



Juliana da Silva Padilha

**Estudo da fotoluminescência de filmes de
1,7-polioxepan-2-ona dopados com
complexos trisacetilacetatos de terras
raras**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Jiang Kai

Rio de Janeiro
Agosto de 2017



Juliana da Silva Padilha

**Estudo da fotoluminescência de filmes de
1,7-polioxepan-2-ona dopados com
complexos trisacetilacetatos de terras
raras**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Jiang Kai

Orientador

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof. Lucas Carvalho Veloso Rodrigues

Universidade de São Paulo

Prof^a Ana Maria Percebom

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 10 de agosto de 2017

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Juliana da Silva Padilha

Graduou-se em Química Industrial pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro em dezembro de 2014.

Ficha Catalográfica

Padilha, Juliana da Silva

Estudo da fotoluminescência de filmes de 1,7-polioxepan-2-ona dopados com complexos trisacetilacetatos de terras raras / Juliana da Silva Padilha; Orientador: Jiang Kai. - 2017.

112 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica, Departamento de Química, 2017.

Inclui bibliografia

1. Química - Teses 2. Terras raras 3. Compostos de coordenação 4. Polímeros 5. Fotoluminescência. I. Kai, Jiang. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD 540

Dedico este trabalho aos meus pais, Tânia e Jair,
por sempre serem o meu porto seguro.

Agradecimentos

A Deus por sempre ser fiel às Suas promessas e por ter me dado a força e a coragem necessárias para chegar até aqui.

Aos meus pais, Tânia e Jair, por todo o amor e apoio incondicionais e por nunca terem medido esforços para que meus sonhos se realizassem. Obrigada por tudo! E aos meus irmãos, Thiago e Diego, por todo carinho, apoio, amizade e palavras de incentivo.

Ao professor Jiang Kai pelos valiosos ensinamentos e orientações ao longo de todo o período do mestrado.

Aos amigos do LabLumin Éric, Helmut, Ivana, Marcelo e Stephanie por toda a ajuda e momentos de descontração. A amizade de vocês fez tudo ser mais leve e bonito. Um agradecimento especial ao Marcelo pela ajuda, compromisso e dedicação. A sua ajuda foi fundamental para a realização deste trabalho. Muito obrigada!

Ao Departamento de Química e a todos os professores por todo o suporte e formação recebidos nos anos de mestrado.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq e a PUC-Rio pelas bolsas concedidas.

Resumo

Padilha, Juliana da Silva; Kai, Jiang. **Estudo da fotoluminescência de filmes de 1,7-polioxepan-2-ona dopados com complexos trisacetilacetatos de terras raras.** Rio de Janeiro, 2017. 112p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho são reportados o preparo, a caracterização e os estudos de luminescência de filmes do polímero 1,7-polioxepan-2-ona (policaprolactona, PCL) dopados com complexos trisacetilacetatos (acac) de Terras Raras trivalentes (TR = Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}). Os dados de microanálise de CHN evidenciaram que a fórmula geral para os compostos precursores é $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) e os espectros Raman indicaram que a coordenação dos ligantes β -dicetonas aos íons TR^{3+} ocorre através dos átomos de oxigênio dos grupos carbonila. Os filmes de PCL foram dopados com $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ em concentrações de 1, 5, 10, 15 e 20 % (m/m). Os dados de FTIR e Raman evidenciaram a interação entre o polímero PCL e os β -dicetonatos de TR. As análises termogravimétricas indicaram o caráter anidro das matrizes poliméricas dopadas e melhoria da estabilidade térmica comparados aos complexos precursores. Os espectros de emissão dos sistemas PCL:Eu e PCL:Tb apresentam bandas finas características das transições intraconfiguracionais dos íons Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$) e Tb^{3+} ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$) que exibem as cores vermelha e verde, respectivamente. Além de supressão de luminescência por concentração, também foram observadas perdas de intensidade da emissão dos filmes ao longo do tempo. Os filmes dopados com Eu^{3+} apresentam maiores tempos de vida do nível emissor $^5\text{D}_0$ e eficiências quânticas, indicando que o PCL participa no processo de transferência de energia ligante-metal e co-sensibiliza os íons TR^{3+} .

Palavras-chave

Terras raras; compostos de coordenação; polímeros; fotoluminescência.

Abstract

Padilha, Juliana da Silva; Kai, Jiang (Advisor). **Photoluminescence study of 1,7-polyoxepan-2-one films doped with rare earth trisacetylacetonate complexes.** Rio de Janeiro, 2017. 112p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work we report the preparation, characterization and the luminescence studies 1,7-polyoxepan-2-one (polycaprolactone, PCL) polymer films doped with trivalent Rare Earth (RE = Eu³⁺, Gd³⁺ e Tb³⁺) trisacetylacetonate (acac) complexes. The CHN microanalysis data confirmed that the general formula for the precursor compounds is [RE(acac)₃(H₂O)₃]. The absorption spectra in the infrared region (FTIR) and Raman spectra indicated that the coordination of the β-diketone ligands to RE³⁺ ions occurs through the oxygen atoms of carbonyl groups. The PCL films were doped with [RE(acac)₃(H₂O)₃] at concentrations of 1, 5, 10, 15 and 20 % (w/w). FTIR and Raman data demonstrated the interaction between PCL polymer and rare earth β-diketonates. The thermogravimetric analysis indicated the anhydrous character of the doped polymer matrices and improvement of thermal stability, in comparison with the precursor complexes. The emission spectra of the PCL:Eu and PCL:Tb systems present characteristic narrow bands of the intraconfigurational transitions of Eu³⁺ (⁵D₀→⁷F₀₋₄) and Tb³⁺ (⁵D₄→⁷F₆₋₀), exhibiting red and green colors, respectively. In addition to concentration quenching of luminescence, losses of emission intensities were also observed over time. The Eu³⁺-doped films exhibit higher lifetimes of the ⁵D₀ emitting level and quantum efficiencies, indicating that the PCL participates in the ligand–metal energy transfer process and co-sensitizes the RE³⁺ ions.

Keywords

Rare earths; coordination compounds; polymers; photoluminescence.

Sumário

1	Introdução e objetivos	15
1.1.	Introdução	16
1.2.	Objetivos	18
1.2.1.	Gerais	18
1.2.2.	Específicos	18
2	Fundamentos Teóricos	19
2.1.	Breve história dos materiais luminescentes	19
2.2.	Luminescência	20
2.3.	Considerações gerais sobre as terras raras	22
2.3.1.	Aplicação das terras raras	22
2.3.2.	Propriedades gerais e espectroscópicas das terras raras	22
2.3.3.	Diagramas de níveis de energia para os íons TR ³⁺	24
2.3.4.	Fotoluminescência	30
2.3.5.	Efeito antena	33
2.4.	As β-dicetonas	35
2.5.	Os β-dicetonatos de terras raras	37
2.6.	Polímero policaprolactona (PCL)	38
2.7.	Técnicas analíticas	40
2.7.1.	Análise elementar (CHN)	40
2.7.2.	Espectroscopia de absorção no infravermelho	41
2.7.3.	Espectroscopia Raman	42
2.7.4.	Análise térmica (TGA)	43
2.7.5.	Análise de cromaticidade (CIE 1931)	43
3	Metodologia	45
3.1.	Reagentes e solventes	45
3.2.	Equipamentos	46
3.2.1.	Síntese dos TRCl ₃ .6H ₂ O e [TR(acac) ₃ (H ₂ O) ₃]	46

3.2.2. Preparo dos filmes de PCL dopados com $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	46
3.2.3. Análise elementar para carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)	46
3.2.4. Análise por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)	46
3.2.5. Análise por espectroscopia Raman	47
3.2.6. Análise da fotoluminescência	47
3.2.7. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
3.2.8. Análises térmicas (TGA)	47
3.3. Procedimentos	48
3.3.1. Síntese dos $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	48
3.3.2. Síntese dos complexos $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	49
3.3.3. Preparo dos filmes de PCL dopados com $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	50
3.3.4. Análise elementar para carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)	52
3.3.5. Análises por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)	52
3.3.6. Análise por espectroscopia Raman	52
3.3.7. Análise da fotoluminescência	53
3.3.8. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
3.3.9. Análises térmicas (TGA)	53
4 Resultados e discussão	54
4.1. Caracterização dos complexos $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	54
4.1.1. Análise morfológica dos complexos	54
4.1.2. Análise morfológica dos filmes de PCL dopados com $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	55
4.2. Caracterização estequiométrica	56
4.3. Análise por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)	57
4.3.1. Do complexo de Tb^{3+}	57
4.3.2. Dos filmes de PCL dopados com o complexo de Tb^{3+}	59
4.3.3. Dos filmes de PCL dopados com o complexo de Tb^{3+} ao longo do tempo	62
4.3.4. Dos filmes de PCL dopados com o complexo de Eu^{3+}	64
4.3.5. Dos filmes de PCL dopados com o complexo de Eu^{3+} ao longo do tempo	66
4.4. Análise por espectroscopia Raman	68

4.4.1. Dos sistemas de Tb ³⁺	68
4.4.2. Comparação dos espectros FTIR e Raman do filme PCL:Tb 10%	72
4.4.3. Dos sistemas de Eu ³⁺	73
4.4.4. Comparação dos espectros FTIR e Raman do filme PCL:Eu 15%	76
4.5. Análise térmica (TGA/DTG)	77
4.5.1. Dos filmes de Tb ³⁺	77
4.5.2. Dos filmes de Eu ³⁺	80
4.6. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	83
5 Estudo da fotoluminescência	86
5.1. Dos sistemas contendo o íon Tb ³⁺	86
5.1.1. Emissão	86
5.1.2. Excitação	89
5.2. Dos sistemas contendo o íon Eu ³⁺	91
5.2.1. Emissão	91
5.2.2. Excitação	94
5.3. Parâmetros de intensidade experimentais	96
5.4. Diagrama de cromaticidade (CIE 1931)	100
5.5. Transferência de energia	102
6 Conclusão	105
7 Referências bibliográficas	107

Lista de figuras

Figura 1- Diagrama de Jablonski (Visser and Rolinski, 2010)	21
Figura 2- Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s e 5p do Gd (I)	24
Figura 3- Diagrama dos níveis de energia para os íons TR ³⁺ (Carnall, 1988)	29
Figura 4- Efeito antena (Brito, 2009)	34
Figura 5- Mecanismo de transferência de energia do ligante para os íons Tb ³⁺ , Eu ³⁺ e Gd ³⁺ (Armela et al., 2010)	35
Figura 6- Fórmula estrutural das β-dicetonas	36
Figura 7- β-dicetonas comumente usadas na química dos íons lantanoides (Guedes, 2007)	36
Figura 8- Equilíbrio ceto-enólico em β-dicetonas (Guedes, 2007)	37
Figura 9- Fórmula estrutural do trisacetilacetato de térbio(III)	38
Figura 10- Estrutura do polímero PCL	40
Figura 11- Fluxograma de síntese de TRCl ₃ ·6H ₂ O	49
Figura 12- Fluxograma de síntese dos complexos [TR(acac) ₃ (H ₂ O) ₃]	50
Figura 13- Fluxograma do preparo dos filmes de PCL dopados com [TR(acac) ₃ (H ₂ O) ₃]	51
Figura 14- Imagem dos complexos a) [Gd(acac) ₃ (H ₂ O) ₃], b) [Tb(acac) ₃ (H ₂ O) ₃] e c) [Eu(acac) ₃ (H ₂ O) ₃] sob luz ambiente e sob radiação ultravioleta	55
Figura 15- Imagem dos filmes de PCL:Eu x% (onde x = 1, 5, 10, 15 e 20) (cima) e PCL:Tb x% (onde x = 1, 5, 10, 15 e 20) (baixo) sob luz ambiente e sob radiação ultravioleta	56
Figura 16- Espectros FTIR de: a) Hacac e b) de [Tb(acac) ₃ (H ₂ O) ₃]	58
Figura 17- Espectros FTIR de: a) PCL Puro, b) [Tb(acac) ₃ (H ₂ O) ₃], c) PCL: Tb(acac) ₃ 1%, d) PCL: Tb(acac) ₃ 5%, e) PCL: Tb(acac) ₃ 10%, f) PCL: Tb(acac) ₃ 15% e g) PCL: Tb(acac) ₃ 20%	60
Figura 18- Espectros FTIR de a) PCL puro, b) [Tb(acac) ₃ (H ₂ O) ₃], c) filme de PCL:Tb 10% registrado no 1º dia e	

d) filme de PCL:Tb10% registrado no 50º dia	63
Figura 19- Espectros FTIR de: a) PCL Puro, b) $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, c) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 1%, d) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 5%, e) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 10%, f) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 15% e g) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 20%	65
Figura 20- Espectros FTIR de a) PCL puro, b) $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, c) filme de PCL:Eu 10% registrado no 1º dia d) filme de PCL:Eu 10% registrado no 50º dia	67
Figura 21- Espectros Raman registrados com laser de 638 nm de: a) PCL Puro, b) $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, c) Naacac, d) PCL: $\text{Tb}(\text{acac})_3$ 1%, e) PCL: $\text{Tb}(\text{acac})_3$ 5%, f) PCL: $\text{Tb}(\text{acac})_3$ 10%, g) PCL: $\text{Tb}(\text{acac})_3$ 15% e h) PCL: $\text{Tb}(\text{acac})_3$ 20%	69
Figura 22– Espectros FTIR (cima) e Raman (baixo) do sistema polimérico PCL:Tb 10%	72
Figura 23- Espectros Raman de: a) PCL Puro, b) $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, c) Naacac, d) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 1%, e) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 5%, f) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 10%, g) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 15% e h) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 20%	73
Figura 24- espectros FTIR (cima) e Raman (baixo) do sistema polimérico PCL:Eu 15%	76
Figura 25– Curvas TGA dos filmes de a) PCL não dopado e dopado com $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ nas concentrações de b) 5, c) 10 e d) 15% em peso, obtidas em atmosfera inerte de N_2	79
Figura 26- Curvas TGA/DTG dos filmes do polímero PCL não dopado e dopado com $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ nas concentrações de 5, 10 e 15% em peso, obtidas em atmosfera inerte de N_2	80
Figura 27- Curvas TGA/DTG dos filmes de a) PCL não dopado e dopado com $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ nas concentrações de b) 5 e c) 10% em peso, obtidas em atmosfera inerte de N_2	82
Figura 28- Curvas TGA/DTG dos filmes do polímero PCL não dopado e dopado com $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ nas concentrações de 5, 10 e 15% em peso, obtidas em atmosfera inerte de N_2 .	83
Figura 29– Micrografias dos sistemas PCL:Tb x% (x = 1, 5 e 10)	84
Figura 30– Espectros de emissão sob excitação em 378 nm: a) PCL:Tb 1%, b) PCL:Tb 5%, c) PCL:Tb 10%, d) PCL:Tb 15%,	

e) PCL:Tb 20%, f) $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	88
Figura 31- Espectros de emissão sob excitação em 320 - 330 nm:	
a) PCL:Tb 1%, b) PCL:Tb 5%, c) PCL:Tb 10%, d) PCL:Tb 15%, e) PCL:Tb 20%, f) $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	89
Figura 32- Espectros de excitação sob emissão em 546 nm:	
a) PCL:Tb 1%, b) PCL:Tb 5%, c) PCL:Tb 10%, d) PCL:Tb 15%, e) PCL:Tb 20%, f) $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	91
Figura 33- Espectros de emissão sob excitação em 393 nm:	
a) PCL:Eu 1%, b) PCL:Eu 5%, c) PCL:Eu 10%, d) PCL:Eu 15%, e) PCL:Eu 20%, f) $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	93
Figura 34- Espectros de emissão sob excitação em 356 nm:	
a) PCL:Eu 1%, b) PCL:Eu 5%, c) PCL:Eu 10%, d) PCL:Eu 15%, e) PCL:Eu 20%, f) $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	94
Figura 35- Espectros de excitação sob emissão em 610 nm do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	95
Figura 36- Espectros de excitação sob emissão em 610 nm:	
a) PCL:Eu 1%, b) PCL:Eu 5%, c) PCL:Eu 10%, d) PCL:Eu 15%, e) PCL:Eu 20%, f) $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	96
Figura 37– Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores emitidas pelos filmes e fotografias registradas dos filmes poliméricos sob radiação ultravioleta de a) PCL:Tb 15%, b) PCL:Eu 10% Tb 5%, c) PCL:Eu 10% Tb 5% e d) PCL: Eu 15%.	100
Figura 38- Espectros de emissão sob excitação em 260 nm:	
a) PCL:Gd 1%, b) PCL:Gd 5%, c) PCL:Gd 10%, d) PCL:Gd 15%, e) PCL:Gd 20%	103
Figura 39– Diagrama parcial de níveis de energia dos sistemas poliméricos PCL:Eu x% Tb x% ($x = 2, 5, 10, 15, 20$), onde as setas pontilhadas representam os decaimentos não radiativos e os processos de transferência de energia inter e intramolecular mais prováveis	104

Lista de tabelas

Tabela 1- Nomenclatura de alguns fenômenos luminescente de acordo com o tipo de excitação da matéria	20
Tabela 2– Reagentes e solventes	45
Tabela 3- Resultado de CHN para os complexos de terras raras com o ligante acac ⁻	57
Tabela 4 – Frequências vibracionais do Hacac e do [Tb(acac) ₃ (H ₂ O) ₃]	59
Tabela 5– Frequências vibracionais dos espectros FTIR(cm ⁻¹) do complexo [Tb(acac) ₃ (H ₂ O) ₃], do PCL não dopado e dos filmes PCL:Tb x% (x = 1 a 20%)	62
Tabela 6- Frequências vibracionais dos espectros FTIR (cm ⁻¹) do complexo [Eu(acac) ₃ (H ₂ O) ₃], do PCL não dopado e dos filmes PCL:Eu x% (x = 1 a 20%)	66
Tabela 7 - Frequências vibracionais dos espectros Raman (cm ⁻¹) do complexo [Tb(acac) ₃ (H ₂ O) ₃], do PCL não dopado e dos filmes PCL:Tb x% (x = 1 a 20%)	71
Tabela 8 - Frequências vibracionais dos espectros Raman (cm ⁻¹) do complexo [Eu(acac) ₃ (H ₂ O) ₃], do PCL não dopado e dos filmes PCL:Eu x% (x = 1 a 20%)	75
Tabela 9- dados de perda de massa para os filmes poliméricos do sistema PCL:Tb x% (x = 5, 10 e 15).	79
Tabela 10 - Dados de perda de massa para os filmes poliméricos do sistema PCL:Eu x% (x = 5 e 10).	82
Tabela 11 - 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), do complexo precursor [Eu(acac) ₃ (H ₂ O) ₃] e sistemas poliméricos de PCL dopados.	99
Tabela 12 - valores das coordenadas (x, y) das cores emitidas pelos filmes poliméricos PCL:Tb 15% e PCL:Eu 15%, PCL:Eu 10% Tb 5%, PCL:Eu 2% Tb 10%, PCL:Eu 2% Tb 15% e PCL:Eu 2% Tb 20%	101

“Foi o tempo que dedicaste a tua rosa que a fez tão importante. ”
Antoine de Saint-Exupéry

1 Introdução e objetivos

1.1. Introdução

O interesse no estudo das terras raras tem aumentado nas últimas décadas devido às suas aplicações nas áreas de fabricação de LED, displays, lasers e de outros dispositivos conversores de luz. Devido às propriedades espectroscópicas e magnéticas, as terras raras têm ajudado a suprir a necessidade de tecnologias cada vez mais eficientes e econômicas em termos de energia.

Dos íons dos elementos terras raras, os que recebem mais atenção são o Eu^{3+} e o Tb^{3+} devido a emissão de intensas cores monocromáticas vermelha e verde, respectivamente. Essas cores são resultado do comportamento do tipo atômico das terras raras, oriundo da blindagem efetiva do ambiente químico sobre os elétrons 4f exercidos pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$, que torna os íons TR^{3+} aplicáveis em sistemas luminescentes por exibirem luminescência característica com a presença de bandas de emissão finas e bem definidas (Bünzli, 2014).

As terras raras se ligam aos compostos β -dicetonas para formar a classe de compostos β -dicetonatos de terras raras. Em relação às características espectroscópicas destes compostos, pode-se citar o fenômeno de transferência de energia do ligante para o íon metálico, através do Efeito Antena, que é muito importante para os processos fotoluminescentes. O Efeito Antena é o efeito em que o ligante absorve energia radiante, transfere a energia intramolecularmente para os íons terras raras e estes emitem luminescência, fazendo com que esses compostos tenham potencial uso como dispositivos emissores de luz (de Sá et al., 2000).

Entretanto, a baixa estabilidade térmica, a fotossensibilidade e as propriedades mecânicas pobres dos complexos β -dicetonatos de terras raras dificultam as suas aplicações, especialmente em dispositivos moleculares conversores de luz.

Uma das maneiras de melhorar a eficiência térmica e as propriedades luminescente dos β -dicetonatos de terras raras é através da concepção de sistemas que combinam complexos de elementos terras raras e polímeros (Kalyani, 2014).

A policaprolactona (PCL) é um polímero que vem sendo utilizado para compor sistemas contendo complexos de íons TR^{3+} pois, além de suas propriedades de biocompatibilidade, permeabilidade, hidrofobicidade, biodegradabilidade, não toxicidade para organismos vivos (Fernandes et al., 2007), entre outros, ele pode se coordenar ao íon metálico através do oxigênio de sua carbonila, resultando no aprimoramento geral das suas propriedades físicas e químicas. Também podem ser esperadas melhorias nas características de emissão, tais como eficiência quântica de emissão e tempo de vida (Forster, 2015).

Desta forma, este trabalho concentra-se no estudo da fotoluminescência de matrizes poliméricas dopadas com complexos de íons terras raras trivalentes atuando como espécies emissoras, de forma a se conhecer melhor a dinâmica que regula os seus mecanismos de transferência de energia.

1.2. Objetivos

1.2.1. Gerais

Tendo como justificativa as várias possíveis aplicações dos complexos de Terras Raras, o objetivo deste trabalho é estudar as interações intermoleculares entre a espécie emissora e a rede polimérica hospedeira a partir dos dados obtidos através de diversas técnicas, para que estes sistemas poliméricos possam, então, ser utilizados em dispositivos conversores de luz.

1.2.2. Específicos

- Sintetizar os compostos $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ a partir dos $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e do ligante acetilacetona (acac).
- Preparar filmes de PCL dopados com $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ em diferentes concentrações (1 a 20% em massa).
- Caracterizar os filmes através das técnicas de análise elementar (CHN), espectroscopia de absorção da região do infravermelho, espectroscopia Raman, análises térmicas (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim de se adquirir as suas propriedades físicas e químicas.
- Investigar as propriedades fotoluminescentes dos sistemas contendo o polímero PCL e os complexos $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ a partir dos dados espectrais de emissão e excitação e curva de decaimento de luminescência.

2 Fundamentos teóricos

2.1. Breve história dos materiais luminescentes

Os materiais luminescentes são conhecidos desde a antiguidade. Se considerarmos a literatura e a poesia em países como China, Japão, Índia e Grécia, há relatos de animais, madeiras e pedras luminescentes datados de séculos antes de Cristo (Harvey, 1957). Entretanto, o primeiro relato científico de um material luminescente data do início do século XVII quando Vincenzo Castariolo encontrou um mineral (barita - BaSO_4) numa região próxima à Bologna – Itália. Ao calcinar este material, Castariolo observou que o produto restante, posteriormente identificado como sulfeto de bário (BaS), era capaz de emitir luz no escuro (Lastusaari et al., 2012). Este trabalho foi registrado por Licetus (1640) e hoje sabe-se que este fenômeno é conhecido como luminescência persistente, um caso especial de termoluminescência (Chen & McKeever, 1997).

A partir deste evento e com a descoberta de outros materiais capazes de exibir luminescência persistente, o interesse da comunidade científica nestes materiais cresceu consideravelmente (Brito, 2011), fazendo com que os estudos no campo da luminescência ganhassem maior visibilidade. Com a ampliação dos estudos da luminescência foi descoberto como os fenômenos de emissão de luz ocorrem, os usos e aplicações dos materiais luminescentes, e também possibilitou a descoberta e a síntese de novos materiais, fazendo com que o fenômeno da luminescência se tornasse o método universal de iluminação comercial e, também, de comunicação através das telas de TV e de outros aparelhos eletrônicos (Harvey, 1957).

Podemos definir os materiais luminescentes, ou simplesmente luminóforos, como sólidos que convertem certos tipos de energia em radiações eletromagnética e térmica. Hoje em dia temos estes materiais luminescentes presentes em nosso cotidiano em lâmpadas fluorescentes, telas de TV, displays de aparelhos celulares, células solares, entre outros (Blasse & Grabmaier, 1994). Pode-se assim perceber

a importância do estudo destes materiais, uma vez que eles são necessários para o desenvolvimento de novas tecnologias.

2.2. Luminescência

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define o termo luminescência como a emissão espontânea de radiação por uma espécie excitada eletronicamente ou vibracionalmente que esteja em desequilíbrio térmico com o seu ambiente. A nomenclatura do fenômeno da luminescência pode variar dependendo do modo de excitação da matéria, como podemos ver na Tabela 1.

Tabela 1- Nomenclatura de alguns fenômenos luminescente de acordo com o tipo de excitação da matéria

Nomenclatura	Modo de excitação
Fotoluminescência	Absorção de fótons
Quimiluminescência	Reação química
Termoluminescência	Temperatura
Triboluminescência	Atrito

A fotoluminescência é o tipo de luminescência que ocorre quando a matéria é excitada com radiação eletromagnética em um determinado comprimento de onda (λ), ocorrendo a absorção de fótons (Braslavsky, 2007). Quando os fótons são absorvidos, a população de moléculas ganha energia e é excitada, passando do seu estado fundamental (menor energia) para um nível de maior energia. A radiação absorvida é dita quantizada, ou seja, tem um valor igual à diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado (Pavia, 2010). Ao retornar para o estado fundamental, a população de moléculas perde a energia absorvida que é liberada na forma de emissão dos fótons. Podemos entender os processos de absorção e emissão de energia que podem ocorrer na fotoluminescência através da Figura 1, que mostra o Diagrama de Jablonski.

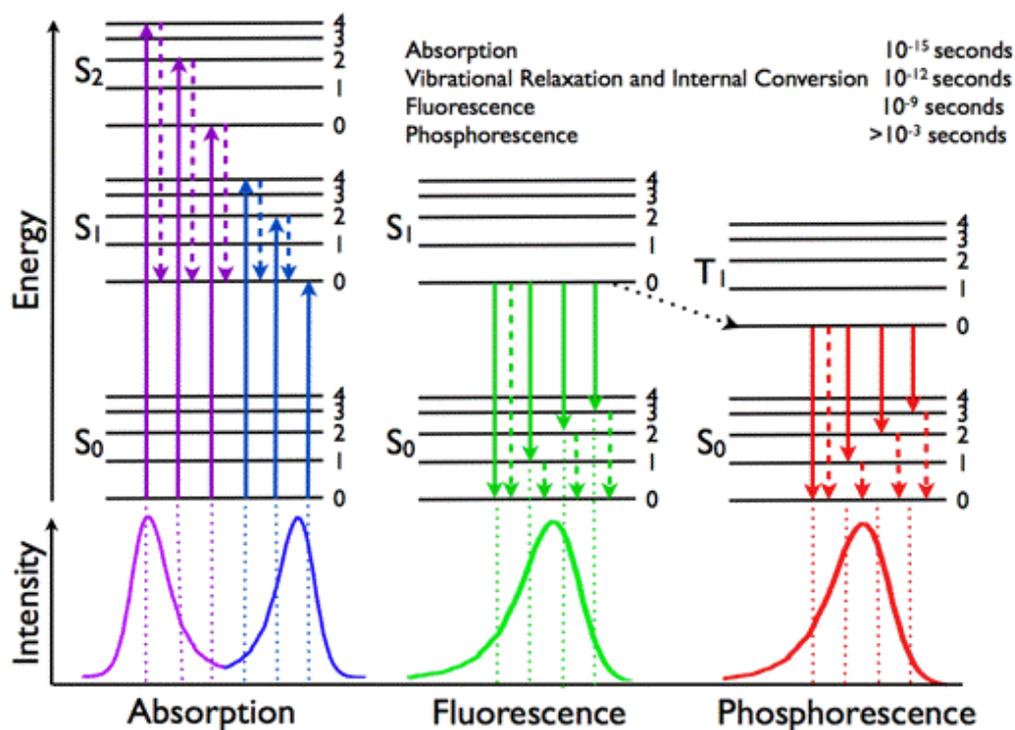


Figura 1- Diagrama de Jablonski (Visser and Rolinski, 2010)

Como dito anteriormente, a incidência de radiação eletromagnética sobre uma população de moléculas gera a absorção de energia, fazendo com que esta população de moléculas passe do estado singleto fundamental (\$S_0\$) para um estado singleto excitado (\$S_1\$, \$S_2\$) num intervalo de 10^{-15} s. Quando a população de moléculas passa pelo processo de relaxação vibracional e decai, num intervalo de $\sim 10^{-12}$ s, de um estado singleto de maior energia para um estado singleto de menor energia sem que haja mudança de multiplicidade ($\Delta S = 0$), ocorre o processo de conversão interna (\$S_2 \rightarrow S_1\$); e quando a população de moléculas retorna para o estado singleto fundamental (\$S_1 \rightarrow S_0\$) ocorre o processo de fluorescência, num intervalo de tempo de $\sim 10^{-9}$ s, que é a emissão de fótons originada por esta relaxação. Já o cruzamento intersistema é uma transição que ocorre entre dois níveis vibracionais pertencentes a estados eletrônicos de multiplicidades diferentes (\$S_1 \rightarrow T_1\$). Quando a população de moléculas retorna do primeiro estado tripleto para o estado singleto fundamental (\$T_1 \rightarrow S_0\$), ocorre o processo de emissão de energia conhecido como fosforescência. Este processo é proibido pela regra de spin ($\Delta S \neq 0$), mas ocorre por causa do acoplamento spin-

órbita que favorece o cruzamento intersistema, fazendo com que o fenômeno da fosforescência seja observado.

2.3.

Considerações gerais sobre as terras raras

2.3.1.

Aplicação das terras raras

Com o avanço dos estudos dos luminóforos e da luminescência, foram descobertas as terras raras (TR), que têm desempenhado papéis essenciais na sociedade moderna, principalmente devido às suas propriedades espectroscópicas e magnéticas intrínsecas.

O crescente interesse no estudo e no uso dos elementos terras raras tem contribuído para o aumento da aplicabilidade destes elementos (Serra & de Souza Filho, 2015) principalmente na indústria de eletrônicos na fabricação de telas de computadores e celulares, lentes de câmeras, baterias recarregáveis; em indústrias de fabricação de ímãs, vidros, lasers, pigmentos cerâmicos e plásticos; na indústria de materiais médicos em máquinas de raio-x e ressonância magnética, agentes de contraste, lasers dentais, marcadores ópticos biológicos, materiais para proteção de raios UV; na indústria de energia renovável em automóveis híbridos, turbinas de vento, catalisadores de biocombustíveis e materiais fotocatalíticos; e um dos recentes usos de alguns elementos terras raras é na identificação de notas de Euros legítimas.

Algumas das propriedades intrínsecas dos elementos lantanoides fazem com que o seu uso seja vantajoso em relação a outros metais. A exibição de cores monocromáticas, as várias regiões de emissão e as bandas finas e bem definidas são algumas dessas vantagens. Entretanto, as baixas intensidades de emissão e absorção e a proibição de algumas transições pelas regras de seleção são desvantagens apresentadas pelos íons lantanoides trivalentes. Essas desvantagens, contudo, podem ser contornadas através da coordenação com certos ligantes.

2.3.2.

Propriedades gerais e espectroscópicas das terras raras

Segundo a IUPAC, a nomenclatura Terras Raras é designada aos elementos escândio, ítrio e aos elementos lantanoides (TR = Sc, Y, La – Lu). Apesar dos

elementos Sc e Y apresentarem estruturas eletrônicas diferentes das estruturas dos elementos lantanoides, eles possuem propriedades químicas semelhantes e por isso são incluídos no grupo das Terras Raras.

O nome Terras Raras é atribuído a estes elementos não pela dificuldade em encontrá-los, como muitos podem pensar, mas pela dificuldade de separação destes elementos ocasionada pelas semelhanças químicas entre eles.

O estado de oxidação mais comum para os elementos lantanoides é o +3, fazendo com que eles tenham configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^N$, onde N varia de 0 a 14, ou seja, do La ao Lu.

Uma das mais importantes características destes elementos está intrinsicamente contida nesta configuração $[\text{Xe}] 4f^N$, onde os elétrons $4f^N$, opticamente ativos, possuem menor extensão radial se comparados aos elétrons das subcamadas $5s^2$ e $5p^6$. Os elétrons da camada 4f são blindados do ambiente pelas camadas 5s e 5p preenchidas e, portanto, não desempenham um papel na ligação química entre o íon lantanoide e o ligante. Como consequência, a influência da matriz nas transições ópticas dentro da camada 4f é pequena, resultando em espectros de linhas finas semelhantes aos dos íons livres, seja em cristais ou em solução (Bethe, 1930; Kramers, 1930; Becquerel, 1929). Desta forma, os elétrons $4f^N$ interagem fracamente com os átomos vizinhos e as suas propriedades eletrônicas são apenas ligeiramente afetadas pelo ambiente químico ao redor do íon metálico central por causa do eficiente efeito de blindagem das subcamadas mais externas $5s^2$ e $5p^6$ (Wybourne, 1965).

Uma das vantagens do uso de compostos contendo elementos lantanoides é que eles mantêm o seu caráter atômico e, portanto, podem ser usados como sondas espectroscópicas locais para investigar o ambiente químico em torno do íon lantanoide, uma vez que eles apresentam linhas finas nos seus espectros de emissão e absorção, mostrando que os níveis de energia dos íons lantanoides são bem definidos e são diferenciados dos elétrons d. Na Figura 2 é mostrada a comparação de carga radial para alguns orbitais do Gd (I).

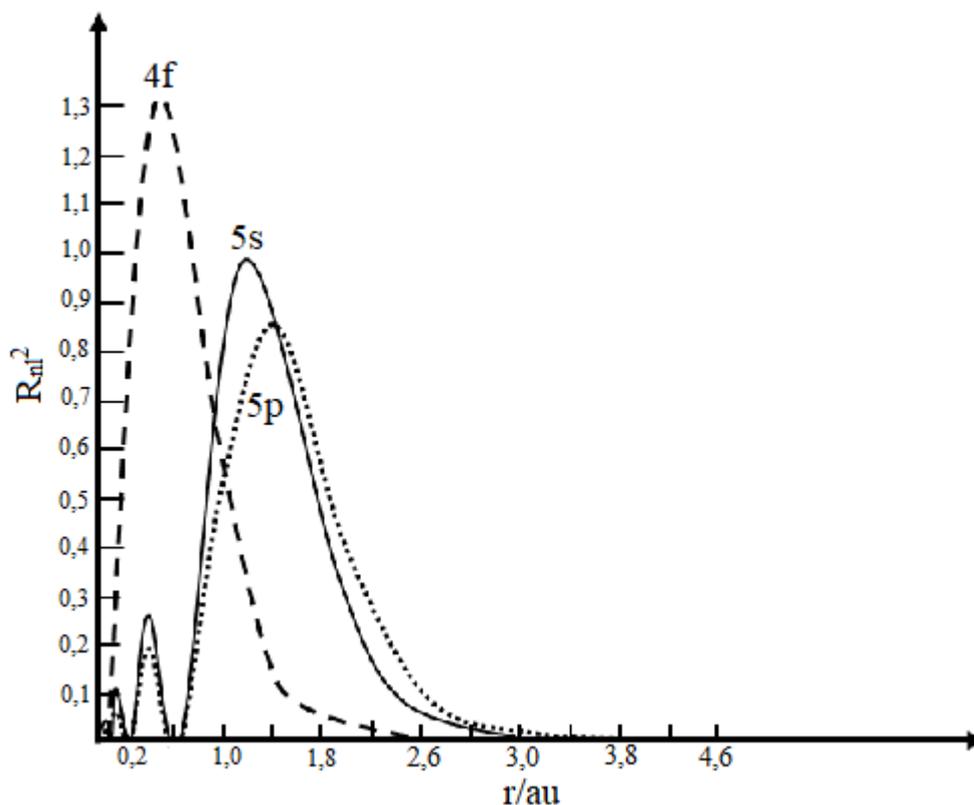


Figura 2- Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s e 5p do Gd (I)

De acordo com Pearson (1963), as Terras Raras são classificadas como ácidos duros e, portanto, se coordenam melhor com bases duras, principalmente as que contêm nitrogênio ou oxigênio. Desta forma, os íons TR^{3+} podem se coordenar eficientemente com ligantes como água, β -dicetonas, aminas aromáticas bidentadas, entre outros (Brito, 2000), e seus números de coordenação podem variar de 6 a 12, sendo os mais comuns os números de coordenação 8 e 9 (Martins, 2005).

Estas características dos íons TR^{3+} fazem com que eles se diferenciem de outros íons metálicos trivalentes, por exemplo os metais de transição d, que são mais fortemente influenciados pelo ambiente químico ao redor deles (Martins, 2005).

2.3.3.

Diagramas de níveis de energia para os íons TR^{3+}

As primeiras informações em relação aos níveis de energia das terras raras foram obtidas por Crookes (1883, 1885) e Lecoq de Boisbaudran (1885) em seus

trabalhos com raios catódicos. Eles observaram que, normalmente, os espectros de catodo luminescência eram contínuos, mas em alguns casos os espectros eram constituídos por linhas bem finas e este fato estava relacionado com a presença de terras raras.

Posteriormente, Becquerel (1908) mediu o espectro do mineral xenótimo (YPO_4 , contendo traços de Er, Ce e Th. Becquerel observou que as linhas de absorção dos cristais apresentavam uma separação considerável quando um campo magnético estático era aplicado (Efeito Zeeman). No entanto, a origem dos espectros permaneceu inexplicada. Foi somente na década de 1930 que Bethe, Kramers e Becquerel sugeriram que essas linhas poderiam ocorrer devido as transições eletrônicas dentro da configuração 4f. Neste ponto, a questão que permaneceu inexplicada foi como essas transições são tão intensas se elas são proibidas pela regra de Laporte. Em 1937, van Vleck abordou esta questão e mostrou que algumas transições f-f se tornam parcialmente permitidas como transições de dipolos eletrônicos através da mistura de configurações de paridade oposta, como a configuração $4f^{N-1} 5d^1$, e algumas transições f-f são permitidas como transições de dipolo magnético. Ambos os métodos produzem forças osciladoras de mesma ordem de grandeza.

Em 1942, Weissman descobriu o que hoje é conhecido como Efeito Antena. Ele reportou que complexos de Eu^{3+} com certos ligantes que absorvem radiação ultravioleta eram altamente luminescentes na presença desta radiação. Uma vez que o íon Eu^{3+} tem apenas algumas bandas de absorção muito fracas, a solução deste íon não coordenado não é muito luminescente. Assim, Weissman descobriu que certos ligantes orgânicos podem fotossensibilizar a luminescência dos íons lantanoides.

Nas décadas de 1940 e 1950 vários grupos de pesquisa descobriram, calcularam e atribuíram os níveis de energia dos íons lantanídeos. O primeiro estudo sobre os níveis de energia 4f de todos os íons lantanoides trivalentes nas regiões espectrais do infravermelho, ultravioleta e visível foi publicado por Dieke (1968). Devido à quase insignificante influência da rede hospedeira nos níveis, o diagrama é aplicável a lantanídeos trivalentes em qualquer composto.

O cálculo das intensidades das transições de dipolos elétricos induzidos entre os níveis de energia dos íons lantanídeos tornou-se possível através dos trabalhos teóricos de Judd e Ofelt. Atualmente, a teoria de Judd-Ofelt é

frequentemente utilizada para descrever e prever os espectros eletrônicos de lantanídeos presentes em vidros e cristais, em particular para prever as propriedades luminescentes com base nos espectros de absorção.

O diagrama de nível de energia para íons lantanoides trivalentes apresentados por Dieke é comumente conhecido como diagrama de Dieke, e é útil porque as energias dos multipletos J variam apenas por uma pequena quantidade em diferentes cristais hospedeiros. O diagrama permite a identificação rápida dos níveis de energia em novas matrizes hospedeiras, e tem sido uma ferramenta crucial na concepção de materiais adequados para luminóforos ou lasers.

O trabalho de Dieke foi desenvolvido numa matriz de cristais LaCl_3 , que apresenta simetria C_{3h} . Esta simetria requer apenas um pequeno número de parâmetros de campo cristalino para se ajustar aos espectros e, por isso, se tornou muito interessante para o estudo de. Carnall *et al.* observaram que a matriz de cristais de LaF_3 , que apresenta simetria C_2 , tem a vantagem de ser opticamente transparente no ultravioleta de vácuo (VUV), e a sua estabilidade química no ar a torna mais fácil de ser manuseada. Eles compararam os espectros de absorção de todos os íons lantanoides em LaF_3 com as energias teoricamente calculadas para o sítio de simetria C_{2v} , que é uma boa aproximação para a simetria C_2 .

Para configurações com um número ímpar de elétrons 4f, cada multipletto com número quântico J divide-se em $J + 1/2$ níveis de campo cristalino em qualquer simetria menor que a cúbica. Na ausência de um campo magnético, os níveis de energia são duplamente degenerados devido à degenerescência de Kramers, que ocorre quando a degenerescência par dos autovalores do hamiltoniano é decorrente da invariância sob inversão temporal de sistemas com spin total ímpar. Para configurações com um número par de elétrons 4f, a simetria deve ser menor do que D_3 , a fim de se dividir os níveis de campo cristalino em um máximo de $2J + 1$. Esta matriz hospedeira é muito adequada para a comparação de cálculos e medições de níveis de energia uma vez que o sítio de simetria C_2 em LaF_3 faz com que todos os multipletos se separem completamente para íons lantanoides com um número par de elétrons 4f (Zalkin, 1966). A Figura 3 mostra o diagrama de níveis de energia completo para todas as transições 4f-4f dos íons lantanoides trivalentes calculado por Peijzel (2004) com parâmetros descritos por Carnall.

No cálculo do nível de energia de íons livres utiliza-se uma matriz contendo todos os estados eletrônicos permitidos para uma determinada configuração $4f^N$. Os elementos da matriz são:

$$\Psi_{I[\tau SL]J}^n | \mathcal{H} | \Psi_{I[\tau' S' L']J}^n \quad (1)$$

onde $\Psi_{I[\tau SL]J}^n$ e $\Psi_{I[\tau' S' L']J}^n$ são funções bases para a configuração $4f^N$ e \mathcal{H} é a função hamiltoniano parametrizado. Esta expressão é válida apenas para cálculos de íons livres, onde J é um número quântico bom. $[\tau SL]$ são identificadores nominais de estado onde τ é a prioridade e S e L são os números quânticos de spin e de momento angular, respectivamente. Numa rede cristalina, os elementos não esféricos do campo cristalino misturam estados de diferentes J e M_J ; e o único bom número quântico é a representação irredutível do grupo do sítio de simetria, Γ , e as funções de base são $\Psi_{I[\tau SL]\Gamma}^n$.

O cálculo da parte angular dos elementos da matriz pode ser feito exatamente seguindo os métodos de Crosswhite e Crosswhite. As partes radiais dos elementos da matriz estão incluídas nos parâmetros de cálculo. O Hamiltoniano completo $\mathcal{H}_{\text{total}}$ tem contribuições separáveis dos termos íon livre e do campo cristalino.

$$\mathcal{H}_{\text{total}} = \mathcal{H}_{\text{íon livre}} + \mathcal{H}_{\text{CC}} \quad (2)$$

A expressão para o $\mathcal{H}_{\text{íon livre}}$ é

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{íon livre}} = & E_{\text{AVG}} + \sum_{k=2,4,6} F^k f_k + \zeta(4f) A_{SO} + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) \\ & + \gamma G(R_7) + \sum_{i=2,3,4,6,7,8} T^i t_i + \sum_{k=2,4,6} P^k p_k + \sum_{j=0,2,4} M^j m_j \end{aligned} \quad (3)$$

e é dada usando a notação da prática padrão (Carnall, 1989; Morrison, 1988).

A parte esfericamente simétrica das perturbações do íon livre e do campo cristalino é representada em conjunto por E_{AVG} . O valor de E_{AVG} desloca a energia de toda a configuração $4f^N$ e representa a diferença de energia entre a energia do estado fundamental e o baricentro.

A diagonalização da matriz energética produz autovetores que descrevem os níveis de íons livres, e os autovalores da matriz são as energias de multipletos. Neste ponto, os elementos de matriz reduzidos para intensidades de transição entre multipletos J podem ser calculados.

Esses elementos da matriz reduzida $(U^{(\lambda)})^2$ podem ser utilizados nos cálculos de Judd-Ofelt para intensidade de transição e índices de ramificação.

O hamiltoniano do campo cristalino é parametrizado por \mathcal{H}_{CC} e é expresso por

$$\mathcal{H}_{CC} = \sum_{k,q} B_q^k C_q^{(k)} \quad (4)$$

onde os parâmetros B_q^k definem a parte radialmente dependente da interação do campo cristalino de um elétron e $C_q^{(k)}$ são os operadores de tensores esféricos de muitos elétrons para a configuração $4f^N$. Para as configurações de elétrons $4f$, os valores de k são restritos a 2, 4 e 6 e os valores aplicáveis de q dependem do sítio de simetria do íon lantanoide na rede hospedeira. Para o sítio de simetria C_{2v} , efetivamente utilizado para LaF_3 , as restrições são: q = par e $0 \leq q \leq k$.

O campo cristalino divide cada multipletos em componentes Stark individuais. Os próprios vetores obtidos a partir da diagonalização do Hamiltoniano completo são utilizados para obter forças de dipolo para as transições entre os níveis de campo cristalino individuais e a diagonalização da matriz contendo o Hamiltoniano completo produz todos os estados da configuração $4f^N$, representados na Figura 3.

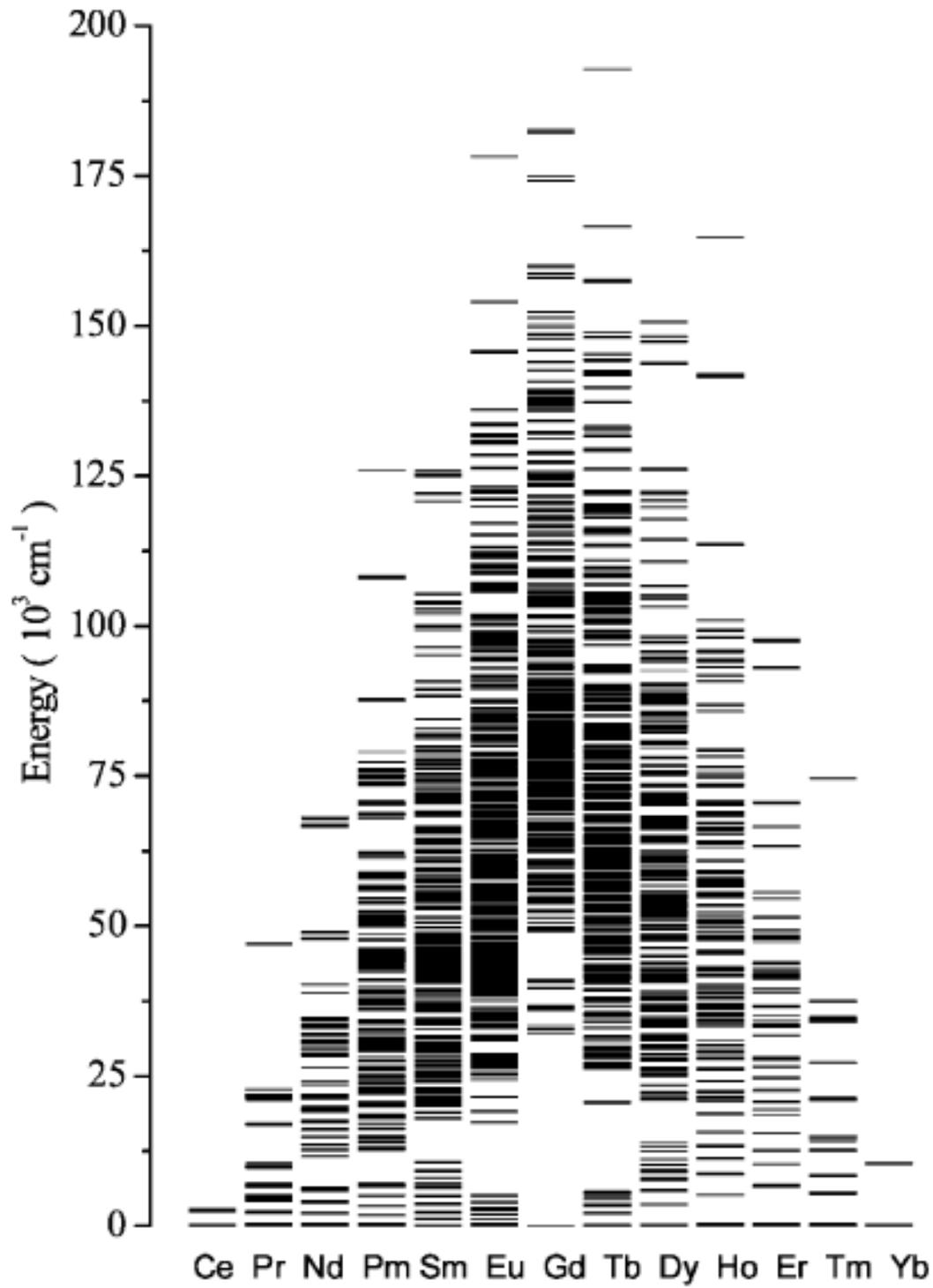


Figura 3- Diagrama dos níveis de energia para os íons TR^{3+} (Carnall, 1988)

2.3.4. Fotoluminescência

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 contendo 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+} (Wybourne, 1965; Silver, 1976; Condon, 1980). Do ponto de vista de espectroscopia, o íon európio trivalente apresenta uma alta intensidade de emissão monocromática vermelha e também têm sido consideravelmente utilizado como sonda luminescente devido aos 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 em um sítio de simetria do tipo C_s , C_n or 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 à perturbação do campo cristalino e, conseqüentemente, do ambiente químico; iv) longo decaimento luminescente no nível $^5\text{D}_0$ (milissegundos) e v) grande deslocamento Richardson (Tanner, 2013) — ou pseudo deslocamento Stokes, pois a emissão varia com a variação das bandas de absorção — quando os espectros 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.

Os íons TR^{3+} dopados em vidro têm uma grande vantagem sobre sistemas cristalinos, desde que eles possam ser facilmente preparados com alta qualidade

óptica em uma grande variedade de composição química (Malta, 2003). 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 $4f-4f$ (Malta, 2003). Malta *et al.* abordaram 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 a 77 K 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 químico.

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 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 observaram as características atômicas dos íons terras raras e a interação do campo ligante, bem como o formalismo dos mecanismos AD e DEF das intensidades $4f-4f$. Observaram, também, 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.

As propriedades fotoluminescentes dos complexos de terras raras (centros emissores) são investigadas, considerando, principalmente, os mecanismos de acoplamento dinâmico e dipolo elétrico forçado (Judd, 1963) e a determinação dos parâmetros de intensidade é feita a partir dos dados experimentais dos coeficientes de emissão espontâneas de algumas transições 4f–4f dos íons terras raras trivalentes (Wybourne, 1965; Judd, 1963). A partir dos espectros de excitação e emissão se obtêm 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:

$$I_{0 \rightarrow J} = \hbar \omega_{0 \rightarrow J} A_{0 \rightarrow J} N_0 \equiv S_{0 \rightarrow J} \quad (5)$$

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) (Brito, 2002). 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:

$$A_{0 \rightarrow J} = \frac{\sigma_{0 \rightarrow 1} S_{0 \rightarrow J}}{S_{0 \rightarrow 1} \sigma_{0 \rightarrow J}} \quad (6)$$

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 da 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:

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

onde χ é o fator de correção de campo local de Lorentz o qual está relacionado com o índice de refração do meio pela expressão $\chi = n(n^2+2)^2/9$ (em complexos $n = 1,5$, bem próximo do polímero PCL, onde $n = 1,48$) e $\left\langle {}^7F_{\lambda} \left\| U^{(\lambda)} \right\| {}^5D_0 \right\rangle^2$ 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 (Brito, 2002):

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (8)$$

2.3.5. Efeito antena

As intensidades das transições 4f-4f nos íons TR^{3+} dependem do ambiente químico ao redor destes íons. Como essas transições são quanticamente proibidas pela regra de Laporte, os íons TR^{3+} apresentam baixos valores de absortividade molar nas regiões do visível e do ultravioleta e a intensidade de radiação emitida por estes íons é muito baixa (Burdick, 2000).

Em química de coordenação, para superar esta desvantagem, tem-se usado ligantes para complexar o íon TR possibilitando que a absorção de radiação ocorra

no centro dos ligantes ou nas bandas de transferência de carga (Sabbatini, 1993). Em 1942, Weissman reportou que ao coordenar íons Eu^{3+} com ligantes que apresentam grande absortividade molar na região do ultravioleta, a luminescência do íon metálico aumentava consideravelmente. Este efeito hoje é conhecido como *Efeito Antena*.

No efeito antena, os ligantes atuam como sensibilizadores dos íons lantanoides através de um processo de conversão de luz que ocorre em uma série de etapas que envolvem a absorção de energia pelo ligante, a transferência de energia intramolecular para o íon metálico e a emissão de energia por este íon. Na Figura 4 é mostrado o esquema do efeito antena.

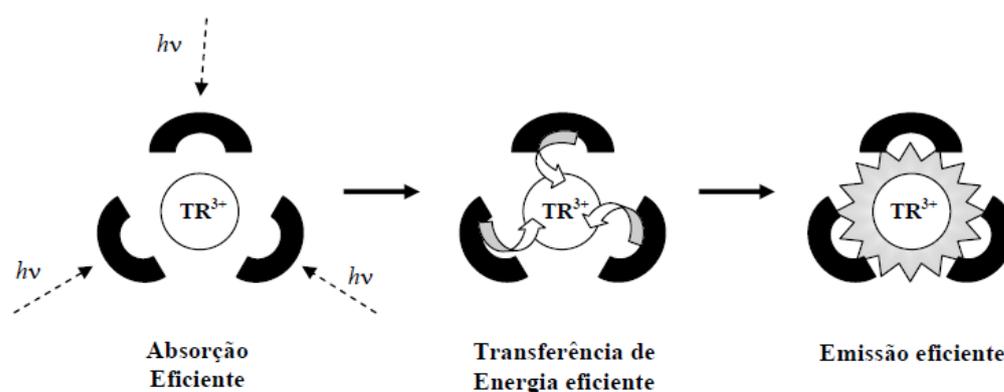


Figura 4- Efeito antena (Brito, 2009)

A literatura nos mostra alguns mecanismos de transferência de energia do ligante para o íon metálico (Crosby, 1966; Brito, 2009), mas evidências teóricas e experimentais (Crosby, 1966; Malta, 1998; Weissman, 1942) mostram que o processo predominante para os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} é o processo que ocorre quando o estado excitado S_1 do ligante passa para um estado T_1 de menor energia através do cruzamento intersistema e então o estado T_1 transfere a energia para os estados 4f de energia mais baixa dos íons TR^{3+} e que, ao retornar para o estado fundamental, emite esta energia na forma de luz. Na Figura 5 podemos ver esquematicamente como esta transferência de energia ocorre em íons Tb^{3+} , Eu^{3+} .

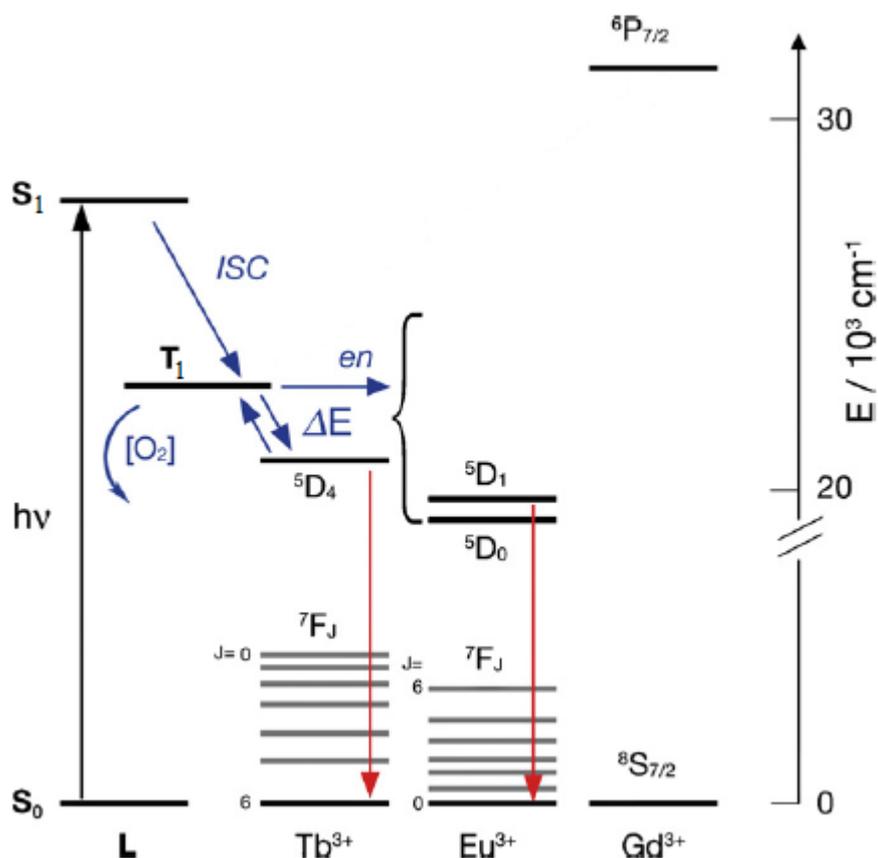


Figura 5- Mecanismo de transferência de energia do ligante para os íons Tb^{3+} , Eu^{3+} e Gd^{3+} (Armelao et al., 2010)

2.4. As β -dicetonas

As β -dicetonas (ou 1,3-dicetona) formam uma classe de compostos orgânicos que possuem dois grupos carbonilas separados por um carbono (carbono α) que está ligado a dois grupos R_3 e R_4 . Geralmente, os grupos substituintes R_3 e R_4 são hidrogênios, enquanto que os substituintes R_1 e R_2 podem ser grupamentos simples como as alquilas ou até grupamentos aromáticos.

A β -dicetona mais simples e de menor massa molecular é a acetilacetona (Hacac), onde os substituintes R_1 e R_2 são metilas (CH_3) e os substituintes R_3 e R_4 são hidrogênios. Pode-se dizer, então, que todas as outras β -dicetonas são derivadas da acetilacetona pela substituição da metila por outros grupamentos. A Figura 6 mostra a fórmula geral de uma β -dicetona e a Figura 7 mostra algumas das β -dicetonas que são utilizadas na química de coordenação de íons lantanoides.

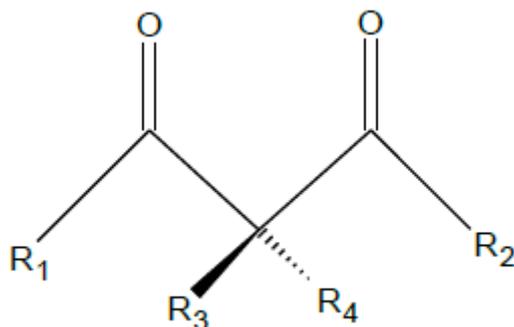


Figura 6- Fórmula estrutural das β -dicetonas

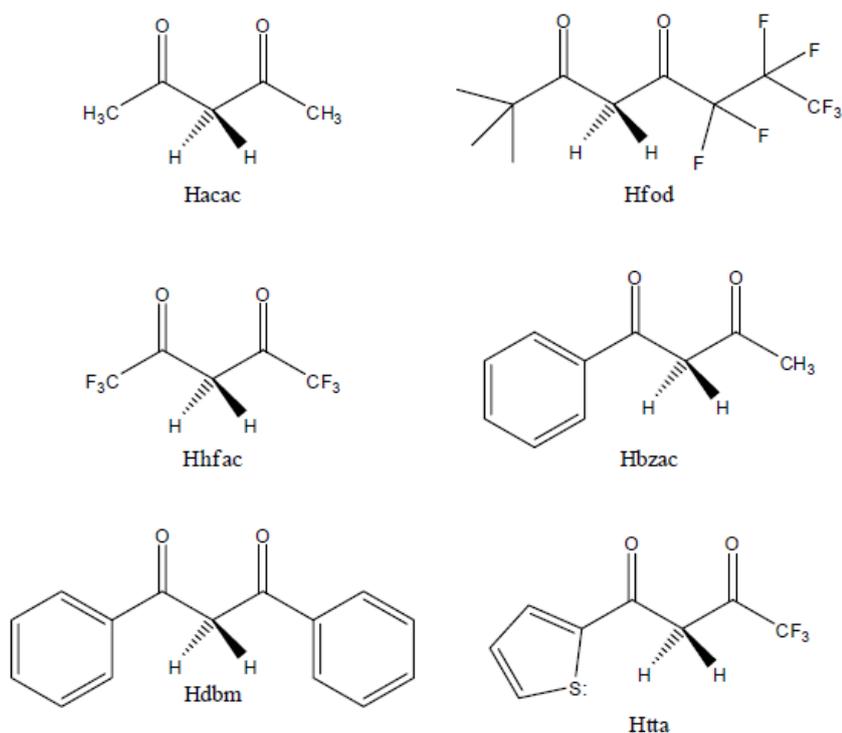


Figura 7- β -dicetonas comumente usadas na química dos íons lantanoides (Guedes, 2007)

As β -dicetonas são capazes de apresentar tautomerismo ceto-enólico quando elas possuem hidrogênios nas posições R_3 e R_4 . Em solução, as configurações *cis* e *trans* das formas ceto e enol coexistem em equilíbrio como podemos ver na Figura 8.

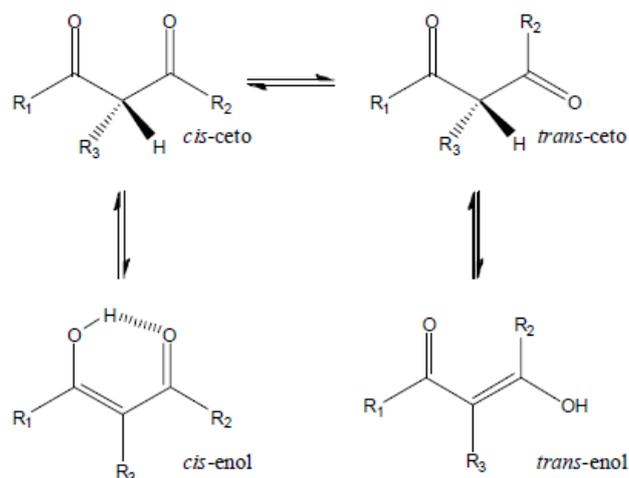


Figura 8- Equilíbrio ceto-enólico em β -dicetonas (Guedes, 2007)

2.5. Os β -dicetonatos de terras raras

Os íons TR^{3+} com β -dicetonas (1,3-dicetonas) formam os complexos β -dicetonatos de terras raras, e estes são os complexos de terras raras mais estudados devido às suas facilidades de síntese (etanol como solvente, temperaturas brandas), à abundância comercial dos ligantes β -dicetonas e também à grande variedade de aplicações destes complexos (Binnemans, 2005)

Como dito, as β -dicetonas funcionam como sensibilizadores dos íons TR^{3+} através do efeito antena e se ligam a estes íons através de seus dois grupos carbonilas, formando anéis quelatos que conferem maior estabilidade aos íons TR^{3+} . A fórmula geral para os complexos tris- β -dicetonatos de terras raras é dada por $[TR(\beta\text{-dicetonas})_3(L)_n]$ (L = base de Lewis neutra), onde o número n de ligantes L pode ser 1, 2 ou 3 dependendo do tamanho do íon TR^{3+} , da natureza do ligante L e do volume dos ligantes β -dicetonas.

Na Figura 9 é mostrada a fórmula de um de β -dicetonato de terra rara, o trisacetilacetonato de Térbio (III).

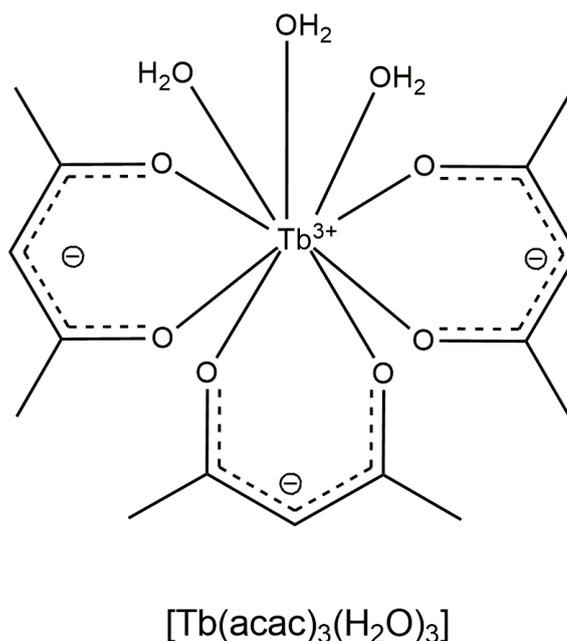


Figura 9- Fórmula estrutural do trisacetilacetato de térbio(III)

Os estudos dos efeitos da natureza dos ligantes β -dicetonas mostram que a combinação dos valores de absorvidade molar desses ligantes com os seus estados de energia tripleto (T) acima do nível de energia emissor de alguns íons TR^{3+} , sua distribuição de carga do anel quelante, sua hidrofobicidade e sua estrutura espacial podem afetar as propriedades luminescentes dos íons TR^{3+} , de modo a melhorá-las (Lis, 2002). Entretanto, a maioria destes complexos β -dicetonatos de terras raras possui baixa estabilidade térmica, são fotossensíveis e tem propriedades mecânicas pobres, o que torna a aplicabilidade destes complexos muito limitada (Binnemans, 2009).

Por essa razão, a fim de superar estas desvantagens, uma maneira de melhorar a eficiência térmica e as propriedades luminescentes dos β -dicetonatos de terras raras é através da concepção de sistemas que combinam complexos de elementos lantanoides com polímeros, como por exemplo o polímero 1,7-polioxepan-2-ona (policaprolactona, PCL) (Kalyani, 2014).

2.6. Polímero policaprolactona (PCL)

Segundo a IUPAC, o termo polímero é designado a moléculas de alta massa molecular relativa (macromoléculas), cuja estrutura compreende essencialmente a

múltipla repetição de unidades derivadas de moléculas de massa molecular relativamente baixa (monômero).

As propriedades físicas e químicas dos polímeros vão depender diretamente de suas estruturas químicas, do tipo de ligação covalente e do número de monômeros contidos na cadeia polimérica (Canevarolo Jr., 2006).

Os polímeros estão presentes no nosso cotidiano de diversas formas, mas eles também possuem grande aplicabilidade em química de coordenação, como por exemplo em OLED's, por causa de suas propriedades mecânicas, ópticas, entre outras.

A 1,7-polioxepan-2-ona (policaprolactona – PCL) é um poliéster alifático linear, hidrofóbico e semicristalino, biodegradável, biocompatível, com fórmula química $(C_6H_{10}O_2)_n$, massa molecular média M_n de ~ 80000 por GPC. Possui ponto de fusão de ~ 60 °C, temperatura de degradação de ~ 350 °C. A baixa temperatura de transição vítrea (-60 °C) revela a sua natureza como um polímero macio com elevada flexibilidade da cadeia principal, uma característica que é única entre os poliésteres. Devido à sua natureza hidrofóbica, o PCL possui boa solubilidade em clorofórmio e em tetra-hidrofurano (THF). Além disso, o PCL pode ser degradado enzimaticamente por micro-organismos quando disposto em ambientes bioativos. Suas cadeias poliméricas também podem ser quebradas por processos não enzimáticos como a hidrólise química (Forster et al., 2015; Perrin, 1998).

Sua alta biocompatibilidade e biodegradabilidade tornam o PCL um material útil em suturas reabsorvíveis, sistemas de administração de fármacos e, recentemente, em substituintes de enxerto ósseo (Kweon, 2003; Elfick, 2002; Rutkowska, 1998).

Uma outra característica do PCL é que os grupos carbonila da sua cadeia de carbonos podem interagir com os íons TR^{3+} e substituir as moléculas de água nos complexos contendo íons lantanoides resultando no aumento global das propriedades físicas e químicas dos complexos, tornando-os aplicáveis em OLEDs, por exemplo. (Forster, 2015).

Por estas razões, o polímero PCL possui muitas capacidades e aplicações sendo de grande importância no desenvolvimento deste trabalho. A Figura 10 mostra a estrutura do PCL.

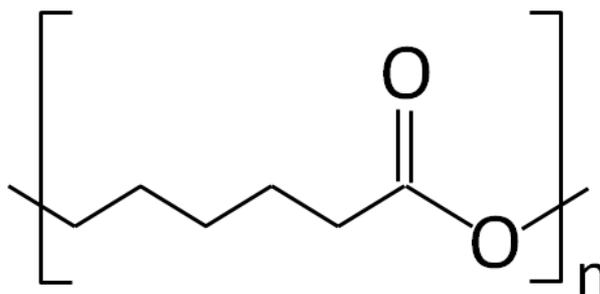


Figura 10– Estrutura do polímero PCL

Existem diferentes métodos de se incorporar complexos β -dicetonatos de terras raras numa matriz polimérica. Para o polímero PCL, uma das maneiras de se fazer essa incorporação é através da dissolução do complexo e do polímero puro em um co-solvente, seguida da evaporação do solvente para a obtenção de um polímero dopado uniforme. Complexos de terras raras que contêm grupos polimerizáveis podem ser copolimerizados juntamente com outros monômeros, resultando em um copolímero em que o complexo de terra rara é parte do esqueleto do polímero ou da cadeia lateral. Por outro lado, um polímero com um ligante pendente, como por exemplo a 1,10-fenantrolina, pode formar adutos com o complexo β -dicetonato de terra rara (Binnemans, 2005).

Ao se incorporar um complexo β -dicetonato de terra rara em uma matriz polimérica, a dissociação dos complexos, geralmente observada em solução, pode ser suprimida pela longa cadeia de carbonos do polímero, embora às vezes também possamos considerar a dissociação do complexo da matriz polimérica

2.7. Técnicas analíticas

2.7.1. Análise elementar (CHN)

A Análise Elementar é uma técnica utilizada para a determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio em uma amostra. O funcionamento do analisador é baseado no método de Pregl-Dumas, em que as amostras são sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases

resultantes dessa combustão são quantificados em um detector TCD (detector de condutividade térmica).

Suas principais aplicações envolvem o estudo de amostras líquidas e sólidas resultantes de sínteses orgânicas e de formação de complexos, síntese de polímeros, amostras geológicas, ambientais e derivados de petróleo, entre outras.

2.7.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho

Neste trabalho, são estudados sistemas envolvendo o polímero PCL e os compostos de coordenação [TR(acac)₃(H₂O)₃] e a espectroscopia de absorção na região do infravermelho é utilizada para identificar as interações entre os complexos e a matriz polimérica.

É possível prever a complexidade dos espectros infravermelhos em função do elevado número de átomos envolvidos, pois o número total de modos vibracionais para uma molécula não linear é obtido da relação $3N - 6$, onde N é o número de átomos.

O espectro de infravermelho é um mapa de frequências de vibração internas em função da intensidade de interação com a radiação infravermelha. Muito pode ser aprendido sobre uma substância ao examinar seu espectro infravermelho. A presença de vários átomos, ligações e grupos funcionais químicos pode ser inferida por referência a um grande número de correlações empíricas. Frequências e intensidades são sensíveis à estrutura local, orientação, estado físico, conformação, temperatura, pressão e concentração. Isso, combinado com o conhecimento químico do sistema, é o que torna o infravermelho tão útil (McDonald, 1986).

Os espectros de absorção na região do infravermelho são originados de fótons na região do infravermelho que são absorvidos por transições entre dois níveis vibracionais da molécula no estado eletrônico fundamental. 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 do momento dipolo (Nakamoto, 2009).

Em compostos de coordenação, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho se fundamenta nas alterações de frequências vibracionais de deslocamento, alargamento, desdobramento e número de bandas (Pavia, 2001). Na interpretação dos espectros infravermelho de compostos de coordenação é possível, por exemplo, se obter informações de quais átomos participam da ligação, quais átomos estão coordenados ao centro metálico e como essa coordenação está ocorrendo (Lin-Vien et al., 1991).

Foster et al. (2015) publicaram um estudo das propriedades fotoluminescentes de filmes de PCL dopados com $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ utilizando, entre outras técnicas, a técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho. Neste trabalho, as propriedades dos complexos e dos filmes de PCL dopados com Tb^{3+} e Eu^{3+} em diferentes concentrações foram estudadas, também, através da técnica de espectroscopia Raman, uma vez que esta técnica e a espectroscopia de absorção no infravermelho se complementam.

2.7.3. Espectroscopia Raman

A técnica de Espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que pode proporcionar, em poucos segundos, informação química e estrutural de quase qualquer material, composto orgânico ou inorgânico permitindo assim sua identificação (Nakamoto, 2009).

Na Espectroscopia Raman, um feixe de radiação laser de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e este feixe ao ser incidido sobre a área definida é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da radiação incidente ($E = h\nu$ ou $E = h.c.\lambda^{-1}$). O espalhamento inelástico pode ser subdividido em dois tipos: Stokes e anti-Stokes. O efeito Stokes ocorre quando os átomos ou moléculas recebem a energia no seu estado fundamental. O átomo ou molécula absorve a energia e o fóton emitido tem uma energia menor do que o fóton absorvido. E no anti-stoke a molécula já está em estado excitado. O material perde energia e o fóton emitido tem uma energia maior do que o fóton absorvido. O Efeito Raman também gera três modelos vibracionais nas moléculas: deformação angular, estiramento

simétrico e estiramento assimétrico. Sendo o número de modelos vibracionais traduzidos pelas seguintes fórmulas matemáticas: $3n-6$ para moléculas não lineares, por exemplo H_2O , e $3n-5$ para moléculas lineares, por exemplo, CO_2 , sendo n o número de átomos da molécula (Misra et al., 2012).

A banda de deslocamento Raman, ou seja, a diferença de energia incidida e a espalhada, é tipicamente descrita como número de onda, e a unidade mais usada é $1/cm$, isso é equivalente a joule dividido pelo fator de conversão (hc), onde h é constante de Planck e c é a velocidade da luz (Misra et al., 2012).

2.7.4.

Análise térmica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica pela qual uma amostra é pesada continuamente à medida que é aquecida a uma taxa constante, preferencialmente linear. A curva de peso em função da temperatura resultante fornece informações sobre a estabilidade térmica e a composição da amostra original, a composição e a estabilidade térmica dos compostos intermediários e a composição do resíduo (Rao, 1988).

Na análise térmica diferencial (DTG) os efeitos de calor associados às mudanças físicas e químicas são registrados como função da temperatura ou do tempo à medida que a substância é aquecida a uma taxa uniforme. São observadas alterações de calor ou entálpicas, exotérmicas ou endotérmicas. Geralmente, transições de fase, desidratação, redução e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto a cristalização, a oxidação e algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (Rao, 1988).

2.7.5.

Análise de cromaticidade (CIE 1931)

A cor de qualquer emissão de luz visível pode ser ilustrada com a combinação das três cores primárias (azul, vermelho e verde) utilizando o diagrama de cromaticidade CIE (Commission International d'Eclairage) 1931. O ponto de energia padrão ($x = 0,33$, $y = 0,33$) atribuído à emissão de luz branca está sempre localizado no centro do diagrama CIE 1931 (Nagaraj, 2017). Para examinar a cor de qualquer fonte de luz, são necessárias três quantidades sem

dimensão chamadas de funções de correspondência de cores ($x(\lambda)$, $y(\lambda)$, $z(\lambda)$). O grau de simulação necessário para combinar a cor da densidade de potência espectral dada por ($P(\lambda)$) pode ser obtido usando as três funções dadas abaixo:

$$X = \int x(\lambda)P(\lambda)d(\lambda) \quad (9)$$

$$Y = \int y(\lambda)P(\lambda)d(\lambda) \quad (10)$$

$$Z = \int z(\lambda)P(\lambda)d(\lambda) \quad (11)$$

onde X, Y e Z são os valores triestímulos chamados cores artificiais e dão a simulação para cada uma das três cores primárias para combinar a cor da densidade de potência espectral ($P(\lambda)$). As coordenadas de cromaticidade x, y podem ser estimadas a partir dos valores triestímulos utilizando-se as expressões abaixo (Shanmugavelu, 2014):

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (12)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (13)$$

3 Metodologia

3.1. Reagentes e solventes

Os compostos de coordenação para este trabalho foram sintetizados a partir de β -dicetonas e compostos contendo os íons TR^{3+} (β -dicetonas = acac e TR^{3+} = Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}) detalhados na Tabela 2. Após a síntese, esses compostos de coordenação foram utilizados como dopantes do polímero PCL (1,7-polioxepan-2-ona, policaprolactona) para a obtenção de filmes poliméricos luminescentes. Na Tabela 2 são detalhados os reagentes e os solventes utilizados nas sínteses, suas fórmulas químicas e a origem dos mesmos.

Tabela 2– Reagentes e solventes

Composto	Fórmula Química	Origem
Acetona P.A 99,5%	C_3H_6O	Vetec
Acetilacetona	$C_5H_8O_2$	Sigma Aldrich
Ácido clorídrico 37%	HCl	Qhemis
Álcool etílico P.A 95%	C_2H_6O	Vetec
Clorofórmio P.A	$CHCl_3$	Vetec
Hidróxido de sódio	NaOH	Synth
Metanol	CH_3O	Vetec
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	Synth
Policaprolactona	$C_6H_{10}O_2$	Sigma Aldrich
Óxidos de terras raras 99%	TR_2O_3 , TR_4O_7	CSTRAM

3.2. Equipamentos

3.2.1. Síntese dos $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

Para a síntese dos $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ foram utilizados béqueres de 50 e 100 mL; provetas de 10 e 50 mL, micropipetas de 200 a 1000 μL da marca CAPP; balança analítica da marca Shimadzu, modelo ATX224; e chapa de aquecimento da marca Ika, modelo C-MAG.

3.2.2. Preparo dos filmes de PCL dopados com $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

Para o preparo dos filmes de PCL dopados com $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ foram utilizados béqueres de 10 e 100 mL; provetas de 10 e 50 mL, micropipeta de 200 a 1000 μL da CAPP; balança analítica da marca Shimadzu, modelo ATX224; chapa de aquecimento da marca Ika, modelo C-MAG; e banho ultrassonificador da marca Ultronique, modelo Q1.8/40^a.

3.2.3. Análise elementar para carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

As análises para determinação dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos de terras raras preparados foram realizadas no Laboratório de Eletroanalítica, Espectroanalítica e Análise Elementar Aplicada (LEEA) do Departamento de Química da PUC-Rio utilizando-se o equipamento Flash EA, modelo 1112, da Thermo Electron Corporation.

3.2.4. Análise por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

As análises por espectroscopia de absorção no infravermelho dos complexos $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e dos filmes de PCL dopados com estes complexos foram realizadas no Laboratório de Optoeletrônica Molecular (LOEM) do Departamento de Física da PUC-Rio utilizando-se o espectrofotômetro Spectrum 2, da Perkin Elmer.

3.2.5. Análise por espectroscopia Raman

As análises dos complexos $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e dos filmes de PCL dopados com estes complexos foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química da PUC-Rio utilizando-se o Microscópio Raman confocal da Horiba, modelo XploRA, equipado com tecnologia Jobin Yvon.

3.2.6. Análise da fotoluminescência

Os espectros de emissão e excitação dos filmes de PCL dopados com $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ foram obtidos no no Laboratório dos Elementos do Bloco f (LEBf) pertencente ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP), utilizando-se um espectrofluorímetro SPEX-FLUOROLOG 2 com monocromadores duplos SPEX 1680 com lâmpada de xenônio de 450 W como fonte de excitação.

3.2.7. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de PCL dopados com $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-7100F com uma fonte FEG, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (UFF).

3.2.8. Análises térmicas (TGA)

As curvas de decomposição termogravimétricas dos filmes de PCL dopados com $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ foram obtidas em um analisador térmico simultâneo da marca NETZSCH, modelo STA 449 F3 Jupiter, pertencente ao Laboratório de Processamentos Químicos (LPQ) do Departamento de Engenharia Química e de Materiais (DEQM) da PUC-Rio e as curvas para os filmes de PCL dopados com $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ foram obtidas em um analisador térmico da marca Perkin-Elmer, modelo Pyris 1 TGA no Laboratório de Biocombustíveis (LABIO) do

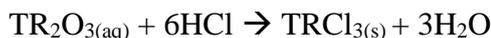
Departamento de Química da PUC-Rio.

3.3. Procedimentos

3.3.1. Síntese dos $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

As reações dos óxidos de terras raras com Hacac ocorrem muito lentamente, já as reações dos $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ocorrem mais rapidamente e por isso a síntese desses compostos se faz necessária, a partir dos óxidos de terras raras, para posterior síntese dos $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Estes compostos foram obtidos a partir da reação dos óxidos de terras raras Eu_2O_3 , Gd_2O_3 e Tb_4O_7 com adição lenta de ácido clorídrico 6M em meio aquoso com agitação magnética e aquecimento ($\sim 60^\circ\text{C}$). A formação do $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é observada pelo desaparecimento da turbidez da solução, onde resta-se apenas uma solução límpida. Esta solução foi colocada em banho-maria até completa evaporação do solvente restando apenas o sólido que, por ser muito higroscópico, foi seco posteriormente em liofilizador, e o produto final foi armazenado em frasco no dessecador.



É importante mencionar 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 para a redução total da espécie Tb^{4+} para Tb^{3+} , que é verificado pelo desaparecimento da coloração marrom da suspensão.

Na Figura 11 é mostrado o fluxograma de síntese dos $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

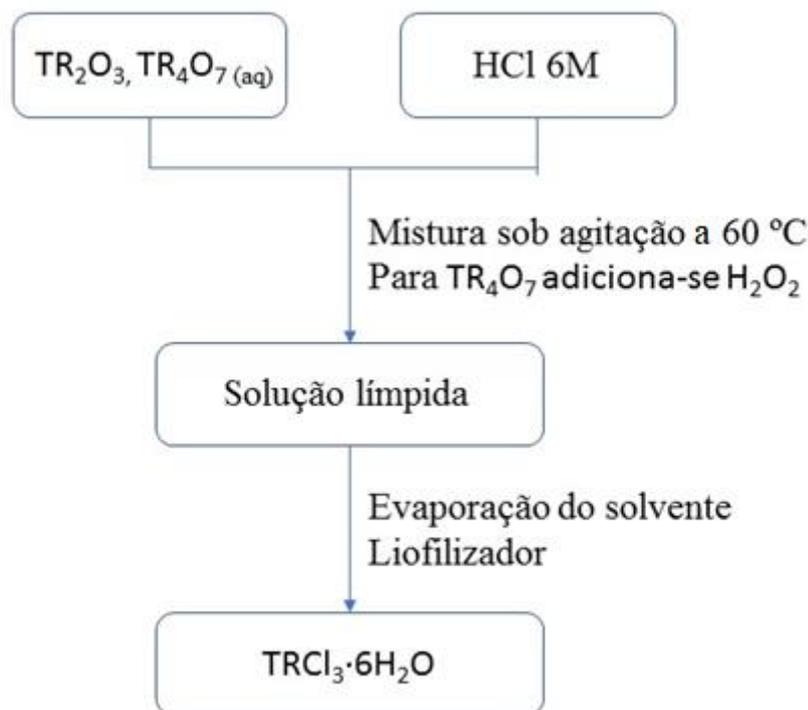


Figura 11– Fluxograma de síntese de $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

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

Para a síntese dos $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (onde $\text{TR} = \text{Eu}, \text{Gd}$ e Tb), foi preparada uma solução contendo 1 mL de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ e 0,03 mol de Hacac em 20 mL de etanol (solução A) e uma solução contendo 0,01 mol de $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de etanol (solução B). A solução A foi adicionada lentamente à solução B sob agitação magnética e aquecimento ($\sim 60^\circ\text{C}$) e o pH foi ajustado para aproximadamente 7 com $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ a fim de se garantir a completa desprotonação da espécie ligante para que ocorresse a formação do $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Decorridas 3 horas de reação, foram adicionados 75 mL de água destilada para a completa precipitação do produto. A mistura foi então retirada do aquecimento e agitação e foi mantida em repouso por 48 h para que ocorresse a precipitação do complexo na forma de um pó branco fino. O produto final foi filtrado à vácuo, lavado com água destilada e armazenado em dessecador.

Na Figura 12 é mostrado o fluxograma de síntese dos complexos $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

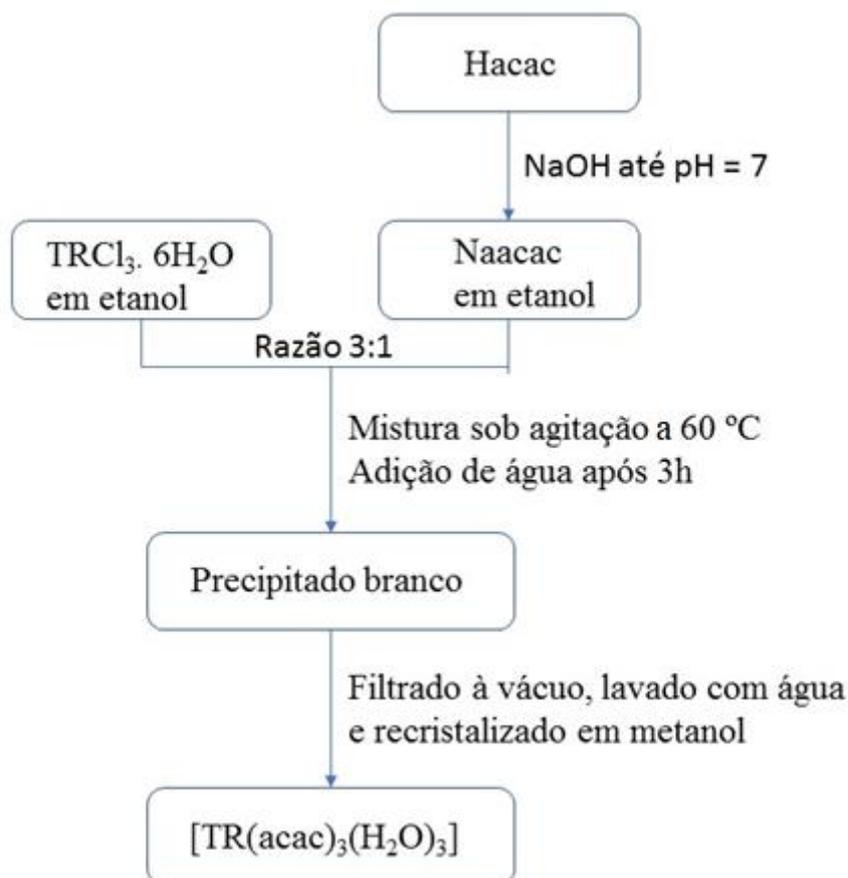


Figura 12– Fluxograma de síntese dos complexos [TR(acac)₃(H₂O)₃]

3.3.3.

Preparo dos filmes de PCL dopados com [TR(acac)₃(H₂O)₃]

Os filmes de PCL dopados com [TR(acac)₃(H₂O)₃] foram preparados através do “método do derramamento” (Parra, 2004) com algumas modificações a partir da mistura de uma solução de 0,5 g de PCL em 30 mL de clorofórmio P.A (Solução A), que foi mantida sob aquecimento (~ 60 °C) e agitação magnética até total solubilização do polímero, e de uma solução contendo diferentes porcentagens (1 a 20% em massa) de [TR(acac)₃(H₂O)₃] em 10 mL de clorofórmio P.A (Solução B). Esta solução foi mantida em banho ultrassonificador até completa solubilização do complexo. Após a solubilização de ambas as soluções, a solução B foi adicionada, lentamente, à solução A e a solução resultante foi mantida sob aquecimento (~ 60 °C) e agitação magnética para completa mistura do complexo no polímero e evaporação de aproximadamente metade do volume do solvente. A solução restante foi vertida

em placa de Petri e colocada em estufa a 40 °C para evaporação do excesso do solvente, resultando num filme fino, opaco e flexível que, após resfriado à temperatura ambiente, foi removido da placa de Petri e armazenado em envelope de papel contendo suas informações.

O método do derramamento é uma técnica vantajosa para o preparo dos filmes, por apresentar baixo custo e rapidez nesse preparo, e por podermos controlar a espessura dos filmes apenas variando a quantidade de polímero ou de complexo e o tamanho da placa de Petri. As modificações utilizadas no método incluem o uso de ultrassonificador para aumentar a eficiência de dissolução do complexo em clorofórmio, uma vez que o tamanho das partículas sólidas diminui, e também a secagem do filme em estufa a 40 °C, que permite uma melhora na qualidade do filme pronto em relação ao filme seco em temperatura ambiente, no que diz respeito a aparência do filme, pois, dessa forma, os filmes ficam mais lisos e homogêneos.

Na Figura 13 é mostrado o fluxograma de preparo dos filmes de PCL dopados com $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

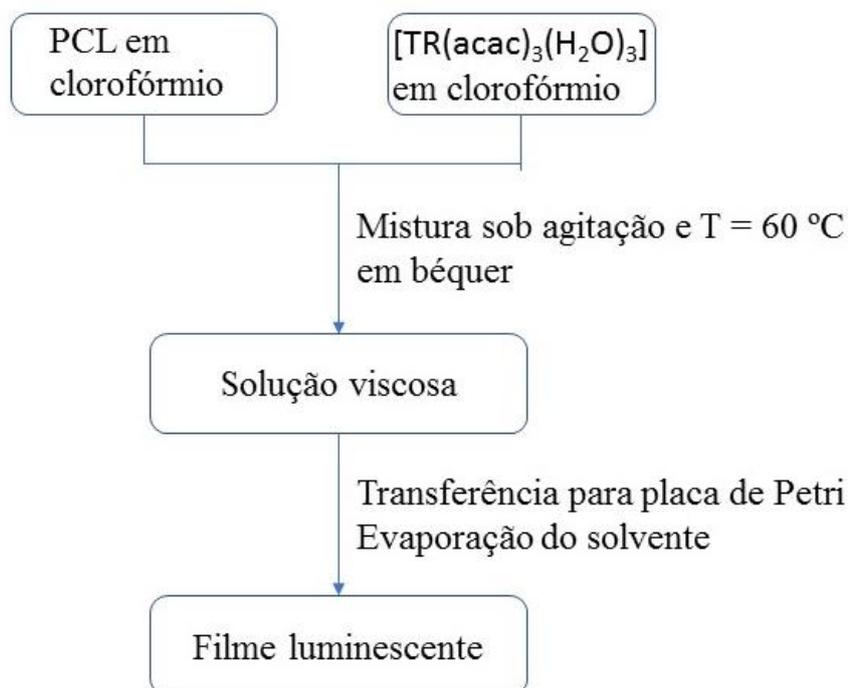


Figura 13– Fluxograma do preparo dos filmes de PCL dopados com $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

3.3.4. Análise elementar para carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

As quantidades de C, H e N nos complexos [TR(acac)₃(H₂O)₃] foram obtidas por análise elementar, feitas sob atmosfera de He (140 mL min⁻¹) utilizando-se um detector de condutividade térmica, temperatura do forno a 900 °C (para C, H e N) e temperatura da coluna de 60°C. Para a determinação de C, H e N, as amostras foram introduzidas em cápsulas de estanho. A calibração do equipamento foi realizada utilizando-se os padrões 2,5-Bis(5-tert-butil-2-benzoxazolil)tiofeno (BBTO) (6,51% N; 75,52% C; 6,09% H; 7,44% S), sulfanilamida (16,26% N; 41,85% C; 4,68% H; 18,62 S), cistina (11,66% N; 29,99% C; 13,43% H; 3,42% S) e um padrão de óleo lubrificante (1,29% N; 81,00% C; 13,43% H; 3,42% S). A metionina (9,39% N; 40,25% C; 7,43% H; 21,49% S) foi utilizada como padrão de verificação.

3.3.5. Análises por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho dos complexos [TR(acac)₃(H₂O)₃] e dos filmes de PCL dopados com estes complexos foram obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹ através do software Spectrum 10TM e as análises foram feitas diretamente no equipamento, utilizando-se o acessório de reflectância ATR, não sendo necessário nenhum outro preparo dos complexos ou dos filmes. Os dados foram tratados e os gráficos foram obtidos com o software Origin 9.0.

3.3.6. Análise por espectroscopia Raman

Para as análises por espectroscopia Raman, foi necessário o preparo da lâmina de sílica com 3 lavagens consecutivas (surfactante Extran 100 5 %, água destilada e acetona P.A) em banho de ultrassom por 10 minutos seguida de limpeza com jato de nitrogênio. As análises dos filmes e dos complexos no equipamento Raman foram feitas utilizando o objetivo de 10 vezes, filtro de 100%, tempo de aquisição de 1s, acúmulo de 60 espectros, grade de difração de 1200 ranhuras/mm, laser de 638 nm e os espectros foram registrados na faixa de

100 – 2000 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos através do software LabSpec6 da Horiba e tratados com o software Origin 9.0.

3.3.7. Análise da fotoluminescência

Os espectros de emissão e excitação dos filmes de PCL dopados com $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ foram obtidos a temperatura ambiente e a 77K. Os dados espectrais foram coletados em um ângulo de 22,5° (face frontal) e as fendas de emissão e excitação foram utilizadas com abertura entre 0,1 e 2,0 mm. O software utilizado para registro dos espectros foi o DM3000F.

3.3.8. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras dos filmes de PCL dopados com $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ foram depositadas em uma fita de prata de dupla face, anexada ao suporte da amostra e as imagens foram obtidas com o microscópio eletrônico através do software Gatan's 3view.

3.3.9. Análises térmicas (TGA)

As curvas de decomposição termogravimétricas dos filmes de PCL dopados com $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ foram obtidas em analisador térmico com massas iniciais das amostras de ~ 5,0 mg. As amostras foram aquecidas numa faixa de temperatura entre 25 e 500 °C em cadinho de óxido de alumínio à taxa de 10 °C min^{-1} sob atmosfera dinâmica de N_2 a 20 mL min^{-1} .

4 Resultados e discussão

4.1. Caracterização dos complexos [TR(acac)₃(H₂O)₃]

Os complexos sintetizados e utilizados neste estudo apresentam a fórmula geral [TR(β-dicetonato)₃(H₂O)₃] (onde TR = Eu³⁺, Gd³⁺ e Tb³⁺; β-dicetonato = acac⁻) e foram caracterizados, além da análise morfológica, através das técnicas de análise elementar, espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Raman. Os filmes de PCL dopados com os complexos [TR(acac)₃(H₂O)₃] foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman, fotoluminescência, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e termogravimetria (TGA/DTG), além da análise morfológica.

4.1.1. Análise morfológica dos complexos

Os complexos de európio e térbio foram obtidos na forma de um pó branco e fino e no caso do complexo de gadolínio, na forma de um pó branco, cristalino e fino. Todos os complexos são estáveis a temperatura ambiente, não apresentam higroscopicidade e são insolúveis em água. Entretanto, apresentam boa solubilidade em solventes orgânicos como etanol, acetona, clorofórmio, diclorometano, entre outros. Na presença de radiação ultravioleta, esses complexos apresentam luminescência característica. Na Figura 14 são mostradas as características morfológicas desses complexos.

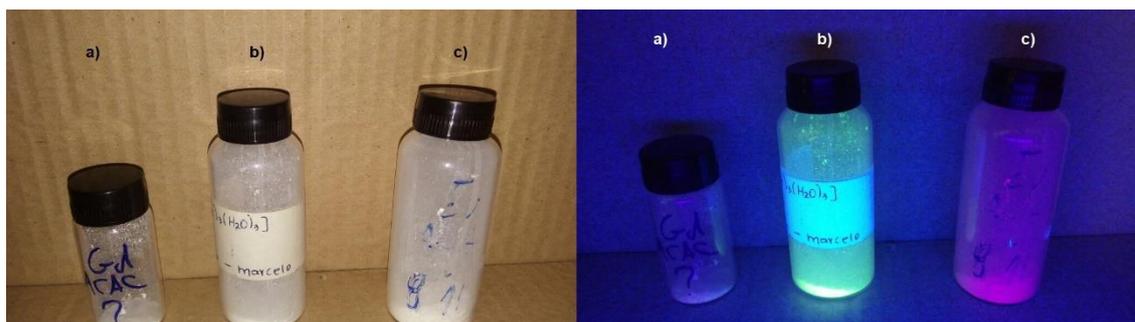


Figura 14- Imagem dos complexos a) $[\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. b) $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e c) $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ sob luz ambiente e sob radiação ultravioleta

4.1.2.

Análise morfológica dos filmes de PCL dopados com $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

Em relação às características morfológicas dos filmes dopados com $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, observou-se que em baixas concentrações eles apresentam características semelhantes ao filme puro quanto a cor, flexibilidade e elasticidade. Em condições ambientes, são opacos, flexíveis, elásticos, apresentam resistência a umidade, porém degradam rapidamente na presença de ácidos como HCl e HNO_3 concentrados. Uma variação na cor do filme é observada conforme a concentração do complexo no filme polimérico aumenta.

Quando o sistema polimérico é dopado com $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, a luminescência dos complexos na presença de radiação ultravioleta é acentuada. Na Figura 15 são mostrados os sistemas poliméricos dopados com os complexos $[\text{TR}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ na presença e na ausência de radiação ultravioleta (366nm).

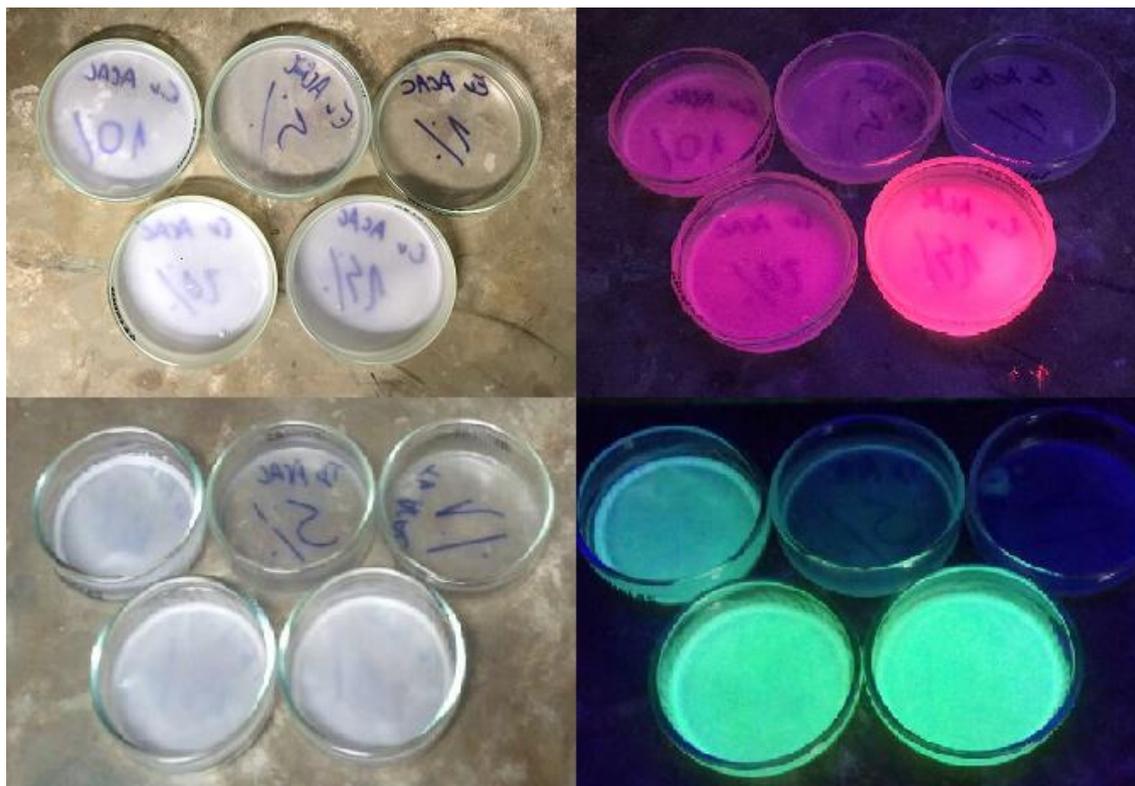


Figura 15- Imagem dos filmes de PCL:Eu x% (onde x = 1, 5, 10, 15 e 20) (cima) e PCL:Tb x% (onde x = 1, 5, 10, 15 e 20) (baixo) sob luz ambiente e sob radiação ultravioleta

4.2. Caracterização estequiométrica

Na Tabela 3 são apresentados os dados obtidos através da análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) para os complexos sintetizados e estudados neste trabalho. Os resultados mostram que a fórmula mínima calculada para os complexos está de acordo com a estequiometria proposta, $[\text{TR}(\beta\text{-dicetonato})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, onde fica evidenciado que os complexos apresentam razão molar TR/ligante = 1/3, ou seja, os íons terras raras estão na sua forma trivalente (TR^{3+}), estão coordenados a todos os ligantes e todos os ligantes se encontram na forma desprotonada.

O percentual teórico de C, H e TR nos complexos é dado através da fórmula:

$$\% \text{ elemento na amostra} = \frac{\text{massa do elemento na amostra}}{\text{massa total da amostra}} \times 100 \quad (14)$$

E o erro percentual destes elementos é calculado através da fórmula:

$$\text{Erro \%} = \frac{\% \text{ teórico} - \% \text{ experimental}}{\% \text{ experimental}} \times 100 \quad (15)$$

Em alguns casos, o número de moléculas de água nos complexos pode variar. Isto ocorre por conta do impedimento estérico dos ligantes relacionado ao seu tamanho. No caso do acac^- , que é um ligante relativamente pequeno, o impedimento estérico em torno dos íons terras raras é pequeno, o que permite a acomodação de um maior número de moléculas de água em sua esfera de coordenação. Neste caso, o número total de ligantes acac^- e H_2O irão determinar a geometria dos complexos. Mas no caso de ligantes maiores, como por exemplo o 1,3-difenil-1,3-pentanodiona (dbm), onde o impedimento estérico é maior, o número de moléculas de água na esfera de coordenação dos íons terras raras será menor, e a geometria dos complexos será determinada, exclusivamente, pelas características dos ligantes β -dicetonas.

Tabela 3- Resultado de CHN para os complexos de terras raras com o ligante acac^-

Complexo	C			H			TR calculado
	Calc.	Exp.	Erro%	Calc.	Exp.	Erro%	
$\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	36,01	34,3	4,98	4,84	4,4	10,0	30,37
$\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	35,31	34,8	1,46	5,35	5,2	2,88	31,33
$\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3$	35,52	35,6	-0,2	4,77	4,3	10,9	31,10

4.3.

Análise por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

4.3.1.

Do complexo de Tb^{3+}

Na Figura 16a) é mostrado o espectro FTIR do ligante utilizado na síntese dos complexos, Hacac, e na Figura 16b) é mostrado o espectro FTIR do complexo formado de Tb^{3+} .

No espectro FTIR do Hacac, observa-se uma banda intensa e desdobrada na região de 1709 e 1728 cm^{-1} que corresponde ao estiramento simétrico $\text{C}=\text{O}$ ($\nu_s \text{C}=\text{O}$) das formas *cis* e *trans* dicetona e de uma banda larga na região de 1609 cm^{-1} que corresponde ao estiramento assimétrico $\text{C} \equiv \text{C}$ e $\text{C} \equiv \text{O}$ ($\nu_{as} \text{C}=\text{O}$) das ligações conjugadas da forma enólica, que se encontra sobreposta a deformação angular das

ligações O-H da estrutura planar do enol. No espectro FTIR dos complexos (Figura 16b), não é possível observar a banda correspondente ao estiramento simétrico do grupo carbonil da β -dicetona (ν_s C=O) e a banda da forma enólica se encontra desdobrada e deslocada para uma região de menor energia, em 1591 cm^{-1} e 1520 cm^{-1} , o que nos indica a formação do anel quelato no complexo. Outra observação a ser feita é em relação ao deslocamento da banda atribuída à deformação angular da ligação C-H (δ C-H) com caráter olefínico no plano do grupo quelante que, no espectro FTIR do ligante Hacac, se encontra na região de 1156 cm^{-1} e no espectro do complexo, se encontra na região de 1190 cm^{-1} .

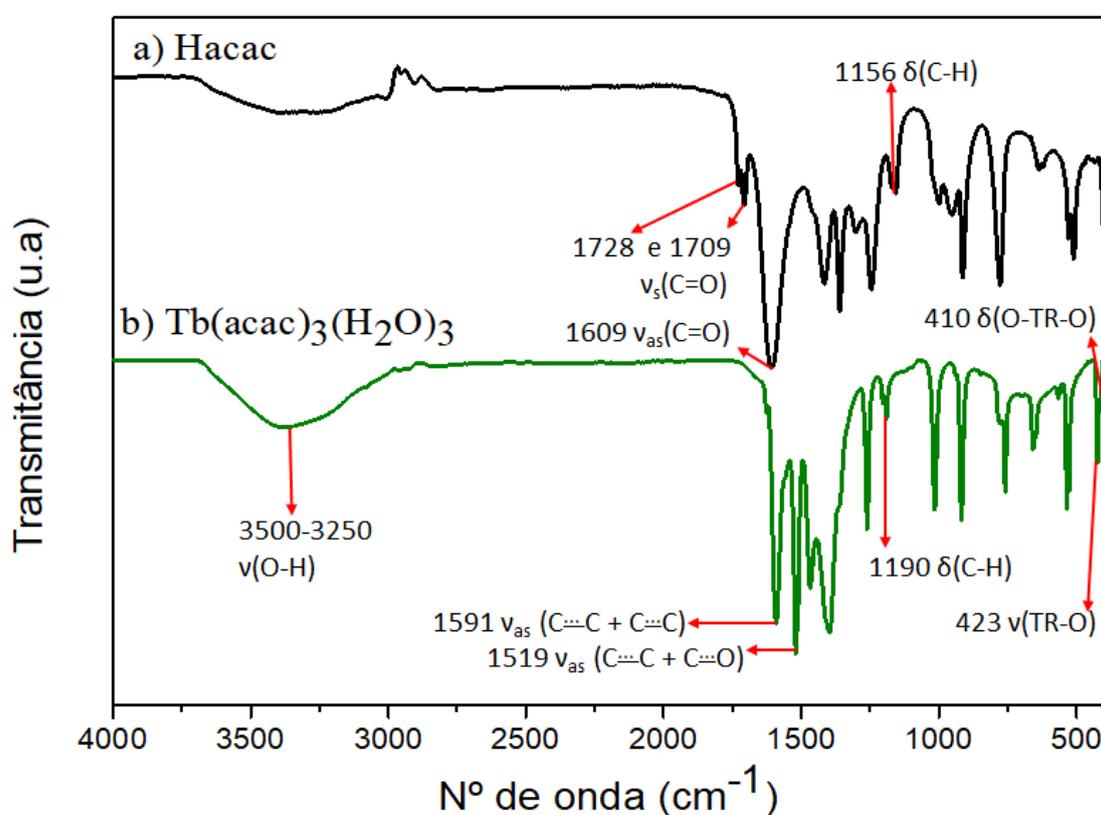


Figura 16- Espectros FTIR de: a) Hacac e b) de [Tb(acac)₃(H₂O)₃]

Na literatura, existe uma certa divergência em relação a atribuição das frequências vibracionais relacionadas às ligações do centro metálico com o ligante β -dicetonato (TR-O). Entretanto, a maior concordância é de que essas ligações correspondem às duas bandas na região de 400 cm^{-1} no espectro FTIR do complexo que não aparecem no espectro da β -dicetona. Dessa forma, é possível atribuir os modos vibracionais de estiramento da ligação metal-ligante ν (TR-O) à banda na região de 423 cm^{-1} e de

deformação angular no plano do anel quelato $\delta(\text{O-TR-O})$ à banda na região de 410 cm^{-1} . Ainda em relação aos complexos de terras raras, observa-se uma banda larga na região de 3500 cm^{-1} a 3250 cm^{-1} que corresponde ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ das moléculas de água presentes nos complexos de terras raras. Nesta discussão, só o espectro do $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ foi analisado. Porém, os complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+} apresentam espectros FTIR de perfil semelhante ao espectro do complexo de Tb^{3+} e, portanto, apresentam os mesmos modos de coordenação, de forma que não se faz necessário analisar cada um individualmente.

Na Tabela 4 são apresentados os principais modos vibracionais do ligante Hacac e do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Tabela 4 – Frequências vibracionais do Hacac e do $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

Composto	Frequência (cm^{-1})				
	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$	$\nu_a(\text{C}=\text{C})$	$\delta(\text{C-H})_{\text{plano}}$	$\nu_s(\text{TR-O})$	$\delta(\text{O-TR-O})$
Hacac	1709 e 1728 1626	1609	1171	–	–
$\text{Tb}(\text{acac})_3$ $(\text{H}_2\text{O})_3$		1519	1190	423	412

4.3.2.

Dos filmes de PCL dopados com o complexo de Tb^{3+}

Na Figura 17 são mostrados os espectros FTIR do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, do polímero PCL não dopado e do polímero dopado com o complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ em diferentes porcentagens (1 a 20% em massa). E na Tabela 5 são apresentadas as bandas dos espectros FTIR do polímero PCL não dopado e do polímero PCL dopado com diferentes porcentagens do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (1 a 20% em massa) e suas respectivas atribuições.

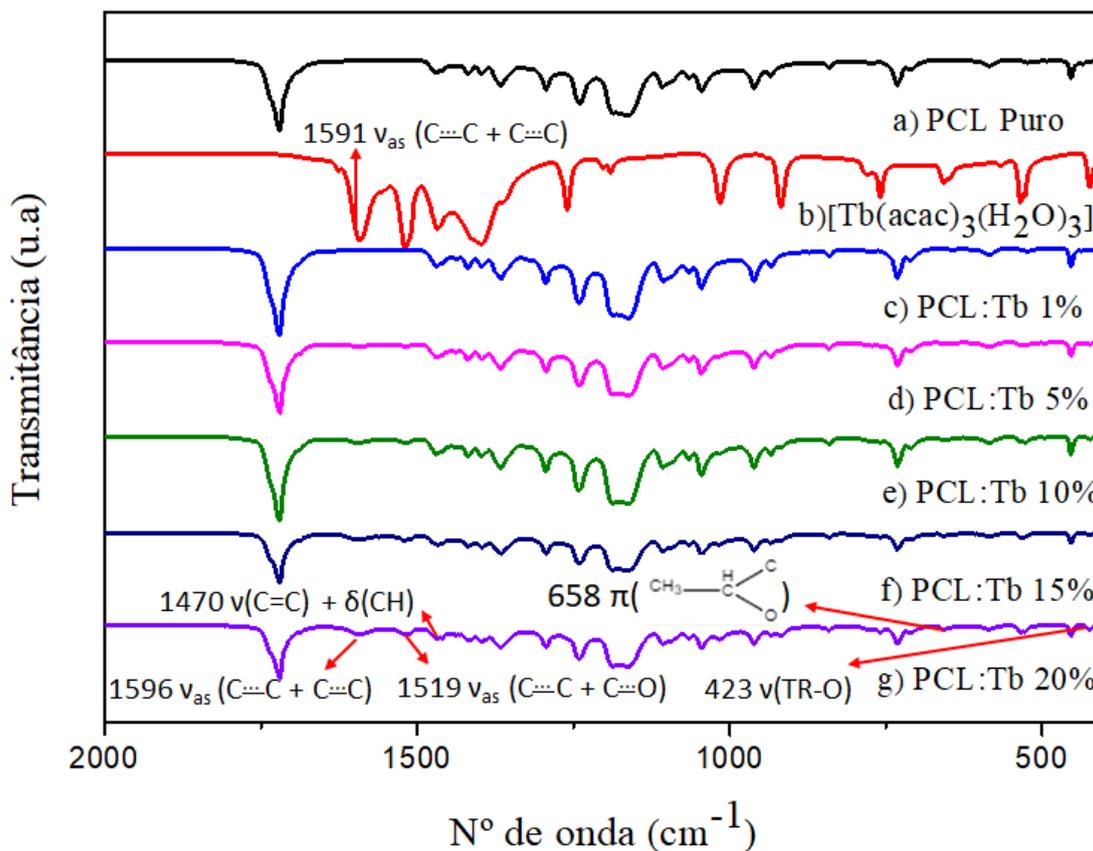
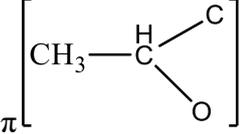


Figura 17- Espectros FTIR de: a) PCL Puro, b) $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, c) PCL: $\text{Tb}(\text{acac})_3$ 1%, d) PCL: $\text{Tb}(\text{acac})_3$ 5%, e) PCL: $\text{Tb}(\text{acac})_3$ 10%, f) PCL: $\text{Tb}(\text{acac})_3$ 15% e g) PCL: $\text{Tb}(\text{acac})_3$ 20%

A partir da Figura 17 pode-se observar que os espectros FTIR do polímero dopado apresentam tanto bandas provenientes do polímero quanto bandas pertencentes ao complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. A presença do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ na matriz polimérica pode ser confirmada por algumas bandas características que estão presentes apenas no espectro do complexo e estão ausentes no espectro do polímero PCL não dopado. A primeira observação a ser feita, é que a banda na região de 3500 a 3250 pertencente ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ das moléculas de água do complexo de Tb^{3+} desaparece nos espectros FTIR do polímero dopado, sugerindo que as matrizes poliméricas dopadas encontram-se na forma anidra. Nos espectros FTIR do polímero dopado com 5%, 10% 15% e 20% de complexo temos algumas observações importantes. A primeira observação é sobre a banda na região de 1519 cm^{-1} referente aos estiramentos $\text{C} \equiv \text{C} + \text{C} \equiv \text{O}$ provenientes do complexo, que no espectro FTIR do polímero não dopado é ausente, sugerindo a incorporação do complexo na matriz polimérica. Uma outra observação é em relação a banda na região de 1596 cm^{-1}

referente aos estiramentos $C \equiv C + C \equiv C$ também provenientes do complexo, que no espectro FTIR do polímero não dopado é ausente, o que também sugere que o complexo foi efetivamente incorporado na matriz polimérica. Porém, no espectro do complexo esta banda se apresenta na região de 1591 cm^{-1} , ou seja, houve um deslocamento de 5 cm^{-1} sugerindo um rearranjo espacial dos ligantes $acac^-$ coordenados ao íon Tb^{3+} quando este se coordenou à matriz polimérica. Em seguida, observamos a banda na

região de 658 cm^{-1} referente ao modo vibracional π  que também só está presente no espectro do complexo. Em todos os espectros FTIR do polímero dopado com o complexo de Tb^{3+} , incluindo o filme dopado com 1% de complexo, também é possível observar a banda característica do ânion acetilacetato coordenado ao íon Tb^{3+} que é encontrada na região de $\sim 410 \text{ cm}^{-1}$ e é referente a deformação angular O-Tb-O. A banda na região de $\sim 1467 \text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento e deformação angular $\nu(C=C) + \delta(CH)$, não aparece nos espectros de filmes de PCL dopados, pois esta banda, que pertence ao complexo $[Tb(acac)_3(H_2O)_3]$, está sobreposta com a banda alargada na região de 1470 cm^{-1} com um ombro em 1458 cm^{-1} que pertence ao polímero PCL.

Os estudos feitos por Dirlikov (1979) sobre a interação β -dicetonato-íon metálico mostram que as principais bandas envolvidas nesta interação são as bandas referentes aos modos de estiramento $\nu_s(C=O)$ em $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as}(C=O)$ em $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_s(C=C)$ em $\sim 1530 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_s(O-M^{n+})$ em $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$, e neste trabalho foram essas mesmas bandas que participaram da interação com o polímero, o que se torna mais uma evidência da incorporação do complexo na matriz polimérica.

Tabela 5– Frequências vibracionais dos espectros FTIR(cm^{-1}) do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, do PCL não dopado e dos filmes PCL:Tb x% (x = 1 a 20%)

Tb(acac)₃ (H₂O)₃	PCL	Tb 1%	Tb 5%	Tb 10%	Tb 15%	Tb 20%	Modo Vibracional
	1721	1719	1719	1719	1719	1719	v(C=O)
1626	-	-	-	-	-	-	v(C=O)
1591	-	-	1596	1596	1596	1596	v(C=C) + v(C=C)
1519	-	-	1519	1519	1519	1519	v(C=O) vas(C=C)
1467	-	-	-	-	-	-	v(C=C) + δ (CH)
-	1470	1470	1470	1470	1470	1470	δ (CH ₂)
-	1437	1438	1438	1438	1438	1438	δ (CH ₂)
-	1419	1420	1420	1420	1420	1420	δ (CH ₂)
1397	1397	1397	1397	1397	1397	1397	δ d(CH ₃)
1362	1365	1365	1365	1365	1365	1365	δ (CH ₃)
1260	-	-	-	-	-	-	vs(C-CH ₃)vs(C=C)
-	1293	1294	1294	1294	1294	1294	v(C-C)
-	1239	1239	1239	1240	1239	1239	vas(C-O-C)
1190	-	-	-	-	-	-	δ (C-H) v(C-CH ₃)
-	1161	1159	1159	1159	1159	1159	vs(C-O)
-	1017	1107	1107	1107	1107	1107	v(C-C)
-	1065	1066	1066	1066	1066	1066	v(C-C)
-	1045	1045	1045	1045	1045	1045	v(C-O-C)
1014	-	-	-	-	1015	1015	ρ r(CH ₃)
-	961	960	960	960	960	960	v(C-COO)
918	-	-	-	-	917	917	v(C=C) + v(C=O)
780	-	-	-	-	-	-	π (CH)
658	-	-	658	658	658	658	π (CH ₃ -C(C)-O)
534	-	-	-	-	536	536	def.anel+v(Tb-O)
423	-	416	418	422	422	422	v(Tb-O)
412	-	408	410	410	410	410	δ (O-Tb-O)

4.3.3.

Dos filmes de PCL dopados com o complexo de Tb³⁺ ao longo do tempo

Uma das características dos filmes de PCL dopados com $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ é que com o passar do tempo suas luminescências decaem até desaparecer completamente. Para os filmes dopados com menor porcentagem de complexo, o decaimento da luminescência ocorre mais rapidamente se comparado com aqueles filmes que

apresentam maior porcentagem de complexo. Na Figura 18 são mostrados os espectros FTIR de filmes de PCL dopados com $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ registrados em diferentes datas.

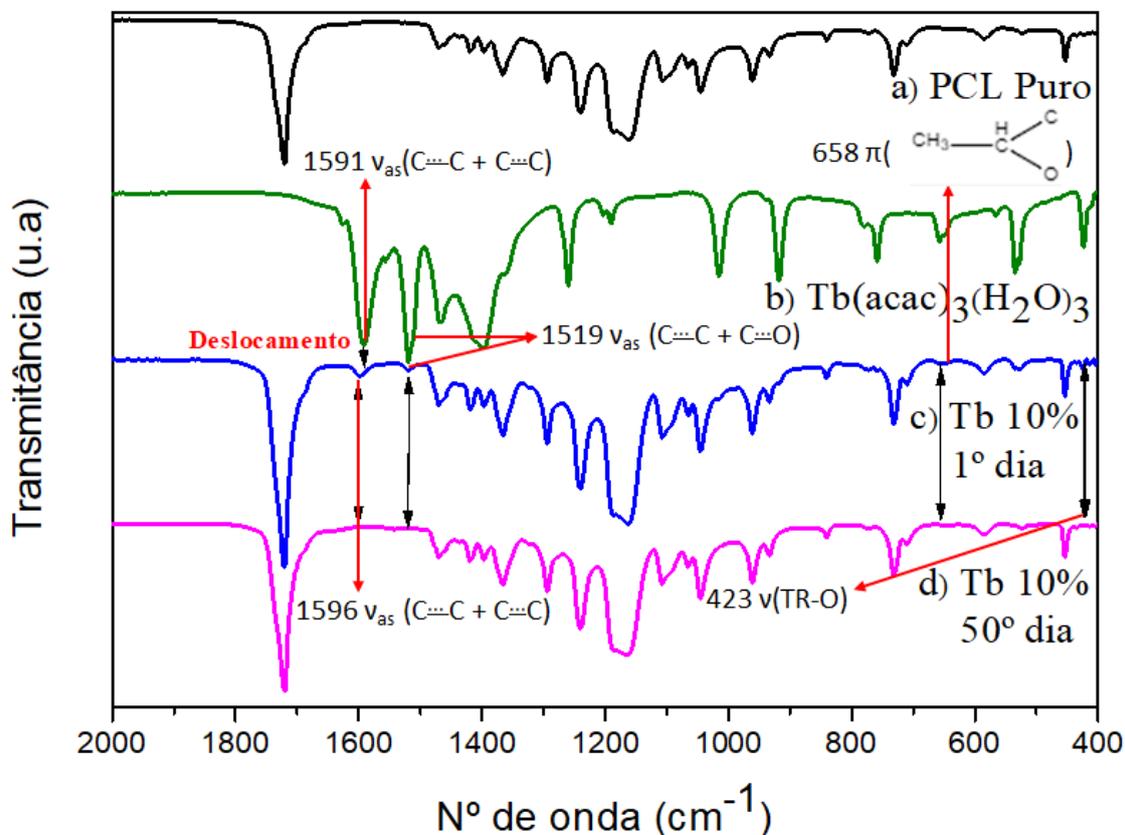
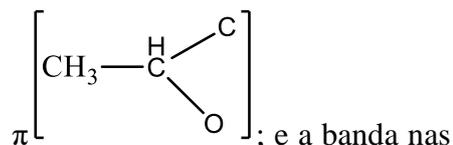


Figura 18– Espectros FTIR de a) PCL puro, b) $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, c) filme de PCL:Tb 10% registrado no 1º dia e d) filme de PCL:Tb10% registrado no 50º dia

A partir da Figura 18 é possível observar as variações que ocorrem nos espectros de filmes de PCL dopados com $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ num intervalo de 50 dias. No espectro do filme registrado no 1º dia (Figura 18c)) podemos observar as bandas advindas tanto do complexo quanto do polímero, como já descrito anteriormente (Tabela 5). Em relação às bandas provenientes do complexo, se destacam a banda na região de 1596 cm^{-1} referente aos estiramentos $\text{C} \equiv \text{C} + \text{C} \equiv \text{C}$, que está deslocada de 7 cm^{-1} em relação ao espectro do complexo (1591 cm^{-1}); a banda na região de 1519 cm^{-1} referente aos estiramentos $\text{C} \equiv \text{C} + \text{C} \equiv \text{O}$; a banda na região de 658 cm^{-1} referente ao

modo vibracional



regiões de 423 cm^{-1} e 410 cm^{-1} referentes ao estiramento $\nu(\text{Tb}-\text{O})$ e a deformação angular $\delta(\text{O}-\text{Tb}-\text{O})$, respectivamente. Ao analisarmos o espectro deste mesmo filme

feito 50 dias após o seu preparo (Figura 18d)), observa-se que as bandas citadas acima não aparecem mais, com exceção das bandas nas regiões de 425 cm^{-1} e 413 cm^{-1} que ainda estão presentes no espectro. A partir destas informações é possível, então, relacionar a perda da luminescência das matrizes poliméricas dopadas com o complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ com a perda dos modos vibracionais citados acima.

4.3.4. Dos filmes de PCL dopados com o complexo de Eu^{3+}

Na Figura 19 são mostrados os espectros FTIR do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, do polímero PCL não dopado e do polímero dopado com o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ em diferentes porcentagens (1 a 20% em massa). E na Tabela 6 são apresentadas as bandas dos espectros FTIR do polímero PCL não dopado e do polímero PCL dopado com diferentes porcentagens do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (1 a 20% em massa) e suas respectivas atribuições.

A partir da Figura 19 podemos observar que o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ está presente no polímero PCL por causa das banda nas regiões de 1595, 1519 e $\sim 408\text{ cm}^{-1}$ referentes ao estiramento $\text{C} \equiv \text{C} + \text{C} \equiv \text{C}$, ao estiramento $\text{C} \equiv \text{C} + \text{C} \equiv \text{O}$ e a deformação angular O-Eu-O, respectivamente, que no espectro FTIR do polímero puro estão ausentes. Vale ressaltar que a banda da região de 1595 cm^{-1} sofreu um deslocamento de 5 cm^{-1} , uma vez que no espectro do complexo esta banda se encontra na região 1590 cm^{-1} . Este deslocamento pode ser um indicativo de mudança de arranjo espacial do complexo quando o mesmo se coordenou a matriz polimérica. Já a banda de absorção do composto de európio na região de $\sim 1190\text{ cm}^{-1}$, atribuída aos estiramentos C-H, encontra-se sobreposta à banda do grupo éster ($\sim 1189\text{ cm}^{-1}$) do polímero PCL.

Nos espectros FTIR do polímero dopado com diferentes concentrações do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ também é possível perceber que os mesmos se encontram na forma anidra, pois no espectro do complexo se encontra a banda na região de ~ 3300 a 3500 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento O-H das moléculas de água coordenadas ao íon metálico.

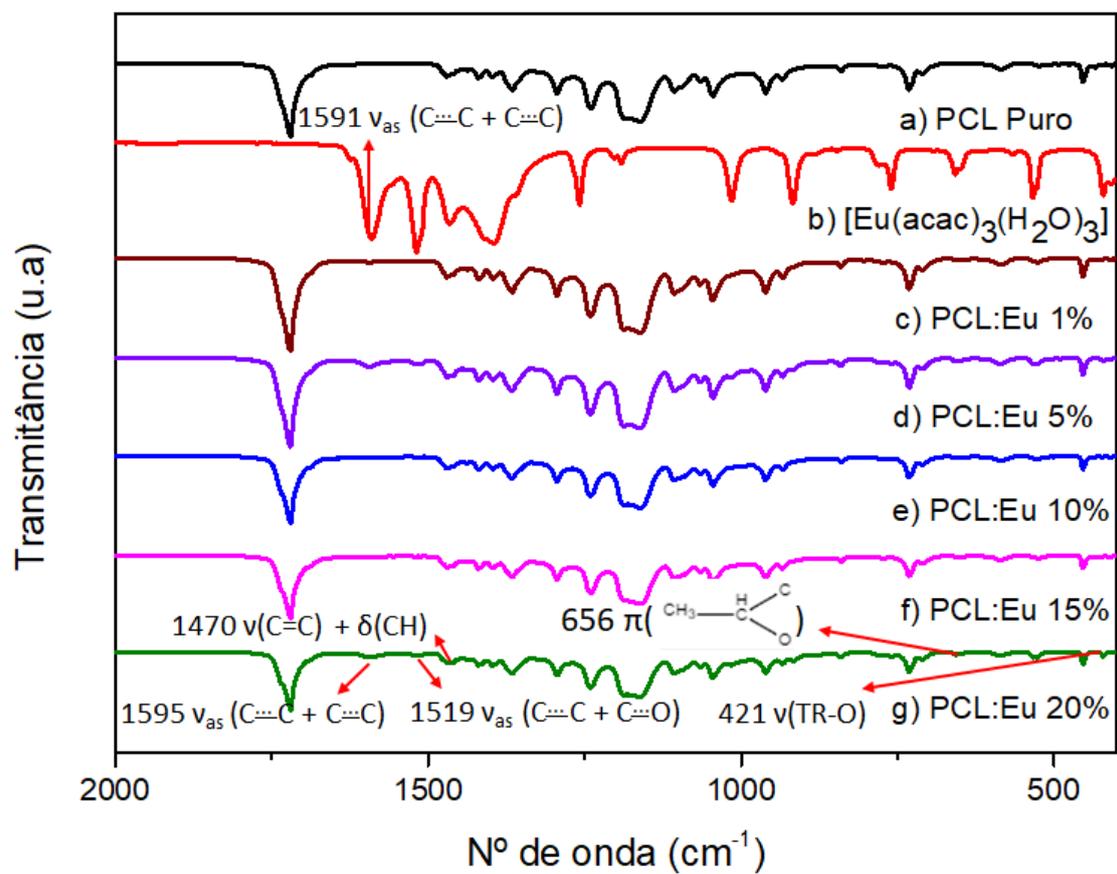


Figura 19- Espectros FTIR de: a) PCL Puro, b) $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, c) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 1%, d) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 5%, e) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 10%, f) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 15% e g) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 20%

Na Tabela 6 são apresentadas as frequências vibracionais do sistema PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ e suas respectivas atribuições.

Tabela 6- Frequências vibracionais dos espectros FTIR (cm^{-1}) do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, do PCL não dopado e dos filmes PCL:Eu x% (x = 1 a 20%)

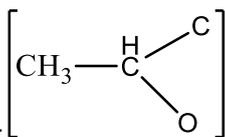
Eu(acac)₃ (H₂O)₃	PCL	Eu 1%	Eu 5%	Eu 10%	Eu 15%	Eu 20%	Modo Vibracional
1625	1721	1719	1719	1719	1719	1719	v(C=O)
1590	-	-	1595	1595	1595	1595	v(C=C) + v(C=C)
1519	-	-	1519	1519	1519	1519	v(C=O) vas(C=C)
1465	-	-	-	-	-	-	v(C=C) + δ (CH)
-	1470	1470	1470	1470	1470	1470	δ (CH ₂)
-	1437	1437	1437	1437	1437	1437	δ (CH ₂)
-	1419	1419	1419	1419	1419	1419	δ (CH ₂)
1400	1397	1397	1397	1397	1397	1397	δ d(CH ₃)
1362	1365	1365	1365	1365	1365	1365	δ (CH ₃)
1257	-	-	-	-	-	-	vs(C-CH ₃)vs(C=C)
-	1293	1293	1293	1293	1293	1293	v(C-C)
-	1239	1239	1239	1240	1239	1239	vas(C-O-C)
1190	-	-	-	-	-	-	δ (C-H) v(C-CH ₃)
-	1161	1159	1159	1159	1159	1159	vs(C-O)
-	1107	1107	1107	1107	1107	1107	v(C-C)
-	1066	1066	1066	1066	1066	1066	v(C-C)
-	1045	1045	1045	1045	1045	1045	v(C-O-C)
1016	-	1017	1017	1017	1017	1017	pr(CH ₃)
-	961	960	960	960	960	960	v(C-COO)
918	-	-	-	-	917	917	v(C=C) + v(C=O)
760	-	-	-	-	-	-	π (CH)
656	-	-	656	656	656	656	π (CH ₃ -C(C)-O)
533	-	525	525	525	525	525	def.anel+v(Tb-O)
421	-	416	418	418	419	421	v(Eu-O)
411	-	408	405	400	402	407	δ (O-Eu-O)

4.3.5.

Dos filmes de PCL dopados com o complexo de Eu^{3+} ao longo do tempo

Similarmente aos filmes de PCL dopados com o complexo de térbio, os filmes dopados com o complexo de európio também apresentam decaimento da luminescência ao longo do tempo. Na presença de radiação ultravioleta (366 nm) os filmes de PCL dopados com o complexo de európio apresentam luminescência característica na cor vermelha, e quanto maior a concentração de dopagem, mais forte a luminescência. Com o passar do tempo a luminescência vai diminuindo até desaparecer completamente. Na

Figura 20 são apresentados os espectros FTIR de um filme de PCL dopado com o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ registrado em diferentes datas. A partir da Figura 20 é possível observar as variações que ocorrem nos espectros de filmes de PCL dopados com $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ num intervalo de 50 dias. No espectro do filme registrado no 1º dia (Figura 20c), podemos observar as bandas advindas tanto do complexo quanto do polímero. Em relação às bandas provenientes do complexo, se destacam a banda na região de 1598 cm^{-1} referente aos estiramentos $\text{C} \equiv \text{C} + \text{C} \equiv \text{C}$, que está deslocada de 7 cm^{-1} em relação ao espectro do complexo (1591 cm^{-1}); a banda na região de 1519 cm^{-1} referente aos estiramentos $\text{C} \equiv \text{C} + \text{C} \equiv \text{O}$; a banda na região de 656 cm^{-1} referente ao

modo vibracional π ; e a banda nas regiões de 418 cm^{-1} e 407 cm^{-1} referentes ao estiramento $\nu(\text{Eu}-\text{O})$ e a deformação angular $\delta(\text{O}-\text{Eu}-\text{O})$, respectivamente.

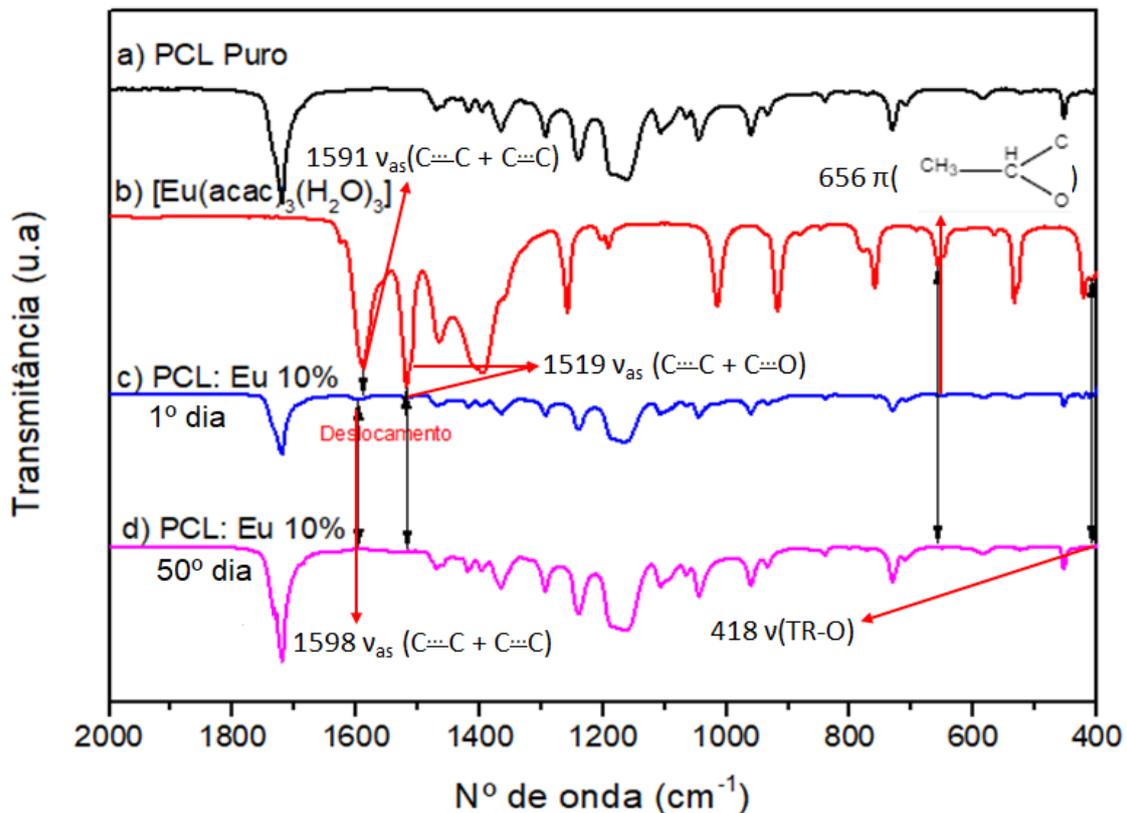


Figura 20- Espectros FTIR de a) PCL puro, b) $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, c) filme de PCL:Eu 10% registrado no 1º dia d) filme de PCL:Eu 10% registrado no 50º dia

Ao analisarmos o espectro deste mesmo filme feito 50 dias após o preparo do filme (Figura 20d)), observamos que as bandas acima citadas não aparecem mais, com exceção das bandas nas regiões de 418 cm^{-1} e 407 cm^{-1} que ainda estão presentes no espectro. Assim como para os filmes dopados com o complexo de európio, a partir destas informações é possível relacionar a perda da luminescência das matrizes poliméricas dopadas com o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ com a perda de certos modos vibracionais ocasionadas pela supressão da cadeia polimérica.

4.4. Análise por espectroscopia Raman

4.4.1. Dos sistemas de Tb^{3+}

Na Figura 21 são apresentados os espectros Raman do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, do sal Naacac, do polímero PCL não dopado e do polímero dopado com o complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ em diferentes porcentagens (5 a 20% em massa). Na Tabela 7 são apresentadas as bandas dos espectros Raman do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, do sal Naacac, do polímero PCL não dopado e do polímero PCL dopado com diferentes porcentagens do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (5 a 20% em massa) e suas respectivas atribuições.

A partir da Figura 21 e da Tabela 7, podemos estudar as estruturas do complexo de Tb^{3+} , do filme de PCL puro e dos filmes de PCL dopados com o complexo de Tb^{3+} em diferentes concentrações. Vale ressaltar que os picos de maior interesse são aqueles que diferenciam os espectros dos filmes dopados do espectro do filme puro, e são esses picos que iremos estudar, pois desta forma é possível identificar a interação filme-complexo. Nesta discussão, trataremos dos dados referentes à região entre 300 e 1800 cm^{-1} , pois, apesar dos espectros serem registrados na faixa de 100 a 4000 cm^{-1} , as maiores diferenças entre os espectros foram observadas nesta faixa.

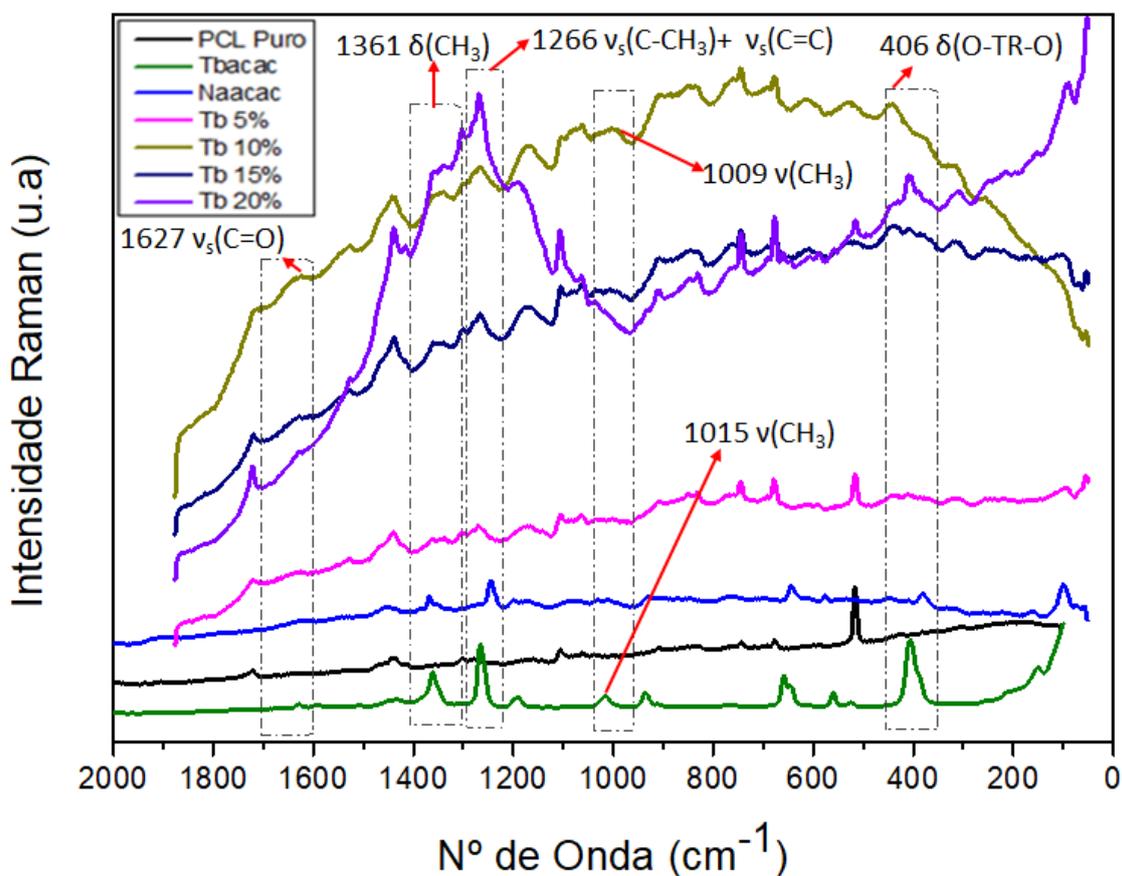


Figura 21- Espectros Raman registrados com laser de 638 nm de: a) PCL Puro, b) $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, c) Naacac, d) PCL: $\text{Tb}(\text{acac})_3$ 1%, e) PCL: $\text{Tb}(\text{acac})_3$ 5%, f) PCL: $\text{Tb}(\text{acac})_3$ 10%, g) PCL: $\text{Tb}(\text{acac})_3$ 15% e h) PCL: $\text{Tb}(\text{acac})_3$ 20%

Os espectros Raman dos sistemas PCL:Tb x% ($x = 5, 10, 15$ e 20) apresentam bandas provenientes tanto do polímero PCL quanto do complexo de Tb^{3+} . A presença do complexo de Tb^{3+} no sistema polimérico pode ser confirmada pelo aparecimento das bandas referentes ao estiramento simétrico do grupo carbonila $\nu(\text{C}=\text{O})$ em $\sim 1627 \text{ cm}^{-1}$ nos espectros PCL:Tb x%, à deformação angular CH_3 na região de 1361 cm^{-1} , aos estiramentos simétricos $\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$ e $\nu(\text{C}=\text{C})$ na região de 1266 cm^{-1} e à deformação angular $\delta(\text{Tb}-\text{O})$ na região de $\sim 406 \text{ cm}^{-1}$. Como podemos observar na Figura 21, estas bandas estão presentes no espectro do complexo de Tb^{3+} e ausentes no espectro do polímero puro, logo, este pode ser um indicativo da incorporação do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, na matriz polimérica. Nos sistemas poliméricos PCL:Tb x% ($x = 5, 10, 15$ e 20), também é observado o deslocamento de 6 cm^{-1} da banda referente ao estiramento $\nu(\text{CH}_3)$ que no espectro do complexo se encontra na região de 1015 cm^{-1} e nos espectros dos sistemas PCL:Tb x% esta banda se encontra na região de $\sim 1009 \text{ cm}^{-1}$.

Dos resultados obtidos, é possível inferir que o surgimento e o deslocamento das bandas se deve à troca da ligação das moléculas de água coordenadas aos complexos pela ligação covalente entre o íon Tb^{3+} e o oxigênio da carbonila do polímero, pois o oxigênio é mais eletronegativo e pode causar este deslocamento ou o surgimento de novo picos. Uma outra hipótese, é de que ao trocar as moléculas de água que estão coordenadas aos íons Tb^{3+} pela ligação covalente com o complexo, a geometria do complexo é alterada causando o deslocamento das bandas.

Nos espectros Raman, tanto dos sistemas contendo o íon térbio quanto dos sistemas contendo o íon európio, também é possível observar bandas de fluorescência, pois este é um fenômeno que compete com o espalhamento Raman, uma vez que os dois possuem origens similares. O espalhamento Raman segue o efeito Stokes e a fluorescência segue um processo de absorção de energia. Quando a energia do fóton de excitação se aproxima da energia de transição entre dois estados eletrônicos, essa energia pode lidar com a ressonância Raman ou com a ressonância de fluorescência. Porém, se a fluorescência for gerada ela será mais intensa que o espalhamento Raman, omitindo as suas bandas.

Tabela 7 - Frequências vibracionais dos espectros Raman (cm^{-1}) do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, do PCL não dopado e dos filmes PCL:Tb x% (x = 1 a 20%)

$[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	PCL puro	Naacac	PCL-Tb 5%	PCL-Tb 10%	PCL-Tb 15%	PCL-Tb 20%	Atribuição
-	1721	-	1721	1721	1721	1721	ν C=O
1627	-	-	1627	1627	1627	1627	ν C=O
1591	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{C})$
1508	-	-	-	-	-	-	ν C=C
1470	-	1452	-	-	-	-	ν C=O
-	1438	-	1438	1438	1438	1438	δ CH ₂
-	1414	-	-	-	-	-	δ CH ₂
1361	-	1370	1361	1361	1361	1361	δ_s CH ₃
-	1304	-	-	-	-	-	CH ₂ twist
-	1284	-	-	-	-	-	CH ₂ twist
-	1292	-	-	-	-	-	ν C-O e ν C-C
-	1279	-	-	-	-	-	ν_a C-O-C
1265	-	-	1266	1266	1266	1266	ν_s C-CH ₃ e ν_s C=C
-	1171	-	1171	1171	1171	1171	δ C-O
1190	-	1202	-	-	-	-	δ C-H e ν C=O
-	1142	-	-	-	-	-	ν_s C-O-C
1015	-	1011	1009	1009	1009	1009	ν CH ₃
935	-	-	-	-	-	-	ν C=O
-	913	-	-	-	-	-	ν C-COO
658	-	645	-	-	-	-	Def. anel e ν C-CH ₃
-	610	-	610	610	610	610	δ C-CH ₃
560	-	578	558	558	558	588	δ C-CH ₃
406	-	-	406	406	406	406	ν Tb-O

4.4.2.

Comparação dos espectros FTIR e Raman do filme PCL:Tb 10%

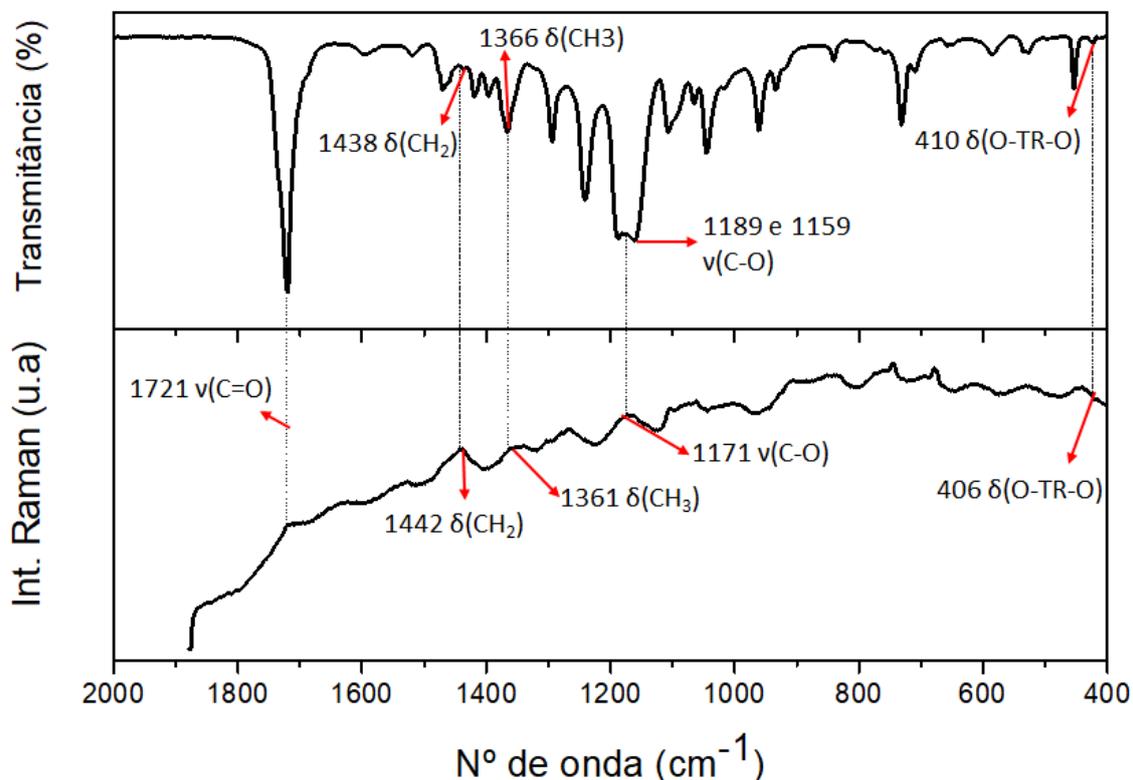


Figura 22– Espectros FTIR (cima) e Raman (baixo) do sistema polimérico PCL:Tb 10%

É importante fazer esta comparação entre os espectros FTIR e Raman, pois alguns modos vibracionais aparecem apenas no espectro FTIR e outros apenas no espectro Raman. Entretanto, alguns modos vibracionais aparecem em ambos os espectros e na mesma região, às vezes ocorrendo uma pequena variação da posição da banda. Na Figura 22 é possível destacar algumas bandas que ocorrem nos dois espectros. A banda referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ proveniente do polímero PCL se encontra na mesma região em ambos os espectros (1721 cm^{-1}). Já a banda referente a deformação angular $\delta(\text{CH}_2)$ se encontra na região de 1438 cm^{-1} no espectro FTIR e em 1442 cm^{-1} no espectro Raman; a banda referente a deformação angular $\delta(\text{CH}_3)$ proveniente do complexo de Tb^{3+} se encontra na região de 1366 cm^{-1} no espectro FTIR e no espectro Raman se encontra na região de 1361 cm^{-1} ; a banda alargada na região entre 1189 e 1159 cm^{-1} no espectro FTIR referente ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ proveniente do polímero PCL está centrada na região de 1171 cm^{-1} no espectro Raman; e a banda referente a deformação angular $\delta(\text{O}-\text{Tb}-\text{O})$ se encontra na região de 410 cm^{-1} no

espectro FTIR e na região de 406 cm^{-1} no espectro Raman. Para estas últimas bandas notamos que há um deslocamento nas suas posições nos espectros FTIR e Raman, porém este deslocamento é pequeno o suficiente para afirmarmos que é a mesma banda.

4.4.3. Dos sistemas de Eu^{3+}

A Figura 23 mostra os espectros Raman do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, do sal Naacac, do polímero PCL não dopado e do polímero dopado com o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ em diferentes porcentagens (5 a 20% em massa). E a Tabela 8 apresenta as bandas dos espectros Raman do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, do sal Naacac, do polímero PCL não dopado e do polímero PCL dopado com diferentes porcentagens do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (5 a 20% em massa) e suas respectivas atribuições.

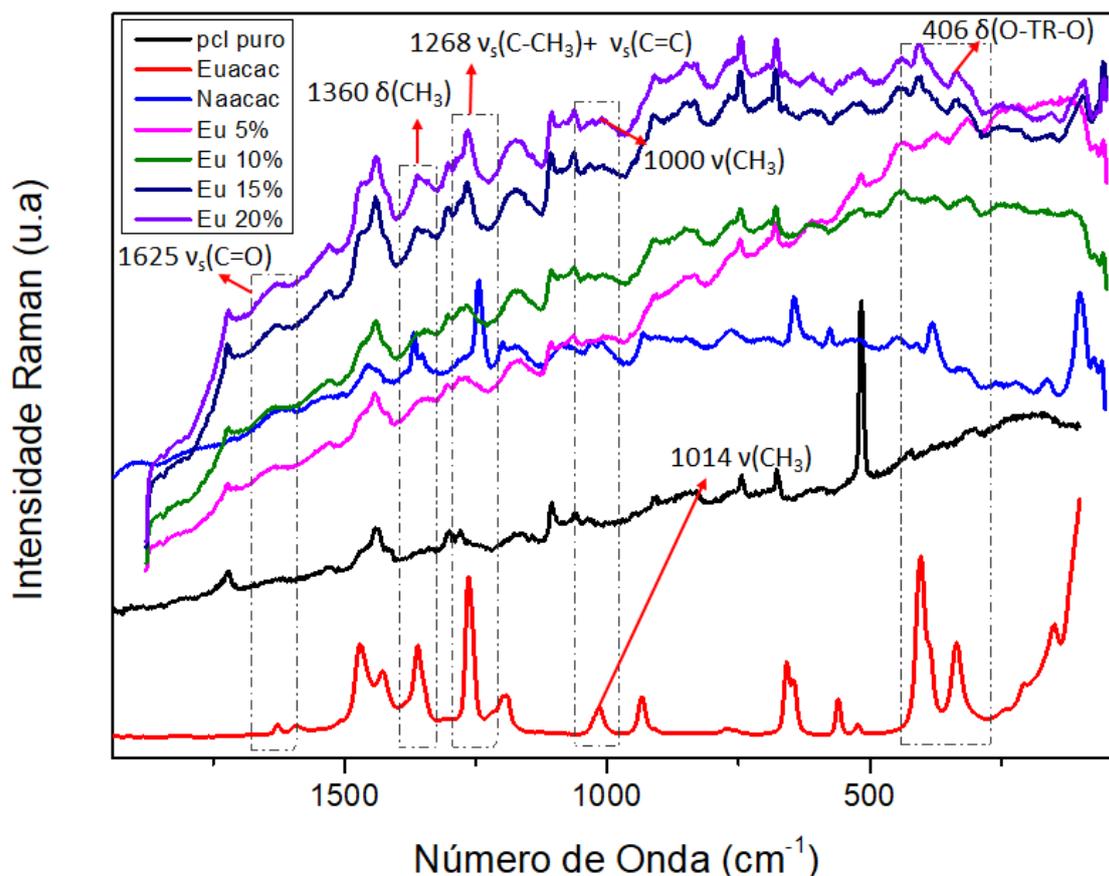


Figura 23- Espectros Raman de: a) PCL Puro, b) $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, c) Naacac, d) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 1%, e) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 5%, f) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 10%, g) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 15% e h) PCL: $\text{Eu}(\text{acac})_3$ 20%

A partir da Figura 23 e da Tabela 8 podemos observar que o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ está presente no polímero PCL através das bandas nas regiões de 1625, 1360, 1000 e 406 cm^{-1} referentes ao estiramento do grupo carbonila $\nu(\text{C}=\text{O})$ do complexo, a deformação angular $\delta_s(\text{CH}_3)$, ao estiramento $\nu(\text{CH}_3)$ e ao estiramento $\nu(\text{Eu}-\text{O})$, respectivamente, que no espectro Raman do polímero puro estão ausentes. Observa-se também que a banda na região de 1627 cm^{-1} no espectro do complexo que é referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ foi deslocado de 2 cm^{-1} nos espectros PCL:Eu x% sendo observado na região de 1625 cm^{-1} deste espectro. Outro deslocamento que podemos observar, é o deslocamento da banda referente ao estiramento $\nu(\text{CH}_3)$ na região de 1014 cm^{-1} do espectro do complexo. Nos espectros do sistema PCL:Eu x%, essa banda é observada na região de 1000 cm^{-1} , ou seja, houve um deslocamento de 14 cm^{-1} . E a banda referente ao estiramento $\nu(\text{Eu}-\text{O})$ na região de 403 cm^{-1} no espectro do complexo sofreu um deslocamento de 3 cm^{-1} nos espectros do sistema PCL:Eu x%, sendo identificado na região de 406 cm^{-1} .

Do mesmo modo que ocorre para todos os sistemas tratados do íon Tb^{3+} , para os sistemas de Eu^{3+} é possível inferir que o surgimento e o deslocamento das bandas se deve à troca da ligação das moléculas de água coordenadas ao complexo pela ligação covalente entre o íon Eu^{3+} e o oxigênio da carbonila do polímero.

Tabela 8 - Frequências vibracionais dos espectros Raman (cm^{-1}) do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, do PCL não dopado e dos filmes PCL:Eu x% (x = 1 a 20%)

$[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	PCL puro	Naacac	PCL-Eu 5%	PCL-Eu 10%	PCL-Eu 15%	PCL-Eu 20%	Atribuição
-	1721	-	1721	1721	1721	1721	ν C=O
1627	-	-	1625	1625	1625	1625	ν C=O
1591	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{C}=\text{C}) + \nu(\text{C}=\text{C})$
1470	-	1452	-	-	-	-	ν C=O
-	1438	-	1438	1438	1438	1438	δ CH ₂
-	1414	-	-	-	-	-	δ CH ₂
1360	-	1370	1360	1360	1360	1360	δ_s CH ₃
-	1304	-	-	-	-	-	CH ₂ twist
-	1284	-	-	-	-	-	CH ₂ twist
-	1292	-	-	-	-	-	ν C-O e ν C-C
-	1279	-	-	-	-	-	ν_a C-O-C
1263	-	-	1268	1268	1268	1268	ν_s C-CH ₃ e ν_s C=C
1190	-	1202	-	-	-	-	δ C-H e ν C=O
-	1173	-	1173	1173	1173	1173	δ C-O
-	1142	-	-	-	-	-	ν_s C-O-C
1014	-	1011	1000	1000	1000	1000	ν CH ₃
-	913	-	-	-	-	-	ν C-COO
660	-	645	-	-	-	-	Def. anel e ν C-CH ₃
-	610	-	610	610	610	610	δ C-CH ₃
560	-	578	558	558	558	588	δ C-CH ₃
403	-	-	406	406	406	406	ν Eu-O

4.4.4.

Comparação dos espectros FTIR e Raman do filme PCL:Eu 15%

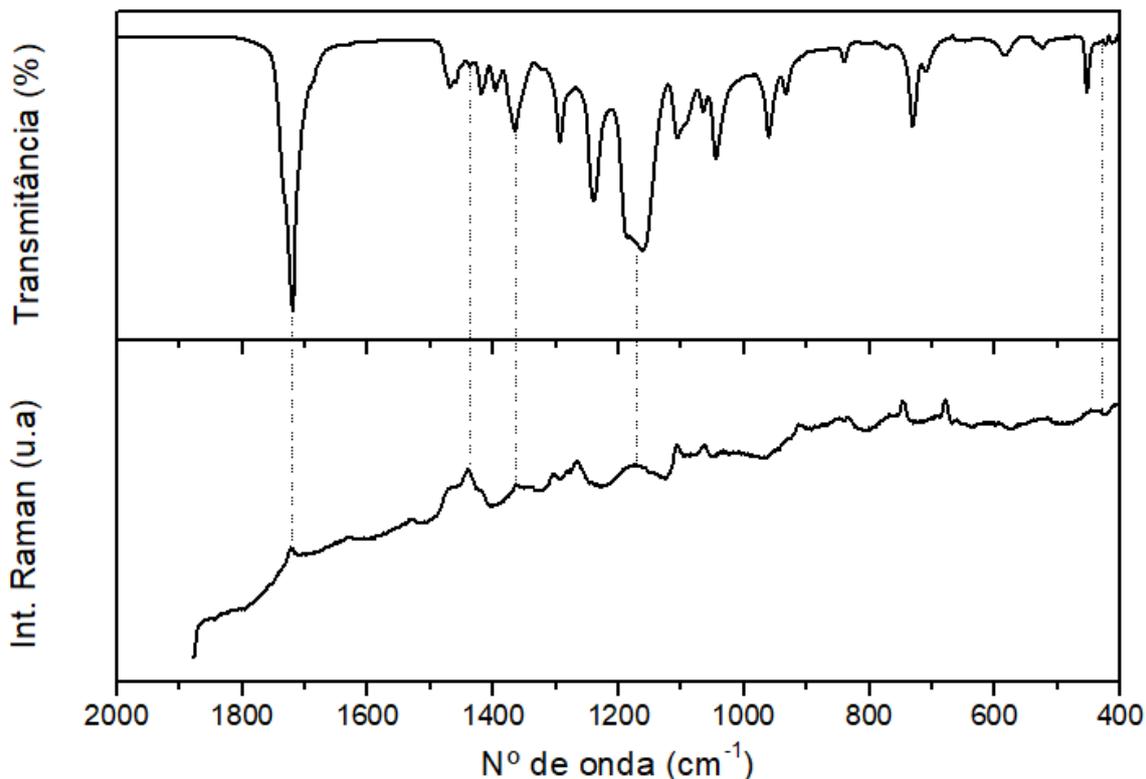


Figura 24- espectros FTIR (cima) e Raman (baixo) do sistema polimérico PCL:Eu 15%

A Figura 24 apresenta a comparação dos espectros FTIR e Raman do sistema PCL:Eu 15%. O filme com concentração de 15% foi escolhido pois, segundo os resultados do estudo da fotoluminescência apresentados mais adiante, este é o filme que exibe maior luminescência.

Na Figura 24 é possível destacar algumas bandas que ocorrem nos dois espectros. A banda referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ proveniente do polímero PCL se encontra na mesma região em ambos os espectros (1721 cm^{-1}); a banda referente a deformação angular $\delta(\text{CH}_2)$ se encontra na região de 1438 cm^{-1} em ambos os espectros; a banda referente a deformação angular $\delta(\text{CH}_3)$ proveniente do complexo de Eu^{3+} se encontra na região de 1360 cm^{-1} em ambos os espectros; a banda alargada na região entre 1189 e 1159 cm^{-1} no espectro FTIR referente ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{C}-\text{O})$ proveniente do polímero PCL está centrada na região de 1173 cm^{-1} no espectro Raman; e a banda referente a deformação angular

$\delta(\text{O-Eu-O})$ se encontra na região de 407 cm^{-1} no espectro FTIR e na região de 406 cm^{-1} no espectro Raman.

4.5. Análise térmica (TGA/DTG)

4.5.1. Dos filmes de Tb^{3+}

Na Figura 25 são comparadas as curvas termogravimétricas dos sistemas PCL puro e PCL dopado com 5, 10 e 15% de $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, e na Figura 26 são apresentadas as curvas TGA/DTG individuais dos filmes do polímero PCL não dopado e dopado com $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ nas concentrações de 5, 10 e 15% em peso, obtidas em atmosfera inerte de N_2 . As curvas termogravimétricas ilustradas nas Figuras 25 e 26 a) mostram que o perfil de decomposição do polímero PCL não dopado ocorre em uma etapa no intervalo de temperatura de 404 e 530 °C. Similarmente, as curvas dos filmes de PCL: Tb x% ($x = 5, 10$) apresentam um único evento de decomposição (Figuras 25 e 26 b) e c)) enquanto o filme PCL:Tb 15% apresenta dois eventos de perda de massa, sendo o primeiro evento referente à decomposição da parte orgânica do complexo de Tb^{3+} e o segundo evento referente à decomposição do polímero. Nas Figuras 25 e 26 também é possível verificar que a temperatura de decomposição inicial ($T_{\text{onset}} = T_1$) dos filmes de PCL dopados com $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ é menor que a temperatura de decomposição inicial do filme de PCL não dopado, enquanto que a temperatura de decomposição final (T_2) é praticamente constante para todos os filmes (Tabela 9). Para o filme PCL: Tb 5%, o intervalo de decomposição é na faixa de temperatura de 207 a 308 °C; para o filme de PCL: Tb10% o intervalo de decomposição é na faixa de temperatura de 216 a 343 °C; e para o filme de PCL: Tb 15% o intervalo de decomposição é na faixa de temperatura de 207 a 319 °C. Dessa forma, podemos verificar que o filme dopado com a concentração de 5% de complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ é o filme que apresenta menor estabilidade térmica, ou seja, apresenta menor temperatura inicial de decomposição. Entretanto, o resultado obtido não é o esperado. Esperava-se que o filme de PCL:Tb 15% apresentasse menor estabilidade térmica devido à sua maior concentração de dopagem. Uma possível explicação para o resultado obtido é que a análise

termogravimétrica do filme de PCL:Tb 5% foi feita de 20 a 700 °C a uma taxa de aumento de temperatura de 10,0 °C min⁻¹, enquanto que a análise termogravimétrica dos demais filmes foi feita de 25 a 400 °C numa taxa de velocidade de aumento de temperatura de 20,0 °C min⁻¹. Essas diferenças nas condições do experimento podem estar relacionadas com os resultados obtidos que estão fora da tendência esperada.

Velasco (2010) reportou que a curvas termogravimétrica do complexo [Tb(acac)₃(H₂O)₃] apresenta dois eventos de perda de massa. O primeiro evento, referente a decomposição das moléculas de água coordenadas ao íon Tb³⁺, ocorre na faixa de 50 a 150 °C, e o segundo evento, referente a decomposição dos ligantes acac, ocorre na faixa de 150 a 650 °C. Para os sistemas poliméricos dopados com o íon Tb³⁺ tratados neste trabalho, outra informação importante que pode ser obtida através das curvas termogravimétricas é que no intervalo de temperatura entre 50 e 180 °C nenhum evento de perda de massa é observado, corroborando com as informações obtidas nos espectros FTIR de que as moléculas de água do complexo hidratado precursor estão ausentes após a reação de dopagem com o polímero, e que os sistemas poliméricos dopados são mais estáveis que o complexo precursor.

Na Tabela 9 são apresentados os dados de perda de massa para os filmes poliméricos do sistema PCL:Tb(acac)₃ x% (x = 5, 10 e 15). Os dados do resíduo percentual das amostras sugerem que o produto resultante de suas queimas é o Tb₄O₇.

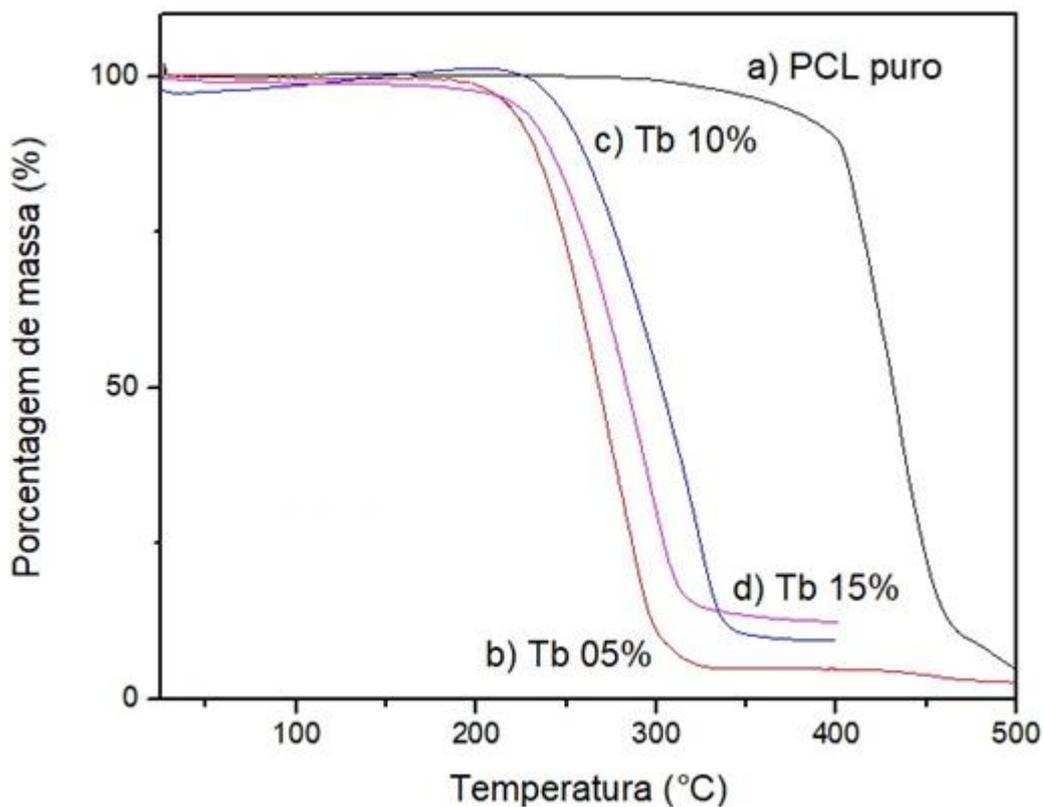


Figura 25– Curvas TGA dos filmes de a) PCL não dopado e dopado com $[Tb(acac)_3(H_2O)_3]$ nas concentrações de b) 5, c) 10 e d) 15% em peso, obtidas em atmosfera inerte de N_2

Tabela 9- dados de perda de massa para os filmes poliméricos do sistema PCL:Tb x% (x = 5, 10 e 15).

Amostra	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Δm (%)	Resíduo (%)
PCL Puro	404	513	96,80	3,20
PCL:Tb 5%	207	308	97,72	2,28
PCL:Tb 10%	216	343	90,52	9,48
PCL:Tb 15%	207	319	87,73	12,27

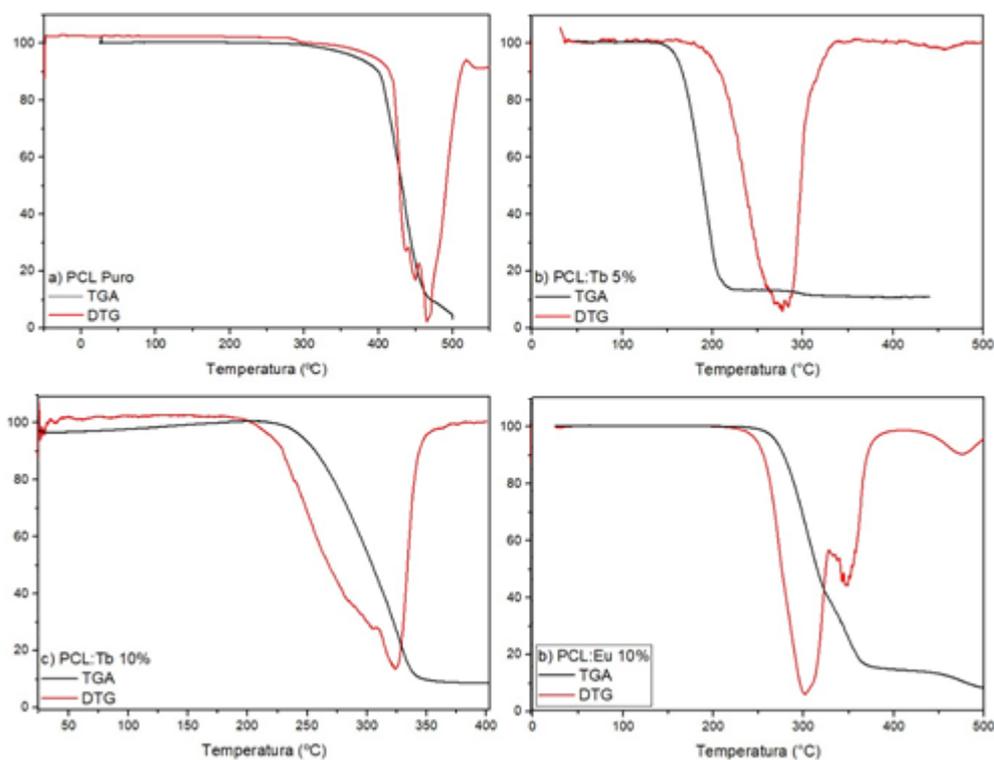


Figura 26- Curvas TGA/DTG dos filmes do polímero PCL não dopado e dopado com $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ nas concentrações de 5, 10 e 15% em peso, obtidas em atmosfera inerte de N_2

4.5.2. Dos filmes de Eu^{3+}

Na Figura 27 são comparadas as curvas termogravimétricas dos sistemas PCL puro e PCL dopado com 5 e 10% de $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, e a Figura 28 apresenta as curvas TGA/DTG individuais dos filmes do polímero PCL não dopado e dopado com $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ nas concentrações de 5 e 10% em peso, obtidas em atmosfera inerte de N_2 . Como visto anteriormente, as decomposições tanto do filme de PCL puro quanto dos filmes de PCL dopados com concentrações de 5 e 10% de $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ ocorrem em uma única etapa. Já para os sistemas contendo o íon Eu^{3+} , o comportamento observado é similar ao filme de PCL:Tb 15%. As curvas termogravimétricas ilustradas nas Figuras 27 e 28 mostram que o perfil de decomposição dos filmes de PCL:Eu x% ($x = 5$ e 10) ocorre em duas etapas (Figuras 27 e 28 b), c) e d)), sendo a primeira etapa referente a decomposição do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e a segunda etapa referente a decomposição do polímero PCL, sendo a massa residual associada a

formação óxido de európio, Eu_2O_3 . É possível, também, verificar que a temperatura de decomposição inicial ($T_{\text{onset}} = T_1$) dos filmes de PCL dopados com $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ é menor que a temperatura de decomposição inicial do filme de PCL não dopado, enquanto que a temperatura de decomposição final (T_2) é praticamente constante para todos os filmes. Para o filme PCL: Eu 5%, o intervalo de decomposição é na faixa de temperatura de 257 a 382 °C; para o filme de PCL:Eu 10% o intervalo de decomposição é na faixa de temperatura de 254 a 376 °C. Dessa forma, pode-se verificar que o filme dopado com a concentração de 10% de complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ é o filme que apresenta menor estabilidade térmica, ou seja, apresenta menor temperatura inicial de decomposição.

Lourenço (2010) estudou as curvas termogravimétricas do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e este apresenta dois eventos de perda de massa. O primeiro evento, referente a decomposição das moléculas de água coordenadas ao íon Eu^{3+} , ocorre na faixa de 50 a 120 °C, e o segundo evento, referente a decomposição dos ligantes acac, ocorre na faixa de 120 a ~300 °C. Para os sistemas poliméricos contendo o íon Eu^{3+} tratados neste trabalho, nenhum evento de perda de massa é observado também na faixa de temperatura de 50 a 180 °C, corroborando com as informações obtidas nos espectros FTIR de que as moléculas de água do complexo hidratado precursor estão ausentes após a reação de dopagem com o polímero e que os sistemas poliméricos dopados são mais estáveis que o complexo precursor.

A Tabela 10 apresenta os dados de perda de massa para os filmes poliméricos do sistema PCL:Eu x% ($x = 5, 10$ e 15). Os dados do resíduo percentual das amostras sugerem que o produto resultante de suas queimas é o Eu_2O_3 .

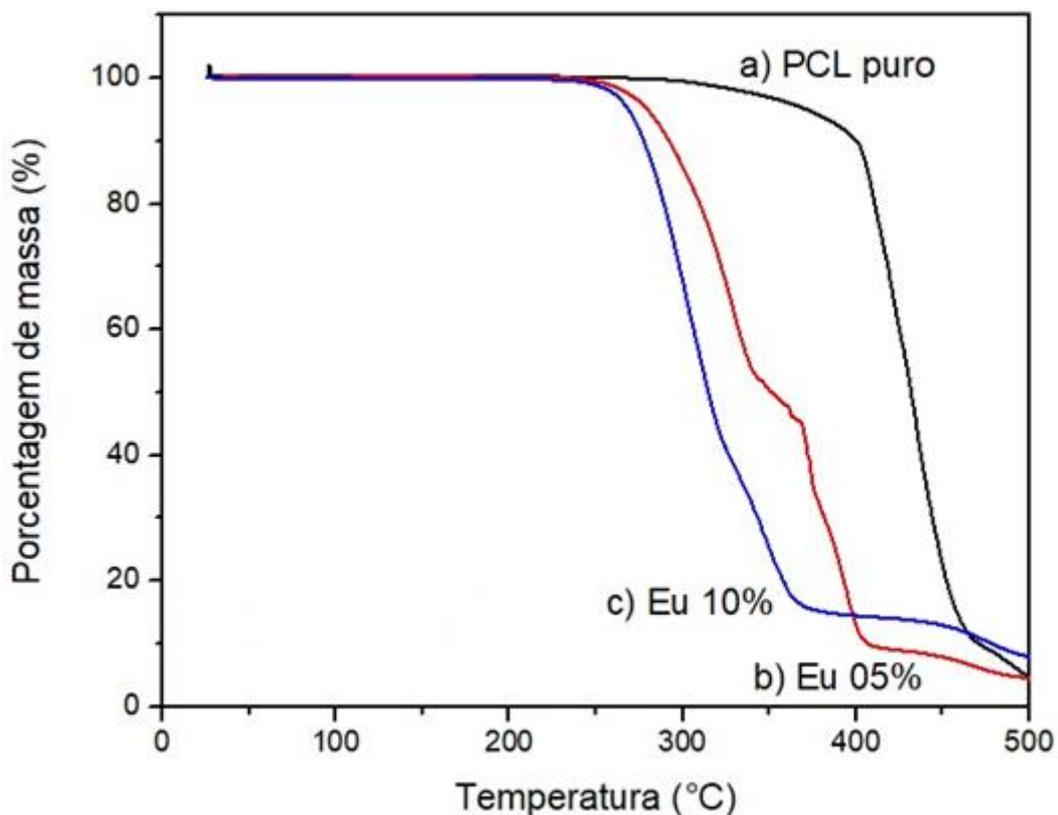


Figura 27- Curvas TGA/DTG dos filmes de a) PCL não dopado e dopado com $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ nas concentrações de b) 5 e c) 10% em peso, obtidas em atmosfera inerte de N_2

Tabela 10 - Dados de perda de massa para os filmes poliméricos do sistema PCL:Eu x% (x = 5 e 10).

Amostra	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Δm (%)	Resíduo (%)
PCL Puro	404	513	96,80	3,20
PCL:Eu 5%	257	382	95,59	4,41
PCL:Eu 10%	254	376	92,37	7,62

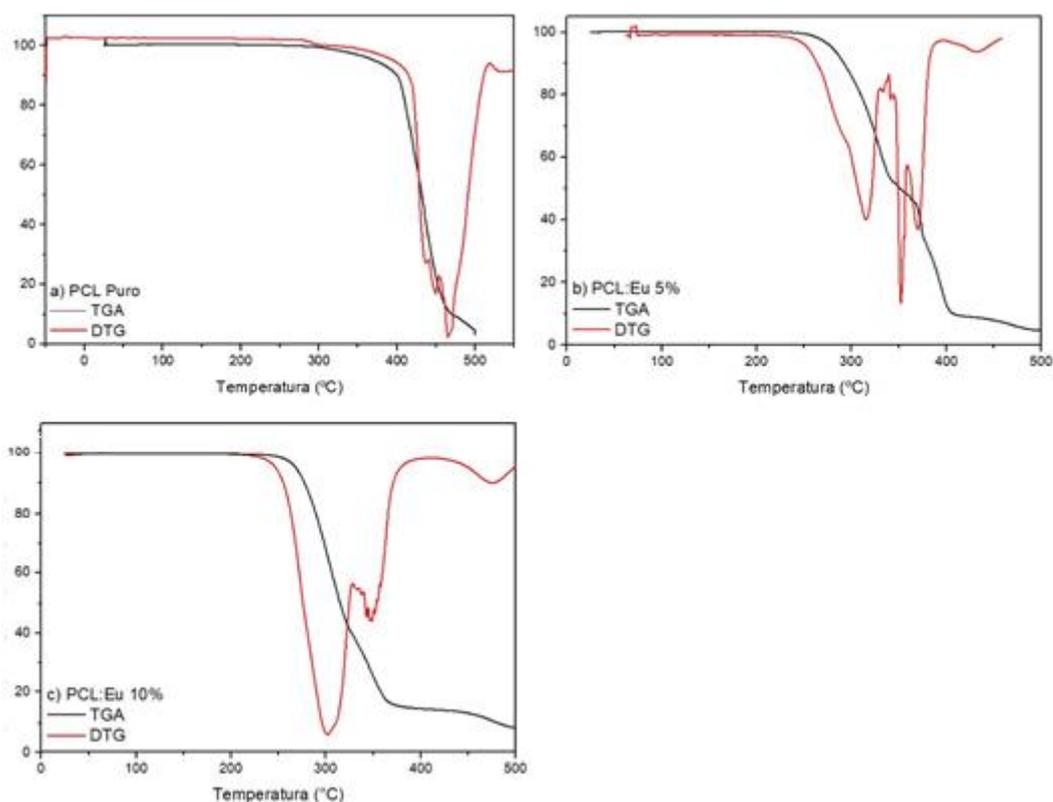


Figura 28- Curvas TGA/DTG dos filmes do polímero PCL não dopado e dopado com $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ nas concentrações de 5, 10 e 15% em peso, obtidas em atmosfera inerte de N_2 .

Visualmente, observa-se que os filmes dopados com o complexo contendo o íon Tb^{3+} perdem a luminescência antes dos filmes dopados com o complexo do íon Eu^{3+} , e as curvas termogravimétricas mostram que os filmes de térbio possuem menor estabilidade térmica, se comparados com os filmes de európio. Ao relacionarmos os dois fatores, podemos inferir que a perda mais rápida da luminescência dos filmes contendo o íon Tb^{3+} também está envolvida com a sua menor estabilidade térmica.

4.6.

Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica da superfície dos filmes de PCL dopados com o complexo de térbio foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 29 mostra a dispersão do complexo de térbio na matriz polimérica em diferentes concentrações, onde as Figuras 29a) e d) mostram

a morfologia do sistema PCL:Tb 1%; a Figura 29b) mostra a morfologia do sistema PCL:Tb 5% e as Figuras 29c) mostra a morfologia do sistema PCL:Tb 10%.

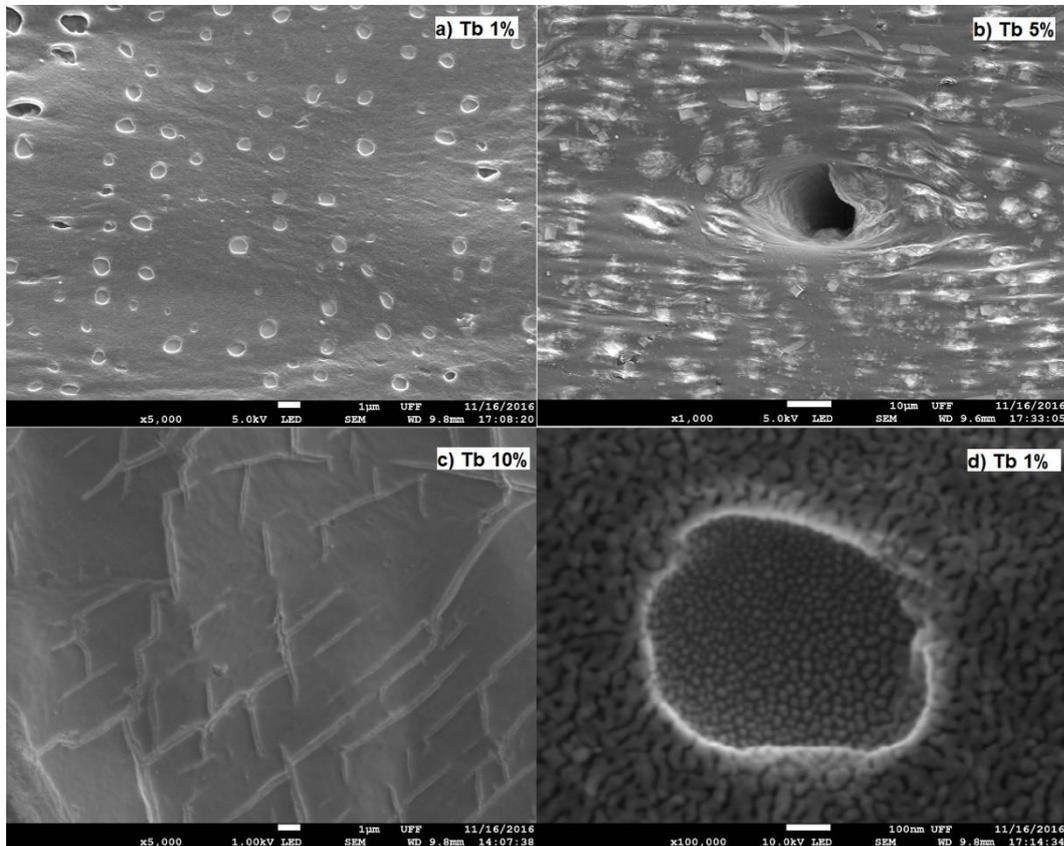


Figura 29– Micrografias dos sistemas PCL:Tb x% (x = 1, 5 e 10)

Quando o polímero PCL foi dopado com o complexo $[Tb(acac)_3(H_2O)_3]$, os filmes resultantes com concentrações de 1 e 5% mostraram uma estrutura porosa uniforme (Figura 29a) e b)) e o filme de 10% mostrou uma estrutura rugosa uniforme (Figura 29c)). Porém, apesar das estruturas se mostrarem um pouco diferentes com o aumento da concentração, não se observa separação de fase significativa dentro das matrizes poliméricas dopadas com complexo de térbio, indicando que a estrutura da superfície é homogênea. Esse resultado é devido a técnica de preparação utilizada onde o complexo e o polímero são misturados a nível molecular, favorecendo, assim, a interação dos dois componentes do sistema.

Numa escala de ampliação maior, podemos perceber a presença de microesferas ligadas a rede polimérica (Figura 29d)). Este resultado é devido à mudança de microestrutura que ocorre na matriz polimérica que é afetada através da interação entre a polímero e o complexo de térbio, onde o complexo fica encapsulado nesta microesfera.

5 Estudo da fotoluminescência

5.1. Dos sistemas contendo o íon Tb^{3+}

5.1.1. Emissão

Para o estudo dos espectros de emissão do polímero PCL dopado com $[Tb(acac)_3(H_2O)_3]$ é necessário fazer algumas observações sobre os níveis de energia do íon e do ligante. O íon Tb^{3+} possui como nível fundamental o 7F_6 e seu primeiro nível emissor é o 5D_4 . As transições $^5D_{3,4} \rightarrow ^7F_{0,6}$ que ocorrem entre os níveis de energia 7F_0 e 5D_4 e 5D_3 no intervalo de 14000 a 20000 cm^{-1} estão quase todas situadas na região visível do espectro, mas para que estas transições ocorram, é necessário que o estado tripleto de mais baixa energia do ligante esteja localizado numa região de maior energia ou em ressonância com o nível de emissão 5D_3 (Richardson, 1982). O cruzamento intersistema entre o estado tripleto do ligante e o primeiro nível emissor do íon Tb^{3+} será mais efetivo se o gap de energia entre eles for na ordem de 5000 cm^{-1} , pois se esse gap de energia for muito baixo pode ocorrer a transferência de energia partindo do íon Tb^{3+} para o estado tripleto do ligante fazendo com que a eficiência da luminescência diminua, por se tratar de um processo não radiante (Biju, 2007). O estado tripleto T do ligante acac está localizado em torno de 26000 cm^{-1} e está em ressonância com o primeiro nível de emissão 5D_4 (20400 cm^{-1}) do íon Tb^{3+} , resultando em uma via de sensibilização altamente eficiente no complexo $[Tb(acac)_3(H_2O)_3]$ (Richardson, 1982).

Na Figura 30 são apresentados os espectros de emissão do complexo $[Tb(acac)_3(H_2O)_3]$ quando dopado no polímero PCL na faixa espectral de 400 a 750 nm registrados na temperatura ambiente sob excitação do íon Tb^{3+} em 378 nm que também engloba a transição da parte orgânica. Os espectros exibem bandas oriundas das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0$ a 6) do íon metálico. As transições são: $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (489 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (547 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (586 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (618

nm) e ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$ (650 nm). As transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$ não foram observadas

nestes espectros, pois a probabilidade dessas transições ocorrerem é muito baixa e também por causa da baixa sensibilidade da fotomultiplicadora nessa região espectral. A banda centrada na região de ~ 420 nm provavelmente é referente ao ligante acac, pois esta não é uma região de transição do íon Tb^{3+} e também por ser uma banda muito larga em relação às linhas do íon.

Na Figura 31 são apresentados os espectros de emissão do complexo $[Tb(acac)_3(H_2O)_3]$ quando dopado no polímero PCL na faixa espectral de 400 a 750 nm registrados na temperatura ambiente com excitação monitorada em 320-330 nm que é referente a banda de maior energia relativa às transições $S_0 \rightarrow S_1$ da parte orgânica da molécula. Os espectros de emissão exibem bandas oriundas das transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0$ a 6) do íon metálico. As transições são: ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ (489 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (546 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (583 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (618 nm) e ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$ (651 nm), ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$ (669 nm) e ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$ (680 nm). A banda centrada na região de ~ 636 nm é referente à segunda harmônica de excitação da lâmpada. Tanto nos espectros de emissão com excitação em 378 nm quanto nos espectros de emissão com excitação em 320-330 nm é possível observar que a transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ é predominante com grande diferença de energia entre o nível emissor 5D_4 e o nível final 7F_5 , fazendo com que os compostos de Tb^{3+} exibam emissão monocromática de cor verde quando expostos a radiação UV.

Ao se comparar os espectros do complexo $[Tb(acac)_3(H_2O)_3]$ com os espectros deste mesmo complexo dopado no polímero PCL em diferentes concentrações, observa-se que os sistemas poliméricos apresentam bandas mais largas atribuídas as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Tb^{3+} . Este fato se deve a distribuição dos diferentes sítios de simetria ocupados pelo íon Tb^{3+} no polímero, fazendo com que ocorra um alargamento nas bandas de emissão. Outra observação que pode ser feita, é o aumento da intensidade luminescente em função da dopagem de 1 a 20%. No filme com excitação em 378 nm e com concentração de dopagem de 15% de complexo é observado o fenômeno de supressão da luminescência induzido pela concentração, entretanto, este fenômeno não é observado no filme com concentração de dopagem de 20%, que apresenta a maior intensidade luminescente.

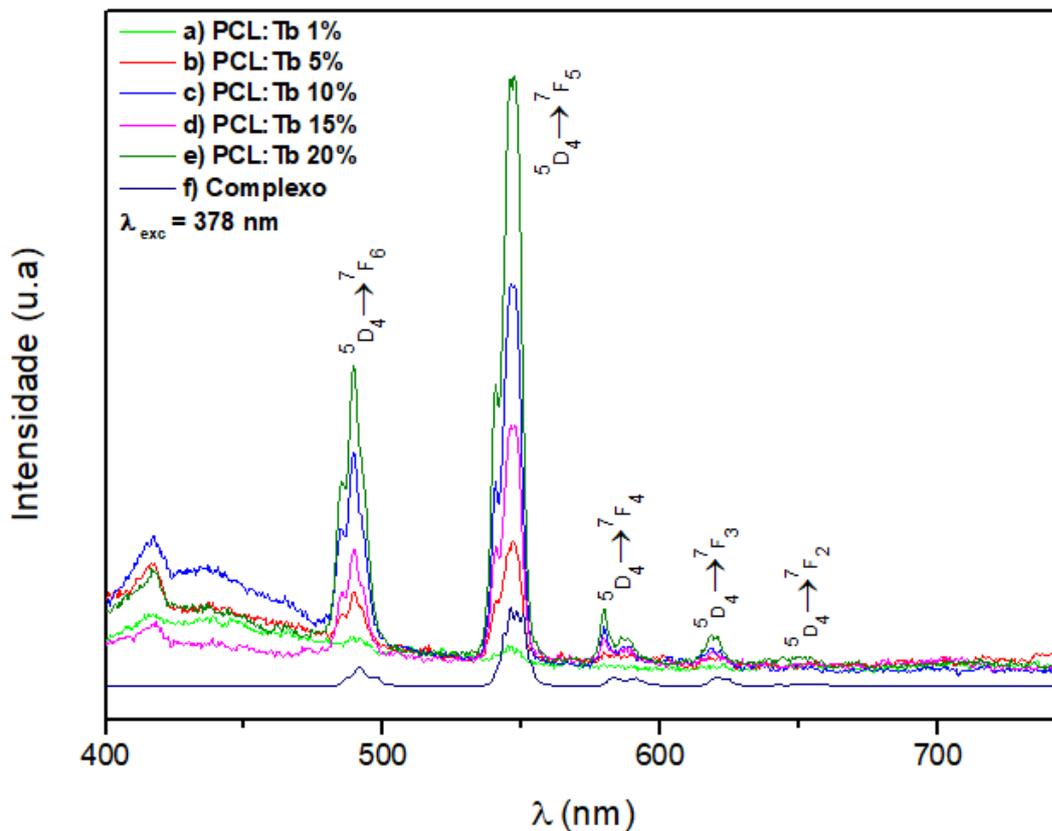


Figura 30– Espectros de emissão sob excitação em 378 nm: a) PCL:Tb 1%, b) PCL:Tb 5%, c) PCL:Tb 10%, d) PCL:Tb 15%, e) PCL:Tb 20%, f) $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

Já nos espectros com excitação em 320-330 nm, o filme com concentração de 10% de complexo apresenta a maior intensidade luminescente seguido dos filmes com concentrações de complexo de 20%, 5%, 15% e 1%, indicando que houve o fenômeno de supressão da luminescência induzido pela concentração para os filmes de 15 e 20%. Porém, o fato das intensidades de luminescência dos filmes com concentração de dopagem de 20% serem maiores que as intensidades de luminescência dos filmes com concentração de dopagem de 15% mesmo após a supressão da luminescência nos chama a atenção. Uma possível explicação para este fato é que o complexo não está totalmente solubilizado no polímero e este espectro está registrando, concomitantemente, a emissão do complexo sólido $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e do sistema PCL:Tb 20%, fazendo com que haja uma soma das intensidades.

Visualmente, após excitação com lâmpada UV, também é possível perceber que os sistemas PCL:Tb x% (x = 1,5, 10, 15 e 20) mostram-se mais luminescentes

que o complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e a intensidade de luminescência aumenta com o aumento da concentração de complexo na matriz polimérica.

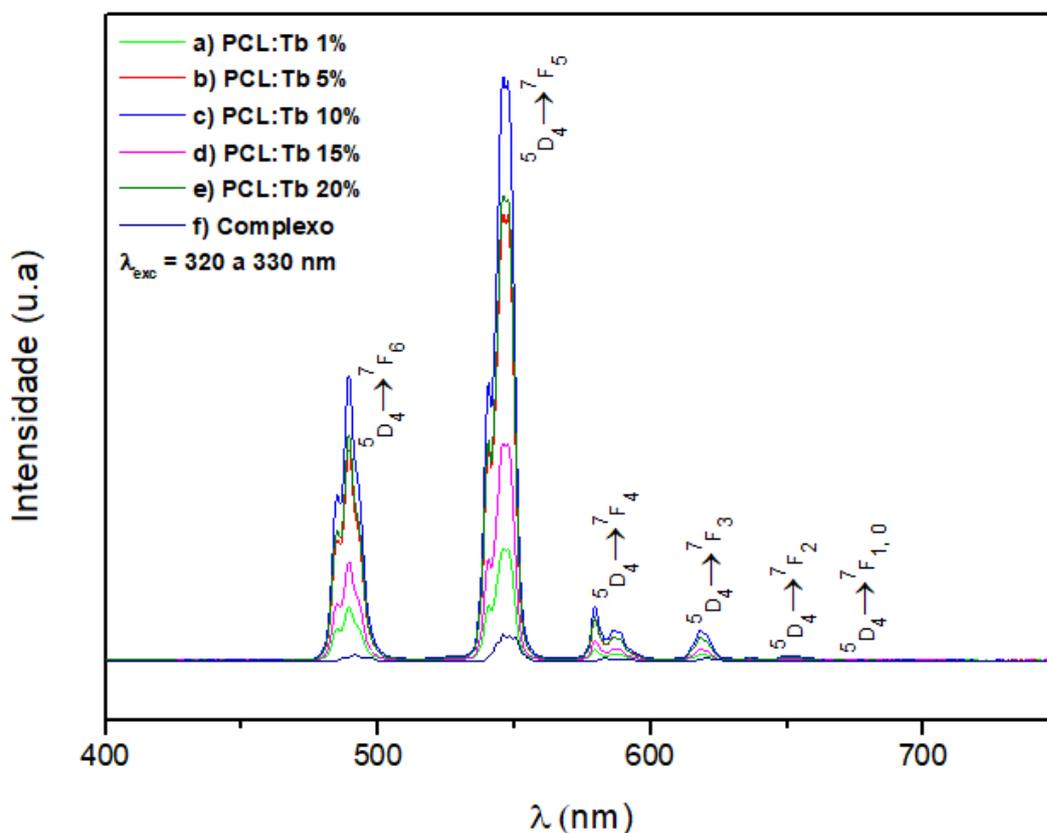


Figura 31- Espectros de emissão sob excitação em 320 - 330 nm: a) PCL:Tb 1%, b) PCL:Tb 5%, c) PCL:Tb 10%, d) PCL:Tb 15%, e) PCL:Tb 20%, f) $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

5.1.2. Excitação

A Figura 32 apresenta os espectros de excitação do complexo $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ puro e do complexo dopado no polímero PCL em diferentes concentrações na faixa espectral de 200 a 520 nm, a temperatura ambiente e sob emissão na transição hipersensível do íon Tb^{3+} em 546 nm. Ao analisarmos os espectros, observamos que as bandas de excitação do complexo puro são bem finas, pois pertencem às transições intraconfiguracionais que não aparecem nos espectros do polímero dopado. Essas transições são observadas nas regiões de 377 nm (${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_6$) e de 486 nm (${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$). Já a banda alargada que aparece na

região de ~ 250 a 400 nm com máximo em torno de 325 nm é associada à transição $S_1 \rightarrow S_0$ pertencente ao ligante acac.

Em relação aos espectros de excitação dos sistemas PCL:Tb x% (x = 1, 5, 10, 15 e 20), estes exibem uma banda larga com alta intensidade referente a transição $S_0 \rightarrow S_1$, proveniente do polímero PCL, onde os máximos se deslocam para a região do vermelho à medida que a concentração de dopagem do complexo no polímero aumenta. Outra observação a ser feita é que as bandas relativas às transições ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$ (377 nm) e ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ (486 nm) no espectro do complexo puro são suprimidas nos espectros do complexo dopado no polímero PCL. Para os filmes de 15 e 20% é possível observar que houve saturação da concentração, pois as suas intensidades luminescentes são menores que para o filme de 10%. Este fato corrobora com os dados obtidos nos espectros de emissão que o filme com concentração de dopagem de 20% é mais intenso que o filme com concentração de 15% pois contém resíduos sólidos do complexo na matriz polimérica, fazendo com que haja a soma das intensidades dos dois sistemas.

Todos esses fatos observados conjuntamente mostram que o polímero PCL intensificou o processo de transferência de energia ligante-metal, de modo a ser um bom sensibilizador de íons Tb^{3+} .

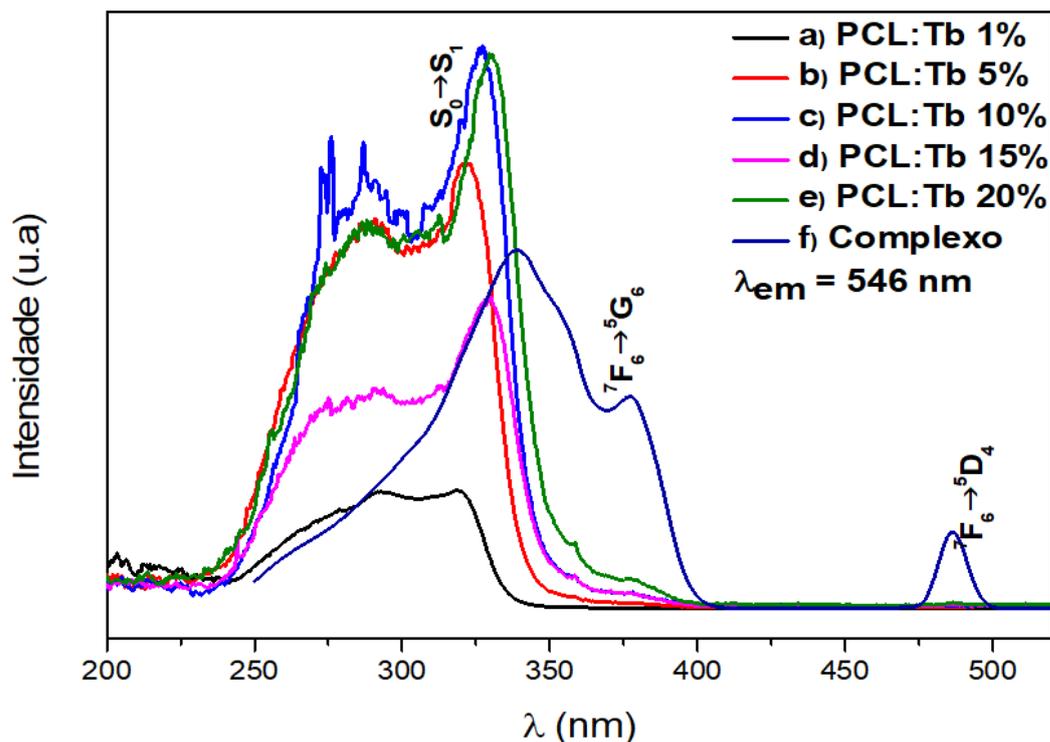


Figura 32- Espectros de excitação sob emissão em 546 nm: a) PCL:Tb 1%, b) PCL:Tb 5%, c) PCL:Tb 10%, d) PCL:Tb 15%, e) PCL:Tb 20%, f) $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

5.2. Dos sistemas contendo o íon Eu^{3+}

5.2.1. Emissão

Na Figura 33 são apresentados os espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ quando dopado no polímero PCL na faixa espectral de 400 a 750 nm registrados na temperatura ambiente com excitação monitorada em 393 nm, que é referente a transição intraconfiguracional ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ do íon Eu^{3+} . Os espectros exibem bandas oriundas das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0$ a 4) do íon metálico, e essas transições são: ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (577 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (591 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (609 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (648 nm) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (698 nm). As bandas centradas nas regiões de ~ 431 e 536 nm são referentes ao ligante acac, pois estas não são regiões de transição do íon Eu^{3+} e também por se tratarem de bandas muito largas em relação às linhas do íon. As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ não foram observadas nestes espectros, porque se encontram na região do infravermelho e

porque a probabilidade dessas transições ocorrerem é muito baixa. A partir dos espectros é possível verificar que os sistemas poliméricos apresentam bandas largas atribuídas às transições 4f-4f pertencentes aos níveis de energia $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0$ a 4) do íon metálico quando comparadas as bandas no espectro do complexo. Este comportamento se deve ao efeito da distribuição de diferentes sítios de simetria ocupados pelo íon Eu^{3+} no polímero, o que produz um alargamento das bandas, mas de maneira não homogênea. Uma outra observação a ser feita é que os espectros de emissão dos sistemas PCL:Eu x% ($x = 1, 5, 10, 15$ e 20%) excitados diretamente no íon Eu^{3+} (393 nm) apresentam aumento significativo nas intensidades de luminescência quando comparados a intensidade de luminescência do complexo. Esse aumento na intensidade acompanha o aumento da concentração de dopagem nos filmes de 1 a 15%, porém a luminescência do filme com concentração de dopagem de 20% é menos intensa, indicando que houve o fenômeno de supressão da luminescência induzido pela concentração.

Apesar das altas intensidades luminescentes, a banda larga na região de 450 a 500 nm observada nos espectros com excitação em 322 nm, referente a fosforescência do ligante acac, sugere que o processo de transferência de energia do estado tripleto do ligante para os níveis excitados do íon Eu^{3+} não são tão eficientes quanto para o íon Tb^{3+} .

A Figura 34 apresenta os espectros de emissão do complexo $[Eu(acac)_3(H_2O)_3]$ quando dopado no polímero PCL na faixa espectral de 400 a 750 nm registrados na temperatura ambiente com excitação monitorada em 356 nm que é referente a banda de maior energia relativa às transições $S_0 \rightarrow S_1$ da parte orgânica da molécula. Os espectros exibem bandas oriundas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0$ a 4) do íon metálico. As transições são: $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (578 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (591 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (609 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (650 nm) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (702 nm).

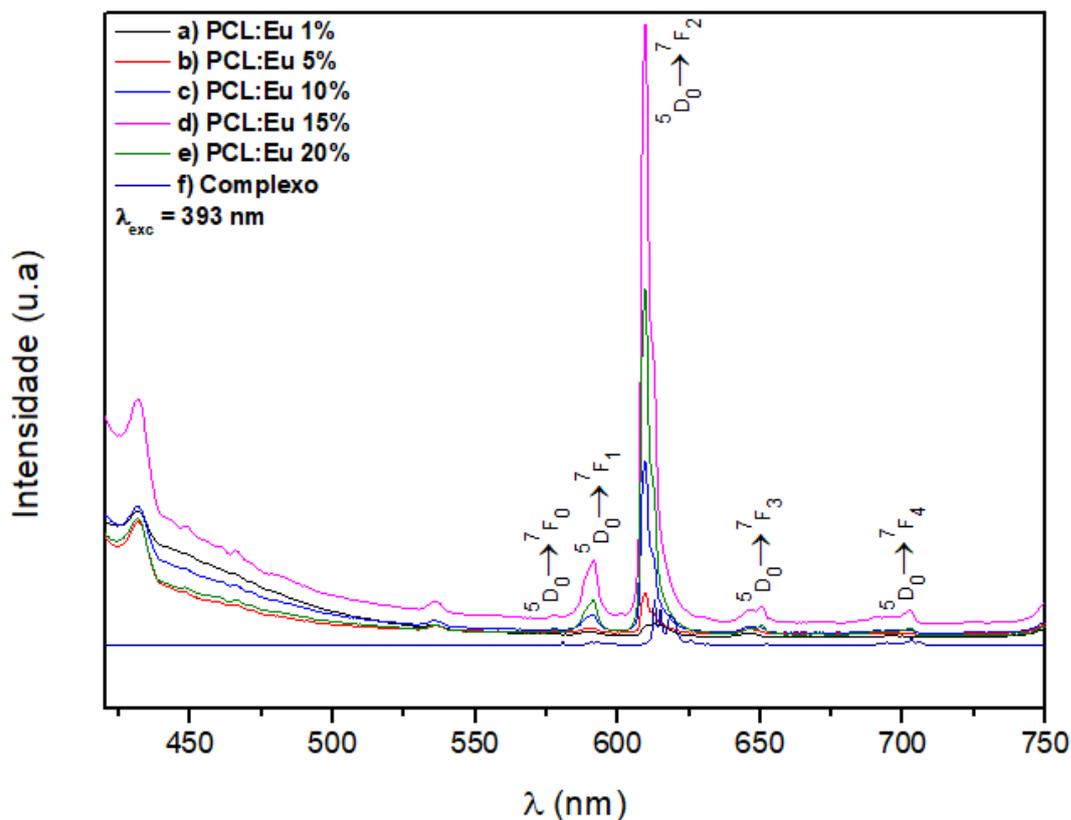


Figura 33- Espectros de emissão sob excitação em 393 nm: a) PCL:Eu 1%, b) PCL:Eu 5%, c) PCL:Eu 10%, d) PCL:Eu 15%, e) PCL:Eu 20%, f) $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

Quando os espectros dos sistemas PCL:Eu x% ($x = 1, 5, 10, 15$ e 20) são monitorados com excitação da parte orgânica em 322 nm também é possível observar que há alargamento das bandas provocados pelos diferentes sítios de simetria que o íon Eu^{3+} ocupa e que a intensidade luminescente aumenta com o aumento da concentração de dopagem para os filmes de 1 a 15%. O filme de 20% neste caso também apresenta menor intensidade luminescente devido a supressão da luminescência induzida pela concentração.

Tanto nos espectros de emissão com excitação em 393 nm quanto nos espectros de emissão com excitação em 322 nm é possível observar que houve deslocamento na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e que esta é predominante, com grande diferença de energia entre o nível emissor $^5\text{D}_0$ e o nível final $^7\text{F}_6$, fazendo com que os compostos de Eu^{3+} exibam emissão monocromática de cor vermelha quando expostos a radiação UV. Os resultados também sugerem que, em ambos os casos, a maior transferência de energia ligante-metal ocorre nos filmes com concentração de dopagem de 15%.

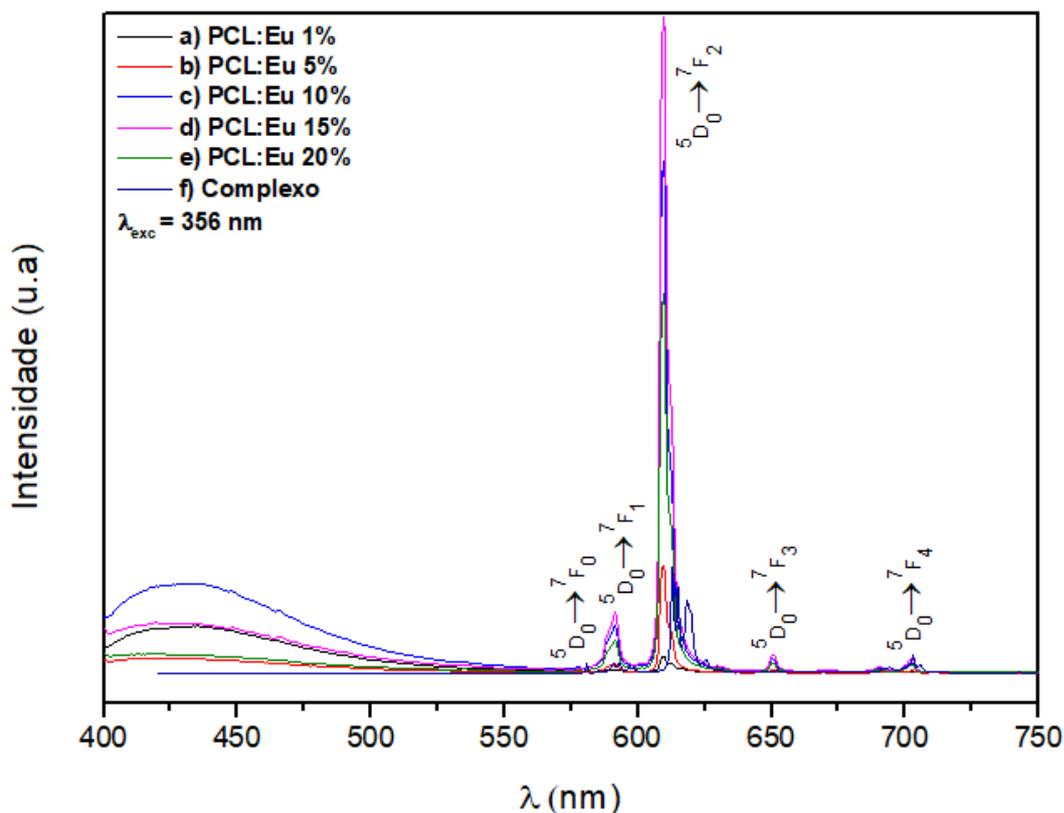


Figura 34- Espectros de emissão sob excitação em 356 nm: a) PCL:Eu 1%, b) PCL:Eu 5%, c) PCL:Eu 10%, d) PCL:Eu 15%, e) PCL:Eu 20%, f) [Eu(acac)₃(H₂O)₃]

5.2.2. Excitação

Na Figura 35 é mostrado o espectro de excitação do complexo [Eu(acac)₃(H₂O)₃] ampliado e na Figura 36 são mostrados os espectros de excitação do complexo puro e do complexo dopado em diferentes concentrações no polímero PCL registrados na temperatura ambiente na região de 200 a 600 nm com emissão em 610 nm, referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. O espectro do complexo puro apresenta as seguintes bandas finas características das transições 4f-4f: $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$ (380 nm); $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (393 nm); $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ (414 nm); $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (463 nm); $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ (533 nm); e $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ (577 nm). O espectro ainda apresenta uma banda larga centrada na região de ~ 350 nm que está associada à transição $S_1 \rightarrow S_0$ do ligante acac no complexo de európio. As bandas das transições $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ (360 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (393 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (463 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ (533 nm) e 7F_0

→ 5D_0 (577 nm) tem maior intensidade de absorção que o ligante acac, ou seja, o complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ apresenta bandas de maior intensidade de absorção para as transições $^7F_0 \rightarrow ^5D_J$ do íon Eu^{3+} que o ligante, sugerindo que o acac não atua como um sensibilizador luminescente eficiente para o íon Eu^{3+} . Este fato se deve a grande diferença de energia entre o estrado tripleto T do ligante acac e o primeiro nível emissor (T_1) do íon európio trivalente, favorecendo um processo não radiativo.

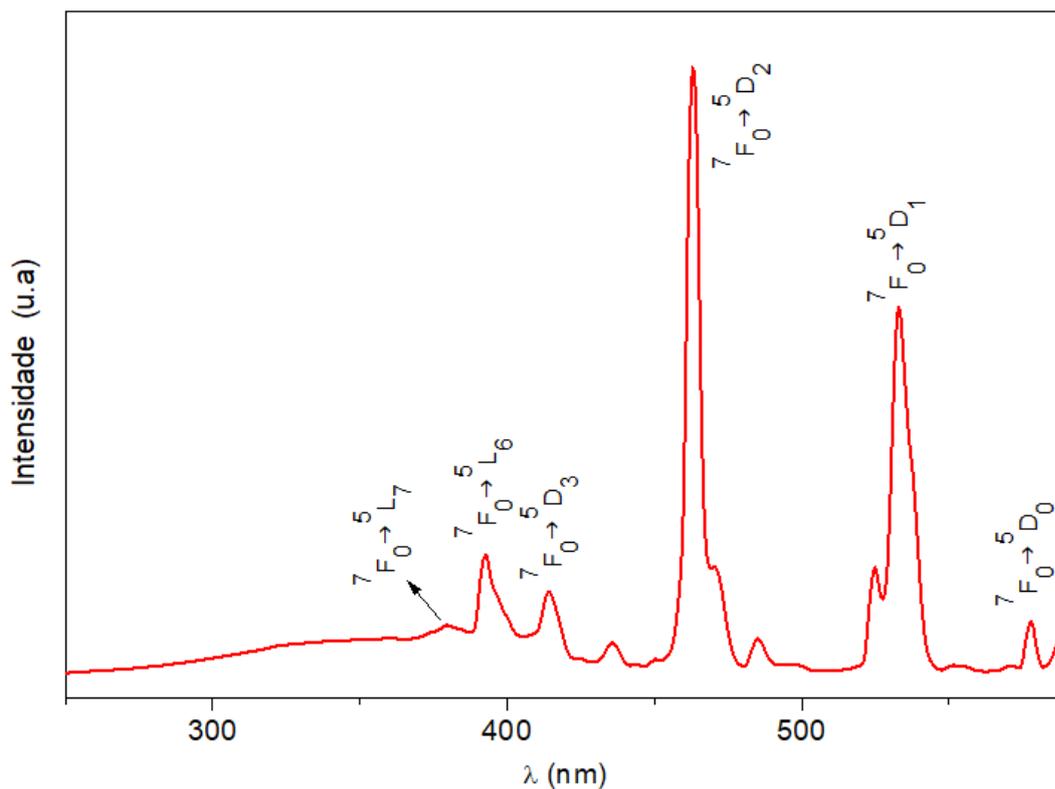


Figura 35- Espectros de excitação sob emissão em 610 nm do complexo $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

Em relação aos espectros de excitação dos sistemas PCL:Eu x% ($x = 1, 5, 10, 15$ e 20), verifica-se uma banda larga de absorção de alta intensidade no intervalo de ~ 250 a 400 nm atribuída a transição $S_0 \rightarrow S_1$ do polímero PCL. Nestes sistemas também é possível observar a presença das bandas de transição do íon Eu^{3+} : $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ (360 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$ (380 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (393 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ (414 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (463 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ (533 nm) e $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ (577 nm). De acordo com a Figura 29, observa-se que o aumento da intensidade das bandas é proporcional ao aumento da concentração para os filmes com de 1, 5, 10 e 15%.

Já para o filme com concentração de dopagem de 20% a intensidade diminui, sugerindo que houve saturação da concentração, pois a sua intensidade luminescente é menor que para o filme de 15%.

Ademais, os resultados obtidos mostram que o polímero PCL intensificou o processo de transferência de energia ligante-metal, sugerindo que o polímero PCL é um bom sensibilizador do íon Eu^{3+} .

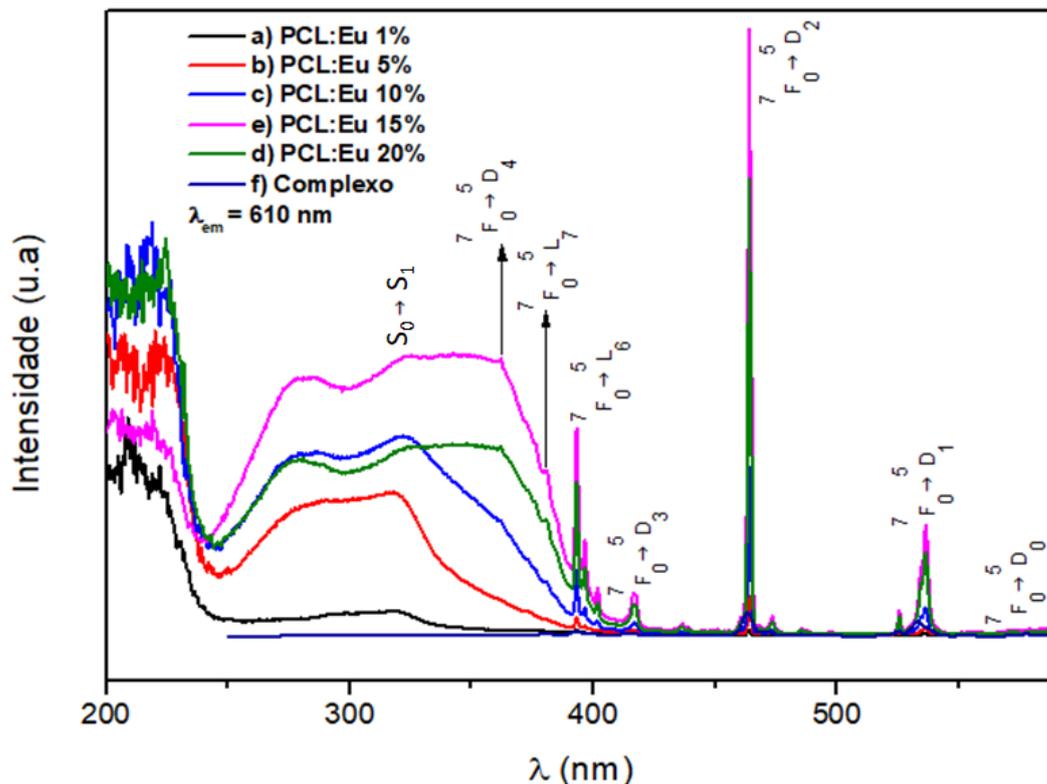


Figura 36- Espectros de excitação sob emissão em 610 nm: a) PCL:Eu 1%, b) PCL:Eu 5%, c) PCL:Eu 10%, d) PCL:Eu 15%, e) PCL:Eu 20%, f) $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

5.3. 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 $^5\text{D}_0$ (η) dos sistemas PCL:Eu x% foram determinados a partir dos dados espectrais experimentais (Tabela 11).

Os valores menores das taxas radiativas (A_{rad}) e os valores maiores das taxas não radiativas (A_{nrad}) foram obtidos para os filmes, indicando baixa eficiência da

transferência de energia da parte orgânica para o íon Eu^{3+} (Tabela 11), pois o ambiente químico é menos polarizável e mais rígido. Considerando os parâmetros de intensidade experimentais, observa-se que os valores de Ω_2 dos sistemas PCL:Eu x% são constantes em torno de $15 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, variando pouco com a concentração de dopagem do complexo nos filmes poliméricos. Vale enfatizar que os filmes apresentam uma diminuição nos valores de Ω_2 em comparação com o valor do complexo precursor $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (Tabela 11), e os valores do parâmetro de intensidade experimental Ω_4 para os sistemas poliméricos também são menores que o valor do complexo dopante, mas são praticamente constantes entre as matrizes poliméricas dopadas. Isso pode ser atribuído a dois fatores simultâneos: a) a simetria em torno do íon Eu^{3+} , permitindo a ocorrência de todas as componentes ímpares no campo ligante não centrossimétrico e b) o caráter hipersensível da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ sugerindo que o ambiente químico dos íons Eu^{3+} é menos polarizável. Consequentemente, podemos inferir que o ambiente químico ao redor de íon Eu^{3+} é muito mais rígido em comparação com o complexo livre. Isso corrobora com a hipótese que os íons são enovelados pela cadeia polimérica através da ligação/interação do metal com o grupo carbonila: $\text{Ln} \cdots \text{O}=\text{C}-(\text{PCL})$. A diminuição em torno de 50% do valor de Ω_2 para os sistemas PCL:Eu x% em comparação com o valor de Ω_2 do complexo precursor $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ mostra que a polarizabilidade ao redor do íon Eu^{3+} para esses sistemas diminuiu. Isso é devido à perda das moléculas de água quando o complexo é dopado no polímero PCL, uma vez que a água é mais polarizável que os grupos carbonilas do polímero. Ao retirar a água do meio a polarizabilidade diminui.

Também foram determinados para os sistemas os valores do parâmetro R_{02} que é definido como a razão entre a intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e a intensidade da transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Esse parâmetro é uma medida da mistura de estados de acoplamento intermediário ${}^7\text{F}_0$, componentes do estado ${}^7\text{F}_2$. Como pode ser observado, os valores de R_{02} são muito baixos mas constantes (0,0013 – 0,0016), evidenciando uma baixa intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (Tabela 11).

As curvas de decaimento radiativo dos filmes poliméricos dopados com complexos de acac com o íon európio trivalente foram obtidas a fim de se determinar os tempos de vida (τ) e, consequentemente, os parâmetros de

intensidades experimentais (Tabela 11). De modo geral, os tempos de vida do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} incorporado nas matrizes poliméricas PCL com o ligante acac são maiores que aquele do complexo hidratado $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, 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 PCL:Eu x% atuam como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs) e nestes casos a matriz polimérica funciona como co-sensibilizador de luminescência.

Tabela 11 - 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), do complexo precursor $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e sistemas poliméricos de PCL 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 (%)
$[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	29,6	12,2	0,016	757	2609	3366	0,290	33
PCL:1% $\text{Eu}(\text{acac})_3$	14,0	1,4	0,0016	501	1024	1525	0,656	32,9
PCL:5% $\text{Eu}(\text{acac})_3$	15,6	1,2	0,0013	549	780	1329	0,752	41,3
PCL:10% $\text{Eu}(\text{acac})_3$	15,1	1,2	0,0016	533	757	1291	0,775	41,3
PCL:15% $\text{Eu}(\text{acac})_3$	15,6	1,1	0,0015	546	771	1317	0,759	41,5
PCL:20% $\text{Eu}(\text{acac})_3$	15,5	1,2	0,0015	545	742	1287	0,777	42,4

5.4. Diagrama de cromaticidade (CIE 1931)

Neste ponto é importante ressaltar que os filmes poliméricos dopados com diferentes concentrações dos íons Eu^{3+} (vermelho) ou Tb^{3+} (verde) apresentam pontos muito próximos no diagrama CIE 1931, pois irão apresentar a mesma cor, apenas com intensidades diferentes. Duas maneiras encontradas de se variar os pontos no diagrama são através da concepção de sistemas poliméricos co-dopados com diferentes concentrações dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , e também através da excitação com radiação em diferentes comprimentos de onda.

Na Figura 37 são apresentadas algumas fotografias registradas sob radiação ultravioleta e o diagrama CIE 1931 ilustrando as coordenadas de cores emitidas pelos sistemas poliméricos PCL:Tb 15% e PCL:Eu 15% (linha azul) e também pelos sistemas poliméricos co-dopados PCL:Eu 10% Tb 5%, PCL:Eu 2% Tb 10%, PCL:Eu 2% Tb 15% e PCL:Eu 2% Tb 20% (linha vermelha). Na Tabela 12 são apresentados os valores das coordenadas (x, y) das cores emitidas por estes filmes.

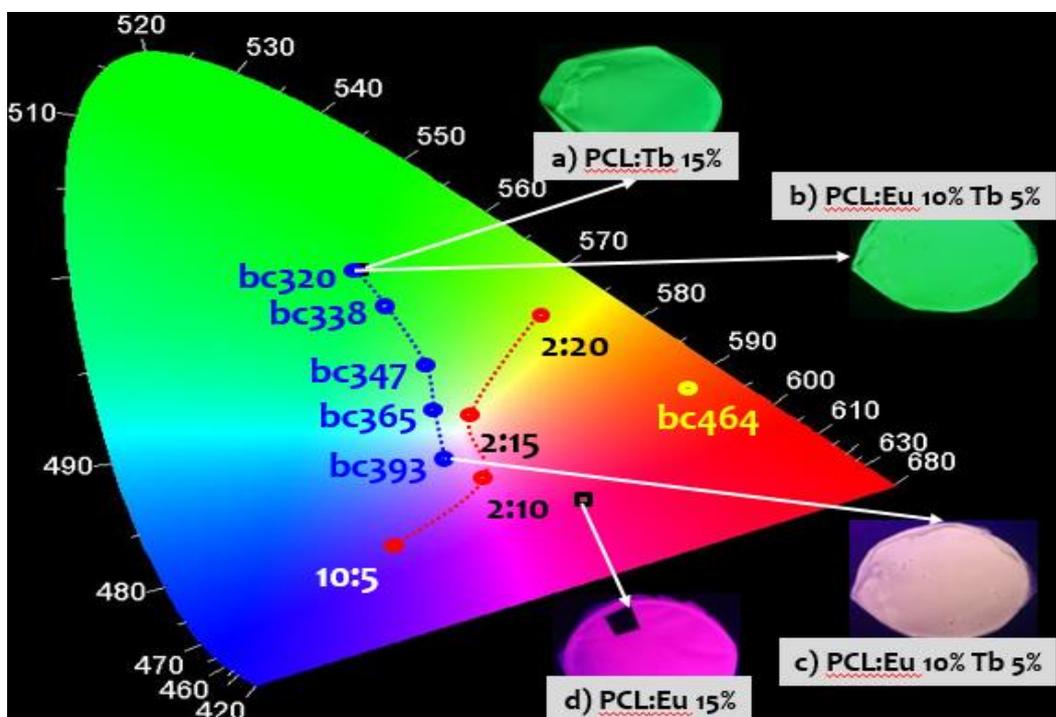


Figura 37– Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores emitidas pelos filmes e fotografias registradas dos filmes poliméricos sob radiação ultravioleta de a) PCL:Tb 15%, b) PCL:Eu 10% Tb 5%, c) PCL:Eu 10% Tb 5% e d) PCL: Eu 15%.

A partir da Figura 37 e da Tabela 12 pode-se analisar as tendências seguidas pelas linhas azul e vermelha no diagrama de cromaticidade CIE 1931. A linha azul mostra a coordenada de cor para o filme de Tb 15% (Figura 37 a)) e também para o filme PCL:Eu 10% Tb5% (Figura 37 b) e c)) ao variar o comprimento de onda de excitação. Nesta tendência, percebe-se que variando o comprimento de onda de excitação, varia-se também a cor emitida pelo filme do verde (térbio) para o rosa (európio). Já na tendência mostrada pela linha vermelha no diagrama, tem-se a variação e cores ocorrendo em um comprimento de onda fixo (365 nm) e variando-se a concentração dos complexos de térbio e európio nos filmes poliméricos. Desta forma, percebe-se que quando a concentração de complexo de európio nos filmes poliméricos é maior que a concentração de complexo de térbio, a cor do filme sob excitação de radiação ultravioleta tende para a região entre o rosa e o azul. E quando ocorre o contrário, ou seja, quando a concentração de complexo de európio nos filmes poliméricos é menor que a concentração de complexo térbio, a cor do filme tende para a região entre o amarelo e o verde.

Tabela 12 - valores das coordenadas (x, y) das cores emitidas pelos filmes poliméricos PCL:Tb 15% e PCL:Eu 15%, PCL:Eu 10% Tb 5%, PCL:Eu 2% Tb 10%, PCL:Eu 2% Tb 15% e PCL:Eu 2% Tb 20%

Ponto no gráfico CIE		X	y
PCL:Eu 15%		0,458	0,247
PCL:Tb 15%		0,259	0,546
	320 nm	0,257	0,545
	338 nm	0,285	0,499
	347 nm	0,319	0,421
	365 nm	0,327	0,362
	393 nm	0,338	0,299
	464 nm	0,551	0,391
	PCL:Eu 10% Tb5%	0,292	0,185
	PCL:Eu 2% Tb 10%	0,370	0,274
	PCL:Eu 2% Tb 15%	0,358	0,356
	PCL:Eu 2% Tb20%	0,422	0,487

5.5. Transferência de energia

Na Figura 38 são apresentados os espectros de emissão dos filmes de PCL dopados com $[\text{Gd}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Vale ressaltar que é importante registrar os espectros de emissão contendo o íon Gd^{3+} pois este íon apresenta o seu primeiro nível excitado (${}^6\text{P}_{7/2}$) cerca de 32000 cm^{-1} (312 nm) acima do seu estado fundamental (${}^8\text{S}_{7/2}$), o que faz com que o íon Gd^{3+} só apresente luminescência na região do ultravioleta, o que faz ele atuar como uma espécie de “branco”, sendo transparente na região do ultravioleta ao infravermelho (32000 a 100 cm^{-1}). Desta forma, é possível estudar as propriedades eletrônicas dos ligantes a partir de sistemas contendo o íon Gd^{3+} , uma vez que os estados tripleto (T_1) da maioria dos ligantes encontra-se em níveis de energia mais baixos em relação ao íon Gd^{3+} .

Os espectros de emissão dos sistemas PCL:Gd x% foram registrados a temperatura ambiente (298 K) e com excitação monitorada em 260 nm na faixa espectral de 280 a 420 nm. A transição ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ do íon Gd^{3+} foi observada em torno de 310 nm, evidenciando a incorporação do íon Gd no polímero PCL. Além disso, foram observadas duas bandas largas centradas em 350 e 400 nm, correspondendo às transições $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ e $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_1$ do ligante acac, respectivamente (Guedes, 2007). Baseado nessas informações, foi construído o esquema de transferência de energia para o sistema de PCL co-dopados com os íons európio e térbio trivalentes (Figura 39).

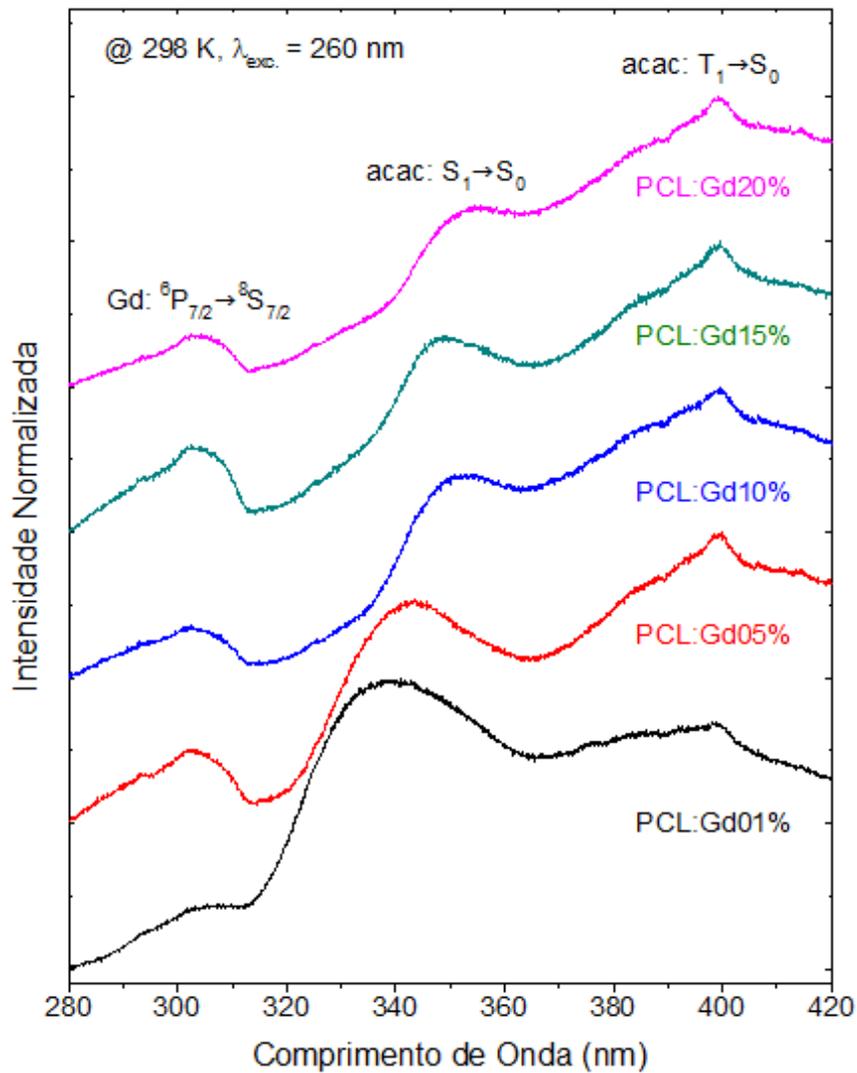


Figura 38- Espectros de emissão sob excitação em 260 nm: a) PCL:Gd 1%, b) PCL:Gd 5%, c) PCL:Gd 10%, d) PCL:Gd 15%, e) PCL:Gd 20%

A Figura 39, que mostra o diagrama parcial de transferência de energia e trata o ligante acac como principal sensibilizador do sistema, corrobora com os resultados do diagrama de cromaticidade CIE no que diz respeito à variação da cor dos filmes poliméricos co-dopados com os complexos de térbio e európio.

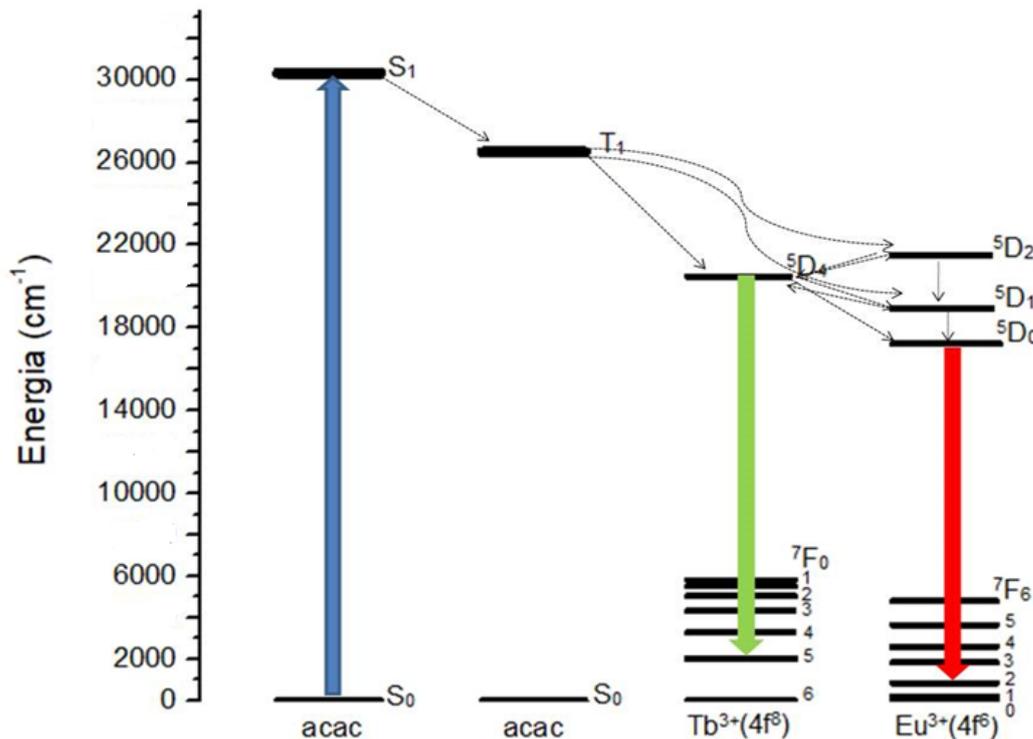


Figura 39– Diagrama parcial de níveis de energia dos sistemas poliméricos PCL:Eu x% Tb x% ($x = 2, 5, 10, 15, 20$), onde as setas pontilhadas representam os decaimentos não radiativos e os processos de transferência de energia inter e intramolecular mais prováveis

Como já dito, o estado tripleto do ligante acac (T_1) está muito afastado do primeiro nível emissor do íon Eu^{3+} (5D_0) e por isso não é um bom ligante para este íon já que a transferência de energia que ocorre não é muito eficiente, fazendo com que a luminescência deste complexo seja baixa. Já para íon Tb^{3+} , o acac é um bom ligante pois o seu estado tripleto (T_1) está a uma distância ideal do primeiro nível emissor do íon Tb^{3+} , o que aumenta a eficiência de transferência de energia, fazendo com que a luminescência deste complexo seja alta.

Ao co-dopar um filme de PCL com os complexos de európio e térbio, a eficiência de luminescência do íon Eu^{3+} pode ser aumentada, pois a transferência de energia para o 5D_0 do íon Eu^{3+} ocorre pelo 5D_4 do íon Tb^{3+} , uma vez que estes dois níveis estão mais próximos, e não pelo estado tripleto (T_1) do ligante acac.

6 Conclusão

Este trabalho apresenta o preparo, a caracterização e os estudos sobre as propriedades fotoluminescentes de filmes poliméricos luminescentes feitos a partir do polímero 1,7-polioxepan-2-ona (PCL) dopado com complexos de coordenação trisacetilacetato de terras raras trivalentes, onde $TR^{3+} = Eu^{3+}$, Gd^{3+} e Tb^{3+} .

As análises elementares (CHN) comprovaram a fórmula química geral dos complexos precursores $[TR(acac)_3(H_2O)_3]$, onde $TR = Eu, Gd$ e Tb . Os dados de espectroscopia FTIR e Raman evidenciaram a ocorrência da interação covalente entre as matrizes poliméricas PCL com a espécie emissora $TR(acac)_3$. As análises termogravimétricas (TGA) sugeriram o caráter anidro dos sistemas poliméricos dopados. Em comparação com a temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) do complexo precursor, os filmes poliméricos apresentaram maior termoestabilidade.

A partir dos espectros de excitação dos complexos de TR^{3+} dopados no polímero PCL, foram observadas as bandas finas características das transições intraconfiguracionais $4f-4f$ provenientes dos íons TR^{3+} . Porém, para o caso dos sistemas contendo Tb^{3+} , essas transições $4f-4f$ foram suprimidas, evidenciando maior intensidade de absorção pela parte orgânica e transferência de energia mais eficiente Ligante–Metal.

Sob radiação ultravioleta, os filmes dopados com complexos de Eu e Tb exibem cores vermelha e verde de caráter monocromático, respectivamente. Os espectros de emissão dos sistemas PCL:TR x% ($x = 1, 5, 10, 15$ e 20) apresentaram bandas características das transições intraconfiguracionais oriundas dos íons Eu^{3+} (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J, J = 0-4$) e Tb^{3+} (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J, J = 6-0$). Estas transições $4f-4f$ apresentaram o fenômeno de alargamento não homogêneo devido a uma distribuição dos sítios de simetria provocada pela interação da matriz do polímero. Para os filmes dopados tanto com Eu como Tb , houve supressão de luminescência em função da concentração (%) de dopagem.

Para os filmes de PCL dopados com $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, foram observadas 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. 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.

Para os filmes de PCL dopados com complexo de európio e térbio, foi observada uma perda gradual da luminescência ao longo do tempo para todas as concentrações de dopagem. Qualitativamente, observa-se que a perda da luminescência é mais rápida para sistemas contendo Tb em comparação com os filmes dopados com Eu.

Os filmes PCL:TR x%, além de se comportarem como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCLs), apresentaram também emissão de luz multicolorida quando os filmes de PCL foram co-dopados com os complexos de európio e térbio. Essa sintonia das cores pode ser observada variando a composição dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , ou variando o comprimento de onda da irradiação incidida no filme PCL:Eu 10% Tb 5%.

7

Referências bibliográficas

ARMELAO, L.; QUICI, S.; BARIGELLETTI, F.; ACCORSI, G.; BOTTARO, G.; CAVAZZINI, M.; TONDELLO, E. **Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials.** Coordination Chemistry Reviews, v. 254(5–6), p. 487–505, 2010. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.025>

BECQUEREL, J. **Einleitung in eine Theorie der magneto-optischen Erscheinungen in Kristallen.** Zeitschrift fur Physik, v. 58, p. 205-216, 1929. Disponível em < <http://dx.doi.org/10.1007/BF01339043>>

BETHE, H. **Termaufspaltung in Kristallen.** Zeitschrift fur Physik, v. 60, p. 218-233, 1930. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19293950202>

BIJU, S., REDDY, M. L. P., FREIRE, R. O. **3-phenyl-4-royl-5-isoxazonate complexes of Tb³⁺ as promising light-conversion molecular devices.** Inorg. Chem. Commum., v.10, p. 393-396, 2007. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2006.12.008>

BINNEMANS, K. **Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials.** Chem. Rev., v. 109 (9), p. 4283–4374, 2009. Disponível em <https://doi.org/10.1021/cr8003983>

BINNEMANS, K., **Rare-earth beta-diketonates.** In: GSCHNEIDNER JR, K.A., BÜNZLI, J.-C.G., PECHARSKY, V.K. (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol.35, Elsevier, Amsterdam, p.111, 2005. Disponível em [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)35003-3](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)35003-3)

BLASSE, G. & GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials.** Springer Science & Business Media, 1994.

BRASLAVSKI, S. E., IUPAC. **Glossary of terms used in Photochemistry:** IUPAC recommendations, 2006. Pure and Applied Chemistry. 3 ed., v. 79(3), p.293-465, 2007. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1351/pac200779030293>

BRITO, H. F.; HASSINEN, J.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; LAAMANEN, T.; LASTUSAARI, M.; Rodrigues, L. C. **Optical energy storage properties of Sr₂MgSi₂O₇: Eu²⁺, R³⁺ persistent luminescence materials.** Journal of thermal analysis and calorimetry, v. 105(2), p. 657-662, 2011. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-011-1403-2>

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 Willey & Sons Ltda, 2009.

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. Disponível em < [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00372-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00372-9)>

BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; MENEZES, J. F. S. **Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide.** Journal of Alloys and Compounds, v. 303, p. 336-339, 2000. Disponível em < [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00604-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00604-6)>

BURDICK, G. W.; SUMMERSCALES, R. L.; CROOKS, S. M.; REID, M. F.; RICHARDSON, F. S. **Electric-dipole $4f^n-4f^n$ transition intensity parametrizations for lanthanides: multiple indistinguishable parameter sets and multiple local minima.** Alloys Comp. v. 303-304, 376-382, 2000. Disponível em [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00644-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00644-7)

BÜNZLI, J. -C. G. **On the design of highly luminescent lanthanide complexes.** Coordination Chemistry Reviews, v. 293–294, p. 19–47, 2014. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.013>

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** 2006.

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. Disponível em < <http://dx.doi.org/10.1063/1.455853>>

CHEN, R. & MCKEEVER, S.W.S. **Theory of thermoluminescence and related phenomena.** World Scientific, Singapore. 1997

CONDON, E. U.; ODABASI, H. **Atomic Structure.** Cambridge University Press, 1980.

CONNELLY, N. G. **Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC recommendations 2005.** The red book. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005. Disponível em <https://doi.org/10.1515/pac-2014-0718>

CROOKES, W. **On Radiant Matter Spectroscopy. Part II. Samarium.** Philosophical Transactions of the Royal Society of London, v. 176, p. 691-723, 1885. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1098/rstl.1885.0014>

CROOKES, W. **The Bakerian Lecture: On Radiant Matter Spectroscopy. A New Method of Spectrum Analysis.** Proceedings of the Royal Society of London, v. 35(224-226), p. 262-271, 1883. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1098/rspl.1883.0045>

CROSBY, G. A. **Luminescent Organic Complexes of the Rare Earths.** Mol. Cryst., v.1, p.37-81, 1966. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1080/15421406608083261>

CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M.; JUDD, B. R. **Intra-atomic Magnetic Interactions for f Electrons.** Phys. Rev., v. 174, p. 89-94, 1968. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.169.130>

DE BOISBAUDRAN, L. **Sur la fluorescence des terres rares.** Com. Rend. Ac. Sci Paris. Chem., 1885.

DE SÁ, G.; MALTA, O.; DE MELLO DONEGÁ, C.; SIMAS, A.; LONGO, R.; SANTA-CRUZ, P.; DA SILVA, E. **Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes.** *Coordination Chemistry Reviews*, v. 196, 2000. Disponível em [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00054-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00054-5)

DE SOUSA FILHO, P. C.; LIMA, J. F.; Serra, O. A. **From lighting to photoprotection: Fundamentals and applications of rare earth materials.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 26(12), p. 2471–2495, 2015. Disponível em <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150328>

DIRLIKOV, S.; KOENIG, J. L. **Infrared-Spectra of Poly(Methyl Methacrylate) Labeled with oxygen-18.** *Appl. Spectrosc.*, v.33, p.551-555, 1979. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1366/0003702794925002>

ELFICK, A. P. D. **Poly(ϵ -caprolactone) as a potential material for a temporary joint spacer.** *Biomaterials*, v. 23, p. 4463-4467, 2002. Disponível em < [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00163-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00163-1) >

FERNANDES, M.; DE ZEA BERMUDEZ, V.; SÁ FERREIRA, R. A.; CARLOS, L. D.; CHARAS, A.; MORGADO, J.; SMITH, M. J. **Highly photostable luminescent poly(ϵ -caprolactone)siloxane biohybrids doped with europium complexes.** *Chemistry of Materials*, v. 19(16), p. 3892–3901, 2007 Disponível em <https://doi.org/10.1021/cm062832n>

FORSTER, P. L.; PARRA, D. F.; LUGAO, A. B.; KAI, J.; BRITO, H. F. (2015). **Highly luminescent polycaprolactone films doped with diaquatris(thenoyltrifluoroacetate)europium(III) complex.** *Journal of Luminescence*, v. 167, p. 85–90, 2015 Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.041>

FREED, S.; WEISSMAN, S. I.; FORTRESS, F. E.; JACOBSON, H. F. **Ions of europium distributed between diferente configurations in homogeneous solutions.** *J. Chem. Phys*, v. 7, p. 824-828, 1939. Disponível em < <http://dx.doi.org/10.1063/1.1750532> >

GUEDES, M. A. **Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis (β - dicetonatos) de Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis (β - dicetonatos) de íon terras raras – Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} .** 2007. Disponível em <https://doi.org/10.11606/T.46.2007.tde-19052008-142254>

HARVEY, E. N. **History of Luminescence.** *Luminescence*, 1957. Disponível em <https://doi.org/10.5962/bhl.title.14249>

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology.** 2 ed. MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. (compilado). Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997. Disponível em <https://doi.org/10.1351/goldbook>

JUDD, B. R. **Operator Techniques in Atomic Spectroscopy.** New York: McGraw–Hill Book Company, 1963.

JUDD, B. R. **Optical absorption intensities of rare-earth ions.** *Physical Review*, v. 127, p. 750, 1962. Disponível em <http://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>

KALYANI, N. T.; ATRAM, R. G.; DHOBLE, S. J. **Synthesis and characterization of $\text{Y}_{(1-x)}\text{Eu}_{(x)}(\text{TTA})_3(\text{Phen})$ organic luminescent thin**

films. *Luminescence*, v. 29(6), p. 674–678, 2014. Disponível em <https://doi.org/10.1002/bio.2605>

KRAMERS, H. A. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, v. 32, p. 1176, 1930.

KWEON, H.Y. et al. **A novel degradable polycaprolactone networks for tissue engineering.** *Biomaterials*, v. 24, p. 801-808, 2003. Disponível em < [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00370-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00370-8)>

LOURENÇO, A. V. S. **Partículas de Sílica Amino-funcionalizadas Contendo Complexos de TR³⁺ para Aplicação como Marcadores em Ensaio Biológicos.** 2010.

LICETUS, F. **Litheosphorus sive de lapide Bononiensi.** University Library, Bologna, Italy, 1640. Disponível em <http://dx.doi.org/10.3931/e-rara-28949>

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.

LIS, S.; ELBANOWSKI, M.; MAKOWSKA, B. M.; HNATEJKO, Z. J. **Energy transfer in solution of lanthanide complexes.** *Photochem. Photobiol. A Chem.*, v. 150, p. 233-247, 2002.

MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. **Intensities of 4f–4f transitions in glass materials.** *Quím. Nova*, v. 26, p. 889–895, 2003. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422003000600018>

MALTA, O. L.; SILVA, F. R. G. E. **A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earths ions.** *Spectrochim. Acta A*, v.54, p. 1593-1599, 1998. Disponível em < [http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00086-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00086-9)>

MARTINS, T. S., ISOLANI, P. C. **Terras raras: aplicações industriais e biológicas.** *Química Nova*, v. 28(1), p. 111-117, 2005. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000100020>

MCDONALD, R. S. **Review: Infrared Spectrometry.** *Anal. Chem.* v. 58, p.1906-1925, 1986. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1021/ac00122a003>

MISRA, A. K.; SHARMA, S. K.; ACOSTA, T. E.; PORTER, J. N.; BATES, D.E. **Single-Pulse Standoff Raman Detection of Chemicals from 120 m Distance during Daytime.** *Applied Spectroscopy*, v. 66, No.11, p.1279, 2012. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1366/12-06617>>

MORRISON, C. A. **Angular Momentum Theory Applied to Interactions in Solids,** Springer, New York, 1988.

NAGARAJ, R. et al. **Spectroscopic properties of Sm³⁺ ions doped Alkaliborate glasses for photonics applications.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 185, p. 139–148, 2017. Disponível em <<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2017.05.048>>

OFELT, G. S. **Intensities of Crystal Spectra of Rare Earth Ions.** *Journal of Chemical Physics*, v. 57, p. 511-520, 1962. Disponível em < <http://dx.doi.org/10.1063/1.1701366>>

PARRA, D.F.; BRITO, H.F.; MATOS, J.D.; DIAS, L.C. **Enhancement of the luminescent intensity of the novel system containing Eu³⁺-beta-diketonate complex doped in the epoxy resin.** J. Appl. Polym. Sci., v. 83, p. 2716-2725, 2002. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1002/app.10252>

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introdução à espectroscopia.** 1 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G. **Introduction to Spectroscopy.** Thomson Leaning, 2001.

PEARSON, R. G. **Hard and soft acids and bases.** Journal of the American Chemical Society, v. 85(22), p. 3533-3539, 1963. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1021/ja00905a001>

PEIJZEL, P. S.; MEIJERINK, A.; WEGH, R. T.; REID, M. F.; BURDICK, G. W.; **A complete 4fⁿ energy level diagram for all trivalent lanthanide ions.** Journal of solid state chemistry, v. 178 (2), p. 448-453, 2005. Disponível em < <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2004.07.046>>

PERRIN, D. E.; ENGLISH, J. P. **Polycaprolactone.** Em Handbook of Biodegradable Polymers. DOMB, A. J.; KOST, J.; WISEMAN, D. M. (ed), Harwood Academic, Australia, p. 63-77, 1998.

RAO, V. R. **Thermoanalytical Studies on Simple and Mixed Lanthanide Complexes,** American Society for Testing and Materials, Philadelphia, p.177-203, 1988.

RICHARDSON, F. S. **Terbium(III) and Europium(III) ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems.** Chemical Reviews, v. 82(5), p. 541-552, 1982. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1021/cr00051a004>

RUTKOWSKA, M.; JASTRZEBSKA, M.; JANIKB, H. **Biodegradation of polycaprolactone in sea water.** React. Funct. Polym., v. 38, p. 27-30, 1998. Disponível em < [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(98\)00029-7](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(98)00029-7)>

SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J. M. **Luminescent Lanthanide Complexes as Photochemical Supramolecular Devices.** Journal of Luminescence, v. 123(1-2), p. 201-228, 1993. Disponível em < [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(93\)85056-A](https://doi.org/10.1016/0010-8545(93)85056-A)>

SERRA, O. A.; LIMA, J. F.; DE SOUZA FILHO, P. C. **A Luz e as Terras Raras.** Rev. Virtual Quim., v.7, no.1, p. 242-264, 2015. Disponível em < <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20150012>>

SHANMUGAVELU. B.; RAVI KANTH KUMAR, V. V. **Luminescence studies of Dy³⁺ doped bismuth zinc borate glasses.** J. Lumin., v. 146, p. 358-363, 2014. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.10.018>

SILVA JR, F. A. D. **Síntese e propriedades fotoluminescentes de complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos.** 2011.

SILVER, B. L. **Irreducible Tensor Methods: An Introduction for Chemists.** London: Academic Press, 1976.

TANNER, P. A., **Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri positive europium and cerium.** Chem. Soc. Rev., v. 42, p. 5090-5101, 2013. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1039/C3CS60033E>

VAN VLECK, J. H. **The puzzle of rare-earth spectra in solids.** Journal of Chemical Physics, v. 41, p. 67-80, 1937. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1021/j150379a006>

VELASCO, D. S. **Caracterização de Materiais Luminescentes: Estudo de Blendas Poliméricas PC/PMMA Dopadas com Complexos de Terras-Raras e Compósitos de Copolímeros Acrílicos PEGDA/TEGDMA com nanopartículas de ZnO.** 2010

VISSER, A. J. W. G. & ROLINSKI, O. J. **Basic Photophysics.** Photobiological Sciences Online, 2010. Disponível em <http://edepot.wur.nl/193222>

WEISSMAN, S. I. **Intramolecular Energy Transfer – The Fluorescence of complexes of Europium.** Journal of Chemical Physics, v. 10(4), p. 214-217, 1942. Disponível em < <http://dx.doi.org/10.1063/1.1723709> >

WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic Properties of Rare Earths.** New York: Interscience Publishers, 1965.

WYBOURNE, B. G., **Spectroscopic Properties of Rare Earths.** New York: InterScience Plubishers. 1965.

ZALKIN, A.; TEMPLETON, D. H.; HOPKINS, T. E. **The Atomic Parameters in the Lanthanum Trifluoride Structure.** Inorg. Chem, v. 5, p. 1466-1468, 1966. Disponível em < <http://dx.doi.org/10.1021/ic50042a047> >