

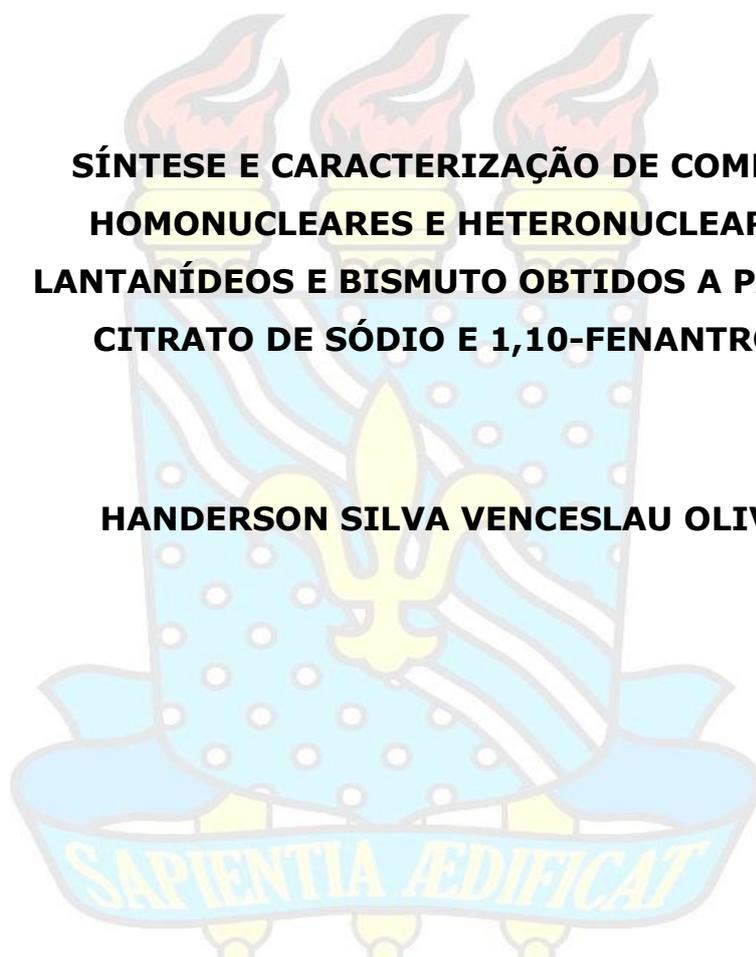


UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS
HOMONUCLEARES E HETERONUCLEARES DE
LANTANÍDEOS E BISMUTO OBTIDOS A PARTIR DE
CITRATO DE SÓDIO E 1,10-FENANTROLINA**

HANDERSON SILVA VENCESLAU OLIVEIRA



João Pessoa - PB - Brasil

Fevereiro/2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS
HOMONUCLEARES E HETERONUCLEARES DE LANTANÍDEOS E
BISMUTO OBTIDOS A PARTIR DE CITRATO DE SÓDIO E 1,10-
FENANTROLINA**

**Handerson Silva Venceslau
Oliveira**

**Dissertação apresentada
como requisito para
obtenção do título de
Mestre em Química pela
Universidade Federal da
Paraíba.**

Orientador: Dr. José Geraldo Paiva Espínola

2º Orientador: Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio

BolsistaCAPES

João Pessoa – PB - Brasil

Fevereiro/2016

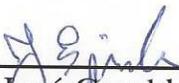
O48s Oliveira, Handerson Silva Venceslau.
Síntese e caracterização de complexos homonucleares e heteronucleares de lantanídeos e bismuto obtidos a partir de citrato de sódio e 1,10-fenantrolina / Handerson Silva Venceslau Oliveira.- João Pessoa, 2016.
88f. : il.
Orientadores: José Geraldo Paiva Espínola, Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN
1. Química. 2. Bismuto. 3. Lantanídeos. 4. Citrato. 5. 1,10-fenantrolina. 6. Luminescência.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

Síntese e caracterização de complexos homonucleares e heteronucleares de lantanídeos e bismuto obtidos a partir de citrato de sódio e 1,10-fenantrolina.

Dissertação de Mestrado apresentada pelo aluno Handerson Silva Venceslau Oliveira e aprovada pela banca examinadora em 29 de fevereiro de 2016.



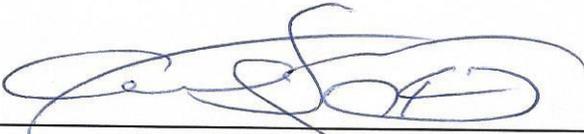
Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio
2º. Orientador



Dr. Evandro Paulo Soares Martins
Examinador



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Examinador

Dedicatória

Aos meus pais, José e Maria Venceslau, à minha irmã Herica, ao meu cunhado Sebastião Rodrigues e ao novo membro da família, João Paulo, meu sobrinho, agradeço a todos pela paciência e compreensão.

Agradecimentos

A Deus.

A todos os meus familiares, por todo o apoio e incentivo.

Aos orientadores: professores Dr. José Geraldo de Paiva Espínola e Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio.

Aos meus colegas de trabalho do LCCQS que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento não só dessa dissertação mais também de outros trabalhos científicos: Ana, Ana Paula, Ane Josana, André, Bruna, Clarissa, Evandro, Iran, Hundemberg, Israel, Gilvan, Geórgia, Jacqueline, Elaine, Natália, Yolanda, Ferreira, Paulo, Katharinne, Laura, Helenise, Victor Hugo, Franklin, Haryane, Josiane, Flávia, Renato, Jackeline Duarte, Jackeline Bueno, Graycyelle, Márcia, Raquel, Saloana, Ulysses, Vera, Vaeudo, Ramon, Felipe, Michelle, Fernanda, Albaneide, Edson, Verônica, Tiago, Germano, Ingrid, Marcos, Géssica, Jandeilson e Stephanie.

Aos professores: Dr. Severino Francisco de Oliveira, Dr. Ilauro Sousa, Dra. Maria Gardênnia da Fonseca e Dra. Luiza Arakaki pelos incentivos e contribuições oferecidos para o desenvolvimento científico durante o desenrolar de todos esses anos que estivemos juntos.

À Universidade Federal Paraíba. Ao corpo docente do Programa de Pós Graduação em Química (PPGQ), pela contribuição na minha formação acadêmica.

Ao secretário executivo Mestre Marcos Pequeno

A todos os funcionários do DQ-UFPB.

Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

Agradecimento em especial às pessoas que eu guardo com eterna gratidão pela imensurável ajuda ao longo dessa jornada: Neuma, Lourdinha, Prof. José Geraldo, Prof. Ilauro, Profa. Maria Gardênnia, Profa. Luiza Arakaki, Prof. Ercules Epaminondas, Evandro Paulo, Raquel Finazzi, Clarissa, Dariston, Israel, Cleilson, Suelen, Laís, Juliana e Flaviano. Meu muito obrigado!

“Saberás, pois, que o Senhor teu Deus, ele é Deus, o Deus fiel, que guarda a aliança e a misericórdia até mil gerações aos que o amam e guardam os seus mandamentos.”

(Deuteronômio 7:9)

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| RESUMO..... | I |
| ABSTRACT..... | II |
| LISTA DE FIGURAS..... | III |
| LISTA DE TABELAS..... | IV |
| LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS..... | V |
| 1.Introdução..... | 1 |
| 2.Objetivos..... | 4 |
| 2.1. Objetivo geral..... | 4 |
| 2.2 Objetivos específicos..... | 4 |
| 3. Revisão da literatura..... | 6 |
| 3.1 Os Ligantes..... | 6 |
| 3.1.1 Citrato de sódio..... | 6 |
| 3.1.2 Orto-fenatrolina..... | 9 |
| 3.2 Bismuto..... | 10 |
| 3.2.1 Compostos de bismuto..... | 11 |
| 3.3 Lantanídeos..... | 16 |
| 3.3.1 Efeito antena..... | 18 |
| 3.3.2 Cromaticidade..... | 20 |
| 3.3.3 Complexos homonucleares de lantanídeos (III)..... | 22 |
| 3.3.4 Complexos heteronucleares de bismuto (III) e lantanídeos (III)..... | 23 |
| 4. Parte Experimental..... | 26 |
| 4.1 Solventes e reagentes..... | 26 |
| 4.2 Preparação dos nitratos de íons lantanídeos..... | 27 |
| 4.3 Preparação dos complexos..... | 27 |
| 4.3.1 Síntese de citrato bismuto BiCitH ₂ O método (M1)..... | 27 |
| 4.3.2 Síntese de citrato bismuto BiCit.2H ₂ O método (M2)..... | 27 |
| 4.3.3 Síntese de citrato de lantanídeos LnCitnH ₂ O (Ln = Eu ³⁺ , Gd ³⁺ e Tb ³⁺) | 28 |
| 4.3.4 Síntese de complexos LnBiCit (Ln = Eu ³⁺ , Gd ³⁺ e Tb ³⁺)..... | 28 |
| 4.3.5 Síntese do complexo EuCit(fen)..... | 30 |
| 4.4 Técnicas experimentais de caracterização..... | 30 |
| 4.4.1 Espectrofotometria de absorção atômica forno de grafite..... | 30 |
| 4.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho..... | 30 |
| 4.4.3 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio..... | 30 |
| 4.4.4 Análises Térmicas..... | 31 |
| 4.4.5 Espectroscopia de luminescência..... | 31 |
| 5. Resultados e Discussões..... | 33 |
| 5.1 Caracterização dos compostos..... | 33 |
| 5.1.1 Aspectos gerais..... | 33 |
| 5.1.2 Dados analíticos..... | 33 |
| 5.1.3 Espectrofotometria de absorção atômica forno de grafite..... | 35 |

| | | |
|---------|--|----|
| 5.1.4 | Análise termogravimétrica..... | 35 |
| 5.1.4.1 | Análise térmica do complexo citrato de bismuto (M1)..... | 36 |
| 5.1.4.2 | Análise térmica do complexo de citrato de bismuto (M2)..... | 38 |
| 5.1.4.3 | Análise térmica do complexo de citrato de európio..... | 40 |
| 5.1.4.4 | Análise térmica do complexo de citrato de európio com 1,10 fenantrolina..... | 42 |
| 5.1.4.5 | Análise térmica do complexo de citrato de gadolínio..... | 44 |
| 5.1.4.6 | Análise térmica do complexo de citrato de térbio..... | 46 |
| 5.1.4.7 | Análise térmica do complexo heteronuclear de citrato de bismuto e európio..... | 47 |
| 5.1.4.8 | Análise térmica do complexo heteronuclear de citrato de bismuto e gadolínio..... | 49 |
| 5.1.4.9 | Análise térmica do complexo heteronuclear de citrato de bismuto e térbio..... | 51 |
| 5.2 | Espectroscopia vibracional na região do infravermelho..... | 53 |
| 5.2.1 | Espectros de adsorção na região do infravermelho: (a) Citrato de sódio (Na ₃ Cit) (b) 1,10-fenantrolina (fen)..... | 57 |
| 5.2.1 | Espectros de adsorção na região do infravermelho: (a) Citrato de sódio (Na ₃ Cit) (b) BiCit, (c) EuCit, (d) TbCit, (e) GdCit..... | 58 |
| 5.2.2 | Espectros de adsorção na região do infravermelho: (a) Citrato de sódio (Na ₃ Cit) (b) EuBiCit, (c) GdBiCit, (d) TbBiCit..... | 59 |
| 5.2.3 | Espectros de adsorção na região do infravermelho: (a) Citrato de sódio (Na ₃ Cit) (b) 1,10-fenantrolina (fen), (c) BiCit(M2), (d) EuCit1/2(fen)3H ₂ O.... | 60 |
| 5.3 | Fotoluminescência dos complexos contendo íon Eu ³⁺ | 63 |
| 5.3.1 | Espectro de excitação dos complexo EuCit(fen) contendo o íons Eu ³⁺ | 63 |
| 5.3.2 | Espectro de emissão do complexo de Eu ³⁺ | 64 |
| 5.4 | Cromaticidade do complexo EuCit(fen)..... | 65 |
| 6. | Conclusão e Perspectivas..... | 67 |
| 6.1 | Conclusão..... | 68 |
| 6.2 | Perspectivas..... | 68 |
| 7. | Referências Bibliográficas..... | 70 |

Título: Síntese e caracterização de complexos homonucleares e heteronucleares de lantanídeos e bismuto obtidos a partir de citrato de sódio e 1,10-fenantrolina

Autor: Handerson Silva Venceslau Oliveira

Orientador: Prof. Dr. José Geraldo Paiva Espínola

2º Orientador: Prof. Dr. Ercules Epaminondas Teotônio

Resumo

Complexos homonucleares $\text{LnCit.nH}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e de Gd^{3+} ($n = 1 - 3$)) foram sintetizados por adição estequiométrica das respectivas soluções aquosas dos íons de Ln^{3+} , sob a forma nitrato, e da solução de citrato de sódio (Na_3Cit), sendo a proporção usada referente às soluções dos reagentes de 1:1. Complexos de bismuto e lantanídeo, heteronucleares, também foram sintetizados a partir dos respectivos sais de nitrato de Bi^{3+} e Ln^{3+} e do sal de Na_3Cit agora na proporção 1:1:2. Um complexo de fórmula $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{Cit}_2.2\text{H}_2\text{O}$, (**M1**), foi sintetizado de modo semelhante aos dos complexos homonucleares Ln^{3+} , porém, a composição obtida não foi compatível com a estequiometria dos reagentes de partida, ou seja, estequiométrica de 1:1, bismuto / citrato. Outro complexo de bismuto, com fórmula mínima de $\text{BiCit}.2\text{H}_2\text{O}$, (**M2**), foi sintetizado pela reação de Na_3Cit com $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e fen, a partir da razão molar 1:1:1, isto é, citrato, íon de bismuto e fen. Também um complexo de európio com composição $\text{EuCit}.1/2(\text{fen}).2\text{H}_2\text{O}$ (fen = 1,10-fenantrolina) foi obtido pela reação entre Na_3Cit , $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ e fen com uma estequiometria dos reagentes de partida também na proporção de 1:1:1. Todos estes materiais foram caracterizados por: espectrofotometria de absorção utilizando forno de grafite, análise elementar (CHN), (com exceção dos complexos M1 e M2), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) e análise térmica (TG-DTA-DTG). Para o complexo $\text{EuCit}.1/2(\text{fen}).2\text{H}_2\text{O}$ espectroscopia de luminescência foi também usada, tendo o mesmo mostrado alta intensidade luminescente quando irradiado com luz de comprimento de onda de 350 nm. A partir dos dados quantitativos de forno de grafite, análise elementar (CHN) e técnicas de análise térmica, a composição química de cada complexo foi sugerida e pelos espectros de infravermelho, as formas de coordenação dos ligantes Cit e fen aos íons metálicos foram também indicadas. Para os complexos heteronucleares, os resultados das três primeiras técnicas indicam estruturas dos tipos $[\text{LnBi}_2\text{Cit}_2.3\text{H}_2\text{O}](\text{H}_2\text{O})_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+}) e $[\text{BiTbCit}.2\text{H}_2\text{O}](\text{H}_2\text{O})_3$.

Palavras chave: Complexos, Bismuto, Lantanídeos, Citrato, 1,10-fenantrolina, Luminescência.

Title: Synthesis and characterization of homonuclear and heteronuclear complex lanthanide and bismuth derived from sodium citrate and 1,10-phenanthroline

Author: Handerson Silva Venceslau Oliveira

Advisers: Dr. José Geraldo de Paiva Espínola and Dr. Ercules Epaminondas Teotônio

Abstract

Homonuclear complexes $\text{LnCit}_n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ and Gd^{3+}) were synthesized by stoichiometric addition of the respective aqueous solutions of the Ln^{3+} ions under the form nitrate and sodium citrate solution (Na_3Cit) at a ratio of 1:1. A complex of formula $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{Cit}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (**M1**), was synthesized similarly to the homonuclear complexes Ln^{3+} , wherein the composition obtained was not compatible with the stoichiometry of the starting reactants, i.e., the stoichiometric bismuth/citrate ratio of 1:1. Other bismuth complex, with minima formula $\text{BiCit}_2\text{H}_2\text{O}$, (**M2**), was synthesized by reaction of Na_3Cit with $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ and phen, from the stoichiometric ratio 1:1:1, i.e., citrate, Bi^{3+} and phen. The complex $\text{EuCit} \cdot 1/2(\text{phen}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (phen = 1,10-phenanthroline) was obtained by reaction between Na_3Cit , $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ and phen with a stoichiometry of the starting reactants in the ratio 1:1:1. Complexes bismuth and lanthanide, heteronucleares, were also synthesized in the ratio 1:1:2, from their respective nitrate salts of Bi^{3+} and Ln^{3+} and of the Na_3Cit salt. All of these materials were characterized using: atomic graphite furnace absorption spectrophotometry, elemental analysis (CHN), (except for complexes M1 and M2), infrared (IR) spectroscopy and thermal analysis (TG-DTA-DTG). For the $\text{EuCit} \cdot 1/2(\text{phen}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ complex, luminescence spectroscopy was also used, which showed high luminescent intensity when irradiated with light of wavelength 350 nm. From the quantitative data of the graphite furnace, elemental analysis (CHN) and thermal analysis techniques, the chemical composition of each complex was suggested and by infrared, coordination forms of the ligands Cit and phen to ions metallics were found. For the heteronuclear complexes, the results of all these techniques indicate structures of the types $[\text{LnBi}_2\text{Cit}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}](\text{H}_2\text{O})_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ and Gd^{3+}) and $[\text{BiTbCit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{H}_2\text{O})_3$.

Keywords: Complex, Bismuth, Lanthanide, Citrate, 1,10-phenanthroline, Luminescence.

LISTADE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Estrutura química do citrato de sódio. | 6 |
| Figura 2. Estrutura esquemática dos quatro modos de ligação encontrados para ligação de M^{3+} íons ao íon citrato | 7 |
| Figura 3. Reação de complexação dos cátions metálicos | 8 |
| Figura 4. Diferentes modos de coordenação para os íons carboxilatos | 9 |
| Figura 5. Fórmula molecular 1,10-fenantrolina | 10 |
| Figura 6. Dependência do pH no deslocamento químico de quatro átomos de carbono independentes num citrato: (x) composto 1 (50 mM citrato); (0) H_4Cit (50 mM citrato)..... | 12 |
| Figura 7. Dependência do deslocamento químico com pH de quatro átomos de carbono independentes no citrato (●) composto 1 (50 mM citrato). (○) H_4Cit (50 mM citrato). | 13 |
| Figura 8. Comparação esquemática das unidades estruturais de um composto 1 e 5 | 14 |
| Figura 9. Representação esquemática das cavidades do retículo do composto 1..... | 14 |
| Figura 10. Dependência da razão da concentração de íons nitrato para o bismuto $^{3+}$ no precipitado A (mol/mol) versus o valor de n (mol de Cit^{3-} / mol de Bi^{3+}) no sistema (tempo de mistura: 26 h) e temperaturas: (1) 23 °C e (2) 70 °C..... | 15 |
| Figura 11. Distribuição de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s do Gd..... | 16 |
| Figura 12. Esquema mostrando as etapas do efeito antena. | 18 |
| Figura 13. Representação esquemática dos processos de absorção, e transferência de energia para o centro metálico..... | 19 |
| Figura 14. Curva das cores padrões CIE para x (λ), y (λ) e z (λ)..... | 20 |
| Figura 15. Diagrama de cromaticidade padrão CIE | 21 |
| Figura 16. Curvas TG, DTA, DTG dos complexos $Bi_6O_4(OH)_4Cit_2H_2O$ (M1), no intervalo de temperatura 30 a 900 °C. com taxa de aquecimento $10^\circ C.min^{-1}$, em atmosfera de ar com fluxo de $50 mL.min^{-1}$ | 36 |
| Figura 17. Curvas termoanalíticas TG, DTA, DTG do complexo $BiCit_2H_2O$, (M2), no intervalo de temperatura 30 a 900 °C com taxa de aquecimento $10^\circ C.min^{-1}$, em fluxo de atmosfera de ar $50 mL.min^{-1}$ | 38 |

| | |
|---|----|
| Figura 18. Curvas termoanalíticas TG, DTA, DTG dos complexos EuHCit ₂ .5H ₂ O com taxa de aquecimento 10 °C.min ⁻¹ , em atmosfera de ar 50 mL.min ⁻¹ , no intervalo de temperatura 30 a 900 °C | 40 |
| Figura 19. Curvas termoanalíticas TG, DTA, DTG do complexo EuCit(fen)H ₂ O com taxa de aquecimento 10 °C.min ⁻¹ , em atmosfera de ar 50 mL.min ⁻¹ , no intervalo de temperatura 30 a 900 °C..... | 42 |
| Figura 20. Curvas termoanalíticas TG, DTA, DTG dos complexos GdCit ₂ H ₂ O com taxa de aquecimento 10 °C.min ⁻¹ , em atmosfera de ar 50 mL.min ⁻¹ , no intervalo de temperatura 30 a 900 °C..... | 44 |
| Figura 21. Curvas termoanalíticas TG, DTA, DTG do complexo TbCit.3H ₂ O com taxa de aquecimento 10 °C.min ⁻¹ , em atmosfera de ar 50 mL.min ⁻¹ , no intervalo de temperatura 30 a 900 °C..... | 46 |
| Figura 22. Curvas termoanalíticas TG, DTA, DTG do complexo [Bi ₂ EuCit ₂ .3H ₂ O](H ₂ O) ₃ , taxa de aquecimento 10 °C.min ⁻¹ , em atmosfera de ar 50 mL.min ⁻¹ , no intervalo de temperatura 30 a 900 °C..... | 47 |
| Figura 23. Curvas termoanalíticas TG, DTA, DTG dos complexos [Bi ₂ GdCit ₂ .3H ₂ O].(H ₂ O) ₃ com taxa de aquecimento 10 °C.min ⁻¹ , em atmosfera de ar 50 mL.min ⁻¹ , no intervalo de temperatura 30 a 900 °C..... | 49 |
| Figura 24. Curvas termoanalíticas TG, DTA, DTG dos complexos [BiTbCitH ₂ O] ₂ (H ₂ O) ₃ com taxa de aquecimento 10 °C.min ⁻¹ , em atmosfera de ar 50 mL.min ⁻¹ , no intervalo de temperatura 30 a 900 °C | 51 |
| Figura 25. Espectro de excitação do complexo: EuCit(fen), registrado a 298 K, no intervalo de 280 a 595 nm, com emissão monitorada em 615,5 nm..... | 63 |
| Figura 26. Espectro de emissão do complexo EuCit(fen), registrado à 298 K, no intervalo de 420 a 720 nm, com excitação em 350 nm..... | 64 |
| Figura 27. Diagrama de cromaticidade padrão CIE apresenta a coordenada da cor (x,y) para o complexo EuCit.1/2(fen).2H ₂ O à temperatura ambiente, sob excitação no comprimento de onda de 615,15 nm..... | 65 |

LISTADE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Solvente e reagentes..... | 26 |
| Tabela 2. Porcentagens experimentais de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos complexos LnCit , BiLnCit.e EuCit(fen). (Ln = Eu ³⁺ , Gd ³⁺ e Tb ³⁺). | 34 |
| Tabela 3. Dados da curvas análise termogravimétrica do complexo Bi ₆ O(OH) ₄ Cit ₂ .2H ₂ O (M1)..... | 37 |
| Tabela 4. Dados da curvas análise termogravimétrica do complexo BiCit.2H ₂ O (M2)..... | 39 |
| Tabela 5. Dados da curvas análise termogravimétrica do complexo EuCit.2,5H ₂ O..... | 41 |
| Tabela 6. Dados da curvas análise termogravimétrica do complexo EuCit.1/2(fen)2H ₂ O.. ... | 43 |
| Tabela 7. Dados da curvas análise termogravimétrica do complexo GdCit.2H ₂ O..... | 45 |
| Tabela 8. Dados da curvas análise termogravimétrica do TbCit.4H ₂ O..... | 47 |
| Tabela 9. Dados da curvas análise Termogravimétrica do complexo Bi ₂ EuCit ₂ (H ₂ O) ₆ | 48 |
| Tabela 10. Dados da curvas análise termogravimétrica do complexo [Bi ₂ GdCit ₂ .3H ₂ O] (H ₂ O) ₃ | 51 |
| Tabela 11. Dados da curvas análise termogravimétrica do complexo [TbBiCit.H ₂ O] ₂ (H ₂ O) ₃ | 52 |
| Tabela 12. Modos vibracionais observados nos ligantes (a) citrato de sódio Na ₃ Cit e (b) 1,10-fenantrolina (fen)..... | 57 |
| Tabela 13. Modos vibracionais grupo carboxilatos (COO ⁻) observados do ligante (a) Na ₃ Cit, e dos complexos (b) EuCit, (c) GdCit, (d) TbBiCit | 58 |
| Tabela 14. Modos vibracionais grupo carboxilatos (COO ⁻) observados no citrato de sódio e nos complexos heteronucleares, respectivamente: (a) Na ₃ Cit, (b) EuBiCit, (c) GdBiCit, (d) TbBiCit..... | 59 |
| Tabela 15. Os principais modos vibracionais observados nos complexos: (c) BiCit (M2) e (d) EuCit.1/2(fen)3H ₂ O..... | 60 |
| Tabela 16. Os Principais modos vibracionais do ligante (b) 1,10-fenantrolina e o complexo (d) EuCit. 1/2(fen)3H ₂ O..... | 61 |

LISTADE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.

| | |
|--------------------------|---|
| v..... | Estiramento |
| γ | Deformação angular fora do plano |
| δ | Deformação angular no plano |
| vass..... | Estiramento assimétrico |
| vsim..... | Estiramento simétrico |
| Δ | Intervalo |
| Na ₃ Cit..... | Citrato de sódio |
| Cit ³⁻ | Íon citrato |
| fen..... | 1,10-fenantrolina |
| °C..... | Grau(s) Celsius |
| CHN..... | Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio |
| Eu ³⁺ | Íon európio trivalente |
| Gd ³⁺ | Íon gadolínio trivalente |
| Bi ³⁺ | Íon bismuto trivalente |
| Tb ³⁺ | Íon térbio trivalente |
| IF..... | Infravermelho (<i>Infrared</i>) |
| IUPAC..... | União Internacional de Química Pura e Aplicada |
| Ln(III)..... | Íon Lantanídeo trivalente |
| Mg..... | Miligrama |
| mL..... | Militro |
| mmol..... | Milimol |
| NC..... | Número de coordenação |
| Ppm..... | Parte por milhão |

| | |
|-----------------|---|
| Temp..... | Temperatura |
| TG..... | Termogravimetria |
| DTG..... | Termogravimetria Derivada |
| DTA..... | Análise térmica diferencial |
| Imp..... | Impureza |
| EuCit..... | Complexos de citrato európio |
| GdCit..... | Complexos de citrato-gadolínio |
| TbCit..... | Complexos de citrato-térbio |
| EuBiCit..... | Complexos de citrato európio-bismuto |
| GdBiCit..... | Complexos de citrato gadolínio-bismuto |
| TbBiCit..... | Complexos de citrato térbio-bismuto |
| EuCit(fen)..... | Complexos de citrato európio-fenantrolina |

INTRODUÇÃO

1. Introdução

A síntese de complexos homonucleares e heteronucleares envolvendo os íons trivalentes dos metais bismuto e lantanídeos vem recebendo um destaque considerável da comunidade científica na última década. A razão para tanto estar relacionada às potenciais aplicações dos óxidos obtidos a partir da degradação térmica dos complexos, homo ou heteronucleares, os quais têm propriedades específicas que podem ser usadas para diversos fins como por exemplos em sensores^[1,2], luminescência^[3,4], materiais magnéticos^[5,6], adsorção^[7,8], bem como em estudos da topologia de certos materiais^[9,10], condutividade iônica^[11], dentre outros.

Vários métodos de sínteses são usados para a obtenção de óxidos metálicos, simples ou mistos, contudo, a qualidade dos mesmos depende de alguns fatores e dentre esses a homogeneidade dos pós é um dos mais importantes.

A literatura relata que a obtenção de óxidos a partir de precursores tipo complexos metálicos promove a formação de óxidos com alta homogeneidade em relação ao tamanho das partículas.

Os métodos de obtenção de óxidos heteronucleares de Bi^{3+} e Ln^{3+} são geralmente a partir de reações de estado sólido, porém, a obtenção desses óxidos mistos a partir de complexos, com estequiometria bem definida, até o momento é uma rota pouco explorada. Assim, devido à escassez de artigos que relatam a síntese desses tipos de complexos, optou-se neste trabalho por estudar os complexos heteronucleares de Bi^{3+} e Ln^{3+} : európio, gadolínio e térbio com os agentes complexantes: íon citrato e 1,10-fenantrolina, no sentido de oferecer uma contribuição relevante para o desenvolvimento da pesquisa nas áreas de química de coordenação e metodologia de preparação de óxidos mistos contendo dois íons metálicos. Portanto, no desenvolvimento desse trabalho teve-se como foco a síntese e caracterização destes tipos de complexos e também, para efeito de comparação, no presente estudo, complexos homonucleares dos íons de bismuto (III), európio (III), gadolínio (III) e Térbio (III) com o íon citrato. E como o complexo de citrato de európio (III) com 1,10-fenantrolina ainda não fora preparado e estudado este complexo também foi preparado. Os complexos heteronucleares foram sintetizados fixando o íon de bismuto (III) e permutando os íons de lantanídeos Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} .

Os ligantes: íon citrato e 1,10-fenantrolina foram utilizados pelas seguintes razões: (1) O íon citrato, levando em conta o fato de que depois da preparação dos complexos, estes seriam calcinados em atmosfera de oxigênio para a obtenção dos respectivos óxidos, o ligante teria que ter as seguintes características: (i) conter apenas carbono, hidrogênio e oxigênio; (ii) quando calcinados em ar, estes complexos normalmente decompõem-se em temperaturas moderadas, diminuindo os efeitos da sinterização e (iii) dependendo da funcionalidade do ácido e da coordenação dos átomos de oxigênio, vários arranjos geométricos e números de coordenação pode ser alcançado para atender os requisitos de tamanho e geometria dos cátions envolvidos. Ligantes contendo átomos de enxofre, fósforo ou halogênios deixam contaminações nos óxidos produzidos durante o processo de queima e (2) a 1,10-fenantrolina é um agente complexante que quando coordenado aos íons lantanídeos trivalentes de európio e térbio atua como uma antena, isto é, absorve radiação eletromagnética em determinado

comprimento de onda e transfere parte desta radiação, por um processo não radiativo, para o íon metálico.

Todos os complexos foram caracterizados por análise elementar, análise térmica: termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA), simultâneas, absorção atômica e espectroscopia de infravermelho na região do infravermelho médio (FT-IR). As quatro primeiras técnicas fornecem informações sobre o grau de hidratação, comportamento térmico, estequiometria, presença ou não de íons sódio, transição de fase e a última FT-IR fornece informação a respeito do tipo de coordenação que o ligante faz com o metal nos complexos, podendo esta ser do tipo monodentada ou, bidentada ou polidentada.

OBJETIVOS

2. Objetivos

O presente trabalho apresentou como objetivo geral a síntese e caracterização dos complexos homonucleares e heteronucleares de bismuto (III) e dos íons lantanídeos Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , como espécies precursoras para a formação dos óxidos simples e mistos dos íons trivalentes de bismuto, európio, gadolínio e térbio, bem como a síntese de complexos desses mesmos íons metálicos envolvendo os ligantes 1,10-fenantrolina e o íon citrato. Para atender o objetivo geral, os objetivos específicos abaixo tiveram que ser atendidos:

Sintetizar complexos homonucleares com íons Lantanídeos ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} e Tb^{3+}) e de Bi^{3+} , partindo dos nitratos desses elementos e do citrato de sódio (Na_3Cit);

Sintetizar complexos heteronucleares do tipo BiLnCit_2 , partindo dos nitratos desses elementos e do citrato de sódio;

Sintetizar complexos homonucleares de LnCit.fen partindo dos nitratos de lantanídeos trivalentes e as espécies ligantes: Na_3Cit e fen;

Sintetizar complexos heteronucleares do tipo BiLn.Cit.fen , partindo do nitrato de bismuto (III) e das espécies ligantes: Na_3Cit e fen;

Caracterizar os complexos por meio das seguintes técnicas: Espectrofotometria de absorção atômica utilizando forno de grafite, Análise elementar (CHN), Análise térmica: termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) e Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR).

Estudar as propriedades luminescentes de todos os complexos contendo fen.

**REVISÃO
DA
LITERATURA**

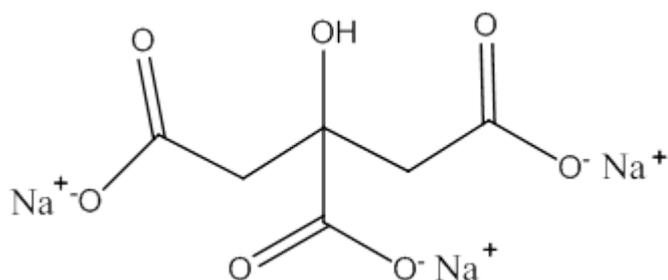
3.1 Os ligantes

Na química de coordenação, um ligante é uma molécula ou íon (grupo funcional) que se liga a um átomo metálico central para formar um complexo de coordenação. A ligação entre o metal e o ligante geralmente envolve doação formal de um ou mais pares de elétrons do ligante. A natureza da ligação metal-ligante pode variar desde covalente até iônica. Além disso, a ordem de ligação metal-ligante pode variar de um a três. Ligantes geralmente são vistos como bases de Lewis, embora casos raros envolvendo ácidos de Lewis atuando como ligantes sejam conhecidos^[12,13]. Os ligantes podem apresentar mais de um átomo com disponibilidade eletrônica para efetuar ligações coordenadas. De uma maneira geral eles são classificados de acordo com o número de sítios disponíveis e são denotados como monodentados, bidentados, tridentados e polidentados. Quando o ligante apresenta dois ou mais sítios e eles participam conjuntamente da coordenação passam a ser chamados de quelantes. Os ligantes empregados nesse estudo são de grande importância para química de coordenação e são conhecidos como agente quelantes, pois, interagem com o centro metálico através de dois ou mais átomos doadores de elétrons, formando complexos bastante estáveis^[14,15].

3.1.1 Citrato de sódio

O citrato de sódio é um composto orgânico de fórmula molecular $\text{Na}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_7$ de Massa molar $258,03 \text{ g mol}^{-1}$, possui uma aparência de um pó branco cristalino com densidade de $1,76 \text{ g.cm}^{-3}$ e com solubilidade em água de 425 g.L^{-1} , em temperatura ambiente. A Figura 1 apresenta a fórmula química estrutural do citrato de sódio.

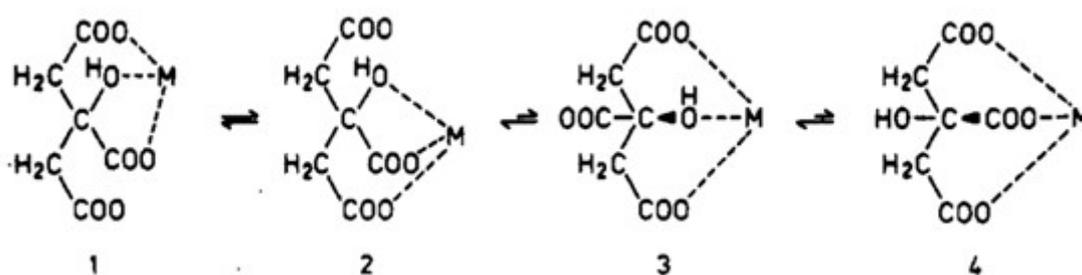
Figura 1. Estrutura química do citrato de sódio.



O íon citrato possui três grupos carboxilatos, o que lhe confere um bom caráter de agente complexante e uma alta constante de estabilidade na formação dos complexos que é proveniente do seu efeito quelante^[16].

A Figura 2 mostra a estrutura esquemática dos quatro modos de ligação encontrados para ligação de M(III) íons ao íon citrato

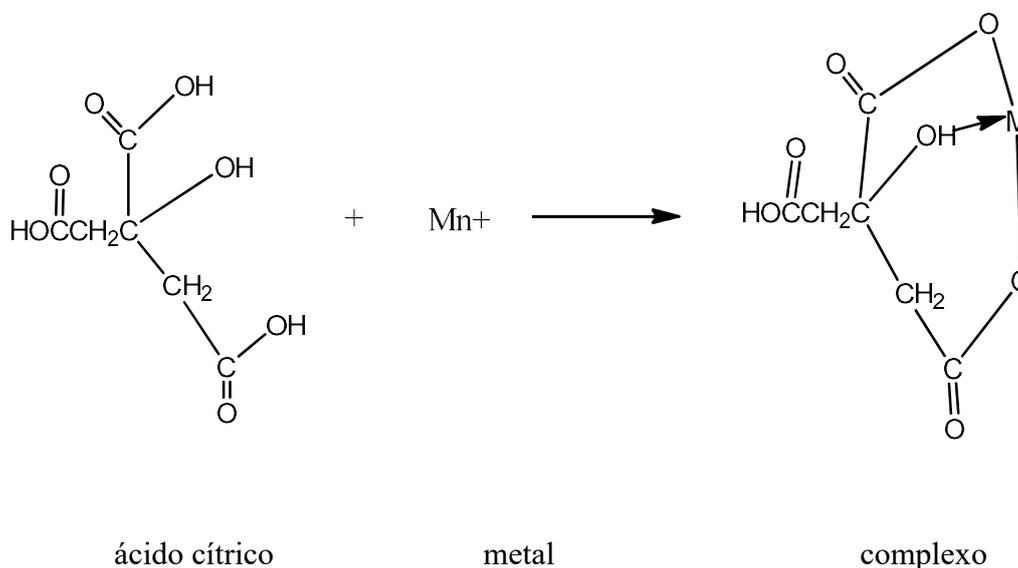
Figura 2. Estrutura esquemática dos quatro modos de ligação encontrados para ligação de M³⁺ íons ao íon citrato^[24].



A técnica para a síntese de preparação de complexos com o ânion citrato baseia-se na habilidade de certos ácidos hidroxicarboxílicos formarem quelatos polibásicos com vários cátions na forma de sais dissolvidos em um meio apropriado.

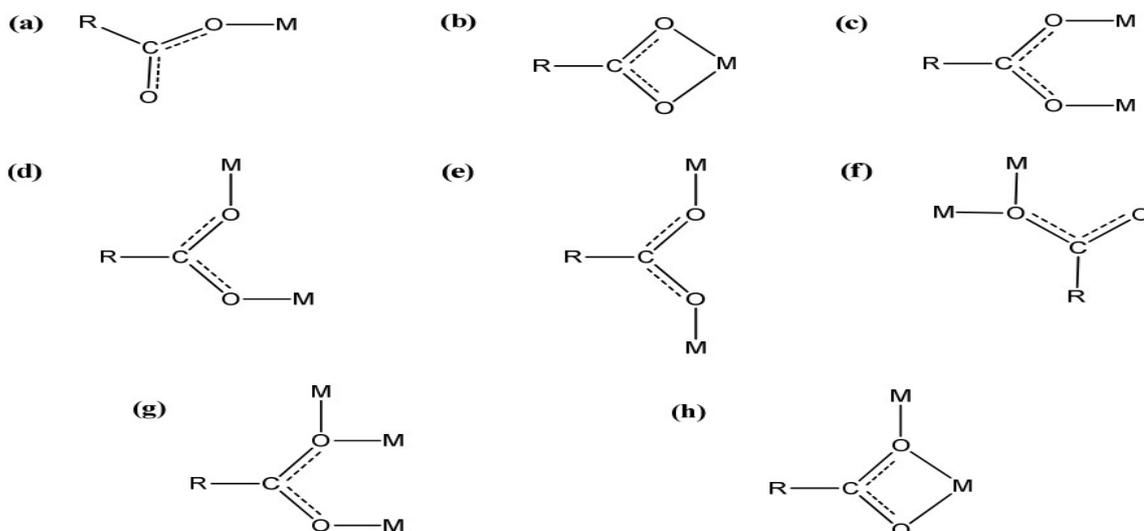
Como se sabe o citrato possui três grupos carboxilatos e uma hidroxila que podem atuar como doadores de elétrons na coordenação do íon citrato com íons metálicos^[17], assim como apresenta a Figura 3.

Figura 3. Reação de complexação dos cátions metálicos^[17].



O íon citrato é uma espécie pertencente ao grupo dos ligantes denominados policarboxilatos, que possuem O-doador que podem atuar em diversas formas de coordenação com íons metálicos, formando complexos onde a interação do íon carboxilato com o íon metálico se apresenta sob várias formas diferentes. A capacidade de formarem diferentes ligações ao mesmo tempo o que torna improvável as ligações lineares e com isso sugere estruturas como as dos polímeros, apresentando coordenação e geometria com estruturas porosas^[18]. Desta forma o íon citrato em complexos pode apresentar vários tipos de ligações similares às encontradas em complexos de policarboxilatos, como aquelas da Figura 4: (a) quelante bidentado, (b) bidentado em ponte com configuração, sin-sin (c), sin-anti (d) ou anti-anti (e), como ligantes monoatômicos somente em ponte (f) ou com uma ponte adicional (g), ou ainda, com um arranjo atuando simultaneamente como quelante e ponte (h)

Figura 4. Diferentes modos de coordenação para os íons carboxilatos^[19].



De acordo com Deacon e Phillips^[19], pode-se aferir qual o tipo de ligação do íon carboxilato com um íon metálico a partir da diferença entre os valores das frequências observadas dos modos vibracionais: assimétrico e simétrico desse grupo, ou seja, $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ e $\nu_s(\text{COO}^-)$. Por exemplo, quando este grupo está coordenado como na forma M-O-(CO)-R (pseudo-éster), ocorre um aumento da frequência associada ao estiramento $\nu_{as}(\text{COO})$ e diminui aquele devido ao estiramento $\nu_s(\text{COO})$, fazendo com que haja um aumento em relação ao carboxilato livre.

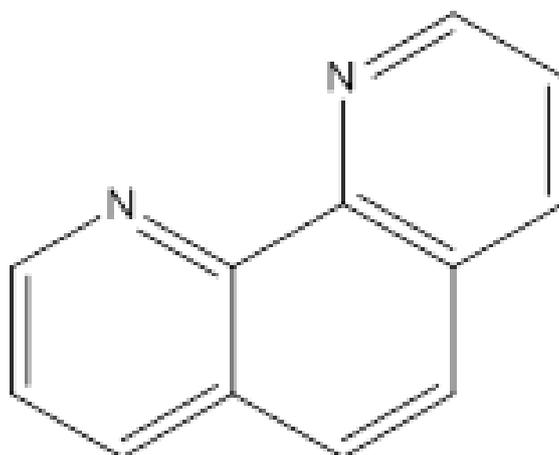
Na maioria das vezes observa-se que os valores de $\nu_{as}(\text{COO})$ e $\nu_s(\text{COO})$ para os agentes quelantes nos complexos, geralmente, são menores em comparação com a sua forma iônica. Os ligantes carboxilatos apresentam várias formas de coordenação: mononucleares e dinucleares em uma variedade de polímeros de coordenação com uma (1D), duas (2D) ou três dimensões (3D)^[20].

3.1.2 Orto-Fenatrolina

O ligante orto-fenantrolina, 1,10-fenantrolina, ou fenantrolina com abreviatura fen, Figura 5, é classificado como um composto heteroaromático. Sua fórmula molecular é $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ que corresponde à massa molecular de $180,3 \text{ g mol}^{-1}$ e apresenta-se como cristais incolores, tendo ponto de fusão em $117 \text{ }^\circ\text{C}$. É bastante empregado em estudos de química de coordenação devido à facilidade de formar complexo com vários íons metálicos. Isso ocorre devido à posição dos átomos de nitrogênio favorecendo a ligação^[21].

A 1,10-fenantrolina apresenta dois sítios de coordenação, dois átomos de nitrogênio, que são considerados como bases de dureza intermediária, por isso, apresentam polarizabilidade média podendo coordenar-se tanto com Bismuto (III) como com íons lantanídeos trivalentes. A 1,10-fenantrolina é uma molécula quelante excelente e também um bom cromóforo. Essas moléculas são fortemente absorventes de radiação eletromagnética devido a sua alta absorvidade molar e por conta disso é usada frequentemente como antena para a excitação indireta de íons de metal que possui uma baixa absorvidade molar, isto é, quando a excitação direta de um metal é ineficiente.

Figura 5. Fórmula molecular 1,10-fenantrolina^[21].



3.2 Bismuto

O Bismuto é um metal representativo que faz parte da família do nitrogênio, situada no grupo 15 e sexto período da tabela periódica, de número atômico 83 e de massa atômica 208,9804 a.u. Sua configuração eletrônica no estado fundamental é $[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$, a qual possibilita a formação de compostos trivalentes de estrutura piramidal por hibridização do tipo sp^3 , onde um dos quatro pares eletrônicos de orbitais sp^3 , que não compartilha uma ligação, ocupa uma das posições da pirâmide^[22]. O bismuto apresenta o efeito do par inerte que consiste na não participação dos elétrons do subnível s da camada de valência em ligações químicas devido à promoção, energeticamente muito desfavorável, desses elétrons s , por conta da fraca proteção dos orbitais $4f$ e $5d$. Assim, em razão disso, ele dificilmente perde os dois elétrons do orbital $6s$, o que resulta, como consequência, numa exibição forte de caráter de ácido de Lewis nos compostos de Bi^{3+} ^[23]. Em outras palavras, o efeito do par inerte é a tendência de um elemento em formar íons com carga duas unidades mais baixas do que a esperada para o

número do grupo. Isto ocorre principalmente nos últimos períodos da Tabela Periódica, onde os elétrons de valência s têm energia muito baixa por causa de sua boa penetração e baixa capacidade de blindagem dos elétrons 4f e 5d. Além disso, o efeito é mais pronunciado entre os membros mais pesados de um grupo, onde a diferença de energia entre os elétrons s e p é maior. Dentre os metais o bismuto é o mais diamagnético, possuindo condutividade térmica da ordem de 7,87 W/(m.K) e igualmente é o que menos conduz corrente elétrica^[24]. Em temperaturas ordinárias é estável ao ar em sua forma sólida, apresentando características metálicas e estrutura cristalina romboédrica, com três átomos vizinhos a uma distância de 3,10 Å e três numa distância mais longa de 3,47 Å. Tem ponto de ebulição em 1837 K e ponto de fusão em 544,7K, com uma expansão da transição de líquido para sólido de 4%, apresentando o líquido uma densidade máxima 10,06 g/cm³ a 270°C. O vapor de bismuto consiste de espécies Bi e Bi₂ a 850°C, o vapor contém 40% de Bi^[25].

3.2.1 Compostos de bismuto

A literatura reporta uma gama muito grande de compostos de bismuto sintetizados em meio aquoso e as respectivas dificuldades encontradas para a obtenção da composição de um determinado composto desejado. Como exemplo das dificuldades, pode-se citar a síntese do citrato de bismuto, BiC₆H₅O₇, o qual depende de vários parâmetros como pH, tipo de ácido usado, razão molar entre o íon citrato e o íon bismuto, natureza dos cátions utilizados como contra íon do citrato, pois em meio aquoso o ácido cítrico é muito pouco solúvel, então, por conta de tudo isso, diversas composições entre o íon citrato e o bismuto podem ser geradas. Assim, para a obtenção do citrato de bismuto em meio aquoso, vários parâmetros têm de serem controlados. Com base no controle desses parâmetros uma previsão de certas espécies que serão obtidas envolvendo o íon citrato e o íon de bismuto (III), podem ser propostas, considerando a proporção entre o bismuto e o ácido cítrico ou citrato, na forma de potássio ou de amônio, em um determinado pH. As Figuras 6 e 7 referem-se à dependência do deslocamento químico de prótons e carbonos nos compostos de citrato: composto 1, descrito abaixo por Asato e colaboradores^[26], e citrato livre, sob determinadas condições de pH, enquanto a figura 8 mostra a representação estrutural do ânion citrato (Cit⁻) com os seus respectivos carbonos numerados de 1 a 6.

Figura 6. Dependência dos deslocamentos químicos de prótons metilênico com o pH em citratos: composto 1 (x) (citrato 15 mM); (O) H₄cit (citrato 15 mM)^[26].

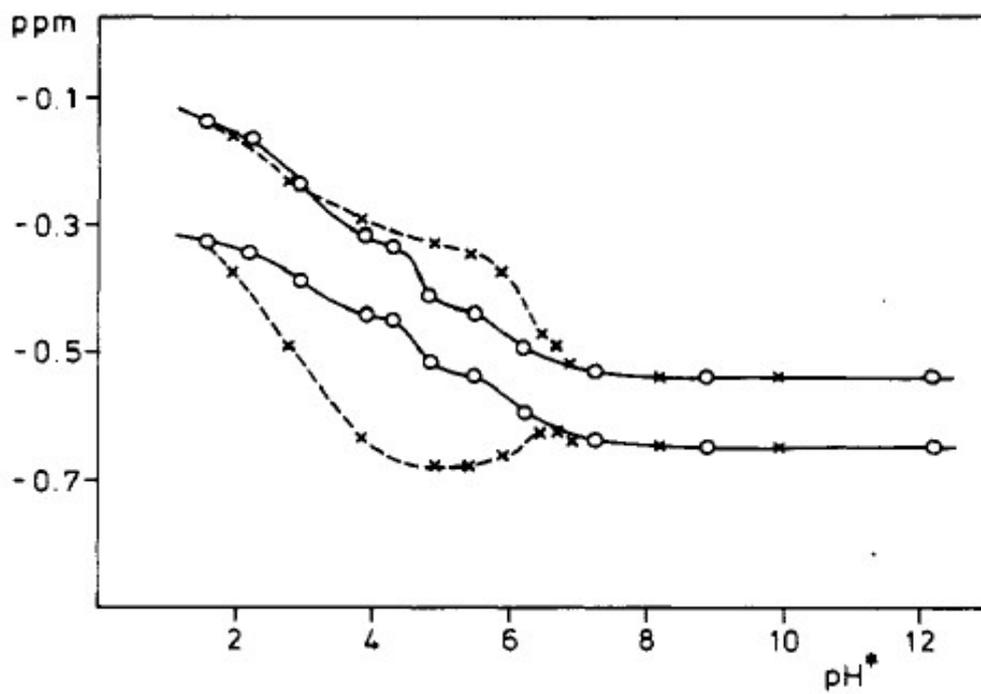
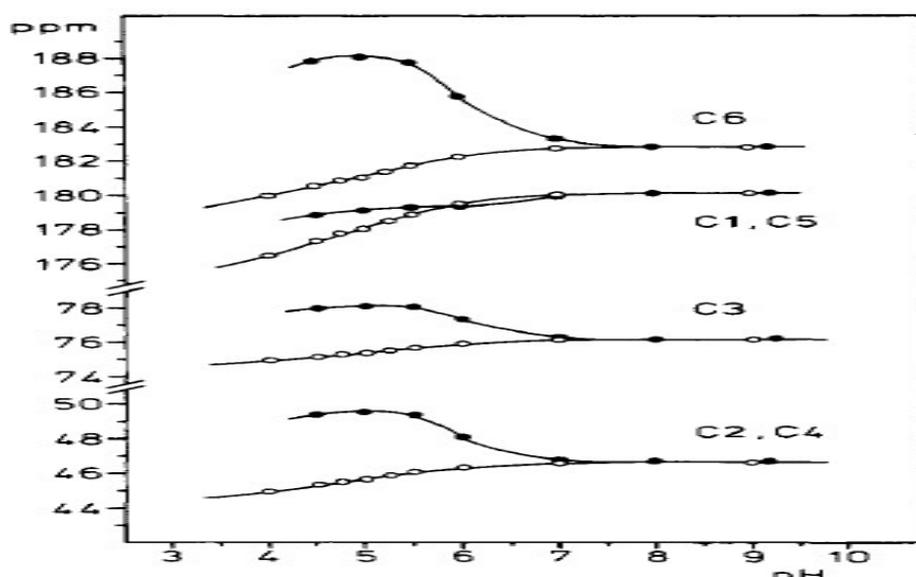
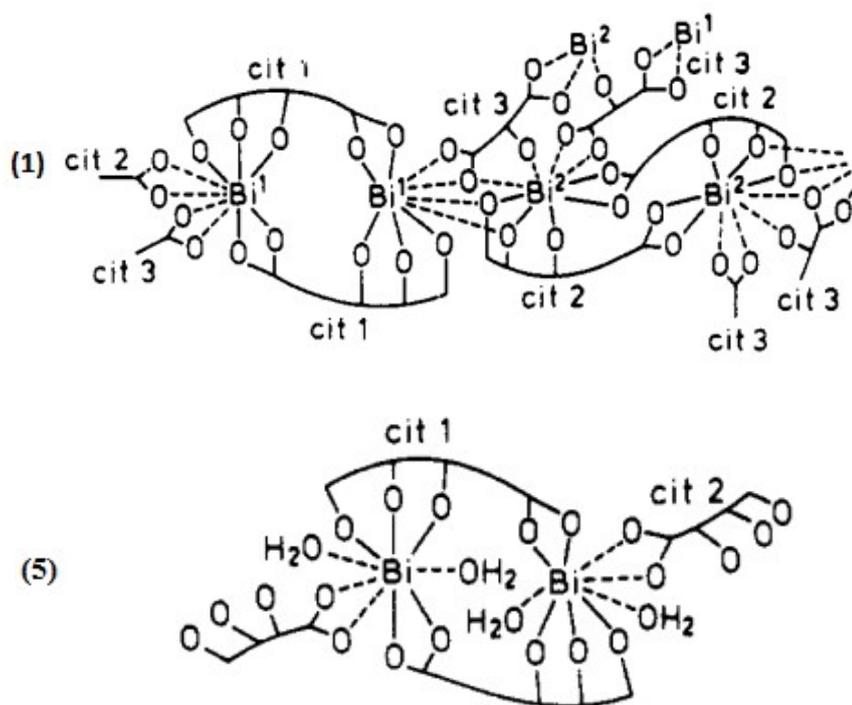


Figura 7. Dependência do deslocamento químico com o pH de quatro átomos de carbono independentes no citrato: (●) composto 1 (50 mM citrato); (○) H₄Cit (50 mM citrato).



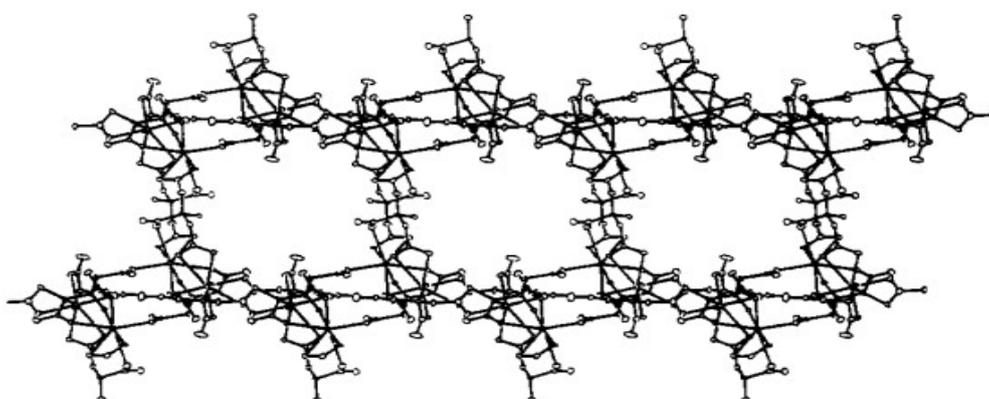
Em várias investigações, diversos complexos de citrato de bismuto cristalinos foram preparados fazendo o controle de parâmetros como pH e a razão Bi / H₄Cit / KOH/NH₄OH, durante o síntese. Asato e colaboradores^[26] descrevem a síntese e caracterização espectroscópica e as estruturas de cinco diferentes complexos de citrato de bismuto (III), cujas fórmulas representativas dos materiais são K_{5-x}(NH₄)_x[Bi₂(Cit⁴⁻)₂(Hcit³⁻)](H₂O)_y (1, x = 0,25-1,0; y = 13), K_{3-x}(NH₄)_x[Bi(Cit⁴⁻)]₃(H₂O)_y (2, x=0-0,5; y=3-5); K_{3-x}(NH₄)_x[Bi(Cit⁴⁻)]₃(H₂O)₆ (3, x = 1-2, y =6); K_{3-x}(NH₄)_x[(BiO)₂Bi(Cit⁴⁻)₂](H₂O)₆(4,x=2-3,y=6) e (NH₄)₄[Bi(Cit⁴⁻)(HCit³⁻)(H₂O)₂]H₂O (5). As estruturas cristalinas tridimensional dos compostos 1 e 5 foram completamente determinadas usando análise de raios-x, enquanto os compostos (2 e 4) foram caracterizados somente por análise elementar e espectroscópica. O comportamento dos compostos mostrou que em pH baixo (pH<7) ocorre uma troca rápida de ligante, enquanto que em pH alto o citrato esta firmemente ligado ao bismuto (III). Por outro lado, em condições de alta concentração de citrato, o citrato coordenado foi observado fora da esfera de coordenação. A Figura 8 a seguir é uma amostra da comparação esquemática das unidades estruturais dos compostos 1 e 5.

Figura 8. Comparação esquemática das unidades estruturais de um composto 1 e 5^[26].



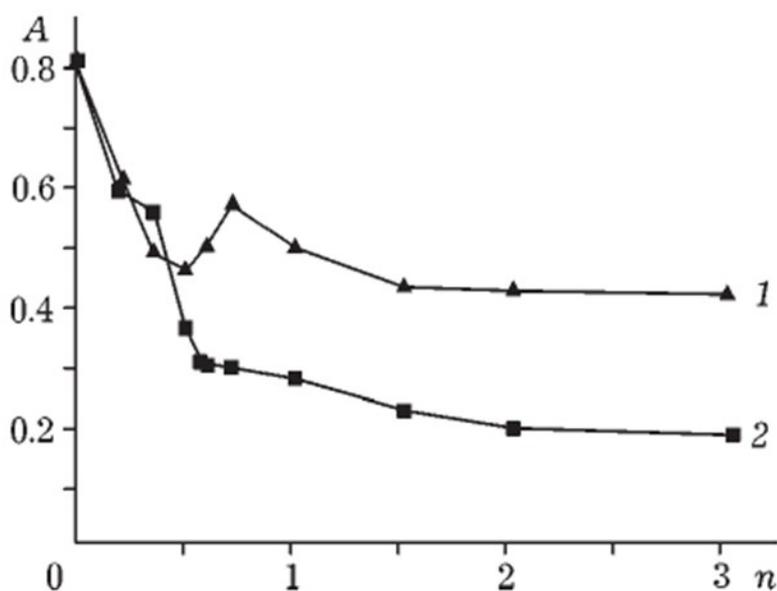
Enquanto a Figura 9. mostra a estrutura do composto 1 de citrato de bismuto, com malhas relativamente grandes onde estão localizados os cátions, contra íons e moléculas de água reticulares.

Figura 9. Representação esquemática das cavidades do retículo do composto 1^[26].



Afonina e colaboradores^[27] também relataram a preparação de citrato de bismuto(III) a partir do oxo hidroxido bismuto (III) nitrato tri-hidratado, $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, em solução aquosa de ácido cítrico. Neste trabalho, os autores estudaram o efeito da concentração do íon citrato, do pH do meio e da temperatura do processo de troca do íon nitrato pelo íon citrato. A figura 10 mostra a dependência da relação nitrato/bismuto com a razão citrato/bismuto em duas temperaturas diferentes.

Figura 10. Dependência da razão da concentração de íons nitrato para o bismuto (III) no precipitado A (mol/mol) versus o valor de n (mol de Cit^{3-} / mol de Bi^{3+}) no sistema (tempo de mistura: 26 h) e temperaturas: (1) 23 °C e (2) 70 °C^[27].



Segundo Afonina e colaboradores^[27], a reação entre o nitrato de oxohidroxobismuto tri-hidratado e o ácido cítrico formando o citrato de bismuto pode ser representada da seguinte forma:

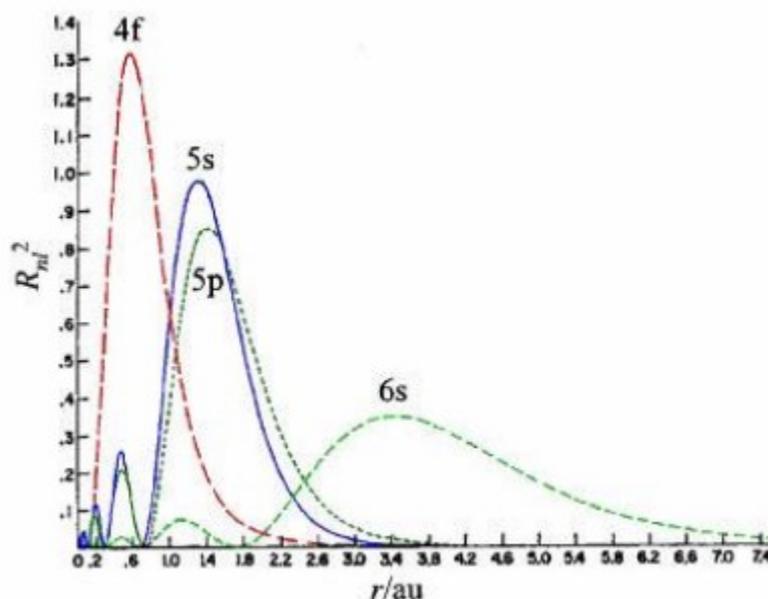


Todas essas figuras acima são exemplos da complexidade na metodologia de obtenção do composto de citrato de bismuto (III) simples.

3.3 Lantanídeos

Os lantanídeos são um grupo de elementos que se estendem do cério ao lutécio^[28]. O estado de oxidação dos íons lantanídeos varia de +2 a +4, porém esses elementos são essencialmente encontrados no estado de oxidação +3, apresentando, nesse estado, configuração eletrônica igual a $[\text{Xe}]4f^N$, com N variando de 1 a 14. Os orbitais 4f apresentam uma menor extensão radial e com isso são blindados das perturbações do ambiente químico pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$, interagindo fracamente com elétrons dos átomos circundantes e, logo, as propriedades eletrônicas são ligeiramente afetadas pelo ambiente químico ao redor do íon metálico central (Figura 12). Portanto, as transições intraconfiguracionais $4f^N-4f^N$ apresentam caráter atômico e, conseqüentemente, exibem bandas finas que são observadas nos seus espectros de absorção e emissão, mostrando que os níveis de energia dos íons lantanídeos são bem definidos^[29]. À medida que o número atômico aumenta ao longo do grupo, a blindagem imperfeita entre os elétrons 4f contribui para uma diminuição gradativa nos raios atômicos. A forma como os raios atômicos e iônicos nos lantanídeos diminuem uniformemente em consequência desse aumento, do cério ao lutécio, é conhecida como contração lantanídica, e podemos correlacioná-la com a basicidade e a hidrólise dos íons, ou seja, o caráter de solubilização desses íons^[30].

Figura 11. Distribuição de carga radial para os orbitais 4f, 5s, 5p e 6s do Gd^[31].



Como não ocorre superposição efetiva entre os orbitais 4f do centro metálico e os orbitais do ligante, predomina uma ligação de caráter eletrostático. Logo o que define

os números de coordenação e a geometria dos complexos são os efeitos estéreos dos ligantes ao redor do íon. Assim, devido às ligações ligante-metal terem características não direcionadas e ao grande volume dos íons lantanídeos, os compostos desses elementos apresentam números de coordenação (NC) elevados, geralmente entre 7 e 12, sendo os NC 8 e 9 os mais comuns. Números de coordenação inferiores a 7 são também encontrados, porém são raros^[32]. Os íons Ln^{3+} apresentam elevadas relações carga/raio, sendo classificados como ácidos duros de Pearson^[33], deste modo, os íons lantanídeos trivalentes são coordenados preferencialmente por ligantes que apresentam grupos doadores considerados como bases duras de Pearson tais como os ligantes com O e N doadores.

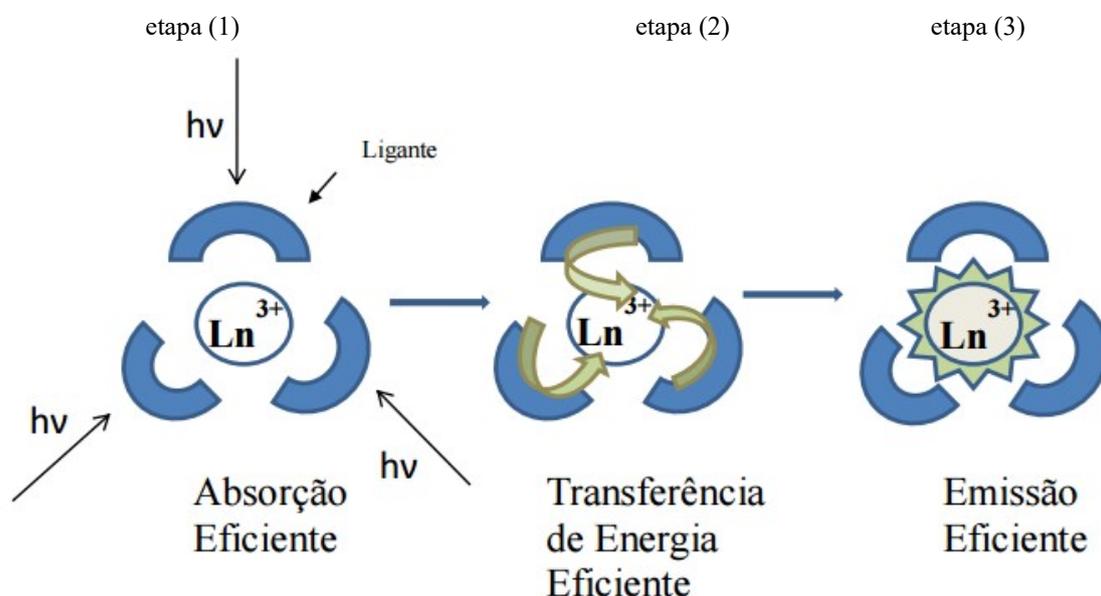
3.3.1 Efeito antena

Devido à baixa absorptividade molar dos íons lantanídeos, é necessário coordenar o íon lantanídeo a moléculas orgânicas com alta absorptividade molar, ou seja, que possuam alta capacidade de absorver radiação na região do ultravioleta, e que possuam boa capacidade de transferir energia para o íon lantanídeo. Esse processo através do qual o ligante absorve e transfere energia para o íon Ln^{3+} chama-se efeito antena de acordo com a Figura 12.

O efeito antena pode ser descrito, de forma simplificada, em três etapas:

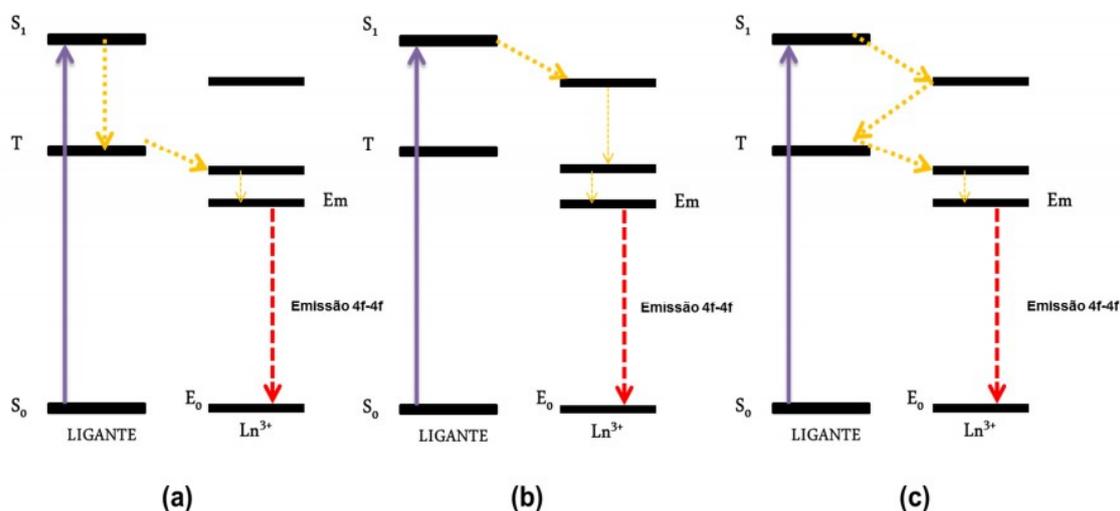
- 1 - A absorção eficiente de energia pelo ligante; (o ligante absorve radiação do seu estado singlete fundamental para um estado singlete excitado);
- 2 - Transferência de energia intramolecular (o ligante decai para o estado tripleto excitado de menor energia, ocorrendo em seguida transferência de energia para o nível emissor do íon lantanídeo);
- 3- Emissão do íon metálico (luminescência).

Figura 12. Esquema mostrando as etapas do efeito antena^[29].



Esse efeito é mostrado detalhadamente na (Figura 12), através do esquema do processo de absorção e transferência de energia do ligante para o centro metálico, mostrando os níveis de energia envolvidos no processo.

Figura 13. Representação esquemática dos processos de absorção, e transferência de energia para o centro metálico^[32].



Foram propostos três mecanismos distintos, em que a energia absorvida pelo ligante pode ser transferida para o íon Ln^{3+} (transferência de energia intramolecular):

Mecanismo (a): O ligante absorve energia que o excita a um estado singlete (S_1), e após um cruzamento intersistema para o estado tripleto (T) ocorre a transferência de energia Ligante \rightarrow Ln^{3+} a partir do primeiro estado excitado T para o nível emissor (E_m) do íon Ln^{3+} ^[34]. Em seguida, ocorre a emissão da luz através das transições intraconfiguracionais $4f^N$ características do íon Ln^{3+} .

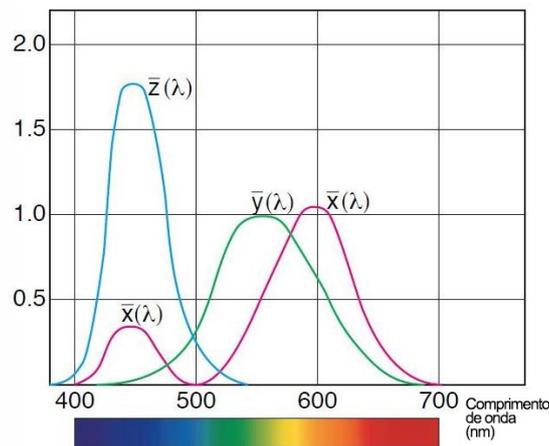
Mecanismo (b): O estado Tripleto não participa do processo de transferência de energia, sendo considerada apenas a transferência de energia diretamente do estado excitado S_1 para os níveis emissores (E_m) do íon Ln^{3+} .

Mecanismo (c): Já considerados os níveis de energia anteriormente citados, ocorre à participação de um nível excitado (E_m) do íon Ln^{3+} com energia maior do que a do estado T^[35].

3.3.2 Cromaticidade

Todas as regiões do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação criteriosa de três componentes monocromáticos. A comissão Internacional de L'Eclairage (CIE) adota um calorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional mostrado na Figura 14. Os vetores cartesianos deste diagrama tridimensional são derivados dos estímulos espectrais $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$, gerados no olho humano devido à incidência de luz. A curva $y(\lambda)$, por exemplo, corresponde à resposta fotônica da cor verde do olho e também compreende toda a região do visível. Esta curva é normalizada em um pico em 550nm.

Figura 14. Curva das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.



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

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad \text{Equação (1)}$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad \text{Equação (2)}$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad \text{Equação (3)}$$

sendo que $Z = 1 - x - y$

Como cada sensor responde de forma diferente, os estímulos apresentam seus máximos de sensibilidade nas regiões azul, verde e vermelha do espectro eletromagnético. É por este motivo que essas cores definidas como as cores primárias para emissão. No entanto, como a radiação de um determinado comprimento de onda pode resultar em três estímulos, é necessário definir as coordenadas de cores tri-estímulos X, Y e Z, de acordo com as equações abaixo:

$$X = \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad \text{Equação (4)}$$

$$Y = \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad \text{Equação (5)}$$

$$Z = \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad \text{Equação (6)}$$

em que $I(\lambda)$ é a intensidade da radiação de comprimento de onda λ emitida por uma espécie. Apesar dessas três coordenadas, no entanto, a cor emitida pode ser especificada usando somente duas coordenadas de cores, das três coordenadas normalizadas com base nos valores de X, Y e Z. As cores podem ser representadas pelo diagrama de cromaticidade padrão CIE demonstrado na Figura 15, através de uma projeção bidimensional em um plano xy, uma vez que z pode ser determinado facilmente a partir de x e y. Todas as cores do espectro visível podem ser representadas neste diagrama através da determinação dos valores x e y. Nos complexos de Európio, devido ao íon Eu^{3+} gerar no espectro de emissão bandas finas, a cor vermelha, devido à transição intraconfiguracional ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (612 nm), apresenta alta pureza.

Figura 15. Diagrama de cromaticidade padrão CIE



3.3.3 Complexos homonucleares de lantanídeos (III)

Chang e colaboradores^[36], realizaram estudos na morfologia e evolução do tamanho e o mecanismo de crescimento das moléculas surfactantes (citrato trissódico) $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{Ln}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}/\text{Tb}/\text{Eu}$, Yb/Er) usando o método hidrotermal onde foram investigados a eficiência quântica e mecanismo de transferência de energia. Concluíram que este material possui uma boa aplicação para uso em *display*.

Tang e colaboradores^[37] obtiveram novo composto de $[\text{Eu}(\text{HCit})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Hcit}^{3-} = \text{C}(\text{OH})(\text{COO})(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$), em condições hidrotermais e à temperatura de 120 °C durante três dias, para tanto, foi utilizado óxido de európio, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e ácido cítrico. Eles realizaram análise de difração de raios X, análise térmica, infravermelho e luminescência. O material apresentou-se em forma de cristal e em estrutura monoclinica, com unidades dinucleares. O Eu_2O_3 apresentou espectro bandas de emissão intensas e finas na região do vermelho a 615 nm. Também se constatou que os complexos sofre decomposição térmica em 870 °C formando o Eu_2O_3 .

Silva^[38], com intuito de investigar a formação de diferentes óxido de lantanídeos a partir da calcinação dos respectivos citratos de La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} e Eu^{3+} , sintetizou os complexos utilizando os seguintes reagentes ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ e hidroxicarbonatos de lantanídeos, $[\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3]$ onde $\text{Ln} = \text{La}$, Ce , Pr , Nd e Eu . A síntese foi conduzida pela dissolução de $2,2 \cdot 10^{-3}$ mols de $[\text{LnOH}(\text{CO}_3)]$ em 20 ml de solução aquosa contendo $2,2 \cdot 10^{-2}$ mols de ácido cítrico, a mistura homogeneizou em 10 min e aqueceu em 120 °C. Duas foram às formas de complexos obtidos: $[\text{LnCit} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Ln}_2(\text{Hcit})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. As estruturas diferem em suas estruturas e na cristalinidade, com hábitos cristalinos fibrosos e uma estrutura amorfa. Estes precursores foram então calcinados. Foram realizadas análises térmica, análises de espectroscopia na região do visível e microscopia eletrônica de varredura. Os citratos de lantanídeos cristalinos e amorfos apresentaram decomposições diferentes. Para as formas cristalinas a decomposição gerou na sequência oxalatos de lantanídeos seguidos da formação de oxicarbonatos e posteriormente os óxidos e para os amorfos, a primeira decomposição foi à formação de itaconatos de lantanídeos, seguindo-se com a formação de oxicarbonatos de lantanídeos e por fim os óxidos. Foi observada uma correlação entre as morfologias dos óxidos e as dos respectivos precursores. Este trabalho também avaliou a o potencial catalítico do óxido de cério obtido pela calcinação frente à ozonização de fenol em meio ácido. Todos os óxidos utilizados em tal procedimento mostraram excelente atividade catalítica^[39].

3.3.4 Complexos heteronucleares de bismuto (III) e Lantanídeos (III)

Na literatura as sínteses de complexos heteronucleares de lantanídeos e bismuto são raras. Entretanto, as pesquisas desses tipos de sistemas são muito importantes como precursores moleculares para a geração de materiais tipos de óxidos simples de bismuto ou lantanídeos ou de óxidos mistos de bismuto e lantanídeos.

Todos esses óxidos guardam uma relação muito íntima com os processos onde poderão ter aplicação como, por exemplo, condução iônica normal, supercondutividade, catálise, material ferroelétrico e pigmentos inorgânicos [40,41,42,43]. A obtenção de óxidos metálicos a partir de complexos como precursores é geralmente uma rota de melhor desempenho que aquelas empregadas nos métodos tradicionais, por causa da obtenção um material com maior homogeneidade. Além disso, as variações de composição e estequiometria dos materiais de partida resultam muitas vezes em diferentes propriedades morfológicas dos óxidos finais, não só do ponto de vista da forma da partícula e distribuição de tamanho, a área superficial específica e porosidade, mas também nos diferentes níveis de contaminação da superfície.

Tang e colaboradores [44] sintetizaram dois novos materiais híbridos de bismuto e disprósio e bismuto e érbio em solução $[\text{Dy}(\text{DMF})_8](\text{Bi}_2\text{I}_9)$ e $[\text{Er}(\text{DMF})_8](\text{Bi}_2\text{I}_9)$, onde DMF = N,N'-dimetilformamida, que assumem importância por serem os primeiros lantanídeos incorporados a iodeto metálico para formar no caso espécies heterometálicas de bismuto. Os dois híbridos são iso-estruturais, contendo os dímeros: $(\text{Bi}_2\text{I}_9)^{3-}$ e os complexos metálicos de lantanídeos $[\text{M}(\text{DMF})_8]^{3+}$ (M = Dy e Er). Os resultados das análises apontam para a ligação de hidrogênio, C-H...I, entre os dímeros de bismuto e complexos de lantanídeos para obter a estrutura que se estende de 0-D a 1D ou 2-D (D=dimensão). Por meio dos espectros de absorção e fluorescência encontrou-se que a energia da banda gap é de 2,19 eV nesses híbridos, a qual é indicativa de material semicondutor.

Devillers e colaboradores [45] sintetizaram complexos heteronucleares de bismuto (III) e Lantânio (III) e bismuto (III) e praseodímio (III) utilizando agentes complexantes de natureza poliaminocarboxilato como o EDTA, por exemplo. Os complexos foram caracterizados por espectroscopia (FTIR). No caso do ligante decadentado, TTHA, complexos homonucleares $\text{M}_2(\text{TTHA})$ (M = Bi, La, Pr) e complexos heteronucleares foram isolados $\text{MM}'(\text{TTHA})$. Investigações detalhadas do seu esquema de degradação térmica foram realizadas levando em conta a possibilidade de utilização destes complexos como precursores moleculares para a formação de óxidos mistos dos tipos Bi-La e Bi-Pr, nos quais a estrutura da fase como fluorita do cristal de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ pudesse ser estabilizada à temperatura ambiente pelo lantanídeo. A decomposição térmica foi processada em três estágios sucessivos, consistindo de desidratação, pirólise do ligante levando a monóxido e dióxido ou carbonatos simples, dependendo da natureza do metal

e, finalmente, descarbonização, produzindo os óxidos correspondentes: α - Bi_2O_3 , La_2O_3 , Pr_6O_{11} , BiLaO_3 ou BiPrO_3 .

Como dito acima, a síntese de complexos heteronuclares de bismuto (III) e lantanídeos é rara, especialmente envolvendo o ânion citrato, por isso, neste trabalho serão descritas as sínteses de complexos homonuclares de bismuto (III), de európio (III), térbio (III) e gadolínio (III) e heteronuclares de bismuto (III) com os íons de európio (III), térbio (III) e gadolínio (III), utilizando como ligante o íon citrato na forma de sal. O citrato de bismuto foi sintetizado usando duas rotas diferentes, a rota tradicional e uma nova rota utilizando 1,10-fenantrolina como agente complexante. Também se utilizou este ligante na síntese do complexo de európio, uma vez que, este complexo, do nosso conhecimento, não foi ainda reportado na literatura. Nesse caso, o propósito foi verificar se a presença deste agente quelantes aumentaria a fluorescência do referido complexo, dado que o complexo citrato de európio (III) é um material pouco luminescente.

EXPERIMENTAL

4.0 Experimental

4.1 Solventes e reagentes

As substâncias utilizadas nesse trabalho, todas com alto grau de pureza, foram utilizadas sem tratamento prévio e suas respectivas procedências são dadas na Tabela 1.

Tabela 1. Substância e reagentes.

| Substância (solvente / reagente) | Fórmula | Procedência |
|----------------------------------|--|-------------------------|
| Nitrato de bismuto | $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | MERCK [®] |
| 1,10-fenatrolina | $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ | MERCK [®] |
| Ácido nítrico | HNO_3 | NUCLEAR [®] |
| Água Deionizada | H_2O | LCCQS |
| Brometo de Potássio | KBr | ALFA AÆSAR [®] |
| Citrato de sódio | $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ | SYNTH [®] |
| Hidróxido de sódio | NaOH | SYNTH [®] |
| Óxido de európio (III) | Eu_2O_3 | ALDRICH [®] |
| Óxido de gadolínio (III) | Gd_2O_3 | ALFA AÆSAR [®] |
| Óxido de térbio (III) | Tb_3O_4 | ALDRICH [®] |
| Peróxido de hidrogênio 30% v/v | H_2O_2 | VETEC [®] |

4.2 Preparação dos nitratos de íons lantanídeos

Os sais de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram preparados a partir dos respectivos óxidos de fórmulas Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e Gd^{3+}) e Tb_4O_7 . Na preparação dos nitratos de európio e gadolínio trivalentes, inicialmente, em um béquer adicionou-se 5g do respectivo óxido e 30 mL de água deionizada, formando assim uma suspensão que, logo em seguida, foi agitada e aquecida em um faixa de temperatura de (80–100) °C, por um período de 30 minutos, e sobre a qual se gotejou ácido nítrico concentrado, obtendo-se por fim uma solução levemente turva. Esta mistura reacional foi filtrada e o pH da mesma foi determinado com o papel indicador universal (pH \approx 4). Posteriormente, adicionou-se mais ácido nítrico para que o pH da solução ficasse em torno de 3. O sistema em questão foi aquecido até a secura quase completa do sal. Ao sal quase seco foi adicionada água destilada e novamente o sistema resultante foi aquecido até a quase secura do sal. Este procedimento foi repetido várias vezes até que o pH da última solução ficou próximo de 5. Subsequentemente, a solução foi colocada em um banho-maria para a evaporação da água, havendo a formação de um sólido branco, nitrato do íon lantanídeo hexa-hidratado, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Para a formação do nitrato de térbio um procedimento semelhante àqueles usados na obtenção dos nitratos de Eu^{3+} e Gd^{3+} foi empregado, porém, algumas gotas de peróxidos de hidrogênio (H_2O_2), para reduzir a fração de íons Tb^{4+} para Tb^{3+} , foram adicionadas à suspensão do óxido de térbio antes da adição do ácido nítrico. Os sais formados foram colocados em dessecador contendo agente secante.

4.3 Preparações dos complexos

4.3.1 Síntese de citrato bismuto método (M1)

Em um balão volumétrico de 125 mL, foram dissolvidos em temperatura ambiente (25°C) 1mmol (0,257 g) de Na_3Cit em 30 mL de água deionizada e após a sua completa dissolução adicionou-se 1mmol (0,486 g) de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, previamente dissolvido em um béquer com o volume de 30 mL. A mistura reacional foi mantida em refluxo a 120°C em banho de óleo por 6 horas e sobre agitação magnética. Ao final da síntese, a suspensão foi filtrada e o sólido assim obtido foi lavado várias vezes com água deionizada e, por fim, seco em linha de vácuo e acondicionado em um dessecador contendo agente secante.

4.3.2 Síntese de citrato bismuto método (M2)

Em um primeiro momento foram dissolvidos em um balão volumétrico 125 mL do citrato de sódio (Na_3Cit) e o ligante 1,10-fenantrolina, cujas massas foram de 0,256 g (1 mmol) e 0,182 g (1 mmol), respectivamente, em 20 mL de água deionizada. Em

seguida o sistema foi posto em agitação magnética e aquecimento a uma temperatura de 80 °C para a completa solubilização dessas substâncias em água. Logo após, houve um segundo momento em que o sistema solubilizado foi posto em contato com a solução de 20 mL de nitrato de bismuto, previamente solubilizado, contendo a massa 0,485 g (1 mmol). Por fim, o sistema em reação foi deixado em refluxo, em banho de óleo a 120 °C por 6 horas, e também em agitação magnética. Ao final da síntese o material sólido foi filtrado, lavado com bastante água deionizada, seco em linha de vácuo e acondicionado em um dessecador contendo agente secante.

4.3.3 Síntese dos complexos de citrato de lantanídeos $\text{LnCitnH}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} e Tb^{3+})

Sintetizou-se os complexos de lantanídeos dos sais citrato de sódio (Na_3Cit) e nitratos de lantanídeos [$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]. Inicialmente a síntese foi conduzida pela dissolução dos respectivos sais de sódio e lantanídeos em um volume de 30 mL de água deionizada e em temperatura ambiente (25 °C). As massas dos sais usados foram: de citrato de sódio (0,5884 g, 2 mmol); európio (0,8921 g, 2 mmol), térbio (0,8720 g, 2 mmol) e gadolínio (0,9045 g, 2 mmol).

As sínteses foram conduzidas em um sistema de refluxo em banho de óleo em temperatura de 25 °C e por tempo de 6 horas e em agitação magnética. Ao término do tempo de reação, a suspensão resultante foi filtrada e o sólido obtido lavado com bastante água deionizada, seco em linha de vácuo e acondicionado em um dessecador contendo agente secante.

4.3.4 Síntese dos complexos heteronucleares de fórmula LnBiCit ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} e Tb^{3+} e $\text{Cit}^{3-} = \text{citrato}$)

Os complexos foram sintetizados a partir do sal citrato de sódio (Na_3Cit) e os nitratos de lantanídeos [$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] e de bismuto, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Os sais de nitrato de bismuto, európio, gadolínio e térbio foram dissolvidos com água deionizada em béqueres separados, em temperatura ambiente (25 °C) e depois foram postos em contato com o citrato de sódio, já previamente dissolvido em água deionizada também em temperatura ambiente (25 °C), em um balão de 125 mL. As massas de todos os outros sais foram dissolvidas em 30 mL de água deionizada. As massas dos respectivos nitratos de lantanídeos e de bismuto e do citrato de sódio foram: (i) [0,4465 g Eu^{3+} ; 0,4860 g Bi^{3+} e 0,5885 g (Cit^{3-})]; (ii) [0,4513 g Gd^{3+} ; 0,4868 g Bi^{3+} ; 0,5888 g (Cit^{3-})] e (iii) [0,4334 g Tb^{3+} ; 0,4851 g Bi^{3+} e 0,5887 g (Cit^{3-})], as quais correspondem à

proporção: 1 mmol de íons lantanídeos, 1 mmol de nitrato de bismuto e 2 mmol citrato de sódio. As sínteses foram conduzidas em um sistema de refluxo em banho de óleo com temperatura de 293 K por 6 horas e em agitação magnética. Ao final da síntese as suspensões foram filtradas e os sólidos resultantes lavados com bastante água deionizada e secos em linha de vácuo e acondicionados em um dessecador contendo agente secante.

4.3.5 Síntese do complexo de citrato de európio e 1,10-fenantrolina

Em um primeiro momento foram colocados 20 mL de água deionizada, o citrato de sódio (Na_3Cit) e o ligante 1,10-fenantrolina em um balão volumétrico de 125 mL, cujas massas foram de 0,517 g (2 mmol) e 0,1980 g (1 mmol), respectivamente. Em seguida o sistema foi posto em agitação magnética e aquecimento a uma temperatura de 80 °C para a completa solubilização dessas duas outras substâncias na água. Logo após a solubilização, o sistema, solução aquosa de citrato de sódio e 1-10-fenantrolina, foi posto em contato com o nitrato de európio previamente solubilizado em 20 mL de água deionizada, cuja massa foi de 0,448 g (1 mmol). Em sequência, o sistema em reação foi deixado em refluxo e agitação magnética sob aquecimento em banho de óleo a 120 °C, por 6 horas. Ao final desse tempo o material sólido foi filtrado, lavado com bastante água deionizada, seco em linha de vácuo e acondicionado em um dessecador contendo agente secante.

4.4 Técnicas experimentais de caracterização

4.4.1 Espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafite

Para determinação do conteúdo de sódio na composição dos complexos sintetizados foram feitas as análises em um espectrofotômetro de absorção atômica da marca *Shimadzu corporation*. Para a realização das medidas foram realizados os seguintes procedimentos: foram colocadas em um tubo de ensaio uma massa aproximada de 0,01 g de cada complexo e sob a qual foram adicionados 20 mL de água deionizada e 100 μL de HCl concentrado. Após a completa dissolução das massas dos complexos, as soluções obtidas foram colocadas, uma de cada vez, em um balão volumétrico aferido de 100 mL e, então, foi realizada as respectivas leituras no espectrofotômetro. As análises foram realizadas no Laboratório de Instrumentação e Automação em Química Analítica e Quimiometria (LAQA) do Departamento de Química UFPB.

4.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção dos complexos e dos ligantes livres foram registrados na região de $(4000 - 400) \text{ cm}^{-1}$ usando a técnica da pastilha de KBr. Os espectros foram coletados com uma resolução de 4 cm^{-1} e um número de acumulações 30 em um espectrofotômetro infravermelho do modelo GC210 PLUS SHIMADZU. As análises

foram realizadas no Laboratório de Combustível e Materiais (LACOM) do Departamento de Química UFPB.

4.4.3 Análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio

As porcentagens dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio nos complexos foram obtidas através de medidas efetuadas num microanalisador de CHN, modelo 2400 *Perkin Elmer*, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da USP – São Paulo.

4.4.4 Análises térmicas

As curvas referentes às medidas termogravimétricas (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas em uma termobalança *Du Point* 91, interfaciada a um computador *Du Pont*, modelo 9900, com uma razão de aquecimento programada em 10 °C.min⁻¹ e sobre uma atmosfera de ar sintético. A faixa de temperatura utilizada foi de (30 – 900) °C e com uma vazão de 50 mL.min⁻¹. As análises foram realizadas no Laboratório Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS) do Departamento de Química UFPB

4.4.5 Espectroscopia de luminescência

Os espectros de excitação e de emissão eletrônica dos complexos foram registrados em temperatura ambiente (25 °C) e de nitrogênio líquido (-173 °C) no intervalo espectral de 250 a 720 nm. Nesse procedimento utilizou-se um espectro-fluorímetro *FLUOROLOG 3-HORIBA*, com monocromadores duplos *SPEX* 1692 e como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W. Todos os dados espectrais foram coletados em um ângulo de 22,5° (face frontal). As análises foram realizadas pelo Laboratório Espectroscopia Moleculares do Departamento de Química UFPB.

**RESULTADOS
E
DISCUSSÃO**

5.0 Resultados e Discussões

5.1 Caracterizações dos compostos

5.1.1 Aspectos gerais

Foram sintetizados complexos homonucleares de citrato de lantanídeos e de bismuto e também complexos heteronucleares, um misto dos citrato de bismuto e de lantanídeos na razão molar de 1:1 a partir dos três sais: nitrato de lantanídeos, nitrato de bismuto e citrato de sódio. Foram ainda sintetizados complexos de citrato de európio com 1,10-fenantrolina na razão molar de 1:1. Os compostos obtidos foram caracterizados por análise elementar CHN, espectro vibracional na região do infravermelho e análise térmica. Todos apresentaram uma coloração branca de aspecto amorfo devido à rápida formação dos complexos durante o processo de síntese. Observou-se também que todos os complexos são bastante resistentes à dissolução em água e também nos solventes orgânicos: DMF, DMSO, etanol, metanol, acetona e n-hexano.

5.1.2 Dados analíticos

Dos dados referentes à análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos de citrato de lantanídeos, determinados experimentalmente e estimados teoricamente, em relação ao teor de carbono, esses sugerem uma fórmula mínima descrita por $\text{LnCit}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} e Tb^{3+} e $n = 2$ e 3 , isto é, para o complexo de európio $n = 2$, e para os complexos de gadolínio e térbio, $n = 3$. Por outro lado, os resultados das análises elementar de carbono para os complexos heteronucleares de citrato de Bi^{3+} e de lantanídeos, sugerem as fórmulas: $[\text{Bi}_2\text{LnCit}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ para európio e gadolínio e $[\text{BiTbCit} \cdot \text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ para o complexo de bismuto e térbio. Já, para os complexos com o ligante 1,10-fenantrolina, tanto os homonucleares quanto os heteronucleares, a análise elementar mostrou um teor significativo de nitrogênio apenas para o complexo de citrato de európio. A fórmula mínima para este complexo pode ser representada por $\text{EuCit} \cdot 1/2(\text{fen}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Assim,

| Compostos | %C (experimental) | %H (experimental) | %N (experimental) |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|
| EuCit.2H ₂ O | 19,07 | 2,16 | - |
| GdCit.2H ₂ O | 17,80 | 2,95 | |
| TbCit.3H ₂ O | 17,94 | 2,88 | - |
| [Bi ₂ EuCit ₂ .3H ₂ O](H ₂ O) ₃ | 13,39 | 1,46 | - |
| [Bi ₂ GdCit ₂ .3H ₂ O](H ₂ O) ₃ | 12,57 | 1,56 | - |
| [BiTbCit.H ₂ O] ₂ .(H ₂ O) ₃ | 11,87 | 1,27 | - |
| EuCit.1/2(fen).2H ₂ O | 29,60 | 2,34 | 2,61 |

segundo a análise de CHN, todos os demais complexos de citrato não formaram complexos estáveis com esse ligante sob as condições de síntese fornecidas.

Os resultados das percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio para todos os complexos são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Porcentagens experimentais de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos complexos LnCit.nH₂O , BiLnCit.nH₂O e EuCit.1/2(fen).nH₂O (Ln = Eu³⁺, Gd³⁺ e Tb³⁺).

De acordo com a fórmula do complexo heteronuclear mostrada na tabela 2, em termos de composição, pode-se dizer que o complexo de gadolínio tem mesma arquitetura estrutural que a do európio e, que ao mesmo tempo, difere daquela do complexo de térbio, isto é, enquanto os complexos de európio e gadolínio parecem ser compostos simples ou formado por unidades monoméricas o de térbio parece ser um dímero ou constituído por unidades diméricas.

5.1.3 Espectrofotometria de absorção atômica forno de grafite

As medidas realizadas por espectrofotometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite nos complexos sintetizados não constataram a presença de íons sódio nas amostras.

5.1.4 Análise térmicas

A análise termogravimétrica é uma técnica muito utilizada para a verificação de alterações de natureza química em função da temperatura em sistemas líquidos ou sólidos. Em razão disso, determinando-se a temperatura de perda de massa da primeira etapa do processo de degradação é possível obter-se por meio dessa técnica informações sobre a estabilidade térmica sobre os dois tipos de sistemas mencionados.

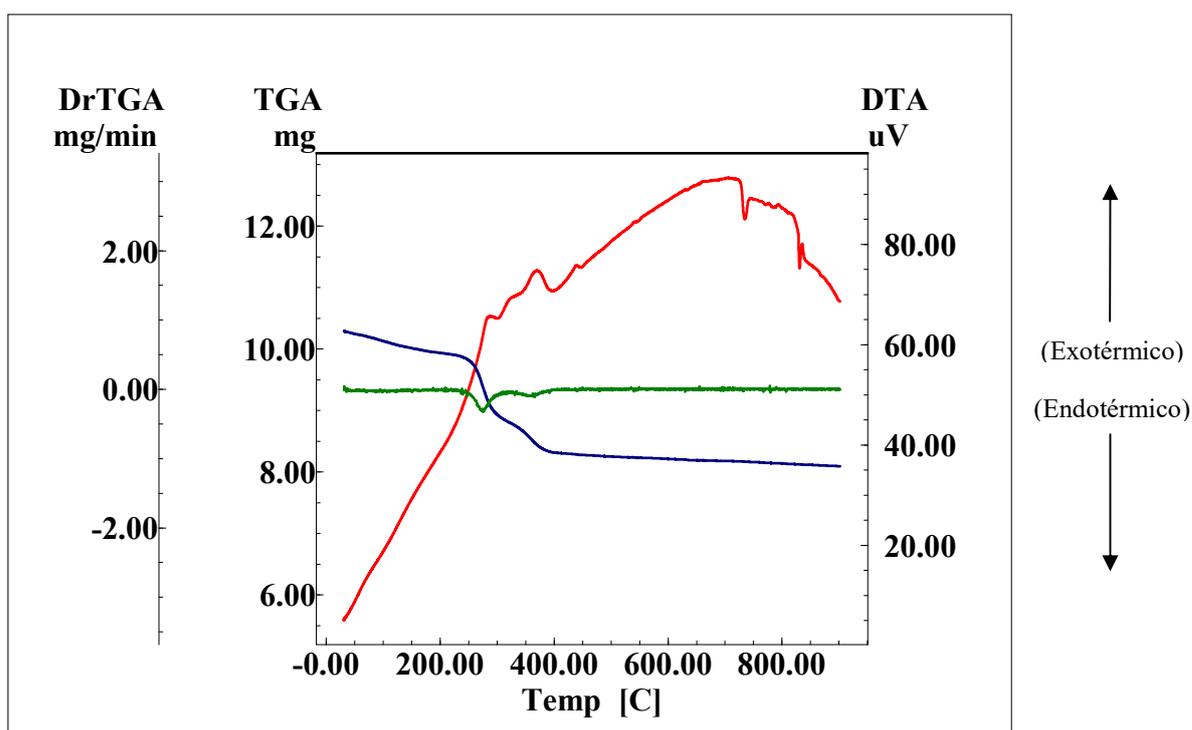
De uma maneira geral, a estabilidade térmica de certo material esta ligada à sua temperatura inicial de ocorrência de perda de massa no processo de degradação do material. Em alguns casos essa perda é subsequente à perda de água de hidratação. Para todos os complexos aqui estudados a perda de massa inicial é referente à saída da água fisicamente adsorvida ou de hidratação e a última etapa corresponde aos resíduos na forma de óxidos que se originaram em razão da eliminação da parte orgânica constituinte dos complexos.

Neste trabalho foram realizadas análises termogravimétricas dos complexos: BiCit.nH₂O (**M1**, **M2**), LnCit.nH₂O, EuCit.1/2(fen).nH₂O e LnBiCit.nH₂O (Ln=Eu³⁺, Tb³⁺ e Gd³⁺), cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 3 a 11 e

Figuras 16 a 24. As curvas em azul () corresponde TG, as curvas verde () DTG e as curvas em vermelho () DTA.

5.1.4.1 Análise térmica do complexo de citrato de bismuto (M1)

Figura 16. Curvas TG, DTA, DTG dos complexos $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{Cit}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M1), no intervalo de temperatura de 30 a 900 °C, com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹ em atmosfera de ar e com fluxo de 50 mL.min⁻¹.



De acordo com as curvas TG-DTA-DTG do complexo $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{Cit}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M1) apresentadas na figura 16, o primeiro evento no perfil da curva TG, mudança de inclinação da curva, pode estar associado à saída de água fisicamente adsorvida e à perda de água de hidratação presente no complexo e fração muito pequena de matéria orgânica, todas somando 4,97%. A segunda e a terceira perdas de massa da ordem de 8,65% e de 7,38%, respectivamente, correspondem às reações exotérmicas de oxidação da matéria orgânica no complexo. As perdas de massa da parte orgânica do complexo podem ser atribuídas às eliminações dos grupos $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$ e $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$, respectivamente.

A curva DTA, para o primeiro evento de perda de massa entre 30 a 283 °C, não tem nenhum pico que possa ser definido como endotérmico ou exotérmico, apenas, mostra tão somente uma inclinação sempre crescente, que provavelmente deve corresponder à soma de um processo endotérmico, eliminação de água, e outro exotérmico, oxidação de fração da matéria orgânica. Em sequência, seguindo o perfil da curva, destacam-se a presença de cinco picos: os três primeiros em 309, 367 e 430 °C de natureza exotérmica representando os processos de oxidação da matéria orgânica e mais dois de natureza endotérmica em 747 e 840 °C que representam as transições de fases. A primeira associada à conversão da estrutura α -Bi₂O₃, monoclinica cristalina, para β -Bi₂O₃, cristalina cúbica tipo fluorita, que de acordo com Bagdassarova^[46], é observada dentro do intervalo de temperatura de 710 a 740 °C e a segunda representa a temperatura de ponto de fusão do respectivo óxido.

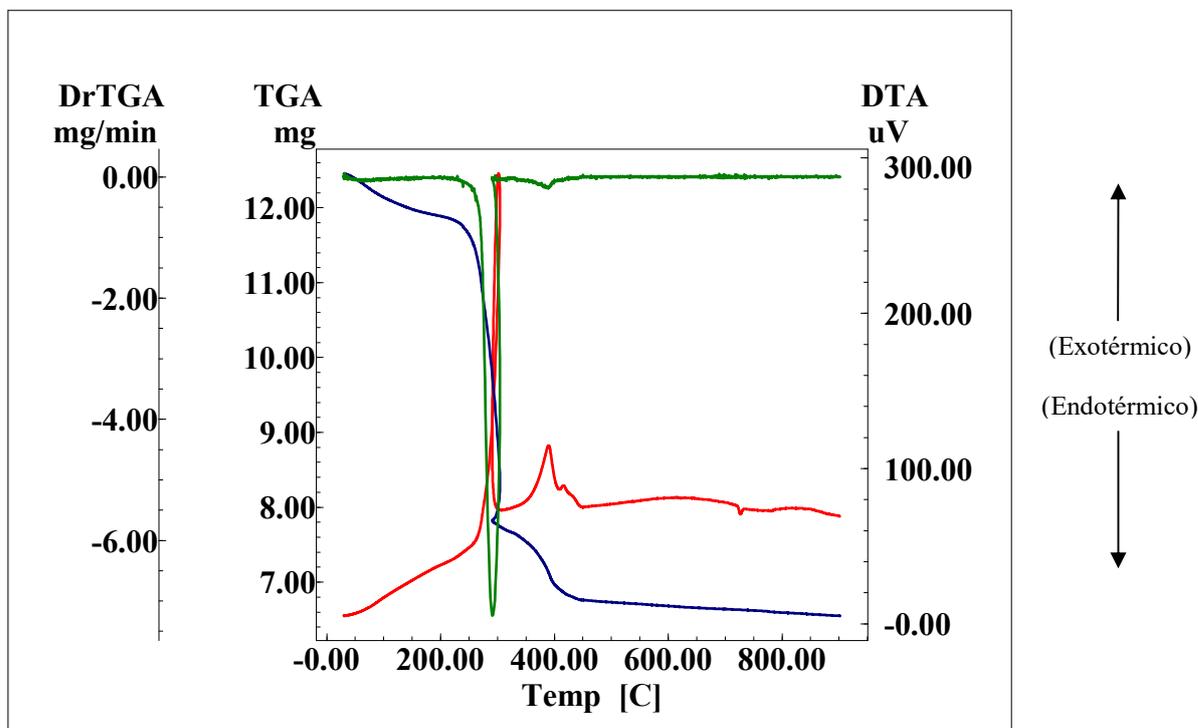
Não obstante a forma do perfil da curva TG mostrar visualmente a ocorrência de quatro etapas de degradação do complexo, o perfil da curva DTG mostra tão somente dois picos bem definidos. A razão para isso parece estar ligada às baixas intensidades das outras etapas de degradação do complexo em comparação com aquelas que são representadas pelos picos bem definidos.

Tabela 3. Dados da curva termogravimétrica do complexo de Bi₆O₄(OH)₄Cit₂.2H₂O (M1)

| Etapas | Perda de Massa (%) | Δ Temp. (°C) | Atribuições |
|----------------|--------------------|---------------------|--|
| Primeira Etapa | 4,82 | 30-171 | 2H ₂ O |
| Segunda Etapa | 8,35 | 171-300 | C ₆ H ₅ O ₃ |
| Terceira Etapa | 7,33 | 300-620 | C ₆ H ₅ O ₂ |
| Resíduos | 79,0 | 620-900 | 3Bi ₂ O ₃ |

5.1.4.2 Análise térmica do complexo de citrato de bismuto (M2)

Figura 17. Curvas termoanalíticas de TG, DTA, DTG do complexo BiCit.2H₂O (M2), no intervalo de temperatura de 30 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e um fluxo de atmosfera de ar 50 mL.min⁻¹.



As curvas TG-DTG-DTA para o complexo BiCit.2H₂O (M2) são apresentadas na Figura 17. O perfil da curva TG mostra inclinações da curva que são indicativas de três etapas de perda de massa. A primeira etapa com perda de massa de 8,1% é atribuída à desidratação do composto referente à saída de duas moléculas de água e oxidação de matéria orgânica no intervalo de 30 a 270 °C; a segunda etapa de 270 até 286 °C, com perda de massa de 22,49% e a terceira com perda de massa de 9,87% no intervalo de 286 a 650 °C. As duas últimas perdas de massa são atribuídas às etapas de eliminação da matéria orgânica por combustão do composto inicial e também, provavelmente, por descarbonização do material formado após o processo de combustão do complexo. O resíduo da ordem de 22,74% corresponde a Bi₂O₃.

Para o processo de desidratação do composto, referente à saída de duas moléculas de água, não foi possível a identificação do pico referente a esse processo de degradação do complexo por conta de parte da matéria orgânica que foi eliminada junto com as moléculas de água. A curva DTG também não mostra o pico relativo à perda de água. Desta forma, apenas os picos relativos às: segunda e terceira etapas de perda de massa, associadas à degradação da molécula do íon citrato, são observados. O pico próximo a 300 °C representa o máximo da velocidade da reação de combustão da

matéria orgânica do complexo. Esta afirmação tem como base uma intensidade muito grande deste pico que correspondente à inclinação fortemente negativa da tangente à curva TG, num intervalo muito estreito e próximo a esta temperatura.

A curva DTA mostra quatro picos em 300, 397, 415 e 727 °C. Os três primeiros são todos de natureza exotérmica e atribuídos aos processos de combustão de parte da matéria orgânica e uma provável, descarbonização ocorrendo simultaneamente. O último pico sendo à mudança de fase de α -Bi₂O₃ para a fase β -Bi₂O₃, porém, não se observa o pico relativo ao processo de fusão do óxido como no caso anterior (M1).

Comparando-se os perfis das curvas TG-DTG-DTA dos compostos de citrato de bismuto (M1 e M2) pode-se perceber a natureza completamente diferentes dos processos de degradação da matéria orgânica nesses compostos. No primeiro caso, para o complexo denotado por M1, a degradação parece ocorrer somente através de um único processo de oxidação e que é de natureza lenta, ao passo que, no segundo, o complexo denotado por M2, a degradação parece ocorrer por um processo onde estão envolvidos mecanismos de oxidação lento, seguido de um bem mais rápido, como por exemplo, a combustão.

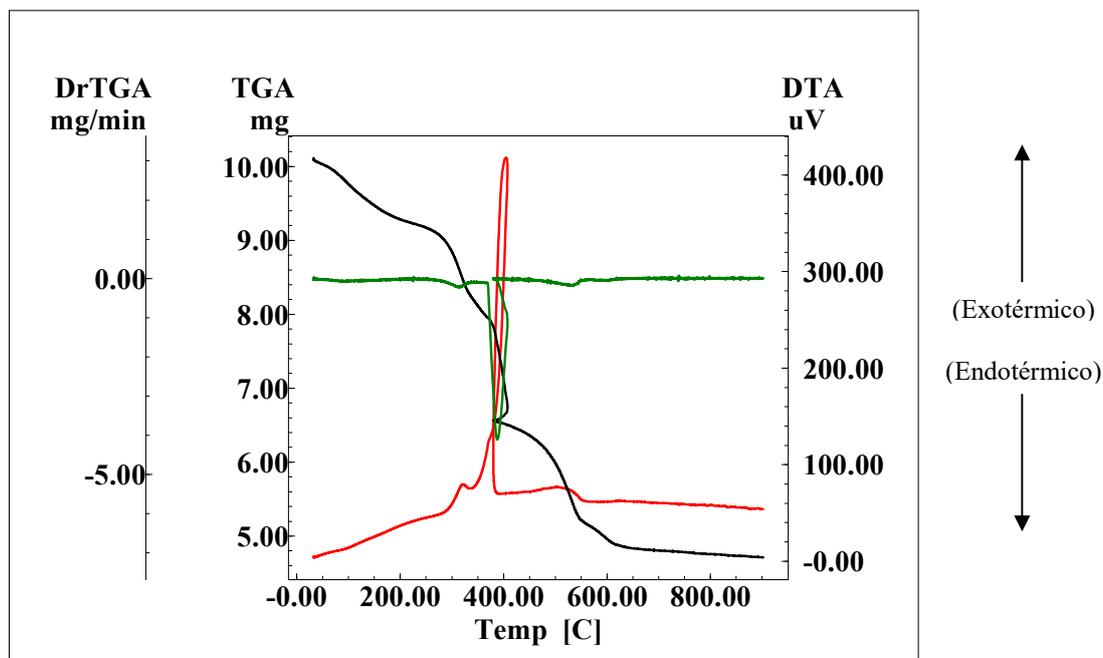
Tabela 4. Dados da curva termogravimétrica do complexo BiCit.2H₂O (M2)

| Etapas | Perda de Massa (%) | Δ Temp. (°C) | Atribuições |
|----------------|--------------------|---------------------|---|
| Primeira Etapa | 4,74 | 30-204 | 2H ₂ O |
| Segunda Etapa | 32,66 | 204-286 | x ₁ C ₆ H ₅ O ₇ |
| Terceira Etapa | 9,86 | 286-650 | x ₂ C ₆ H ₅ O ₇ |
| Resíduos | 52,74 | 600-900 | 1/2Bi ₂ O ₃ |

x₁ e x₂ são frações de massa do citrato.

5.1.4.3 Análise térmica do complexo de citrato de európio

Figura 18. Curvas termoanalíticas TG, DTA, DTG do complexo EuCit.2,5H₂O, com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹, em atmosfera de ar 50 mL.min⁻¹ e no intervalo de temperatura de 30 a 900 °C.



As curvas TG-DTG-DTA para o complexo EuCit.2,5H₂O são mostradas na Figura 18. De acordo com a curva DTG, as perdas de massas acontecem em quatro etapas.

As perdas de massas observadas na curva TG são das ordens de 9,55; 9,36; 16,5 e 17,4%, as quais parecem corresponder aos eventos de desidratação e oxidação da matéria orgânica, sendo a primeira referente à eliminação de duas moléculas de água e as demais, às perdas de CO e meia molécula de água, na segunda etapa, e frações dos fragmentos do citrato na terceira e quarta etapas, respectivamente.

A curva DTG mostra quatro deflexões com picos em 92, 315, 389 e 519 °C, sendo a deflexão com pico de maior intensidade, a terceira etapa de perda de massa na curva TG, se refere ao processo de combustão de fração da matéria orgânica do complexo.

A curva DTA apresenta picos nas temperaturas 92, 320, 404 e 519 °C aos quais podem ser associados os processos: endotérmico, referente à temperatura do primeiro pico, e exotérmicos para as outras três temperaturas.

O resíduo de 46,5% do complexo de partida corresponde a uma massa 176 g/mol, cujo valor concorda com a obtenção do Eu_2O_3 com um alto grau de pureza, uma vez que, a massa do resíduo, óxido de európio é de 175 g/mol.

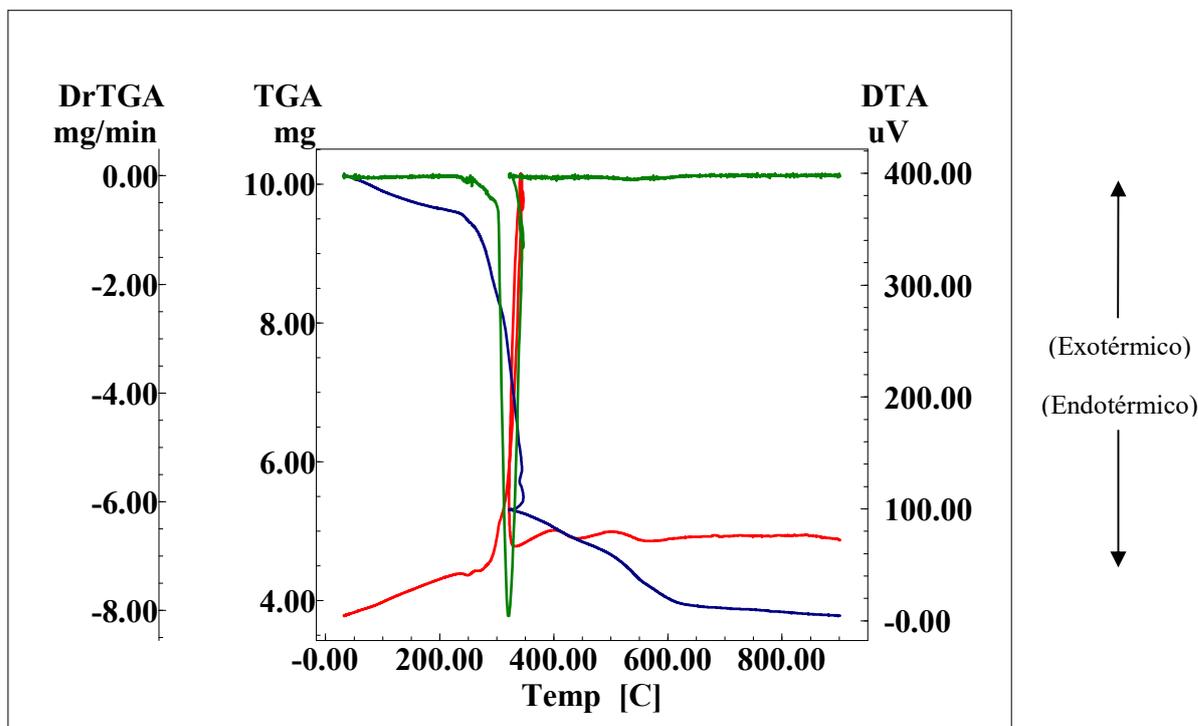
Tabela 5. Dados da curva termogravimétrica do complexo $\text{EuCit.2,5H}_2\text{O}$

| Etapas | Perda de Massa (%) | Δ Temp. ($^{\circ}\text{C}$) | Atribuições |
|----------|--------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Primeira | 9,55 | 30-210 | $2\text{H}_2\text{O}$ |
| Segunda | 9,36 | 210-345 | $\text{CO}+1/2\text{H}_2\text{O}$ |
| Terceira | 16,5 | 345-390 | $x_1\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_7$ |
| Quarta | 17,4 | 390-650 | $x_2\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_7$ |
| Resíduo | 46,5 | 650-900 | $1/2\text{Eu}_2\text{O}_3$ |

x_1 e x_2 são frações do citrato.

5.1.4.4 Análise térmica do complexo de citrato de európio com 1,10-fenantrolina

Figura 19. Curvas termoanalíticas TG, DTA, DTG dos complexos EuCit.1/2(fen).2H₂O com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹, em atmosfera de ar 50 mL.min⁻¹, no intervalo de temperatura 30 a 900 °C



Os perfis das curvas TG-DTG-DTA são apresentados na Figura 19. Para o complexo EuCit.1/2.fen.H₂O. A curva DTG mostra que a degradação do referido complexo se dá por meio de cinco etapas, ocorrendo nos intervalos de temperatura: (30-208) °C, (208 – 260) °C, (260 – 330) °C, (330 – 458) °C, (458 – 562) °C e (562 – 680) °C. Todavia, apenas quatro intervalos foram considerados na análise da curva TG, cujos percentuais de perda de massa encontrados foram 7,7%; 27,83%; 15,38% e 9,43%. A primeira etapa corresponde à eliminação de uma molécula de água e oxidação de uma fração muito pequena de matéria orgânica, a segunda e a terceira representam a perda de parte da 1,10-fenantrolina e do ligante e a quarta concorda com a descarbonização de uma provável espécie intermediária de európio formado durante o processo de degradação.

O pico na curva DTA em 342 °C, com intensidade muito inferior ao do pico em 442 °C, não é bem definido, podendo ser o resultado de processos de naturezas diferentes, como por exemplo, a junção de mais de um processo: endotérmico e exotérmico.

O resíduo, cuja percentagem é de 39,66% do complexo de partida, corresponde à formação do $\frac{1}{2}$ Eu_2O_3 .

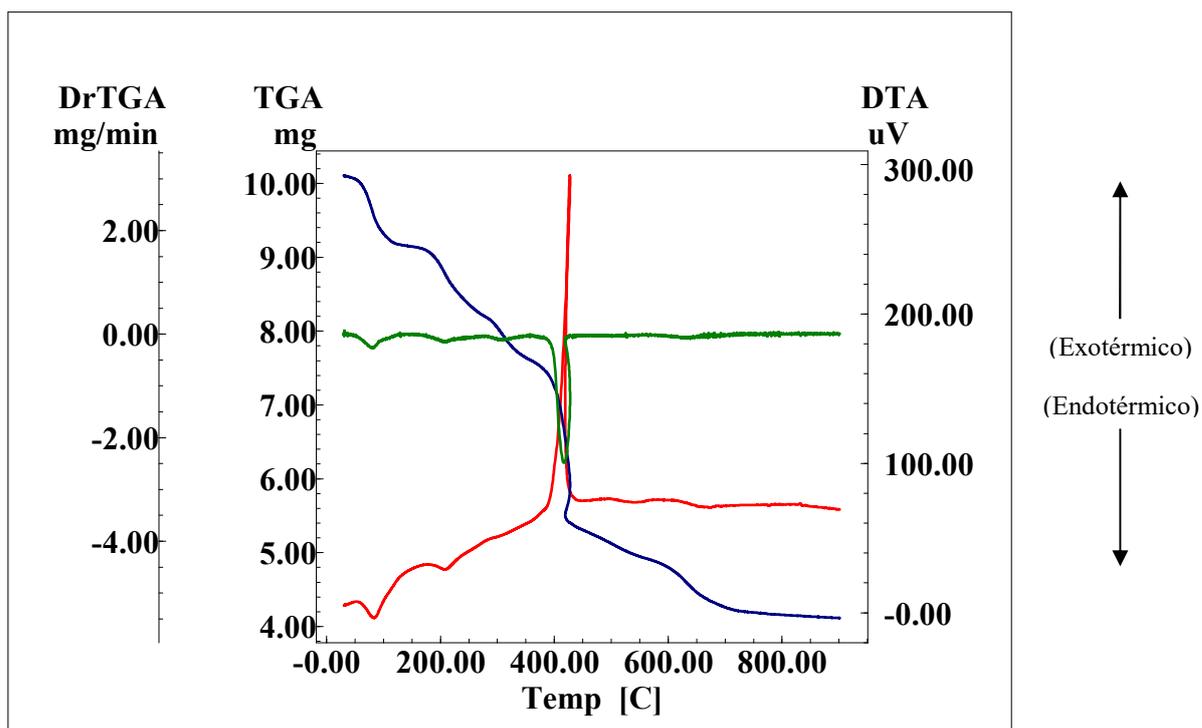
Tabela 6. Dados da curva termogravimétrica do complexo $\text{EuCit.}1/2(\text{fen}).2\text{H}_2\text{O}$

| Etapas | Perda de Massa (%) | Δ Temp. (°C) | Atribuições |
|----------------|--------------------|---------------------|---|
| Primeira Etapa | 7,7 | 30-260 | $2\text{H}_2\text{O}$ |
| Segunda Etapa | 27,83 | 260-330 | $x_1\text{fen}+x_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ |
| Terceira Etapa | 15,38 | 330-460 | $x_3\text{fen}+x_4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ |
| Quarta Etapa | 9,43 | 460-700 | CO_2 |
| Resíduos | 39,66 | 700-900 | $\frac{1}{2} \text{Eu}_2\text{O}_3$ |

x_1 e x_3 são frações de 1,10-fenantrolina e x_2 e x_4 do citrato.

5.1.4.5 Análise térmica do complexo de citrato de gadolínio

Figura 20. Curvas termoanalíticas TG, DTA, DTG do complexo GdCit.2H₂O com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹, em atmosfera de ar 50 mL.min⁻¹, no intervalo de temperatura 30 a 900 °C



As curvas TG-DTG-DTA para o complexo GdCit.2H₂O são mostradas na Figura 20. Segundo o perfil da curva DTG, as perdas de massas acontecem em cinco etapas, porém, na análise da curva TG serão consideradas apenas duas etapas tendo em vista a não existência de patamares bem definidos para as outras três etapas.

As perdas de massas observadas são das ordens de 16,1% e 36,76%, as quais parecem corresponder aos eventos de desidratação, decomposição e oxidação da matéria orgânica, sendo a primeira devida à eliminação de duas moléculas de água mais uma molécula de CO e a segunda à oxidação do citrato restante, provavelmente, esta última, através de processos de combustão e decomposição por descarbonização. As massas, correspondendo às respectivas percentagens sendo de 64 g/mol, para a primeira etapa, e de 137 g/mol para a segunda. O resíduo encontrado, de 46,61% do complexo de partida, representa, teoricamente, a massa de ½ Gb₂O₃, cujo resultado concorda com a obtenção de um significativo grau de pureza desse óxido.

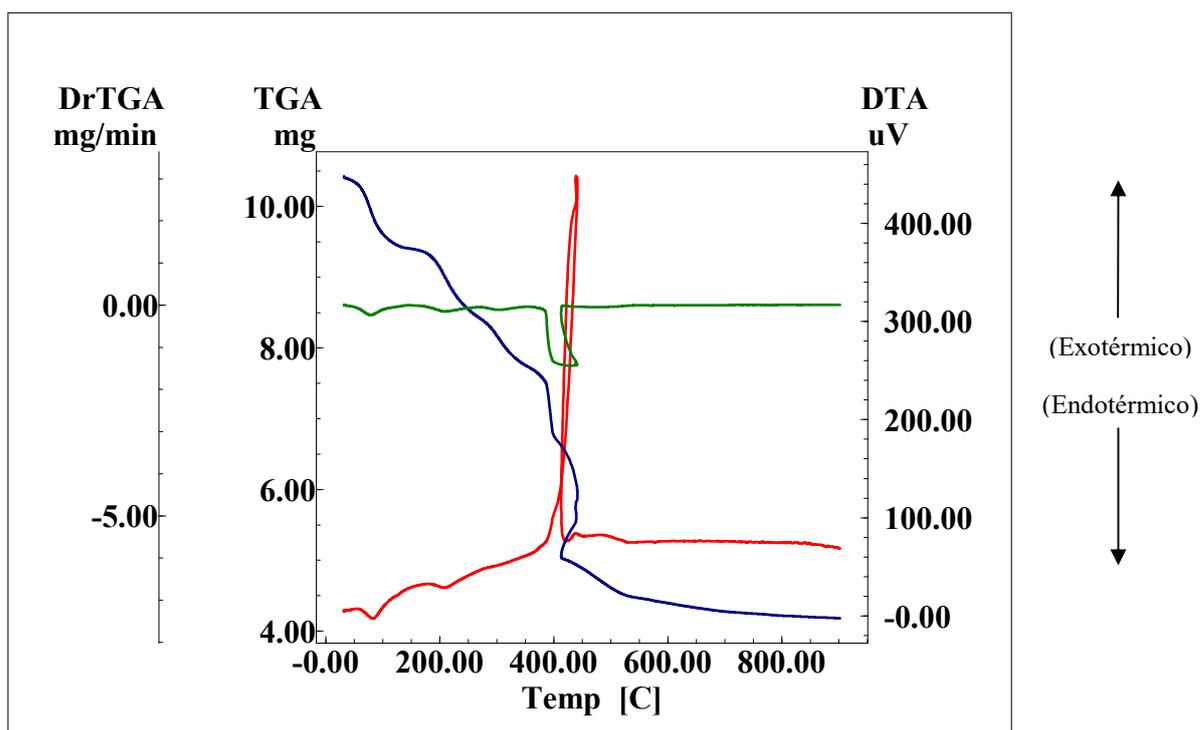
A curva DTA apresenta cinco picos nas temperaturas 192, 285, 430, 574 e 630 °C, cujos valores podem ser associados a processos endotérmicos e exotérmicos. Os dois primeiros são de natureza exotérmica, o terceiro de natureza exotérmica representando o processo de combustão de grande parte da matéria orgânica do complexo e os dois últimos não estão bem definidos, pois, seguindo-se a curva observa-se inflexões que podem representar eventos endotérmicos ou exotérmicos. .

Tabela 7. Dados da curva termogravimétrica do complexo GdCit.2H₂O

| Complexo | Perda de Massa (%) | Δ Temp. (°C) | Atribuições |
|----------------|--------------------|---------------------|--|
| Primeira Etapa | 16,1 | 30-354 | 2H ₂ O + CO |
| Segunda Etapa | 36,76 | 354-900 | C ₅ H ₅ O _{4,5} |
| Resíduos | 46,61 | | 1/2Gd ₂ O ₃ |

5.1.4.6 Análise térmica do complexo de citrato de térbio

Figura 21. Curvas termoanalíticas TG, DTA, DTG do complexo TbCit.3H₂O com taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹, em atmosfera de ar 50 mL.min⁻¹, no intervalo de temperatura de 30 a 900 °C



As curvas TG-DTG-DTA para o complexo TbCit.3H₂O são mostradas na Figura 21. Segundo o perfil da curva DTG, as perdas de massas acontecem em cinco etapas, porém, a localização do patamar referente à última etapa não é bem definido, por isso, serão consideradas apenas quatro etapas.

As perdas de massas observadas são das ordens de 9,86%; 9,5%; 6,23% e 34,1%, as quais parecem corresponder aos eventos de desidratação, decomposição e oxidação da matéria orgânica, sendo a primeira devido à eliminação de duas moléculas de água e as demais perdas à eliminação da matéria orgânica por meio de processos de decomposição, combustão e também provavelmente por descarbonização.

A curva DTA apresenta apenas três picos bem definidos nas temperaturas de 83, 206 e 413 °C a quem são associados os processos endotérmicos, referentes ao primeiro e segundo picos, e exotérmico referente ao terceiro pico. O pico de temperatura que

corresponderia ao processo de uma provável descarbonização não foi detectado na curva DTA, talvez porque junto desse processo esteja ocorrendo outro, de igual valor energético mais de natureza inversa, de tal modo a anular o efeito produzido pela descarbonização.

O resíduo encontrado foi 47% do complexo de partida correspondendo a uma massa de 187 g/mol, cujo resultado concorda com a obtenção de $\frac{1}{4}$ da massa de Tb_4O_7 , o que representa um alto grau de pureza do óxido de térbio.

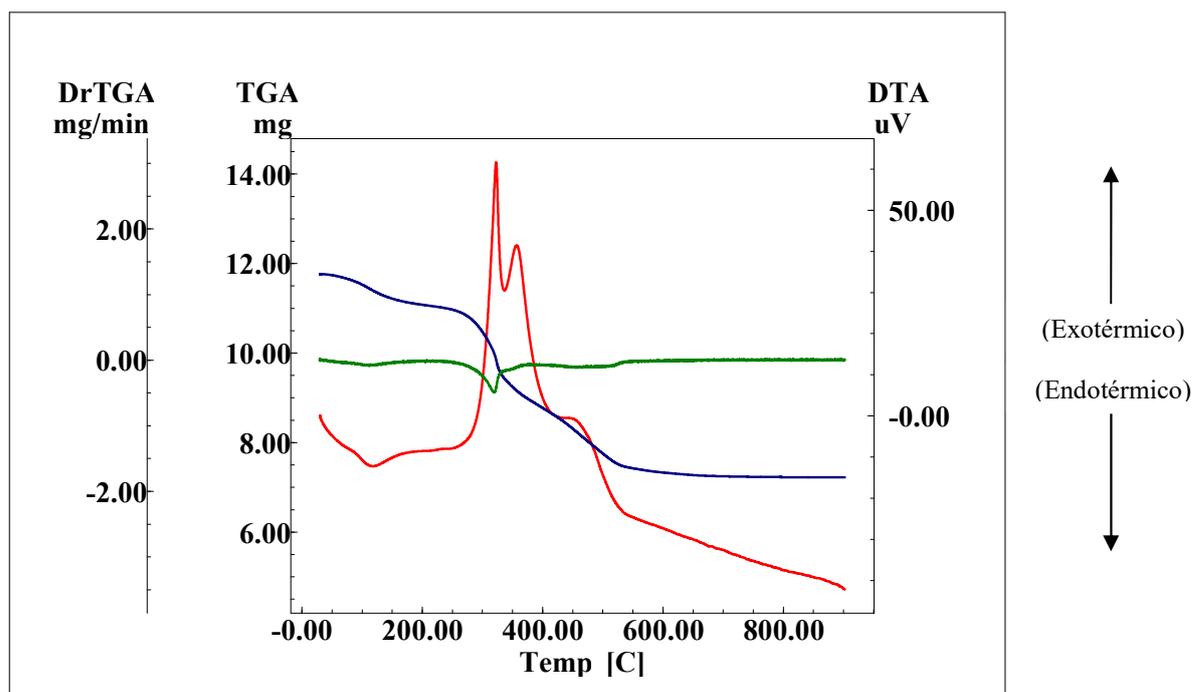
Tabela 8. Dados da curva termogravimétrica do complexo $TbCit.4H_2O$

| Etapas | Perda de Massa (%) | Δ Temp. (°C) | Atribuições |
|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| Primeira | 8,22 | 30-109 | $2H_2O$ |
| Segunda e terceira | 13,03 | 109-360 | $x_1C_6H_5O_7+H_2O$ |
| Quarta e quinta | 32,07 | 360-750 | $x_2C_6H_5O_7$ |
| Resíduos | 46,75 | 750-900 | $1/4Tb_4O_7$ |

x_1 e x_2 são frações de massa do citrato

5.1.4.7 Análise térmica do complexo heteronuclear de citratos de bismuto e európio

Figura 22. Curvas termoanalíticas TG, DTA, DTG do complexo $[\text{Bi}_2\text{EuCit}_{2.3}\text{H}_2\text{O}](\text{H}_2\text{O})_3$ taxa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de ar $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura 30 a $900\text{ }^\circ\text{C}$.



Na figura 22. São apresentadas as curvas TG-DTG-DTA para o complexo $[\text{Bi}_2\text{EuCit}_{2.3}\text{H}_2\text{O}](\text{H}_2\text{O})_3$. A curva TG mostra inclinações compatíveis, visualmente, com três etapas de degradação do complexo, as quais se referem à desidratação e oxidação da matéria orgânica. A primeira etapa com perda de massa de 6,09% se refere ao processo de desidratação e de decomposição com perda de massa da ordem de 28 g. A segunda e terceira etapas se referem à oxidação das duas moléculas do ligante com uma perda de massa de 32,6%, provavelmente, pelos processos de combustão, em razão da atmosfera de ar presente durante todo o processo de degradação do complexo. O resíduo com 60,3% concorda com a obtenção de uma mistura de óxido de bismuto e de európio, cuja composição é a seguinte $\text{Bi}_2\text{EuO}_{4,5}$, a qual pode representar uma mistura de dois óxidos tendo formulações diferentes: $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 1/2\text{Eu}_2\text{O}_3$ ou $1/2\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BiEuO}_3$ ou um óxido misto do tipo $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0,5}$.

No perfil da curva DTG nota-se quatro defecções, as quais são concordantes com os quatro picos encontrados na curva DTA. Esta por sua vez, mostra a presença de quatro picos nas temperaturas de 115, 319, 356 e $435\text{ }^\circ\text{C}$, sendo um pico de natureza endotérmica, o primeiro, e os outros três exotérmicos. O primeiro corresponde à saída de três moléculas de água e os outros três se referem à eliminação de mais três

moléculas de água e à degradação das moléculas do citrato pelos processos acima mencionados.

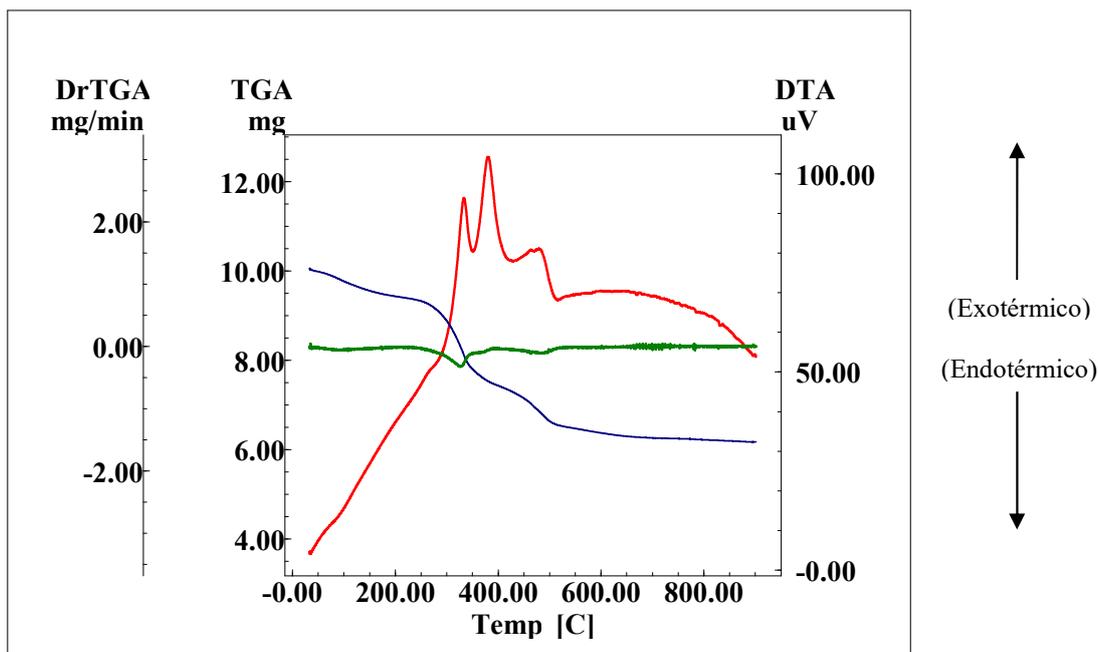
Tabela 9. Dados da curva termogravimétrica do complexo $(\text{Bi}_2\text{EuCit}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6)$

| Etapas | Perda de Massa (%) | $\Delta\text{Temp. (}^\circ\text{C)}$ | Atribuições |
|----------|--------------------|---------------------------------------|---|
| Primeira | 6,36 | 30-220 | $3\text{H}_2\text{O}$ |
| Segunda | 19,57 | 220-330 | $x_1\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ |
| Terceira | 13,12 | 330-600 | $x_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ |
| Resíduo | 60,7 | 600-900 | $\text{Bi}_2\text{EuO}_{4,5}$ |

x_1 , e x_2 são frações de massa do citrato.

5.1.4.8 Análise térmica do complexo heteronuclear de citrato bismuto e gadolínio

Figura 23. Curvas termoanalíticas TG, DTA, DTG do complexo $[\text{Bi}_2\text{GdCit}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$, taxa de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, em atmosfera de ar $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura 30 a $900 \text{ }^\circ\text{C}$



As curvas TG-DTG-DTA para o complexo $[\text{Bi}_2\text{GdCit}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ são mostradas na figura 23. O perfil da curva DTG é concordante com três etapas de perda de massa, com picos de temperatura máxima em 102 , 340 e $473 \text{ }^\circ\text{C}$. A análise da curva TG relacionada com essas temperaturas concorda com as perdas de massa de $4,57\%$; $17,86\%$ e 16% nos intervalos de temperatura de $(30 - 200) \text{ }^\circ\text{C}$, $(200 - 400) \text{ }^\circ\text{C}$ e de $(400 - 750) \text{ }^\circ\text{C}$. A esses intervalos são atribuídas às perdas de três moléculas de água mais eliminação de matéria orgânica por oxidação, para o primeiro, uma fração do citrato e mais três moléculas de água, para o segundo, e para terceiro intervalo, a fração restante do ligante que deve ocorrer por meio da oxidação da matéria orgânica com o oxigênio da atmosfera de ar utilizada no experimento. O resíduo obtido de $60,3\%$ corresponde à formação de um óxido de bismuto e gadolínio tendo a seguinte composição Bi_2GdO_4 qual pode representar a mistura de dois óxidos tendo formulações diferentes: $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 1/2\text{Gd}_2\text{O}_3$ ou $1/2\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{BiGdO}_3$ ou um óxido misto do tipo $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,5}$.

A curva DTA mostra picos em 332 , 382 , 464 e $481 \text{ }^\circ\text{C}$, que são atribuídos a processos exotérmicos de degradação do complexo. Por outro lado, o pico que corresponderia ao processo endotérmico de desidratação não é mostrado de uma forma

bem definida. Este fato pode ser explicado ao considerar-se que o processo de desidratação, que é endotérmico, estar acompanhado por um processo exotérmico de maior grandeza, que é a oxidação inicial de uma fração muito pequena de matéria orgânica que pode ser citrato ou resquícios de solvente.

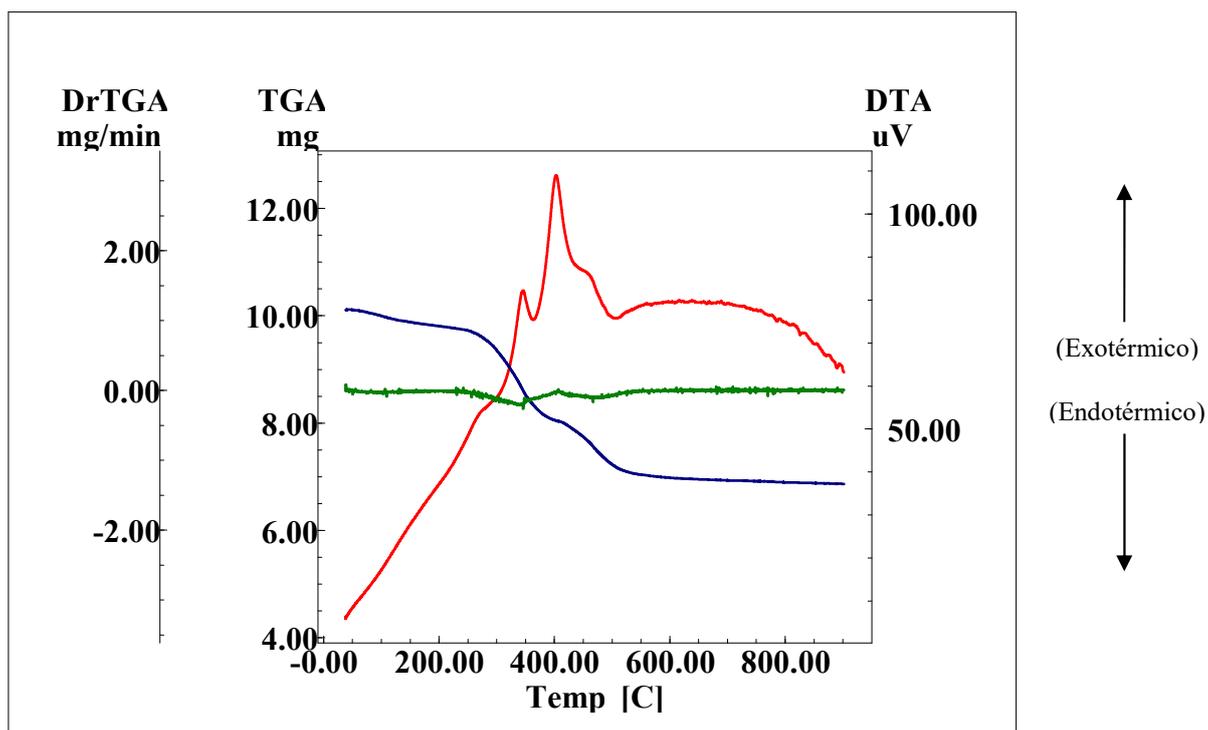
Tabela 10. Dados da curva Termogravimétrica do complexo $[\text{Bi}_2\text{GdCit}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}](\text{H}_2\text{O})_3$

| Etapas | Perda de Massa (%) | Δ Temp.(°C) | Atribuições |
|----------|--------------------|--------------------|---|
| Primeira | 4,57 | 30-200 | $3\text{H}_2\text{O}$ |
| Segunda | 17,86 | 200-400 | $x_1\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ |
| Terceira | 16,00 | 400-750 | $x_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ |
| Resíduo | 60,37 | 750-900 | $\text{Bi}_2\text{GdO}_{4,5}$ |

x_1 e x_2 são frações do ligante

5.1.4.9 Análise térmica do complexo heteronuclear de citrato de bismuto e térbio

Figura 24. Curvas termoanalíticas TG, DTA, DTG do complexo $[\text{BiTbCit.H}_2\text{O}]_2(\text{H}_2\text{O})_3$ com taxa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de ar $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, no intervalo de temperatura 30 a $900\text{ }^\circ\text{C}$



As curvas TG-DTG-DTA para o complexo $[\text{BiTbCit.H}_2\text{O}]_2(\text{H}_2\text{O})_3$ são mostradas na figura 24. O perfil da curva DTG é concordante com três etapas de perda de massa, com picos de temperatura máxima em 102 , 340 e $473\text{ }^\circ\text{C}$. A análise da curva TG relacionada com essas temperaturas concordam com as perdas de massa de $4,54\%$; $14,5\%$ e $12,16\%$ nos intervalos de temperatura de $(30 - 189)\text{ }^\circ\text{C}$, $(189 - 360)\text{ }^\circ\text{C}$, $(360 - 750)\text{ }^\circ\text{C}$. A esses intervalos foram atribuídas às perdas de três moléculas de água mais eliminação de matéria orgânica por oxidação, para o primeiro, duas moléculas de água mais uma fração do citrato, para o segundo, e o restante do citrato para o terceiro intervalo. As duas últimas etapas foram associadas a processos de decomposição, com eliminação de água, e de oxidação da parte orgânica tendo em vista a presença de uma atmosfera oxidante utilizada durante o experimento. O resíduo final de 69% concorda bem com a formação do óxido BiTbO_3 . A curva DTA mostra picos em 263 , 344 , 403 e $460\text{ }^\circ\text{C}$ que são atribuídos a processos exotérmicos de degradação do complexo,

todavia, o pico que corresponderia ao processo de desidratação não é observado e igualmente os picos correspondentes às mudanças de fase referentes à transição de α - Bi_2O_3 para β - Bi_2O_3 e ao ponto de fusão desta última fase. Tal observação sugere que os óxidos formados não se tratam de uma mistura dos dois óxidos, isto é, Bi_2O_3 mais Tb_2O_3 , salvo se algum processo exotérmico de igual intensidade energética esteja ocorrendo no intervalo de temperatura entre (700 – 900) °C de tal forma a mascarar tais mudanças de fases que são de natureza endotérmica.

Tabela 11. Dados da curva termogravimétrica do complexo $[\text{TbBiCit.H}_2\text{O}]_2(\text{H}_2\text{O})_3$

| Etapas | Perda de Massa (%) | Δ Temp. (°C) | Atribuições |
|----------|--------------------|---------------------|---|
| Primeira | 4,58 | 30-212 | $3\text{H}_2\text{O}$ |
| Segunda | 16,82 | 212-392 | $x_1\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Terceira | 12,16 | 392-750 | $x_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ |
| Resíduos | 69,04 | 750-900 | 2BiTbO_3 |

x_1 e x_2 são frações de massa do citrato.

Uma comparação dos perfis das curvas TG e DTG da degradação térmica dos complexos heteronucleares de bismuto com európio, com gadolínio e com térbio mostra que os perfis dos complexos são muito semelhantes, porém, o perfil da curva DTA mostra que há uma diferença de comportamento térmico entre o complexo de európio e os de gadolínio e de térbio, sendo os perfis desses dois últimos também muito semelhantes entre si. A razão para tal diferença parece estar relacionada à presença de frações de substâncias orgânicas outras, diferentes de citrato, como resquício de solventes, por exemplo.

5.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho visa à identificação de grupos funcionais pertencentes a uma molécula e, portanto, é uma ferramenta importante e de grande utilidade para a análise da estrutura de um composto.

Neste trabalho a utilização da espectroscopia de infravermelho tem como objetivo investigar a possível coordenação dos ligantes: íon citrato e 1,10-fenatrolina, aos cátions trivalentes de európio, gadolínio, térbio e bismuto, comparando-se os espectros vibracionais dos ligantes livres com os respectivos espectros dos ligantes coordenados a essas espécies metálicas e, além disso, também verificar a presença de moléculas de água nos respectivos complexos, homonucleares e heteronucleares, bem como atribuir os possíveis tipos de ligações dos grupos carboxilatos do íon citrato com os íons metálicos, tanto nos complexos homonucleares como nos heteronucleares.

Foram registrados os espectros de absorção na região do infravermelho dos agentes complexantes citrato de sódio e 1,10-fenatrolina, citratos dos complexos homonucleares simples de bismuto, európio, gadolínio e térbio e citratos dos complexos heteronucleares de bismuto e os íons lantanídeos acima nomeados e, por fim, do complexo de citrato de európio com 1,10-fenatrolina. Os espectros são apresentados respectivamente nas Figuras 26 a 28 e Tabelas 12 a 15.

Nas Figuras de 26 a 28 são mostrados os espectros de infravermelho dos (i) ligantes Cit^{3-} e 1,10-fenatrolina; (ii) dos complexos homonucleares $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4\text{Cit}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M1), $\text{BiCit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M2), $\text{EuCit} \cdot 1/2(\text{fen}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LnCit} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e (iii) complexos heteronucleares de $\text{Bi}_2\text{LnCit}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para os íons de európio e gadolínio, e $(\text{BiTbCit} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$. Todos os complexos tendo como contra íon um ou mais ânions citratos e moléculas de água, quando irradiados com radiação infravermelho na região entre 4000 e 400 cm^{-1} , apresentam espectros cujos modos de vibração principais aparecem na forma de bandas com intensidades máximas em torno das frequências de 3590 , 3450 , 2950 , 2900 , 1559 , 1382 , 838 e 892 cm^{-1} , sendo os dois primeiros valores representativos das vibrações da água de cristalização, os dois seguintes do grupo CH_2 e os quatro últimos do íon carboxilatos. Enquanto, o primeiro e o terceiro valores da sequência acima correspondem ao modo de estiramento assimétrico, o segundo e o

quarto correspondem ao modo simétrico das vibrações da água e do grupo CH₂ do citrato, respectivamente. Dentre estas quatro, as duas últimas são as vibrações dos modos de deformação angular e as outras duas primeiras são os modos correspondentes às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilatos, respectivamente.

Os Espectros de todos complexos são muito semelhantes ao espectro do citrato de sódio, em relação às bandas referentes aos modos de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato. Ao se comparar os espectros de infravermelho dos complexos de citrato de bismuto (métodos M1 e M2), lantanídeos, bismuto e lantanídeos, európio e 1,10-fenantrolina com o espectro do sal Na₃Cit, verifica-se um deslocamento para região de menor frequência da banda em torno de 1559 cm⁻¹, correspondente á vibração de estiramento assimétrica do carboxilato, onde o deslocamento da banda varia de complexo para complexo. Os pequenos deslocamentos encontrados constitui uma informação útil que indica a ocorrência de coordenação dos grupos carboxilatos do citrato aos centros metálicos. Também se observa, em todos os complexos, uma banda em torno de 1382 cm⁻¹, que pode ser associada ao modo de estiramento simétrico deste mesmo grupo, a qual quase não varia de complexo para complexo. Além das bandas referentes ao citrato, são observadas em todos os espectros dos complexos e dos ligantes bandas associadas às moléculas de água, fisicamente adsorvidas tanto aos complexos como aos ligantes, e também coordenadas aos complexos. As frequências correspondentes às vibrações de estiramento das moléculas de água em materiais em fase condensada são geralmente localizadas nas regiões de frequências entre 3200 a 3650 cm⁻¹.

Segundo Lakhmnan^[46], a água de cristalização produz bandas em 3650, 3436 e 1625 cm⁻¹. Em alguns complexos como o GdCitH₂O e TbCitnH₂O, são observadas duas bandas entre 3600 e 3400 cm⁻¹, uma estreita em 3590 cm⁻¹ que pode ser devida ao estiramento assimétrico do O-H do citrato e outra mais larga em torno de 3450 cm⁻¹, que pode ser associada ao modo de estiramento simétrico da molécula de água mais ligação por ponte de hidrogênio, realizadas pelas moléculas de água adsorvidas fisicamente. Além dessas bandas, em todos os espectros dos complexos foi observada a presença de uma banda larga em 3350 cm⁻¹, que pode ser associada a pontes de hidrogênio mais estiramento simétrico do grupo - COH. A banda de deformação angular da água em torno de 1625 cm⁻¹ não foi detectada nos espectros de todos os compostos

estudados neste trabalho. A razão para isso, é que nessa região está presente também a banda de estiramento assimétrico dos íons carboxilatos que é muito mais intensa e larga que a da água e de sorte que deve haver uma coalescência entre essas bandas, resultando no aparecimento de uma única banda nessa região do espectro.

De uma forma geral, no espectro do complexo de európio tendo como ligantes o íon citrato e a 1,10-fenantrolina, apenas algumas bandas referentes 1,10-fenantrolina apresentaram intensidades significativas de tal forma que somente foi possível fazer-se às atribuições de algumas frequências dos modos de vibração desse ligante. As outras bandas ou foram encobertas ou aparecem juntas na mesma frequência das bandas do ânion citrato

Os valores das frequências dos modos de estiramento: assimétrico e simétrico dos grupos carboxilatos são informações muito importantes para a identificação do modo como esse ânion está interagindo com a espécie metálica, com carga positiva, nos complexos. De acordo com a literatura, o modo como este grupo está coordenado à espécie metálica pode ser denotado pela diferença entre os valores das frequências associadas aos modos assimétrico e simétrico. Quando a diferença está próxima àquela do sal de partida, como por exemplo, Na_3Cit , cuja diferença nesse trabalho é 200 cm^{-1} , diz-se que a ligação é feita por ponte ou quelação bidentada, ao passo que, quando a diferença é muito maior que a do sal diz-se então que a ligação é monodentada.

Nos complexos dos citrato de lantanídeos e de bismuto, as diferenças encontradas, entre as frequências dos modos assimétrico e simétrico do ânion carboxilato são todas compatíveis com interações de natureza iônica desse grupo, ou seja, este ânion está atuando junto ao íon metálico de cada complexo ou de forma bidentada ou através de quelação ou ponte, pois, as diferenças encontradas foram menores do que o valor para Na_3Cit .

Para o caso do citrato de bismuto era esperado um valor maior de Δ que o sal Na_3Cit , uma vez que há a possibilidade de formação de ligação monodentada entre os grupos carboxilatos e o bismuto, tendo em vista que, em sua grande maioria, os compostos do elemento bismuto são de natureza covalente. Este comportamento não foi confirmado, porém, contrariamente, para o material citrato de bismuto, particularmente, para aquele obtido pelo método de síntese denotado por M2, o valor de Δ é bem menor que o do Na_3Cit , sendo por isso, considerado indicativo de uma possível coordenação

do tipo bidentada entre os grupos carboxilatos do citrato e o íon bismuto. Um aspecto bastante interessante observado no espectro do citrato de bismuto foi o aumento na intensidade (i) da banda relativa ao modo de estiramento simétrico em relação ao modo assimétrico e (ii) da banda em torno de 600 cm^{-1} , quando comparadas com as intensidades dessas mesmas bandas no Na_3Cit . Outro complexo que apresentou um valor de Δ semelhante ao do citrato de bismuto foi o do citrato de európio. Todos os outros complexos têm valores de Δ em torno de 175, valor próximo então de 200 cm^{-1} , o que sugere uma interação entre íon citrato e os íons metálicos do tipo ponte de acordo com Silverstein^[48].

Uma visão dos perfis dos espectros dos complexos mononucleares, na região de maiores frequências do citrato de bismuto (M2) e dos citrato dos lantanídeos, mostra que há uma semelhança entre os perfis dos complexos de: (i) bismuto e európio e (ii) gadolínio e térbio, sendo que estes dois últimos guardam semelhança com o do citrato de sódio. Por outro lado, os espectros dos complexos heteronucleares são muito semelhantes e diferem bastante do espectro do citrato de sódio.

Na Figura 25 são mostradas além das bandas dos grupos carboxilatos, bandas associadas aos modos vibracionais de estiramento do anel da 1,10-fenantrolina ν ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$), que aparecem na região de frequências entre 1620 a 1500 cm^{-1} . A comparação entre os espectros da 1,10-fenantrolina livre e nos complexos mostra que algumas das frequências dessas bandas foram deslocadas para outras regiões do espectro, ora para menores ora para maiores valores de frequências, evidenciando assim a coordenação desse ligante, possivelmente, através dos seus dois átomos de nitrogênio ao íon Eu^{3+} .

5.2.1 Espectros de absorção na região do infravermelho: (a) Citrato de sódio (Na_3Cit), (b) 1,10-fenantrolina (fen).

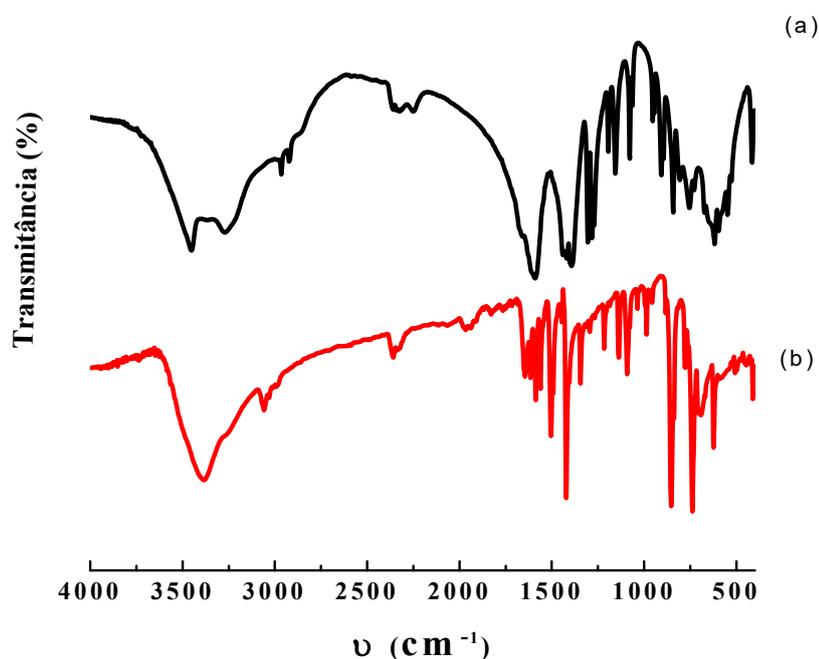


Tabela 12. Modos vibracionais observados nos ligantes (a) citrato de sódio Na_3Cit e (b) 1,10-fenantrolina (fen).

| 1,10-fenantrolina | Atribuições | Na_3Cit | Atribuições |
|---|-------------------------------|---|----------------------------------|
| 3485 cm^{-1} | $\nu(\text{OH})$ | Na_3Cit | Atribuições |
| 3058 cm^{-1} | $\nu_{\text{ass}}(\text{CH})$ | 1382 cm^{-1} | $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$ |
| 3030 cm^{-1} | $\nu_{\text{sim}}(\text{CH})$ | 1559 cm^{-1} | $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ |
| 1620 cm^{-1} | $\nu(\text{CC,CN})$ | 2880-2945 cm^{-1} | CH_2 |
| 1500 cm^{-1} | $\nu(\text{CC,CN})$ | 920, 938 e 963 cm^{-1} | (CC) |
| 852 cm^{-1} | $\gamma(\text{CH})$ | 3650 3436 e 3241 cm^{-1} | (OH) |
| 736 cm^{-1} | $\gamma(\text{CH})$ | 1625 cm^{-1} | (O-H-O) |
| 621 cm^{-1} | $\delta(\text{CCN,CCC})$ | | |

5.2.2 Espectros de adsorção na região do infravermelho: (a) Citrato de sódio (Na₃Cit), (b) BiCit , (c) EuCit, (d) TbCit , (e) GdCit.

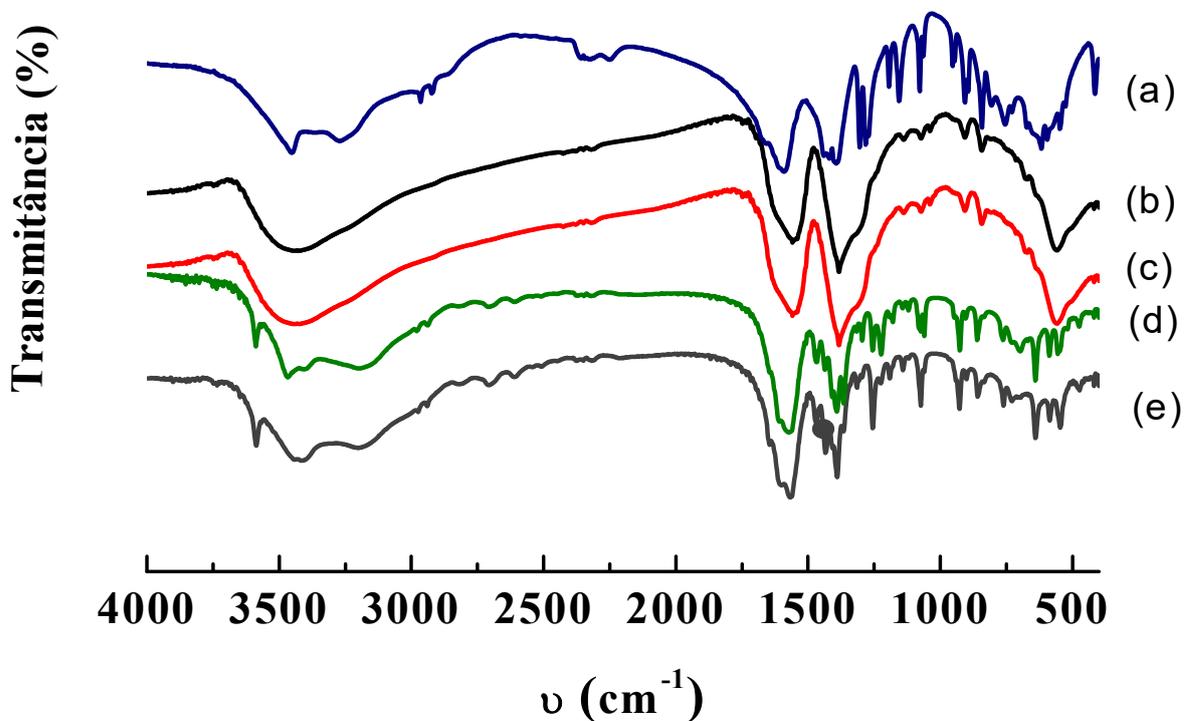


Tabela 13. Modos vibracionais do grupo carboxilato (COO⁻) observados no citrato de sódio e nos complexos homonucleares, respectivamente: (a) Na₃Cit, (b) EuCit, (c) GdCit e (d) TbCit.

| BiCit (M1) | EuCit.2H ₂ O | TbCit.3H ₂ O | GdCit.3H ₂ O | Na ₃ Cit | Atribuições |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|
| 1382 cm ⁻¹ | 1384 cm ⁻¹ | 1384 cm ⁻¹ | 1384 cm ⁻¹ | 1382 cm ⁻¹ | vsin(COO ⁻) |
| 1562 cm ⁻¹ | 1575 cm ⁻¹ | 1570 cm ⁻¹ | 1568 cm ⁻¹ | 1559 cm ⁻¹ | vass(COO ⁻) |
| 180 cm ⁻¹ | 191 cm ⁻¹ | 186 cm ⁻¹ | 184 cm ⁻¹ | 177 cm ⁻¹ | Δν |

$$\Delta\nu = \text{vass}(\text{COO}^-) - \text{vsin}(\text{COO}^-)$$

5.2.3 Espectros de adsorção na região do infravermelho: (a) Citrato de sódio (Na₃Cit), (b) EuBiCit, (c) GdBiCit, (d) TbBiCit.

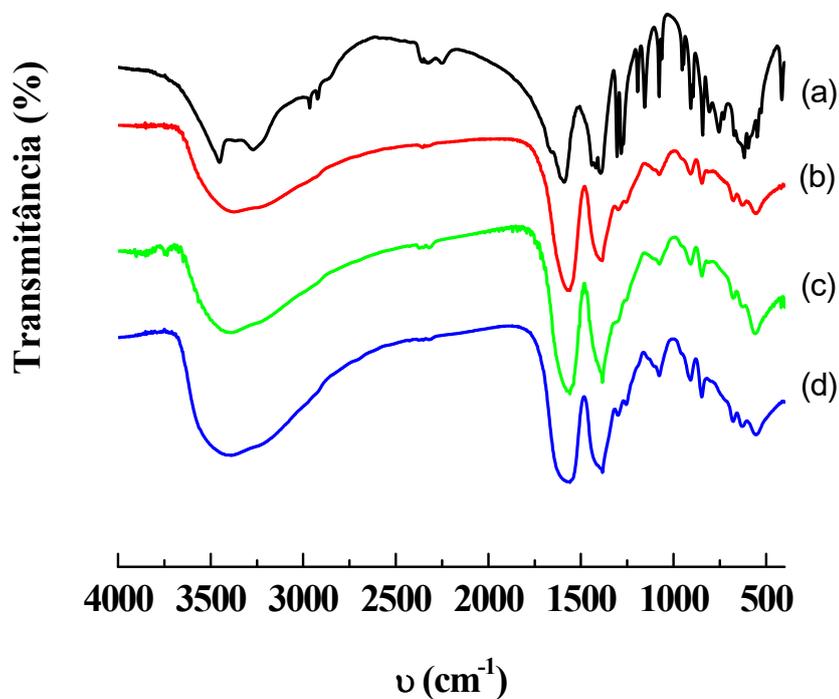


Tabela 14. Modos vibracionais grupo carboxilato (COO⁻) observados no citrato de sódio e nos complexos heteronucleares, respectivamente: (a) Na₃Cit, (b) EuBiCit, (c) GdBiCit e (d) TbBiCit.

| EuBiCit | TbBiCit | GdBiCit | Na ₃ Cit | Atribuições |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| 1390 cm ⁻¹ | 1384 cm ⁻¹ | 1384 cm ⁻¹ | 1382 cm ⁻¹ | vsim(COO ⁻) |
| 1570 cm ⁻¹ | 1568 cm ⁻¹ | 1578 cm ⁻¹ | 1559 cm ⁻¹ | vass(COO ⁻) |
| 180 cm ⁻¹ | 184 cm ⁻¹ | 194 cm ⁻¹ | 177 cm ⁻¹ | Δν |

$$\Delta\nu = \text{vass}(\text{COO}^-) - \text{vsin}(\text{COO}^-)$$

5.2.4 Espectros de absorção na região do infravermelho: (a) Citrato de sódio (Na₃Cit), (b) 1,10-fenantrolina (fen), (c) BiCit (M2), (d) EuCit. 1/2 (fen)3H₂O.

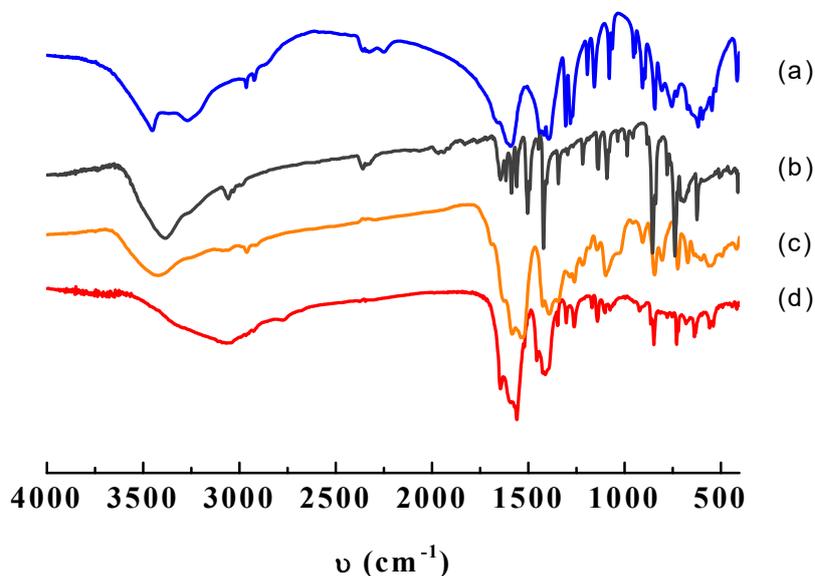


Tabela 15. Os principais modos vibracionais dos ligantes: nos complexos: (c) BiCit.nH₂O (M2) e (d) EuCit.1/2(fen)3H₂O.

| BiCit(M2) | EuCit.1/2(fen)3H ₂ O | Atribuições |
|-----------------------|---------------------------------|-------------------------|
| 1409 cm ⁻¹ | 1413 cm ⁻¹ | vsim(COO ⁻) |
| 1569 cm ⁻¹ | 1570 cm ⁻¹ | vass(COO ⁻) |
| 160 cm ⁻¹ | | Δv |

$$\Delta v = \text{vass}(\text{COO}^-) - \text{vsin}(\text{COO}^-)$$

Tabela 16. Os principais modos vibracionais do ligante 1,10-fenantrolina livre e no complexo: (a) fen (b) EuCit.1/2(fen)3H₂O.

| EuCit.1/2(fen)3H ₂ O | fen | Atribuições |
|---------------------------------|-----------------------|-------------|
| 1648 cm ⁻¹ | 1620 cm ⁻¹ | v (CC, CN) |
| 1564 cm ⁻¹ | 1500 cm ⁻¹ | v (CC, CN) |

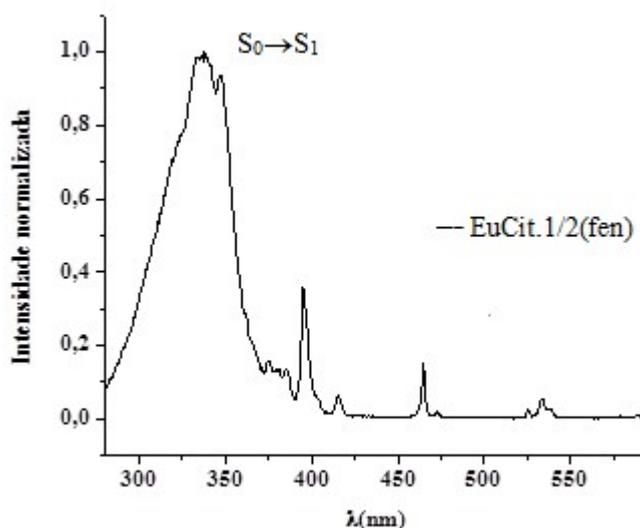
5.3. Fotoluminescência do complexo contendo o íon Eu^{3+} e o ligante 1,10-fenantrolina

As propriedades fotoluminescentes do complexo EuCit.1/2(fen) foram investigadas com base nos dados obtidos a partir dos espectros de excitação e emissão, registrados à temperatura ambiente ($\sim 298\text{ K}$) e coletados a um ângulo de $22,5^\circ$ referente a luz incidente (“front face”). Além disso, foram registradas as curvas de decaimento de luminescência, sendo essas curvas utilizadas nas determinações dos tempos de vida do estado emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} .

5.3.1 Espectro de excitação do complexo $\text{EuCit.1/2(fen)3H}_2\text{O}$ contendo o íon Eu^{3+}

O espectro de excitação do complexo EuCit.1/2(fen) foi registrado no intervalo espectral de 250 a 595 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\sim 615.5\text{ nm}$), centrada no íon Eu^{3+} . Este espectro, apresentado na Figura 30, é caracterizado pela presença de uma banda larga no intervalo espectral de 280 - 400 nm que está associada à transferência de energia intramolecular ligante-metal, que se inicia com a absorção dos ligantes. As bandas finas presentes neste espectro são atribuídas às transições intraconfiguracionais- $4f^6$ entre os níveis $^7\text{F}_0$ e $^7\text{F}_1$ e os níveis excitados $^{2S+1}\text{F}_J$ do íon Eu^{3+} : $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ ($\sim 579\text{ nm}$), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ ($\sim 525\text{ nm}$), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ ($\sim 465\text{ nm}$), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ($\sim 395\text{ nm}$) e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$ ($\sim 379\text{ nm}$), $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$ ($\sim 533\text{ nm}$).

Figura 25. Espectro de excitação do complexo: EuCit.1/2(fen) , registrado a 298 K, no intervalo de 280 a 595 nm, com emissão monitorada em 615.5 nm.



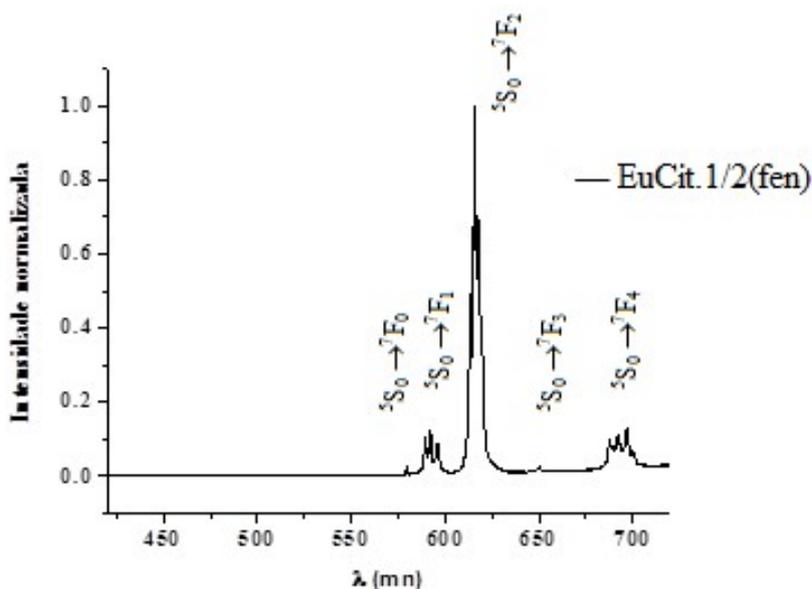
5.3.2 Espectro de emissão do complexo de Eu^{3+}

O espectro de emissão do complexo $\text{EuCit.1/2(fen)3H}_2\text{O}$ no estado sólido (Figura 31), contendo os ligantes Citrato e 1,10-fenantrolina, foi registrado no intervalo espectral de 420 a 720 nm à temperatura ambiente, com excitação monitorada nas transições centradas nos ligantes (350 nm). Este espectro é caracterizado por bandas finas, que são atribuídas às transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (em que $J = 0, 1, 2, 3, 4$) centradas no íon Eu^{3+} .

Pode ser observado que há uma única banda referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, indicando que o íon Eu^{3+} encontra-se em um único ambiente químico. As bandas relacionadas à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, a qual é permitida por dipolo magnético, mostram um desdobramento em três componentes na região espectral entre 585 e 602 nm. Dentre estas bandas, a que apresenta maior intensidade é aquela referente à transição hipersensível, que ocorre entre os níveis $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_2$ do íon metálico. Esta transição, permitida por dipolo elétrico forçado, desdobra-se em cinco componentes e pode ser observada na região espectral de 607 a 630 nm. De um modo geral, todas as transições obedecem à regra de desdobramento máximo em $2J+1$ componentes, indicando que o íon Eu^{3+} está em um ambiente químico com simetria baixa.

A ausência de bandas largas provenientes da fosforescência dos ligantes Cit e fen indica que os processos intermoleculares de transferência de energia entre o estado tripleto destes ligantes e os níveis excitados do íon Eu^{3+} apresentam uma boa eficiência, sugerindo que os ligantes Cit e fen são bons sensibilizadores de luminescência deste íon metálico.

Figura 26. Espectro de emissão do complexo EuCit.1/2(fen) , registrado à 298 K, no intervalo de 420 a 720 nm, com excitação em 350 nm.



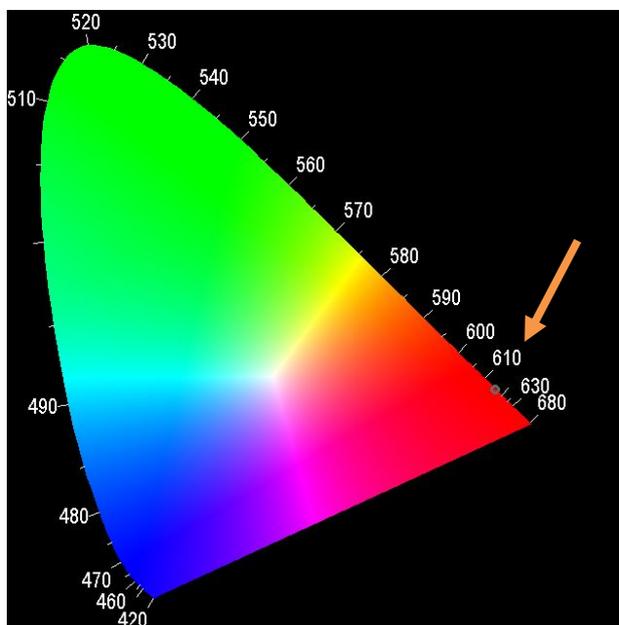
5.4 Cromaticidade do complexo EuCit.1/2(fen)3H₂O

A propriedade de cromaticidade do complexo EuCit.1/2(fen)3H₂O foi investigada por meio das coordenadas (x, y) de cores CIE (Commission Internationale de L'Eclairage).

As coordenadas x, y e z de cores CIE foram determinadas a partir dos dados de fotoluminescência. A Figura 27, mostram os diagramas CIE para o complexo EuCit.1/2(fen)3H₂O. De um modo geral, as coordenadas de cores são encontradas nas regiões vermelha para os complexos contendo os íons Eu³⁺.

A presença de múltiplas espécies de emissão (íons Ln³⁺ íons e os ligantes) contribuiram para cores ajustáveis de luminescência que dependem das intensidades relativas entre as bandas estreitas das transições intraconfiguracionais-4f^N centradas nos íons lantanídeos. A coordenada CIE do complexo de EuCit.1/2(fen)3H₂O é (x=0,67; y=0,31). Mostra que o complexo apresenta cor vermelha monocromática devido a transferência de energia intramolecular ligantes íon Eu³⁺.

Figura 27. Diagrama de cromaticidade padrão CIE apresenta a coordenada da cor (x,y) para o complexo EuCit.1/2(fen).2H₂O à temperatura ambiente, sob excitação no comprimento de onda de 615,15 nm.



Podemos verificar que o ponto no diagrama apresentado corresponde à região esperada para o íon Eu³⁺, já que espectro de emissão são dominadas por bandas finas na região do monocromático vermelho oriunda da transição intraconfiguracional ⁵D₀→⁷F₂ (612nm).

A coordenada (x,y) da cor CIE do complexos EuCit(fen) foram registradas a partir do espectro de emissão, registrado à temperatura ambiente.

Para obtermos esse resultado fez uso do programa *Spectralux* desenvolvido por Santa-Cruz^[49]. O valor numérico da coordenada (x=0,67; y=0,31) corresponde ao ponto no diagrama-CIE.

**CONCLUSÃO
E
PERSPECTIVAS**

6.1 Conclusão

Complexos homonucleares de citrato de bismuto, európio, térbio e gadolínio, trivalentes, foram sintetizados a partir dos sais de nitrato desses elementos e do citrato de sódio. A composição geral dos complexos de citrato dos lantanídeos é concordante com a fórmula $MCit.nH_2O$, onde n = moléculas de água que varia com a natureza do metal ($M = Bi^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}$ e Gd^{3+}), ao passo que a composição do produto final do citrato de bismuto foi bem diferente da estequiometria de partida, tendo um percentual de óxido de bismuto da ordem de 80%. Este valor foi encontrado a partir dos resultados da análise termogravimétrica.

Foram ainda sintetizados complexos heteronucleares de bismuto com os íons lantanídeos mencionados, bem como um complexo de európio com citrato e 1,10-fenantrolina. As composições dos complexos heteronucleares sintetizados são concordantes com as formulações: $Bi_2Eu.2Cit.H_2O$, $Bi_2Gd.2Cit.3H_2O$ e $(BiTb.2Cit.H_2O)_2$. Já o complexo de európio com citrato e 1,10-fenantrolina apresentou uma composição que concorda com a estequiometria $EuCit.1/2(fen).2H_2O$. Este complexo é um composto inédito, pois, não se encontrou nenhum relato na literatura a respeito de complexos de citrato de európio com 1,10-fenantrolina. O material sólido deste complexo apresentou uma alta intensidade de luminescência e parâmetros de cromaticidade compatíveis com os valores encontrados na literatura.

Em relação à síntese de citrato de bismuto em meio aquoso como já mencionado anteriormente neste trabalho, no capítulo 3, é um procedimento muito complicado, pois, o resultado da síntese depende entre outros fatores do pH e da concentração do citrato, que são parâmetros que devem ser bem controlados. Porém, nesse caso, onde foi utilizada a 1,10-fenantrolina como agente complexante, esta favoreceu a obtenção do complexo de citrato bismuto na sua forma simples de maneira rápida e direta, tendo a sua composição final uma razão molar bismuto: citrato de 1:1. Esta formulação, entretanto, foi proposta somente com base nos resultados da análise termogravimétrica carecendo de confirmação por análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

Tanto os perfis das curvas DTA como os espectros de infravermelho apontam para uma semelhança entre os complexos homonucleares de gadolínio e de térbio e uma diferença entre esses e o de európio.

6.2 Perspectivas

Na literatura são reportados vários tipos de reações catalisadas por óxidos de lantanídeos simples e por misturas de lantanídeos e outros elementos metálicos, assim, em estudos futuros pretende-se caracterizar os óxidos resultantes da calcinação desses materiais e utilizá-los em rotas de catalise de reações já bem estabelecidas a fim de verificar o seu potencial catalítico.

Também se pretende investigar outras rotas de síntese que permita a obtenção dos complexos de citrato de lantanídeos como os complexos de térbio e gadolínio trivalentes com o ligante 1,10-fenantrolina, afora a que foi utilizada na obtenção do complexo de európio, uma vez que, através de tal procedimento não foi possível ter sucesso na síntese dos complexos de térbio e de gadolínio.

REFERÊNCIAS

7 Referências Bibliográficas

[1] PARKER, D. Luminescent lanthanide sensors for pH, pO₂ and selected anions; *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 205, p.109–130, 2000.

[2] AONO, H; et al. Sensors: Effect of SmFeO₃ Processing on Surface and Electrical Properties. *Journal of the American Ceramic Society Design of ceramic Materials for chemical*. Vol.84, n.2, p341-47, 2001.

[3] XUE, J.H; et al. Synthesis, crystal structures and luminescence properties of europium and terbium picolinamide complexes. *Chemical Letters*, Vol. 25, p. 887–891, 2014.

[4] PETIT, S et al. Luminescence spectroscopy of europium (III) and terbium (III) penta-, octa- and nonanuclear clusters with β -diketonate ligands. *Dalton Trans.* p. 6809-6815, 2009.

[5] LOPOULOU, C. P. et al. Single-Molecule Magnet *Inorganic Chemistry Communication Inorg.*, Vol. 50, p. 421-423, 2011.

[6] FENG, X. et al. A series of homonuclear lanthanide complexes incorporating isonicotinic based carboxylate tectonic and oxalate coligand: structures, luminescent and magnetic properties. *Crys Eng Comm*. Vol. 16, p. 1334-1343, 2014.

[7] LI, C.J. et al. et. Novel three-dimensional 3d-4f microporous magnets exhibiting selective gas adsorption behavior. *Chem. Commun*. Vol. 47, p. 6348–6350, 2008.

[8] MAHATA, P. et al. Reversible water intercalation accompanied by coordination and color changes in a layered metal-organic framework, *Inorg. Chem*. Vol. 48, p. 4942–4951, 2009.

[9] PIGUET, C. et al, Lanthanide podates with predetermined structural and photophysical properties: strongly luminescent self-assembled heterodinuclear d-f complex, with a segmental ligand containing heterocyclic imines and carboxamide binding units. *J. Am. Chem. Soc*. Vol. 118, p. 6681–6697, 1996.

[10] CHI, Y. X., NIU, S. Y. e JIN, J. Syntheses, structures and photophysical properties of a series of Zn-Ln coordination polymers (Ln = Nd, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy). *Inorg. Chim. Acta* , Vol. 362, p. 3821–3828, 2009.

[11] TIEN B. et al. Energetics of disordered and ordered rare earth oxide-stabilized bismuth oxide ionic conductors, *Phys. Chem. Chem. Phys*. Vol.16, p. 2331, 2014.

- [12] GLIEMANN, G. et al. Basic Principles of ligand Field Theory. Inorganic Chemistry. Vol. 12, 1969.
- [13] MIESSELER, G. L. et al. Inorganic Chemistry. Prentice Hall; 3rd edition, 2003.
- [14] GERLOCH, M; CONSTABLES, E. C. VCH. Transition Metal Chemistry The Valence Shell in d-Block Chemistry. Weinheim., New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, Vol. 11, p 211, 1994.
- [15] GARCIA, L.M.P. Síntese Citrato-Hidrotermal e Caracterização Eletroquímica de LSCF para Aplicação Como Cátodo em Célula a Combustível de Temperatura Intermediária. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. p 33, 2010.
- [16] MATZAPETAKIS, M.C. et al. Synthesis, Spectroscopic and Structural Characterization of the First Mononuclear, Water Soluble Iron-Citrate Complex, $(\text{NH}_4)_5\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. J. Am. Chem. Soc., Vol. 120, p. 13266-13267, 1998.
- [17] REIS, D. O. Caracterização e Estudo Magnético de Redes Lantanídeo-orgânicas e Complexos Contendo o Precursor Metálico $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ com Ligantes N-O Doadores. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal de Minas Gerais Belo Horizonte. p.6, 2013.
- [18] ROSI, N.L. et al. Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units J. Am. Chem. Soc. Vol. 127, p. 1504-1518, 2005.
- [19] DEACON, G.B. e PHILLIPS, R.J. Relationship between the carbon-oxygen stretching Frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination. 1980, Coord. Chem. Rev. Vol. 33, p. 227-250, 1980.
- [20] SOARES, S.P.C.R. Photoluminescent Lanthanide Organic Bilayer networks with 2,3- Pyrazinedicarboxylate and Oxalate. Inorg. Chem. Vol. 49, p. 3428-3440, 2010.
- [21] BENCINI, A. e LIPPOLIS, V. 1,10-phenanthroline: A Versatile Building Block for the Construction of Ligands for Various Purposes. Coordination Chemistry Reviews, Vol. 254, n. 17-18, p. 2096 - 2180, 2010.
- [22] OHLWEILER, O. A. Química Inorgânica. 1ª Edição. Campinas São Paulo: Editora Edgard Blucher. p. 209, 1971.
- [23] NORMAN, N.C. Antimony and Bismuth. Chemistry University of Bristol. Chemistry of Arsenic, p 35, 1998.

[24] HANS, G. SEILER A.S. SIGEL H. Handbook on Metals in Clinical and Analytical Chemistry Institute of Inorganic. Chemistry University of Basel, Switzerland p. 270, 1994.

[25] ZARTMAN, I. F. Phys. Rev, Vol. 37,383, 1931

[26] ASATO, E. et al. Synthesis, structure, and Spectroscopic Properties of Bismuth Citrate Compounds. 1Crystal Structures of $K_{5-x}(NH_4)_x[Bi_2(Cit)_2(HCit)](H_2O)_y$ ($x = 0.25, y = 13$) and $(NH_4)_8[Bi_2(Cit)_2(HCit)_2(H_2O)_4](H_2O)_2$. Inorg Chem. Vol 30 p 4210-4218, 1991.

[27] AFONINA, I.L. et al. Synthesis, of High-Pure Bismuth Citrate Using the Solid-Liquid Reactions. Chemistry for Sustainable Development. Vol 17. P.235-241, 2009.

[28] ISOLANI, P.C. e MARTINS, T.S. Terras Raras aplicações industriais e biológicas. Química Nova. Vol. 28, p. 111-117, 2005.

[29] SILVA JUNIOR, F.A. Sínteses e Propriedades fotoluminescentes e complexos bis-cetonados de íons lantanídeos trivalente com ligantes fosfinóxidos. Dissertação de mestrado em química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, p. 28, 2011.

[30] BATISTA, P.K. Desenvolvimento de β -dicetonas e estudo das propriedades luminescentes de complexos com íons lantanídeos. Dissertação de mestrado em química. João Pessoa. 2011.

[31] JONES, C. J.; A Química dos Blocos d e f, Bookman: Porto Alegre, 2002

[32] COSTA, I.F. Complexos de íons Lantanídeos com EDTA covalentemente ligados à superfície da quitosana preparação e sensibilização da luminescência por ligantes β -dicetonados. Dissertação de mestrado em química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2014.

[33] PERSON, R.G. Hard and Soft Acids and Bases. J.Am.Chem. Soc. Vol. 85, p. 3533-3539, 1963.

[34] COTTON, S. Lanthanide and Actinide Chemistry Uppingham (UK), 2006.

[35] TEOTONIO, E.E.S. Síntese e Investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonados de terras raras com ligantes amidas. Tese de doutorado em química. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

[36] CHANG, H. et al. Surfactant effect on and luminescence tuning of lanthanide-doped $ScPO_4 \cdot 2H_2O$ microparticles . J. Mater. Chem. Vol.3, p.12385-12389, 2015.

- [37] TANG, H. et al. Synthesis, crystal structure and luminescent property of one-dimension europium citrate complex. *Journal of Structural Chemistry*. Vol. 30. p.424-430, 2011.
- [38] SILVA DA, et al. Synthesis, characterization and thermal analysis of 1:1 and 2:3 lanthanide (III) citrates. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. Vol.94. p. 305-311, 2008.
- [39] SILVA DA et al. CeO₂ - Catalyzed ozonation of phenol The role of cerium citrate as precursor of CeO₂, *J. Therm. Anal. Calorim.* Vol 102 p. 907-913, 2010.
- [40] DRACHE, et al., *J. Solid State Chem.* Vol. 142. P. 349–359, 1999.
- [41] MAEDA, et al., *J. Appl. Phys.* L209-L211, 1988.
- [42] ARAUJO et al., *J. Nature*, Vol. 374. p. 627–662, 1995.
- [43] NAYAK, et al. *J. Sci. Ind. Res.*, Vol. 55.
- [44] TANG, H. et al. Synthesis, crystal structure and luminescent property of one-dimension europium citrate complex. *Journal of Structural Chemistry*. Vol. 30. p.424-430, 2011.
- [45] DEVILLERS, et al. New bismuth (III), lanthanum (III), praseodymium (III), and heterodinuclear Bi-La and Bi-Pr complexes with polyaminocarboxylate ligands. *Journal of solid state chemistry*. Vol. 167, p. 494–507, 2002.
- [46] BAGDASSAROVA N. et al. Temperature dependence of Bi₂O₃ structural parameters close to the α - δ phase transition, , Vol. 83, p.311–325, 2010.
- [47] LAKSHMANAN, et al. Infrared Absorption Spectrum of Sodium Citrate. *Indian Institute of Science*. Vol. 29, 1956.
- [48] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- [49] SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F. S.; *Spectralux Software v. 2.0*, Ponto Quântico Nanodispositivos, RENAMI, Recife-PE, 2003.