMMA não dopado e das bandas do PMMA nos polímeros dopados foram feitas segundo Dirlikov e Koeng (Tabela 4.8).

Figura 4.7. Espectros de absorção no infravermelho registrados à temperatura ambiente no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, do a) PMMA não dopado, b) [Sm(tta)₃(H₂O)₂], c) PMMA:1%Sm(tta)₃ d) PMMA:5%Sm(tta)₃ e e) PMMA:10%Sm(tta)₃.

A presença do composto $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ no sistema polimérico PMMA: $\text{Sm}(\text{tta})_3$ pode ser confirmada pelas bandas em $\sim 1604 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu_s(\text{C}=\text{O})$], em $\sim 1510 \text{ cm}^{-1}$ [$\nu_{as}(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C})$], em 1413 cm^{-1} (tiofeno) e em 1081 cm^{-1} (tiofeno) oriundas do complexo de samário. Além disso, a banda atribuída ao [$\nu_{as}(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C})$] em 1540 cm^{-1} praticamente não se alterou, coincidindo com uma banda do PMMA.

Considerando-se as bandas atribuídas ao grupo C-F₃, observa-se que a banda atribuída ao estiramento simétrico (1301 cm^{-1}) sofreu um deslocamento de 9 cm^{-1} para região de maior frequência ao se incorporar o composto de samário ao PMMA, enquanto que a banda atribuída ao estiramento assimétrico ($\sim 1137 \text{ cm}^{-1}$) se encontra deslocada para região de menor frequência ($\sim 14 \text{ cm}^{-1}$), coincidido com a banda do PMMA presente em 1123 cm^{-1} , atribuída a bandas associadas com as vibrações do grupo éster do PMMA. A banda atribuída ao estiramento C-F (1062 cm^{-1}) sofreu deslocamento, coincidindo com a banda do PMMA [$\nu(\text{C}-\text{C})$ esqueleto], indicando que houve interação polímero – complexo de samário trivalente.

Tabela 4.8. Freqüências vibracionais (cm^{-1}) do PMMA não dopado, PMMA: $x\%\text{Sm}(\text{tta})_3$ ($x = 1$ e 10%) e do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

PMMA	1%Sm(tta) ₃	10%Sm(tta) ₃	[Sm(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	Atribuição
3626	3625	3624	—	—
3557	3542	3540	—	—
3439	3442	3442	—	—
—	—	—	3378	$\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{\text{TMA}}$
2996	3000	3000	—	$\nu(\text{O})(\text{CH}_3)_{\text{PMMA}}$
2952	2958	2957	—	$\nu(\text{O})(\text{CH}_3)_{\text{PMMA}}$
2843	2280	2284	—	$\nu(\text{O})(\text{CH}_3)_{\text{PMMA}}$
1748	1748	1748	—	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{PMMA}}$
—	—	—	1604	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$
1541	1540	1540	1543	$\nu_{as}(\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{C})$
—	—	—	1513	tiofeno
1488	1488	1487	—	$\delta(\text{C}=\text{O})_{\text{PMMA}}$
—	1412	1413	1411	tiofeno
1364	1357	1358	1358	$\delta(\text{O})(\text{CH}_3)_{\text{PMMA}}$
—	—	—	1301	$\nu_s(\text{CF}_3)$
1123	1122	1123	1137	$\nu_{as}(\text{CF}_3) + \nu_{\text{grupo éster do PMMA}}$
—	—	—	1081	tiofeno
1061	1060	1061	1062	$\nu(\text{CF}) + \nu(\text{C}-\text{C})_{\text{PMMA}}$
990	992	994	—	$\delta r(\text{O})(\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{PMMA}}$
967	968	970	—	$\delta r(\text{CH}_2)_{\text{PMMA}}$
842	841	842	—	$\delta r(\text{O})(\text{CH}_3)_{\text{PMMA}}$
751	750	750	—	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{PMMA}}$
483	483	483	—	$\delta(\text{C}-\text{CO}-\text{C})_{\text{PMMA}}$

Os dados IV para o sistema PMMA:5%Sm(tta)₃ foram omitidos.

4.2.3. Filmes PMMA dopados com salicilato de Tb^{3+}

Os dados espectrais na região do infravermelho do ácido salicílico, $[H_2sal = (HO)C_6H_4CO_2H]$, difere do espectro do composto $[Tb(Hsal)_3(H_2O)]$ principalmente no que se refere às bandas de absorção atribuídas ao grupo carboxilato (Figura 4.8b). As bandas de estiramento relativas às ligações C–OH ($1276 - 1292\text{ cm}^{-1}$) e C=O ($1695 - 1720\text{ cm}^{-1}$) do ácido desaparece no espectro do composto e surgem as bandas de estiramento simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_{as}) do grupo COO^- do complexo de térbio, que aparecem em 1428 e 1550 cm^{-1} , respectivamente (Tabela 4.9).

Figura 4.8. Espectros de absorção no infravermelho registrados à temperatura ambiente no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , do a) PMMA não dopado, b) $[Tb(Hsal)_3(H_2O)]$, c) PMMA:5% $Tb(Hsal)_3$, d) PMMA:10% $Tb(Hsal)_3$ e e) PMMA:15% $Tb(Hsal)_3$.

A [Tabela 4.9](#) apresenta a atribuição das principais bandas na região do IV que permite caracterizar a coordenação do ânion salicílico ao íon Tb^{3+} . A atribuição das bandas é feita por comparação com as atribuídas para outros compostos contendo ácidos carboxílicos aromáticos, descritas na literatura [\[11\]](#). Os dois picos em torno de 2675 e 2535 cm^{-1} atribuídos aos estiramentos ν_s e ν_{as} (O–H) do dímero presente no ácido salicílico, bem como os picos entre 1412 e 1404 cm^{-1} (deformação do C–O–H no plano) e entre 917 e 904 (deformação do C–O–H fora do plano), não aparecem no espectro do composto, o que evidencia que a coordenação do ânion salicílico ao íon Tb^{3+} ocorre via grupos carboxilato COO^- . A banda intensa com máximo em 2950 cm^{-1} registrada para o dímero do ácido salicílico e atribuída ao estiramento da ligação O–H ([Figura 4.8b](#)), não é observada no composto de térbio. A presença de água no composto de térbio é comprovada pela banda larga em 3469 cm^{-1} , atribuído ao estiramento O–H de água presente no composto de térbio [\(12\)](#).

Tabela 4.9. Principais frequências vibracionais (cm^{-1}) do H_2sal e $[\text{Tb}(\text{Hsal})_3(\text{H}_2\text{O})]$.

H_2sal	$[\text{Tb}(\text{Hsal})_3(\text{H}_2\text{O})]$	Atribuição
3010	3285	$\nu(\text{O–H})$
2950	—	dímero
2675–2535	—	ν_s e $\nu_{as}(\text{O–H})$ do dímero
1750	—	$\nu_{as}(\text{C=O})$
1589	1567	$\nu(\text{CAr–CAr})$
—	1550	$\nu_s(\text{COO}^-)$
—	1447	$\beta(\text{CAr–CAr})$
—	1428	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$
1380	—	$\nu_s(\text{C=O})$
1412 e 1404	—	$\gamma(\text{C–O–H})$ no plano
—	1246	$\gamma(\text{C–O–H})$
—	1109	$\beta(\text{CAr–H})$
917 e 904	—	$\gamma(\text{C–O–H})$ (fora do plano)

Os espectros de absorção na região do infravermelho do polímero PMMA não dopado e do PMMA:x%Tb(Hsal)₃ (x = 5, 10 e 15) dopado com diferentes porcentagens de [Tb(Hsal)₃(H₂O)] são apresentados na [Figura 4.8](#). As atribuições do PMMA não dopado e das bandas do PMMA nos polímeros dopados foram feitas segundo Dirlikov *et al.* ([Tabela 4.10](#)) [\[9\]](#).

Os espectros IV dos polímeros dopados apresentam bandas pertencentes ao polímero PMMA e ao composto de térbio. A presença do composto [Tb(Hsal)₃(H₂O)] nos polímeros de PMMA dopados pode ser confirmada pela presença: – da banda atribuída ao estiramento assimétrico (COO⁻), que aparece em 1597 cm⁻¹ nos espectros do polímero dopado e que não aparecem no espectro do PMMA não dopado e, que se comparado com o espectro do complexo de térbio (aparece em 1557 cm⁻¹), constata-se que houve um deslocamento para região de maior frequência 40 cm⁻¹; – das bandas atribuídas a deformação (C_{Ar}-C_{Ar}, em 1447 cm⁻¹ no composto de térbio) e ao estiramento simétrico (COO⁻, em 1428 cm⁻¹) que ou não aparecem nos espectros do polímero dopado ou podem terem sido deslocadas para região de maior frequência (1493 cm⁻¹), coincidindo com uma banda do polímero PMMA [δ (C=O), 1488 cm⁻¹ no PMMA não dopado]. Isto é indicativo de que haja alguma tipo de interação polímero – composto de térbio(III). A banda de água presente no composto de Tb³⁺ que aparece em 3285 cm⁻¹ está ausente nos espectros do PMMA dopado.

Tabela 4.10. Freqüências vibracionais (cm^{-1}) do PMMA não dopado, PMMA:x%Tb(Hsal)₃ (x = 5 e 15 %) e do complexo [Tb(Hsal)₃(H₂O)].

PMMA	5%Tb(Hsal) ₃	15%Tb(Hsal) ₃	[Tb(Hsal) ₃ (H ₂ O)]	Atribuição
3626	3621	3626	—	—
3557	3551	3557	—	—
3439	3442	—	—	—
—	—	—	3285	$\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{\text{Hsal}}$
2996	—	3009	—	$\nu(\text{O})(\text{CH}_3)_{\text{PMMA}}$
2952	—	2967	—	$\nu(\text{O})(\text{CH}_3)_{\text{PMMA}}$
2843	2840	2840	—	$\nu(\text{O})(\text{CH}_3)_{\text{PMMA}}$
1748	1755	1752	—	$\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{PMMA}}$
	1598	1597	1567	$\nu(\text{CAr}-\text{CAr})_{\text{Hsal}}$
	1558	1558	1550	$\nu_{as}(\text{COO}^-)_{\text{Hsal}}$
1488	1494	1493	—	$\delta(\text{C}=\text{O})_{\text{PMMA}}$
			1447	$\beta(\text{CAr}-\text{CAr})_{\text{Hsal}}$
—	—	—	1428	$\nu_s(\text{COO}^-)_{\text{Hsal}}$
1364	1366	1360	—	$\delta(\text{O})(\text{CH}_3)_{\text{PMMA}}$
1061	1059	1059	—	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{PMMA}}$
990	999	996	—	$\delta r(\text{O})(\text{CH}_3) + \nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{PMMA}}$
842	843	842	—	$\delta r(\text{O})(\text{CH}_3)_{\text{PMMA}}$
751	749	750	—	$\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{PMMA}}$
483	483	482	—	$\delta(\text{C}-\text{CO}-\text{C})_{\text{PMMA}}$

Os dados IV para o sistema PMMA:10%Tb(Hsal)₃ foram omitidos.

4.3. Análise Térmica (TGA/DTG)

A investigação das propriedades térmicas é de fundamental importância para o desenvolvimento dos dispositivos especialmente para os constituídos à base dos polímeros. A análise térmica refere-se a um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância onde uma reação é medida como função do tempo ou da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura. As técnicas mais difundidas e empregadas incluem a termogravimetria/termogravimetria derivada (TGA/DTG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) [13–16].

A termogravimétrica (TGA) consiste na variação da massa da amostra registrada em função da temperatura e/ou tempo, através de um programa pré-determinado, responsável pelo aumento ou diminuição da temperatura a uma velocidade constante [17]. As curvas TGA obtidas em uma análise termogravimétrica através do método dinâmico podem ser utilizadas para a obtenção de dados quantitativos de uma amostra como, por exemplo, pode-se estimar a quantidade de ligante que é liberado em uma determinada etapa e também o resíduo procedente dessa etapa.

Esses dados podem ser determinados com o auxílio da DTG, primeira derivada da curva TGA, que registra a derivada da variação de massa com relação à temperatura como função do tempo ou da temperatura. As curvas DTG geralmente apresentam as informações de forma visualmente mais acessíveis com maior resolução, permitindo uma melhor identificação dos intervalos, porcentagens e temperatura de máxima velocidade das perdas de massa. Nos estudos que envolvem complexos de coordenação, esta técnica permite o estudo dos processos essenciais como, por exemplo, desidratação e decomposição, possibilitando a caracterização e o entendimento da química desses sistemas [21].

Neste trabalho as curvas TGA/DTG dos filmes poliméricos sintetizados a partir de PHB (poli-3-hidroxibutirato) e PMMA (polimetilmetacrilato) e de complexos de β -

dicetonatos e salicilatos de terras raras trivalentes (β -dicetonatos = acac^- e tta^- ; salicilatos = Hsal^- e $\text{TR}^{3+} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ e Tb^{3+}), foram obtidas no intervalo de 40 a 540 °C em atmosfera de nitrogênio dinâmico com velocidade de $50\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com a velocidade de aquecimento $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e massa das amostras entre 5 a 10 mg.

4.3.1. Filmes de PHB dopados com β -dicetonatos de TR^{3+}

Na [Figura 4.9](#) estão apresentadas as curvas TGA/DTG das amostras dos filmes dos polímeros PHB não dopado e dopados com o complexo de Eu^{3+} na proporção de 1, 5, 7, 10 e 15% em peso, obtidas em atmosfera inerte de N_2 . As curvas termogravimétricas ilustradas na [Figura 4.9a](#) mostram que o polímero não dopado apresenta decomposição em uma única etapa no intervalo de temperatura de 265 e 281 °C ([Tabela 4.11](#)). Semelhantemente, as curvas das amostras dos sistemas poliméricos de $\text{PHB}:\text{Eu}(\text{tta})_3$ apresentam um único evento de decomposição em um intervalo de temperatura estreito ([Figuras 4.9b–f](#)). Nota-se também que o sistema $\text{PHB}:\text{x}\%\text{Eu}(\text{tta})_3$ apresenta uma diminuição da temperatura de decomposição inicial ($T_{\text{onset}} = T_1$) 245, 243, 240, 237, 236 e 220 °C com o aumento das porcentagens de dopagem 1, 3, 5, 7, 10 e 15%, respectivamente, dados estes apresentados na [Tabela 4.11](#). Por outro lado, as temperaturas de decomposição final (T_2) deste sistema apresentam praticamente constantes ($\sim 270\text{ }^\circ\text{C}$) independente da variação das porcentagens de dopagem 1, 3, 5, 7 e 10%, porém para a concentração mais alta 15% observa-se uma maior decréscimo na estabilidade térmica, com temperatura de decomposição final $T_2 = 260\text{ }^\circ\text{C}$.

As curvas TGA/DTG ([Figura 4.9](#)) mostram ainda, que no intervalo de temperatura de 25 a 200 °C, não ocorre nenhum evento de perda de massa, indicando que a perda das duas moléculas de água presentes no complexo hidratado de partida, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, no processo de dopagem. Os dados de TGA/DTG corroboram as informações obtidas através da análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos filmes poliméricos $\text{PHB}:\text{Eu}(\text{tta})_3$

que não apresentou bandas características dos modos vibracionais da molécula de água coordenada ao íon terra rara, indicando que os filmes dopados são anidros.

Figura 4.9. Curvas TGA/DTG registrados no intervalo de 50 a 540 °C, sob atmosfera dinâmica de N₂, dos sistemas poliméricos a) PHB não dopado, b) PHB:1%Eu(tta)₃, c) PHB:5%Eu(tta)₃, d) PHB:7%Eu(tta)₃, e) PHB:10%Eu(tta)₃ e f) PHB:15%Eu(tta)₃.

Os dados de TGA/DTG dos filmes poliméricos PHB:Eu(tta)₃ mostram perfis das curvas de decomposição térmica semelhantes àqueles obtidos para o PHB não dopado (Figura 4.9) indicando que não houve uma mudança significativa do comportamento térmico do PHB quando dopados com complexos de európio trivalente. No entanto, nota-se uma diminuição da perda de massa com o aumento da concentração de dopagem, e conseqüentemente, um aumento de resíduo do sistema polimérico (Tabela 4.11).

Tabela 4.11. Dados de perda de massa dos filmes poliméricos PHB:x%TR(tta)₃ (TR³⁺ = Sm³⁺, Eu³⁺ e Gd³⁺, x = 1, 3, 5, 7, 10 e 15) no intervalo de temperatura 50 a 540 °C.

Amostra	T _{onset} (°C)	T _{final} (°C)	Δm (%)	Resíduo (%)
PHB não dopado	265	281	99,1	0,91
PHB:1%Eu(tta) ₃	245	271	98,4	1,59
PHB:3%Eu(tta) ₃ *	243	270	97,5	2,45
PHB:5%Eu(tta) ₃	240	269	97,7	2,32
PHB:7%Eu(tta) ₃	237	273	97,4	2,60
PHB:10%Eu(tta) ₃	236	272	96,3	3,73
PHB:15%Eu(tta) ₃	222	261	94,5	5,50
PHB:1%Sm(tta) ₃	247	272	97,9	2,12
PHB:5%Gd(tta) ₃	239	268	97,7	2,31
PHB:10%Sm(tta) ₃	232	267	96,2	3,81
PHB:15%Gd(tta) ₃	220	260	94,5	5,50

*(As curvas TGA/DTG não estão apresentadas na Figura 4.9)

A discussão apresentada para o sistema polimérico PHB:Eu(tta)₃ foi estendida para os polímeros de PHB dopados com os complexos de Sm³⁺ e Gd³⁺, pois observa-se que as curvas TGA/DTG dos sistemas poliméricos do PHB dopados com os complexos contendo estes íons

(Figura 4.10), apresentam perfis muito semelhantes àsquelas dos filmes contendo Eu^{3+} (Figura 4.9). As curvas TGA/DTG dos sistemas poliméricos dopados com os complexos de samário e gadolínio PHB:1%Sm(tta)₃, PHB:5%Gd(tta)₃, PHB:10%Sm(tta)₃ e PHB:15%Gd(tta)₃ estão apresentadas na Figura 4.10. Estes resultados sugerem que o comportamento termogravimétrico dos polímeros PHB dopados independe do íon TR^{3+} presente, devido à semelhança das propriedades físicas e químicas apresentadas pelos íons TR^{3+} (Tabela 4.11).

Figura 4.10. Curvas TGA/DTG registrados no intervalo de 50 a 540 °C, sob atmosfera dinâmica de N_2 , dos sistemas poliméricos a) PHB:1%Sm(tta)₃, b) PHB:5%Gd(tta)₃, c) PHB:10%Sm(tta)₃ e d) PHB: 15%Gd(tta)₃.

A [Figura 4.11](#) mostra as curvas TGA/DTG registradas sob atmosfera inerte, no intervalo de temperatura de 50 a 540 °C, dos filmes dos sistemas poliméricos dopados PHB:5%Gd(acac)₃, PHB:10%Sm(acac)₃ e PHB:15%Eu(acac)₃. O sistema PHB:5%Gd(acac)₃ ([Figuras 4.11a](#)) apresenta também um único evento de decomposição semelhante ao sistema polimérico PHB dopado e não dopado ([Figura 4.9a](#)) com temperaturas de decomposição inicial T_{onset} igual a 233 °C e final $T_{\text{final}} = 271$ °C ([Tabela 4.12](#)). O filme PHB:5%Gd(acac)₃ apresentou um deslocamento de 32 °C de T_{onset} para temperatura mais baixa relativo ao PHB não dopado e 9 °C quando comparado aos PHB:5%Eu(tta)₃ e PHB:5%Gd(tta)₃.

No intervalo de temperatura 160 a 200 °C as curvas termogravimétricas ([Figuras 4.11b](#) e [4.11c](#)) exibem um novo evento de perda de massa para os filmes PHB:10%Sm(acac)₃ e PHB:15%Eu(acac)₃ de 5,50 e 6,39 % com temperaturas de decomposição inicial T_{onset1} igual a 171 °C e 173 °C, respectivamente. Ademais, observa-se que o evento principal de perda de massa que responde à decomposição térmica do filme polimérico se mantém no mesmo intervalo de temperatura, e 223 – 262 °C ([Tabela 4.12](#)). Vale lembrar que os dados do espectro de absorção na região do infravermelho demonstraram que os sistemas PHB:TR(acac)₃ são anidros ([item 4.1.1](#)). Portanto, deve-se considerar que os novos eventos observados não são oriundos da desidratação das três moléculas de água presentes no complexo [TR(acac)₃(H₂O)₃]. Este resultado sugere que o polímero PHB sofreu degradação em função do aumento da dopagem e uma diminuição na termoestabilidade do sistema PHB:TR(acac)₃.

Figura 4.11. Curvas TGA/DTG registrados no intervalo de 50 a 540 °C, sob atmosfera dinâmica de N₂, dos sistemas poliméricos *a*) PHB:5%Gd(acac)₃, *b*) PHB:10%Sm(acac)₃ e *c*) PHB: 15%Eu(acac)₃.

Comparando os resultados obtidos pelos sistemas poliméricos PHB:TR(tta)₃ e PHB:TR(acac)₃, observou-se que além de apresentar perfis diferentes de decomposição térmica, o deslocamento do valor de T_{onset} do sistema contendo ligante acac é bem maior do que aquele contendo o ânion tta⁻. A diferença no comportamento térmico destes sistemas PHB dopados com complexos de β -dicetonatos podem inferir que as interações polímero-complexos nesses dois casos são diferentes.

Tabela 4.12. Dados de perda de massa dos filmes poliméricos PHB:x%TR(acac)₃ (TR³⁺ = Gd³⁺, Sm³⁺ e Eu³⁺ e x = 5, 10 e 15, respectivamente) no intervalo de temperatura 50 a 540 °C.

Amostra	T_{onset} (°C)	Δm_1 (%)	T' (°C)	T_{final} (°C)	Δm_2 (%)	Resíduo (%)
PHB:5%Gd(acac) ₃	233	–	–	271	92,6	1,15
PHB:10%Sm(acac) ₃	173	5,50	226	262	88,8	5,75
PHB:15%Eu(acac) ₃	171	6,39	223	261	84,6	9,10

4.3.2. Filmes de PMMA dopados com β -dicetonatos de TR³⁺

Neste trabalho foi realizado também o estudo sobre o comportamento termogravimétrico do polímero PMMA dopado com complexos de terras raras contendo os ligantes, acac, tta e Hsal.

As curvas TGA/DTG do polímero PMMA não dopado e dos sistemas poliméricos PMMA:x%Tb(acac)₃, onde x = 5, 10 e 15 encontram-se na [Figura 4.12](#). Observa-se as curvas termogravimétricas dos filmes apresentam perfis semelhantes ([Figura 4.12a-d](#)), evidenciando um único evento de decomposição no intervalo de temperatura de 295 a 425 °C, com a temperatura de decomposição inicial T_{onset} em 304, 299, 297 e 298 °C do polímero não

dopado e PMMA: $x\%$ Tb(acac)₃, onde $x = 5, 10$ e 15 , respectivamente (Tabela 4.13). Nesta série de PMMA:Tb(acac)₃ não se observa nenhuma modificação significativa na temperatura T_{onset} com a variação da concentração de dopagem.

Figura 4.12. Curvas TGA/DTG registrados no intervalo de 50 a 540 °C, sob atmosfera dinâmica de N₂, dos sistemas poliméricos *a*) PMMA não dopado, *b*) PMMA:5%Tb(acac)₃, *c*) PMMA:10%Tb(acac)₃ e *d*) PMMA:15%Tb(acac)₃.

As curvas TGA/DTG na Figura 4.13 referem os sistemas poliméricos PMMA: $x\%$ TR(tta)₃, onde $x = 1, 5$ e 10 e $\text{TR}^{3+} = \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ e Sm^{3+} , respectivamente. Observa-se que quando a dopagem é 1% a decomposição ocorre em um único evento com temperatura de início de decomposição de 297 °C (Figura 4.13a), comportamento semelhante aos outros sistemas poliméricos estudados.

Tabela 4.13. Dados de perda de massa dos filmes poliméricos PMMA:x%TR(L)₃ (TR³⁺ = Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺ e Tb³⁺, x = 1, 5, 10 e 15, L = acac, tta e Hsal) no intervalo de temperatura 50 a 540 °C.

Amostra	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Δm (%)	Resido (%)
PMMA não dopado	304	418	91,5	2,08
PMMA:5%Tb(acac) ₃	299	425	84,3	6,71
PMMA:10%Tb(acac) ₃	297	422	83,9	10,1
PMMA:15%Tb(acac) ₃	298	419	76,4	14,1
PMMA:1%Gd(tta) ₃	297	415	92,9	4,27
PMMA:5%Eu(tta) ₃	296	419	87,3 (26,8+60,5)	3,03
PMMA:10%Sm(tta) ₃	293	426	92,2 (34,5+57,7)	5,34
PMMA:1%Tb(Hsal) ₃	305	418	93,7	1,45
PMMA:5%Tb(Hsal) ₃	307	423	89,6	4,56
PMMA:10%Tb(Hsal) ₃	303	425	85,6	6,18
PMMA:15%Tb(Hsal) ₃	302	423	81,3	8,68
PMMA:10%Gd(Hsal) ₃	304	422	81,2	7,31

Por outro lado, a curva referente aos filmes PMMA:5%Eu(tta)₃ e PMMA:10%Sm(tta)₃, exibem perdas de massa ocorrendo em duas etapas no intervalo de temperatura de 296 a 419 °C e de 293 a 426 °C (Figura 4.13b e 4.13c), respectivamente. De acordo com o estudo de [Ercules], a decomposição térmica dos complexos hidratado [TR(tta)₃(H₂O)₂] (TR³⁺ = Sm³⁺ e Eu³⁺) ocorrem em torno de 300 °C, coincidente com o primeiro evento de perdas de massa do PMMA:5%Eu(tta)₃ e do PMMA:10%Sm(tta)₃. Isto sugere a decomposição do complexo e parte do polímero, confirmada pelas perdas de massa dos sistemas com valores de

Figura 4.13. Curvas TGA/DTG registrados no intervalo de 50 a 540 °C, sob atmosfera dinâmica de N₂, dos sistemas poliméricos *a*) PMMA:1%Gd(tta)₃, *b*) PMMA:5%Eu(tta)₃ e *c*) PMMA:10%Sm(tta)₃.

26,8 e 34,5 % serem maiores do que previsto para os complexos (Tabela 4.13). O segundo evento que mostra uma maior perda de massa é corresponde à decomposição do polímero PMMA (Figura 4.13b e 4.13c). Os resultados sugerem que a incorporação dos complexos $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ no polímero PMMA acelerou a decomposição do sistema diferente do sistema contendo o ligante acac.

4.3.3. Filmes de PMMA dopados com salicilato de TR^{3+}

A Figura 4.14 mostra as curvas TGA/DTG registradas para os filmes poliméricos $\text{PMMA}:x\%\text{Tb}(\text{Hsal})_3$ onde $x = 1, 5, 10$ e 15 e $\text{PMMA}:10\%\text{Gd}(\text{Hsal})_3$ no intervalo de temperatura de 50 a 540 °C, sob atmosfera dinâmica de N_2 . Observa-se que nesta sistema com Hsal as curvas apresentam perfis semelhantes entre si e comparáveis com o PMMA não dopado (Figura 4.12a), evidenciando um único evento de decomposição no intervalo de 300 a 425 °C, com T_{onset} em ~ 304 °C (Tabela 4.13). Nota-se também que não houveram modificações significativas na temperatura decomposição inicial com a variação da dopagem ou com a alteração de íons terras raras.

Todas as curvas TGA/DTG dos sistemas poliméricos contendo PMMA (Figuras 4.12, 4.13 e 4.14) apresentam dois eventos de perda de massa em torno de 5% de massa, nos intervalos de temperatura de 100 a 180 °C e de 260 a 300 °C independentemente do dopante e da concentração da dopagem. Isto se deve provavelmente aos eventos relacionados com a evaporação de espécies voláteis absorvidas dentro da matriz do polímero PMMA. Deve-se considerar que na preparação dos filmes de PMMA, a acetona foi utilizada como solvente, que pode atuar como uma espécie volátil.

Figura 4.14. Curvas TGA/DTG registrados no intervalo de 50 a 540 °C, sob atmosfera dinâmica de N₂, dos sistemas poliméricos a) PMMA:1%Tb(Hsal)₃, b) PMMA:5%Tb(Hsal)₃, c) PMMA:10%Tb(Hsal)₃ d) PMMA:15%Tb(Hsal)₃ e e) PMMA:10%Gd(Hsal)₃.

4.4. Análise de difração de raios X (DRX)

O fenômeno de difração ocorre quando uma onda incide em estruturas que contém tamanho comparativo ao seu comprimento de onda. Os raios X, produzidos a partir do bombardeio do ânodo por elétrons do cátodo, acelerados por alta voltagem, são radiações eletromagnéticas de alta energia cujo comprimento de onda (λ) está entre 0,02 e 100 Å. Uma vez que este comprimento de onda é comparável às dimensões atômicas é factível ocorrer difração no estado sólido [18,19].

Na difração de raios X, um feixe de energia determinada, ou comprimento de onda λ , é espalhado elasticamente a partir de planos regulares de átomos num sistema, de acordo com a relação de Bragg, em que $n\lambda = 2d\sin\theta$, onde d é o espaçamento dos planos e n um número inteiro. Esta técnica é considerada uma das técnicas experimentais mais poderosas em se tratando de elucidação estrutural [20]. Pode fornecer informações precisas sobre o ordenamento e morfologia de estruturas mesoscópicas, sendo capaz de revelar a estrutura tridimensional completa em sistemas cristalinos. A difração de raios X hoje em dia tem sido amplamente utilizada em pesquisas de diversos tipos de materiais e dentre eles os polímeros, devido às valiosas informações fornecidas por esta técnica.

Vale ressaltar que os métodos mais utilizados para medidas estruturais são os métodos de monocristal e o método do pó. Este método é de grande importância para a determinação das estruturas de biomoléculas, moléculas orgânicas e inorgânicas, considerando que o conhecimento estrutura do sistema é um ponto crucial para o entendimento das propriedades químicas e físicas [21]. Uma das técnicas mais empregadas é a difração de raios X pelo método de pó, que permite, também, a identificação de espécies cristalinas e amorfas. Tal identificação baseia-se na posição das raiais (em termos dos ângulos θ ou 2θ) e suas intensidades relativas [22]. A obtenção de informações precisas com resolução atômica por métodos de raios X, usualmente só é possível em sistemas com alta cristalinidade. Este

certamente não é o caso da maioria dos polímeros que, embora possam apresentar regiões cristalinas, geralmente apresentam regiões amorfas apreciáveis. A difração de raios X, pelo método de pó, fornece informações qualitativas para uma série de sistemas com propriedades características próximas. Isto possibilita a obtenção de informações sobre isomorfismo e o grau de cristalinidade das amostras.

Entretanto, neste trabalho não se aprofundará a ponto de realizar cálculos dos fatores de forma e estrutura. O interesse principal é interpretar os difratogramas qualitativamente com o intuito de obter informação sobre a morfologia estrutural dos sistemas poliméricos preparados, bem como analisar o comportamento da evolução da característica cristalina com a variação de matriz, dopante e dopagem. Deste modo, foi realizada a análise de difração de raios X pelo método de pó com filmes à base dos polímeros PHB (poli-3-hidroxibutirato) e PMMA (polimetilmetacrilato) não dopados e dopados com complexos de β -dicetonatos e salicilatos de terras raras.

A [Figura 4.15](#) apresenta os difratogramas de raios X, pelo método de pó, do polímero PHB (poli-3-hidroxibutirato) não dopado e dopados com complexos de TR^{3+} de diferentes concentrações de dopagem: PHB:1%Gd(tta)₃, PHB:5%Eu(acac)₃, PHB:10%Tb(acac)₃ e PHB:15%Sm(tta)₃. Os difratogramas mostraram que esses sistemas poliméricos são semicristalinos ([Figura 4.15](#)), devido à presença de bandas definidas, porém alargadas. Em consequência das diferenças da porcentagem de dopagem dos complexos de íons Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , observou-se que o grau de desdobramento de alguns picos aumentou sugerindo um aumento de cristalinidade das amostras investigadas. Por outro lado, em relação às posições dos picos de difração do polímero PHB não dopado, os picos aparecem literalmente nas mesmas regiões e com intensidades relativas praticamente idênticas, indicando que os filmes não dopado ou dopado possuem morfologia estrutural características do sistema polimérico com PHB. No entanto, observa-se também semelhança no comportamento

cristalino dos sistemas dopados para diferentes íons terras raras.

Figura 4.15. Difratoigramas de raios X (método de pó) dos filmes poliméricos: *a*) PHB não dopado, *b*) PHB:1%Gd(tta)₃, *c*) PHB:5%Eu(acac)₃, *d*) PHB:10%Tb(acac)₃ e *e*) PHB:15%Sm(tta)₃.

Os difratogramas de raios X, pelo método de pó, dos filmes poliméricos de PMMA (polimetilmetacrilato) não dopado e dopados com complexos de TR^{3+} 1%Gd(tta)₃, 5%Tb(acac)₃, 5%Tb(Hsal)₃, 10%Sm(tta)₃, 15%Tb(acac)₃ e 15%Tb(Hsal)₃ são apresentados na [Figura 4.16](#). Como também observado no sistema com PHB, os sistemas com PMMA apresentam comportamento cristalino semelhantes entre si, e, também a tendência crescente de cristalinidade devido ao aumento de dopagem dos complexos resultando em desdobramentos de alguns picos. Ademais, não houve modificação apreciável da morfologia estrutural dentre este sistema polimérico em função da variação dos complexos de terras raras. Não foi observado deslocamento dos picos em todos os difratogramas, ou alterações em intensidades relativas das bandas nos difratogramas de raios X.

Ao comparar os dados de raios X duas famílias dos polímeros, PHB ([Figura 4.15](#)) e PMMA ([Figura 4.16](#)), pode-se observar que existe uma diferença considerável nos seus perfis de difração indicando que os filmes de PHB são mais cristalinos por apresentarem um maior número de picos e mais estreitos do que os dos filmes de PMMA, na faixa espectral 2θ igual a 4 a 90 °.

É importante frisar que os difratogramas de raios X dos complexos precursores [TR(acac)₃(H₂O)₃], [TR(tta)₃(H₂O)₂], [TR(Hsal)₃(H₂O)] onde $TR^{3+} = Sm^{3+}$, Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} apresentam picos de difração bem definidos, evidenciando a alta cristalinidade destes complexos [\[21\]](#).

Figura 4.16. Difrátogramas de raios X (método de pó) no intervalo de 5 a 90 ° dos filmes poliméricos: *a*) PMMA não dopado, *b*) PMMA:1%Gd(tta)₃, *c*) PMMA:5%Tb(Hsal)₃, *d*) PMMA:10%Sm(tta)₃ e *e*) PMMA:15%Tb(Hsal)₃.

4.5. Análise de rugosidade superficial (AFM)

A superfície de um material sólido possui estruturas morfológicas que influem nas propriedades ópticas, mecânicas e eletrônicas. Na fabricação dos dispositivos luminescentes, o estudo de rugosidade superficial vem exercendo um papel importante na caracterização e desenvolvimento destes dispositivos.

Atualmente, a microscopia de força atômica (AFM), vem sendo amplamente empregada quando o estudo está diretamente voltado à superfície do material, devido ao detalhamento que este equipamento realiza na superfície envolvida. Essa técnica fornece diversas possibilidades para fazer imagens de alta resolução até frações de um nanômetro, oferecendo imagens de um verdadeiro perfil de superfície tridimensional, gerando uma ampla gama de informações, principalmente a morfologia superficial [23].

O princípio fundamental dessa técnica é baseado na medida das deflexões causadas por interações que agem entre a sonda e a amostra, usualmente forças de Van der Waals. Em AFM, uma pequena ponta de dimensões quase atômicas é varrida sobre a superfície da amostra, condutora ou não, ao mesmo tempo em que forças de interação, repulsivas ou atrativas, entre os átomos da ponta e os átomos das primeiras camadas da superfície são monitoradas e graficadas para a formação da imagem de AFM. As medidas dessa microscopia são extremamente sensíveis a qualquer perturbação local que afete as forças de interação entre ponta e superfície [24].

Com o escopo de investigar a morfologia da estrutura externa, foram feitas medidas de rugosidade na superfície dos dois sistemas de polímeros PHB (poli-3-hidroxibutirato) e PMMA (polimetilmetacrilato), dopados com complexos de terras raras trivalentes. No presente trabalho, vale ressaltar que nas sínteses dos filmes poliméricos foi utilizado o mesmo procedimento experimental para a obtenção destas películas para ambas as famílias dos

polímeros, a fim de manter o padrão e, ao mesmo tempo, diminuir ainda mais possíveis influências do ambiente sobre as propriedades físicas e químicas dos filmes.

A [Figura 4.17](#) e [Figura 4.18](#) apresentam as imagens da microscopia de força atômica (AFM) dos polímeros PHB e PMMA, respectivamente, ambos dopados com 10% $\text{Tb}(\text{acac})_3$ (em massa). Uma análise qualitativa das imagens obtidas foi realizada, e em relação à cor da imagem, as cores mais escuras indicam uma profundidade maior, enquanto que as cores mais claras indicam baixa profundidade. Observa-se que o filme PHB apresenta maior rugosidade do que PMMA, indicado que os filmes de PHB possuem cristalinidade maior, corroborando com o resultado da difração de raios X (DRX) pelo método de pó que os filmes de PMMA são menos cristalinos.

Figura. 4.17. Imagens da microscopia de força atômica (AFM) de uma amostra polimérica de filme de PHB dopados com 10%Tb(acac)₃. A coordenada está escalonada em 200 nm.

Figura. 4.18. Imagens da microscopia de força atômica (AFM) de uma amostra polimérica de filme de PMMA dopados com 10%Tb(acac)₃. A coordenada está escalonada em 10 nm.

Referências

- [1] NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds*. New York : Wiley, 1968.
- [2] PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G. *Introduction to Spectroscopy*. s.l. : Thomson Leaning, 2001.
- [3] LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N.B.; FATELY, W.G.; GRASSELLI, J.G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. New York : Academic Press, 1991.
- [4] TAYYARI S. F.; MILANI-NEJAD F. Vibrational Assignment of Acetylacetone. *Spectrochim. Acta A*, v.56(14), p. 2679–2691, 2000.
- [5] PINCHAS, S.; SILVER, B.L.; LAULICHT, I. Infrared absorption spectra of the ^{18}O -labeled Acetylacetonates of Cr(III) and Mn(III). *J. Chem. Phys.* v.46(4), p.1506–1010, 1967.
- [6] RICHARDSON, M.F.; WAGNER, W.F.; SANDS, D.E. Anhydrous and hydrated rare earth acetylacetonates and their infrared spectra. *Inorg. Chem.*, 1968, v.7(12), p.2495–2500, 1968.
- [7] NODA, I.; MARCHANSSAULT, R.H.; TERADA, M. *Poly(hydroxybutyrate); Polymer Data Handbook*. Oxford University Press Inc., 1–12, 1999. (referência do PHB)
- [8] DIRLIKOV, S.; KOENIG, J.L. Infrared-Spectra of Poly(Methyl Methacrylate) Labeled with oxygen- 18 . *Appl. Spectrosc.*, v.33, p.551–555, 1979.
- [9] DIRLIKOV, S.; KOENIG, J.L. Assignment of the Carbon-Hydrogen Stretching and Bending Vibration of Poly(Methyl Methacrylate) by Selective Deuteration. *Appl. Spectrosc.*, v.33, p.555–561, 1979.
- [10] PURUSHOTHAM, D.; RAMACHANDRA RAO, V.; RAGAVAVA RAO, S.V. Studies on Rare Earth 11,3-diketonatos. *Anal. Chim. Acta*, v.33, p.182–197, 1965.
- [11] WUJUAN, S.; XUWU, Y.; HANGGUO, Z.; XIAOYAN, W.; SHENGLI, G. Thermochemical properties of the complexes $\text{RE}(\text{HSal})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$). *J. Rare Earth*, v.24, p.423–428, 2006.

- [12] PHILIP, D.; JOHN, A.; PANICKER, C.Y.; VARGHESE, H.T. FT-Raman, FT-IR and surface enhanced Raman scattering spectra of sodium salicylate. *Spectrochim. Acta A*, v.57, p.1561–1566, 2001.
- [13] WENDLAND, W.W. *Thermal Analysis*. 3.ed. New York: Wiley, 1986.
- [14] BROWN, M.E. *Introduction to thermal analysis techniques and applications*. London: Campany and Hall, 1988.
- [15] HAINES, P.J. *Thermal methods of analysis principles, applications and problems*. Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1995.
- [16] CHARLESLEY, E.O.; WARRINGTON, S.B. *Thermal analysis techniques and applications*. Cambridge: Hart Noll Ltda., 1992.
- [17] SILVA, L.C.C. *Síntese, caracterização e potenciais aplicações de materiais nanoporosos altamente ordenados*. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil (2007).
- [18] SHOEMAKER, D.; GARLAND, C.; NIBLER, J. *Experiments in Physical Chemistry*. 6.ed. New York: McGraw Hill Co., 1996. p. 472.
- [19] AZÁROFF, L.V. *Elements of X-ray Crystallography*. New York: McGraw Hill Co., International Student Edition, 1998. cap. 6, p. 86.
- [20] LADD, M. F.C.; PALMER, R.A. *Structure determination by X-ray crystallography*. New York: Plenum Press, 1977.
- [21] TEOTONIO, E.E.S. *Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas*. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil (2004).
- [22] KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. 2.ed. New York: Wiley-Interscience Publication, 1974.
- [23] HUMPHRIS, D.L.; MILES, M.J.; HOBBS, J.K. A mechanical microscope: High-speed atomic force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, v.86, 034106 (2005).
- [24] CARPICK, R.W.; SALMERON, M. Scratching the surface: Fundamental investigations of tribology with atomic force microscopy. *Chem. Rev.*, v.97, p. 1163–1194, 2007.

5. FOTOLUMINESCÊNCIA

5.1. Fotoluminescência dos sistemas contendo íon Gd^{3+}

5.1.1. Fosforescência dos β -dicetonatos e salicilatos: complexos de Gd^{3+}

A interpretação dos espectros eletrônicos das transições intraconfiguracionais de vários íons de camada semi-preenchidas, configuração nf^7 para $n = 4$ terras raras (Eu^{2+} , Gd^{3+} e Tb^{4+}) e $n = 5$ actínídeos (Am^{2+} , Cm^{3+} e Bk^{4+}) têm contribuído para ambos dados teóricos e experimentais nas últimas três décadas.

A configuração f^7 consiste de 119 multipletos que, através de interações spin-orbitais, geram $327^{2S+1}L_J$ níveis que com a interação campo-cristalino desdobram em 3432 subníveis.

O desdobramento do estado fundamental $^8S_{7/2}$, apresenta a seguinte ordem para série isoeletrônica f^7 : $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ (Gd^{3+}), $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ (Cm^{3+}) e $\sim 58 \text{ cm}^{-1}$ (Bk^{4+}). Este comportamento espectroscópico é consequência direta da diferença de energia (*energy gap*) entre o estado fundamental $^8S_{7/2}$ e o primeiro estado excitado do Gd^{3+} ($^6P_{7/2}$), Cm^{3+} ($^6D_{7/2}$) e Bk^{4+} ($^6D_{7/2}$) que apresentam a seguinte ordem de energia: $\sim 32000 \text{ cm}^{-1}$ (Gd^{3+}), $\sim 16800 \text{ cm}^{-1}$ (Cm^{3+}) e $\sim 16000 \text{ cm}^{-1}$ (Bk^{4+}) [1] como ilustrado na Figura 5.1.

Nos últimos anos têm-se observado grande interesse pelo estudo espectroscópico das propriedades eletrônicas dos ligantes à partir dos complexos de gadolínio trivalente (Gd^{3+}). Isto se deve ao fato de que o íon Gd^{3+} apresenta a subcamada $4f^7$ o seu primeiro nível excitado, $^6P_{7/2}$, apresenta energia cerca de 32000 cm^{-1} (312 nm) acima do seu nível fundamental, $^8S_{7/2}$, fazendo com que este íon apresente luminescência apenas na região do ultravioleta e atua como um “branco”, que é transparente da região espectral do ultravioleta ao infravermelho (32000 a 100 cm^{-1}). Como o primeiro nível emissor $^6P_{7/2}$ do íon Gd^{3+} encontra-se centrados em alta energia e o primeiro estado excitado tripleto (T_1) da maioria dos ligantes orgânicos localizam em energia menor. Portanto obtêm-se seletivamente as informações sobre as propriedades eletrônicas dos ligantes coordenados ao íon terra rara.

Figura 5.1. Diagrama parcial dos níveis de energia para os íons Gd^{3+} , Cm^{3+} e Bk^{4+} baseados nas energias do campo cristalino teórico e experimental [1].

Deste modo, os espectros de emissão relativos à fosforescência dos complexos de gadolínio exibem fundamentalmente bandas largas de emissão, na região de 350 a 700 nm, correspondentes às transições eletrônicas dos ligantes. Por outro lado, os espectros de excitação dos complexos de Gd^{3+} fornecem informações sobre as bandas de absorção dos ligantes coordenados ao íon metálico.

Na luminescência dos ligantes deve-se considerar que o decaimento radiativo da molécula é um processo no qual uma molécula libera a sua energia de excitação como um fóton. O processo mais comum é o decaimento não radiativo, na qual o excesso de energia é transferido por vibração, rotação e translação das moléculas vizinhas. Os processos de relaxação são mostrados na [Figura 5.2](#). Assumindo-se que uma molécula seja excitada, através de absorção de um fóton ou por outros meios, para um alto estado vibracional, pertencendo ao um estado singleto excitado, por exemplo, S_2 . Num intervalo de em torno de 10^{-12} s, a molécula decairá para o estado vibracional mais baixo, por processo não radiativo proveniente de colisões moleculares ([Figura 5.2](#)). Usualmente existe uma considerável sobreposição entre os estados vibracionais dos singletos excitados S_2 e S_1 . Isto é conhecido como *Conversão Interna* (CI), definido como transições não radiativas entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade. A taxa associada a este processo é tipicamente da ordem de 10^9 – 10^{10} s⁻¹, que é várias ordens de magnitude maior que a taxa de emissão de fóton de estado S_2 para o estado singleto de menor energia S_1 .

Considerando-se que S_1 é o primeiro estado singleto excitado, e está bem separado do estado fundamento S_0 , e que a conversão interna (CI), junto com a *Relaxação Vibracional* (RV), tem promovido a molécula para o estado vibracional fundamental de S_1 , dois processos são considerados: *i*) a transição singleto–singleto ($S_1 \rightarrow S_0$) com emissão de fóton, chama-se *fluorescência*, a emissão espontânea ocorre sem alteração de spin ($\Delta S=0$), tipicamente da ordem de 10^{-8} s, depois da radiação de excitação extinta e *ii*) transição não radiativa do estado singleto para tripleto ($S_1 \rightarrow T_1$) são conhecido como *Cruzamento Intersistema* (CIS). Se a transição radiativa ocorre do primeiro estado tripleto para o estado fundamental singleto ($T_1 \rightarrow S_0$, transição proibida por spin $\Delta S \neq 0$), o fenômeno é chamado de *fosforescência*. Neste caso, a emissão espontânea pode persistir por longo período de tempo, mesmo horas. Mas o tempo de vida normalmente varia de milissegundos a segundos.

Figura 5.2. Diagrama Jablonski das posições relativas dos níveis eletrônicos de uma molécula, onde F = taxa de fluorescência, P = taxa de fosforescência RV = relaxação vibracional.

O estudo das propriedades eletrônicas dos ligantes orgânicos, baseado nos complexos de Gd^{3+} , vem sendo amplamente utilizados no estudo de fotoluminescência de complexos de terras raras [2–5]. Isto é devido à posição dos estados tripletos emissores dos ligantes encontrarem-se situados abaixo do nível emissor do ${}^6P_{7/2}$ do íon gadolínio. Os dados experimentais dos estados de singletos normalmente são obtidos a partir dos seus espectros de absorção eletrônicos dos compostos de coordenação em solução. Por outro lado, os espectros de fosforescência do complexo de Gd^{3+} , no estado sólido, apresentam bandas largas de emissão oriunda da transição $T_1 \rightarrow S_0$, que fornecem informações sobre a posição de estados tripletos dos ligantes. Em geral, a fosforescência oriunda dos ligantes nos complexos de Gd^{3+} é normalmente suprimida à temperatura ambiente (298 K) [6], portanto é necessário registrar estes espectros a baixa temperatura. Usualmente utiliza-se nitrogênio líquido (77 K). Caso contrário, os estados T são desativados através de processos não radiativos.

Vale ressaltar que os íons terras raras trivalentes paramagnéticos (com exceção de La^{3+} , Y^{3+} , Ce^{4+} e Lu^{3+}), e em particular o Gd^{3+} que possui a configuração $4f^7$, induza um

aumento no cruzamento intersistema (CIS) do estado singleto (S_1) para o estado tripleto (T_1), devido ao aumento da mistura dos estados singletos e tripletos conhecido também como efeito do íon pesado [7]. A outra vantagem do íon Gd^{3+} é que possui raio iônico igual a 0,94 Å muito semelhante aos dos íons Sm^{3+} (0,96 Å), Eu^{3+} (0,95 Å) e Tb^{3+} (0,92 Å), tornando-o um bom mimetizador quanto à química de coordenação destes íons.

Neste trabalho, os complexos de Gd^{3+} foram preparados com o intuito de se obter informações à respeito das propriedades de fosforescência dos estados emissores tripletos dos ligantes acac, tta e Hsal. A Figura 5.3 apresenta os espectros de fosforescência dos complexos $[Gd(acac)_3(H_2O)_3]$, $[Gd(tta)_3(H_2O)_2]$ e $[Gd(Hsal)_3(H_2O)]$ à temperatura do nitrogênio líquido (77 K), na faixa espectral de 350 a 700 nm, monitorando a excitação no estados singletos dos ligantes, em torno de 330, 370 e 325 nm, respectivamente. As bandas largas de emissão exibidas nas Figuras 5.3a–c foram atribuídas às transições eletrônicas do ligante tripleto–singleto ($T_1 \rightarrow S_0$).

O espectro de fosforescência do $[Gd(acac)_3(H_2O)_3]$ registrado a temperatura do nitrogênio líquido mostra uma banda larga e intensa centrada em torno de 550 nm atribuída ao estado tripleto do ligante acetilacetato (Figura 5.3a). Ademais, foram observadas duas bandas largas, na forma de ombros, na região de maior energia, 405 e 425 nm, oriundas de contribuições vibrônicas. Este fato relatado no trabalho de Guedes [5], que estudou a fosforescência dos complexos de β -dicetonatos de gadolínio utilizando a técnica de luminescência resolvida no tempo, evidenciando a ausência das duas bandas de emissão em 405 e 425 nm (Figura 5.3a).

Figura 5.3. Espectros de fosforescência registrados a temperatura do nitrogênio líquido dos complexos de gadolínio, no intervalo de 350–720 nm: excitação em 330 nm, b) $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ excitação em 360 nm e c) $[\text{Gd}(\text{Hsal})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ excitação em 325 nm.

A partir do espectro de emissão do $[\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ resolvido no tempo (retardo de 1 milissegundo – ms) registrado a baixa temperatura (77K) foi atribuída a energia do estado T_1 relativa a banda larga do ligante acac no complexo de Gd^{3+} . Neste caso considerou-se a região de maior energia e menor contribuição vibrônica chamada de 0–0 fônons. Conseqüentemente, as atribuições do estado tripleto para o ligante acac determinadas com base nas técnicas do estado estacionário é igual 26600 cm^{-1} e resolvido no tempo é de 25000 cm^{-1} mostrando uma diferença de 1600 cm^{-1} (Tabela 5.1).

Tabela 5.1. Atribuição do estado T_1 emissor dos ligantes β -dicetonatos e salicilato a partir dos dados espectrais dos complexos de Gd^{3+} e do sistema dopado no estado estacionário e resolvido no tempo (retardo de 1 ms).

Amostra	Estado estacionário $\text{T}_1 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Resolvido no tempo $\text{T}_1 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Diferença $\text{(cm}^{-1}\text{)}$
$[\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	26600	25000	1600
$[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	20492	20760	268
$[\text{Gd}(\text{Hsal})_3(\text{H}_2\text{O})]$	27778	25840	1938
PHB: $\text{Gd}(\text{tta})_3$	21505	21834	329
PMMA: $\text{Gd}(\text{tta})_3$	22026	22026	0
PMMA: $\text{Gd}(\text{Hsal})_3$	29240	24814	4426

A investigação fosforescente do complexo de $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ mostrou que o espectro de emissão no estado estacionário é constituído por três bandas largas de alta intensidade com máximos em torno de 510, 550 e 585 nm oriundas de cada um dos três estados tripletos do ligante tenoiltrifluoroacetato (Figura 5.3b). A técnica de luminescência resolvida no tempo também foi utilizada, evidenciando que não houve um deslocamento de aproximadamente 7 nm (Figura 5.3b). A partir do espectro de emissão do $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

resolvido no tempo (retardo de 0,5 ms) foi atribuída à energia do estado T_1 relativa à banda larga do ligante tta no complexo de gadolínio trivalente. As atribuições do estado tripleto para o ligante tta determinadas com base nas técnicas do estado estacionário é igual 20492 cm^{-1} e resolvido no tempo é de 20760 cm^{-1} , mostrando uma diferença de 268 cm^{-1} indicando que a contribuição não foi tão significativa (Tabela 5.1).

No caso do estudo da fosforescência do complexo de salicilato $[\text{Gd}(\text{Hsal})_3(\text{H}_2\text{O})]$ (Figura 5.3e), é observado uma banda larga e intensa centrada em torno de 460 nm, atribuída ao estado tripleto do ligante salicilato. Além do mais, é observada uma banda de baixa intensidade na faixa espectral de 360 a 380 nm quando registrado no estado estacionário, oriundo de contribuições vibrônicas.

5.1.2. PHB e PMMA dopados com complexo de Gd^{3+}

De posse da obtenção dos complexos de Gd^{3+} foram preparados sistemas poliméricos à base dos PHB (poli-3-hidroxibutirato) e PMMA (polimetilmetacrilato) em forma de filme, com o intuito de obter informações sobre a estrutura eletrônica da parte orgânica, os ligantes coordenados e as matrizes poliméricas quimicamente incorporadas ao redor dos íons terras raras. Deve-se salientar que o estudo da fosforescência dos estados tripletos das matrizes é também de grande importância na interpretação do processo de transferência de energia intramolecular do ligante (β -dicetonatos e salicilato) ao íon TR^{3+} . Em particular os íons emissores de luz visível em questão Sm^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Foram registrados os espectros de fosforescência dos filmes $PHB:x\%Gd(tta)_3$ onde $x = 1, 5, 10$ e 15 no estado estacionário e resolvido no tempo, na faixa espectral de 400 a 700 nm, à temperatura ambiente, sob excitação em 350 nm [Figura 5.4](#). Observa-se que os espectros de emissão no estacionário exibem uma banda muito intensa e larga característica, oriunda do polímero PHB e ligante tta, indicando que o sistema apresenta alta intensidade de luminescência que pode atuar como dispositivo fotoluminescente na forma de filme cor verde.

A atribuição do estado tripleto para o sistema polimérico $PHB:x\%Gd(tta)_3$ ($x = 1, 5, 10$ e 15), registrado no estado estacionário, apresentou valor de 21505 cm^{-1} indicando que com o aumento da concentração não houve alteração na posição do estado tripleto. Similarmente, o valor do estado T_1 dos dados espectrais resolvido no tempo do sistema polimérico apresentou-se constante (21834 cm^{-1}) para diferentes concentrações. Contudo, mostrou a diferença de energia de 329 cm^{-1} em relação ao valor do estado T_1 obtido no estado estacionário ([Tabela 5.1](#)).

Figura 5.4. Espectros de fosforescência registrados a temperatura de 298 K do sistema polimérico, no intervalo de 400–700 nm sob excitação em 350 nm a) PHB:1%Gd(tta)₃, b) PHB:5%Gd(tta)₃, c) PHB:10%Gd(tta)₃ e d) PHB:15%Gd(tta)₃ com as técnicas de I) estado estacionário e II) resolvido no tempo.

Os dados espectrais de fosforescência foram obtidos para o sistema polimérico PMMA:x%Gd(tta)₃, onde $x = 1, 5$ e 10 no estado estacionário e resolvido no tempo, no intervalo de 400 a 700 nm, à temperatura de ~ 298 K, sob excitação em 350 nm (Figura 5.4). Observa-se que os espectros de emissão no estacionário exibem uma banda larga de alta luminescência oriunda do polímero PMMA e ligante tta, indicando que estes filmes podem atuar como dispositivo fotoluminescente, emitindo na região cor verde a temperatura ambiente.

A atribuição do estado tripleto para o sistema PMMA:x%Gd(tta)₃ ($x = 1, 5$ e 10) registrado no estado estacionário, apresentou valor de 22026 cm^{-1} indicando que o estado T_1 não variou em função do aumento da concentração de dopagem do complexo de Gd^{3+} . Por outro lado, o valor do estado T_1 determinado a partir dos espectros de fosforescência resolvido no tempo também apresentou-se constante (22026 cm^{-1}) para diferentes dopagens (Tabela 5.1). Vale ressaltar que neste sistema a energia do estado T_1 apresenta o mesmo valor independente de técnica espectral empregada, indicando que não existe contribuição vibrônica que dificulta a atribuição do estado tripleto da parte orgânica PMMA e o ligante tta no ambiente químico ao redor do íon terra rara.

O sistema polimérico PMMA:x%Gd(Hsal)₃ ($x = 1, 10$ e 15) registrado no estado estacionário (Figura 5.6) apresentou o valor do estado tripleto em torno de 29240 cm^{-1} , indicando que com o aumento da concentração não houve alteração na posição do estado tripleto. Similarmente, o valor do estado T_1 dos dados espectrais resolvido no tempo do sistema polimérico apresentou-se constante (21834 cm^{-1}) para diferentes concentrações. Porém, mostrou uma grande diferença de energia de 4426 cm^{-1} em relação ao valor do estado T_1 obtido pela técnica do estado estacionário (Tabela 5.1). Este resultado sugere que o polímero PMMA induz uma alteração do estado T_1 quando obtidos pelas duas técnicas e,

sugerindo uma interação do complexo com a matriz polimérica PMMA resultando em uma maior contribuição vibrônica.

Figura 5.5. Espectros de fosforescência registrados a temperatura de 298 K do sistema polimérico, no intervalo de 360–700 nm sob excitação em 350 nm a) PMMA:1%Gd(tta)₃, b) PMMA:5%Gd(tta)₃ e c) PMMA:10%Gd(tta)₃ com as técnicas de I) estado estacionário e II) resolvido no tempo.

Figura 5.6. Espectros de fosforescência registrados a temperatura de 298 K do sistema polimérico, no intervalo de 360–700 nm sob excitação em 330 nm *a)* PMMA:1%Gd(Hsal)₃, *b)* PMMA:10%Gd(Hsal)₃ e *c)* PMMA:15%Gd(Hsal)₃ com as técnicas de I) estado estacionário e II) resolvido no tempo.

O estudo sobre as cores na região do espectro visível que podem ser reproduzidas pela combinação de três componentes monocromáticas será abordado no item 5.5. A comissão Internacional de l'Eclairage (CIE) tem adotado um colorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional [8,9].

5.2. Fotoluminescência dos sistemas contendo íon Eu^{3+}

Uma das principais vantagens de estudar sistemas contendo íons Eu^{3+} é a facilidade de interpretação dos seus espectros, baseado na estrutura eletrônica dos seus níveis de energia, uma vez que este íon possui seu principal estado emissor $^5\text{D}_0$ não degenerado.

As propriedades espectroscópicas de materiais terras raras têm sido largamente estudadas com base no desdobramento do campo cristalino dos subníveis $^{2S+1}\text{L}_J$ oriundas da configuração eletrônica $4f^N$ do íon TR^{3+} [10–12]. Do ponto de vista de espectroscopia, o íon európio trivalente apresenta uma alta intensidade de emissão monocromática vermelha e também têm sido consideravelmente usada como sonda luminescente devido os seguintes requisitos: i) os estados excitados $^5\text{D}_J$ ($J = 0, 1, 2$ e 3) encontram-se bem separados ($\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$) do estado fundamental $^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6) — Com base no número de bandas observadas no desdobramento no máximo $(2J+1)$ — componentes das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ pode-se propor a simetria pontual do ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} ; ii) o principal nível emissor, $^5\text{D}_0$, e o estado fundamental $^7\text{F}_0$ são não degenerados, conduzindo a uma única transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ quando o íon Eu^{3+} situa-se apenas um sítio de simetria do tipo C_s , C_n ou C_{nv} — Estas propriedades espectroscópicas facilitam a interpretação dos dados espectrais que fornecem informações sobre eventual existência de mais de um sítio de simetria no ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} ; iii) a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, permitida por dipolo magnético, é normalmente utilizada como uma transição de referência pois a intensidade desta transição é praticamente insensível ao perturbação do campo cristalino, conseqüentemente do ambiente químico; iv) o longo decaimento luminescente nível $^5\text{D}_0$ (milissegundos) e v) grande deslocamento Stoke quando o espectro de emissão são obtidos através de excitação direto no nível $^5\text{L}_6$ em torno de 393 nm do íon Eu^{3+} ou por meio de estados excitados de mais alta energia, pertencentes aos ligantes, matrizes inorgânicas ou poliméricas.

Materiais vítreos contendo íons terras raras têm sido largamente estudados devido às suas potenciais aplicações como dispositivos ópticos como: laser e fibras, amplificadores ópticos, etc. Os íons TR^{3+} dopados em vidro têm uma grande vantagem sobre sistema cristalino, desde que eles possam ser facilmente preparados com alta qualidade óptica em uma grande variedade de composição química [13]. As propriedades ópticas destes materiais vítreos estão diretamente relacionadas às transições intraconfiguracionais oriundas das configurações eletrônicas $4f^N$ dos íons TR^{3+} . Atualmente, os fundamentos teóricos para racionalização destas transições ambas radiativas e não radiativas estão bem estabelecidos. A teoria Judd–Ofelt tem sido utilizada para fornecer informações sobre a covalência, propriedades mecânicas e qualitativas do meio. Entretanto, existe certo número de problemas relacionados a aplicação da teoria para interpretação dos resultados obtidos, particularmente para casos de vidros e polímeros. Dentre os problemas pode-se enfatizar a negligência sistemática da contribuição do mecanismo do acoplamento dinâmico para as intensidades das transições $4f-4f$ [13]. Malta *et al.* abordou os principais aspectos dos fundamentos teóricos sobre o uso desta teoria e a interpretação dos resultados.

Um dos efeitos da distribuição de diferentes sítios de simetria ocupados pelo íon TR^{3+} é produzir alargamento não homogêneo das bandas. O nível Stark sobrepõe de maneira que, em muitos casos, mesmo a técnica de luminescência de linhas finas não auxilia a identificação de um determinado sítio de simetria ocupado pelo íon terra rara.

Os parâmetros de intensidade Ω_λ , em materiais vítreos ou poliméricos, correspondem aos valores médios estatísticos sobre todos os sítios. Estes valores determinados experimentalmente incorporam ambas as contribuições do acoplamento dinâmico (AD) e dipolo elétrico forçado (DEF). A dependência sobre a polarizabilidade dos íons vizinhos confere uma maior dependência da contribuição AD sobre a natureza do ambiente química.

Uma correlação tem sido observada, que os compostos com maiores graus de covalência tendem apresentar maiores valores do parâmetro de intensidade Ω_2 , sugerindo que, neste caso, o mecanismo de AD é dominante. Por exemplo: os óxidos e calcogenetos de terras raras apresentam maiores valores de Ω_2 do que os fluoretos que possuem menor ligação covalente.

Malta *et al.* demonstraram alguns aspectos básicos sobre a teoria das intensidades 4f–4f para materiais vítreos, e observou que as características atômica dos íons terras raras e a interação do campo ligante, bem como o formalismo dos mecanismos AD e DEF das intensidades 4f–4f. Também, observaram que nos materiais vítreos é possível correlacionar os parâmetros Ω_2 e a covalência, porém o mesmo não é evidente para os parâmetros Ω_4 e Ω_6 , devido à rigidez do meio.

Nesta tese será abordado o estudo sobre a intensidade das transições 4f⁶ a partir dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 , obtidas experimentalmente para os compostos cristalinos de európio e sistemas poliméricos dopados: PHB:Eu(tta)₃, PMMA:Eu(tta)₃, PHB:Eu(acac)₃ e PMMA:Eu(acac)₃.

As propriedades fotoluminescentes dos complexos de terras raras (centros emissores) serão investigadas, principalmente considerando apenas os mecanismos de acoplamento dinâmico e dipolo elétrico forçado [14]. A determinação dos parâmetros de intensidade será feitas a partir dos dados experimentais dos coeficientes de emissão espontâneas de algumas transições 4f–4f dos íons terras raras trivalentes [10,14]. A partir dos espectros de excitação e emissão obterão informações sobre os processos de transferência de energia Ligante–Metal e a potencialidade dos complexos como centros emissores de luz, uma vez que um bom centro emissor deve ter, no mínimo, valores altos de eficiência quântica de emissão. O método de obtenção dos parâmetros de intensidade experimentais e suas teorias encontram-se descritas abaixo.

A intensidade de luminescência, I , das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J= 0, 1, 2, 3$ e 4) do íon Eu^{3+} pode ser expressa pela equação:

$$I_{0 \rightarrow J} = \hbar \omega_{0 \rightarrow J} A_{0 \rightarrow J} N_0 \equiv S_{0 \rightarrow J} \quad (1)$$

onde $A_{0 \rightarrow J}$ é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein e $S_{0 \rightarrow J}$ é a superfície da curva de emissão correspondente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ e N_0 é a população de níveis excitados (5D_0) [15]. Na determinação experimental dos coeficientes $A_{0 \rightarrow J}$ a transição de dipolo magnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ será tomada como referência interna desde que sua intensidade é quase insensível ao ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} ($A_{0 \rightarrow 1} \cong 50 \text{ s}^{-1}$), enquanto que as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0, 2, 3, 4$ são governadas pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado. Os coeficientes experimentais são dados por:

$$A_{0 \rightarrow J} = \frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{S_{0 \rightarrow 1}} \frac{S_{0 \rightarrow J}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} \quad (2)$$

onde $\sigma_{0 \rightarrow J}$ corresponde a energia do baricentro da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (in cm^{-1}) e $S_{0 \rightarrow J}$ é a área sob a curva de emissão correspondente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$. Desde que existe uma relação direta entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (hipersensível ao ambiente químico) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e os elementos de matriz reduzidos $U^{(2)}$ e $U^{(4)}$, os parâmetro de intensidade Ω_2 e Ω_4 serão determinados diretamente a partir dos espectrais dessas transições, de acordo com a expressão:

$$A = \frac{4e^2 \omega^3}{3h c^3} \chi \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \left\langle ^7F_J \left\| U^{(\lambda)} \right\| ^5D_0 \right\rangle^2 \quad (3)$$

onde χ é o fator de correção de campo local de Lorentz o qual esta relacionado com o índice de refração do meio pela expressão $\chi = n(n^2+2)^2/9$ (em complexos $n = 1,5$) e $\left\langle {}^7F_\lambda \left\| U^{(\lambda)} \right\|^5 D_0 \right\rangle^2$ são os quadrados dos elementos de matriz duplamente reduzidos com valores 0,0032 e 0,0023 para $\lambda=2$ e 4, respectivamente. A taxa não radiativa A_{nrad} será determinada através da relação entre o tempo de vida do nível emissor e a taxa de decaimento total, $A_{\text{tot}} = \frac{1}{\tau} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}$, medido experimentalmente, onde $A_{\text{rad}} = \sum A_{0J} = A_{00} + A_{01} + A_{02} + A_{03} + A_{04}$. O tempo de vida do estado emissor será calculado através de medidas experimentais de decaimento de luminescência. Com base nesses dados, a eficiência quântica do estado emissor (η) será determinada, de acordo com a relação [15]:

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (4)$$

5.2.1. Investigação luminescente baseado nos espectros de excitação

5.2.1.1. PHB e PMMA dopados com $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

A Figura 5.7 mostra o espectro de excitação do complexo hidratado $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ registrado na região de 250 a 520 nm, monitorando a emissão na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em torno de 613 nm, a temperatura ambiente (298 K). O espectro apresenta uma banda larga centrada em torno de 350 nm associada à transição permitida $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ pertencente ao ligante tta sobreposta com as bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais- $4f^6$ relativas aos níveis de energia $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (394 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ (415 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (464 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ (525 nm) e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ (578 nm). É observado que os espectros de excitação do complexo hidratado apresentam bandas de maior intensidade na região de absorção do ligante tta comparado com aquelas das transições $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_J$ do íon európio trivalente, sugerindo o ligante tta pode atuar como sensibilizador de luminescência no processo de transferência de energia Ligante tta- Eu^{3+} .

Figura 5.7. Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ no intervalo de 250 a 590 nm, registrado a 298 K, monitorando a emissão em 614 nm.

Além disso, os espectros de excitação do complexo tenoiltrifluoroacetilacetato de európio dopado em diferentes concentrações na matriz polimérica PHB (Figura 5.8) exibem uma banda larga de absorção de alta intensidade centradas em ~ 350 nm, oriundas da parte orgânica do polímero e do ligante tta. Nota-se que, com o aumento da concentração de dopagem, os sistemas poliméricos apresentam maior característica do complexo hidratado (Figura 5.7). Por outro lado, os dados espectrais registrados para o sistema em menores concentrações de dopagem exibem uma banda larga e intensa apresentando uma faixa espectral de excitação de 320 a 370 nm. Nota-se também que, devido a alta intensidade desta banda fica imperceptível as transições intraconfiguracionais 4f do íon Eu^{3+} , exceto aquelas ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$ (380 nm) e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (465 nm) [16,17].

Figura 5.8. Espectros de excitação registrados a temperatura ambiente, no intervalo de 250–590 nm, sob emissão em 614 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a*) PHB:1%Eu(tta)₃, *b*) PHB:3%Eu(tta)₃, *c*) PHB:5%Eu(tta)₃, *d*) PHB:7%Eu(tta)₃ e *e*) PHB:10%Eu(tta)₃.

No caso dos filmes como o polímero PMMA dopado com o complexo do íon Eu^{3+} nas porcentagens de 1, 5, 10 e 15 %, os seus espectros de excitação exibem uma banda larga de absorção de alta intensidade centradas em ~ 360 nm, oriundas da parte do polímero e do ânion tta^- . Observa-se que, com o aumento da concentração de dopagem, o perfil das bandas mostram-se semelhantes aos do complexo de Eu^{3+} , com exceção do sistema PMMA:1% $\text{Eu}(\text{tta})_3$, que apresenta uma banda intensa mais estreita. A Figura 5.9 exhibe, também, as transições eletrônicas atribuídas aos níveis de energia ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$ (380 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (393 nm) e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (465 nm) [16,17].

Figura 5.9. Espectros de excitação registrados a temperatura ambiente, no intervalo de 250–590 nm, sob emissão em 614 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a*) PMMA:1% $\text{Eu}(\text{tta})_3$, *b*) PMMA:5% $\text{Eu}(\text{tta})_3$, *c*) PMMA:10% $\text{Eu}(\text{tta})_3$ e *d*) PMMA:15% $\text{Eu}(\text{tta})_3$.

Ao comparar os dados espectrais de excitação dos dois sistemas poliméricos PMMA e PHB dopados, torna-se evidente que os filmes apresentam perfis das bandas de absorção de maior intensidade são também diferentes daquelas obtidas para o complexo hidratado. Este resultado indica que a incorporação do complexo nas matrizes poliméricas possibilita uma transferência de energia mais eficiente, sugerindo que o PHB e PMMA atuam como co-sensibilizadores de luminescência.

5.2.1.2. PHB e PMMA dopados com $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

A [Figura 5.10](#) mostra o espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ registrado na região de 250 a 590 nm, monitorado na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em 613 nm, à temperatura ambiente (298 K). O espectro apresenta uma banda de absorção larga centrada em 350 nm associada à transição $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ do complexo de acac de Eu^{3+} que exibe menor intensidade do que no complexo contendo o ligante tta. Ademais, as bandas finas características de oriundas das transições $4f^6-4f^6$ foram atribuídas aos níveis de energia: $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ (360 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (393 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (465 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ (535 nm) e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ (578 nm) têm maior intensidade de absorção que o ligante acetilacetato. Neste caso, o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ apresenta bandas de maior intensidade de absorção para as transições $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_j$ do íon európio trivalente do que da parte orgânica, sugerindo o ligante acac não pode atuar como sensibilizador de luminescência eficiente. Esta evidência é devida ao *gap* de energia entre o estado tripleto do acac e o primeiro nível emissor ($\text{T}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$) do íon Eu^{3+} que favorece o processo não radiativo.

Figura 5.10. Espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ no intervalo de 250 a 590 nm, registrado a 298 K, monitorado na emissão em 614 nm.

De posse dos espectros de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ dopado em diferentes concentrações na matriz polimérica do PHB (Figura 5.11), verifica-se bandas largas de absorção de alta intensidade no intervalo de 250 a 410 nm atribuída a parte orgânica do PHB e do ligante acac. Consta-se, também, a presença das bandas finas características das transições do íon Eu^{3+} , atribuídas como: ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (360 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (393 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (465 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ (535 nm) e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ (578 nm). O aumento da concentração de dopagem do complexo no sistema polimérico foi diretamente proporcional as intensidades das bandas (Figura 5.11). Vale ressaltar que, no espectro do PHB:1% $\text{Eu}(\text{acac})_3$ foram observadas duas bandas largas definidas, Contudo com o aumento da concentração de dopagem houve uma sobreposição destas bandas. Os dados espectrais mostraram o polímero PHB intensificou o processo de transferência de energia ligante-terra rara.

Figura 5.11. Espectros de excitação registrados a temperatura ambiente, no intervalo de 250–590 nm, sob emissão em 614 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a*) PHB:1%Eu(acac)₃, *b*) PHB:5%Eu(acac)₃, *c*) PHB:10%Eu(acac)₃ e *d*) PHB:15%Eu(acac)₃.

Para os filmes contendo o polímero PMMA dopado com o complexo [Eu(acac)₃(H₂O)₃] nas porcentagens de 1, 5, 10 e 15 %, os seus espectros de excitação exibem uma banda larga de absorção de alta intensidade centradas em ~330 nm (Figura 5.12), oriundas da parte do polímero e do ânion acac⁻. Observa-se que, com o aumento da concentração de dopagem, os perfis das bandas mostram-se semelhantes, à exceção do sistema PMMA:1%Eu(acac)₃ que apresenta uma banda de absorção mais estreita. A Figura 5.12 apresenta bandas finas de origem das transições eletrônicas atribuídas ao: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ (360 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (393 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ (415 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (465 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ (535 nm) e

$^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ (578 nm). Nota-se que o surgimento da transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ (415 nm) nos filmes de PMMA (Figura 5.12) não foi identificado na PHB:Eu(acac)₃ (Figura 5.11). Com base nos espectros de absorção do PMMA:Eu(acac)₃ sugere-se que o polímero PMMA apresenta menor contribuição no processo radiativo do sistema.

Figura 5.12. Espectros de excitação registrados a temperatura ambiente, no intervalo de 250–590 nm, sob emissão em 614 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: a) PMMA:1%Eu(acac)₃, b) PMMA:5%Eu(acac)₃, c) PMMA:10%Eu(acac)₃ e d) PMMA:15%Eu(acac)₃.

Ao comparar os dados espectrais de excitação das matrizes poliméricas PHB e PMMA dopadas com [Eu(acac)₃(H₂O)₃], observa-se que os filmes apresentam perfis semelhantes das bandas de absorção de maior intensidade, exceto aquela de menor concentração de dopagem (1%), evidenciando que o polímero PHB é mais eficaz que o PMMA em sensibilizar o íon Eu³⁺.

5.2.2. Investigação luminescente baseado nos espectros de Emissão

5.2.2.1. PHB e PMMA dopados com $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

O estudo da espectroscopia de emissão fotoluminescente foi baseado nos dados experimentais dos espectros de emissão para os sistemas poliméricos de PHB e PMMA dopados com complexos de β -dicetonatos de európio trivalente.

Vale ressaltar que as investigações espectroscópicas do complexo hidratado $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ já foi reportado por Malta *et al* [13], os seus dados serão utilizados no presente trabalho com o intuito de comparar os seus dados fotoluminescentes com aqueles dos sistemas poliméricos dopados. Portanto, o espectro do $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresenta bandas finas atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, onde $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 , sendo a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a mais proeminente (Figura 5.13 inserida).

Os espectros de emissão do sistema PHB: $x\%$ Eu(tta) $_3$, onde $x = 1, 3, 5, 7$ e 10 , foram registrados na região do visível de 560 a 720 nm, a 298 K, monitorando as excitações no máximo das bandas de absorção em 393 nm pertencente a transição intraconfiguracional $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} (Figura 5.13). Verifica-se que o sistema polimérico apresenta bandas alargadas atribuídas às transições $4f-4f$ pertencente aos níveis característicos de energia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 4$) do íon európio, quando comparadas com aquelas do complexo precursor. Este comportamento espectroscópico é devido ao efeito da distribuição de diferentes sítios de simetria ocupados pelo íon Eu^{3+} no polímero, produzindo um alargamento não homogêneo das bandas de emissão [13]. Também é observado nos espectros de emissão dos filmes poliméricos dopados (Figura 5.13) um aumento nas intensidades luminescentes em função do aumento da dopagem de 1 a 10% , quando o sistema é excitado diretamente no íon Eu^{3+} . Os resultados fotoluminescentes sugerem que existe uma maior transferência de energia ligante-

metal para o filme de maior concentração de dopagem PHB:10%Eu(tta)₃, indicando que o sistema não apresenta supressão de luminescência induzida pela concentração.

Figura 5.13. Espectros de emissão dos filmes dopados em diferentes concentrações a temperatura ambiente e, sob excitação em 393 nm: a) PHB:1%Eu(tta)₃, b) PHB:3%Eu(tta)₃, c) PHB:5%Eu(tta)₃, d) PHB:7%Eu(tta)₃ e e) PHB:10%Eu(tta)₃. A figura inserida apresenta o espectro de emissão do complexo hidratado [Eu(tta)₃(H₂O)₂].

Por outro lado, quando (Figura 5.14) monitorados sob excitação em 338 nm da parte orgânica, os espectros de emissão dos filmes poliméricos dopados apresentam maior intensidade luminescente para a concentração de 5%, comparando com aqueles excitados na banda e absorção do íon Eu³⁺ (393 nm). Isto sugere existir uma maior transferência de energia Ligante–Metal para o filme PHB:5%Eu(tta)₃, indicando também que o sistema apresenta o

fenômeno de supressão de luminescência pela concentração. É importante relatar que os espectros de emissão dos filmes PHB:Eu(tta)₃ não exibem bandas largas oriundas da fosforescência da parte orgânica (Figura 5.14) na região espectral de 400 a 600 nm. Este resultado sugere que os processos de transferência de energia do estado tripleto dos ligantes para os níveis excitados do íon európio são eficientes.

Figura 5.14. Espectros de emissão dos filmes dopados em diferentes concentrações a temperatura ambiente, sob excitação em 338 nm: *a*) PHB:1%Eu(tta)₃, *b*) PHB:3%Eu(tta)₃, *c*) PHB:5%Eu(tta)₃, *d*) PHB:7%Eu(tta)₃ e *e*) PHB:10%Eu(tta)₃.

Também é observado no espectro de emissão do filme PHB:5%Eu(tta)₃ (Figura 5.15), uma maior intensidade luminescente quando a excitação é monitorada na banda de absorção do próprio polímero (338 nm) quando comparado com aquele registrado sob excitação na banda de absorção do íon európio. Estes dados fotoluminescentes sugerem que existe uma maior transferência de energia Ligante–Metal quando o sistema PHB:5%Eu(tta)₃ é excitado

na banda do polímero, sugerindo o que PHB atua como um sensibilizador de luminescência e que este sistema comporta-se como dispositivo molecular conversores luz (DMCL).

Figura 5.15. Espectros de emissão do filme dopado PHB:5%Eu(tta)₃ a temperatura ambiente, sob excitação em 338 nm. Fotografia inserida mostra o filme dopado (5%) sob irradiação com lâmpada ultravioleta (366 nm).

Os dados de fotoluminescência do sistema PMMA:x%Eu(tta)₃, onde x = 1, 5, 10 e 15, foram obtidos a partir dos espectros de emissão registrado na região do visível de 550 a 720 nm, a 298 K, com excitação em 393 nm pertencente a transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ do íon Eu³⁺ (Figura 5.16). Nota-se que o sistema polimérico apresenta bandas alargadas atribuídas às transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J = 0, 1, 2, 3 e 4) do íon terra rara semelhante àqueles registrados para os filmes PHB:Eu(tta)₃. Conseqüentemente, o efeito da distribuição de diferentes sítios de simetria ocupados pelo íon európio dopado no polímero onde as bandas de emissão sofrem alargamento não homogêneo. Neste caso também é observado que nos espectros de emissão dos filmes PMMA:Eu(tta)₃ (Figura 5.16) houve um aumento das

intensidades luminescentes em função do aumento da concentração de dopagem de 1 a 15 %, sob excitação em 393 nm, indicando maior transferência de energia ligante- Eu^{3+} para o filme de maior concentração de dopagem PMMA:15% $\text{Eu}(\text{tta})_3$.

Figura 5.16. Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente, no intervalo de 550–720 nm, sob excitação em 393 nm (transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ no íon Eu^{3+}) dos filmes dopados em diferentes concentrações: a) PMMA:1% $\text{Eu}(\text{tta})_3$, b) PMMA:5% $\text{Eu}(\text{tta})_3$, c) PMMA:10% $\text{Eu}(\text{tta})_3$ e d) PMMA:15% $\text{Eu}(\text{tta})_3$.

Já os espectros de emissão do sistema PMMA: $\text{Eu}(\text{tta})_3$ (Figura 5.17), sob excitação em 350 nm da parte orgânica, apresentam maior intensidade luminescente para a concentração 5% comparados com aqueles excitados na banda e absorção do íon Eu^{3+} (393 nm). Ademais, o comportamento espectroscópico é semelhante para os sistemas PMMA e PHB, exibindo maiores intensidades na concentração de 5% e também mostraram o fenômeno de supressão

de luminescência pela concentração. Neste caso, as bandas largas oriundas da fosforescência da parte orgânica também são ausentes nos espectros de emissão dos filmes PMMA:Eu(tta)₃ na região espectral de 400 a 600 nm (Figura 5.17), sugerindo que o processo de transferência de energia do estado T da parte orgânica para os níveis dos estados excitados do íon Eu³⁺ é eficiente. Os resultados das propriedades de espectroscopia óptica sugerem que o polímero PMMA também atua como um sensibilizador luminescente e que este sistema se comporta como DMCL semelhante ao polímero PHB.

Figura 5.17. Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente, no intervalo de 400–720 nm, sob excitação em 350 nm (absorção máxima identificado com dados espectrais de espectro de excitação) dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a*) PMMA:1%Eu(tta)₃, *b*) PMMA:5%Eu(tta)₃, *c*) PMMA:10%Eu(tta)₃ e *d*) PMMA:15%Eu(tta)₃.

5.2.2.2. PHB e PMMA dopados com $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Os dados fotoluminescentes do complexo hidratado $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ serão utilizados com o intuito de comparar as propriedades espectroscópicas deste composto com aqueles dos sistemas poliméricos PHB e PMMA dopados. Deste modo, o espectro de emissão do complexo acetilacetato de európio exibe bandas finas atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, sendo a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a de maior intensidade luminescente como ilustrada na [Figura 5.18 inserida](#).

O sistema PHB:x% $\text{Eu}(\text{acac})_3$, onde x = 1, 5, 10 e 15 apresenta espectros de emissão do registrado na região do espectral de 550 a 720 nm, a 298 K, sob excitações das bandas de absorção em 393 nm atribuída à transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} ([Figura 5.18](#)). Constatase que o sistema polimérico apresenta bandas alargadas atribuídas às transições 4f–4f oriundo dos níveis de energia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0, 1, 2, 3 \text{ e } 4}$ do íon Eu^{3+} , quando comparadas com aquelas do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Este comportamento fotoluminescente é devido ao efeito da distribuição de diferentes sítios de simetria ocupados pelo íon Eu^{3+} no polímero, produzindo um alargamento não homogêneo das bandas de emissão. Também é observado nos espectros de emissão dos filmes poliméricos dopados ([Figura 5.18](#)) um aumento nas intensidades luminescentes em função do aumento da dopagem de 1 a 15 %, quando o sistema é excitado no nível de energia $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} . Os resultados de espectroscopia óptica sugerem que o filme de maior concentração de dopagem PHB:15% $\text{Eu}(\text{acac})_3$ é o que mostra maior intensidade, indicando que o sistema não apresenta supressão de luminescência induzida pela concentração do dopante. Além do mais, a relação das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ apresenta-se menor para o PHB dopado com 5% do complexo de európio evidenciando o menor caráter hipersensível da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Vale informar que os espectros de emissão das amostras PHB: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ apresentam bandas largas oriundas da fosforescência da parte orgânica ([Figura 5.18](#)) na região espectral

de 400 a 600 nm, diferindo dos PHB e PMMA dopados com os complexos de tenoiltrifluoroacetato de európio. Este fato sugere que os processos de transferência de energia do estado tripleto dos ligantes para os níveis excitados do íon európio não são tão eficientes quanto os sistemas poliméricos dopados com $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Figura 5.18. Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente, no intervalo de 550–720 nm, sob excitação em 393 nm (transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ no íon Eu^{3+}) dos filmes dopados em diferentes concentrações: a) PHB:1% $\text{Eu}(\text{acac})_3$, b) PHB:5% $\text{Eu}(\text{acac})_3$, c) PHB:10% $\text{Eu}(\text{acac})_3$ e d) PHB:15% $\text{Eu}(\text{acac})_3$. A figura inserida mostra o espectro de emissão do complexo precursor $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Por outro lado, quando monitora-se a excitação na parte orgânica, em 330nm, observa-se nos espectros de emissão dos filmes poliméricos dopados (Figura 5.19) que na concentração de dopagem de 10% apresenta maior intensidade luminescente do que o de 15%. Isto sugere que existe uma maior transferência de energia ligante-metal para o filme PHB:10%Eu(acac)₃ indicando também que o sistema PHB:Eu(acac)₃ apresenta o fenômeno de supressão de luminescência pela concentração. Os espectros de emissão do sistema PHB:Eu(acac)₃ sob excitação em 330 nm apresentam perfis espectrais semelhantes, na faixa de 400 a 600 nm, quando comparados com aqueles sob excitação em 393 nm, os quais também mostram bandas largas oriundas da fosforescência da parte orgânica (Figura 5.19), mas diferentes do comportamento óptico apresentado pelos sistemas PHB:Eu(tta)₃ e PMMA:Eu(tta)₃.

Figura 5.19. Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente, sob excitação em 330 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: a) PHB:1%Eu(acac)₃, b) PHB:5%Eu(acac)₃, c) PHB:10%Eu(acac)₃ e d) PHB:15%Eu(acac)₃.

Na [Figura 5.20](#) apresentam-se os dados espectrais de emissão dos filmes PMMA:x%Eu(acac)₃, onde x = 1, 5, 10 e 15, registrados na região espectral de 550 a 720 nm, a 298 K, sob excitações na banda de absorção do íon Eu³⁺, em 393 nm, transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$. A Estes filmes apresentaram as bandas características oriundas dos níveis de energia $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ do íon európio trivalente. Estas bandas quando comparadas àquelas do complexo [Eu(acac)₃(H₂O)₃] mostram-se mais alargadas e se devem ao efeito da distribuição de diferentes sítios em torno do ambiente químico do íon Eu³⁺ no polímero, produzindo alargamento não homogêneo das bandas de emissão, modificando os perfis espectrais das matrizes poliméricas. Nos espectros de emissão dos filmes PMMA:Eu(acac)₃ ([Figura 5.20](#)) também é observado um aumento nas intensidades luminescentes em função do aumento da dopagem de 1 a 15 %, sob excitação no nível $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ do íon Eu³⁺. O sistema com maior concentração de dopante PMMA:15%Eu(acac)₃ mostra maior intensidade das bandas, indicando não existir supressão de luminescência pela concentração.

Vale ressaltar que os espectros de emissão das amostras PMMA:Eu(acac)₃ apresentam bandas largas procedentes da fosforescência da parte orgânica ([Figura 5.20](#)), na região espectral de 420 a 600 nm, diferindo dos resultados obtidos para os filmes de PHB e PMMA dopados com [Eu(tta)₃(H₂O)₂]. Este fato sugere que os processos de transferência de energia dos estados tripleto da parte orgânica para os níveis excitados do íon európio não são eficientes quando comparados com os filmes poliméricos PMMA:Eu(tta)₃.

Figura 5.20. Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente, sob excitação em 393 nm (transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ no íon Eu^{3+}) dos filmes dopados em diferentes concentrações: a) PMMA:1%Eu(acac)₃, b) PMMA:5%Eu(acac)₃, c) PMMA:10%Eu(acac)₃ e d) PMMA:15%Eu(acac)₃.

Quando a excitação é monitorada na parte orgânica do ligante em 350 nm, os espectros de emissão do sistema PMMA:Eu(acac)₃ apresentam maior intensidade de luminescência para a amostra com 5% concentração do dopante (Figura 5.21), evidenciando o fenômeno de supressão de luminescência pela concentração, diferindo dos dados, sob excitação em 393 nm. Ademais, o comportamento espectroscópico é semelhante para os sistemas PMMA e PHB, exibindo maiores intensidades de luminescência nas concentrações de 5% e 10%, respectivamente. As bandas de emissão do PMMA:Eu(acac)₃ registradas na região espectral de 400 a 600 nm, sob excitação em 310 nm, oriundas da fosforescência da parte orgânica não exibem alta intensidade luminescente (Figura 5.21). Este fato sugere que o

processo de transferência de energia do estado **T** da parte orgânica para os níveis dos estados excitados do íon Eu^{3+} nos filmes $\text{PMMA}:\text{Eu}(\text{acac})_3$, com excitação em 310 nm, é mais eficiente do que monitorado à excitação em 393 nm.

Figura 5.21. Espectros de emissão registrados a temperatura ambiente, sob excitação em 310 dos filmes dopados em diferentes concentrações: a) $\text{PMMA}:1\%\text{Eu}(\text{acac})_3$, b) $\text{PMMA}:5\%\text{Eu}(\text{acac})_3$, c) $\text{PMMA}:10\%\text{Eu}(\text{acac})_3$ e d) $\text{PMMA}:15\%\text{Eu}(\text{acac})_3$.

De forma geral, todos os espectros de emissão dos sistemas poliméricos (PHB e PMMA) dopados com complexos de β -dicetonatos (tta e acac) contendo Eu^{3+} (configuração $4f^6$) exibem bandas oriundas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$). Estas bandas são atribuídas em torno de: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (580 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (593 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (614 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (654 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (703 nm) [16,17].

5.2.3. Parâmetros de intensidade experimentais

Os parâmetros de intensidades experimentais Ω_λ , coeficiente de emissão espontânea (A), tempos de vida (τ) e eficiência quântica do nível emissor 5D_0 (η) dos sistemas PHB:Eu(tta)₃, PMMA:Eu(tta)₃, PHB:Eu(acac)₃ e PMMA:Eu(acac)₃ foram determinados a partir dos dados espectrais experimentais (Tabela 5.2).

Considerando os parâmetros de intensidade experimentais, o sistema PHB:Eu(tta)₃ apresenta um aumento nos valores de Ω_2 em função da concentração de dopagem do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂]. Além disso, observa-se que os valores de Ω_2 são constantes ($43,6 \times 10^{-20} \text{cm}^2$), independentemente da concentração de dopagem do complexo para os filmes PMMA:x%Eu(tta)₃. Nota-se que os filmes contendo o ligante tta apresentam valores de Ω_2 maiores daqueles do complexo precursor. Por outro lado, A Tabela 5.2 mostra que os valores do parâmetro Ω_2 dos sistemas PHB:Eu(acac)₃ e PMMA:Eu(acac)₃ são menores do que do complexo de [Eu(acac)₃(H₂O)₃]. Vale enfatizar que os maiores valores do parâmetro Ω_2 para os PHB:Eu(tta)₃ e PMMA:Eu(tta)₃ (Tabela 5.2) são consequência de dois fatores simultâneos: a) a simetria em torno do íon Eu^{3+} permitindo a ocorrência de todas as componentes de posto ímpar no campo ligante não centrossimétrico e b) o caráter hipersensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ sugerindo que o ambiente químico dos íons Eu^{3+} é altamente polarizável. Isto sugere que o ambiente químico do íon Eu^{3+} nos sistemas poliméricos contendo o ânion tta^- são mais polarizáveis do que nos filmes contendo ânion acac^- .

Os valores do parâmetro de intensidade experimental Ω_4 para os sistemas PHB:Eu(tta)₃ e PMMA:Eu(tta)₃ são maiores do que o complexo dopante, mas são praticamente constante entre as matrizes polimérica dopadas. Quando se compara os valores

do parâmetro Ω_2 e Ω_4 de todos os sistemas poliméricos sugere o caráter sensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ refletivo pelo parâmetro de intensidade experimental Ω_4 .

Os valores maiores das taxas radiativas (A_{rad}) e os menores valores das taxas não radiativas (A_{nrad}) foram obtidos para os filmes PHB:Eu(tta)₃ e PMMA:Eu(tta)₃, os quais refletem diretamente nos altos valores de eficiência quântica do estado emissor 5D_0 (η) nestes complexos. (Tabela 5.2). Além do mais apresentaram valores elevados da eficiência quântica. O sistema PHB:Eu(acac)₃ e PMMA:Eu(acac)₃ mostraram comportamento fotoluminescente inverso.

Também foram determinados para os sistemas, os valores do parâmetro R_{02} que é definido como a razão entre a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ pela intensidade da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Esse parâmetro é uma medida da mistura de estados de acoplamento intermediário 7F_0 componentes do estado 7F_2 . Como pode ser observado, os valores de R_{02} são altos, mas constantes ($R_{02} = 0,013$), evidenciando uma intensidade considerável para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ resultante da mistura dos J's.

As curvas de decaimento radiativo dos filmes polímeros dopados com complexos de tta e acac com o íon európio trivalente foram obtidas a fim de determinar os tempos de vida (τ) e conseqüentemente os parâmetros de intensidades experimentais (Tabela 5.2). De modo geral, os tempos de vida do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} incorporado nas matrizes poliméricas PHB e PMMA com o ligante tta são maiores do que aquele do complexo hidratado $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, evidenciando uma diminuição das contribuições não radiativas do sistema e, portanto, um aumento no valor de eficiência quântica η . Estes dados fotoluminescentes sugerem que os sistemas PHB:Eu(tta)₃ e PMMA:Eu(tta)₃ atuam como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs) e nestes casos as matrizes poliméricas funcionam como co-sensibilizador de luminescência.

Tabela 5.2. Parâmetros de intensidades experimentais (Ω_λ), relação de intensidade (R_{02}), Taxas radiativas (A_{rad}), não radiativas (A_{nrad}) e total (A_{total}), tempo de vida do nível emissor 5D_0 (τ) e eficiência quântica de emissão (η), dos complexos precursores e sistemas poliméricos de PHB e PMMA dopados.

Sistemas Luminescentes	Ω_2 (10^{-20}cm^2)	Ω_4 (10^{-20}cm^2)	R_{02}	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	A_{total} (s^{-1})	τ (ms)	η (%)
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	33,0	4,6	0,013	923	2923	3846	0,260	29
PHB:1%Eu(tta) ₃	33,5	7,5	0,011	1161	1229	2390	0,418	33
PHB:3%Eu(tta) ₃	37,5	8,3	0,012	1291	1305	2596	0,385	49
PHB:5%Eu(tta) ₃	39,7	8,5	0,013	1359	1278	2637	0,379	50
PHB:7%Eu(tta) ₃	39,6	8,7	0,013	1356	1451	2807	0,356	52
PHB:10%Eu(tta) ₃	40,7	8,8	0,013	1391	1578	2969	0,337	48
PMMA:1%Eu(tta) ₃	43,0	10,4	0,010	1482	1788	3271	0,306	45
PMMA:5%Eu(tta) ₃	43,6	10,3	0,011	1497	1667	3164	0,316	47
PMMA:10%Eu(tta) ₃	43,6	10,5	0,011	1500	1544	3044	0,328	49
PMMA:15%Eu(tta) ₃	44,0	10,5	0,011	1513	1629	3142	0,318	48
[Eu(acac) ₃ (H ₂ O) ₃]	29,6	12,2	0,016	757	2609	3366	0,290	33
PHB:1%Eu(acac) ₃	15,1	9,3	0,015	637	3077	3714	0,269	17
PHB:5%Eu(acac) ₃	9,4	7,8	0,016	444	3904	4348	0,230	10
PHB:10%Eu(acac) ₃	20,4	9,1	0,015	792	3481	4274	0,234	19
PHB:15%Eu(acac) ₃	18,4	9,0	0,015	730	3015	3745	0,267	19
PMMA:1%Eu(acac) ₃	21,3	10,3	0,011	835	2553	3389	0,295	25
PMMA:5%Eu(acac) ₃	24,5	15,5	0,014	1007	2565	3572	0,280	28
PMMA:10%Eu(acac) ₃	25,0	10,3	0,014	948	2268	3215	0,311	29
PMMA:15%Eu(acac) ₃	24,5	9,8	0,015	924	2282	3206	0,312	29

5.3. Fotoluminescência dos sistemas contendo íon Tb³⁺

O íon térbio trivalente tem a configuração eletrônica 4f⁸ e contém os níveis Stark do íon Eu³⁺ (4f⁶), porém invertidos. Por exemplo, o nível fundamental é ⁷F₆ e seu primeiro estado emissor é o nível ⁵D₄. Devido à alta degenerescência desses níveis, ambas as atribuições das transições ⁷F₆→⁵D_J e ⁵D₄→⁷F_J, a partir dos espectros de excitação e emissão do íon Tb³⁺ tendem a ser mais complicados quando comparados àquelas do íon Eu³⁺ [18]. Portanto, o estudo das propriedades espectroscópicas dos compostos derivados do íon Tb³⁺, do ponto de vista teórico tem atraído uma atenção modesta quando comparado com o íon Eu³⁺.

O intervalo de energia entre os níveis ⁷F₀ e o ⁵D₄ e ⁵D₃ (14000 e 20000 cm⁻¹, respectivamente) coloca quase todas as transições ⁵D_{3,4}→⁷F₀₋₆ na região visível do espectro (com exceção da transição ⁵D₃→⁷F₆ situada na região do UV próximo). Todas as transições são relativamente fortes, em contraste com as transições ⁵D_J→⁷F₅₋₆ do íon Eu³⁺ que geralmente são muito fracas e situadas na região do infravermelho. Em geral, os processos de sensibilização para os complexos de Tb³⁺ pela irradiação ultravioleta são semelhantes àqueles dos complexos de Eu³⁺. Entretanto, é necessário que o estado tripleto do ligante se localize em região de maior energia ou em ressonância com o primeiro nível de emissão ⁵D₄ (~ 20400 cm⁻¹) do íon térbio [18,19].

De acordo com a regra empírica de Reinhoudt [20], o processo de cruzamento intersistema (CIS) será mais efetivo quando o *gap* de energia entre os estados singletos e tripletos do ligante, ΔE [¹ππ) – ³ππ)], for da ordem de magnitude de 5000 cm⁻¹. Além disso, Latva *et al.* [21] reportaram que a transferência intramolecular de energia de um ligante para o íon Tb³⁺ é mais favorecida quando a diferença de energia entre o estado **T** do ligante e o primeiro nível emissor ⁵D₄ do Tb³⁺ for maior que 2000 cm⁻¹. No caso contrário pode existir o fenômeno de retro-transferência de energia partido do íon Tb³⁺ para o estado tripleto do

ligante, $^5D_4 \rightarrow T$, que atua como um processo não radiativo, e conseqüentemente, diminui a eficiência de luminescência [22].

No presente trabalho foram estudados o comportamento espectroscópico dos polímeros PHB e PMMA dopados com complexo $[Tb(acac)_3(H_2O)_3]$ e $[Tb(Hsal)_3(H_2O)]$, a partir dos espectros de excitação e emissão, com o intuito de investigar os processos de transferência de energia de emissores verde.

5.3.1. Investigação luminescente dos sistemas Polímero: $Tb(acac)_3$

Dentre os complexos de β -dicetonatos, o $[Tb(acac)_3(H_2O)_3]$ é um dos que apresentam luminescência de maior intensidade, com um ΔE igual a 5600cm^{-1} portanto foi o escolhido para o desenvolvimento dos filmes dopados com complexos de β -dicetonas [23].

As Figuras 5.22 e 5.23 apresentam os espectros de excitação do complexo $[Tb(acac)_3(H_2O)_3]$ dopado nos polímeros PHB e PMMA na faixa espectral de 250 a 520 nm, a temperatura ambiente sob emissão na transição hipersensível do íon Tb^{3+} em 548 nm. Ademais, o complexo de térbio hidratado (Figura 5.22e) exhibe bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais que não aparecem nos espectros dos polímeros dopados, sendo observadas apenas as transições $^7F_5 \rightarrow ^5G_6$ (377nm) e $^7F_5 \rightarrow ^5D_4$ (486nm). Na região de 250 a 400 nm, os espectros apresentam uma banda larga com máximo em torno de 320 nm associada à transição permitida $S \rightarrow S_0$ pertencente ao ligante acetilacetato.

Os espectros de excitação do sistema PHB:x% $Tb(acac)_3$ onde $x = 1, 5, 10$ e 15 exibem uma banda larga de alta intensidade oriunda da parte orgânica ligante (Figuras 5.22), com máximos que se deslocam para região do vermelho à medida que a concentração do complexo de acetilacetato de térbio aumenta. Nota-se também que as bandas atribuídas as transições

$^7F_5 \rightarrow ^5G_6$ e $^7F_5 \rightarrow ^5D_4$ (377 e 486 nm) observadas no espectro do complexo $[Tb(acac)_3(H_2O)_3]$

são totalmente suprimidas para o sistema polimérico PHB dopado.

Figura 5.22. Espectros de excitação registrados a 298 K, sob emissão em 548 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a)* PHB:1%Tb(acac)₃, *b)* PHB:5%Tb(acac)₃, *c)* PHB:10%Tb(acac)₃, *d)* PHB:15%Tb(acac)₃ e *e)* complexo $[Tb(acac)_3(H_2O)_3]$.

Figura 5.23. Espectros de excitação registrados a 298 K, sob emissão em 548 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a)* PMMA:1%Tb(acac)₃, *b)* PMMA:5%Tb(acac)₃, *c)* PMMA:10%Tb(acac)₃, *d)* PMMA:15%Tb(acac)₃ e *e)* complexo $[Tb(acac)_3(H_2O)_3]$.

Vale enfatizar que os dados espectrais de excitação (Figura 5.23) do sistema PMMA:x%Tb(acac)₃ (x = 1, 5, 10 e 15) apresentam grande semelhança com aqueles obtidos para os filmes PHB:Tb(acac)₃ (Figura 5.22). Porém, os baricentros das bandas do PMMA:Tb(acac)₃ com concentração de dopagem de 10 e 15% apresentam os mesmos perfis e deslocamentos para a mesma região de menor energia, indicando a saturação por concentração.

As Figuras 5.24 e 5.25 exibem os espectros de emissão do complexo [Tb(acac)₃(H₂O)₃] dopado nos polímeros PHB e PMMA na faixa espectral de 450 a 700 nm, a temperatura ambiente sob excitação na transição em torno de 345 nm do íon Tb³⁺ que também é sobreposta com a transição da parte orgânica. Os espectros exibem bandas oriundas das ⁵D₄→⁷F_J (J = 0–6) do íon metálico atribuídas as transições ⁵D₄→⁷F₆ (490 nm), ⁵D₄→⁷F₅ (545 nm), ⁵D₄→⁷F₄ (587 nm), ⁵D₄→⁷F₃ (621 nm), ⁵D₄→⁷F₂ (653 nm), ⁵D₄→⁷F₁ (669 nm) e ⁵D₄→⁷F₀ (682 nm). A transição hipersensível ⁵D₄→⁷F₅ é predominante nos espectros de emissão, com grande diferença de energia entre o nível emissor ⁵D₄ e o nível final ⁷F₅ ao redor de 15.000 cm⁻¹. Portanto, compostos de Tb³⁺ geralmente exibem uma emissão monocromática da cor verde sob irradiação UV.

Verifica-se que o sistema polimérico apresenta bandas alargadas atribuídas às ⁵D₄→⁷F_J do íon térbio, quando comparadas àquelas do complexo precursor [Tb(acac)₃(H₂O)₃]. Este comportamento espectroscópico é devido ao efeito da distribuição de diferentes sítios de simetria ocupados pelo íon Tb³⁺ no polímero, produzindo um alargamento não homogêneo das bandas de emissão [13]. Também é observado nos espectros de emissão dos filmes poliméricos dopados (Figura 5.24) um aumento nas intensidades luminescentes em função do aumento da dopagem de 1 a 10 %, quando o sistema é excitado diretamente no íon terra rara. Contudo, o filme de maior concentração de dopagem PHB:15%Tb(acac)₃ apresenta supressão de luminescência induzida pela concentração.

Figura 5.24. Espectros de emissão registrados a 298 K, sob excitação em 345 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a*) PHB:1%Eu(acac)₃, *b*) PHB:5%Eu(acac)₃, *c*) PHB:10%Eu(acac)₃ e *d*) PHB:15%Eu(acac)₃. A figura inserida apresenta o espectro de emissão do complexo [Tb(acac)₃(H₂O)₃].

Figura 5.25. Espectros de emissão registrados a 298 K, sob excitação em 345 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a*) PMMA:1%Tb(acac)₃, *b*) PMMA:5%Tb(acac)₃, *c*) PMMA:10%Tb(acac)₃ e *d*) PMMA:15%Tb(acac)₃.

Os dados espectrais de emissão do sistema de PMMA:Tb(acac)₃ exibiram as bandas características das transições intraconfiguracionais $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-6$) do íon Tb³⁺ (Figura 5.25). Notou-se que o sistema polimérico apresenta bandas alargadas atribuídas às $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ do íon térbio, quando comparadas àquelas do complexo precursor [Tb(acac)₃(H₂O)₃], evidenciando alargamento não homogêneo das bandas de emissão. Também é observado um aumento nas intensidades luminescentes em função do aumento da dopagem de 1 a 10 %, quando o sistema é excitado no íon Tb³⁺. Entretanto, o filme PMMA:15%Tb(acac)₃ apresenta supressão de luminescência induzida pela concentração.

Os resultados do estudo de fotoluminescência do complexo [Tb(acac)₃(H₂O)₃], dopado nas matrizes poliméricas PHB e PMMA exibem alta intensidade luminescente, sugerindo uma eficiente transferência de energia Ligante–Metal. Portanto, estes sistemas comportam-se como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL).

5.3.2. Investigação luminescente do sistema PMMA:Tb(Hsal)₃

Os espectros de excitação dos sistemas de PMMA:x%Tb(Hsal)₃, onde $x = 1, 5, 10$ e 15 foram registrados no intervalo de 250 a 520 nm, a 298K (Figura 5.26), com emissão monitorada na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (~546 nm). Observa-se uma banda larga de alta intensidade proveniente da parte orgânica, com máximos que se deslocam para região do vermelho à medida em que a concentração do complexo de salicilato de térbio aumenta. Contudo, esta banda apresenta-se localizada em menor energia para o complexo precursor. Nota-se também que na Figura 5.26e do complexo precursor [Tb(Hsal)₃(H₂O)] a presença de uma banda correspondente à transição intraconfigucional: $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ (20560 cm⁻¹), indicando que quando o complexo de térbio é dopado no polímero PMMA esta transição é suprimida [23].

Os espectros de emissão para o sistema de PMMA:x%Tb(Hsal)₃, ($x = 1, 5, 10$ e 15) foram registrados no intervalo de 450 a 700 nm a 298 K (Figura 5.27), com excitação

monitorado em 345 nm. Estes espectros de emissão mostram bandas intraconfiguracionais $4f^8-4f^8$ características do íon térbio atribuída às transições: $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (490 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (585 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (623 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ (653 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_1$ (670 nm) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_0$ (682 nm).

Nota-se também que os espectros de emissão dos filmes PMMA:Tb(Hsal)₃ (Figura 5.27) são comparados àquelas do complexo precursor, apresentando bandas alargadas atribuídas às $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ do íon Tb³⁺ semelhantes aos sistemas PHB:Tb(acac)₃ e PMMA:Tb(acac)₃ (Figuras 5.26 e 5.27), produzindo um alargamento não homogêneo das bandas de emissão.

É observado, também, nos espectros de emissão dos filmes poliméricos dopados, (Figura 5.27) há um aumento nas intensidades luminescentes em função do aumento da dopagem de 1 a 10 %, quando o sistema é excitado diretamente no íon terra rara. Este sistema mostra que o filme de maior concentração de dopagem PMMA:15%Tb(acac)₃ apresenta supressão de luminescência produzida pela concentração.

Nestas Figuras 5.27a-d não são observadas as bandas originárias da fosforescência da parte orgânica (polímero mais salicilato), evidenciando a eficiente transferência de energia Ligante-Tb³⁺ e que este sistema pode atuar como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs).

Figura 5.26. Espectros de excitação registrados a 298 K, excitando em 546 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a*) PMMA:1%Tb(Hsal)₃, *b*) PMMA:5%Tb(Hsal)₃, *c*) PMMA:10%Tb(Hsal)₃, *d*) PMMA:15%Tb(Hsal)₃ e *e*) complexo [Tb(acac)₃(Hsal)₃].

Figura 5.27. Espectros de emissão registrados a 298 K, sob excitação em 345 nm dos filmes dopados em diferentes concentrações: *a*) PMMA:1%Tb(Hsal)₃, *b*) PMMA:5%Tb(Hsal)₃, *c*) PMMA:10%Tb(Hsal)₃ e *d*) PMMA:15%Tb(Hsal)₃. A figura inserida mostra o espectro de emissão do complexo [Tb(Hsal)₃(H₂O)].

5.4. Fotoluminescência dos sistemas contendo íon Sm^{3+}

O íon Sm^{3+} tem uma configuração de número ímpar de elétrons ($4f^5$). Está rotulado, então, como um íon de Kramer devido a seus níveis eletrônicos que são duplamente degenerados pela interação do campo ligante. O número máximo de desdobramento dos níveis Stark para íons de Kramer com estado $^{2S+1}L_J$ é de $J+1/2$ componentes, para qualquer simetria não cúbica [24]. Análises detalhadas dos níveis de energia do íon Sm^{3+} em várias matrizes inorgânicas foram reportados por Gruber e colaboradores [25,26].

O nível emissor $^4G_{5/2}$ do íon Sm^{3+} ($\sim 18021 \text{ cm}^{-1}$) é ressonante com um grande número de estados tripletos de vários ligantes β -dicetonatos permitindo desta maneira uma transferência de energia eficiente Ligante- Sm^{3+} ($T_1 \rightarrow ^4G_{5/2}$). As bandas estreitas dos complexos de samário são oriundas das transições eletrônicas do nível excitado $^4G_{5/2}$ para os níveis do estado fundamental de menor energia 6H_J ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2$ e $15/2$). A transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ ($\sim 642 \text{ nm}$) tem comportamento hipersensível e o *gap* de energia entre o nível emissor $^4G_{5/2}$ e o nível final $^6H_{9/2}$ encontra-se em torno de 7500 cm^{-1} . Por causa da degenerescência de Kramer, o perfil dos espectros de emissão a baixa temperatura deveria consistir em 3, 4, 5, 6, 7 e 8 picos, para cada multipletto mencionado acima, quando os íons de Sm^{3+} ocupam um sítio de baixa simetria no campo ligante [27].

O espectro de excitação do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ registrado no intervalo de 250 a 590 nm [15], sob emissão na transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ ($\sim 645 \text{ nm}$), a 77 K (Figura 5.28). Este espectro apresenta banda larga e intensa oriunda das transições centrada no ligante tta. Estas bandas estão sobrepostas às bandas finas oriundas das transições $4f-4f$ envolvendo o estado fundamental $^6H_{5/2}$ e os estados excitados (em nm):, $^4H_{11/2}$ (~ 390), $^4M_{19/2}$ (~ 418), $^4I_{15/2}$ (~ 442), $^4F_{3/2}(1)$ (~ 452), $^4I_{11/2}$ (~ 478) e $^4G_{7/2}$ (~ 499). Por outro lado, os espectros de excitação do sistema polimérico PHB: $x\%\text{Sm}(\text{tta})_3$ onde $x = 1, 5, 10$ e 15 exibem uma banda larga com três

ombros atribuída a parte orgânica e um pico fino em 418 nm da transição ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4M_{19/2}$ do íon Sm^{3+} .

Figura 5.28. Espectros de excitação do sistema PHB:x%Sm(tta)₃ registrados na 298 K com as seguintes dopagens: a) 1%, b) 5%, c) 10% e d) 15%. A figura inserida apresenta o espectro de excitação do complexo [Sm(TTA)₃(H₂O)₂], registrado a 77 K.

O complexo hidrato [Sm(tta)₃(H₂O)₂], apresenta bandas de emissão estreitas (Figura 5.29) oriundas características da transições ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$) sendo a transição hipersensível ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ proeminente [15]. Uma transferência de energia intramolecular eficiente do estado T do ligante tta para o nível emissor ${}^4G_{5/2}$ do íon Sm^{3+} foi observado. Contudo, os espectros de emissão para o sistema PHB:x%Sm(tta)₃ registrados na 298 K nas dopagens 1, 5, 10 e 15 % (sob excitação em 383 nm) exibem as mesmas transições ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ do íon samário com um alargamento não homogêneo das bandas, fenômeno espectroscópico observado também para os outros sistemas poliméricos contendo os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} relatado anteriormente.

Figura 5.29. Espectros de emissão do sistema PHB:x%Sm(tta)₃ registrados na 298 K, sob excitação 383 nm, com as seguintes dopagens: a) 1%, b) 5%, c) 10% e d) 15%. A figura inserida apresenta o espectro de emissão do complexo [Sm(TTA)₃(H₂O)₂], registrado a 77 K.

Também é observado no espectro de emissão do filme PHB:10%Sm(tta)₃ (Figura 5.30) maior intensidade luminescente quando a excitação é monitorada na banda de absorção da parte orgânica em 383 nm quando comparado com aquele registrado sob excitação na banda de absorção do íon samário (403 nm). Estes dados fotoluminescentes sugerem que existe uma maior transferência de energia Ligante–metal quando o sistema PHB:10%Sm(tta)₃ é excitado na banda da parte orgânica, sugerindo que o polímero PHB atua como um co-sensibilizador de luminescência e que este sistema comporta-se como dispositivo molecular conversores luz (DMCL).

Figura 5.30. Espectros de emissão do filme dopado PHB:10%Sm(tta)₃ a temperatura ambiente, sob excitação no ligante (383 nm) e no íon Sm³⁺ (403 nm).

Para o sistema polimérico de PHB:Sm(tta)₃ foi dopado apenas com o complexo do íon Eu³⁺ na porcentagem de 10%, os seus espectros de excitação exibem uma banda larga de absorção de alta intensidade centradas em ~360 nm, oriundas da parte do polímero e do ânion tta⁻ (Figura 5.31). Observa-se uma banda larga com dois ombros atribuída à parte orgânica e um pico fino de baixíssima intensidade em 418 nm da transição $^6H_{5/2} \rightarrow ^4M_{19/2}$ do íon Sm³⁺.

Os espectros de emissão do sistema PMMA:10%Sm(tta)₃ (Figura 5.31), sob excitação em 385 nm da parte orgânica apresenta bandas alargadas provenientes das transições $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$) sendo a transição hipersensível $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ a mais intensa do samário, quando comparada com aquelas do complexo precursor (Figura 5.28 inserida). Este comportamento espectroscópico é devido ao efeito da distribuição de diferentes sítios de simetria ocupados pelo íon Sm³⁺ no polímero produzindo alargamento não homogêneo das bandas de emissão [13]. Além do mais, as bandas largas oriundas da fosforescência da parte orgânica também são ausentes nos espectros de emissão dos filmes PMMA:10%Sm(tta)₃ na

região espectral de 400 a 600 nm (Figura 5.31), sugerindo que o processo de transferência de energia do estado **T** da parte orgânica para os níveis dos estados excitados do íon Sm^{3+} é eficiente. Os resultados das propriedades de espectroscopia óptica sugerem que o polímero PMMA também atua como um sensibilizador luminescente e que este sistema comporta-se como DMCL semelhante ao polímero PHB.

Figura 5.31. Espectros de a) excitação e de b) emissão do filme dopado PHB:10%Sm(tta)₃ a temperatura ambiente, a temperatura ambiente.

5.5. Diagrama de cromaticidade (CIE)

As cores na região do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação de três componentes monocromáticas. A comissão Internacional de l'Eclairage (CIE) tem adotado um colorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional. Os vetores cartesianos deste diagrama tridimensional são derivados dos estímulos espectrais $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ (Figura 5.32) gerados no olho humano devido à incidência de luz. A curva $y(\lambda)$, por exemplo, corresponde à resposta fotônica da cor verde do olho e também compreende toda a região do visível, esta curva é normalizada em um pico em 550nm [8].

Figura 5.32. Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.

As coordenadas x , y , e z de cores CIE são definidas pelas seguintes relações:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \qquad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \qquad z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

onde X , Y e Z são calculados pela seguinte integração sob a curva de toda a região do espectro visível:

$$X = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) \qquad Y = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) \qquad Z = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda)$$

onde $\phi(\lambda)$ neste trabalho corresponde à curva de emissão eletroluminescente.

Geralmente, identificam-se apenas os valores de x e y , já que z pode ser determinado a partir de x e y . Em outras palavras, o mapa de cor pode ser expresso como uma projeção bidimensional num plano xy . Este plano é definido como o diagrama de cromaticidade padrão CIE (Figura 5.33). Todas as cores do espectro visível podem ser representadas neste diagrama através da determinação dos valores de x e y . Para dispositivos como *fullcolour display* é necessário que os pontos calculados a partir da emissão se encontrem nos vértices do triângulo CIE, que correspondem às cores primárias vermelho, verde e azul [8,9].

A Figura 5.33 apresenta o diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores emitidas pelos sistemas poliméricos PHB:5%Gd(tta)₃, PMMA:5%Gd(tta)₃ e PMMA:10%Gd(Hsal)₃, registrados à temperatura ambiente. Estes sistemas apresentam alta intensidade de emissão verde e azul e possibilita sua percepção a olho nu (Figura 5.33). Conseqüentemente, foi possível fabricar filmes poliméricos a partir de complexos de gadolínio, onde as cores de emissão foram oriundas da parte orgânica. Observam-se nos espectros fosforescentes que as bandas de emissão largas da parte orgânica são preponderantes, conforme corroborado pelas coordenadas no diagrama de cromaticidade CIE, onde (x,y) são (0,273,0,569) para PHB:5%Gd(tta)₃, (0,251,0,587), para sistema PMMA:5%Gd(tta)₃ e (0,159,0,200) para PMMA:10%Gd(Hsal)₃, indicando os sistemas exibem cores verde e azul (Figura 5.33). Observa-se que as coordenadas CIE dos filmes poliméricos dopados com complexos de Gd³⁺ apresentam as cores verde e azul que se localizam afastado dos vértices que correspondendo à cores não monocromática. Tal fato indica que a emissão do sistema polimérico é oriunda da parte orgânica e não do íon terra rara.

Figura 5.33. a) Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores emitidas pelos filmes e fotografias registradas dos filmes polímeros sob irradiação com lâmpada ultravioleta de b) PHB:5%Gd(tta)₃, c) PMMA:5%Gd(tta)₃ e d) PMMA:10%Gd(Hsal)₃, representados por círculo, quadrado e triângulo, respectivamente.

A [Figura 5.34](#) exibe algumas fotografias tomadas sob irradiação com lâmpada ultravioleta dos filmes polímeros preparados neste trabalho. Vale observar que os pontos pertinentes aos filmes dopados com [Eu(tta)₃(H₂O)₂] se encontram nos vértices do triângulo

CIE, confirmando a emissão de cor primária vermelho. As coordenadas (x,y) das cores emitidas são: *a*) PHB:5%Tb(acac)₃ (0,336,0,557), *b*) PMMA:5%Tb(acac)₃, (0,329,0,573) *c*) PMMA:5%Eu(tta)₃ (0,682,0,314), *d*) PHB:5%Sm(tta)₃ (0,683,0,312) e *e*) PMMA:5%Sm(acac)₃ (0,681,0,305).

Figura 5.34. Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores emitidas pelos filmes e fotografias registradas dos filmes polímeros sob irradiação com lâmpada ultravioleta de *a*) PHB:5%Tb(acac)₃, *b*) PMMA:5%Tb(acac)₃, *c*) PMMA:5%Eu(tta)₃, *d*) PHB:5%Sm(tta)₃ e *e*) PMMA:5%Sm(acac)₃.

Referências

- [1] BRITO, H.F.; LIU, G. K. Crystal field influence on the $^8S_{7/2}$ ground state splitting of Bk^{4+} in CeF_4 . *J. Chem. Phys.*, v.112, p.4334–4341, 2000.
- [2] MALTA, O.L.; BRITO, H.F.; MENEZES, J.F.S.; GONGALVES E SILVA, F.R.; ALVES, S.; FARIAS, F.S.JR.; ANDRADE, A.V.M. Spectroscopic properties of a new light-converting device $Eu(thenoyltrifluoroacetate)_3 \cdot 2(dibenzyl\ sulfoxide)$. A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. *J. Lumin.*, v.75, p.255–268, 1997.
- [3] TEOTONIO, E.E.S.; BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C.; KODAIRA, C.A.; MALTA, O.L. luminescence investigations on $Eu(III)$ thenoyltrifluoroacetate complexes with amide ligands. *J. Coord. Chem.*, v.56, p.913–921, 2003.
- [4] FAUSTINO, W.M.; MALTA, O.L.; TEOTONIO, E.E.S.; BRITO, H.F.; SIMAS, A.M.; SÁ, G.F. Photoluminescence of Europium(III) dithiocarbamate complexes: electronic structure, charge transfer and energy transfer. *J. Phys. Chem. A*, v.110, p.2510–2516, 2006.
- [5] GUEDES, M. A. *Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis(β -dicetonatos) de Íons Terras Raras – Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}* , Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2007.
- [6] SÁ, G.F.; MALTA, O.L.; DONEGÁ, C.D.; SIMAS, A.M.; LONGO, R.L.; SANTA-CRUZ, P.A.; SILVA JR., E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coord. Chem. Rev.*, v.196, p.165–195, 2000.
- [7] TOBITA, S.; ARAKAWA, M.; TANAKA, I. The paramagnetic metal effect on the ligand localized $S_1 \rightarrow T_1$ intersystem crossing in the rare-earth-metal complexes with methyl salicylate. *J. Phys. Chem.*, v.89, p.5649–5654, 1985.
- [8] JAGER-VEENIS, W.; BRIL, A. Vacuum ultraviolet excitation and quantum efficiencies of luminescent powders, mainly rare-earth activated borates. *Philips J. Res.*, v.33, p.124–132, 1978.
- [9] RACK, P.D.; NAMAN, A.; HOLLOWAY, P.H.; SUN, S-S; TUENGE, R.T. Materials used in electroluminescent displays. *MRS Bull.*, v.21, p.49–58, 1996.
- [10] WYBOURNE, B.G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. New York: Interscience Publishers, 1965.
- [11] SILVER, B. L. *Irreducible Tensor Methods: An Introduction for Chemists*, London: Academic Press, 1976.
- [12] CONDON, E. U.; ODABASI, H. *Atomic Structure*, Cambridge University Press, 1980.

- [13] MALTA, O.L.; CARLOS, L.D. Intensities of 4f–4f transitions in glass materials. *Quím. Nova*, v. 26, p. 889–895, 2003.
- [14] JUDD, B.R. *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*, New York: McGraw–Hill Book Company, 1963.
- [15] BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTONIO, E.E.S.; MENEZES, J.F.S.; SILVA, C.F.B.; TOMIYAMA, C.S.; CARVALHO, C.A.A. Luminescence investigation of the Sm(III)– β -diketonates with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands. *J. Alloys Compd.*, v.344, p.293–297, 2002.
- [16] CARNALL, W.T.; GOODMAN, G.L.; RAJNAK, K.; RANA, R.S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃. *J. Chem. Phys.*, v.90, p.3443–3457, 1989.
- [17] KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; SERRA, O.A. Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method. *J. Lumin.*, v.101, p.11–21, 2003.
- [18] RICHARDSON, F.S. Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems. *Chem. Rev.*, v.82, p. 541–552, 1982.
- [19] BÜNZLI, J.-C.G.; CHOPPIN, G.R. *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences — Theory and Practice*. Amsterdam: Elsevier, 1989.
- [20] Steemers, F.J.; Verboon, W.; Reinhoudt, D.N.; Vander Tol, E.B.; Verhoeven, J.W. New Sensitizer–Modified Calix[4]arenes Enabling Near–UV Excitation of Complexed Luminescent Lanthanide Ions. *J. Am. Chem. Soc.*, v.117, p.9408–9414, 1995.
- [21] LATVA, M.; TAKALO, H.; MUKALLA, V.M.; MATACHESCU, C.; RODRÍGUEZ–UBIS, J.C.; KANAKARE, J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *J. Lumin.*, v.75, p.149–169, 1997.
- [22] BIJU, S.; REDDY, M.L.P.; FREIRE, R.O. 3–phenyl–4–aroyl–5–isoxazolonate complexes of Tb³⁺ as promising light–conversion molecular devices. *Inorg. Chem. Commun.*, v.10, p.393–396, 2007.
- [23] YANG, Y.S.; GONG, M.L.; LI, Y.Y.; LEI, H.Y.; WU, S.L. Effects of the structure of ligands and their Ln³⁺ complexes on the luminescence of the central Ln³⁺ ions. *J. Alloys Compd.*, v.207–208, p.112–114, 1994.
- [24] BEAURY, L.; HÖLSÄ, J.; KORVENTAUSTA, J.; KRUPA, J.C.; LAMMINMÄKI, R.J.; PORCHER, P.; RAHIALA, H.; SÄILYNOJA, E. Energy level scheme of Nd³⁺ ion in rare earth oxyhalides, REOX (X=F, Cl, and Br). *Acta Phys. Pol. A*, **90**, p.1203–1213, 1996.

- [25] GRUBER, J.B.; BAHRAM, Z.; REID, M.F. Spectra, energy levels, and transition line–strengths for $\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. *Phys. Rev.*, v.60, p.15643–15653, 1999.
- [26] STEVENS, S.B.; MORRISON, C.A.; SELTEZER, M.D.; HILLS, M.E.; GRUBER, J.B. Emission measurements and crystal–field calculations for $^4G_{5/2}$ to $^6H_{7/2}$ transitions in $\text{Sm}^{3+}:\text{YAG}$. *J. Appl. Phys.*, v.70, p.948–953, 1991.
- [27] CHEN, X.Y.; JENSEN, M.P.; LIU, G.K. Analysis of energy level structure and excited–state dynamics in a Sm^{3+} complex with soft–donor ligands: $\text{Sm}(\text{Et}(2)\text{Dtc})(3)(\text{bipy})$. *J. Phys. Chem. B*, v.109, p.13991–13999, 2005.

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

6.1. Conclusão

Este trabalho apresenta a preparação, caracterização e estudos sobre as propriedades de fotoluminescência dos complexos de coordenação a partir de β -dicetonatos e salicilatos de terras raras trivalentes (β -dicetonatos = acac^- e tta^- ; salicilatos = Hsal^- e $\text{TR}^{3+} = \text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}) dopados nos polímeros PHB (poli-3-hidroxibutirato) e PMMA (polimetilmetacrilato), produzindo filmes poliméricos luminescentes.

Os dados de espectroscopia no IV evidenciaram a ocorrência da interação entre as matrizes poliméricas PHB e PMMA com os complexos de β -dicetonatos (acac e tta) e salicilatos de TR^{3+} (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}). As análises termogravimétricas TGA/DTG sugeriram o caráter anidro na maioria dos sistemas poliméricos dopados. Vale ressaltar que a maioria dos filmes poliméricos apresentou um único evento de perda de massa, correspondendo à decomposição térmica junto ao complexo e polímero, exceto para o $\text{PMMA}:\text{TR}(\text{tta})_3$, que apresentou dois eventos de perda de massa. Ademais, estas curvas evidenciaram que ambas as séries de filmes PHB e PMMA apresentam diminuição de termoestabilidade em função do aumento da concentração de dopagem.

Os difratogramas de raios X (método do pó) evidenciam que os dois grupos de filmes poliméricos são semicristalinos e cada série (PHB e PMMA) apresentou perfis espectrais semelhantes entre si. Portanto, aqueles do PHB são mais cristalinos em relação aos sistemas com PMMA. A cristalinidade dos sistemas aumentou em função da porcentagem de dopagem e, ao mesmo tempo, retém independentemente variando-se o íon TR^{3+} ou os ligantes de coordenação. As imagens registradas pela técnica microscopia de força atômica evidenciaram maior rugosidade na superfície do polímero PHB dopado que os sistemas contendo PMMA, corroborando com os dados de DRX, que o sistema PHB possui maior cristalinidade.

Através dos espectros de emissão fosforescente dos sistemas PHB e PMMA dopados com os complexos de Gd^{3+} , utilizando as técnicas do estado estacionário e resolvido no tempo

(retardo de 1,0 ms), foram obtidas as energias do estado T_1 , sugerindo que os dados determinados pela técnica resolvida no tempo apresenta menor contribuição vibrônica. Com base nestes dados, foram evidenciados que os estados T do ligante tta mostraram-se mais ressonantes com os níveis excitados 5D_0 do íon Eu^{3+} e $^4G_{5/2}$ do Sm^{3+} , favorecendo mais os processos radiativos de transferência de energia Ligante T_1 –Metal. Por outro lado, os estados T dos ligantes acac e Hsal estão mais ressonantes com o nível emissor 5D_4 do íon Tb^{3+} .

A partir dos espectros de excitação dos complexos de TR^{3+} dopados nos polímeros PHB e PMMA ($TR^{3+} = Sm^{3+}, Eu^{3+}$ e Tb^{3+}), foram observadas que as bandas finas características das transições intraconfiguracionais 4f–4f provenientes dos íons TR^{3+} foram suprimidas, evidenciando uma maior intensidade de absorção pela parte orgânica e uma eficiente transferência de energia Ligante–Metal.

As propriedades fotoluminescentes foram investigadas a partir dos espectros de emissão dos sistemas PHB e PMMA dopados com complexos de Sm^{3+} , Eu^{3+} e Tb^{3+} e apresentaram bandas características das transições intraconfiguracionais oriundas dos íons Sm^{3+} ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2,-11/2}$), Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, $J = 0-6$) e Tb^{3+} ($^5D_4 \rightarrow ^7F_J$, $J = 6-0$), exibindo cores emissões vermelha–alaranjada, vermelha e verde, respectivamente. Estas transições 4f–4f apresentaram o fenômeno alargamento não homogêneo devido a uma distribuição dos sítios de simetria provocada pela interação da matriz do polímero PHB e PMMA. Foi observado, também, que a maioria dos filmes luminescentes exibe maior intensidade luminescente quando a excitação é monitorada na parte orgânica ao invés da excitação diretamente nas transições 4f dos íons TR^{3+} . Além disso, a ausência das bandas de fosforescência pertencente à parte orgânica indicou uma transferência eficiente de energia intramolecular, indicando que os polímeros PHB e PMMA atuam como co-sensibilizadores luminescentes. Para a maioria dos filmes dopados, houve supressão de luminescência em função da concentração (%) de dopagem.

Os dados de fotoluminescência de emissão dos polímeros PHB e PMMA dopados com complexos hidratados de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ exibiram bandas finas oriundas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ (Eu^{3+}), dominados pelas transições hipersensíveis $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~612 nm) indicando que íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente químico não centrossimétrico. Os filmes PHB: $\text{Eu}(\text{tta})_3$ e PMMA: $\text{Eu}(\text{tta})_3$ apresentaram maiores valores de Ω_2 , sugerindo que o íon Eu^{3+} localiza-se num ambiente químico mais polarizável. As matrizes poliméricas desempenham papéis essenciais nos processos de sensibilização luminescente destes sistemas, pois apresentam maiores valores de eficiência quântica do estado emissor $^5\text{D}_0$ (η) do que no complexo precursor com o ligante tta.

Os dados fotoluminescentes dos sistemas poliméricos dopados evidenciaram a potencialidade de aplicação como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs). Os sistemas contêm Eu^{3+} e Tb^{3+} , além de se comportarem como DMCLs, apresentam, também, emissão de luz de caráter monocromático. Vale destacar que os filmes poliméricos dopados com complexo de $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Gd}(\text{Hsal})_3(\text{H}_2\text{O})]$, apresentaram alta intensidade de emissão oriunda das transições $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$ do ligante salicilato, emitindo cores verde e azul à temperatura ambiente. As cores das emissões dos sistemas poliméricos possibilitam as aplicações em sistemas *tricolor*, visto que suas emissões correspondem às cores primárias vermelha (Eu^{3+}), azul (Gd^{3+}) e verde (Tb^{3+}).

6.2. Perspectivas futuras

A partir das propriedades químicas e dos estudos espectroscópicos de fotoluminescência dos sistemas poliméricos dopados com alguns complexos de β -dicetonatos de terras raras, pode-se sugerir as seguintes etapas para trabalhos futuros:

- $\Rightarrow$ Preparar novos complexos luminescentes variando o ligante (β -dicetonato e carboxilato) visando obter sistemas com alta intensidade luminescente e com maior estabilidade térmica e melhor qualidade óptica;
- $\Rightarrow$ Empregar outros polímeros como matriz de incorporação dos complexos de terras raras trivalentes, visando superar a limitação de compatibilidade de solubilidade e estender a aplicação dos complexos de TR^{3+} para sistemas com mais versatilidade;
- $\Rightarrow$ Incrementar os estudos dos sistemas poliméricos luminescentes através de outros métodos de preparação como, por exemplo, *spin-coating*, *in-situ* copolimerização e método sol-gel, etc. Espera-se, com isto, explorar áreas mais amplas, a fim de fornecer materiais mais atraentes em função das propriedades luminescentes dos complexos de TR^{3+} ;
- $\Rightarrow$ Aprofundar o estudo de fotoluminescência por meio de parâmetros de intensidade experimentais e técnicas espectrais, para que desvende interações entre polímeros e complexos e processos de transferência de energia, visando obter informações mais detalhadas sobre mecanismos de sensibilização e, finalmente, possibilitar o design racional dos dispositivos altamente luminescentes à base dos polímeros dopados com íons TR^{3+} ;
- $\Rightarrow$ Investigar a aplicabilidade em dispositivos eletroluminescentes, contendo matriz poliméricas dopadas com β -dicetonatos de TR^{3+} como camadas emissores.