

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Yuri Johann Vilar de Brito

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS
(III) COM β -DICETONA E LIGANTES HETEROBIARIS: PERSPECTIVA DE
APLICAÇÃO COMO MARCADORES BIOLÓGICOS**

Campina Grande – PB

2020

Yuri Johann Vilar de Brito

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS
(III) COM β -DICETONA E LIGANTES HETEROBIARIS: PERSPECTIVA DE
APLICAÇÃO COMO MARCADORES BIOLÓGICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Crislene Rodrigues da Silva Moraes

Campina Grande – PB

2020

B862s

Brito, Yuri Johann Vilar de.

Síntese e caracterização de nanocomplexos de íons lantanídeos (III) com β -dicetona e ligantes heterobiaris : perspectiva de aplicação como marcadores biológicos / Yuri Johann Vilar de Brito. - Campina Grande, 2020.

132 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.

"Orientação: Profa. Dra. Crislene Rodrigues da Silva Morais.

Referências.

1. Nanocomplexos. 2. Lantanídeos. 3. Biomarcadores. 4. Luminascência. 5. Síntese - Novos Nanocomplexos. I. Morais, Crislene Rodrigues da Silva. II. Título.

CDU 620(43)

VITAE DO CANDIDATO

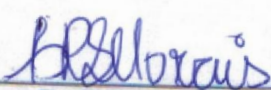
- Graduação em Engenharia de Petróleo (2015) pela Universidade Federal de Campina Grande.
- Especialista em Engenharia de Segurança do Trabalho (2016) pela Universidade Cândido Mendes.
- Mestre em Engenharia Mecânica (2017) pela Universidade Federal de Campina Grande.

Yuri Johann Vilar de Brito


SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS
(III) COM β -DICETONA E LIGANTES HETEROBIARIS: PERSPECTIVA DE
APLICAÇÃO COMO MARCADORES BIOLÓGICOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

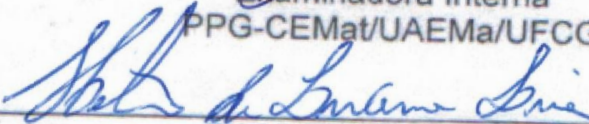
Aprovado em: 09/12/2020.



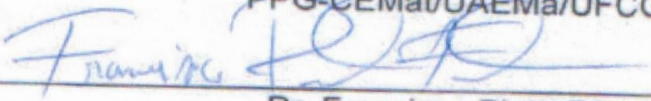
Dr.ª Crislene Rodrigues da Silva Moraes
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG




Dr.ª Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Helio de Lucena Lira
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Francisco Pinto Filho
Examinador Externo
IFCE



Dr.ª Soraya Alves de Moraes
Examinadora Externa
DQ/UEPB

Ao Pai que me amou primeiro.

Ao filho que me redimiou.

Ao Espírito Santo que guia os meus caminhos.

Aos meus amados pais Sebastião e Ivete, Irmãs e Sobrinha.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus com todo o meu ser. Ele nunca me abandonou, dando-me força nos momentos de fraqueza, paz e amor nos momentos de tribulação e medo, alegria nos momentos de tristeza, esperança nos momentos de incerteza e aumentando sempre a minha fé para continuar nesta pequena caminhada rumo à eternidade.

Aos meus pais Sebastião e Ivete, minhas irmãs Yasmine e Yohanna e minha sobrinha Alícia, família que sempre me estimulou de todos os modos possíveis, desde um simples momento de silêncio até com ajuda propriamente dita, nunca deixando meu ânimo cair.

Agradeço a professora Dr^a. Crislene Rodrigues da Silva Moraes pelo apoio dado como orientadora durante todo o trabalho, sempre com sugestões e críticas construtivas, revisando e me norteando no projeto e execução deste trabalho.

Agradeço ao núcleo da UAEMA pela autorização em utilizar os Laboratórios pertencentes a Unidade Acadêmica, em especial a coordenadora do Laboratório de Análises Térmicas Prof^a. Dr^a. Crislene Rodrigues da Silva Moraes.

Aos amigos do LASMAV Jean Luis e João Victor pelo grande apoio na execução dos ensaios que esse trabalho exigiu e pela ajuda no entendimento dos mesmos.

A família que escolhemos: João Ueslei, Francilvon Alcântara e Rogério Souza, por toda a camaradagem e apoio.

Agradeço a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para que eu chegasse até o presente momento, de todos os modos.

RESUMO

Constata-se que os lantanídeos acompanham os sistemas de iluminação desde os seus primórdios, sendo que não se encontram substitutos equivalentes para a geração de luz nos sistemas atuais, de modo que tais elementos estão presentes no futuro de dispositivos fotoluminescentes. Nesta perspectiva, o presente trabalho consistiu na síntese e caracterização de novos nanocomplexos de fórmula $\text{Ln}(\beta\text{-dicetona})_3$ Heterobiais, onde Ln são os lantanídeos Nd^{3+} e Er^{3+} , a β -dicetona 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona (Btfa) e os segundos ligantes Heterobiaris: a 2,2-bipiridina e a 1,10-fenantrolina, numa perspectiva de utilizá-los como marcadores biológicos. Os nanocomplexos foram sintetizados a partir de seus respectivos cloretos através da reação direta entre o sal e os ligantes e em seguida foram caracterizados por meio de análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e do UV-visível, espectroscopia RAMAN, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), determinação dos intervalos de fusão/decomposição, análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise térmica diferencial (DTA). Quatro novos nanocomplexos foram obtidos na forma de pó $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$, $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ e $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ e apresentaram coloração diferentes dos ligantes isolados, o que sugere a ocorrência de coordenação entre os íons lantanídicos e os ligantes orgânicos. A análise elementar apresentou uma excelente concordância entre os valores experimentais e os valores teóricos calculados, com erro médio de 0,1% a 2% confirmando a estequiometria estabelecida. Comparando-se os espectros de absorção na região do UV-Visível dos ligantes livres com os dos nanocomplexos pode-se observar o deslocamento das bandas de absorção dos ligantes com relação às bandas dos nanocomplexos, isto comprova a hipótese de que realmente ocorreu a formação de novos nanocomplexos. As características estruturais não são compatíveis com os ligantes. As características morfológicas mostraram o alto grau de cristalinidade dos nanocomplexos. As análises térmicas constataram que os nanocomplexos são termicamente estáveis até 100°C a presença dos lantanídeos aumentou as temperaturas iniciais de fusão/decomposição.

Palavras-chave: Biomarcadores. Lantanídeos. Luminescência. Nanocomplexos. Síntese.

ABSTRACT

Lanthanides accompany lighting systems since their beginnings, and there are no equivalent substitutes for the generation of light in current systems, so that such elements are already present in the future of photoluminescent devices. In this perspective, the present work consisted of the synthesis and characterization of new nanocomplexes of the formula $\text{Ln}(\beta\text{-diketone})_3\text{Heterobials}$. Ln are the lanthanides Nd^{3+} and Er^{3+} , β -diketone corresponds to 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butadione (Btfa) and the second Heterobials binders: 2,2 bipyridine and 1,10 phenanthroline, with a view to using them as biological markers. The nanocomplexes were synthesized from their respective chlorides through the direct reaction between the salt and the binders and then were characterized by means of elementary analysis, absorption spectroscopy in the infrared and UV-visible region, RAMAN spectroscopy, X Ray Diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), determination of the melting/decomposition intervals, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and differential thermal analysis (DTA). Four new nanocomplexes were obtained in the form of powder $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipy}$, $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ and $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipy}$ and showed different coloring of the isolated binders, which suggests the occurrence of coordination between ions lanthanide and organic binders. The elementary analysis showed an excellent agreement between the experimental values and the calculated theoretical values, with an average error of 0.1% to 2%, which may possibly be related to the established stoichiometry. Comparing the absorption spectra in the UV-Visible region of the free binders with those of the nanocomplexes, it is possible to observe the displacement of the absorption bands of the binders in relation to the bands of the nanocomplexes. This ensures the hypothesis of formation of new nanocomplexes. The structural characteristics are not compatible with the binders. The morphological characteristics showed the high degree of crystallinity of the nanocomplexes. Thermal analysis found that the nanocomplexes are thermally stable up to 100 ° C and the presence of lanthanides increased the initial melting / decomposition temperatures.

Keywords: Biomarkers. Lanthanides. Luminescence. Nanocomplexes. Synthesis.

PUBLICAÇÕES

BRITO, Y. J. V.; MORAIS, C. R. S.; BRITO, Y. J. V.; BEZERRA, D. C. Synthesis and characterization of for new lanthanide complexes coordinate with β -diketone ligands and 1,10-phenanthroline or 2,2-dipyridine. **Research, Society and Development**, v.9, n.11, 2020.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Sistema de 4 níveis do íon neodímio, onde as esferas representam os elétrons | 30 |
| Figura 2 - Níveis de energia para o íon érbio trivalente, e algumas das mais comuns transições óticas..... | 33 |
| Figura 3 - Esquema da configuração do érbio..... | 34 |
| Figura 4 - Tautomerismo ceto-enólico apresentado para as β -dicetonas. | 35 |
| Figura 5 - Estruturas de algumas β -dicetonas exploradas na literatura. | 36 |
| Figura 6 - Equilíbrio enol-enolato. R, R' e R" podem ser iguais ou diferentes. | 37 |
| Figura 7 - Fórmulas estruturais dos ligantes Heterobiaris | 39 |
| Figura 8 - Representação esquemática do “efeito antena” e os níveis envolvidos no processo..... | 42 |
| Figura 9 - Exemplo esquemático de um teste DELFIA. | 45 |
| Figura 10 - Sistema utilizado na síntese..... | 53 |
| Figura 11 - Fluxograma da síntese dos nanocomplexos. | 54 |
| Figura 12 – Coloração das amostras: Btfa (A), Phen (B), Bipi (C), Nd(Btfa) ₃ Phen (D), Nd(Btfa) ₃ Bipi (E), Er(Btfa) ₃ Phen (F) e Er(Btfa) ₃ Bipi (G). | 60 |
| Figura 13 – Espectro de absorção no UV-Visível dos ligantes (Btfa, Phen e Bipi). ... | 62 |
| Figura 14 - Espectro de absorção no UV-Visível do Btfa, Phen, Nd(Btfa) ₃ Phen e Er(Btfa) ₃ Phen. | 63 |
| Figura 15 - Espectro de absorção no UV-Visível do Btfa, Bipi, Nd(Btfa) ₃ Bipi e Er(Btfa) ₃ Bipi..... | 64 |
| Figura 16 - Espectro vibracional na região do infravermelho do Btfa..... | 65 |
| Figura 17 - Espectro vibracional na região do infravermelho da Phen..... | 66 |
| Figura 18 - Espectro vibracional na região do infravermelho da Bipi. | 66 |
| Figura 19 - Espectro vibracional na região do infravermelho do nanocomplexo Nd(Btfa) ₃ Phen, obtido em pastilha de KBr..... | 68 |
| Figura 20 - Espectro vibracional na região do infravermelho do nanocomplexo Nd(Btfa) ₃ Bipi, obtido em pastilha de KBr. | 68 |
| Figura 21 - Espectro vibracional na região do infravermelho do nanocomplexo Er(Btfa) ₃ Phen, obtido em pastilha de KBr..... | 69 |

| | |
|---|----|
| Figura 22 - Espectro vibracional na região do infravermelho do nanocomplexo Er(Btfa) ₃ Bipi, obtido em pastilha de KBr. | 69 |
| Figura 23 - Espectros Raman nas regiões de médias e baixas frequências vibracionais do nanocomplexo Nd(Btfa) ₃ Phen. | 72 |
| Figura 24 - Espectros Raman nas regiões de médias e baixas frequências vibracionais do nanocomplexo Nd(Btfa) ₃ Bipi. | 72 |
| Figura 25 - Espectros Raman nas regiões de médias e baixas frequências vibracionais do nanocomplexo Er(Btfa) ₃ Phen. | 73 |
| Figura 26 - Espectros Raman nas regiões de médias e baixas frequências vibracionais do nanocomplexo Er(Btfa) ₃ Bipi. | 73 |
| Figura 27 - Difratoograma de Raios X do ligante Bipi. | 75 |
| Figura 28 - Difratoograma de Raios X do ligante Phen. | 76 |
| Figura 29 - Difratoograma de Raios X do nanocomplexo Nd(Btfa) ₃ Phen. | 77 |
| Figura 30 - Difratoograma de Raios X do complexo Nd(Btfa) ₃ Bipi. | 78 |
| Figura 31 - Difratoograma de Raios X do nanocomplexo Er(Btfa) ₃ Phen. | 79 |
| Figura 32 - Difratoograma de Raios X do nanocomplexo Er(Btfa) ₃ Bipi. | 80 |
| Figura 33 - Micrografias dos nanocomplexos de lantanídeos: Nd(Btfa) ₃ Phen com ampliação de 500x (A), Nd (Btfa) ₃ Phen com ampliação de 3000x (B), Nd (Btfa) ₃ Bipi com ampliação de 500x (C) e Nd (Btfa) ₃ Bipi com ampliação de 3000x (D). | 81 |
| Figura 34 - Micrografias dos nanocomplexos de lantanídeos: Er(Btfa) ₃ Phen com ampliação de 500x (A), Er(Btfa) ₃ Phen com ampliação de 3000x (B), Er(Btfa) ₃ Bipi com ampliação de 500x (C) e Er(Btfa) ₃ Bipi com ampliação de 3000x (D). | 82 |
| Figura 35 - Curvas TGA/DTGA do ligante Btfa a razão de aquecimento 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera controlada de Nitrogênio. | 84 |
| Figura 36 - Curvas TGA/DTGA do ligante 1,10'-fenantrolina (Phen) a razão de aquecimento 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera controlada de Nitrogênio. | 84 |
| Figura 37 - Curvas TG/DTG do ligante 2,2'-bipiridina (Bipi) a razão de aquecimento 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera controlada de Nitrogênio. | 85 |
| Figura 38 – Curvas TGA/DTGA do nanocomplexo Nd(Btfa) ₃ Phen a razão de aquecimento 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera controlada de Nitrogênio. | 86 |
| Figura 39 – Curvas TGA/DTGA do nanocomplexo Nd(Btfa) ₃ Bipi a razão de aquecimento 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera controlada de Nitrogênio. | 87 |

| | |
|--|----|
| Figura 40 – Curvas TGA/DTGA do nanocomplexo $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ a razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio. | 87 |
| Figura 41 – Curvas TGA/DTGA do nanocomplexo $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ a razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio. | 88 |
| Figura 42 - Curva DSC do ligante Btfa a razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio..... | 90 |
| Figura 43 - Curva DSC do ligante 1,10'-fenantrolina (Phen) a razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio. | 91 |
| Figura 44 - Curva DSC do ligante 2,2'-bipiridina (Bipi) a razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio. | 92 |
| Figura 45 - Curva DSC do nanocomplexo $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ a razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio. | 93 |
| Figura 46 – Curva DSC do nanocomplexo $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ a razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio. | 94 |
| Figura 47 – Curva DSC do nanocomplexo $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ a razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio. | 95 |
| Figura 48 – Curva DSC do nanocomplexo $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ a razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio. | 96 |
| Figura 49 – Curvas DTA dos nanocomplexos $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ e $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ a razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio. | 98 |
| Figura 50 – Curvas DTA dos nanocomplexos $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ e $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ a razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio. | 99 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Propriedades periódicas, físicas e químicas dos Lantanídeos. | 27 |
| Tabela 2 - Bandas de absorção no UV-Vis-NIR e as correspondentes transições do Er ³⁺ em diferentes hospedeiros. | 32 |
| Tabela 3 - Reagentes, solventes e padrões utilizados. | 49 |
| Tabela 4 - Fórmula molecular, Peso molecular e coloração dos ligantes e complexos sintetizados. | 59 |
| Tabela 5 - Solubilidade dos ligantes (β -dicetona e Heterobiaris) e dos nanocomplexos. | 60 |
| Tabela 6 - Resultado da análise elementar dos nanocomplexos..... | 61 |
| Tabela 7 - Principais bandas de absorção na região do UV-Vis dos ligantes. | 62 |
| Tabela 8 - Principais bandas de absorção na região do UV-Vis dos nanocomplexos coordenados Nd(Btfa) ₃ Phen e Er(Btfa) ₃ Phen. | 63 |
| Tabela 9 - Principais bandas de absorção na região do UV-Vis dos nanocomplexos coordenados Nd(Btfa) ₃ Bipi e Er(Btfa) ₃ Bipi. | 64 |
| Tabela 10 - Principais bandas de vibração no infravermelho dos ligantes..... | 67 |
| Tabela 11 - Principais bandas vibracionais no infravermelho dos nanocomplexos de Nd(Btfa) ₃ Phen, Nd(Btfa) ₃ Bipi, Er(Btfa) ₃ Phen e Er(Btfa) ₃ Bipi. | 70 |
| Tabela 12 - Principais bandas vibracionais identificadas nos espectros RAMAN nas regiões de baixa e média frequência dos nanocomplexos de Nd(Btfa) ₃ Phen, Nd(Btfa) ₃ Bipi, Er(Btfa) ₃ Phen e Er(Btfa) ₃ Bipi..... | 74 |
| Tabela 13 - Grau de Cristalinidade e Tamanho de Cristalito dos nanocomplexos Nd(Btfa) ₃ Phen, Er(Btfa) ₃ Phen, Er(Btfa) ₃ Phen e Er(Btfa) ₃ Bipi..... | 76 |
| Tabela 14 - Intervalos de fusão/decomposição dos ligantes (β -dicetona e Heterobiaris) e dos nanocomplexos..... | 83 |
| Tabela 15 - Dados da decomposição térmica dos ligantes Btfa, Phen e Bipi, obtidos a razão de 10°C. min ⁻¹ em atmosfera de nitrogênio..... | 85 |
| Tabela 16 - Dados da decomposição térmica dos nanocomplexos Nd(Btfa) ₃ Phen, Nd(Btfa) ₃ Bipi, Er(Btfa) ₃ Phen e Er(Btfa) ₃ Bipi, obtidos a razão de 10°C. min ⁻¹ em atmosfera de nitrogênio. | 89 |
| Tabela 17 - Dados das curvas DSC dos ligantes Btfa, Phen e Bipi, obtidos a razão de 10°C. min ⁻¹ em atmosfera de nitrogênio. | 92 |

| | |
|---|----|
| Tabela 18 - Dados das curvas DSC dos nanocomplexos Nd(Btfa) ₃ Phen, Nd(Btfa) ₃ Bipi, Er(Btfa) ₃ Phen e Er(Btfa) ₃ Bipi, obtidos a razão de 10°C. min ⁻¹ em atmosfera de nitrogênio. | 97 |
| Tabela 19 - Valores dos Pontos de Fusão/Decomposição do ensaio de determinação dos intervalos de fusão/decomposição e os valores obtidos no DSC. | 98 |
| Tabela 20 - Dados das curvas DTA dos nanocomplexos Nd(Btfa) ₃ Phen, Nd(Btfa) ₃ Bipi, Er(Btfa) ₃ Phen e Er(Btfa) ₃ Bipi, obtidos a razão de 10°C. min ⁻¹ em atmosfera de nitrogênio. | 99 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------|--|
| AE | Análise Elementar |
| Bipi | 2,2-Biridina |
| BSA | Albumina de Soro Bovino |
| BTCLM | Banda de Transferência de Carga Ligante-Metal |
| Btfa | 4,4,4-Trifluoro-1-Fenil-1,3-Butadione |
| CSD | Cambridge Structural Database |
| DELFA | Dissociation Enhanced Lanthanide Fluorescent Immunoassay |
| DMCL | Dispositivos Moleculares Conversores de Luz |
| DNA | Ácido Desoxirribonucléico |
| DRX | Difração de Raio X |
| DSC | Calorimetria Exploratória Diferencial |
| DTA | Análise Térmica Diferencial |
| DTGA | Derivada da Análise Termogravimétrica |
| FTIR | Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho |
| ISCD | Inorganic Crystal Structure Database |
| IUPAC | União Internacional de Química Pura e Aplicada |
| LASMAV | Laboratório de Síntese e Materiais Vítreatos |
| LED | Light Emission Device |
| Ln | Lantanídeo |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MOFs | Metal-Organic Frameworks |
| ND | Não Detectado |
| NIR | Infravermelho Próximo |
| Phen | 1,10-Fenantrolina |
| PSA | Polímero Superabsorvente |
| RMN | Ressonância Magnética Nuclear |
| RNA | Ácido Ribonucléico |
| TGA | Análise Termogravimétrica |
| TR | Terra Rara |
| UFCG | Universidade Federal de Campina Grande |
| UFPB | Universidade Federal da Paraíba |

| | |
|--------|---|
| UFPE | Universidade Federal do Pernambuco |
| UV | Ultra Violeta |
| UV-Vis | Espectroscopia de Absorção na Região do Ultra Violeta Visível |
| YAG | Granada de Ítrio e Alumínio |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|------------|---------------------|
| β | Beta |
| Z | Número Atômico |
| M | Molar |
| ν | Estiramento |
| δ | Deformação Axial |
| θ | Teta |
| ΔH | Varição de Entalpia |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 21 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 23 |
| 2.1 Lantanídeos | 23 |
| 2.1.1 Propriedades dos Lantanídeos | 26 |
| 2.1.2 Neodímio | 28 |
| 2.1.3 Érbio | 31 |
| 2.2 Ligantes β -dicetonas | 34 |
| 2.3 Ligantes Heterobidiaris | 38 |
| 2.4 Complexos de Íons Lantanídeos e o Efeito Antena | 39 |
| 2.5 Biomarcadores..... | 43 |
| 2.6 Estado da Arte | 46 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 49 |
| 3.1 Materiais | 49 |
| 3.2 Metodologia | 50 |
| 3.2.1 Preparação das Soluções e Síntese dos Nanocomplexos | 50 |
| 3.2.1.1 Preparação da Solução 0,7 M de Ácido Clorídrico..... | 50 |
| 3.2.1.2 Preparação da Solução Tampão Buffer pH = 6,0 | 50 |
| 3.2.1.3 Preparação da Solução de Xilenol Orange (sólida) a 1,0% | 50 |
| 3.2.1.4 Preparação da Solução Tampão com Adição da Solução de Xilenol Orange | 51 |
| 3.2.1.5 Preparação da Solução Etanólica de NaOH a 0,1M | 51 |
| 3.2.1.6 Preparação da Solução 0,01M de EDTA | 51 |
| 3.2.1.7 Preparação dos Cloretos | 51 |
| 3.2.1.8 Preparação das Soluções Etanólicas dos Ligantes | 52 |
| 3.2.1.9 Síntese dos Nanocomplexos | 52 |
| 3.2.2 Caracterização Físico-Química..... | 55 |
| 3.2.2.1 Análise Elementar (AE) | 55 |
| 3.2.3 Caracterização Espectrométrica | 55 |

| | |
|---|-----|
| 3.2.3.1 Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-Visível (UV-Vis)..... | 55 |
| 3.2.3.2 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (FTIR) | 55 |
| 3.2.3.3 Espectroscopia RAMAN | 56 |
| 3.2.4 Caracterização Estrutural e Morfológica | 56 |
| 3.2.4.1 Difração de Raios X (DRX) | 56 |
| 3.2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 57 |
| 3.2.5 Análises Térmicas | 57 |
| 3.2.5.1 Determinação de Intervalos de Fusão/Decomposição | 57 |
| 3.2.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA) | 57 |
| 3.2.5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 58 |
| 3.2.5.4 Análise Térmica Diferencial (DTA)..... | 58 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 59 |
| 4.1 Nanocomplexos Lantanídicos Coordenados com os Ligantes Orgânicos Mistos | 59 |
| 4.2 Análise Elementar | 61 |
| 4.3 Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do Uv-Visível (Uv-Vis) | 61 |
| 4.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (FTIR) | 65 |
| 4.5 Espectroscopia RAMAN..... | 71 |
| 4.6 Difração de Raios X (DRX) | 75 |
| 4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 81 |
| 4.8 Determinação de Intervalos de Fusão/Decomposição | 83 |
| 4.9 Análise Termogravimétrica (TGA)..... | 84 |
| 4.10 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) | 90 |
| 4.8 Análise Térmica Diferencial (DTA) | 98 |
| 5 CONCLUSÃO | 101 |
| 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 103 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 104 |
| APÊNDICE A | 121 |
| APÊNDICE B | 129 |
| APÊNDICE C | 131 |

1 INTRODUÇÃO

A origem de novos materiais com funções inteligentes é um ponto chave para produção de novas tecnologias, e de uma maneira geral constitui a base do progresso tecnológico. É de grande interesse científico e tecnológico o desenvolvimento de materiais fotoluminescentes, por apresentarem um grande leque de aplicações em: LED's (*Light Emission Device*), "displays", celulares, sensores, marcadores para fluoro-imunoensaios, painéis eletrônicos, diodos, entre outras (Nascimento, 2008; Pinto Filho, 2016).

Existe um grande número de complexos formados a partir de íons metálicos com ligantes orgânicos. Estes complexos têm sido utilizados amplamente em diversos processos, como aplicações medicinais, biológicas, dopagem de vitrocerâmicas, entre outros. A extensa variedade de aplicações em que estes complexos podem ser utilizados se deve principalmente as suas propriedades ópticas, magnéticas, luminescentes, eletrônicas e a elevada estabilidade química (Lopes, 2005).

Estes complexos podem encontrar diversas aplicações, tais como: o uso de sensores radiativos para aplicações fotônica, eletrofotônicas e em sistemas bioinorgânicos; marcadores luminescentes em fluoroimuno-ensaios; no desenvolvimento de dosímetros com sensibilidade e seletividade para UV (Sabbatini *et al.*, 1993; de Sá *et al.*, 2000; Gameiro *et al.*, 1999; Li *et al.*, 2002; Goicoechea *et al.*, 2005; Chu *et al.*, 2005).

A possibilidade de projetar novos materiais à base de lantanídeos como eficientes dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) tem se tornado um tema cada vez mais importante na pesquisa em novos materiais e de conseqüências tecnológicas importantes, recebendo a atenção de vários grupos em todo o mundo (Nasar e Serra, 2000; Werts *et al.*, 1997).

Os lantanídeos vêm despertando interesse tecnológicos, há muitos anos, devido as suas propriedades físicas e químicas. A atuação desses elementos em diversos segmentos, ocorre em função do aproveitamento de suas propriedades luminescentes com grande potencial para o desenvolvimento de dispositivos moleculares conversores de luz, os quais podem também ser utilizados como marcadores luminescentes em imunoensaios. Pesquisas apontam os complexos de lantanídeos como uma alternativa no tratamento de câncer (Al Momani *et al.*, 2013).

Considerando o vasto estudo e a necessidade do desenvolvimento de novos materiais para uso na área de saúde, a busca por materiais com propriedades luminescentes para usos biológicos, atóxicos e com custos baixos tem se tornado um segmento promissor para a pesquisa científica mundial.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver nanocomplexos obtidos por complexação de lantanídeos com β -dicetonas e ligantes Heterobiaris com o intuito de sua aplicação ser como marcadores biológicos. Os diferentes aspectos relativos à composição, parâmetros físico-químicos, espectrômetros, estruturais e térmicos dos nanocomplexos obtidos foram também investigados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Lantanídeos

São denominados de lantanídeos um grupo de elementos químicos de número atômico entre 58 (cério) e 71 (lutécio), e cujas propriedades assemelham-se ao lantânio ($Z=57$); estes fazem parte do grupo IIIB da tabela periódica. Estes elementos formam íons que apresentam, normalmente número de oxidação +3 e configuração eletrônica do xenônio, preenchendo sucessivamente, de um a quatorze elétrons ao subnível 4f, sendo estruturalmente caracterizados como elementos de transição interna (Hampel, 1971; Moeller, 1975).

Na antigüidade, os íons lantanídeos eram também conhecidos como “terras raras”, eles receberam essa denominação inicialmente devido, serem conhecidos apenas na forma dos seus respectivos óxidos. Os quais, segundo a nomenclatura antiga são semelhantes aos materiais conhecidos como “terras” (misturas de óxidos) e serem de pouca abundancia na terra. No entanto, é sabido que nos dias atuais tais elementos não são raros sendo, o túlio é o mais difícil de ser encontrado na natureza mas ele ocorre em quantidades semelhantes à do bismuto, cádmio e mercúrio (Abrão, 1994; Martins e Isolani, 2005). Dentre os lantanídeos, o promécio é uma exceção. Ele não existe na natureza, sendo obtido apenas por separação de produtos de fissão (Henriques, 2013).

O primeiro lantanídeo descoberto foi o cério, em 1751, pelo mineralogista suíço Cronstedt, quando obteve um mineral pesado, a cerita. Porém, existem controvérsias quanto a este fato e atribui-se ao ano de 1797 início da história dos terras raras, quando Carl Axel Arrhenius encontrou um mineral escuro, a iterbita (também conhecido como gadolinita), em uma pequena vila, Ytterby, próxima a Estocolmo (Sousa Filho e Serra, 2014; Tolentino *et al.*, 1997).

Em 1803 o sueco Jöns J. Berzelius (1779-1848) junto de seu colaborador, outro sueco, Wilhelm Hisinger (1766-1852); descobriram e isolaram o que seria para eles um constituinte da cerita, um óxido com o nome de “céria” (homenagem feita ao asteroide Ceres). Porém, sabe-se que Berzelius estava errado quando afirmava que a “céria” era um óxido do que chamamos hoje de cério; quando na verdade a cerita apresentava uma mistura de óxidos, dentre eles os de cério, európio, neodímio e

samário. De forma errônea e análoga o finlandês Johann Gadolin (1760-1852), chamou de “íttria” o que seria para ele um óxido de ítrio puro. Na realidade sabemos que a “íttria” é uma mistura de óxidos de gadolínio, térbio, érbio, dentre outros. A descoberta de Gadolin feita em 1794, foi para muitos o início da ciência envolvendo os elementos terras raras (Abrão, 1994; De Sousa Filho e Serra, 2014; Tolentino *et al.*, 1997).

Por constituírem uma série de elementos com propriedades físicas e químicas semelhantes, e devido à dificuldade em separá-los como espécies relativamente puras, tais elementos foram pouco explorados durante anos e somente em 1907 é que praticamente todos os terras raras naturais foram conhecidos (Martins e Isolani, 2005).

Urbain foi o primeiro pesquisador a observar as propriedades luminescentes dos lantanídeos, e isso ocorreu com a descoberta da foto luminescência do fósforo Gd_2O_3Eu . Com o passar dos anos, surgiram outros fósforos para a geração da luminescência vermelha para a televisão e na mesma época apareceram fósforos para mostradores digitais especiais, além de outros fósforos que melhoraram a qualidade das lâmpadas fluorescentes. Os estudos sobre a utilização destes materiais em laser e o primeiro laser de lantanídeos com o complexo benzoilacetato de európio foram datados em 1962 (Gameiro, 2002).

A química dos lantanídeos evoluiu rapidamente expandindo suas aplicações para várias áreas de pesquisas puras e aplicadas; tais como: química de coordenação, compostos organometálicos, compostos luminescentes, química do estado sólido, química analítica e ambiental, além de aplicações nas áreas industriais; de interesse biológico e na medicina (Bellusci, 2005).

Como já mencionado, os elementos que compõem a série dos lantanídeos (os quais fazem parte das terras raras) possuem propriedades físicas e químicas bastante semelhantes, consequência da sua configuração eletrônica. Todos os elementos neutros possuem configuração eletrônica $6s^2$, variando apenas o número de elétrons 4f, exceto para o lantânio o qual não possui elétrons f em seu estado fundamental. Com relação aos íons que esses elementos formam; o estado de oxidação energeticamente mais favorável é o +3. Para os íons trivalentes a ocupação variável do nível 4f desaparece e é verificado um aumento regular na configuração eletrônica $4f^n$, onde n pode ser de 1 a 14 elétrons. Em síntese, a configuração eletrônica destes elementos pode ser expressa pela configuração eletrônica do gás nobre xenônio

seguido do preenchimento dos demais orbitais: $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^0$ ou $1 6s^2$. Esta configuração mostra que os elétrons nos orbitais $4f^n$ são protegidos do ambiente químico pelos orbitais $5s$, $5p$, $5d$ e $6s$. Estados de oxidação diferentes do +3 podem ser encontrados para algumas terras raras, são exemplos os íons: Ce^{+4} , Tb^{+4} , Eu^{+2} e Yb^{+2} . A formação desses cátions é atribuída a configuração f^0 , f^7 e f^{14} adquirida por esses cátions, o que lhes conferem estabilidade (Abrão, 1994; Martins e Isolani, 2005).

Este efeito faz com que os níveis eletrônicos $4f$ sejam apenas ligeiramente afetados pelo campo ligante e, conseqüentemente, faz com que os íons lantanídeos trivalentes apresentem um comportamento semelhante ao íon livre na maioria dos casos, tornando semelhante muitas propriedades químicas e físicas destes elementos (Alves Jr., 1998).

Segundo a teoria de ácidos e bases de Pearson (duros e moles), os íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) são classificados como ácidos duros. Portanto, estes íons têm afinidade por sítios eletrodoadores também duros de sistemas orgânicos ou inorgânicos, como os ligantes que contêm átomos de oxigênio ou nitrogênio como doador de elétrons, enquanto ligam-se fracamente a bases moles, como as que contêm átomos de enxofre como átomos doadores de elétrons. Devido ao fato de os elétrons $4f$ estarem blindados pelos elétrons das subcamadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$, nos complexos de lantanídeos o caráter eletrostático (iônico) nas interações metal-ligante predomina (Thompson *et al.*, 1979), não tendo, portanto, caráter direcional.

Nesses complexos, as características dos ligantes como propriedades conformacionais, o tamanho e a natureza do grupo coordenante, determinarão o número de coordenação e a geometria de tais compostos (Henriques, 2013).

Uma característica peculiar deste grupo (terras raras) é a contração lantanídica, os lantanídeos apresentam uma maior diminuição do raio atômico e iônico ao longo do período com o aumento do número atômico (Z) (aumento da carga nuclear efetiva) em relação aos elementos de outros períodos da tabela periódica. Este fenômeno ocorre principalmente devido ao baixo poder de blindagem dos elétrons presentes nos orbitais $4f$, que conseqüentemente, resultam em um aumento da carga nuclear efetiva que é exercida pelo núcleo nos elétrons mais externos para elementos que compõem o período (Abrão, 1994).

Na última década o uso e as aplicações dos lantanídeos são concentrados em áreas de alta tecnologia, não havendo elementos existentes na atualidade que possa substituí-los com o mesmo desempenho. Sendo utilizado nos mais diversos

segmentos, tais como em tecnologias relacionadas a energias limpas e controle de emissões atmosféricas, na fabricação de ímãs permanentes, usados em turbinas eólicas, baterias avançadas utilizadas em veículos elétricos; semicondutores filmes-finos, usados em sistemas de energia fotovoltaica; fósforos, utilizados em sistemas de iluminação mais eficientes; bem como catalisadores no refino de petróleo e no sistema de exaustão de veículos (CGEE, 2013).

Grandes demandas de estudos e aplicações dos lantanídeos vem sendo feito desde o início da década na investigação das propriedades e funções de sistemas bioquímicos e na determinação de substâncias biologicamente ativas; bem como em uso no segmento da saúde como em sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções; traçadores biológicos para acompanhar o caminho percorrido pelos medicamentos no homem e em animais; marcadores em imunologia (fluoroimunoensaios); e agentes de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos por imagem de ressonância magnética nuclear (RMN) (CGEE, 2013).

2.1.1 Propriedades dos Lantanídeos

As interações realizadas por lantanídeos são predominantemente de caráter iônico e podem ser mensuradas pelo tamanho do seu raio iônico e Nox . O elemento Y apresenta uma similaridade em raio iônico com os lantanídeos, também é encontrado junto em matrizes minerais, além disso as propriedades termodinâmicas do Y apresentam valores muito próximos ao Ho, e isso justifica a ocorrência paralela destes elementos. Já o escândio, situado no mesmo grupo juntamente com Y e La, tem raio iônico menor que os demais do grupo (Abrão, 1994; Werts, 2005; Serra *et al.*, 2014). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades químicas e físicas dos lantanídeos.

Tabela 1 - Propriedades periódicas, físicas e químicas dos Lantanídeos.

| Elemento | Raio iônico ETR+3(pm) | Nº atômico | Configuração eletrônica | Ponto de ebulição (°C) | Ponto de fusão (°C) | Peso atômico (g.mol- 1) |
|-----------------|--------------------------|---------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| Ítrio (Y) | 101,2 | 39 | [Kr] 4d15s2 | 3609 | 1799 | 88,90 |
| Lantânio(La) | 116 | 57 | [Xe]5d16s2 | 3460 | 920 | 138,90 |
| Cério(Ce) | 114,3 | 58 | [Xe]4f26s2 | 3424 | 798 | 140,12 |
| Praseodímio(Pr) | 112,6 | 59 | [Xe]4f36s2 | 3510 | 391 | 140,90 |
| Neodímio(Nd) | 110,9 | 60 | [Xe]4f46s2 | 3027 | 1010,2 | 144,24 |
| Promécio (Pm) | 109,3 | 61 | [Xe]4f56s2 | 3000 | 1042 | 145,00 |
| Samário (Sm) | 107,9 | 62 | [Xe]4f66s2 | 1794 | 1074,2 | 150,40 |
| Európio (Eu) | 106,6 | 63 | [Xe]4f76s2 | 1529 | 822 | 151,96 |
| Gadolínio (Gd) | 105,3 | 64 | [Xe]4f75d16s2 | 3000 | 1310 | 157,25 |
| Térbio (Tb) | 104 | 65 | [Xe]4f96s2 | 2500 | 1310 | 158,92 |
| Disprósio (Dy) | 102,7 | 66 | [Xe]4f106s2 | 2560 | 1410 | 162,50 |
| Hólmio (Ho) | 101,5 | 67 | [Xe]4f116s2 | 2720 | 1460 | 164,93 |
| Érbio (Er) | 100,4 | 68 | [Xe]4f126s2 | 2720 | 1460 | 167,26 |
| Túlio (Tm) | 99,4 | 69 | [Xe]4f136s2 | 1946 | 1545 | 168,93 |
| Itérbio (Yb) | 98,5 | 70 | [Xe]4f146s2 | 1194 | 824 | 173,04 |

Fonte: Serra *et al.* (2014)

Os lantanídeos apresentam estado de oxidação (+3). Este estado de oxidação, não depende apenas da configuração eletrônica, mas também do balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções.

Alguns minerais que possuem lantanídeos no estado trivalente são relativamente pobres em európio, visto que sua tendência é ocorrer no estado bivalente (Abrão, 1994; Martins e Isolani, 2005).

Os íons de lantanídeos trivalentes são esféricos e interagem com ligantes de maneira semelhante aos íons de metais alcalinos terrosos. Os grandes raios iônicos desses íons estão entre os maiores valores para íons trivalentes, o que acarreta num baixo valor da razão carga/raio e, conseqüentemente, numa pequena capacidade polarizante (Henriques, 2013).

Outra característica muito importante dos lantanídeos é a contração lantanídica, que é a diminuição dos raios atômico e iônico com o aumento do número atômico. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear efetiva (os elétrons que passam maior tempo próximo do núcleo protegem a carga nuclear efetiva), imperfeitamente pelos elétrons 4f. Esta blindagem ocasiona a diminuição da carga nuclear sentida por um elétron na camada de valência (Lee, 1999).

Devido seu pequeno tamanho e sua alta carga nuclear os lantanídeos formam íons de alta polarizabilidade, possuindo preferência por ligantes que contenha os elementos oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) como átomos doadores (Jensen, 1978; Lee, 1999; Da Rosa e De Almeida, 2018).

Os lantanídeos por sua vez, não necessitam de calor para emissão de luz, por isto são caracterizados como luminescentes. Apresentam luminescência na faixa do ultravioleta (UV) ao infravermelho próximo (NIR) (Halicz *et al.*, 2006; Souza, 2008; De Sousa Filho e Serra, 2014).

2.1.2 Neodímio

Dentre os íons trivalentes terras raras, o íon que mais se destacou foi o íon Nd^{3+} . Ele foi o primeiro íon a ser usado em meio ativo de laser e continua sendo o mais bem sucedido por ter sido incorporado pelo menos 100 matrizes hospedeiras. Por esse motivo é interessante encontrar novas matrizes que possa intensificar os efeitos do íon Nd^{3+} como dopante (Koechner e Bass, 2003).

O neodímio (do grego, neo = novo e dydimos = gêmeos), de símbolo Nd, possui número atômico igual a 60, número de massa atômica igual a 144,2423u. Este

elemento é encontrado no estado sólido à temperatura ambiente e representa cerca de 18% dos elementos terras raras em abundância relativa. Possui brilho metálico, prateado, entretanto, por ser um dos terras raras mais reativo, escurece rapidamente no ar, formando óxido de neodímio. Possui ainda estados de oxidação 2 e 3 e estrutura cristalina hexagonal (Martins & Isolani, 2005).

O neodímio foi descoberto em 1885 por Carl Auer von Welsbach. Ele compunha, juntamente com o praseodímio, um elemento até então conhecido como didímio. Quando percebeu-se que o espectro visível do didímio variava de acordo com sua origem geológica, suspeitou-se que este era na verdade constituído de dois elementos, separados por Welsbach apenas anos mais tarde. O neodímio é o segundo terra-rara mais abundante na crosta terrestre, atrás apenas do cério (Thornton e Burdette, 2017).

O neodímio natural é composto por 5 isótopos estáveis, ^{142}Nd , ^{143}Nd , ^{145}Nd , ^{146}Nd e ^{148}Nd , sendo ^{142}Nd o mais abundante (abundância natural de 27.2%), e dois radioisótopos, ^{144}Nd e ^{150}Nd . No total, 31 radioisótopos do neodímio foram caracterizados, sendo os mais estáveis ^{150}Nd com meia-vida ($T_{1/2}$) de $>1.1 \times 10^{19}$ anos, ^{144}Nd com meia-vida de 2.29×10^{15} anos e ^{147}Nd com uma meia-vida de 10.98 dias. Os demais isótopos radioativos tem meias vidas abaixo de 3,38 dias, e a maioria destes com meias vidas inferior a 71 segundos. Este elemento apresenta também 4 isótopos metaestáveis, sendo os mais estáveis: $^{139}\text{Nd}^m$ ($T_{1/2}$ 5.5 horas), $^{135}\text{Nd}^m$ ($T_{1/2}$ 5.5 minutos) e $^{141}\text{Nd}^m$ ($T_{1/2}$ 62.0 segundos) (McCoy-West *et al.*, 2020).

O interesse pelo Nd^{3+} ocorre devido ao sistema de 4 níveis que ele possui quando inserido numa matriz vítrea ou em um cristal. Num sistema laser de 4 níveis, o íon Nd^{3+} é bombeado para um nível de energia superior ao estado fundamental (N4), cujo tempo de vida seja curto (10^{-9}s). A população de elétrons antes nesse nível decai para o nível N3, um estado metaestável (cujo tempo de vida é longo, sendo útil para promover ação laser). O nível N3 então se torna o nível laser mais alto. Sendo assim, desse nível ocorre transições estimuladas para os níveis ($^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$) N2, que se encontram em estados de energias superior ao nível N1 (estado fundamental, $^4I_{9/2}$), conforme a Figura 1 (Rohling, 2004).

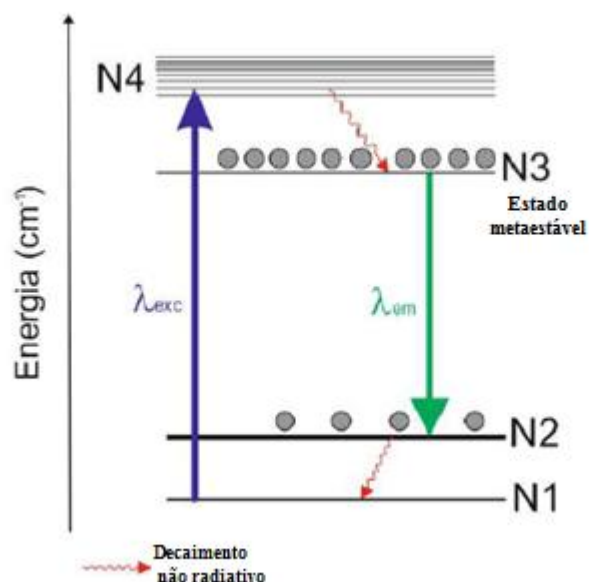


Figura 1 - Sistema de 4 níveis do íon neodímio, onde as esferas representam os elétrons (Rohling, 2004).

É necessário que o decaimento dos elétrons dos níveis em N2 para N1 seja mais rápido do que no nível N3, para manter a inversão de população entre os níveis lasers N3 e N2, gerando um ganho de energia e uma maior potência do laser. Os decaimentos entre os níveis N4 — N3 e N2 — N1 são por meio não radiativo. Dentre as possíveis transições entre o nível ${}^4F_{3/2}$ e os níveis ${}^4I_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{13/2}$ e ${}^4I_{15/2}$, a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ é a mais eficiente e ocorre em torno de 1060 nm (Rohling, 2004).

O neodímio é aplicado na produção de super-ímãs. O magneto $Nd_2Fe_{14}B$ é o mais poderoso ímã permanente conhecido e é utilizado em discos rígidos de computadores, alto-falantes e fones de ouvido, dínamos, ímãs para levitação magnética, geradores de turbinas de vento e em equipamentos médicos de ressonância magnética. Porém, a aplicação mais difundida do neodímio é no laser YAG: Nd^{3+} , com emissão em 1060 nm (transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$), correspondente a uma frequência que é facilmente dobrada para gerar emissão verde em 532 nm. Tais emissões do Nd^{3+} estão presentes em apontadores laser, lasers cirúrgicos, processamento de diversos materiais e até em lasers utilizados para promover fusão nuclear (Eliseeva e Bünzli, 2011; Bünzli e McGill, 2018).

Alvo de estudo neste trabalho, o Nd^{3+} é comumente empregado como centro emissor em nanopartículas para termometria aplicadas a sistemas biológicos, já que

sua emissão em 1060 nm encontra-se na janela de transparência biológica (Pedroni, 2017).

2.1.3 Érbio

O érbio é um elemento metálico trivalente que na forma pura é maleável, macio, relativamente estável no ar, não oxidando tão rapidamente quanto alguns outros metais TRs. Seus sais são coloridos (rosa), e o elemento tem faixas de absorção espectral no UV-Vis-IVP que, associado com a sua configuração eletrônica lhe confere cores pastéis. As propriedades do íon érbio dependem em grande parte dos hospedeiros em que está inserido, visto que a absorção e a emissão variam em comprimento de onda e intensidade (Stwertka, 1998; Wetter *et al.*, 2010). A abundância do érbio na crosta terrestre é de 3,5 mg/kg e no oceano, de $8,7 \times 10^{-7}$ mg/L (Hurst, 2010).

O érbio possui uma vasta aplicação desde coloração de vidro, como um amplificador de fibra óptica, e em lasers para usos médico e odontológico. O íon érbio tem uma banda de absorção muito estreita para colorir os sais de érbio de rosa. Por isso, é usado em vidro para lentes e em peças de vidro decorativas. O íon Er^{3+} apresenta conversão ascendente quando excitado no infravermelho próximo (NIR) emitindo no UV-Vis, mantendo esta propriedade como dopante em diferentes hospedeiros (Hilderbrand e Weissleder, 2010; Markom *et al.*, 2017; Saeed *et al.*, 2014).

Em outras palavras, um íon dopante terá diferentes propriedades óticas dependendo do *host* no qual está inserido (Yust *et al.*, 2013). No trabalho apresentado por Som e Karmakar 2009a, é realizada uma comparação entre os espectros de absorção para os níveis energéticos do íon Er^{3+} em diferentes hospedeiros, conforme apresentado na Tabela 2. Observa-se a variação do comprimento de onda para os mesmos níveis energéticos conforme varia o hospedeiro.

Tabela 2 - Bandas de absorção no UV-Vis-NIR e as correspondentes transições do Er^{3+} em diferentes hospedeiros.

| Transições | | Posição do pico em | | |
|---------------------|--|-------------------------|-------------------------------|---------------------|
| Estado Fundamental | Estado Excitado | Vidro de Antimônio (nm) | ZBLANP Vidro de Fluoreto (nm) | Solução Aquosa (nm) |
| $^4\text{I}_{15/2}$ | $^4\text{I}_{12/2}$ | 975 | 972 | 976 |
| | $^4\text{I}_{9/2}$ | 797 | 798 | 806 |
| | $^4\text{F}_{9/2}$ | 651 | 650 | 656 |
| | $^4\text{S}_{3/2}$ | 543 | 539 | 545 |
| | $^2\text{H}_{11/2}$ | 522 | 519 | 522 |
| | $^4\text{F}_{7/2}$ | 488 | 485 | 489 |
| | $^4\text{F}_{5/2}$ | 450 | 448 | 452 |
| | $^4\text{F}_{3/2}$ | 441 | 441 | 444 |
| | $(^2\text{G}, ^4\text{F}, ^2\text{H})_{9/2}$ | 406 | 405 | 407 |
| | $^4\text{G}_{11/2}$ | 377 | 377 | 379 |

Fonte: Som e Karmakar (2009b).

Lasers baseados em Er:YAG são ideais para aplicações cirúrgicas devido à sua capacidade de fornecer energia térmica não acumulando no tecido. Este lantanídeo também tem sido usada na área nuclear e em metalurgia (Gupta e Krishnamurthy, 1992; Hurst, 2010).

O érbio pode neutralizar impurezas descolorantes como íons férricos e produzir um tom de cinza neutro. Esse elemento é utilizado em uma variedade de produtos de vidro com essa finalidade. Além de ser particularmente útil como um amplificador para a transferência de dados via fibra óptica. A transição *laser* mais comum (também muito utilizada em fibras amplificadoras dopadas com érbio) é a transição do estado $^4\text{I}_{13/2}$ para o “*ground-state*” $^4\text{I}_{15/2}$ (Figura 2). Dependendo da

composição do vidro, o comprimento de onda é usualmente entre 1,53 e 1,6 μm (Hurst, 2010).

O esquema mais comum de bombeamento é baseado nas transições $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ com comprimento de onda por volta de 0,9 a 1 μm , embora o bombeamento na banda ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, e.g. em 1,45 μm) também seja possível. Uma transição multifônon, a qual é relativamente rápida em vidros de silicatos (devido à energia de fônon elevada), ocorre de $^4I_{11/2}$ até $^4I_{13/2}$. O tempo de vida do estado excitado $I_{13/2}$ é da ordem de 8 a 10 ms, enquanto todos os níveis têm no máximo alguns microssegundos de tempo de vida devido ao rápido decaimento dos multifôns (Gatak e Thygarajan, 1997; Som e Karmakar, 2009b).

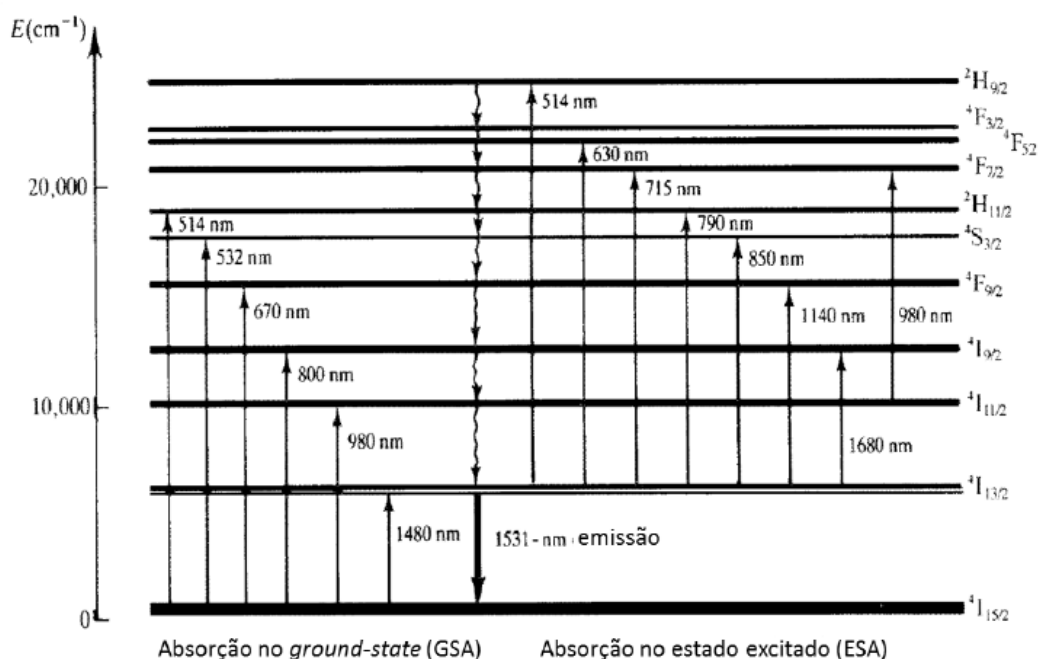


Figura 2 - Níveis de energia para o íon érbio trivalente, e algumas das mais comuns transições óticas (Gatak et al., 1997).

O íon Er^{3+} também se destaca em CA. Um esquema de configuração para o Er^{3+} é apresentado na figura 3, nele a absorção radiativa indicada em preto, emissão radiativa indicada pelas setas coloridas e a emissão não radioativa indicada pelas setas onduladas. A absorção de fótons com comprimentos de onda por volta de 1520 nm bombeia os níveis energéticos $^4I_{13/2}$, $^4I_{9/2}$ e $^4S_{3/2}$. Estes estados excitados decaem para o próximo estado abaixo (menos energético) ou decaem completamente de forma direta e radiativa para o estado neutro ($^4I_{15/2}$). A excitação a 980 nm pode levar

à emissão em 800 nm, 670 nm e 545 nm. Assim sendo, para os seguintes níveis, a excitação em 800 nm pode gerar emissão em 670 e 545 nm (Fischer, 2008).

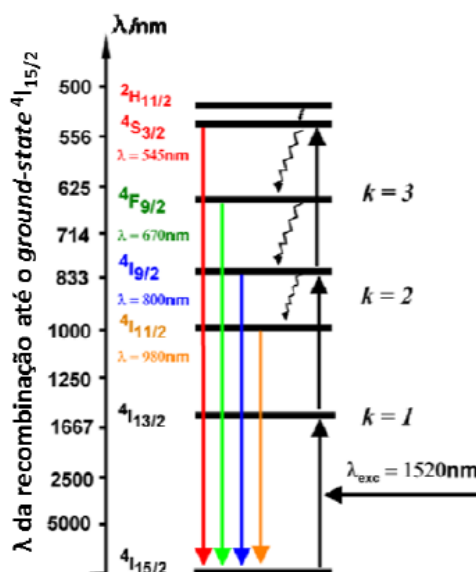


Figura 3 - Esquema da configuração do érbio (Fischer, 2008).

2.2 Ligantes β -dicetonas

Novos ligantes orgânicos, como β -dicetonas, foram propostos nas últimas décadas; isto porque as β -dicetonas são extremamente promissoras, podendo atuar como antena no processo de absorção e é capaz de transferir a energia para o íon lantanídeo, otimizando as propriedades luminescentes (Molina *et al.*, 2003; Boyd, *et al.*, 2004).

Compostos β -dicetonados, além de excelentes centros coordenantes para íons metálicos, têm sido utilizados como importantes intermediários em síntese orgânica, desde a descoberta de sua síntese pela condensação de Claisen-Schmidt a mais de um século atrás (Claisen e Lowman, 1987).

Também nomeadas como 1,3-dicetonas, as β -dicetonas são moléculas que apresentam duas carbonilas separadas por um grupo metileno substituído ou não. Nas β -dicetonas mais simples, que contém o grupo metileno ($pK_a = 8,9$), a estrutura da molécula dificilmente apresenta-se na forma cetônica e tem predominantemente a forma enólica do equilíbrio ceto-enólico (Figura 4) (Batista, 2011).

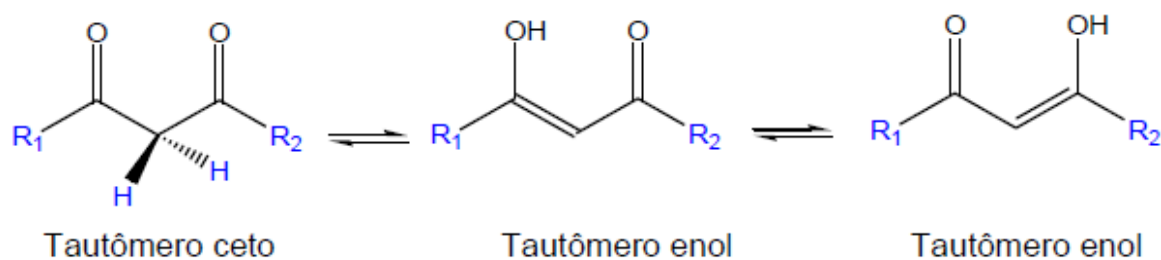


Figura 4 - Tautomerismo ceto-enólico apresentado para as β -dicetonas (Batista, 2011).

Por exemplo no caso na 2,4-pentadiona (R_1 e $R_2 = \text{CH}_3$) o percentual do tautômeros enol é de 76%, cerca de 3 vezes maior que o tautômero ceto. Esse fenômeno ocorre em função da ressonância orbitalar entre as carbonilas e o carbono sp^3 contendo átomos de hidrogênio. A tautomeria é consequência da transferência de um próton do carbono alfa (C_{sp^3}), por meio da clivagem e formação das ligações $\pi_{\text{C}=\text{O}}$ e $\pi_{\text{C}=\text{C}}$, respectivamente. Para que esse processo ocorra, é necessário uma conformação molecular adequada, em que o plano de simetria contendo a carbonila esteja ortogonalmente orientado em relação a ligação $\sigma_{\text{C}-\text{H}}$ permitindo assim, o deslocamento do par de elétrons da ligação $\sigma_{\text{C}-\text{H}}$ para o orbital $\pi^*_{\text{C}=\text{O}}$ (Costa *et al.*, 2003)

Os complexos de lantanídeos com β -dicetonas têm uma longa história de uso, devido a sua estabilidade e utilidade como sensores ópticos, sendo essas duas propriedades úteis em aplicações de sensores (Boyd *et al.*, 2004). Tais complexos, em sua maior parte, são formados por moléculas simples mononucleares contendo três íons dicetonatos e ligantes neutros, que protegem a esfera de coordenação do íon lantanídeo de moléculas supressoras de luminescência (Silva Jr., 2011).

Na década de 60 quase todos os conceitos básicos sobre as β -dicetonas tinham sido elucidados. A química das β -dicetonas iniciou-se na metade do ano 1887. Os primeiros complexos sintetizados com β -dicetonas foram relatados em 1889, seguido pelos estudos das características quelantes destes ligantes e em 1945 foi identificada a aromaticidade no anel da β -dicetona em complexos de Cu com acetoacetato de etila (Junior, 1998; Gameiro, 2002).

Em 1961 os complexos de lantanídeos (Ln(III)) com as β -dicetona são estudados extensivamente (transferência de energia intramolecular, excitação do íon metálico e eficiência quântica), visando principalmente aplicações analíticas. Estes

estudos levaram a descoberta da ação laser do complexo formado por benzoilacetato de európio (Molina, 2003; Alves Júnior, 1998).

Na década de 80, estudaram os compostos de Eu(fod) com trifenilfosfina, ortofenantrolina, 2,2'-dipiridina e dimetilsulfóxido, para serem utilizados como reagente de deslocamento nos espectros de RMN (Thompson e Kuo, 1988).

Há alguns estudos sobre a síntese e determinação da estrutura de vários adutos de β -dicetonas, dentre eles estão fod, btfa, hfa, fpa, tta, dmh, tmh, dpm e bzac (Figura 5). Os estudos sobre β -dicetonas com os íons Ln(III) nas proporções 3:1 (ligante:metal) mostraram que estes complexos apresentam uma maior estabilidade com número de coordenação 8 (Bassett *et al.*, 2004).

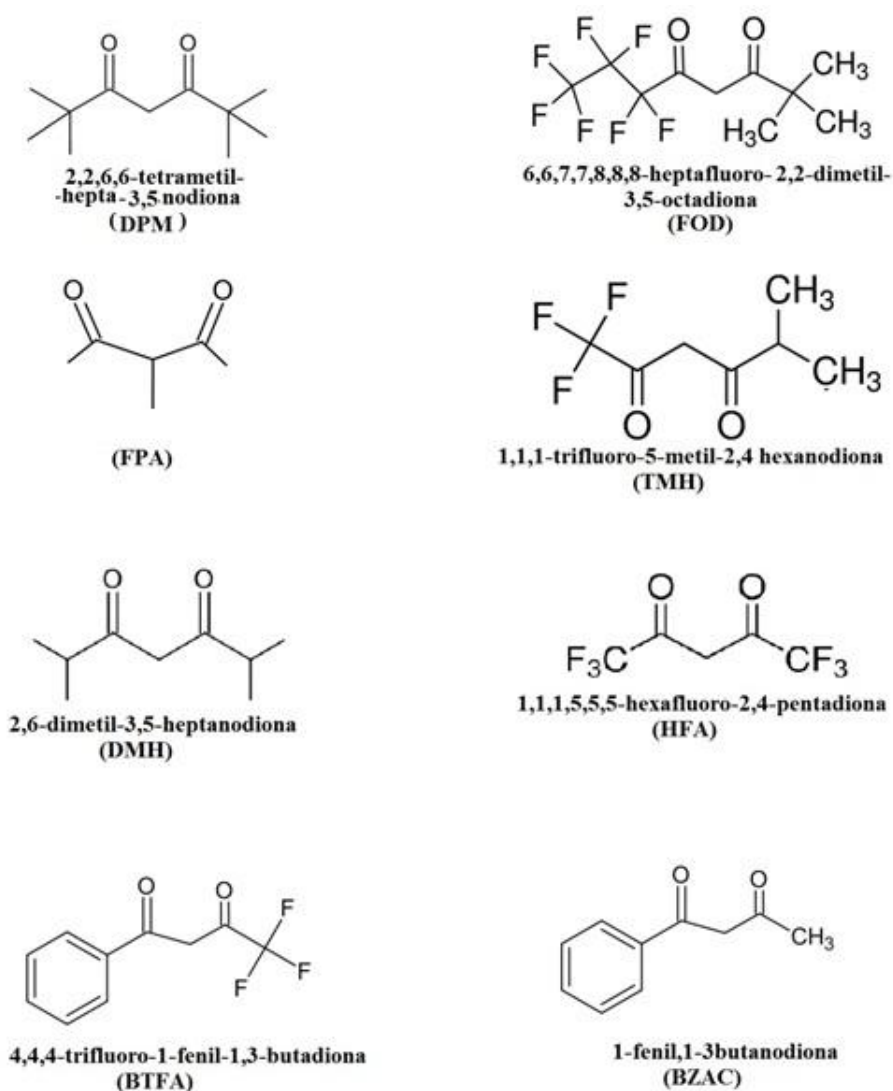


Figura 5 - Estruturas de algumas β -dicetonas exploradas na literatura (Alves Jr., 1997; Gameiro, 2002; Molina, 2003).

Nos últimos anos, o interesse pelos complexos de lantanídeos tem sido renovado, particularmente do európio e térbio com as β -dicetonas e ligantes mistos. Durante a década de 90, foi reportada uma grande variedade de trabalhos relacionados aos complexos de β -dicetonas (Frey, 1994; Otway e Rees, 2000, Sareen e Gupta, 1996).

Estes estudos tratavam sobre parâmetros de intensidade para as transições f-f, propriedades espectroscópicas de novos complexos, introdução de modelos teóricos na previsão das estruturas e espectros eletrônicos, com o objetivo de maximizar a luminescência, os complexos foram também estudados sob forma de filmes ou foram introduzidos em sílica gel. Foi estudada a volatilidade destes quelatos, com a finalidade de utilizá-los como precursores para as técnicas de CVD (deposição química por vapor) MOCVD (deposição química por vapor metalorgânicos) (Malta, 1997; Batista *et al.*, 1998; Nassar, 1997; Banger, 2001; Miyamoto, 1999).

As β -dicetonas se destacam pela alta capacidade de se coordenarem ao íon metálico e pela solubilidade em solventes orgânicos, estabilidade térmica e volatilidade dos complexos resultantes, no entanto, algumas aplicações são limitadas devido à baixa solubilidade destes compostos em água. As β -dicetonas comportam-se como bases duras e constituem ligantes bidentados quando o próton α -carbonila é retirado por uma base resultando no equilíbrio enol-enolato (Boyd, 2004; Alpha *et al.*, 1990).

Deste modo, a carga negativa fica deslocalizada entre os átomos de oxigênio, possibilitando a coordenação com o íon lantanídeo através destes átomos. O equilíbrio enol-enolato é ilustrado na Figura 6.

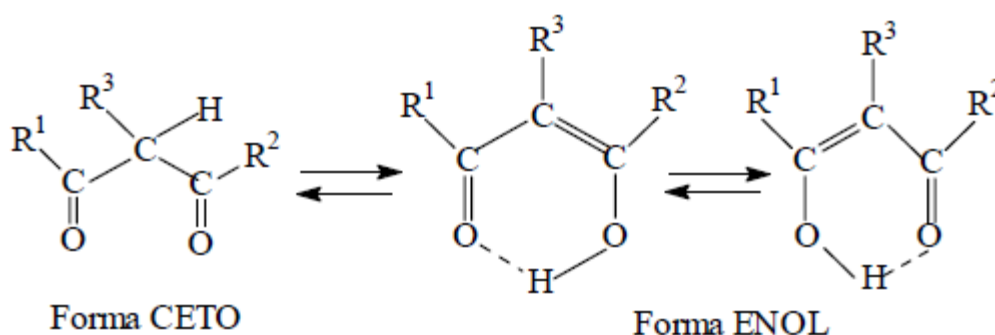


Figura 6 - Equilíbrio enol-enolato. R, R' e R'' podem ser iguais ou diferentes (Santos, 2006).

A β -dicetona é bastante estudada, visto que forma compostos de coordenação estáveis. O uso destes ligantes deve-se ao fato de diferentes β -dicetonas serem comercialmente disponíveis e suas sínteses relativamente fáceis. As β -dicetonas têm sido utilizadas na imobilização de sílica para determinação de traços de metais, presentes em baixas concentrações em água (Sabatinni, 1996).

As propriedades espectroscópicas desses complexos são bem semelhantes, especialmente em relação às energias dos estados tripletos dos ligantes coordenados. A vantagem desses ligantes consiste não apenas na alta estabilidade termodinâmica, mas também por serem bons sensibilizadores de luminescência através dos processos de transferência de energia intramolecular (Silva Jr., 2011).

A determinação da energia do estado tripleto dos ligantes β -dicetonatos e os fatores que a influencia, tem sido foco de muitas pesquisas sobre os efeitos dos grupos substituintes no processo de transferência de energia ligante-metal nos complexos de íons lantanídeos, devido à importância deste estado nesses processo (Silva Jr., 2011).

2.3 Ligantes Heterobidiaris

Os ligantes são classificados de acordo com a sua estrutura, e do modo como se ligam ao íon metálico. São classificados ligantes Heterobidiaris (bidentados ou tridentados) os compostos orgânicos aromáticos contendo em seu esqueleto estrutural, dois ou três heteroátomos (Mota, 2014).

Estes ligantes coordenam-se com o metal através dos átomos de nitrogênio ou nitrogênio e oxigênio. A forte interação destes ligantes com as β -dicetonas contribuem para a formação de complexos de lantanídeos com propriedades química e física que permitem seu uso de forma favorável comparativamente a outros complexos voláteis. Logo, torna-se possível sublimar, sob baixo vácuo, alguns complexos de β -dicetonas, de forma a se obter um filme fino uniforme, com luminescência comparável a da forma cristalina, aumentando a aplicabilidade do material (Gameiro, 2002).

Visando otimizar a transferência de energia, nesta pesquisa foram utilizados como um segundo ligante, aminas heterocíclicas aromáticas, entre as quais se destacam como Heterobidiaris os ligantes 2, 2' bipyridina e 1,10-fenantrolina (Figura 7).

Estes ligantes coordenam-se com o metal através dos átomos de nitrogênio. A forte interação destes ligantes contribui para formação de complexos de lantanídeos com propriedades química e física que permitem seu uso de forma favorável comparativamente a outros complexos (Morais, 2002).

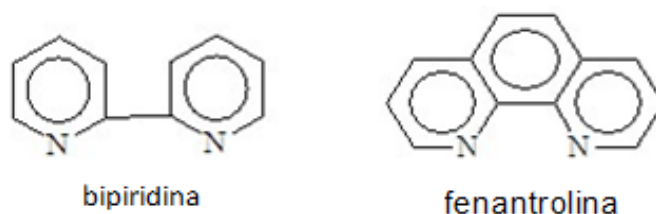


Figura 7 - Fórmulas estruturais dos ligantes Heterobiaris (Morais, 2002).

Os complexos ligam-se a um único íon metálico por dois ou mais átomos doadores, formando dessa maneira um complexo quelato. Um exemplo de ligantes quelantes são as polipiridinas, dentre as quais se podem citar as mais comumente usadas na formação de complexos de lantanídeos ou com os metais de transição, como por exemplo, a 2,2-bipiridina (Bipi), 2,3-bis(2piridil)pirazina (2,3-dpp) e 2,3-bis(2-quinoxalina) (dpq). A 2,2-bipiridina tem uma vasta aplicabilidade, desde propriedades catalíticas, biológicas e eletroquímicas, até estudos com interação com DNA, através da formação de seus complexos metálicos (Donnici *et al.*, 2002).

Os Heterobiaris dificilmente coordenariam com o íon em meio aquoso na ausência das β -dicetonas, entretanto, a forte interação com estes ligantes, contribuem para a formação de complexos com os íons de Eu^{3+} , Er^{3+} e Gd^{3+} . A interação das β -dicetonas com os ligantes Heterobiaris se deve à presença de pelo menos um substituinte aromático e outro eletronegativo, as propriedades químicas e físicas destes compostos permitem seu uso de forma favorável comparativamente a outros complexos voláteis (Frey, 1994).

2.4 Complexos de Íons Lantanídeos e o Efeito Antena

Segundo as recomendações de 2015 da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Um composto de coordenação é qualquer composto que contenha uma entidade de coordenação. Isto é, uma molécula iônica ou neutra

composta por um átomo ou íon central, geralmente um metal, ao qual é ligado à sua volta uma matriz de outros átomos ou grupos de átomos, os quais são chamados de ligantes. Os ligantes e o átomo central são mantidos unidos por meio de uma ligação covalente coordenada. Classicamente, é dito que os ligantes satisfazem a valência primária (número de oxidação) ou secundária, isto é, o número de átomos ligantes coordenados ao átomo central (Chemistry, 2005).

Devido ao crescimento global e ao desenvolvimento de novas tecnologias e produtos, a síntese de compostos de coordenação vem recebendo um destaque considerável da comunidade científica. Isto se deve a variedade dos complexos formados, bem como pela possibilidade de novas aplicações tecnológicas e biológicas. Com isso, existe na literatura um expressivo número de estudos que relatam a associação de compostos orgânicos com metais para produzir materiais com as mais variadas estruturas e aplicações (Akah, 2017; Aragón-Muriel *et al.*, 2014; Gálico *et al.*, 2014; Ortega-Algar *et al.*, 2008; Panadero *et al.*, 1998; Shen *et al.*, 2013; Tan *et al.*, 2014).

Os compostos sintetizados são caracterizados por métodos termoanalíticos, espectroscópicos, eletroanalíticos, difratométricos, análise titulométrica, dentre outros. Algumas características dos materiais são primordiais para suas futuras aplicações, tais como polimorfismo, estabilidade térmica, higroscopicidade e solubilidade. Na caracterização de sólidos, podemos destacar as técnicas termoanalíticas TGA/DTGA, TGA-DTA, e DSC como técnicas de alto potencial, em função do seu crescente uso e inserção em análises de rotinas na última década (Teixeira, 2018).

A história recente dos lantanídeos foi inicialmente dominada pelas tentativas de separação e purificação desses elementos usando as técnicas clássicas de cristalização e precipitação. Estes procedimentos geralmente envolviam soluções aquosas que continham o íon metálico hidratado e isto pode ser considerado como um dos primeiros exemplos de estudos das propriedades de complexação das terras raras. Provavelmente os primeiros quelatos foram preparados usando acetil-acetonatos em 1896. Mas, foi por volta de 1920 que foram realizados os primeiros trabalhos que resumiam as informações e discussões exatas sobre alguns sais duplos e adutos de lantanídeos (Thompson *et al.*, 1979).

A química da coordenação de ligantes tornou-se uma área de atuação ímpar no segmento tecnológico. O interesse contínuo no design de novos ligantes advém do

seu amplo potencial de aplicação (Lehn, 1995; Alexander, 1995), particularmente visando a produção de compostos que atuam como excelentes dispositivos moleculares conversores de luz e marcadores (DMCL) (Sabbatini *et al.*, 1995; Nova *et al.*, 2004).

A luminescência é uma propriedade muito característica dos íons lantanídeos e ocorre devido às transições f-f. Como os íons lantanídeos não possuem absorvidade molar alta, a luminescência por excitação direta ao íon é pouco eficiente, por isso, utiliza-se um ligante que absorva luz e transfira energia para o íon lantanídeo, que emite sua luminescência. Deste modo, ocorre uma transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico central. A eficiência da transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo depende da natureza química do ligante coordenado ao íon (Martins e Isolani, 2005). Por sua vez, os íons lantanídeos, Ln^{+3} , são responsáveis pela conversão da energia absorvida e sua liberação como radiação visível (Sabbatini *et al.*, 1993; Andrade *et al.*, 1998).

Complexos trivalentes de íons lantanídeos com ligantes orgânicos são considerados Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL) quando estes apresentam alta eficiência quântica de emissão na região visível. O processo ocorre através de mecanismo de transferência de energia entre os ligantes orgânicos e o íon central: a radiação é absorvida pelo ligante atuando como uma antena, e em seguida é transferida ao íon central de lantanídeo que emite sua radiação característica na região do visível. Este processo é denominado “efeito antena” (Lima, 2003). O mecanismo de transferência de energia é realizado de acordo as seguintes etapas:

- I. Absorção de radiação ultravioleta através dos ligantes (antenas), seguido de processos não-radiativos internos, populando os níveis excitados;
- II. Transferência de energia do estado excitado do ligante para os níveis 4f do íon lantanídeo;
- III. Emissão de radiação característica do íon lantanídeo.

A Figura 8 mostra uma representação esquemática geral das três etapas do mecanismo de transferência de energia e os níveis envolvidos no processo (Gameiro, 2002).

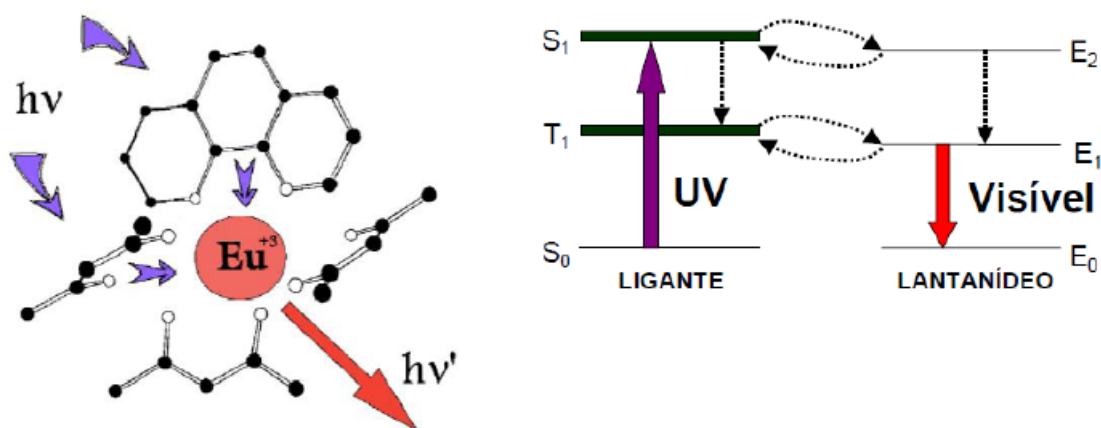


Figura 8 - Representação esquemática do “efeito antena” e os níveis envolvidos no processo (Gameiro, 2002).

A intensidade da luminescência é um balanço entre a absorção de energia pelo ligante, a transferência dessa energia para o íon e os decaimentos radiativos e não-radiativos. Não ocorre a luminescência quando os processos de relaxação não-radiativos são rápidos o bastante para concorrerem com processos de relaxação via emissão de radiação. Por exemplo, a presença de moléculas do solvente, especialmente água, coordenadas a um complexo metálico de lantanídeo, pode provocar a supressão da luminescência devido à transferência de energia para os harmônicos das vibrações O-H (Tang *et al.*, 2005).

Compostos cujo íon central apresenta afinidade eletrônica elevada e os ligantes apresentam eletronegatividade baixa, possuem banda de transferência de carga ligante-metal (BTCLM) de baixa energia (região UV-visível), mesma região dos estados excitados do íon ou dos ligantes. Em compostos desse tipo, a BTCLM funciona como uma importante supressora de população de estados excitados, tanto do íon lantanídeo quanto dos ligantes, suprimindo também a luminescência nesses compostos (Faustino *et al.*, 2005; Faustino *et al.*, 2006). Se a BTCLM tiver energia igual ou inferior ao nível emissor do íon Ln^{3+} , a luminescência será totalmente suprimida.

Importante ressaltar a diferença entre transferência de energia, fenômeno que favorece a luminescência e que ocorre devido ao efeito antena, e transferência de carga ligante-metal, fenômeno supressor da luminescência e que ocorre devido à BTCLM. No efeito antena, não ocorre transferência de elétrons entre ligante e metal. A energia absorvida pelo ligante, após ser irradiado com UV, é transferida ao íon Ln^{3+} ,

excitando-o. Em seguida, durante o processo de relaxação do íon, luz é emitida. Já no processo de transferência de carga, ocorre a transferência de elétrons entre ligante e metal. O elétron sai do estado excitado do ligante, vai para o estado excitado do metal, e então volta ao ligante, retornando para o estado fundamental por vias não-luminescentes (Henriques, 2013).

2.5 Biomarcadores

As atividades exercidas por íons metálicos nos meios biológicos têm estimulado a pesquisa e o desenvolvimento de compostos inorgânicos como agentes terapêuticos. O envolvimento destes compostos na medicina, principalmente aqueles contendo metais de transição, foi muito limitado até 1965, quando houve a clássica demonstração da atividade antitumoral do complexo denominado cisplatina, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, por Rosenberg e colaboradores (Cohen, 2007).

A detecção de agentes químicos ou biológicos constitui um dos mais importantes alvos de estudo na área médica, forense, química e ambiental. Dessa forma, o desenvolvimento de biomarcadores tem tido um grande avanço na busca de técnicas mais sensíveis na detecção de doenças de forma a melhorar e antecipar terapias mais efetivas para cura (Agasti *et al.*, 2010).

Um marcador é uma molécula ou sistema capaz de emitir sinal quando usado como agente de detecção. Além do grupo gerador de sinal, um grupo reativo facilita a ligação covalente entre o analito e o marcador. Entre estes dois grupos há usualmente um espaçador que tem a função de dificultar interações indesejáveis entre o grupo gerador de sinal e o substrato a ser marcado (Mayer e Neuenhofer, 1994).

O sistema de detecção pelo uso de biomarcadores se baseia no sucesso de duas etapas fundamentais: a funcionalização do biomarcador de modo a torná-lo específico e após a especificidade, a forma como irá marcar o alvo ativo e transmitir o sinal dessa marcação. A eficiência dessas etapas está diretamente ligada a forma de resposta, o sinal emitido, sensibilidade e seletividade do método (Agasti *et al.*, 2010).

Em 1990, biomarcadores foram definidos por Hulka (1990) como uma substância que permite detectar as alterações bioquímicas celulares ou moleculares que são mensuráveis em meios biológicos, tais como nos tecidos humanos, células, ou fluidos.

Em 2001, o termo biomarcadores foi definido pelo grupo de trabalho do Instituto Nacional de Saúde como “uma característica que é objetivamente medida e avaliada como um indicador do processo biológico normal, patogênico ou resposta biológica a uma intervenção terapêutica” (Asadullah e Kramer, 2011).

Na prática, os biomarcadores incluem ferramentas e tecnologias que podem ajudar compreender a previsão, causa, diagnóstico, progressão, regressão ou resultado do tratamento de uma doença. Ou seja, o biomarcador é introduzido em um organismo como meio de examinar a função dos órgãos ou aspectos da saúde. Os materiais utilizados como biomarcadores devem ser de fácil detecção e alta precisão, biocompatíveis, fotoestáveis, e não podem provocar perturbações ou alterações genéticas nas células analisadas (Vivero-Escoto e Huang, 2011).

Existem várias categorias de biomarcadores, podendo destacar aqueles que indicam o estado e a severidade da doença bem como aqueles de estratificação, auxiliando na seleção de pacientes com maior possibilidade em se beneficiar do tratamento (Asadullah e Kramer, 2011).

Os biomarcadores já são bem estabelecidos em oncologia, e é provável que mudem a situação clínica dramaticamente nos próximos anos (Asadullah e Kramer, 2011).

No que se refere ao uso dos complexos de terras raras como biomarcadores luminescentes para atuação em ensaios biomédicos, pode-se citar o uso de isótopos de Sm^{3+} em ressonância magnética, clivagem específica de DNA ou RNA e detecção de diversos analitos. Alguns complexos de Eu^{3+} foram utilizados como agentes neurotóxicos para monitoramento de bioterrorismo. No entanto, a aplicação dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} em ensaios bioanalíticos de diagnóstico representam a maior demanda nessa área. Como exemplo pode-se citar o teste DELFIA (Dissociation-Enhanced Lanthanide Fluorescent Immunoassay) (Figura 9) cuja aplicação pode ser verificada em ensaios para diabetes, análise de sulfonamidas e proteínas (Hemmila e Laitala, 2005).

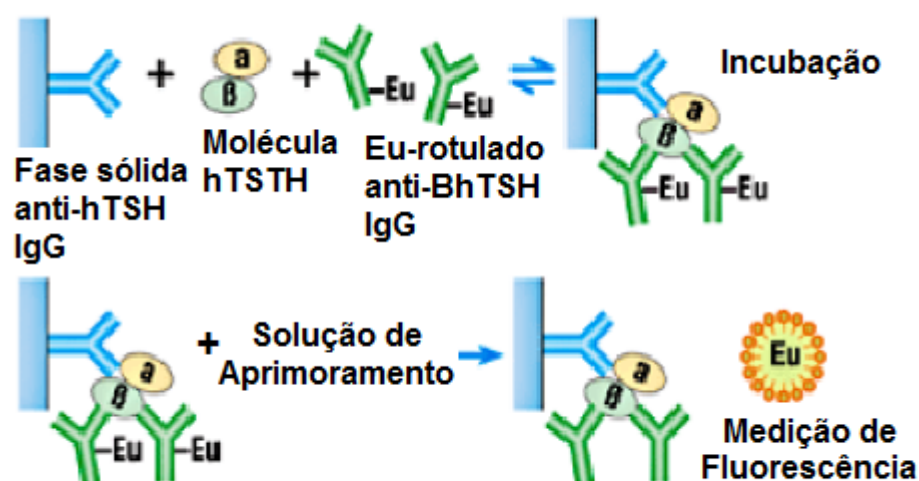


Figura 9 - Exemplo esquemático de um teste DELFIA (Hemmila e Laitala, 2005).

Os biomarcadores exibem um aumento na precisão do diagnóstico para a caracterização mais exata de uma doença em um nível de diagnóstico ou prognóstico. Podendo definir alterações celulares e moleculares tanto em células normais quanto àquelas associadas a uma transformação maligna e podem ser usados para vários propósitos, dependendo da finalidade do estudo de seu uso (Maria *et al.*, 2014; Li-Qin *et al.*, 2009).

A detecção de biomoléculas é essencial para muitas aplicações em biomedicina, biologia celular e molecular, *in vitro* ou em células e organismos vivos. Porém, essas aplicações muitas vezes são limitadas, quando os biomarcadores não fluorescentes são utilizados, visto que suas propriedades ópticas são restritas nas aplicações em bioimagem. A imagem biológica (bioimagem) é uma ferramenta poderosa, devido sua abordagem única para visualizar os detalhes morfológicos das células. Logo, o desenvolvimento de biomarcadores para melhorar a eficiência de detecção tornou-se assim essencial. Nesse sentido, a fim de melhorar a sensibilidade dos dispositivos analíticos, pesquisas foram desenvolvidas com o intuito de auxiliar no desenvolvimento de biomarcadores fluorescentes, para aplicação em bioimagem, devido esta técnica possuir superioridades inerentes, como alta sensibilidade, alta seletividade e caráter não-destrutivo, por exemplo (Mengjun e Meizhen, 2014; Cedric *et al.*, 2011).

2.6 Estado da Arte

Alguns trabalhos e pesquisas, nos quais foram estudadas as propriedades dos lantanídeos, bem como a influência da complexação e dopagem com lantanídeos estão apresentados abaixo, mostrando que estudo de complexação de lantanídeos mesmo com uma vasta pesquisa existente é um estudo muito importante na atualidade, visto que não há elementos conhecidos que possam substituir as propriedades dos Lantanídeos, bem como toda nova síntese com ligantes distintos apresentam características e finalidades específicas.

Morais (2002) sintetizou dezessete novos complexos de lantanídeos e realizou o estudo cinético de decomposição térmica.

Reimer *et al.* (2004), variando a dose de um complexo de gadolínio (GdDTPA), obtiveram maior contraste e brilho, seguido da visualização de metástases no fígado.

Costa (2004) sintetizou dispositivos fotônicos para monitoramento de metais poluentes em recursos hídricos utilizando polímero superabsorvente (PSA) como matriz para hospedar a parte fotônica (Európio), chegando a conclusão que o PSA mostrou-se uma excelente matriz, e que o Európio desempenhou sua função fotoluminescente.

Xu *et al.*, (2008) e Tian *et al.*, (2009) sintetizaram complexos de lantanídeos com ácido benzóico, derivados do benzoato e ligantes nitrogenados, visando aplicações como sondas luminescentes em biomedicina e dispositivos emissores em eletroluminescência.

Nascimento *et al.*, (2010) sintetizou e caracterizou nanocomplexos de lantanídeos (Érbio e Európio) com mesoiônicos numa perspectiva para uso como marcadores tumorais imunohistoquímicos e fármacos. Criando novos complexos nunca estudados.

Martins (2012) sintetizou neodímio utilizando curcumóides como ligantes, constatando que o complexo neutralizou os coliformes fecais, em especial a bactéria *Escherichia coli*, assim como comprovou o caráter antioxidante do composto.

Sanchez *et al.*, (2012) utilizou nanomarcadores luminescentes a base de íons Eu^{3+} e antígeno recombinante (LBC51) para a detecção de anticorpos anti-LTA. A leishmaniasis tegumentar americana (LTA) é uma doença tropical negligenciada que acomete a pele e mucosas. A LTA está se tornando um problema da saúde pública

devido ao crescimento do número de casos diagnosticados em populações carentes e semiurbanas.

Engelmann (2012) sintetizou nanomarcadores luminescentes contendo íons terras raras (Tb^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} e Eu^{3+}) com nanopartículas de PBH e β -dicetonas para aplicação em testes de diagnóstico para a doença de chagas.

Mota (2014) desenvolveu nanocomplexos de európio com mesoiônicos 1,3-tiazólio-5-tiolato e bipyridina e os avaliou estrutural, espectrométrica e termicamente. Mostrando nas curvas de DSC um deslocamento dos picos, sugestivo da formação de novas espécies.

Filho *et al.*, (2014) desenvolveu e caracterizou nanopós obtidos por complexação de lantanídeos (Eu^{3+} , Er^{3+} e Nd^{3+}) com tio-hidantoína e 1,10'-fenantrolina, comprovando que todos os complexos lantanídicos obtidos apresentaram dimensões nanométricas, e o complexo de neodímio apresentou a estrutura mais cristalina.

Filho *et al.*, (2016) estudou a eficiência quântica de vidros dopados com neodímio a diferentes temperaturas, constatando um decréscimo na eficiência quântica devido ao aumento da temperatura.

Buriti *et al.*, (2017) desenvolveu monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com lantanídeos (neodímio, érbio e hólmio) nas proporções de 0,5%; 1%; 2%; 4%; 5% e 10% pelo processo sol-gel com perspectivas de uso em lasers. Tendo como resultado as intensidades das emissões maiores para os monólitos dopados com íon de neodímio a partir da solução B do íon lantanídeo, com maior intensidade para o dopado com 2% ($2\%Nd^{3+}[B]25$). Assim, os monólitos vítreos dopados com íons lantanídeos possui grande potencial para aplicações em dispositivos fotônicos, como meio ativo para lasers de estado sólido.

Feu *et al.*, (2017) esplanam o prêmio nobel de química no ano de 2016, onde foram laureados os cientistas Jean-Pierre Sauvage, Sir James Fraser Stoddart e Bernard L. Feringa com o prêmio Nobel de Química em 2016 "pelo design e síntese das máquinas moleculares", onde podemos ver a evolução tecnológica atrelada a síntese de nanocomplexos fotoluminescentes;

Tenorio *et al.*, (2018) sintetizou cério, lantânio e praseodímio com um ligante monocarboxilato, constatando que o lantânio apresenta fluorescência, conforme o esperado, o cério atua como supressor de fluorescência e o complexo de praseodímio descoloca a emissão para a região do vermelho.

Frem *et al.*, (2018) e Machado *et al.*, (2019) investigou do uso de metal-orgânico frameworks (MOFs) de európio e ligantes mistos como sensores químicos para o desenvolvimento de sensores luminescentes, biosensores, marcadores biológicos, dispositivos emissores de luz (OLEDs), por exemplo. Constatando o desenvolvimento de novas MOFs mistas luminescentes inéditas.

Santos (2019) desenvolveu criogéis luminescentes utilizando glutamato monossódico coordenados com íons Ln³⁺ (Nd³⁺, Tb³⁺, La³⁺).

Bessega *et al.*, (2019) estudou a atividade biológica de complexos de metais de transição com ligantes derivados de benzolilidrazina e feniltiossemicarbazida, constatando interações dos complexos com o DNA e a BSA.

Mutti *et al.*, (2019a) e Mutti *et al.*, (2019b) propôs a síntese bottom-up de um material híbrido à base de sílica e de complexos de lantanídeos (Eu³⁺ e Tb³⁺) visando a aplicação como biomarcador que combina em um sistema único as propriedades luminescentes dos lantanídeos com as características de transporte das partículas. Tais complexos mostraram-se adequados para atuarem como biomarcadores em ensaios biológicos.

Gregorio *et al.*, (2019) estudou complexos luminescentes baseados em Tb³⁺ com alto rendimento quântico, constatando a fotoluminescência dos complexos em temperatura ambiente e 11 K, avaliando a eficiência de sensibilização dos ligantes no efeito antena, sendo caracterizada por espectros de emissão, excitação, tempo de vida e rendimento quântico.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os procedimentos metodológicos utilizados nas sínteses dos nanocomplexos lantanídeos com a β -dicetona 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona (Btfa) e os segundos ligantes Heterobiaris: a 2,2 bipyridina (Bipi) e a 1,10 fenantrolina (Phen), bem como as técnicas utilizadas para a caracterização físico-química, espectrométrica, estrutural, morfológica e térmica dos ligantes e dos complexos obtidos.

3.1 Materiais

Os reagentes, solventes e padrões que foram utilizados na síntese dos complexos estão listados na Tabela 3, assim como suas fórmulas moleculares e procedências.

Tabela 3 - Reagentes, solventes e padrões utilizados.

| Produtos | Fórmula Molecular | Fabricante |
|---------------------------------------|--|------------|
| 2,2'-bipyridina (Bipi) | C ₁₀ H ₈ N ₂ (99,9%) | Aldrich |
| 1,10-Phenanthrolin (Phen) | C ₁₂ H ₈ N ₂ (99,9%) | Aldrich |
| Acetato de Sódio | CH ₃ COONa | Neon |
| Ácido Acético Glacial | CH ₃ COOH | Neon |
| Ácido Clorídrico P.A. | HCl | Dinâmica |
| Alaranjado de Xilenol | C ₃₁ H ₂₈ N ₂ Na ₄ O ₁₃ S | Neon |
| Carbonato de Sódio | Na ₂ CO ₃ | Neon |
| Btfa | C ₁₀ H ₇ F ₃ O ₂ | Aldrich |
| Cloreto de Potássio | KCl | Neon |
| Etanol | CH ₃ CH ₂ OH | Neon |
| Hidróxido de Sódio | NaOH | Dinâmica |
| Óxido de Erbío (Er ³⁺) | Er ₂ O ₃ (99,9%) | Aldrich |
| Óxido de Neodímio (Nd ³⁺) | Nd ₂ O ₃ (99,9%) | Aldrich |
| Sal dissódico-EDTA | C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ | Neon |

3.2 Metodologia

A metodologia foi dividida em duas fases para uma melhor organização do trabalho. Na primeira fase foi feita a preparação das soluções e a síntese dos complexos. Na segunda fase realizou-se a caracterização dos complexos sintetizados.

3.2.1 Preparação das Soluções e Síntese dos Nanocomplexos

As soluções de ácido clorídrico, tampão buffer, alaranjado de xilenol e de EDTA foram preparadas conforme metodologia de Morais (2002), sendo descritos abaixo.

3.2.1.1 Preparação da Solução 0,7 M de Ácido Clorídrico

Utilizando cálculos estequiométricos, foi determinada a concentração do HCl – PA, do qual tomou-se um volume que foi diluído em água deionizada para obtenção da solução. Para confirmação da concentração do ácido foi realizada uma titulação de neutralização, usando o indicador Alaranjado de Metileno.

3.2.1.2 Preparação da Solução Tampão Buffer pH = 6,0

Para preparar esta solução, foi feita uma mistura de solução de ácido acético, CH_3COOH , e acetato de sódio, CH_3COONa . Pesou-se uma massa de acetato de sódio anidro, a qual foi dissolvida em água deionizada, gerando íons sódio e íons acetato. Em seguida foi acrescentado um volume de ácido acético glacial. O pH foi aferido e corrigido em 6,0 por adição de solução aquosa de acetato de sódio.

3.2.1.3 Preparação da Solução de Xilenol Orange (sólida) a 1,0%

Partindo de 0,10g de xilenol orange e 10,0g de cloreto de potássio (KCl), foi misturada e homogeneizada essa solução sólida com um gral e pistilo. A mistura foi guardada em recipiente de cor âmbar.

3.2.1.4 Preparação da Solução Tampão com Adição da Solução de Xilenol Orange

Partindo de cálculos estequiométricos, colocou-se um volume da solução tampão num becker e adicionou pequenas quantidades da solução de xilenol Orange até ser obtido uma solução com coloração amarelo claro. Essa solução foi utilizada na titulação dos complexos.

3.2.1.5 Preparação da Solução Etanólica de NaOH a 0,1M

Partindo de cálculos estequiométricos, foi pesada uma massa de hidróxido de sódio, e dissolvida em etanol perfazendo um volume de 1 litro.

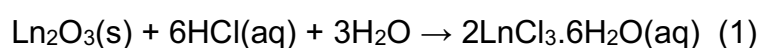
3.2.1.6 Preparação da Solução 0,01M de EDTA

Partindo de cálculos estequiométricos, foi pesada uma massa de sal dissódico-EDTA, a qual foi dissolvida em água deionizada perfazendo um volume de 1 litro.

3.2.1.7 Preparação dos Cloretos

Foram utilizados os seguintes óxidos de lantanídeos: Er_2O_3 e Nd_2O_3 ; a partir destes óxidos foram preparados os respectivos sais, que foram utilizados na síntese dos complexos.

Conforme cálculos estequiométricos baseados na Equação 1, para uma massa de 1,6824g de Nd_2O_3 e 1,9126g de Er_2O_3 , adicionou-se 0,04286L e 0,04286L de uma solução aquosa de HCl a 0,7M respectivamente, sob aquecimento de 110°C e agitação magnética constante até a solução tornar-se límpida. Foram realizadas evaporações subsequentes, sendo duas com (30 mL) de água deionizada e as demais, quando necessárias, com (100 mL) de etanol até obter uma solução etanólica límpida e isenta de precipitado com pH em torno de 5, em seguida procedeu-se a diluição da solução do cloreto de lantanídeo com etanol para um volume de 200 mL. Na síntese, o íon cloreto substitui o oxigênio numa reação de dupla troca.



A concentração do íon metálico na solução foi determinada pela titulação complexométrica do íon lantanídeo com EDTA conforme recomendações de KÖRBL e PIRIBIL (1990).

Tendo os valores de massa molar da solução do EDTA, o volume da solução de EDTA utilizado e o volume da solução do cloreto, utilizou-se a Equação 2 e encontrou a concentração do cloreto obtido durante sua preparação.

$$M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} = M_{\text{CLORETO}} \times V_{\text{CLORETO}} \quad (2)$$

3.2.1.8 Preparação das Soluções Etanólicas dos Ligantes

Visando a coordenação entre o cátion lantanídico com a β -dicetona e o ligante heterobiaril, diluiu-se tanto a β -dicetona como o heterobiaril em 100mL de etanol, formando soluções saturadas para serem adicionadas à solução do sal de lantanídeo (LnCl_3), em proporções estequiométricas (1:3:1) num balão de três bocas para a síntese dos complexos.

3.2.1.9 Síntese dos Nanocomplexos

Neste trabalho foram sintetizados nanocomplexos de fórmula geral $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3\text{L}$, no qual Ln representa os íons lantanídeos: $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$ e Er^{3+} ; $\beta\text{-dic} = \text{Btfa}$ (4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona) e $\text{L} = 2,2\text{-bipiridina (Bipi)}$ e $1,10\text{-fenantrolina (Phen)}$.

A solução etanólica de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi transferida para um balão de três bocas e, utilizando um funil de adição com solução etanólica dos ligantes, as mesmas foram adicionadas gota à gota, conforme o esquema mostrado na Figura 10.

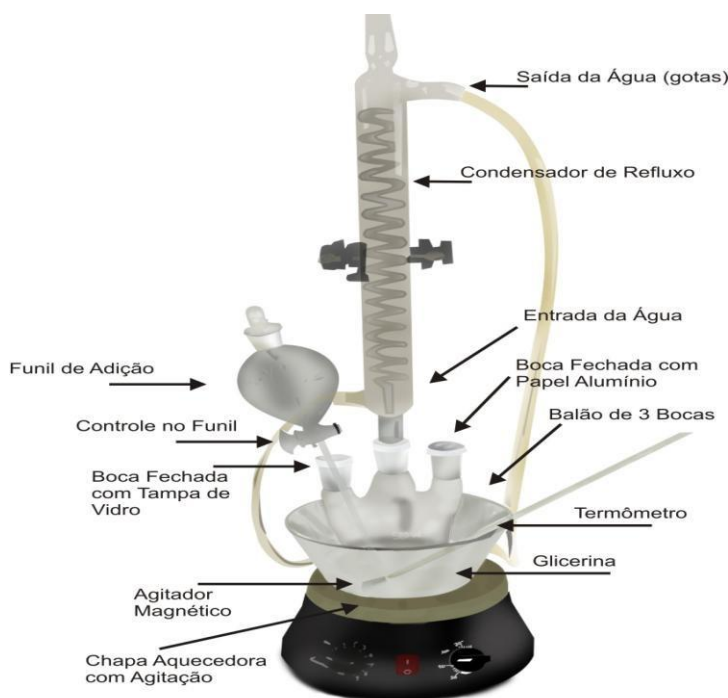


Figura 10 - Sistema utilizado na síntese (Silva, 2012).

Inicialmente foi adicionado à solução de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ uma solução etanólica de β -dicetona, gota a gota, e após 30 minutos de refluxo a 65°C , o segundo ligante (heterobiaril) foi adicionado.

Após 30 minutos de refluxo a 65°C , adicionou-se uma solução etanólica de NaOH 0,1M, gota a gota, até atingir $\text{pH} = 6$. Geralmente, após a neutralização da solução ocorre a imediata precipitação do nanocomplexo formado, o que foi observado em alguns casos. Continuou-se o refluxo por mais 4 horas na mesma temperatura para que toda reação se processasse.

A Figura 11 mostra o fluxograma da síntese dos nanocomplexos. Todos os ligantes foram adicionados em proporções estequiométricas exatas para evitar a contaminação do produto de reação com o excesso de ligante (Batista *et al.*, 1998).

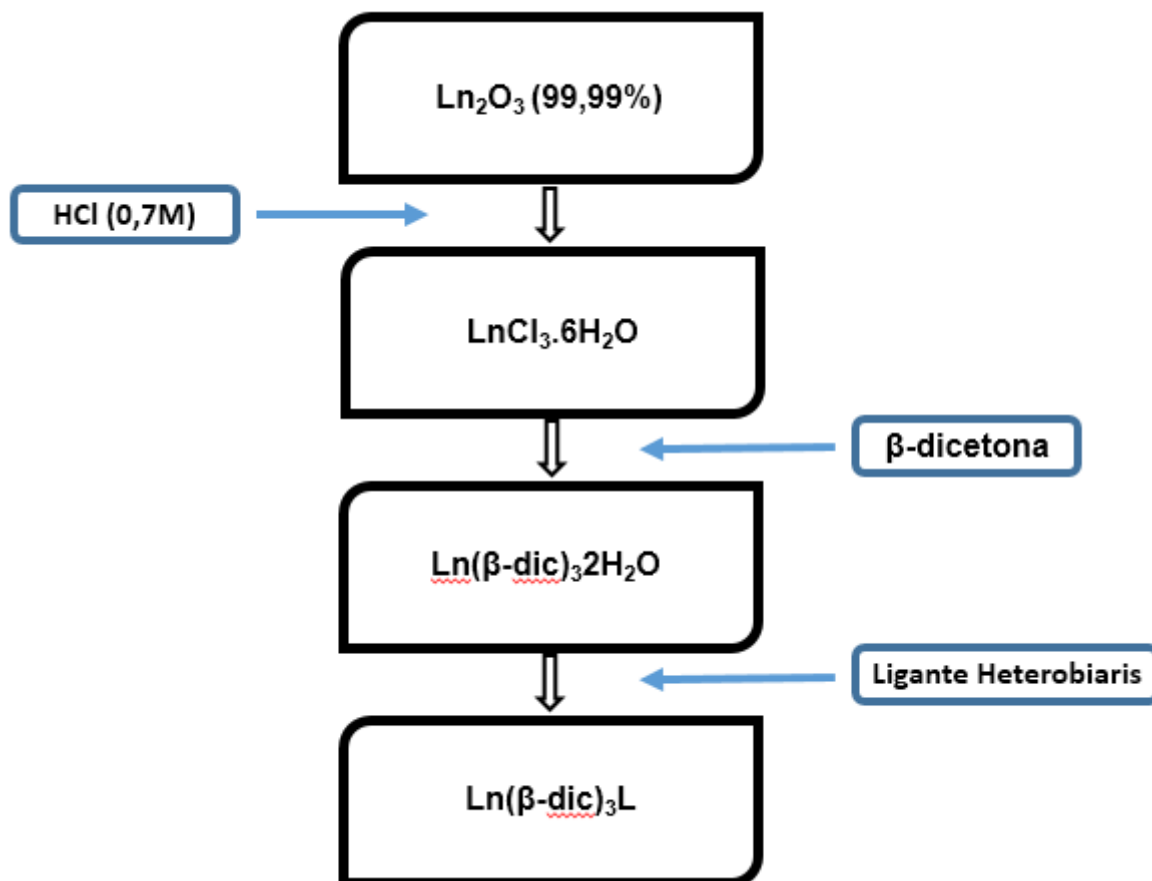
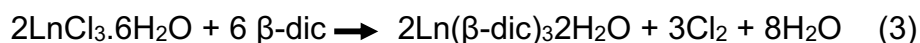


Figura 11 - Fluxograma da síntese dos nanocomplexos.

Na síntese dos nanocomplexos a partir dos cloretos a β -dicetona substitui o cloreto numa reação de dupla troca, conforme mostra a Equação 3:



Em seguida quando o segundo ligante (heterobiaril) é adicionado ocorre uma reação de simples troca, conforme mostra a Equação 4:



Em meio aquoso os ligantes que contém como átomo doador o nitrogênio não são estáveis e dificilmente são sintetizados neste meio, pois a água compete com o ligante e entra na esfera de coordenação (MOELLER, 1975; COTTON e WILKINSON, 1980). Por este motivo, toda a síntese dos nanocomplexos foi realizada

em meio etanólico. Todas as preparações das soluções e síntese dos nanocomplexos estão descritas de modo detalhado no apêndice A.

3.2.2 Caracterização Físico-Química

Para caracterização físico-química da amostra foi realizada a análise elementar.

3.2.2.1 Análise Elementar (AE)

As determinações de análise elementar, análises de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, foram efetuadas nos aparelhos Elemental Microanalyser (Perkin Elmer) mod. 240 e Analisador elementar (Carlos Erba) Mod. EA1110. Sendo esse um ensaio de suma importância para a indicação estequiométrica dos compostos obtidos. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco-UFPE.

3.2.3 Caracterização Espectrométrica

Em relação à caracterização espectrométrica, foi analisada: a espectrometria de absorção atômica na região do UV-visível (UV-vis), a espectrometria vibracional de absorção no infravermelho (FTIR) e a espectrometria RAMAN.

3.2.3.1 Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-Visível (UV-Vis)

Os espectros foram obtidos empregando-se um espectrofotômetro da PERKIN ELMER, modelo LAMBDA-6, operando com lâmpada de tungstênio, que abrange a região de 800 a 350nm e com lâmpada de deutério que abrange a região de 350 a 190nm e fenda de 2mm. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-UFCG.

3.2.3.2 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (FTIR)

Os nanocomplexos em forma de pó foram analisados em pastilhas de KBr seco e os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de marca BURKER, modelo Vertex, na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 2cm^{-1} . Estas análises foram realizadas no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

3.2.3.3 Espectroscopia RAMAN

As análises de Raman foram feitas com a finalidade de identificar os modos vibracionais ativos nesta técnica, referentes às ligações da estrutura dos nanocomplexos. Os espectros foram obtidos a partir de um espectrofotômetro Micro-Raman InVia da marca Renishaw com laser de Ar e potência de 20 mW, comprimento de onda de 633 nm, e utilizando lente objetiva de 50x. A varredura foi feita no intervalo de 300-3500 cm^{-1} . Este ensaio foi realizado no Laboratório de Química Analítica do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN.

3.2.4 Caracterização Estrutural e Morfológica

Para caracterização estrutural e morfológica das amostras, foi realizada a difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.2.4.1 Difração de Raios X (DRX)

Para caracterizar estruturalmente os nanocomplexos lantanídicos visando observar a cristalinidade e tamanho de cristalito, foi utilizada a técnica de difração de raios X. O ensaio foi realizado com as amostras, em um difratômetro de raios X da Bruker, modelo D2Phaser, operando com radiação k-alfa de cobre (metal do tubo de difração), voltagem de 40kV, 30 mA de corrente e comprimento de onda de $\lambda = 1,5406\text{\AA}$. A varredura foi 2θ entre 5° e 60° , com velocidade do goniômetro de $2^\circ.\text{min}^{-1}$. Os ensaios de DRX foram realizados no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

3.2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica microscópica na qual a formação de imagens é baseada no espalhamento de elétrons secundários e retroespalhados, a partir da incidência de um feixe de elétrons na superfície de uma amostra. Para a obtenção das imagens, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN, modelo VEGA3. O ensaio foi realizado com voltagem de aceleração constante de 15 kV. Os ensaios foram realizados no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

3.2.5 Análises Térmicas

As análises térmicas foram representadas por 4 técnicas: Determinação de Intervalos de Fusão/Decomposição, Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e a Análise Térmica Diferencial (DTA), para poder acompanhar os efeitos do calor associado com alterações físicas ou químicas dos complexos.

3.2.5.1 Determinação de Intervalos de Fusão/Decomposição

As temperaturas referentes aos intervalos de fusão/decomposição foram obtidas por meio de um aparelho determinador de Ponto de Fusão marca FISATOM, modelo 430, com razão de aquecimento controlada. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Síntese e Materiais Vítreos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-UFCG.

3.2.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança, marca SHIMADZU, modelo DTG-60H - Simultaneous DTA-TGA Apparatus, em atmosfera de nitrogênio com cadinho de alumina, fluxo de 50mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, numa faixa de temperatura que varia da ambiente até 900°C. A massa utilizada foi em torno de 3,0 ± 0,5 miligramas.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Análises Térmicas da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

3.2.5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Essas medidas informam, qualitativamente e quantitativamente sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor) ou mudanças na capacidade calorífica (Mothé e Azevedo, 2009). As curvas DSC foram obtidas em um sistema, TA INSTRUMENTS, modelo DSC 2920 Modulated DSC, com o objetivo de se medir as transições entálpicas dos complexos.

Esta análise foi realizada no Laboratório de Análises Térmicas da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

3.2.5.4 Análise Térmica Diferencial (DTA)

As curvas de análise térmica diferencial foram obtidas com objetivo de complementar as curvas DSC, já que estas foram obtidas até 380°C, logo, ocorrendo algum evento significativo após esta temperatura, poderá ser detectado pelas curvas DTA que foram até 900°C.

O equipamento utilizado para obter as curvas foi uma termobalança, marca SHIMADZU, modelo DTG-60H - Simultaneous DTA-TGA Apparatus, em atmosfera de nitrogênio com cadinho de alumina, fluxo de 50mL.min⁻¹ e razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, numa faixa de temperatura que varia da ambiente até 900°C. A massa utilizada foi em torno de 3,0 ± 0,5 miligramas.

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Análises Térmicas da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados das caracterizações obtidas dos nanocomplexos lantanídicos com ligantes orgânicos mistos.

4.1 Nanocomplexos Lantanídicos Coordenados com os Ligantes Orgânicos Mistos

A reação dos sais lantanídicos ErCl_3 e NdCl_3 com os ligantes orgânicos Btfa, Phen e Bipi originou nanocomplexos sólidos em forma de pó com a seguinte fórmula geral $\text{Ln}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ e $\text{Ln}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$, onde Ln representa os íons dos metais de Er^{3+} e Nd^{3+} ; Btfa representa o grupo β -dicetonas e os ligantes 1,10-fenantrolina (Phen) e 2,2'-bipyridina (Bipi) os ligantes orgânicos Heterobiaris. As fórmulas moleculares, massas molares e coloração do Btfa, Phen, Bipi, $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ e $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ encontram-se na Tabela 4.

A Equação 3 representa a equação química genérica da reação.



Tabela 4 - Fórmula molecular, Peso molecular e coloração dos ligantes e complexos sintetizados.

| Compostos | Fórmula Molecular | Peso Molecular | Coloração |
|---------------------------------------|---|----------------|-----------|
| Btfa | $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_2$ | 216,16 | Branca |
| Phen | $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ | 180,21 | Branca |
| Bipi | $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ | 156,18 | Branca |
| $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ | $\text{Nd}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$ | 972,89 | Azul |
| $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ | $\text{Nd}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_2)_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ | 948,87 | Azul |
| $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ | $\text{Er}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$ | 995,90 | Laranja |
| $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ | $\text{Er}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_3\text{O}_2)_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ | 971,88 | Laranja |

A ocorrência de um fenômeno químico ou reação química ocorre com a alteração da composição da matéria, ou seja, toda e qualquer mudança sofrida por um material de tal forma que ocorra alteração de sua constituição interna. Dessa forma, alguns indícios são importantes para constatar esta alteração, dentre elas, a mudança de cor (Shriver e Atkins, 2008).

A Figura 12 ilustra a coloração dos nanocomplexos de $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$, $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ e $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$. Estes complexos obtidos na forma de pó apresentaram coloração diferentes dos ligantes isolados, o que sugere a ocorrência de coordenação entre os íons lantanídicos e os ligantes orgânicos.

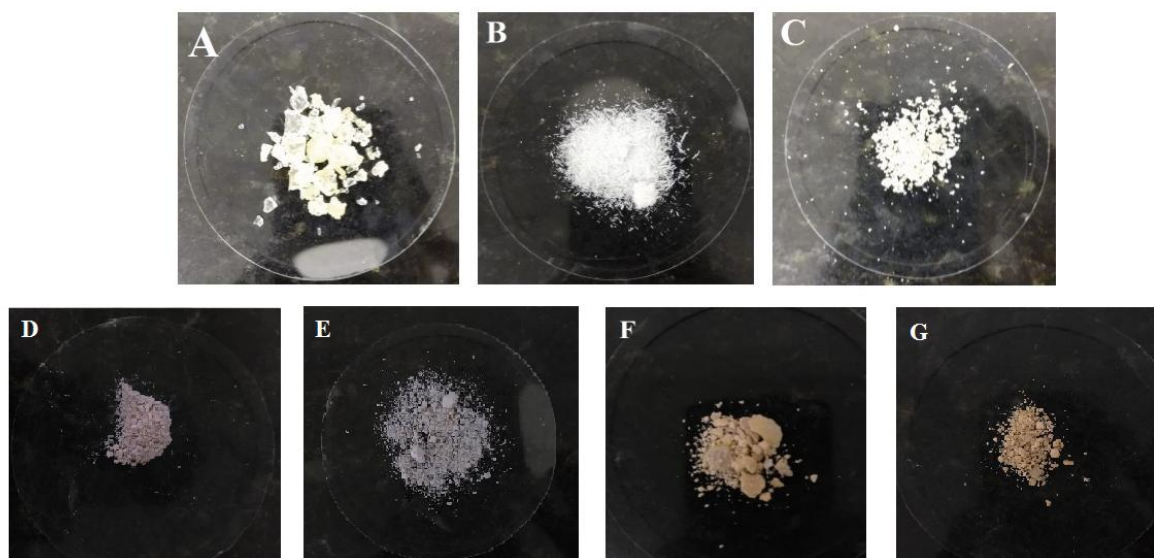


Figura 12 – Coloração das amostras: Btfa (A), Phen (B), Bipi (C), $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ (D), $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ (E), $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ (F) e $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ (G).

Na Tabela 5 são apresentados testes de solubilidades dos nanocomplexos em alguns solventes. O objetivo deste ensaio foi determinar a solubilidade destes nanocomplexos em solventes orgânicos. As solubilidades foram obtidas à temperatura de 25°C , utilizando-se a concentração fixa de 5g de complexo para cada litro de solvente ($5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Tabela 5 - Solubilidade dos ligantes (β -dicetona e Heterobiariis) e dos nanocomplexos.

| Compostos | Solventes | | | | |
|---------------------------------------|-----------|---------|---------|---------|-------------|
| | Água | Metanol | Etanol | Acetona | Clorofórmio |
| Btfa | Insolúvel | Solúvel | Solúvel | Solúvel | Solúvel |
| Phen | Insolúvel | Solúvel | Solúvel | Solúvel | Solúvel |
| Bipi | Insolúvel | Solúvel | Solúvel | Solúvel | Solúvel |
| $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ | Insolúvel | Solúvel | Solúvel | Solúvel | Insolúvel |
| $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ | Insolúvel | Solúvel | Solúvel | Solúvel | Insolúvel |
| $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ | Insolúvel | Solúvel | Solúvel | Solúvel | Insolúvel |
| $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ | Insolúvel | Solúvel | Solúvel | Solúvel | Insolúvel |

Analisando os dados apresentados pode-se observar que todos os nanocomplexos sintetizados neste trabalho são insolúveis em água e clorofórmio. Contudo, ficou constatado que os nanocomplexos foram bastantes solúveis em metanol, etanol e acetona. Esses resultados obtidos são de extrema importância para as formas de aplicação dos nanocomplexos nos meios *in situ*, *in vitro* ou *in vivo*.

4.2 Análise Elementar

Os resultados das análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio estão na Tabela 6, constatando-se uma excelente concordância entre os valores experimentais e os valores teóricos calculados, o que possibilita a estequiometria prevista (1:3:1). Não havendo presença de enxofre nos complexos.

Tabela 6 - Resultado da análise elementar dos nanocomplexos.

| Nanocomplexos | Experimental | | | Teórica | | |
|----------------------------|--------------|------|------|---------|------|------|
| | C% | H% | N% | C% | H% | N% |
| Nd(Btfa) ₃ Phen | 51,18 | 2,81 | 2,61 | 51,52 | 2,98 | 2,86 |
| Nd(Btfa) ₃ Bipi | 50,74 | 2,91 | 2,68 | 50,30 | 3,06 | 2,93 |
| Er(Btfa) ₃ Phen | 49,01 | 2,86 | 2,65 | 50,64 | 2,93 | 2,81 |
| Er(Btfa) ₃ Bipi | 47,50 | 2,93 | 2,87 | 49,42 | 3,01 | 2,88 |

O erro médio relativo observado foi em torno de 0,1% e 2,0% o que possivelmente poderá está relacionado à estequiometria estabelecida, onde para cada íon lantanídeo deveriam existir três moléculas da β -dicetona e uma do ligante heterobiaril (Phen ou Bipi) como segundo ligante, com a possibilidade de coordenação do íon lantanídico com moléculas de água. Consagrando a eficácia da síntese dos novos complexos.

4.3 Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do Uv-Visível (Uv-Vis)

Os espectros de absorção molecular ou eletrônica na região do UV-visível foram utilizados para determinar a variação das transições eletrônicas das espécies iônicas e moleculares presentes nos ligantes e nos complexos sintetizados, e geralmente ocorrem em virtude da sobreposição de variações de energia vibracional e/ou rotacional (Mendhan *et al.*, 2000).

Na Figura 13 estão ilustrados os espectros de absorção na região do UV-visível dos ligantes Btfa, Phen e Bipi.

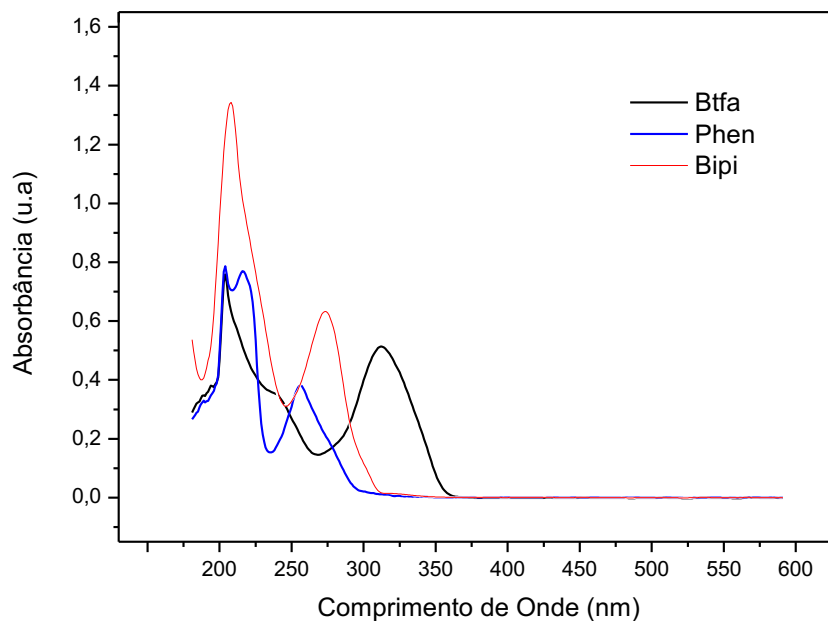


Figura 13 – Espectro de absorção no UV-Visível dos ligantes (Btfa, Phen e Bipi).

Os ligantes orgânicos utilizados neste trabalho são constituídos de grupos cromóforos que indicam a existência de absorção na região UV-Vis. Os espectros de absorção no UV-Visível dos ligantes apresentam as bandas de absorção intensas nos pontos descritos na Tabela 7, as quais são atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (Paiva *et al.*, 1996).

Tabela 7 - Principais bandas de absorção na região do UV-Vis dos ligantes.

| Ligantes | Região no UV-Visível (nm) |
|----------|---------------------------|
| Btfa | 216; 248; 321 |
| Phen | 207; 225; 262 |
| Bipi | 213; 275 |

Na Figura 14 comparamos os espectros de absorção dos ligantes Btfa e Phen, com os dos nanocomplexos $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ e $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$. Observa-se nos espectros UV-Vis um discreto deslocamento das bandas de absorção dos nanocomplexos em relação às bandas de absorção dos ligantes orgânicos utilizados

nas sínteses. Além disso, tais bandas são apresentadas nos espectros como uma somatória das bandas dos ligantes orgânicos utilizados neste trabalho.

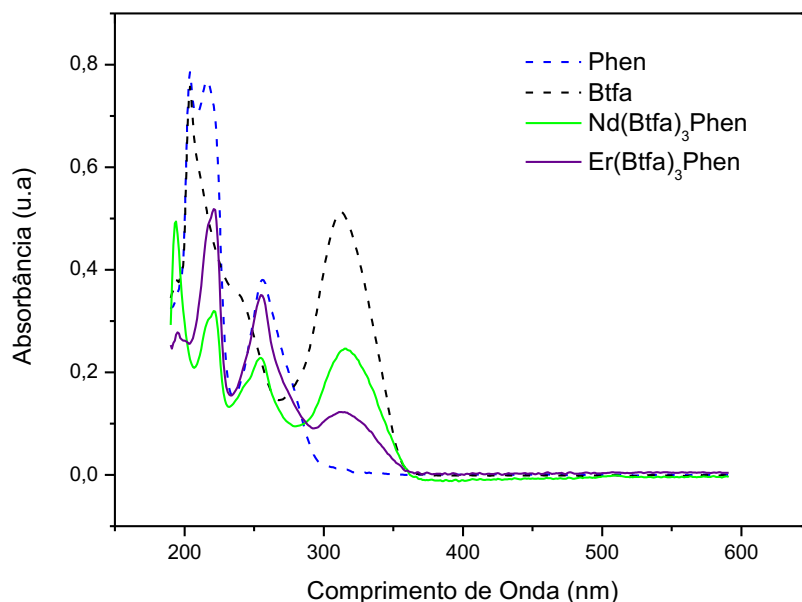


Figura 14 - Espectro de absorção no UV-Visível do Btfa, Phen, Nd(Btfa)₃Phen e Er(Btfa)₃Phen.

Pode-se atribuir à complexação do lantanídeo com os ligantes orgânicos à modificação das bandas de absorção na região do UV-Visível, visto que os nanocomplexos apresentaram energias diferentes. O deslocamento e surgimento de novas bandas, nas quais os valores constam na Tabela 8, confirmam a coordenação entre os compostos utilizados. Os dados dos ligantes livres foram fornecidos para fins de comparação. Comportamento semelhante é relatado por Lopes (2005).

Tabela 8 - Principais bandas de absorção na região do UV-Vis dos nanocomplexos coordenados Nd(Btfa)₃Phen e Er(Btfa)₃Phen.

| Compostos | Região no UV-Visível (nm) |
|----------------------------|---------------------------|
| Btfa | 216; 248; 321 |
| Phen | 207; 225; 262 |
| Nd(btfa) ₃ Phen | 204; 231; 263; 324 |
| Er(btfa) ₃ Phen | 230; 265; 323 |

A Figura 15 apresenta a sobreposição dos espectros de absorção na região do UV-Visível dos ligantes Btfa e Bipi com os dos nanocomplexos Nd(Btfa)₃Bipi e Er(Btfa)₃Bipi. Observa-se, assim como no gráfico anterior, um discreto deslocamento das bandas de absorção dos complexos em relação às bandas de absorção dos ligantes orgânicos utilizados nas sínteses.

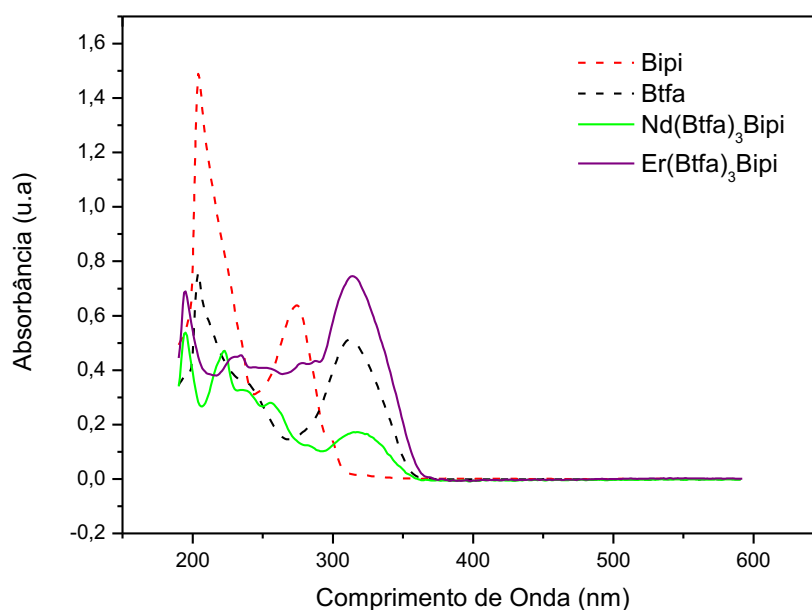


Figura 15 - Espectro de absorção no UV-Visível do Btfa, Bipi, Nd(Btfa)₃Bipi e Er(Btfa)₃Bipi.

Os valores das bandas de absorção eletrônica dos complexos desenvolvidos a partir desses ligantes estão elencados na Tabela 9, os dados dos ligantes livres foram fornecidos para fins de comparação.

Tabela 9 - Principais bandas de absorção na região do UV-Vis dos nanocomplexos coordenados Nd(Btfa)₃Bipi e Er(Btfa)₃Bipi.

| Compostos | Região no UV-Visível (nm) |
|----------------------------|---------------------------|
| Btfa | 216; 248; 321 |
| Bipi | 213; 275 |
| Nd(Btfa) ₃ Bipi | 204; 232; 265; 326 |
| Er(Btfa) ₃ Bipi | 203; 243; 322 |

Atribui-se à inserção do lantanídeo, por síntese, junto aos compostos orgânicos à modificação das bandas de absorção na região do UV, visto que os nanocomplexos apresentaram energias diferentes, deslocando as bandas dos ligantes, surgindo novas bandas de absorção. O deslocamento das bandas de absorção do ligante Btfa após complexação a íons lantanídeos, foi anteriormente observado por Santos (2016).

4.4 Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho (FTIR)

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam os espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) dos ligantes orgânicos utilizados nas sínteses dos complexos.

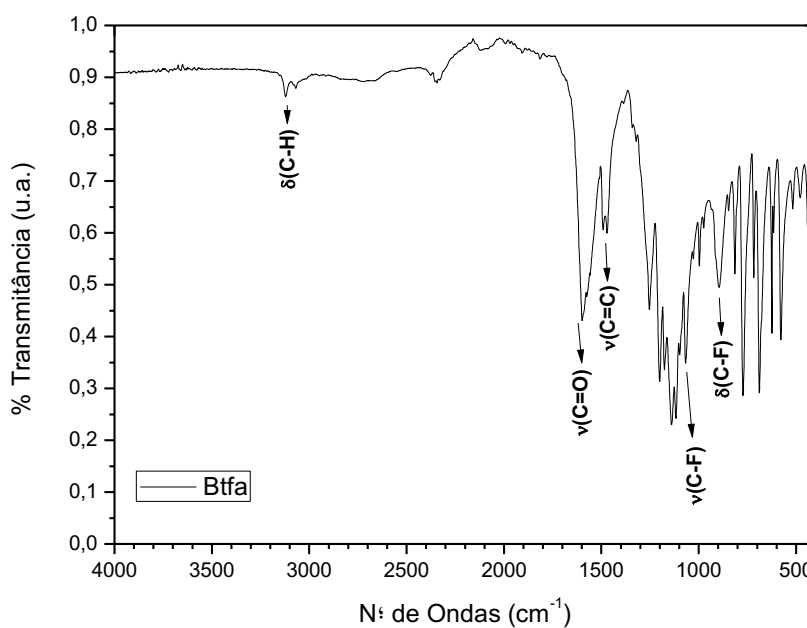


Figura 16 - Espectro vibracional na região do infravermelho do Btfa.

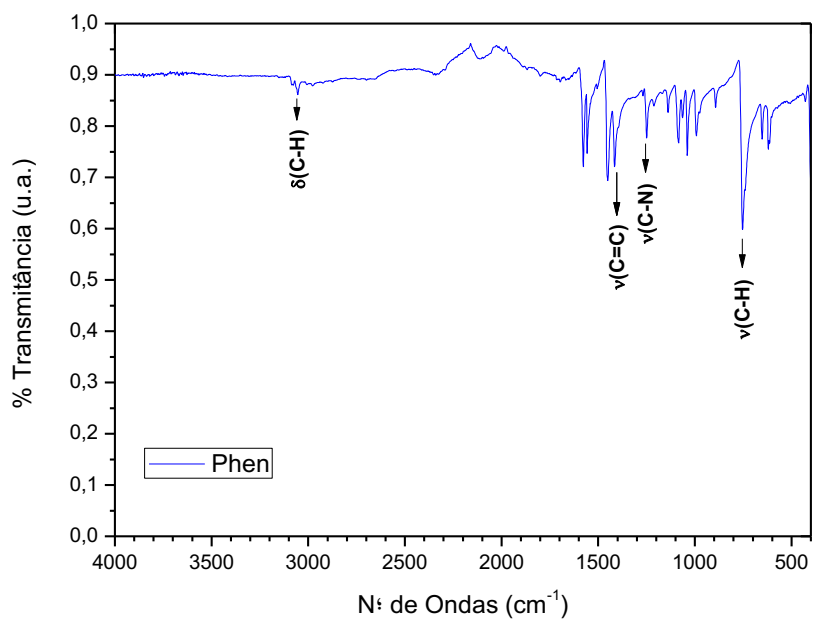


Figura 17 - Espectro vibracional na região do infravermelho da Phen.

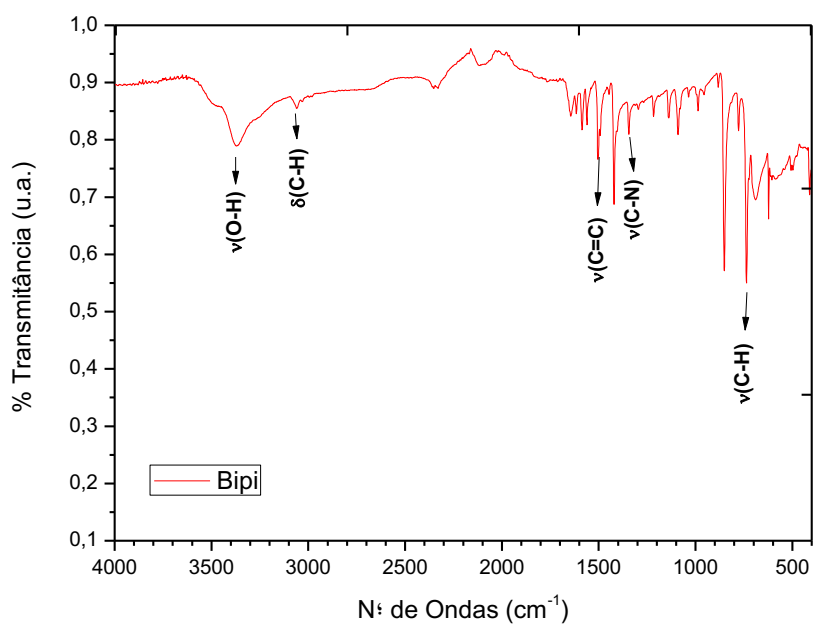


Figura 18 - Espectro vibracional na região do infravermelho da Bipi.

Na Tabela 10 estão listadas as principais bandas de vibração dos ligantes Btfa, Phen e Bipi na região do infravermelho, respectivamente.

Tabela 10 - Principais bandas de vibração no infravermelho dos ligantes.

| Atribuições | Btfa | Phen | Bipi |
|-------------------------------------|------|----------|------|
| $\nu(\text{C-H})$ fora do plano | 772 | 838; 730 | 758 |
| $\nu(\text{C=C})$ aromático | 1491 | 1422 | 1457 |
| $\nu(\text{C=O})$ β -dicetona | 1654 | ND | ND |
| $\delta(\text{C-H})$ aromático | 3070 | 3038 | 3084 |
| $\nu(\text{C-N})$ | ND | 1345 | 1289 |
| $\nu(\text{O-H})$ | ND | ND | 3444 |
| $\nu(\text{C-F})$ | 1070 | ND | ND |
| $\delta(\text{C-F})$ | 939 | ND | ND |
| $\nu(\text{Ln-N})$ | ND | ND | ND |
| $\nu(\text{Ln-O})$ | ND | ND | ND |

Observa-se no espectro do Btfa uma banda característica das β -dicetona em 1654 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\nu(\text{C=O})$. Na região de 1070 cm^{-1} a vibração é atribuída ao estiramento $\nu(\text{C-F})$, enquanto que uma banda em 939 cm^{-1} é atribuída a ligação de deformação axial $\delta(\text{C-F})$. Corroborando com os resultados obtidos por Moraes (2002).

As ligações C-H da Phen são apresentados no espectro como vibrações de deformação axial e deformação angular. A deformação axial é observada na banda em 3038 cm^{-1} . Quanto às deformações angulares são apresentadas no espectro entre 730 e 838 cm^{-1} , atribui-se à deformação angular fora do plano. Estes resultados corroboram com Liu *et al.*, (2013) e Lopes (2005).

Observa-se no espectro da Bipi, uma banda em 3084 cm^{-1} atribuída à ligação de deformação axial $\delta(\text{C-H})$ aromático. Na região de 1457 cm^{-1} verifica-se uma vibração referente ao estiramento $\nu(\text{C=N})$, enquanto que em 1289 cm^{-1} e 758 cm^{-1} as vibrações são atribuídas ao estiramento assimétrico dos grupos, C-N e C-H, fora do plano. Sendo semelhantes aos resultados obtidos por Ping *et al.*, (2006).

As Figuras 19, 20, 21 e 22 apresentam os espectros de vibração na região do infravermelho (FTIR) dos nanocomplexos $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$, $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ e $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$.

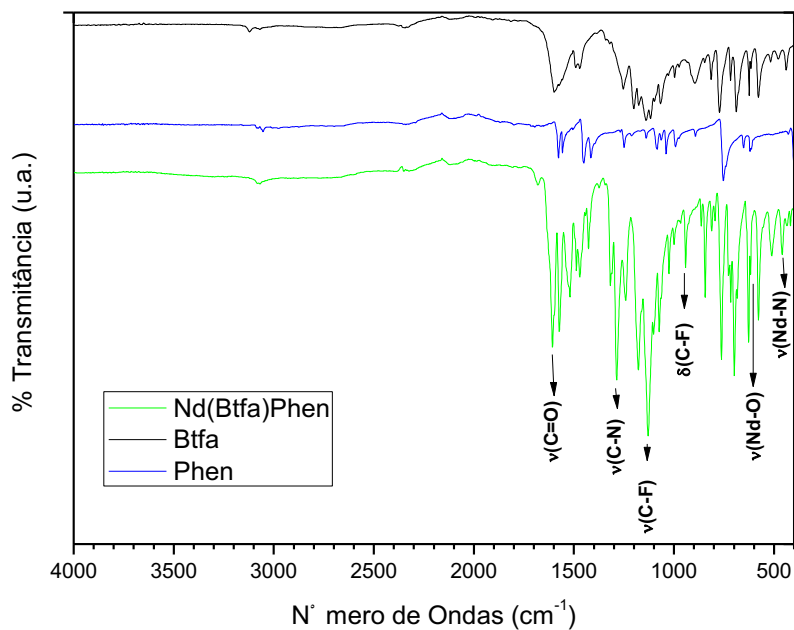


Figura 19 - Espectro vibracional na região do infravermelho do nanocomplexo $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, obtido em pastilha de KBr.

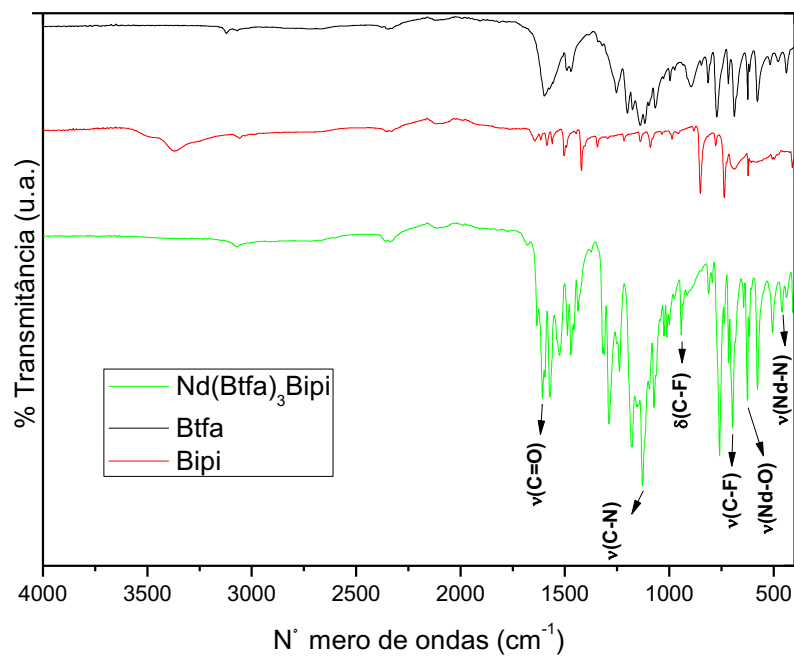


Figura 20 - Espectro vibracional na região do infravermelho do nanocomplexo $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$, obtido em pastilha de KBr.

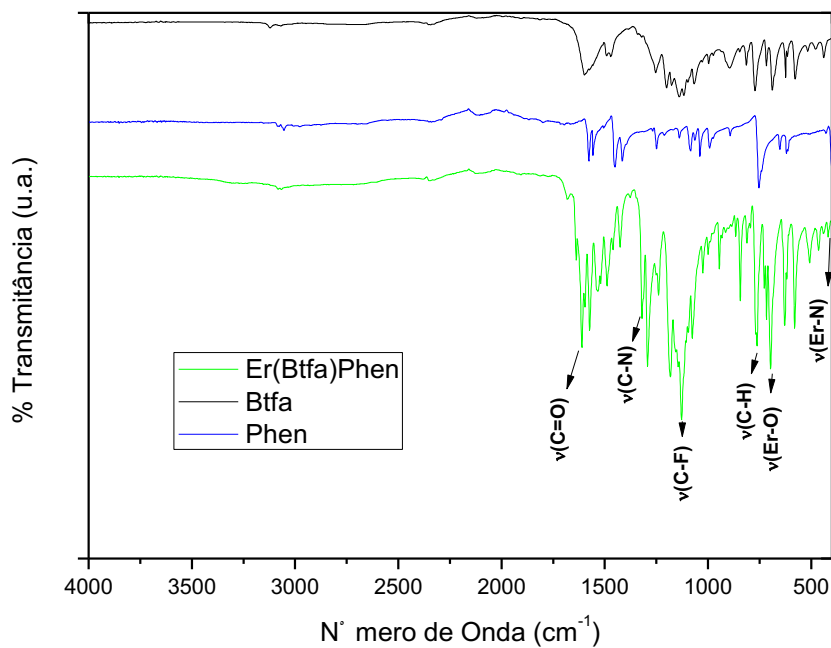


Figura 21 - Espectro vibracional na região do infravermelho do nanocomplexo $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, obtido em pastilha de KBr.

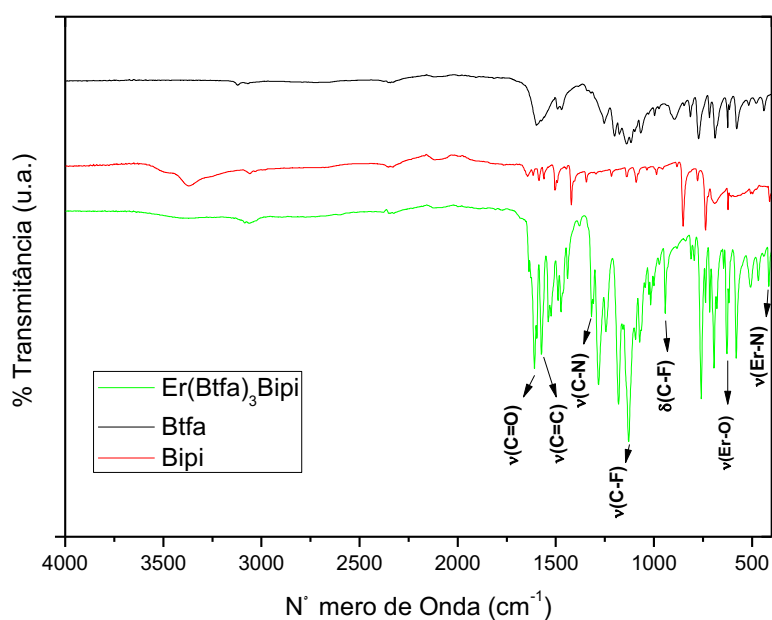


Figura 22 - Espectro vibracional na região do infravermelho do nanocomplexo $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$, obtido em pastilha de KBr.

Na Tabela 11 estão listadas as principais bandas vibracionais dos nanocomplexos Nd(Btfa)₃Phen, Nd(Btfa)₃Bipi, Er(Btfa)₃Phen e Er(Btfa)₃Bipi na região do infravermelho, os dados dos ligantes livres foram fornecidos para fins de comparação.

Tabela 11 - Principais bandas vibracionais no infravermelho dos nanocomplexos de Nd(Btfa)₃Phen, Nd(Btfa)₃Bipi, Er(Btfa)₃Phen e Er(Btfa)₃Bipi.

| Atribuições | Btfa | Phen | Bipi | Nd(Btfa) ₃ Phen | Nd(Btfa) ₃ Bipi | Er(Btfa) ₃ Phen | Er(Btfa) ₃ Bipi |
|----------------------------------|------|----------|------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $\nu(\text{C-H})$ fora do plano | 772 | 838; 730 | 758 | 765 | 764 | 765; 730 | 763; 716 |
| $\nu(\text{C=C})$ aromático | 1491 | 1422 | 1457 | 1528 | 1531 | 1539 | 1540 |
| $\nu(\text{C=O})\beta$ -dicetona | 1654 | ND | ND | 1612 | 1611 | 1615 | 1612 |
| $\delta(\text{C-H})$ aromático | 3070 | 3038 | 3084 | ND | ND | ND | ND |
| $\nu(\text{C-N})$ | ND | 1345 | 1289 | 1320 | 1316 | 1321 | 1321 |
| $\nu(\text{O-H})$ | ND | ND | 3444 | ND | ND | ND | ND |
| $\nu(\text{C-F})$ | 1070 | ND | ND | 1075 | 1070 | 1078 | 1076 |
| $\delta(\text{C-F})$ | 939 | ND | ND | 846 | 941 | ND | 944 |
| $\nu(\text{Ln-N})$ | ND | ND | ND | 460 | 457 | 419; 455 | 414 |
| $\nu(\text{Ln-O})$ | ND | ND | ND | 660 | 637 | 648 | 640 |

Analisando os espectros apresentados nas Figuras 19 a 22 e os dados obtidos na Tabela 11 e comparando com os dados dos ligantes, podemos observar o deslocamento das bandas características da β -dicetona e os ligantes Heterobiaris (Phen e Bipi), evidenciando a ocorrência de coordenação envolvendo os íons lantanídeos e os ligantes utilizados.

A coordenação é evidenciada devido ao deslocamento das bandas vibracionais das carbonilas atribuída ao estiramento $\nu(\text{C=O})\beta$ -dicetonas, que no espectro do Btfa possui uma banda vibracional 1654 cm^{-1} . Nos espectros dos nanocomplexos esta banda não aparece, temos o surgimento de novas bandas situadas na faixa de $1611\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$, que estão relacionadas com os estiramentos C=O. A presença dessas bandas também foi observada nos estudos de Aslanidis *et al.*, (2012).

Validando a ocorrência bem sucedida da síntese, podemos elencar a presença da banda de estiramento $\nu(\text{C-N})$ nos nanocomplexos com os valores entre 1316 e

1321 cm^{-1} , havendo um deslocamento da banda dos ligantes Heterobiaris que tinha os valores de 1289 e 1345 cm^{-1} , consagrando a coordenação dos íons de lantanídeo com os átomos de nitrogênio da Bipi e Phen. Resultados semelhantes foram obtidos por Gameiro (2002) e Costa (2004).

Analisando o espectro dos nanocomplexos $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ pode-se observar que os nanocomplexos apresentam bandas entre 3350 e 3500 cm^{-1} , referente a vibrações do grupo OH livre na superfície. Esses valores são decorrentes do etanol anidro, reagente utilizado nas sínteses dos nanocomplexos.

Nos nanocomplexos estudados esperava-se que cada ligante estivesse interagindo de maneira bidentada e que os modos de vibrações metal-ligante ($\text{M}\leftarrow\text{L}$) sejam correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{Ln-O})$ para as β -dicetona e $\nu(\text{Ln-N})$ para os ligantes Heterobiaris.

A evidência da ligação entre o metal e o átomo de nitrogênio dos ligantes Heterobiaris (Bipi e Phen) é fornecida pelo surgimento de bandas na região entre 400-500 cm^{-1} , atribuídas a banda de estiramento $\nu(\text{Ln-N})$. Nota-se a ligação entre o metal e o átomo de oxigênio da β -dicetona pelo surgimento de bandas na região em torno de 650 cm^{-1} , sendo atribuído ao modo de estiramento $\nu(\text{Ln-O})$ (Pin e Xiaoping, 1990).

A análise dos espectros de infravermelho dos compostos mostrou que o átomo de oxigênio carbonílico e o nitrogênio do anel participaram da coordenação aos íons metálicos, sugerindo que o ligante tenha se comportado como bidentado, coordenando-se pelo O do grupo carbonila da β -dicetona e o N do anel heterocíclico dos ligantes Heterobiaris. Essas bandas são observadas como novos picos nos espectros dos nanocomplexos e estão ausentes no espectro do ligante livre (Carvalho, 2016).

4.5 Espectroscopia RAMAN

As Figuras 23, 24, 25 e 26 apresentam os espectros RAMAN nas regiões de média e baixa frequência vibracionais dos nanocomplexos $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$, $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ e $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$.

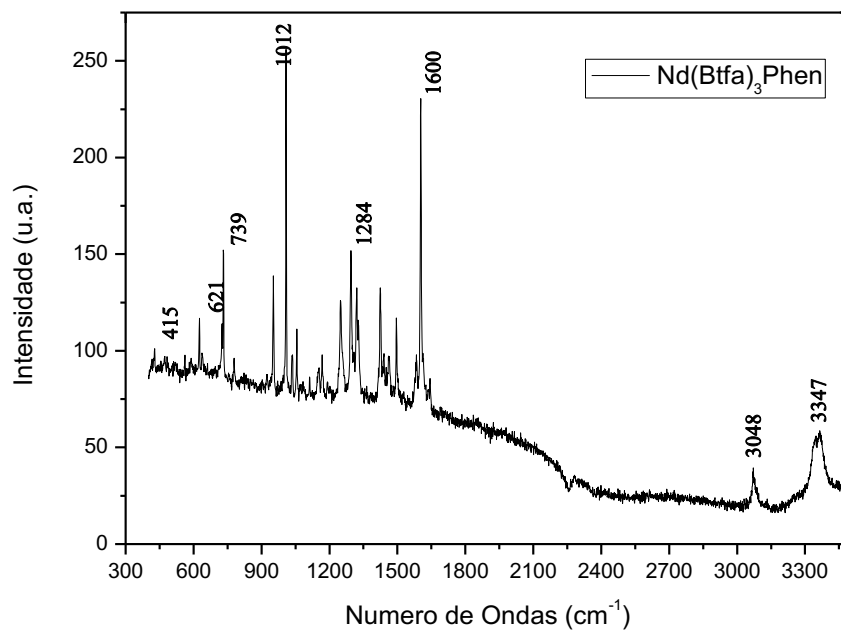


Figura 23 - Espectros Raman nas regiões de médias e baixas frequências vibracionais do nanocomplexo Nd(Btfa)₃Phen.

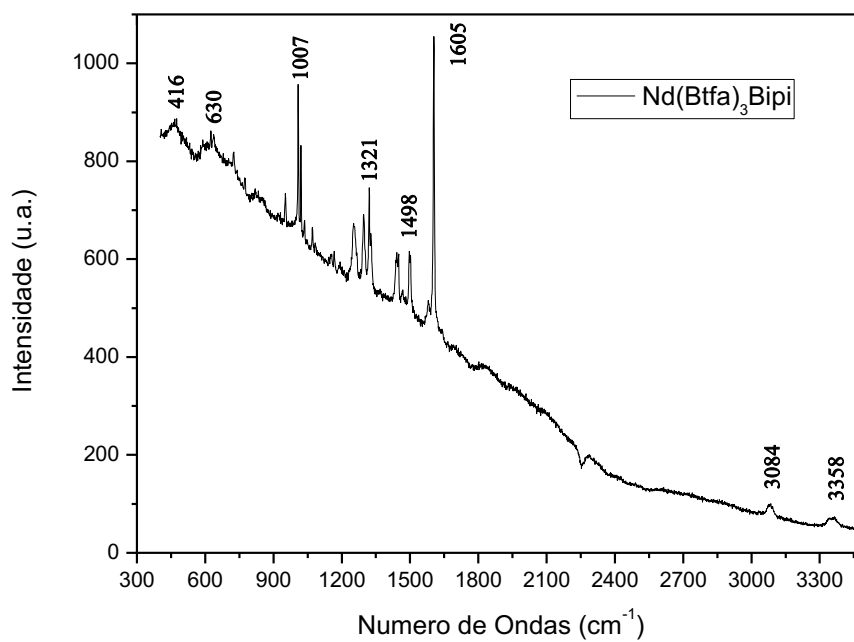


Figura 24 - Espectros Raman nas regiões de médias e baixas frequências vibracionais do nanocomplexo Nd(Btfa)₃Bipi.

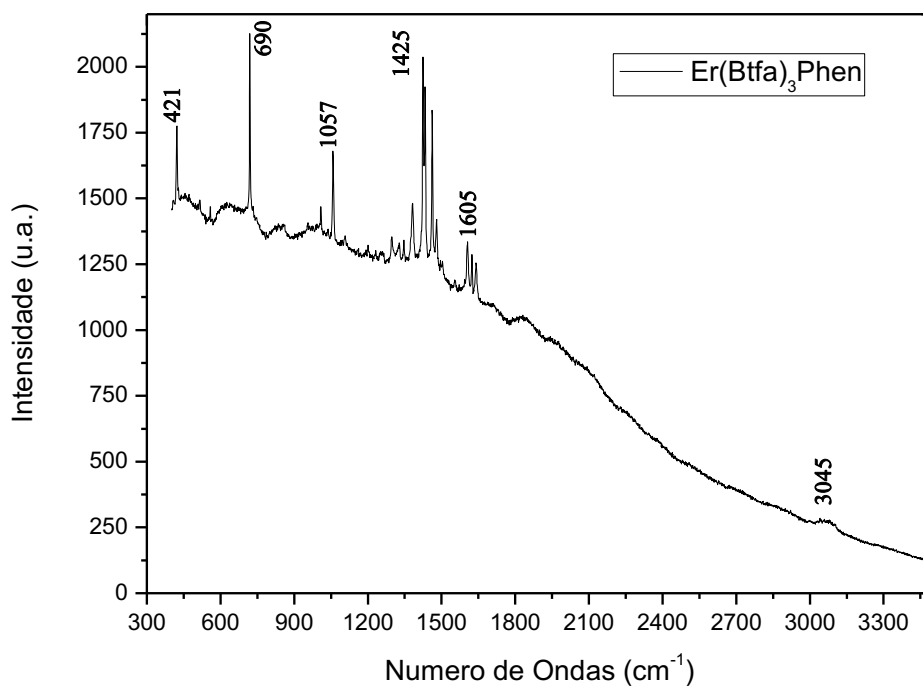


Figura 25 - Espectros Raman nas regiões de médias e baixas frequências vibracionais do nanocomplexo Er(Btfa)₃Phen.

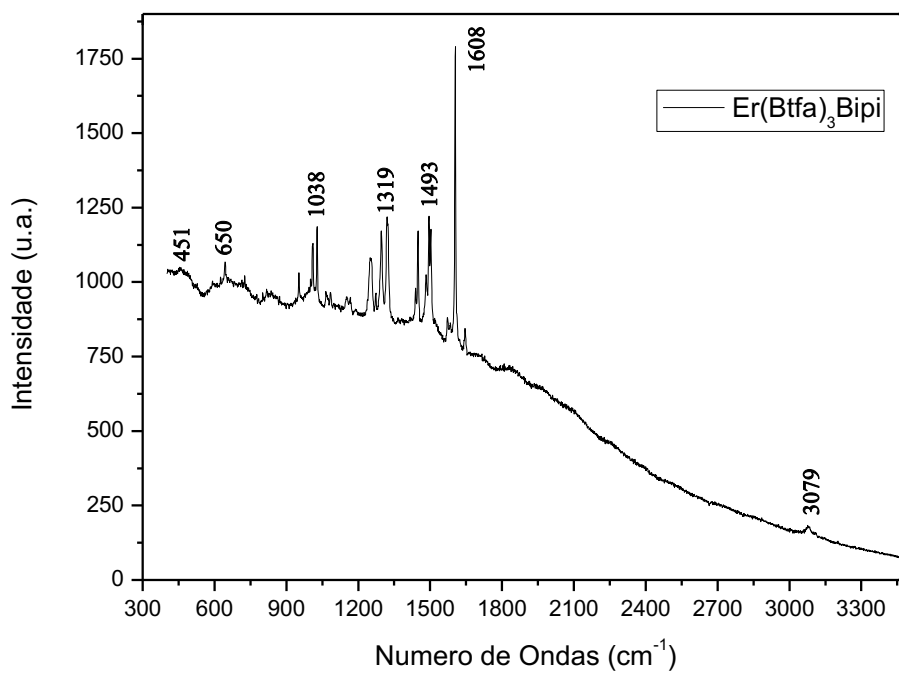


Figura 26 - Espectros Raman nas regiões de médias e baixas frequências vibracionais do nanocomplexo Er(Btfa)₃Bipi.

Na Tabela 12 estão listadas as principais bandas vibracionais identificadas nos espectros RAMAN dos nanocomplexos Nd(Btfa)₃Phen, Nd(Btfa)₃Bipi, Er(Btfa)₃Phen e Er(Btfa)₃Bipi nas regiões de baixa e média frequência.

Tabela 12 - Principais bandas vibracionais identificadas nos espectros RAMAN nas regiões de baixa e média frequência dos nanocomplexos de Nd(Btfa)₃Phen, Nd(Btfa)₃Bipi, Er(Btfa)₃Phen e Er(Btfa)₃Bipi.

| Posição da Banda RAMAN (cm ⁻¹) | | | | Atribuição Raman |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|---|
| Nd(B) ₃ P | Nd(B) ₃ B | Er(B) ₃ P | Er(B) ₃ B | |
| 415 | 466 | 421 | 451 | $\nu(\text{M-N}) + \nu(\text{M-O})$, alongamento das vibrações. |
| 621,739 | 630 | 690 | 650 | Deformação do anel do Plano |
| 1012 | 1007 | 1057 | 1038 | Vibração do Anel |
| 1284 | -- | -- | -- | $\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{CH})$, deformação no plano |
| -- | 1321 | -- | 1319 | Deformação (C-H) |
| -- | 1498 | 1425 | 1493 | $\nu(\text{C-C}) + \nu(\text{C=N})$ |
| 1600 | 1605 | 1605 | 1608 | $\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=O})$, vibração do alongamento do anel |
| 3048 | 3084 | 3045 | 3079 | |
| 3347 | 3358 | -- | -- | |

Os ensaios de RAMAN foram realizados com a finalidade de reiterar e complementar os resultados obtidos na espectroscopia de infra vermelho (FTIR), apresentando resultados dentro dos parâmetros esperados.

Com base na teoria dos grupos, os modos ativos RAMAN envolvendo metal-oxigênio apresentam um grande número de ondas relacionadas a sub rede do oxigênio. Especificadamente os picos RAMAN na região compreendida 300-600 cm⁻¹ surgem dos alongamentos das ligações metal-oxigênio (M-O) e metal-nitrogênio (M-N) sendo tais picos constatados em todos os nanocomplexos. Tais resultados corroboram com análises semelhantes e resultados obtidos por Gupta et al., (2020).

Peica *et al.*, (2017) atribui os picos observados entre 1300 – 1400 cm⁻¹ a deformação C-H presentes nas amostras, tais picos são observados nos

nanocomplexos que contém a bipyridina: Nd(Btfa)₃Bipi em 1321 cm⁻¹ e Er(Btfa)₃Bipi em 1319 cm⁻¹.

Todos os nanocomplexos apresentaram picos entre 1600 – 1610 cm⁻¹, atribuídos aos estiramentos C=C e C=N, bem como a vibração do alongamento do anel após a síntese. A exceção do nanocomplexo Nd(Btfa)₃Phen, os demais nanocomplexos apresentaram picos entre 1400-1500 cm⁻¹ que são atribuídos ao estiramento (C-C) e a deformação (C=O), corroborando com Zhang *et al.*(2019) e Fanna *et al.*(2016) que constataram tais picos em complexos lantanídicos.

Os materiais sintetizados apresentaram bandas características acima de 3000 cm⁻¹ referentes a alguns modos vibracionais, que são insuficientes para uma determinação se está havendo a formação de uma estrutura coordenada.

4.6 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas dos complexos por se tratar de complexos inéditos na literatura, observou-se a ausência de uma carta compatível com as estruturas em estudo no banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), no Cambridge Structural Database (CSD), bem como no banco de dados de Estruturas Cristalinas da CAPES.

As Figuras 27 e 28 apresentam os difratogramas de raios-x dos ligantes Bipi e da Phen respectivamente.

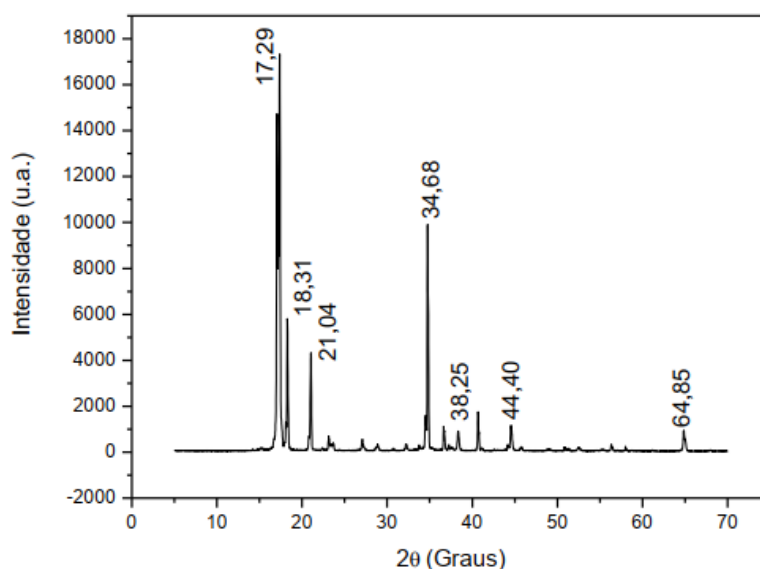


Figura 27 - Difratograma de Raios X do ligante Bipi (Silva, 2012).

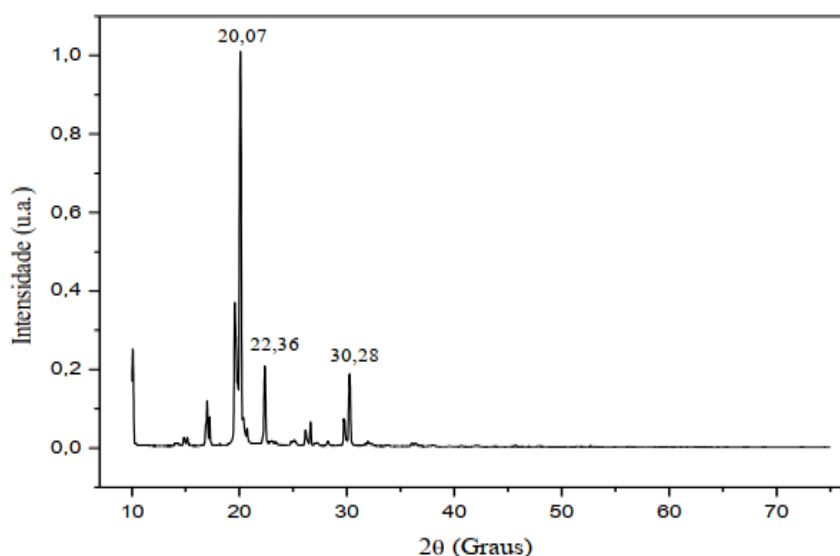


Figura 28 - Difratoograma de Raios X do ligante Phen (Filho, 2016).

Segundo Silva (2012), para a Bipi os picos de maior intensidade aparecem em $17,29^\circ$ e $34,68^\circ$, caracterizados pelas distâncias interplanares basais $5,18\text{\AA}$ e $2,56\text{\AA}$. Observou-se ainda, picos em $18,31$ ($4,79\text{\AA}$) e $21,04$ ($4,20\text{\AA}$), como também em $38,25^\circ$, $44,40^\circ$ e $6,85^\circ$ correspondentes às distâncias basais de $2,34\text{\AA}$, $2,06\text{\AA}$ e $1,43\text{\AA}$.

Segundo Filho (2016), observou que os três picos principais encontram-se em $20,07^\circ$, $22,36^\circ$ e $30,28^\circ$. Os picos observados para esta fase cristalina corroboram com os dados do PDF 7- 570 do ICDD. O tamanho de cristalito e a cristalinidade determinados por ele para esta fase, respectivamente, foi de $47,05\text{ nm}$ e $90,9\%$.

A Tabela 13 apresenta o grau de cristalinidade e tamanho médio de cristalito dos nanocomplexos $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ e $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$.

Tabela 13 - Grau de cristalinidade e tamanho de cristalito dos nanocomplexos $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ e $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$.

| Nanocomplexos | Grau de Cristalinidade (%) | Tamanho de Cristalito (nm) |
|---------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ | 80,3 | 79,51 |
| $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ | 77,8 | 86,83 |
| $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ | 65,9 | 70,60 |
| $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ | 72,1 | 84,14 |

A Figura 29 apresenta os padrões de difração de raios X do nanocomplexo $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$.

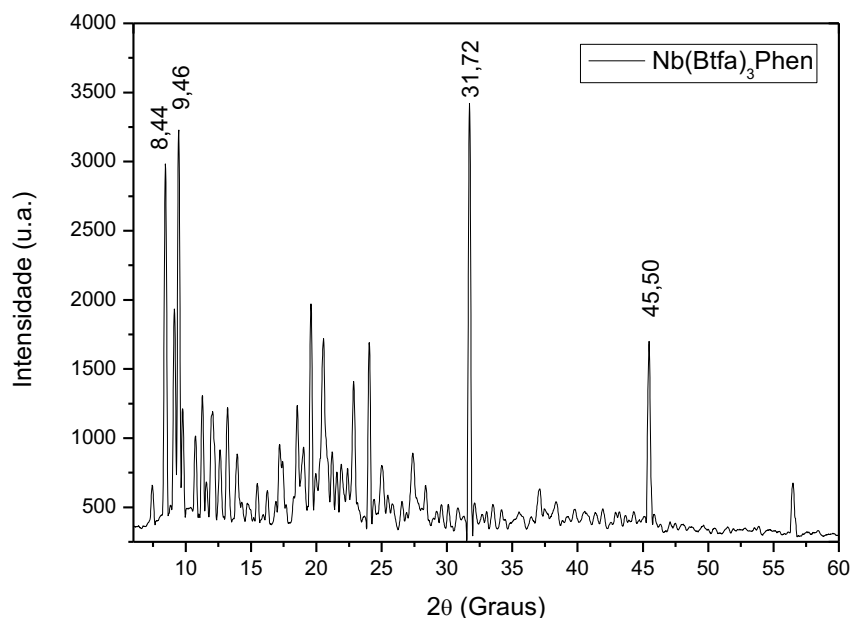


Figura 29 - Difratoograma de Raios X do nanocomplexo $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$.

Comparando os principais picos de difração deste complexo com os padrões de difração da Phen, do óxido de neodímio (Nd_2O_3) e do cloreto de neodímio (NdCl_3) observou-se que não são compatíveis. Isto é uma forte evidência da ocorrência de coordenação entre o íon lantanídeo e os ligantes.

É possível observar a presença de picos majoritários em $8,449^\circ$, $9,464^\circ$, $31,728^\circ$ e $45,50^\circ$, que correspondem as seguintes distâncias interplanar basais: $10,45\text{Å}$, $9,33\text{Å}$, $2,81\text{Å}$ e $1,87\text{Å}$.

O difratograma deste nanocomplexo apresenta características mais cristalinas do que os demais nanocomplexos, com um baixo background e 80,3% de cristalinidade. O tamanho de cristalito deste complexo, observado na Tabela 13, apresenta dimensões nanométricas.

A Figura 30 apresenta os padrões de difração de raios X do nanocomplexo $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$.

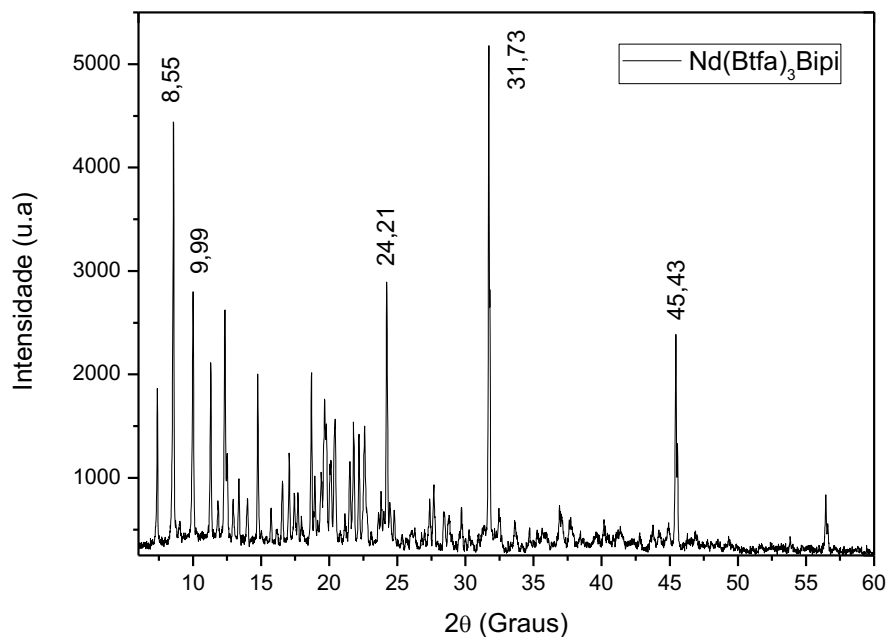


Figura 30 - Difratoograma de Raios X do complexo Nd(Btfa)₃Bipi.

Comparando os principais picos de difração deste complexo com os padrões de difração da Bipi, do óxido de neodímio (Nd₂O₃) e do cloreto de neodímio (NdCl₃) observou-se que não são compatíveis. Isto é uma forte evidência da ocorrência de coordenação entre o íon lantanídeo e os ligantes.

É possível observar a presença de picos majoritários em 8,559°, 9,996°, 24,218°, 31,734° e 45,435°, que correspondem as seguintes distâncias interplanar basais: 10,32Å, 8,84Å, 3,45Å, 2,81Å e 1,87Å.

O difratograma deste nanocomplexo apresenta características cristalinas, com um baixo background e 77,8% de cristalinidade. O tamanho de cristalito deste complexo, observado na Tabela 13, apresenta dimensões nanométricas.

A Figura 31 apresenta os padrões de difração de raios X do nanocomplexo Er(Btfa)₃Phen.

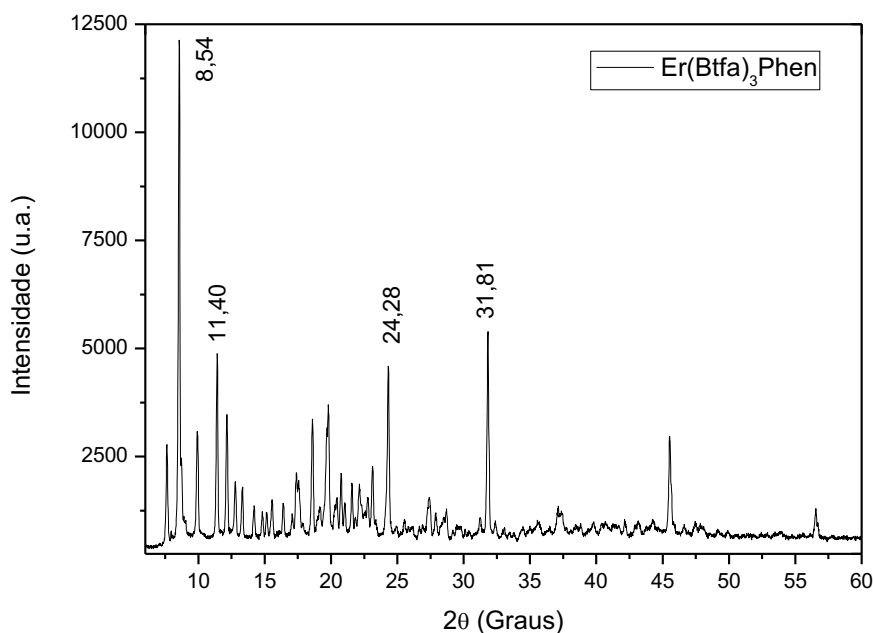


Figura 31 - Difratoograma de Raios X do nanocomplexo $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$.

Comparando os principais picos de difração deste complexo com os padrões de difração da Phen, do óxido de érbio (Er_2O_3) e do cloreto de érbio (ErCl_3) observou-se que não são compatíveis. Isto é uma forte evidência da ocorrência de coordenação entre o íon lantanídeo e os ligantes.

É possível observar a presença de picos majoritários em $8,549^\circ$, $11,40^\circ$, $24,287^\circ$ e $31,812^\circ$, que correspondem as seguintes distâncias interplanar basais: $10,33\text{Å}$, $3,90\text{Å}$, $3,44\text{Å}$ e $2,80\text{Å}$.

O difratograma deste nanocomplexo apresenta características cristalinas, com um baixo background e 65,9% de cristalinidade. O tamanho de cristalito deste complexo, observado na Tabela 13, apresenta dimensões nanométricas.

A Figura 32 apresenta os padrões de difração de raios X do nanocomplexo $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$.

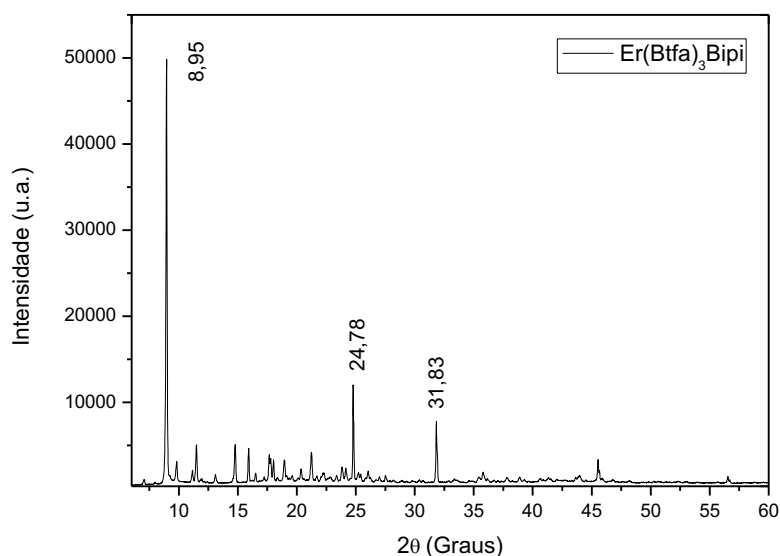


Figura 32 - Difratoograma de Raios X do nanocomplexo Er(Btfa)₃Bipi.

Comparando os principais picos de difração deste complexo com os padrões de difração da Bipi, do óxido de érbio (Er₂O₃) e do cloreto de érbio (ErCl₃) observou-se que não são compatíveis. Isto é uma forte evidência da ocorrência de coordenação entre o íon lantanídeo e os ligantes.

É possível observar a presença de picos majoritários em 8,952°, 24,787° e 31,838°, que correspondem as seguintes distâncias interplanar basais: 9,87Å, 3,58Å e 2,81Å.

O difratograma deste nanocomplexo apresenta características mais cristalinas, com um baixo background e 72,1% de cristalinidade. O tamanho de cristalito deste complexo, observado na Tabela 13, apresenta dimensões nanométricas.

Os difratogramas de Raios X dos nanocomplexos Nd(Btfa)₃Phen, Nd(Btfa)₃Bipi, Er(Btfa)₃Phen e Er(Btfa)₃Bipi apresentam picos de difração finos e bem definidos, o que caracteriza uma alta cristalinidade, comportamento semelhante é constatado por Engelmann (2012) com outros complexos similares. O comportamento constatado nos difratogramas sugerem sistemas polifásicos compostos predominantemente pelos nanocomplexos obtidos da síntese, identificados pelos picos de alta intensidade.

Dentre os elementos existentes na fórmula dos nanocomplexos, o neodímio, o érbio e flúor são os elementos que possuem a maior intensidade de cristalização, visto que os demais elementos são componentes de matéria orgânica, tornando os

supracitados percursos das estruturas cristalinas. Os nanocomplexos contendo o lantanídeo Neodímio apresentaram os maiores grau de cristalinidade.

Percebe-se que a posição da maioria dos picos, assim como a intensidade relativa, possui variação, o que indica que a morfologia estrutural dos sistemas sofre variação com a mudança do íons lantanídeos (Nd^+ e Er^+) e do ligantes Heterobiaris (Bipi e Phen).

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 33 e 34 apresentam as micrografias dos nanocomplexos ampliadas em 500x e 3000x.

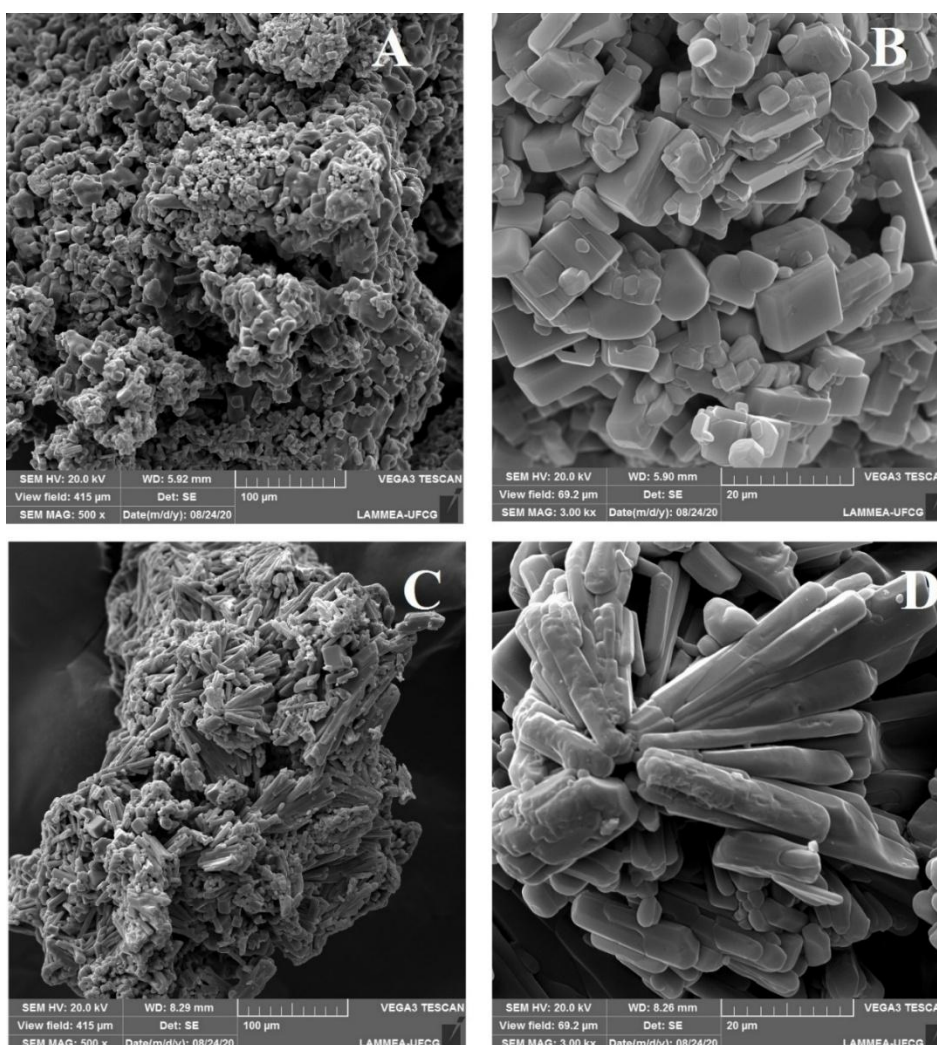


Figura 33 - Micrografias dos nanocomplexos de lantanídeos: $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ com ampliação de 500x (A), $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ com ampliação de 3000x (B), $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ com ampliação de 500x (C) e $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ com ampliação de 3000x (D).

A Figura 33 ilustra as imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura dos nanocomplexos sintetizados com o lantanídeo neodímio. No nanocomplexo $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ foi possível observar a presença de cristais definidos com aglomerados irregulares em forma de blocos e dimensões variadas. O nanocomplexo $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ apresenta-se na forma de aglomerados com superfícies homogêneas adquirindo aspecto mais cristalino, marcado pela presença de cristais na forma de bastonetes bem definidos, de aspecto liso e polido, evidenciando a cristalinidade dos nanocomplexos.

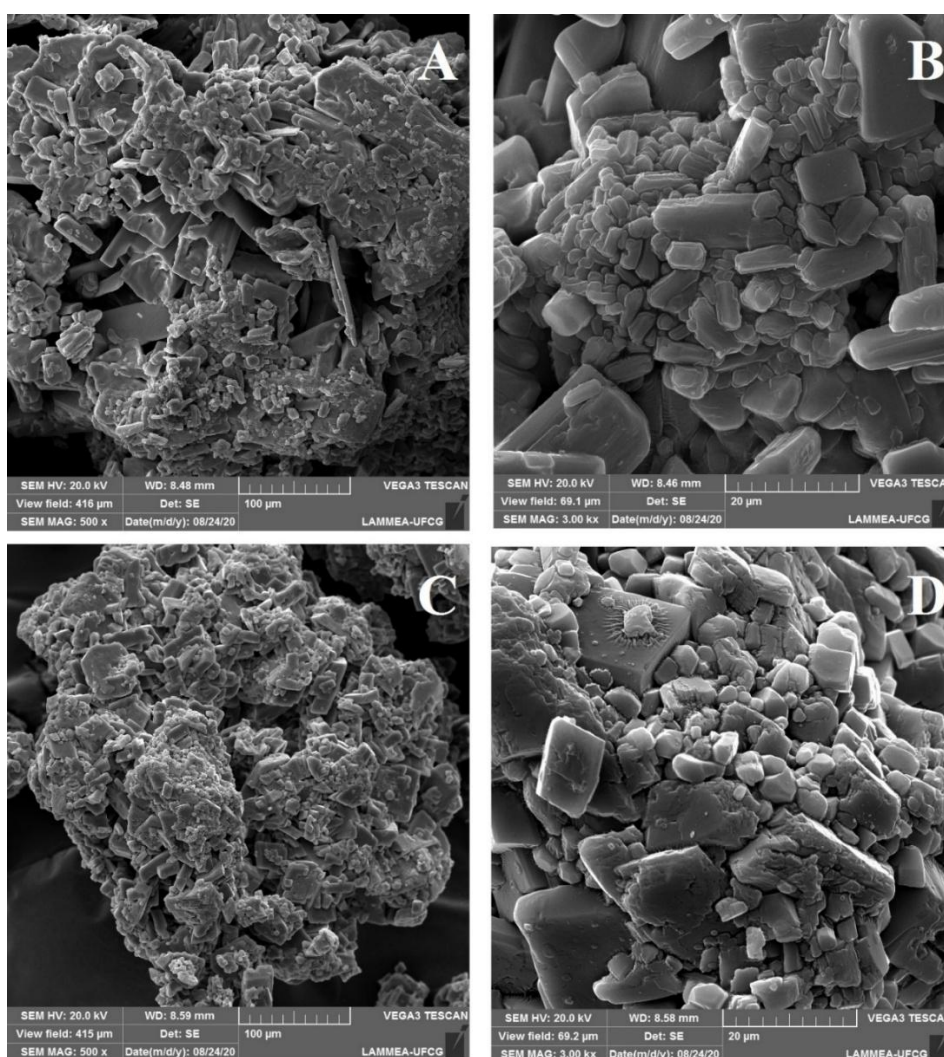


Figura 34 - Micrografias dos nanocomplexos de lantanídeos: $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ com ampliação de 500x (A), $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ com ampliação de 3000x (B), $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ com ampliação de 500x (C) e $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ com ampliação de 3000x (D).

A Figura 34 ilustra as imagens dos nanocomplexos sintetizados com o lantanídeo Érbio ($\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ e $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$). Foi possível observar nos nanocomplexos a presença de cristais definidos, com aglomerados irregulares em forma de blocos e dimensões variadas com aspecto liso e polido, evidenciando a cristalinidade dos nanocomplexos. Observa-se a presença de pequenos aglomerados provavelmente das fases secundárias sobre a superfície dos aglomerados maiores.

As micrografias desses nanocomplexos convalidam os dados de grau de cristalinidade obtidos no DRX, evidenciando o alto grau de cristalinidade dos nanocomplexos sintetizados, dando ênfase ao maior grau de cristalinidade dos nanocomplexos contendo o lantanídeo neodímio.

4.8 Determinação de Intervalos de Fusão/Decomposição

De acordo com os dados expostos na Tabela 14 pode-se observar que as faixas de temperatura de fusão/decomposição dos ligantes livres são diferentes das faixas de temperatura dos nanocomplexos sintetizados, sendo um indicativo de formação de novas substâncias e do sucesso da complexação.

Tabela 14 - Intervalos de fusão/decomposição dos ligantes (β -dicetona e Heterobiaris) e dos nanocomplexos.

| Compostos | Temperatura (°C) | Observações |
|---------------------------------------|------------------|--------------------|
| Btfa | 38 - 40 | Fusão |
| Phen | 114 - 117 | Fusão |
| Bipi | 73 - 77 | Fusão |
| $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ | 119,3 - 146,7 | Fusão/Decomposição |
| $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ | 102,8 - 139,1 | Fusão/Decomposição |
| $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ | 106,3 - 147,7 | Fusão/Decomposição |
| $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ | 130,0 - 208,2 | Fusão/Decomposição |

Pode-se constatar que nos nanocomplexos a presença dos lantanídeos aumentou as temperaturas iniciais de fusão/decomposição, e que o nanocomplexo de $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ possui uma maior estabilidade térmica, quando comparado aos demais, já o $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ é o menos estável termicamente.

4.9 Análise Termogravimétrica (TGA)

As Figuras 35, 36 e 37 apresentam as curvas termogravimétricas e suas derivadas dos ligantes Btfa, 1,10'-fenantrolina (Phen) e 2,2'-bipiridina (Bipi). As curvas foram obtidas sob razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.

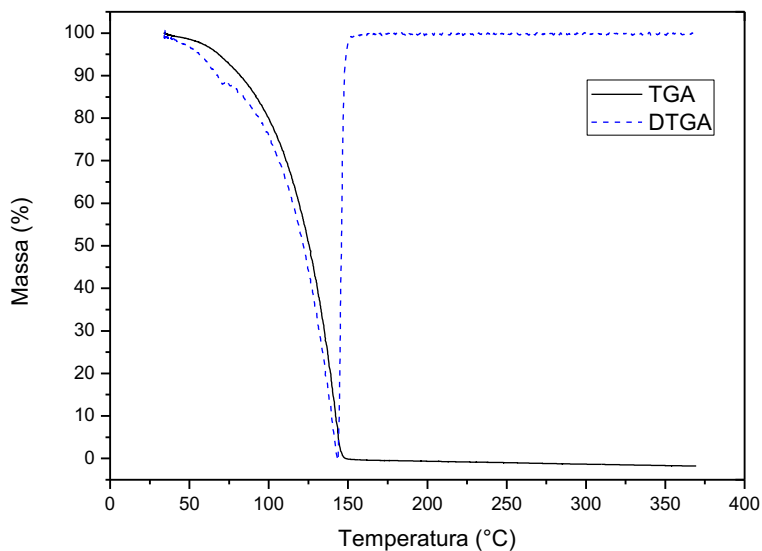


Figura 35 - Curvas TGA/DTGA do ligante Btfa a razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

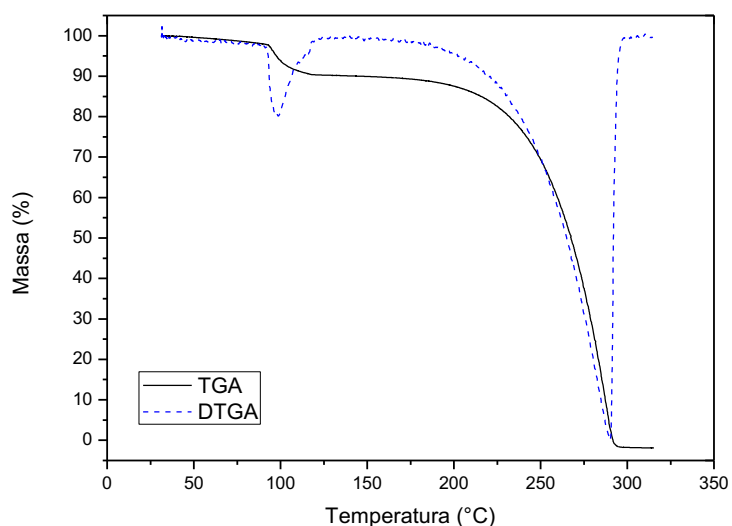


Figura 36 - Curvas TGA/DTGA do ligante 1,10'-fenantrolina (Phen) a razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

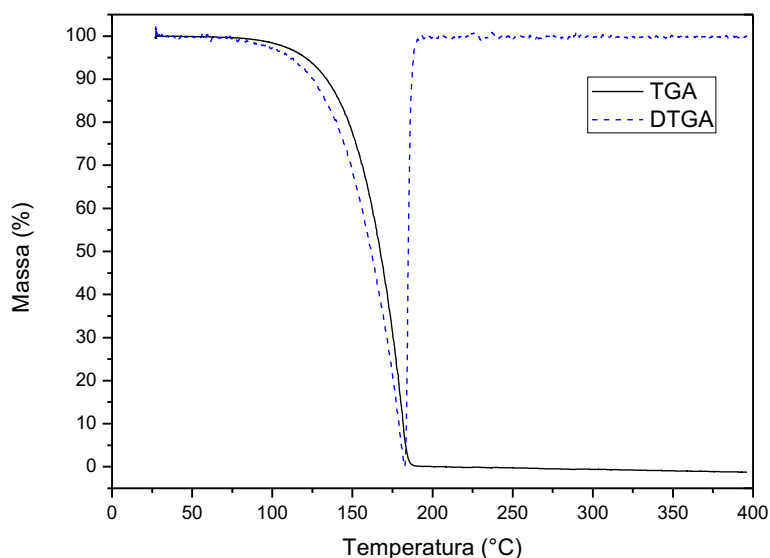


Figura 37 - Curvas TG/DTG do ligante 2,2'-bipiridina (Bipi) a razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

Na Tabela 15 estão listados os dados referentes as principais perdas de massa observadas nas curvas termogravimétricas e mensurados as perdas de massa e as temperaturas características das reações de decomposição dos ligantes Btfa, 1,10'-fenantrolina (Phen) e 2,2'-bipiridina (Bipi). As atribuições foram realizadas relacionando as perdas de massa com as massas moleculares dos fragmentos provenientes da estrutura dos ligantes.

Tabela 15 - Dados da decomposição térmica dos ligantes Btfa, Phen e Bipi, obtidos a razão de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.

| Ligantes | Eventos | Faixa de Temperatura (°C) | Perda de Massa | | Atribuições |
|----------|---------|---------------------------|----------------|------|--|
| | | | % | mg | |
| Btfa | 1 | 33 - 67 | 4,7 | 0,14 | H ₂ O Livre |
| | 2 | 67 - 158 | 95,25 | 2,86 | C ₁₀ H ₇ F ₃ O ₂ |
| Phen | 1 | 31 - 115 | 9,8 | 0,29 | H ₂ O Livre |
| | 2 | 115 - 302 | 90,1 | 2,71 | C ₁₂ H ₈ N ₂ |
| Bipi | 1 | 27 - 75 | 1,0 | 0,03 | H ₂ O Livre |
| | 2 | 75 - 195 | 99,0 | 2,97 | C ₁₀ H ₈ N ₂ |

As curvas termogravimétricas e os dados de decomposição dos ligantes constatou a ocorrência de duas etapas de decomposição química, sendo que na primeira etapa houve perda de massa correspondente a perda de água livre. Cerca de 4,75% de perda de massa em uma faixa de temperatura que variou de 33°C a 67°C para o Btfa; 9,89% de perda de massa em uma faixa de temperatura que variou de 31°C a 115°C para a Phen e 1% de perda de massa em uma faixa de temperatura que variou de 27°C a 75°C para a Bipi. A segunda perda de massa corresponde a etapa relativa a decomposição térmica da estrutura dos ligantes. Os dados obtidos corroboram com Mota (2014) e Pinto Filho (2016).

As Figuras 38, 39, 40 e 41 apresentam as curvas termogravimétricas (TGA) e derivadas (DTGA) dos nanocomplexos Nd(Btfa)₃Phen, Nd(Btfa)₃Bipi, Er(Btfa)₃Phen e Er(Btfa)₃Bipi respectivamente.

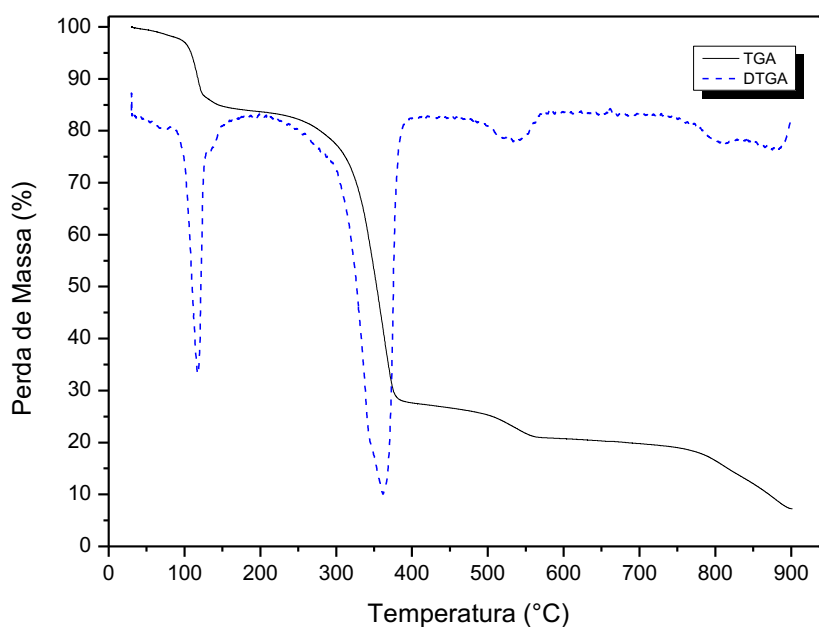


Figura 38 – Curvas TGA/DTGA do nanocomplexo Nd(Btfa)₃Phen a razão de aquecimento 10°C.min⁻¹, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

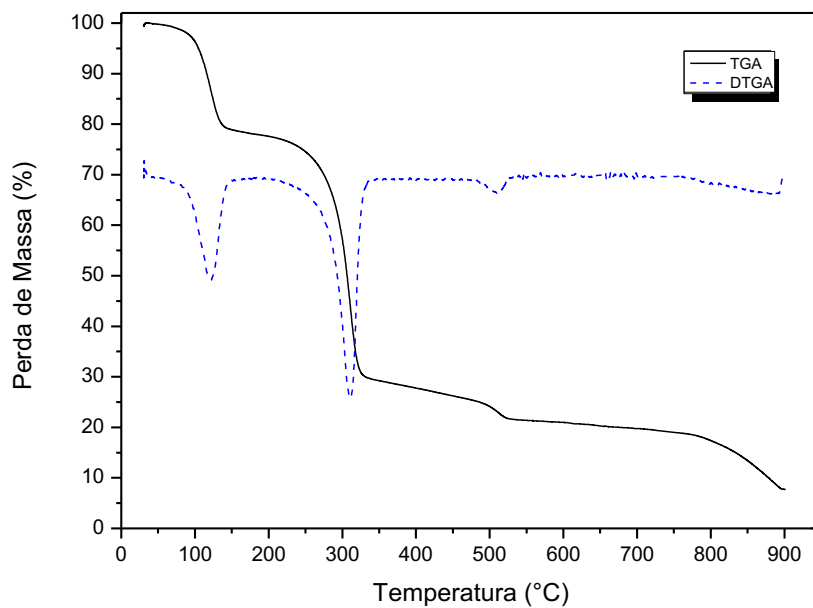


Figura 39 – Curvas TGA/DTGA do nanocomplexo Nd(Btfa)₃Bipi a razão de aquecimento 10°C.min⁻¹, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

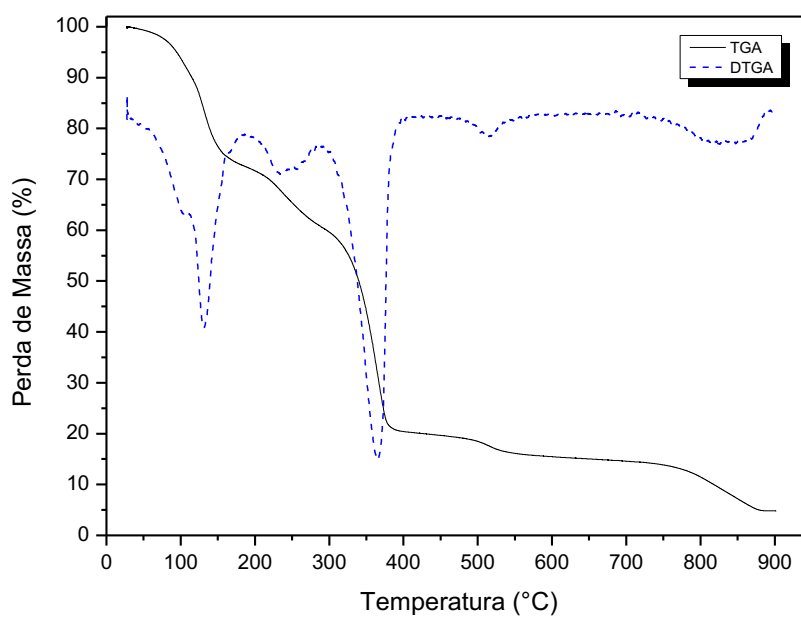


Figura 40 – Curvas TGA/DTGA do nanocomplexo Er(Btfa)₃Phen a razão de aquecimento 10°C.min⁻¹, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

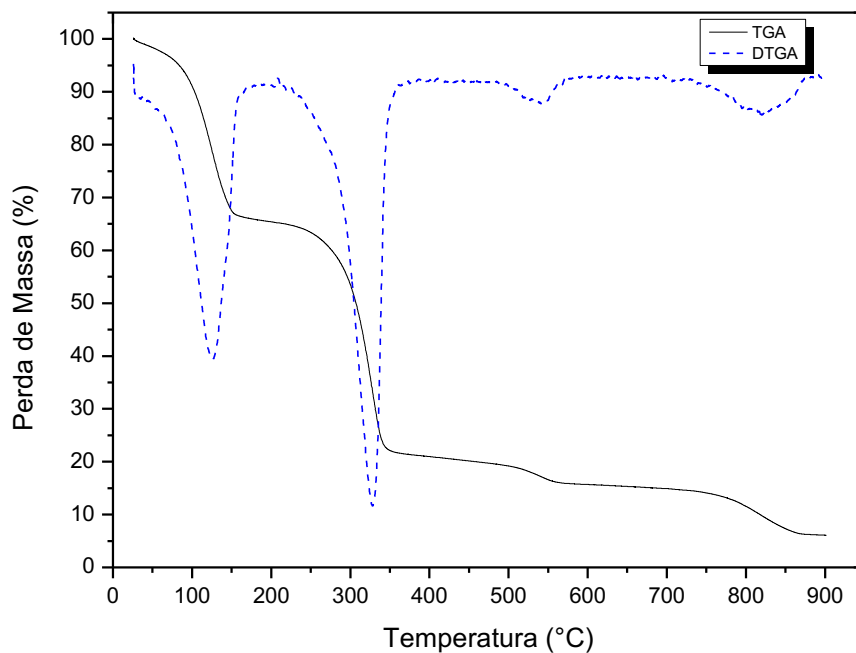


Figura 41 – Curvas TGA/DTGA do nanocomplexo $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ a razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

As curvas termogravimétricas e derivadas dos nanocomplexos $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ e $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ mostram perda de massa em quatro etapas, já o nanocomplexo $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ foi o que apresentou a maior quantidade de eventos de perda de massa, registrando 5 eventos. Nos quatro complexos as perdas correspondem a saída de solvente e fragmento dos ligantes constituintes.

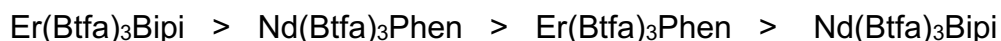
Na Tabela 16 estão listados os dados referentes as principais perdas de massa observadas nas curvas termogravimétrica e mensurados as perdas de massa e as temperaturas características das reações de decomposição dos nanocomplexos $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$, $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ e $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$. As atribuições foram realizadas relacionando as perdas de massa com as massas moleculares dos fragmentos provenientes da estrutura dos complexos.

Tabela 16 - Dados da decomposição térmica dos complexos Nd(Btfa)₃Phen, Nd(Btfa)₃Bipi, Er(Btfa)₃Phen e Er(Btfa)₃Bipi, obtidos a razão de 10°C. min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.

| Nanocomplexos | Eventos | Faixa de Temperatura (°C) | Perda de Massa | | Atribuições |
|----------------------------|---------|---------------------------|----------------|-------|---|
| | | | % | mg | |
| Nd(Btfa) ₃ Phen | 1 | 25 – 167 | 15,7 | 0,47 | C ₂ H ₅ OH + 1/3 Phen |
| | 2 | 167 – 407 | 56,8 | 1,70 | 2/3 Phen + 2 Btfa |
| | 3 | 407 – 574 | 6,5 | 0,19 | 1/3 Btfa |
| | 4 | 574 – 900 | 13,7 | 0,41 | 2/3 Btfa |
| | Resíduo | >900 | 6,4 | -- | Óxido |
| Nd(Btfa) ₃ Bipi | 1 | 25 – 163 | 21,2 | 0,64 | C ₂ H ₅ OH + 1/3 Bipi |
| | 2 | 163 – 347 | 49,3 | 1,48 | 2/3 Bipi + 2 Btfa |
| | 3 | 347 – 540 | 7,8 | 0,23 | 7/20 Btfa |
| | 4 | 540 – 900 | 13,6 | 0,41 | 13/20 Btfa |
| | Resíduo | >900 | 8,1 | -- | Óxido |
| Er(Btfa) ₃ Phen | 1 | 25 – 184 | 27,3 | 0,82 | C ₂ H ₅ OH + 1/3 Phen |
| | 2 | 184 – 296 | 12,6 | 0,38 | 2/3 Phen |
| | 3 | 296 – 404 | 39,4 | 1,18 | 2 Btfa |
| | 4 | 404 – 554 | 4,3 | 0,13 | 1/5 Btfa |
| | 5 | 554 - 900 | 11,2 | 0,34 | 4/5 Btfa |
| Resíduo | >900 | 5,3 | -- | Óxido | |
| Er(Btfa) ₃ Bipi | 1 | 25 – 166 | 33,7 | 1,01 | C ₂ H ₅ OH + 1/3 Bipi |
| | 2 | 166 – 367 | 44,7 | 1,34 | 2/3 Bipi + 21/10 Btfa |
| | 3 | 367 – 576 | 5,7 | 0,17 | 2/5 Btfa |
| | 4 | 576 – 900 | 9,7 | 0,29 | 1/2 Btfa |
| | Resíduo | >900 | 6,2 | -- | Óxido |

A maior perda de massa dos nanocomplexos se deu na segunda etapa de decomposição, a exceção do Er(Btfa)₃Phen que ocorreu na terceira etapa de decomposição. Observa-se que as decomposições térmicas ocorrem em um grande número de etapas consecutivas e/ou sobrepostas. Para todos os nanocomplexos, após a desidratação há formação de compostos anidros estáveis.

De acordo com os dados obtidos, podemos sugerir a seguinte ordem de estabilidade térmica:



4.10 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC forneceram informações com relação às transições entálpicas dos ligantes e dos complexos sintetizados, quando submetidas às seguintes condições de análise: fluxo de 50 mL.min⁻¹ de gás nitrogênio, com razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ da temperatura ambiente até 380°C. A Figura 42 apresenta a curva da calorimetria exploratória diferencial do ligante.

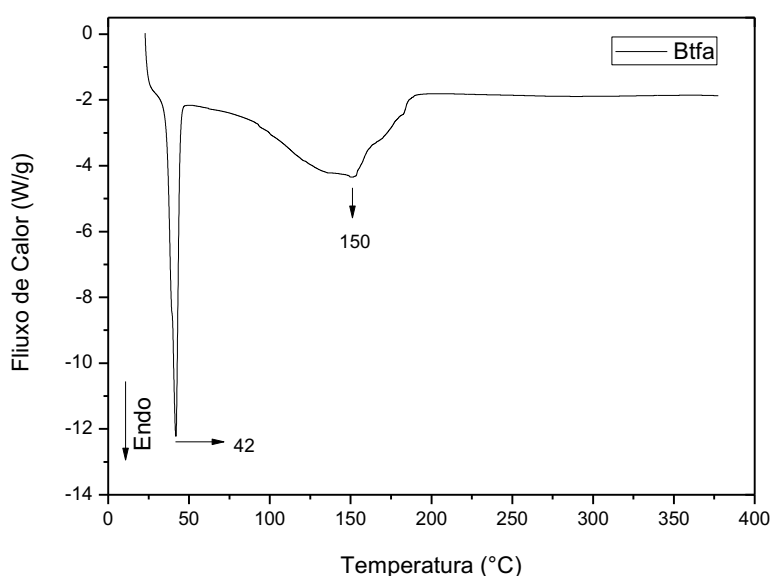


Figura 42 - Curva DSC do ligante Btfa a razão de aquecimento 10°C.min⁻¹, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

A curva DSC do Btfa apresenta dois eventos endotérmicos com máximos em 42 e 150°C. O primeiro evento é decorrente da fusão do ligante. O valor obtido ratifica o valor do ponto de fusão encontrado no ensaio de determinação de Intervalos de Fusão/Decomposição. O evento seguinte corrobora com os resultados de decomposição térmica, curva TGA deste material com um pico em 150°C relativo a decomposição do ligante. Nesta etapa, a entalpia de decomposição corresponde a 58,86 KJ.mol⁻¹ (272,3 J.g⁻¹). A Figura 43 apresenta a curva da calorimetria exploratória diferencial do ligante 1,10'-fenantrolina.

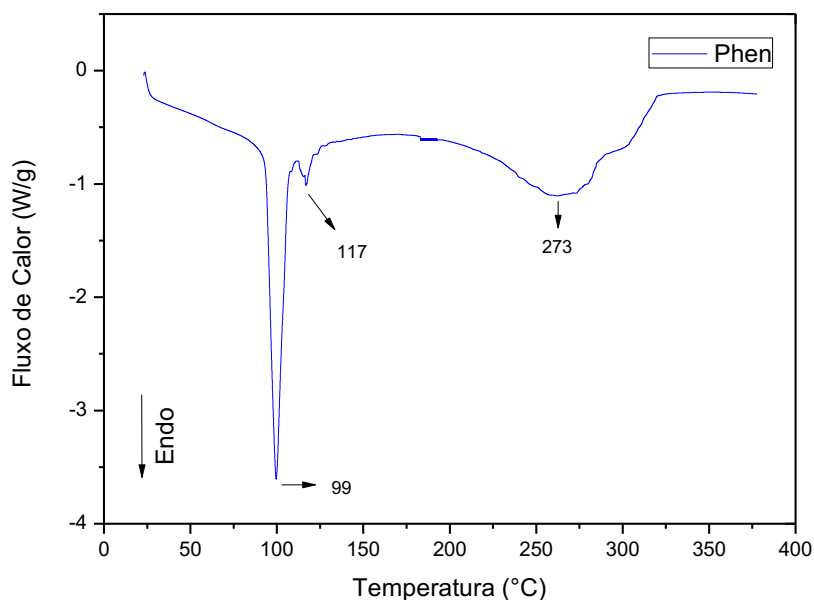


Figura 43 - Curva DSC do ligante 1,10'-fenantrolina (Phen) a razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

A curva DSC da Phen apresenta três eventos endotérmicos com máximos em 99, 117 e 273°C . O primeiro evento é decorrente da saída de água livre. O evento seguinte é decorrente da fusão do ligante, o valor obtido ratifica o valor do ponto de fusão encontrado no ensaio de determinação de Intervalos de Fusão/Decomposição. O último evento corrobora com os resultados de decomposição térmica, curva TGA deste material com um pico em 273°C relativo a decomposição do ligante. Nesta etapa, a entalpia de decomposição corresponde a $58,04 \text{ KJ}.\text{mol}^{-1}$ ($322,1 \text{ J}.\text{g}^{-1}$). A Figura 44 apresenta a curva da calorimetria exploratória diferencial do ligante 2,2'-bipiridina (Bipi).

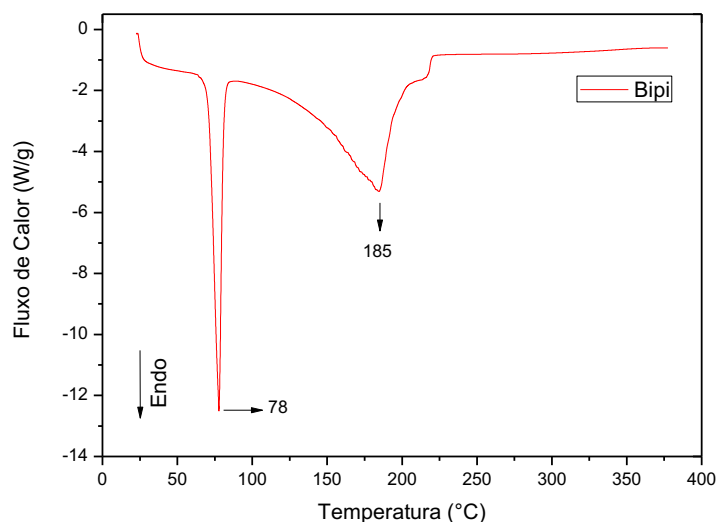


Figura 44 - Curva DSC do ligante 2,2'-bipiridina (Bipi) a razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

A curva DSC da Bipi apresenta dois eventos endotérmicos com máximos em 78 e 185°C . O primeiro evento é decorrente da fusão da bipiridina, com entalpia de $16,98 \text{ KJ}.\text{mol}^{-1}$ ($108,7 \text{ J}.\text{g}^{-1}$). O evento seguinte corresponde a decomposição térmica do ligante. Nesta etapa, a entalpia de decomposição corresponde a $48,23 \text{ KJ}.\text{mol}^{-1}$ ($308,8 \text{ J}.\text{g}^{-1}$). Os resultados obtidos reforça os dados de Silva *et al.*, (2010).

A Tabela 17 apresenta as temperaturas de pico ($^{\circ}\text{C}$) e as variações de entalpias (ΔH) dos eventos observados nas curvas DSC dos ligantes Btfa, Phen e Bipi, obtidos a razão de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.

Tabela 17 - Dados das curvas DSC dos ligantes Btfa, Phen e Bipi, obtidos a razão de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.

| Ligantes | Eventos | Variação de Entalpia (ΔH) | | Temperatura de Pico ($^{\circ}\text{C}$) |
|----------|---------|---|--------------------------|--|
| | | $\text{KJ}.\text{mol}^{-1}$ | $\text{J}.\text{g}^{-1}$ | |
| Btfa | 1 | 8,90 | 98,9 | 42 |
| | 2 | 21,60 | 272,3 | 150 |
| Phen | 1 | 19,96 | 195,6 | 99 |
| | 2 | 1,38 | 7,7 | 117 |
| | 3 | 18,86 | 322,1 | 273 |
| Bipi | 1 | 16,98 | 108,7 | 78 |
| | 2 | 48,23 | 308,8 | 185 |

A Figura 45 apresenta a curva da calorimetria exploratória diferencial do nanocomplexo Nd(Btfa)₃Phen.

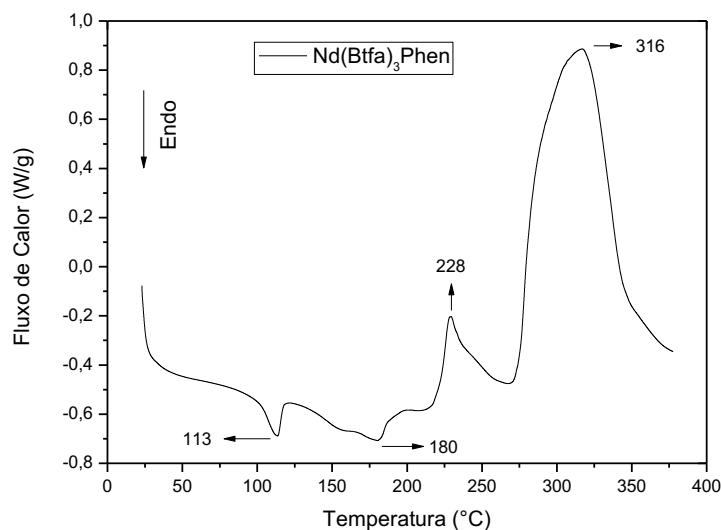


Figura 45 - Curva DSC do nanocomplexo Nd(Btfa)₃Phen a razão de aquecimento 10°C.min⁻¹, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

Para o nanocomplexo Nd(Btfa)₃Phen observa-se um pico endotérmico inicial em 113°C, característico da volatilização do solvente e fusão seguido de decomposição do ligante de menor massa, o segundo pico endotérmico em 180°C é decorrente dos processos de rearranjo molecular. Todos os picos endotérmicos compreendidos entre 100 e 200°C correspondem a primeira banda de decomposição observada na curva termogravimétrica deste complexo. Todos os eventos anteriores equacionam um total energético de 30,5 KJ.mol⁻¹. Os picos exotérmicos em 228 e 316°C correspondem a maior banda de decomposição, e é decorrente do processo de decomposição térmica que envolve a saída de fragmentos das moléculas de Phen e Btfa. No último evento a entalpia de decomposição apresentou valor total de 379,92 kJ.mol⁻¹. A Figura 46 apresenta a curva da calorimetria exploratória diferencial do nanocomplexo Nd(Btfa)₃Bipi.

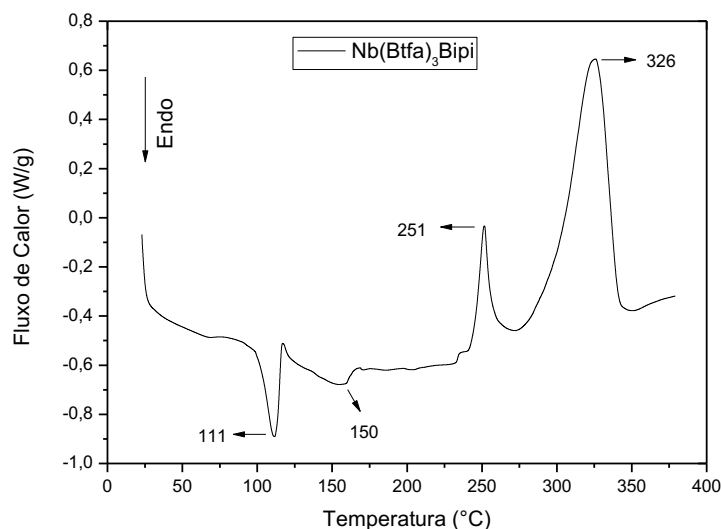


Figura 46 – Curva DSC do nanocomplexo $\text{Nb}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ a razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

Na curva obtida do nanocomplexo $\text{Nb}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ observa-se uma curva bastante semelhante ao nanocomplexo $\text{Nb}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$. Nota-se um pico endotérmico inicial em 111°C , característico da volatilização do solvente e fusão seguido de decomposição do ligante de menor massa, o segundo pico endotérmico em 150°C é decorrente dos processos rearranjo molecular. Todos os picos endotérmicos compreendidos entre 100 e 200°C correspondem a primeira banda de decomposição observada na curva termogravimétrica deste nanocomplexo. Todos os eventos anteriores equacionam um total energético de $38,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Os picos exotérmicos em 251 e 326°C correspondem a maior banda de decomposição, e é decorrente do processo de decomposição térmica que envolve a saída de fragmentos das moléculas de Bipi e Btfa. No último evento a entalpia de decomposição apresentou valor total de $145,66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A Figura 47 apresenta a curva da calorimetria exploratória diferencial do nanocomplexo $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$.

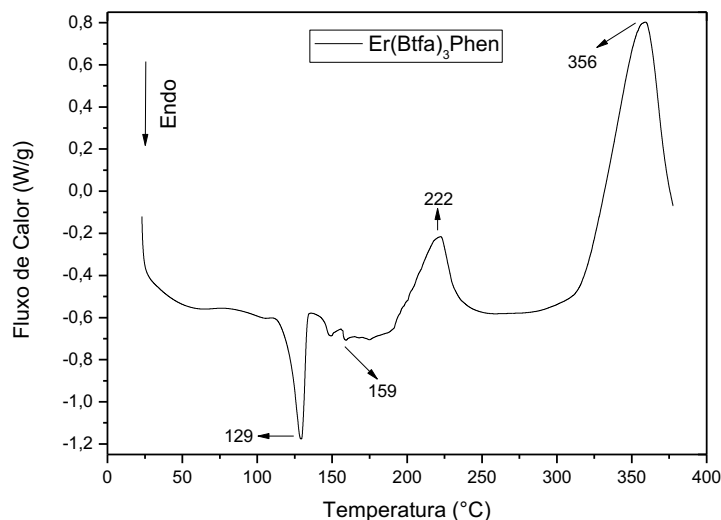


Figura 47 – Curva DSC do nanocomplexo $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ a razão de aquecimento $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

Os nanocomplexos com o lantanídeo Érbio possui comportamento semelhante aos nanocomplexos com o lantanídeo Neodímio. Para o nanocomplexo $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ observa-se um pico endotérmico inicial em 129°C , característico da volatilização do solvente e fusão seguido de decomposição do ligante de menor massa, o segundo pico endotérmico em 159°C é decorrente dos processos de rearranjo molecular, iniciando a temperaturas mais elevadas do que os nanocomplexos de Neodímio. Todos os picos endotérmicos compreendidos entre 100 e 200°C correspondem a primeira banda de decomposição observada na curva termogravimétrica deste complexo. Todos os eventos anteriores equacionam um total energético de $49,58 \text{ KJ}.\text{mol}^{-1}$. O pico exotérmico em 222 corresponde a segunda banda de decomposição constatada nas curvas termogravimétricas, e o quarto pico a 356°C , exotérmico, corresponde a maior perda de massa, ambos eventos exotérmicos são decorrentes do processo de decomposição térmica que envolve a saída de fragmentos das moléculas de Phen e Btfa. No último evento a entalpia de decomposição apresentou valor total de $193,8 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$. A Figura 48 apresenta a curva da calorimetria exploratória diferencial do nanocomplexo $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$.

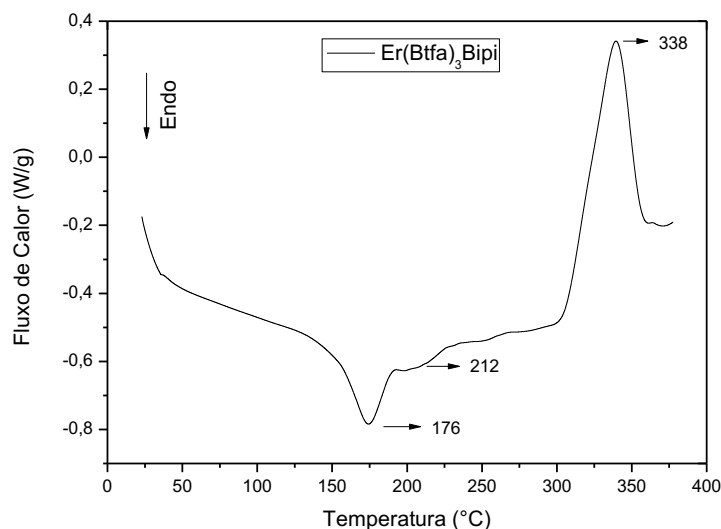


Figura 48 – Curva DSC do nanocomplexo $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ a razão de aquecimento $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

Para o nanocomplexo $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ observa-se um comportamento diferente dos demais nanocomplexos. Nota-se duas curvas endotérmicas sequenciais com picos em 176 e 212°C , sendo o pico endotérmico inicial, característico da volatilização do solvente e fusão seguido de decomposição do ligante de menor massa, o segundo pico endotérmico decorrente dos processos de rearranjo molecular dos complexos; corroborando com os valores obtidos no ensaio de determinação dos intervalos de fusão/decomposição. Todos os picos endotérmicos correspondem a primeira banda de decomposição observada na curva termogravimétrica deste complexo. Todos os eventos anteriores equacionam um total energético de $24,78 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$. O pico exotérmico em 338°C corresponde a maior banda de decomposição, e é decorrente do processo de decomposição térmica que envolve a saída de fragmentos das moléculas de Bipi e Btfa. No último evento a entalpia de decomposição apresentou valor total de $107,98 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$.

Todos os valores observados nas curvas DSC dos nanocomplexos $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$, $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ e $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$, temperaturas de pico ($^\circ\text{C}$) e as variações de entalpias (ΔH), encontra-se elencados na Tabela 18.

Tabela 18 - Dados das curvas DSC dos nanocomplexos Nd(Btfa)₃Phen, Nd(Btfa)₃Bipi, Er(Btfa)₃Phen e Er(Btfa)₃Bipi, obtidos a razão de 10°C. min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.

| Nanocomplexos | Eventos | Variação de Entalpia (ΔH) | | Temperatura de Pico (°C) |
|----------------------------|---------|-------------------------------------|-------------------|--------------------------|
| | | KJ.mol ⁻¹ | J.g ⁻¹ | |
| Nd(Btfa) ₃ Phen | 1 | 8,90 | 9,1 | 113 |
| | 2 | 21,60 | 22,2 | 180 |
| | 3 | 38,82 | 39,9 | 228 |
| | 4 | 379,92 | 390,5 | 316 |
| Nd(Btfa) ₃ Bipi | 1 | 19,96 | 21,0 | 111 |
| | 2 | 18,86 | 19,9 | 150 |
| | 3 | 19,48 | 20,5 | 251 |
| | 4 | 145,66 | 153,3 | 326 |
| Er(Btfa) ₃ Phen | 1 | 31,32 | 31,3 | 129 |
| | 2 | 18,45 | 18,5 | 159 |
| | 3 | 63,03 | 63,3 | 222 |
| | 4 | 193,80 | 194,6 | 356 |
| Er(Btfa) ₃ Bipi | 1 | 21,99 | 22,6 | 176 |
| | 2 | 2,79 | 2,9 | 212 |
| | 3 | 107,98 | 111,1 | 338 |

Os dados obtidos nas curvas DSC convalidam os dados obtidos na determinação dos intervalos de fusão/decomposição e nas curvas termogravimétricas. Para uma melhor visualização dos dados obtidos nos três ensaios citados, a Tabela 19 contém os valores obtidos nos ensaios de fusão/decomposição no equipamento Fisatom e os valores obtidos no DSC.

Tabela 19 - Valores dos Pontos de Fusão/Decomposição do ensaio de determinação dos intervalos de fusão/decomposição e os valores obtidos no DSC.

| Nanocomplexos | Intervalos de Temperatura (°C) | | Picos DSC |
|----------------------------|--------------------------------|---------------|-----------|
| | Fisatom (Ti – Tf) | Dsc (Ti – Tf) | |
| Nd(Btfa) ₃ Phen | 119,3 - 146,7 | 79 – 126 | 113 |
| Nd(Btfa) ₃ Bipi | 102,8 – 139,1 | 86 – 121 | 111 |
| Er(Btfa) ₃ Phen | 106,3 - 147,7 | 108 – 138 | 129 |
| Er(Btfa) ₃ Bipi | 130,0 - 208,2 | 126 - 194 | 176 |

Além da Tabela 19, o apêndice B contém as curvas de TGA e DSC sobrepostas para uma melhor visualização.

4.8 Análise Térmica Diferencial (DTA)

As Figuras 49 e 50 apresentam as curvas das análises térmicas diferencial dos nanocomplexos. As curvas foram obtidas sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio.

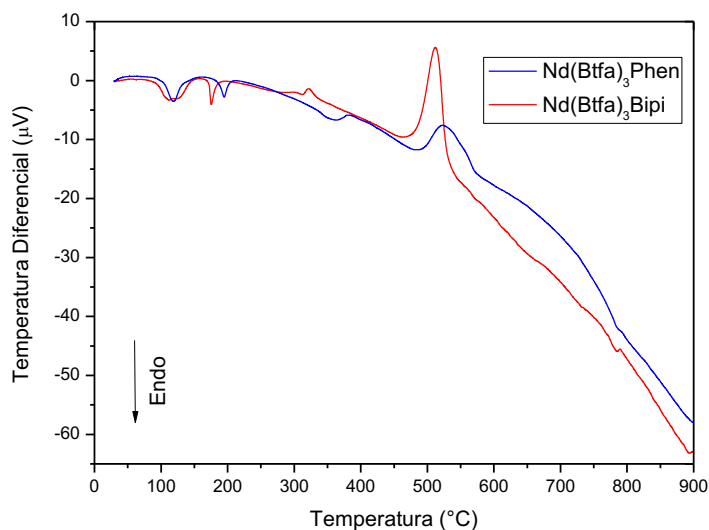


Figura 49 – Curvas DTA dos nanocomplexos Nd(Btfa)₃Phen e Nd(Btfa)₃Bipi a razão de aquecimento 10°C.min⁻¹, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

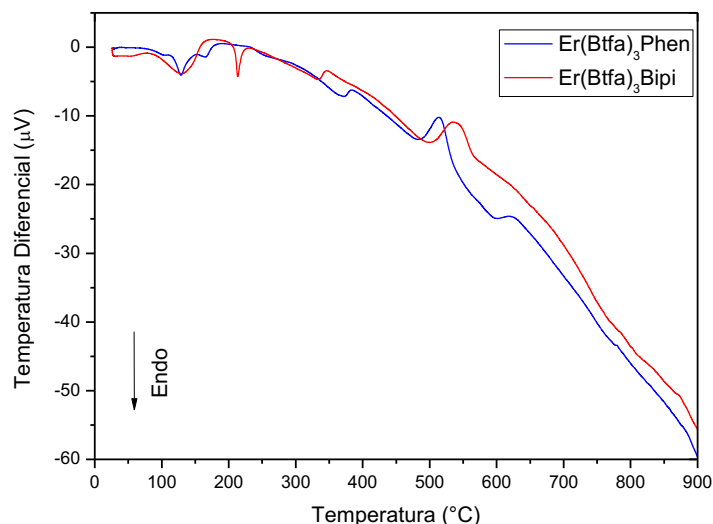


Figura 50 – Curvas DTA dos nanocomplexos $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ e $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ a razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

A Tabela 20 apresenta as temperaturas de pico ($^\circ\text{C}$) dos eventos observados nas curvas DTA dos nanocomplexos $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$, $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ e $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$.

Tabela 20 - Dados das curvas DTA dos nanocomplexos $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$, $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ e $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$, obtidos a razão de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.

| Nanocomplexo | Temperatura de Pico ($^\circ\text{C}$) | | | | | |
|---------------------------------------|--|----------|----------|----------|----------|----------|
| | Evento 1 | Evento 2 | Evento 3 | Evento 4 | Evento 5 | Evento 6 |
| $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ | 118 | 195 | 360 | 521 | 784 | -- |
| $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ | 111 | 175 | 323 | 511 | 790 | -- |
| $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ | 128 | 166 | 372 | 513 | 597 | 779 |
| $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ | 128 | 212 | 337 | 539 | -- | -- |

Os picos observados nas curvas das Figuras 30 e 31 são causados pelas transições ou reações de entalpia (endotérmica ou exotérmica) e verificou-se que houve semelhança entre as curvas analisadas. O primeiro evento é característico da fusão dos complexos, sendo um evento endotérmico, e possui a temperatura de pico entre 118 e 128°C .

Um evento significativo constatado nas curvas é o quarto evento de todos os nanocomplexos, caracterizados por ser um pico exotérmico que ocorreu a aproximadamente 500 °C e é atribuído a oxidação dos quelatos anidros dos complexos.

As temperaturas de pico dos demais eventos são característicos da decomposição do nanocomplexo, corroborando as perdas de massa observadas nas análises termogravimétricas.

5 CONCLUSÃO

Nesta pesquisa foi realizada a síntese dos lantanídeos (Nd^{+3} e Er^{+3}) com a β -dicetona (Btfa) e os ligantes (Bipi e Phen), obtendo quatro novos nanocomplexos ($\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$, $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ e $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$) e caracterizados através de análises físico-químicas, espectroscópicas, estruturais, morfológicas e térmica, levando às seguintes conclusões:

✓ As sínteses foram bem sucedidas, gerando quatro novos nanocomplexos com uma excelente coordenação;

✓ Os nanocomplexos na forma de pó apresentaram coloração diferentes dos ligantes livres, o que sugere a ocorrência de formação de novos complexos e são insolúveis em água e clorofórmio;

✓ Os resultados da análise elementar constataram uma excelente concordância entre os valores experimentais e os valores teóricos calculados;

✓ Os espectros de absorção UV-visível, dos nanocomplexos dos íons Nd^{+3} e Er^{+3} apresentaram deslocamento das bandas de energia quando comparados as bandas dos respectivos ligantes livres, o que confirma a ocorrência de coordenação;

✓ Os espectros vibracionais na região do IV indicaram que a β -dicetona (Btfa) se coordena com os íons lantanídeos através dos átomos de oxigênio, já os ligantes Heterobiaris (Bipi, Phen) se coordenam através dos átomos de nitrogênio da piridina;

✓ Os espectros vibracionais RAMAN apresentaram resultados dentro dos parâmetros esperados, convalidando a espectroscopia FTIR;

✓ Os difratogramas de raios X dos nanocomplexos $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$, $\text{Nd}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$, $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Phen}$ e $\text{Er}(\text{Btfa})_3\text{Bipi}$ apresentam picos de difração finos e bem definidos, o que caracteriza uma alta cristalinidade;

- ✓ As micrografias dos nanocomplexos corroboram com os dados obtidos no DRX, evidenciando o alto grau de cristalinidade dos complexos sintetizados, dando ênfase ao maior grau de cristalinidade dos complexos contendo o lantanídeo Neodímio;
- ✓ Os resultados das temperaturas de fusão/decomposição dos ligantes quando comparadas aos complexos mostraram-se bastante diferentes, o que indica a formação de novas substâncias;
- ✓ As Análises Termogravimétricas mostraram perda de massa dos nanocomplexos variando entre quatro e seis etapas;
- ✓ O valores obtido na calorimetria exploratória diferencial ratificaram os valores dos intervalos de fusão/decomposição encontrado no ensaio de determinação de Intervalos de Fusão/Decomposição;
- ✓ Com base nas curvas DTA foi possível verificar um evento exotérmico entre 510 e 540°C atribuído a oxidação dos quelatos anidros dos nanocomplexos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa sugerem-se, como recomendações para trabalhos futuros, os temas seguintes?

✓ Realizar ensaios de viabilidade celular, testes de Citotoxicidade, Hemocompatibilidade e atividade antimicrobiana dos nanocomplexos desenvolvidos;

✓ Realizar ensaios para Determinação de Espécies Reativas de Oxigênio (EROs) e analisar a interação com BSA por emissão dos nanocomplexos;

✓ Estudar e determinar a modelagem dos complexos lantanídicos utilizando o modelo Sparkle para cálculo de coordenação de compostos lantanídicos;

✓ Realizar estudos cinéticos dos nanocomplexos sintetizados, utilizando o processo de decomposição térmica a partir de curvas termogravimétricas dinâmicas e isotérmicas; bem como enviar os dados obtidos no DRX para ser catalogados e desenvolver as cartas contendo todos os dados dos complexos; e a partir dos dados do DRX e RAMAN desenhar a estrutura tridimensional dos complexos;

✓ Incorporar os nanocomplexos desenvolvidos em uma matriz vítrea para desenvolver dispositivos fotoluminescentes, e caracterizá-los.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994.

AGASTI, S. S.; RANA, S.; PARK, M-H.; KIM, C. K.; YOU, C. C.; ROTELLO, V. M. Nanoparticles for detection and diagnosis. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.62, p.316-328, 2010.

AKAH, A. Application of rare earths in fluid catalytic cracking: A review. **Journal of Rare Earths**, v.35, n.10, p.941–956, 2017.

AL MOMANI, W. M.; TAHA, Z. A.; AJLOUNI, A. M.; SHAQRA, Q. M. A.; AL ZOUBY, M. A study of in vitro antibacterial activity of lanthanides complexes with a tetradentate Schiff base ligand. **Asian Pacific journal of tropical biomedicine**, v.3, n.5, p.367-370, 2013.

ALEXANDER, V. Design and synthesis of macrocyclic ligands and their complexes of lanthanides and actinides. **Chemical Reviews**, v.95, p.273-342, 1995.

ALPHA, B.; BALLARDINI, R.; BALZANI, V.; LEHN, J. M.; PERATHONER, S.; SABBATINI, N. Antenna Effect in Luminescence Lanthanides Criptates-A Photophysical Study. **Photochemistry and Photobiology**, v.52, p.299-306, 1990.

ALVES JR, S.; ALMEIDA, F. V.; DE SÁ, G. F.; DONEGÁ, C. M. Luminescence and quantum yields of Eu^{3+} mixed complexes with 1-phenyl-1,3-butanedione and 1,10-phenanthroline or 1,10-phenanthroline-n-oxide. **Journal of Luminescence**, v.72-74, p.478-480, 1997.

ALVES JR, S. **Estudos espectroscópicos de complexos mistos de β -dicetonas com íons lantanídeos (III)**, 1998. 132f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Pernambuco-UFPE, Recife-Pernambuco.

ANDRADE, A. V. M.; COSTA JR, N. B.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L.; DE SÁ, G. F. Uma metodologia para o projeto teórico de conversores moleculares de luz. **Química Nova**, v.21, p.51-59, 1998.

ARAGÓN-MURIEL, A.; ROBLES, M. C.; REY, E. G.; CASTILLO, A. S.; DIEGUEZ, A. R.; RUIZ, S. G.; CERON, D. P. Dual investigation of lanthanide complexes with

cinnamate and phenylacetate ligands: Study of the cytotoxic properties and the catalytic oxidation of styrene. **Polyhedron**, v.80, p.117–128, 2014.

ASADULLAH, K.; KRAMER, F. Biomarkers for intensive care medicine patients: the (stony) path into a bright future? **Biomarkers**, v.16(S1), p.S1-S4, 2011.

ASLANIDIS, P.; KYRITSIS, S.; LALIA-KANTOURI, M.; WICHER, B.; GDANIEC, M. Copper (I) halide complexes of 2-thiohydantoin and 5,5-diphenyl-2-thiohydantoin. **Polyhedron**, v.48, n.1, p.140-145, 2012.

BANGER, K. K.; KORNILOV, A. M.; CLAESSEN, R. U.; EISENBRAUN, E. The first metal complex containing a silylated β -diketonate ligand: bis(2,2,6,6-tetramethyl-2-silyl-3,5-heptanedionato) copper(II). **Inorganic Chemistry Communications**, v.4, n.9, p.496-500, 2001.

BASSETT, A. P.; MAGENNIS, S. W.; GLOVER, P. B.; LEWIS, D. J.; SPENCER, N.; PARSONS, S.; WILLIAMS, R. M.; DE COLA, L.; PIKRAMENOU, Z. Highly Luminescent, Triple- and Quadruple-Stranded, Dinuclear Eu, Nd, and Sm(III) Lanthanide Complexes Based on Bis-Diketonate Ligands. **Journal of the American Chemical Society**, v.126, p.9413-9424, 2004.

BATISTA, H. J.; ANDRADE, A. V. M.; LONGO, R. L.; SIMAS, A. M.; DE SÁ, G. F.; ITO, N. K.; THOMPSON, L. C. Synthesis, X-ray Structure, Spectroscopic Characterization, and Theoretical Prediction of the Structure and Electronic Spectrum of Eu(btfa)₃.bipy and an Assessment of the Effect of Fluorine as a β -Diketone Substituent on the Ligand-Metal Energy Transfer Process. **Inorganic Chemistry**, v.37, p.3542-3547, 1998.

BATISTA, P. K. **Desenvolvimento de β -Dicetonas e Estudo das Propriedades Luminescentes de Complexos com Íons Lantanídeos**. 2011. 115f. Dissertação (Mestrado em química). Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba-UFPB, João Pessoa-Paraíba.

BELLUSCI, A.; BARBEIRO, G.; CRISPINI, A.; GHEDINI, M.; LA DEDA, M.; PUCCI, D. Synthesis and Luminescent Properties of Novel Lanthanide(III) β -Diketone Complexes with Nitrogen *p*, *p'*-Disubstituted Aromatic Ligands. **Inorganic Chemistry**, v.44, n.6, p.1818-1825, 2005.

BESSEGA, T.; CHAVES, O. A.; MARTINS, F. M.; ACUNHA, T. V.; BACK, D. F.; IGLESIAS, B. A.; OLIVEIRA, G. M. Coordination of Zn(II), Pd(II) and Pt(II) with ligands derived from diformylpyridine and thiosemicarbazide: Synthesis, structural characterization, DNA/BSA binding properties and molecular docking analysis. **Inorganica Chimica Acta**, v.496, p.1-10, 2019.

BOYD, J. W.; COBB, G. P.; SOUTHARD, G. E.; MURRAY, G. M. Development of Molecularly Imprinted Polymer Sensors for Chemical Warfare Agents. **Johns Hopkins Apl Technical Digest**, v.25, n.1, 2004.

BÜNZLI, J. C. G.; MCGILL, I. **Rare earth elements**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2018.

BURITI, J. S.; MORAIS, C. R. S.; SANTOS, L. N. R. M.; OLIVEIRA, F. C.; BURITI, B. M. A. B.; QUEIROZ, A. J. P.; FILHO, F. P.; FOOK, M. V. L. Thermal, structural and spectroscopic properties of silicoaluminous vitreous monoliths doped with neodymium and erbium via sol-gel process. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, p.1-9, 2017.

CARVALHO, G. B. **Síntese, caracterização e investigação da fotoluminescência de complexos da pirazinacarboxamida com íons lantânio e lantanídeos**. 2016. 237f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, Natal- Rio Grande do Norte.

CEDRIC, B.; THIERRY, G.; ANTIGONI, A. Biological Applications of Rare-Earth Based Nanoparticles. **Acc. Nano**, v.5, p.8488–8505, 2011.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). **Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030**. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação-MCTI, Brasília-Distrito Federal, 2013.

CHEMISTRY, I. U. OF P. AND A. **Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations**, 2005.

CHU, B.; LI, W. L.; WEI, H. Z.; WANG, D. Y.; LI, M. T.; ZHANG, Z. Q.; HU, Z. Z.; LEE, C. S.; LEE, S. T. Photovoltaic effects of diodes containing lanthanide complexes. **Journal of Alloys and Compounds**, v.389, p.252-255, 2005.

CLAISEN, L.; LOWMAN, O. Notiz über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Ketone. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v.20, p.651-654, 1987.

COHEN, S. M. New approaches for medicinal applications of bioinorganic chemistry. **Current Opinion in Chemical Biology**, v.11, p.115-120, 2007.

COSTA, P.; PILLI, R.; PINHEIRO, S.; VASCONCELLOS, M. **Substâncias carboniladas e derivados**. Porto Alegre: Bookman, 2003.

COSTA, I. C. **Desenvolvimento de Dispositivo Fotônico para Monitoramento de Metais Poluentes em Recursos Hídricos**. 2004. 84f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Pernambuco-UFPE, Recife-Pernambuco.

COTTON, F.A.; WILKINSON, G. **Advanced inorganic chemistry**. John Wiley & Sons, New York, 1980.

DA ROSA, M. B.; DE ALMEIDA, D. P. M. **Uma Introdução aos Elementos Terras Raras**. Novas Edições Acadêmicas, 2018. ISBN 978-613-9-60505-7.

DE SÁ, G .F.; MALTA, O. L.; MELLO DONEGÁ, C.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P.A.; SILVA JR., E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v.196, p.165-195, 2000.

DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v.37, p.753-760, 2014.

DONNICI, C. L.; OLIVEIRA, I. M. F.; TEMBA, E. S. C.; COSTA, R. C. M. Métodos sintéticos para preparação de 2,2'-bipiridinas substituídas. **Química Nova**, v. 24 n.4, p.668-675, 2002.

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

ENGELMANN, K. **Síntese de Nanomarcadores Luminescentes Contendo Íons Terras Raras para Aplicação em Testes de Diagnóstico para a Doença de Chagas**. 2012. 157f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Programa de Pós-graduação em Tecnologia Nuclear. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN. São Paulo- São Paulo.

FANNA, D. J.; ZHANG, Y.; SALIH, A.; REYNOLDS, J. K.; LI, F. Dinuclear complexes of europium(III) and gadolinium(III) ions with a julolidine–quinolinebased tridentate ligand. **Journal of Coordination Chemistry**, v.69, p.1883-1892, 2016.

FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; de SÁ, F. G. Intramolecular energy transfer through charge transfer state in lanthanide compounds: A theoretical approach **The Journal of Chemical Physics**, v.122, p 054109(1)- 054109(10), 2005.

FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; de SÁ, F. G. Theoretical modeling of thermally activated luminescence quenching through charge transfer states in lanthanide complexes. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v.429, p.595-599, 2006.

FEU, K. S.; DE ASSIS, F. F.; NAGENDRA, S.; PILLI, R. A. A prêmio nobel de química em 2016: máquinas moleculares#. **Química nova**, v.40, n.1, p.113-123, 2017.

FILHO, F. P.; MORAIS, C. R. S.; CAMPOS, K. V. M.; NASCIMENTO, J. J. S.; BURITI, J. S. Chemical, Structural and Mechanical Study of Metallic Biomaterials Used in Hip Arthroplasty. **Materials Science Forum**, v.802, p.507-511, 2014.

FILHO, J. C.; LOURENÇO, S. A.; FERREIRA, P. Z.; PILLA, V.; MESSIAS, D. N.; SILVA, A. C. A.; DANTAS, N. O.; ANDRADE, A. A. Thermal window of constant luminescence quantum efficiency of Nd³⁺-doped phosphate glass. **Journal of Luminescence**, v.180, p.81-87, 2016.

FISCHER, S. Material Characterization for Advanced Upconverter Systems a Potential Setup for an. **Solar Energy**, n.9, p.4–7, 2008.

FREM, R. C. G.; ARROYOS, G.; FLOR, J. B. S.; ALVES, R. C.; LUCENA, G. N.; SILVA, C. M.; COURA, M. F. MOFs (METAL-ORGANIC FRAMEWORKS): Uma Fascinante Classe de Materiais Inorgânicos Porosos. **Química Nova**, v.41, n.10, p.1178-1191, 2018.

FREY, S.T.; GONG, M. L.; HORROCKS JR, D. Synergistic Coordination in Ternary Complexes of Eu³⁺ with Aromatic β -Diketone Ligands and 1,10-Phenanthroline. **Inorganic Chemistry**, v.33, n.15, p.3229-3234, 1994.

GÁLICO, D. A.; LAHOUD, M. G.; DAVOLOS, M. R.; FREM, R. C.; FRAGA-SILVA, T. F.; VENTURINI, J.; ARRUDA, M. S.; BANNACH, G. Spectroscopic, luminescence and in vitro biological studies of solid ketoprofen of heavier trivalent lanthanides and yttrium(III). **Journal of Inorganic Biochemistry**, v.140, p.160–166, 2014.

GAMEIRO, G. F.; SILVA JR., E. F.; ALVES JR., S.; DE SÁ, G. F.; SANTA-CRUZ, P. A. Molecular dosimeter developed from high efficient rare-earth complexes: UV-A, UV-B and UV-C responses. **Material Science Forum**, v.315-317, p.249-256, 1999.

GAMEIRO, C. G. **Supressão seletiva da luminescência de nanofilmes de complexos de lantanídeos induzida por radiação UV-n-DOMO: um dosímetro molecular**. 2002. 172 f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-graduação em Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco-UFPE, Recife-Pernambuco.

GATAK, A.; THYGARAJAN, K. **Introduction to fiber optics**. Manchester: Cambridge University Press, 1997.

GOICOECHEA, H.; ROY, B. C.; SANTOS, M.; CAMPIGLIA, A. D.; MALLIK, S. Evaluation of two lanthanide complexes for qualitative and quantitative analysis of target proteins via partial least squares analysis. **Analytical Biochemistry**, v.336, p.64-74, 2005.

GREGORIO, T.; LEO, J. M.; BARBOSA, G. A.; RAMOS, J. L.; GIESE, S. O. K.; BRIGANTI, M.; RODRIGUES, P. C.; SÁ, E. L.; VIANA, E. R.; HUGHES, D. L.; CARLOS, L. D.; FERREIRA, R. A. S.; MACEDO, A. G.; NUNES, G. G.; SOARES, J. F. Promoting a Significant Increase in the Photoluminescence Quantum Yield of Terbium(III) Complexes by Ligand Modification. **Inorganic Chemistry**, v.58, n.18, p.12099-12111, 2019.

GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths. **International Materials Reviews**, v.37, p.197-210, 1992.

GUPTA, S. K.; ZUNIGA, J. P.; ABDU, M.; THOMAS, M. P.; GOONATILLEKE, M. A.; GUITON, B. S.; MAO, Y. Lanthanide-doped lanthanum hafnate nanoparticles as multicolor phosphors for warm white lighting and scintillators. **Chemical Engineering Journal**, v.379, p.1-12, 2020.

HALICZ, L.; BECKER, J. S.; PICKHARDT, C.; GAVRIELI, I.; BURG, A.; NISHRI, A.; PLATZNER, I. T. Characterization of natural water resources in Israel by inductively coupled plasma mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**, v.249, p.296-302, 2006.

HAMPEL, C. A. **Rare Metals Handbook**. 2ªEd. Robert E. Krieger Publishing: New York, 1971.

HEMMILA, I.; LAITALA, V. Progress in Lanthanides as Luminescent Probes. **Journal of Fluorescence**, v.15, p.529-542, 2005.

HENRIQUES, F. F. **Estudo De Complexos Envolvendo Íons Lantanídeos Trivalentes E Ligantes Orgânicos, Utilizando Espectroscopias De Aniquilação De Pósitrons E Óptica**. 2013. 188f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG, Belo Horizonte-Minas Gerais.

HILDERBRAND, S. A.; WEISSLEDER, R. Near-infrared fluorescence: application to in vivo molecular imaging. **Current Opinion in Chemical Biology**, v.14, n.1, p.71–79, 2010.

HULKA, B. S. **Biological markers in epidemiology**. Oxford University Press, 1990.

HURST, C. **China's Rare Earth Elements Industry: What can the west learn?** Institute for the Analysis of Global Security–IAGS, Washington, 2010.

JENSEN, W. B. The Lewis acid-base definitions: a status report. **Chemical Reviews**, v.78, p.1-22, 1978.

JUNIOR, S. A. **Estudos Espectroscópicos de Complexos Mistos de β -dicetonas com íons Lantanídeos (III)**. 1998. 124f. Tese (Doutorado em Química Fundamental). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco-UFPE, Recife-Pernambuco.

KOECHNER, W.; BASS, M. **Solid-State Lasers: A Graduate Text**. New York: Springer, 2003.

KORLB, J.; PIRIBIL, R. Xilenol orange: new indicator for EDTA titration. **Chemist Analyst**. v.45, p.102-103, 1990.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5ªEd. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

LEHN, J.M. **Supramolecular Chemistry: concepts and perspectives**. VCH: Weinheim, 1995.

LI, H. R.; ZHANG, H. J.; MENG, Q. G.; FU, L. S.; LIN, J. Luminescence properties of lanthanide complexes doped in hybrid material from tetraethoxysilane and 3-glycidioxypropyl-trimethoxysilane. **Materials Letters**, v.56, p.624-627, 2002.

LIMA, P.P. **Estudo Espectroscópico de Complexos de Íons Lantanídeos com Ligantes Derivados de Ácidos Dicarboxílicos**. 2003. 107f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco-UFPE, Recife-Pernambuco.

LI-QIN, X.; ZHI-GANG, C.; MENG-XIAO, Y.; FU-YOU, L.; CHUN, L.; CHUN-HUI, H. Synthesis, characterization, and in vivo targeted imaging of amine-functionalized rare-earth up-converting nanophosphors. **Biomaterials**, v.30, p.5592–5600, 2009.

LIU, J. Y.; REN, N.; ZHANG, J. J.; HE, S. M.; WANG, S. P. Crystal structures, thermal properties, and biological activities of a series of lanthanide compounds with 2,4-dichlorobenzoic acid and 1, 10-phenanthroline. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.52, n.18, p.6156-6163, 2013.

LOPES, W. S. **Síntese, Caracterização e Cinética da Decomposição Térmica de Complexos de Lantanídeos**. 2005. 160f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba-UFPB, João Pessoa-Paraíba.

MACHADO, L. A.; SOUZA, M. C.; SILVA, C. M.; YONEDA, J.; REZENDE, L. C. D.; EMERY, F. S.; SIMONE, C. A.; JUNIOR, E. N. S.; PEDROSA, L. F. On the synthesis, optical and computational studies of novel BODIPY-based phosphoramidate fluorescent dyes. **Journal of Fluorine Chemistry**, v.220, p.9-15, 2019.

MALTA, O.L.; BRITO, H. F.; MENEZES, J. F. S.; GONÇALVES E SILVA, F. R.; ALVES JR, S.; FARIAS JR, F. S.; DE ANDRADE, A. V. M. Spectroscopic properties of a new light-converting device $\text{Eu}(\text{thenoyltrifluoroacetate})_3\text{2}(\text{dibenzyl sulfoxide})$. A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **Journal of Luminescence**, v.75, p.255-268, 1997.

MARIA, F.; AKSHAY, B.; AGNIESZKA, L. Clinical proteomic biomarkers: relevant issues on study design & technical considerations in biomarker development. **Clinical and Translational Medicine**, v.3, p.1-7, 2014.

MARKOM, A. M.; PAUL, M. C.; DHAR, A.; DAS, S.; PAL, M.; BHADRA, S. K.; DIMYATI, K.; YASIN, M.; HARUN, S. W. Performance comparison of enhanced Erbium–Zirconia–Yttria–Aluminum co-doped conventional erbium-doped fiber amplifiers. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v.132, p.75–79, 2017.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v.28, n.1, p.111-117, 2005.

MARTINS, J. F. N. **Síntese, Caracterização e Estudo de Complexos de Neodímio Utilizando Curcuminóides como Ligantes**. 2012, 109f. Dissertação (Mestrado em Química). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-Minas Gerais.

MAYER, A.; NEUENHOFER, S. Luminescence labels - an alternative to radioisotopes? **Angewandte Chemie**, v.106, p.1097-1126, 1994.

MCGOY-WEST, A. J.; MILLET, M. A.; NOWELL, G. M.; BURTON, K. W. Simultaneous measurement of neodymium stable and radiogenic isotopes from a single aliquot using a double spike. **Royal Society of Chemistry**, v.35, p.388-402, 2020.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. **Vogel, Análise química quantitativa**. 6ªEd. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

MENGJUN, C.; MEIZHEN, Y. Design and development of fluorescent nanostructures for bioimaging. **Progress in Polymer Science**, v.39, p.365-395, 2014.

MESQUITA, M.E.; ALVES, S.; COSTA, N. B.; FREIRE, R. O. Synthesis, sparkle model, intensity parameters and spectroscopic studies of the new Eu(fod)₃phen-NO complex. **Journal of Solid State Chemistry**, v.171, p.183-188, 2003.

MIYAMOTO, Y.; UEKAWA, M.; IKEDA, H.; KAIFU, K. Electroluminescent properties of a Eu-complex doped in phosphorescent materials. **Journal of Luminescence**, v.81, n.3, p.159-164, 1999.

MOELLER, T. **The chemistry of the lanthanides, Pergamon Texts in Inorganic Chemistry**. Pergamon Press: New York, 1975.

MOLINA, C.; DAHMOUCHE, K.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; SILVA, MAP; BERMUDEZ, V. D.; CARLOS, L. D. Enhanced emission from Eu(III) β -diketone complex combined with ether-type oxygen atoms of di-ureasil organic-inorganic hybrids. **Journal of Luminescence**, v.104, p.93-101, 2003.

MORAIS, C. R. S. **Síntese, Caracterização e Estudo Cinético da Termodecomposição de Complexos de íons Lantanídeos (III) com BDicetonas e Ligantes Mistos**. 2002. 148f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Pernambuco-UFPE, Recife-Pernambuco.

MOTA, G. B. C. **Nanocomplexos De Európio Com Mesoiónicos 1,3-Tiazólio-5-Tiolato E Biperidina: Avaliação Estrutural, Térmica e Espectrométrica**. 2014. 89f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. 2ª Ed. São Paulo: Artliber Editora, 2009.

MUTTI, A. M. G.; SANTOS, J. A. O.; CAVALCANTE, D. G. S. M.; GOMES, A. S.; JOB, A. E.; PIRES, A. M.; LIMA, S. A. M. Decorated silica particles with terbium complexes as luminescent biomarker for cell imaging. **Optical Materials**, v.90, p.57-63, 2019a.

MUTTI, A. M. G.; SANTOS, J. A. O.; CAVALCANTE, D. G. S. M.; GOMES, A. S.; JOB, A. E.; TEIXEIRA, G. R.; PIRES, A. M.; LIMA, S. A. M. Design of a red-emitter hybrid material for bioimaging: europium complexes grafted on silica particles. **Materials Today Chemistry**, v.14, 2019b.

NASCIMENTO, R. S. T. R.; MORAIS, C. R. S.; LIRA, H. L.; MORAIS, S. A.; FILHO, P. F. A.; LUCENA, L. F. L.; SOUZA, A. G.; CAMPOS, G. B. Synthesis and characterization of nanocomplexes of Eu(III) and Er(III) coordinate with 2(4-clorophenil)-3-phenyl-1,3,4-thiadiazoleo-5-tiolate mesoionic. **Journal of Alloys and Compounds**, v.405, p.603-605, 2010.

NASCIMENTO, R. S. T. R. **Síntese e Caracterização de Nanocomplexos de Lantanídeos com Mesoiónicos: Perspectivas para Marcadores Tumoriais Imunohistoquímicos e Fármacos**. 2008. 134f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

NASSAR, E. J.; SERRA, O. A.; ROSA, I. L. V. Photophysical properties of Eu³⁺ supported on silica gel functionalized with propyl β-diketonates. **Journal of Alloys and Compounds**, v.250, p.380-382, 1997.

NASSAR, E. J.; SERRA, O. A. PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DE Eu³⁺ E Tb³⁺ IMOBILIZADOS EM SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA COM β-DICETONAS. **Química Nova**, v.23, p.16-19, 2000.

NOVA, S. P. V.; PEREIRA, G. A. L.; DE SÁ, G. F.; ALVES JR, S.; BAZIN, H.; AUTIERO, H.; MATHIS, G. Síntese e propriedades espectroscópicas de criptatos de lantanídeos do tipo $[Ln\subset(bipy)_2py(CO_2Et)_2]^{3+}$. **Química Nova**, v.27, p.709-714, 2004.

ORTEGA-ALGAR, S.; RAMOS-MARTOS, N.; MOLINA-DIAZ, A. Flow-injection solid surface lanthanide-sensitized luminescence sensor for determination of p-aminobenzoic acid. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v.391, n.2, p.715–719, 2008.

OTWAY, D. J.; REES, W. S. Group 2 element β -diketonate complexes: synthetic and structural investigations. **Coordination Chemistry Reviews**, v.210, n.1, p.279-328, 2000.

PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry**. New York: Harcourt Brace College Publishers, 1996.

PANADERO, S.; GÓMEZ-HENS, A.; PÉREZ-BENDITO, D. Use of time-resolved lanthanide-sensitized luminescence for the kinetic determination of p-aminobenzoic acid. **Talanta**, v.45, n.5, p.829–834, 1998.

PEDRONI, M.; CORTELLETTI, P.; CANTARELLI, I. X.; PINNA, N.; CANTON, P.; QUINTANILLA, M.; VETRONE, F.; SPEGHINI, A. Colloidal nanothermometers based on neodymium doped alkaline-earth fluorides in the first and second biological windows. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.250, p.147–155, 2017.

PEICA, N.; LEHENE, C.; LEOPOLD, N.; SCHLÜCKER, S.; KIEFER, W. Monosodium glutamate in its anhydrous and monohydrate form: Differentiation by Raman spectroscopies and density functional calculations. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.66, p.604–615, 2017.

PIN, Y.; XIAOPING, Z. Synthesis, characterization and antituberculous activity of lanthanum complex compounds with isonicotinic acid hydrazide. **Journal of Molecular Science**. v.6, n.2, p.99-104, 1990.

PING, C.; BOONE, R. D.; CLARK, M. H.; PACKEE, E. C.; SWANSON, D. K. **State factor control of soil formation in Interior Alaska, in: Alaska's changing boreal forest**. Oxford University Press: Oxford, 2006.

PINTO FILHO, F. **Desenvolvimento e Caracterização de Nanopós Obtidos por Complexação de Lantanídeos com Tio-Hidantoína e 1,10'-Fenantrolina**. 2016.

109f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande-UFPG, Campina Grande-Paraíba.

REIMER, P.; SCHNEIDER, G.; SCHIMA, W. Hepatobiliary contrast agents for contrast-enhanced MRI of the liver: properties, clinical development and applications. **European Radiology**, v.14, p.559-578, 2004.

ROHLING, J. H. **Preparação e caracterização do vidro aluminossilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão de laser no infravermelho próximo e médio**. 2004. 164f. Tese (Doutorado em Física). Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-Paraná.

SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J. M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v.123 p.201-228, 1993.

SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; MANET, I.; UNGARO, R.; CASNATI, A.; ZIESSEL, R.; ULRICH, G.; ASFARI, Z.; LEHN, J. M. Lanthanide complexes of encapsulating ligands: luminescent devices at the molecular level. **Pure Applied Chemistry**, v.67, p.135-140, 1995.

SABBATINI, N. Lanthanide luminescence in supramolecular species. **Journal of Luminescence**, v.48-49, p.463-468, 1996.

SAEED, S.; DE JONG, E. M. L. D.; DOHNALOVA, K.; GREGORKIEWICZ, T. Efficient optical extraction of hot-carrier energy. **Nature Communications**, v.5, p.1-5, 2014.

SANCHEZ, E. M. R.; KODAIRA, C. A.; LOURENÇO, A. V. S.; GOTO, H.; GIDLUND, M.; FELINTO, M. C.; BRITO, M. E. F.; WERKHAUSER, R. P.; BRITO, H. F. Avaliação da nanopartícula CAH1-Eu como marcador de imunoenaios para o diagnóstico da leishmaniose tegumentar americana (LTA). In: 5º Encontro Nacional sobre Terras Raras (TR2012). João Pessoa-Paraíba (BR), 2012.

SANTOS, E. R. **Estudos Espectroscópicos de Complexos de Lantanídeos Livres e em Matrizes Vítreas**. 2006. 143F. Dissertação (Mestrado em Química). Núcleo de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe-UFSE, São Cristóvão-Sergipe.

SANTOS, V. F. C. **Complexos de Lantânio e Európio: Síntese Rápida, Luminescência e Líquidos Iônicos**. 2016. 118F. Dissertação (Mestrado em

Química). Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal do Pernambuco-UFPE, Recife- Pernambuco.

SANTOS, B. O. R. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE MATERIAIS À BASE DE GLUTAMATO E ÍONS LANTANÍDEOS (La^{3+} , Nd^{3+} e Tb^{3+})**. 2019. 76f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal do Pernambuco-UFPE, Recife-Pernambuco.

SAREEN, V.; GUPTA, R. Studies in fluorinated 1,3-diketones and related compounds. Part XVIII. Synthesis of some new tris(1,3-diketonato) lanthanide complexes. **Journal of Fluorine Chemistry**, v.76, p.149-150, 1996.

SERRA, O. A.; DE LIMA, J. F.; DE SOUSA FILHO, P. C. A luz e as terras raras. **Revista Virtual de Química**, v.7, p.242-266, 2014.

SHEN, J.; ZHAO, L.; HAN, G. Lanthanide-doped upconverting luminescent nanoparticle platforms for optical imaging-guided drug delivery and therapy. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.65, n.5, p.744–755, 2013.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4ªEdição. Ed São Paulo: McGraw-Hill, 2008.

SILVA, H. C., CAMPOS, G. B., DANTAS, S. A S., MARIZ, F. C., MORAIS, C. R. S., MORAIS, S. A. Complexo de érbio com ligantes orgânicos – síntese, caracterização térmica e espectrométrica. VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria. São Paulo (BR), 2010.

SILVA JÚNIOR, F. A. **Sínteses e propriedades fotoluminescentes e complexos bis-dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes com ligantes fosfinóxidos**. 2011. 140f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba-UFPB, João Pessoa-Paraíba.

SILVA, H. C. **Síntese de Nanocomplexos Lantanídicos com Ligantes Orgânicos Mistos - Propriedades Fotônicas e Térmicas**. 2012. 115f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

SOM, T.; KARMAKAR, B. Green and red fluorescence upconversion in neodymium-doped low phonon antimony glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v.476, n.1–2, p.383–389, 2009a.

SOM, T.; KARMAKAR, B. Efficient green and red fluorescence upconversion in erbium doped new low phonon antimony glasses. **Optical Materials**, v.31, n.4, p.609–618, 2009b.

SOUZA, E. R. **Síntese de complexos benzenotricarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminescentes**. 2008. 131f. Dissertação (Mestre em Química Inorgânica). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade de São Paulo-USP, São Paulo-São Paulo.

SOUSA FILHO, P. C. D.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v.37, p.753-760, 2014.

STWERTKA, A. **Guide to the Elements**. Oxford University Press, 1998.

TAN, H.; MA, C.; CHEN, L.; XU, F.; CHEN, S.; WANG, L. Nanoscaled lanthanide/nucleotide coordination polymer for detection of an anthrax biomarker. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 190, p. 621–626, 2014.

TANG, Y.; TANG, K.; ZHANG, J.; SU, C.; LIU W., TAN, M. Crystal structures and luminescent properties of the lanthanide picrate complexes with an amide-type tripodal ligand Inorganic. **Chemistry Communications**. v.8, p.1018–102, 2005.

TEIXEIRA, J. A. **Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos *p*-aminobenzoatos de lantanídeos (III) e ítrio (III), exceto promécio, no estado sólido**. 2018. 100f. Tese (Doutorado em Química). Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Estadual Paulista, Araraquara-São Paulo.

TENORIO, K. V.; TEIXEIRA, J. A.; PINTO, L. M. C.; CAIRES, F. J.; FILHO, O. T.; SANTOS, F. A.; COLMAN, T. A. D.; CUIN, A.; CARVALHO, C. T. Synthesis and structure of a praseodymium (III) complex with carboxylate ligand: a thermal and spectroscopic study. **Journal of Rare Earths**, v.36, n.10, p.1090-1097, 2018.

TIAN L.; REN N.; ZHANG, J. J.; SUN, S. J.; YE, H. M.; BAI, J. H.; WANG, R. F. Synthesis, Crystal Structure, and Thermal Decomposition Kinetics of the Complex of Dysprosium Benzoate with 2,2'-Bipyridine. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.54, p.69-74, 2009.

THOMPSON, L.C.; GSCHIEDNER, K. A.; EYRING, L. **Handbook on the Physics and Chemistry of de Rare Earths**. North-Holland: Amsterdam, 1979.

THOMPSON, L. C.; KUO, S. C. Orange luminescence from europium(III) compounds. **Inorgânica Chimica Acta**, v.149, p.305-306, 1988.

THORNTON, B. F.; BURDETTE, S. C. The neodymium neologism. **Nature Chemistry**, v.9, n.2, p.194–194, 2017.

TOLENTINO, M.; ROCHA-FILHO, R. C.; CHAGAS, A. P. Alguns aspectos históricos da classificação periódica dos elementos químicos. **Química Nova**, v.20, p.103-117, 1997.

VIVERO-ESCOTO, J. L.; HUANG, Y.T. Inorganic-organic hybrid nanomaterials for therapeutic and diagnostic imaging applications. **International journal of molecular sciences**, v.12, p.3888–927, 2011.

WERTS, M. H. V.; HOFSTRAAT, J. W.; GEURTS, F. A. J.; VERHOEVEN, J. W. Fluorescein and eosin as sensitizing chromospheres in near-infrared luminescent ytterbium (III), neodymium (III) and erbium (III) chelates. **Chemical Physics Letters**, v.276 p.196-201, 1997.

WERTS, M. H. Making sense of lanthanide luminescence. **Science progress**, v.88, p.101-131, 2005.

WETTER, N. U.; DEANA, A. M.; RANIERI, I. M.; GOMES, L.; BALDOCHI, S. L. Influence of Excited-State-Energy Upconversion on Pulse Shape in Quasi-Continuous-Wave Diode-Pumped Er:LiYF₄ Lasers. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v.46, n 1, p.99–104, 2010.

YUST, B. G.; SARDAR, D. K.; MIMUN, L. C.; GANGADHARAN, A. K.; TSIN, A. T. Earth Doped Nanoparticles in Organic and Inorganic Host. **Nanoscale Imaging, Sensing and Actuation for Biomedical Applications**, v.8594, p.1–9, 2013.

XU, L. J.; WANG, S. P.; WANG, R. F.; ZHANG, J. J. Synthesis, structures and properties of ternary rare earth complexes with fluorobenzoic acid and 1,10-phenanthroline. **Journal of Coordination Chemistry**, v.61, p.237-250, 2008.

ZHANG, Y.; AVDEEV, M.; PRICE, J. R.; KARATCHEVTSEVA, I.; FANNA, D. J.; CHIRONI, I.; LI, K. Lanthanide mononuclear complexes with a tridentate Schiff base ligand: Structures, spectroscopies and properties. **Polyhedron**, v.165, p.125-131, 2019.

APÊNDICE A – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES E SÍNTESE DOS NANOCOMPLEXOS DETALHADAS

As soluções de ácido clorídrico, Tampão Buffer, Alaranjado de Xilenol e de EDTA foram preparadas conforme metodologia de Morais (2002), sendo descritos abaixo.

Preparação da Solução 0,7 M de Ácido Clorídrico

Conforme demonstrado abaixo, utilizando cálculos estequiométricos e dados da Tabela A.1, foi determinada a concentração do HCl – PA, do qual tomou-se um volume que foi diluído em água deionizada para obtenção da solução.

Tabela A.1 - Dados Técnicos do Ácido Clorídrico.

| Parâmetros do Ácido Clorídrico | |
|--------------------------------|-------------|
| Densidade (d) | 1,19 g/ml |
| Titularidade (%) | 37 |
| Peso Molecular (PM) | 36,46 g/mol |

Fonte: Dinâmica

O primeiro passo foi encontrar o valor da Concentração Molar (M_C) do ácido clorídrico concentrado.

$$M_C = \frac{m}{PM \times V (l)} \qquad d = \frac{m}{V}$$

$$M_C = \frac{d \times 1000}{PM}$$

$$M_C = \frac{\% \times d \times 1000}{PM} \qquad M_C = \frac{0,37 \times 1,19 \times 1000}{36,46} = 12,08 \text{ M}$$

Encontrado o valor de (M_C), determinou-se o volume de HCL concentrado (V_C) necessário para preparar um litro de HCL com concentração de 0,7M (HCL diluído).

$$M_C \times V_C = M_D \times V_D$$

$$12,08 \times V_c = 0,7 \times 1000$$

$$V_c = 57,9\text{ml}$$

Transferiu-se 57,9ml de HCL para um balão de 1 litro, e em seguida foi adicionado 942,1ml de água deionizada, obtendo HCL a 0,7M. Para confirmação da concentração do ácido foi realizada uma titulação de neutralização, usando o indicador Alaranjado de Metileno.

Preparação da Solução Tampão Buffer pH = 6,0

Para preparar esta solução, foi feita uma mistura de solução de ácido acético, CH_3COOH , e acetato de sódio, CH_3COONa . Pesou-se uma massa de 7,7800g de acetato de sódio anidro, a qual foi dissolvida em 500ml de água deionizada, gerando íons sódio e íons acetato. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 500ml e acrescentou à esta solução um volume de 0,3ml de ácido acético glacial e completado o volume para 500,0ml de solução. O pH foi aferido e corrigido em 6,0 por adição de solução aquosa de acetato de sódio.

Preparação da Solução de Xilenol Orange (sólida) a 1,0%

Partindo de 0,10g de xilenol orange e 10,0g de cloreto de potássio (KCl), foi homogeneizada essa solução sólida com um gral e pistilo, e a solução guardada em recipiente de cor âmbar.

Preparação da Solução Tampão com Adição da Solução de Xilenol Orange

Posteriormente colocou-se 400 ml da solução tampão num becker, e foi adicionado pequenas quantidades da solução de xilenol Orange até ser obtido uma solução com coloração amarelo claro. Essa solução foi utilizada na titulação dos complexos.

Preparação da Solução Etanólica de NaOH a 0,1M

Conforme demonstrado abaixo, partindo de cálculos estequiométricos e dos dados da Tabela A.2, foi pesada 4 gramas hidróxido de sódio, e dissolvida em etanol perfazendo um volume de 1 litro.

Tabela A.2 - Dados Técnicos do Hidróxido de Sódio.

| Parâmetros do NaOH | |
|---------------------|------------|
| Teor | 98 % |
| Peso Molecular (PM) | 40,0 g/mol |

Fonte: Dinâmica

$$M_c = \frac{m}{PM \times V (l)}$$

$$m = M \times PM \times V$$

$$M = 0,1$$

$$V = 1L$$

$$m = 4 \text{ g}$$

Preparação da Solução 0,01M de EDTA

Conforme demonstrado abaixo, partindo de cálculos estequiométricos e dos dados da Tabela A.3, foi pesada 3,7221g de sal dissódico-EDTA, e dissolvida em água deionizada perfazendo um volume de 1 litro.

Tabela A.3 - Dados Técnicos do Ácido Clorídrico.

| Parâmetros do sal dissódico EDTA | |
|----------------------------------|--------------|
| Teor | 99,85 % |
| Peso Molecular (PM) | 372,24 g/mol |

Fonte: Neon

$$M_C = \frac{m}{PM \times V (L)} \quad m = M \times PM \times V \quad M = 0,01$$

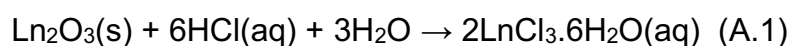
$$V = 1L$$

$$m = 3,7221 \text{ g}$$

Preparação dos Cloretos

Foram utilizados os seguintes óxidos de lantanídeos: Er_2O_3 e Nd_2O_3 ; a partir destes óxidos foram preparados os respectivos sais, que foram utilizados na síntese dos complexos.

Conforme cálculos estequiométricos baseados na equação 1, para uma massa de 1,6824g de Nd_2O_3 e 1,9126g de Er_2O_3 , adicionou-se 0,04286L e 0,04286L de uma solução aquosa de HCl a 0,7M respectivamente, sob aquecimento de 110°C e agitação magnética constante até a solução tornar-se límpida. Foram realizadas evaporações subsequentes, sendo duas com (30 ml) de água deionizada e as demais com (100 ml) de etanol, até obter uma solução etanólica límpida e isenta de precipitado com pH em torno de 5, em seguida procedeu-se a diluição da solução do cloreto de lantanídeo com etanol para um volume de 200 mL. Na síntese, o íon cloreto substitui o oxigênio numa reação de dupla troca, conforme mostra a Equação (A.1) química abaixo:



A concentração do íon metálico na solução foi determinada pela titulação complexométrica do íon lantanídeo com EDTA conforme recomendações de Korbl e Piribil (1990), seguindo os seguintes passos:

Pipetou-se 1 ml da solução do cloreto de lantanídeo com concentração desconhecida e pH 5,0; Adicionou entre 10 e 15 ml da solução tampão com adição da solução de xilenol orange até obter-se a cor lilás claro na solução de cloreto; Sob agitação constante, adicionou com auxílio de microbureta, a solução aquosa 0,01M de EDTA até a mudança da coloração lilás para amarelo claro; Para confiabilidade, foi repetido o procedimento de 3 a 5 vezes, até a obtenção de valores com disparidade ínfima.

Tendo os valores de Massa Molar da solução do EDTA, o volume da solução de EDTA utilizado e o volume da solução do cloreto utilizou-se a equação A.2 e encontrou a concentração do cloreto obtido durante sua preparação.

$$M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} = M_{\text{CLORETO}} \times V_{\text{CLORETO}} \quad (\text{A.2})$$

Preparação das Soluções Etanólicas dos Ligantes

Visando a coordenação entre o cátion lantanídico com a β -dicetona e o ligante heterobiaril, diluiu-se tanto a β -dicetona como o heterobiaril em 100ml de etanol, formando soluções saturadas para serem adicionadas à solução do sal de lantanídeo (LnCl_3), em proporções estequiométricas (1:3:1) num balão de três bocas para a síntese dos complexos.

Síntese dos Nanocomplexos

Neste trabalho foram sintetizados nanocomplexos de fórmula geral $\text{Ln}(\beta\text{-dic})_3\text{L}$, no qual Ln representa os íons lantanídeos: $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$ e Er^{3+} ; $\beta\text{-dic} = \text{Btfa}$ (4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona) e $\text{L} = 2,2\text{-bipiridina (Bipi)}$ e $1,10\text{-fenantrolina (Phen)}$.

A solução etanólica de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi transferida para um balão de três bocas e, utilizando um funil de adição com solução etanólica dos ligantes, as mesmas foram adicionadas gota à gota, conforme o esquema mostrado na figura A.1.

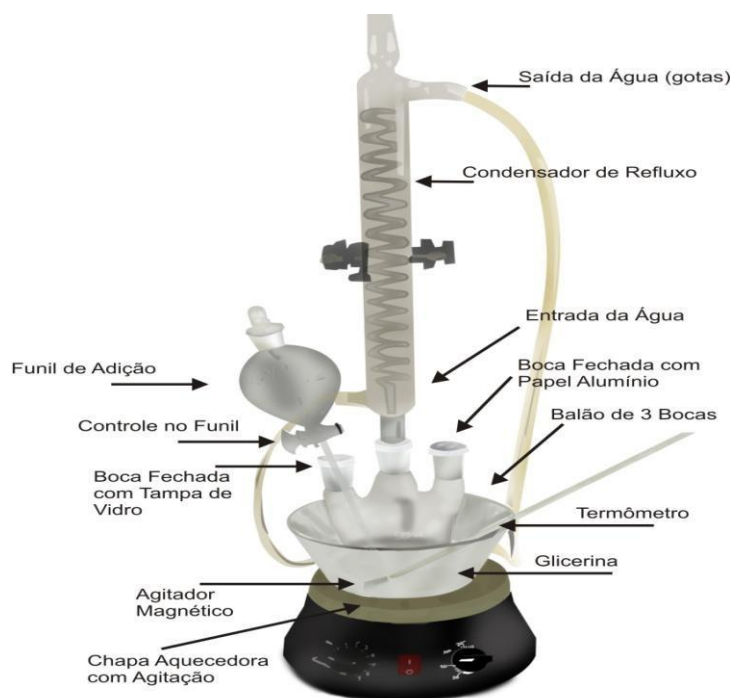


Figura A.1 - Sistema utilizado na síntese (Silva, 2012).

Inicialmente foi adicionado à solução de $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ uma solução etanólica de β -dicetona, gota a gota, e após meia hora de refluxo a 65°C , o segundo ligante (heterobiaril) foi adicionado.

Após 30 minutos de refluxo a 65°C , adicionou-se uma solução etanólica de NaOH 0,1M, gota a gota, até atingir $\text{pH} = 6$. Geralmente, após a neutralização da solução ocorre a imediata precipitação do nanocomplexo formado, o que foi observado em alguns casos. Continuou-se o refluxo por mais 4 horas na mesma temperatura para que toda reação se processasse.

A figura A.2 mostra o fluxograma da síntese dos nanocomplexos. Todos os ligantes foram adicionados em proporções estequiométricas exatas para evitar a contaminação do produto de reação com o excesso de ligante (BATISTA *et al.*, 1997).

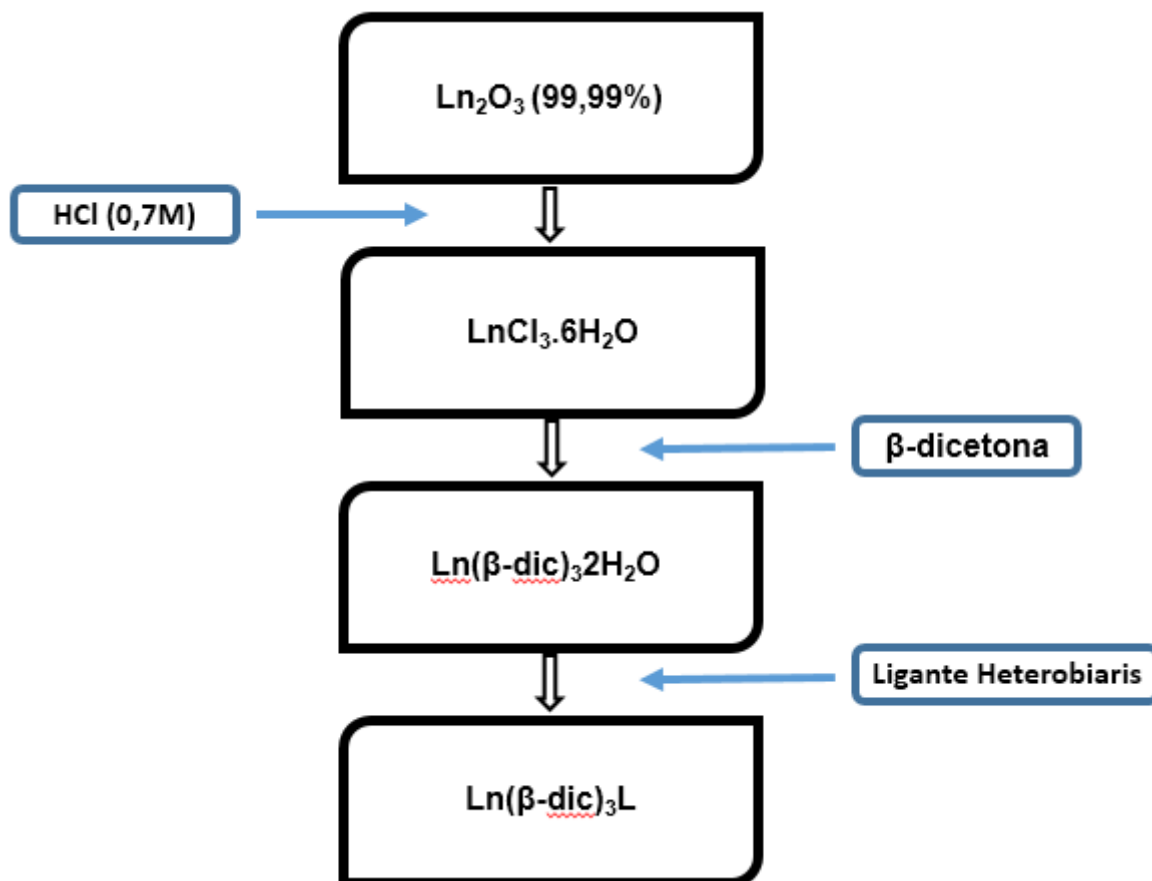
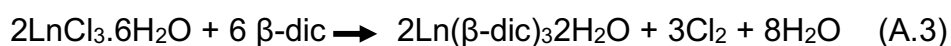


Figura A.2 - Fluxograma da síntese dos nanocomplexos.

Na síntese dos nanocomplexos a partir dos cloretos a β -dicetona substitui o cloreto numa reação de dupla troca, conforme mostra a Equação A.3:



Em seguida quando o segundo ligante (heterobiaril) é adicionado ocorre uma reação de simples troca, conforme mostra a Equação química A.4:



Em meio aquoso os ligantes que contém como átomo doador o nitrogênio não são estáveis e dificilmente são sintetizados neste meio, pois a água compete com o ligante e entra na esfera de coordenação (MOELLER, 1975; COTTON e WILKINSON, 1980). Por este motivo, toda a síntese dos nanocomplexos foi realizada em meio etanólico.

Após a síntese dos nanocomplexos, a solução obtida foi inserida num evaporador rotativo, Figura A.3, Modelo 801 da marca Fisatom na rotação 40 rpm e temperatura 100°C para a remoção do solvente e os cristais em forma de pó, assim, encaminhados para caracterização.



Figura A.3 - Evaporador Rotativo 801 Fisatom.

O pó obtido após a roto evaporação foi removido do balão volumétrico utilizando uma espátula, raspando a superfície interna do balão e armazenado em recipientes de cor âmbar em local seco e sem luminosidade.

APÊNDICE B – CURVAS DAS ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (TGA) E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) DOS NANOCOMPLEXOS SOBREPOSTAS

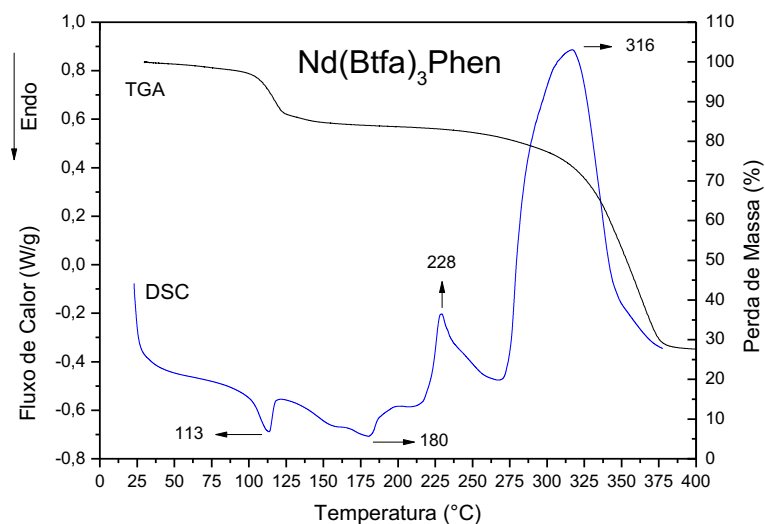


Figura B.1 – Curvas sobrepostas TGA/DSC do nanocomplexo Nd(Btfa)₃Phen a razão de aquecimento 10°C.min⁻¹, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

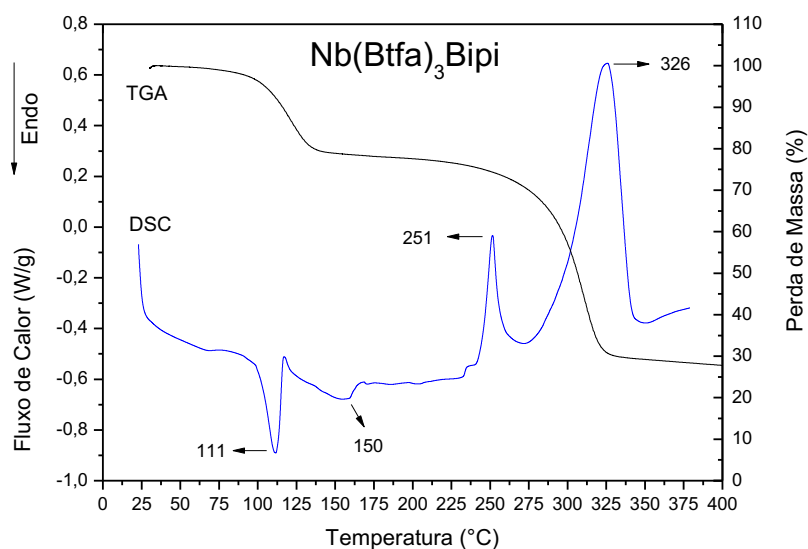


Figura B.2 – Curvas sobrepostas TGA/DSC do nanocomplexo Nb(Btfa)₃Bipi a razão de aquecimento 10°C.min⁻¹, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

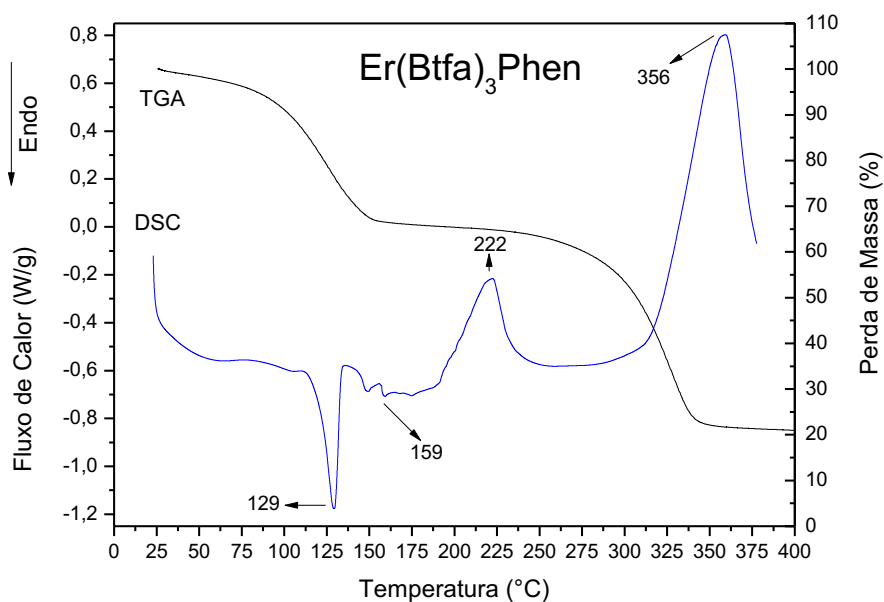


Figura B.3 – Curvas sobrepostas TGA/DSC do nanocomplexo Er(Btfa)₃Phen a razão de aquecimento 10°C.min⁻¹, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

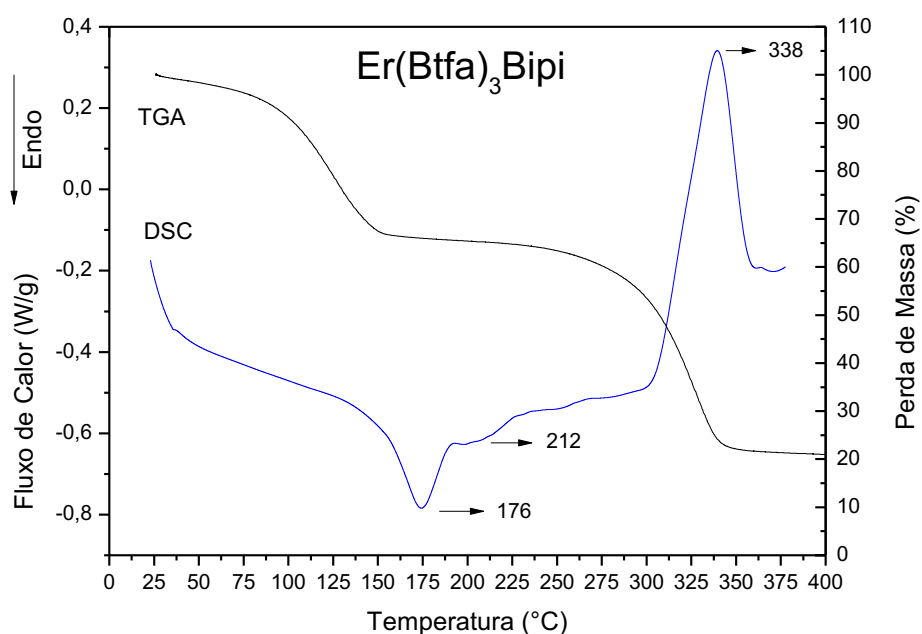


Figura B.4 – Curvas sobrepostas TGA/DSC do nanocomplexo Er(Btfa)₃Bipi a razão de aquecimento 10°C.min⁻¹, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

APÊNDICE C – CURVAS DAS ANÁLISES TÉRMICAS DIFERENCIAL (DTA) DOS LIGANTES

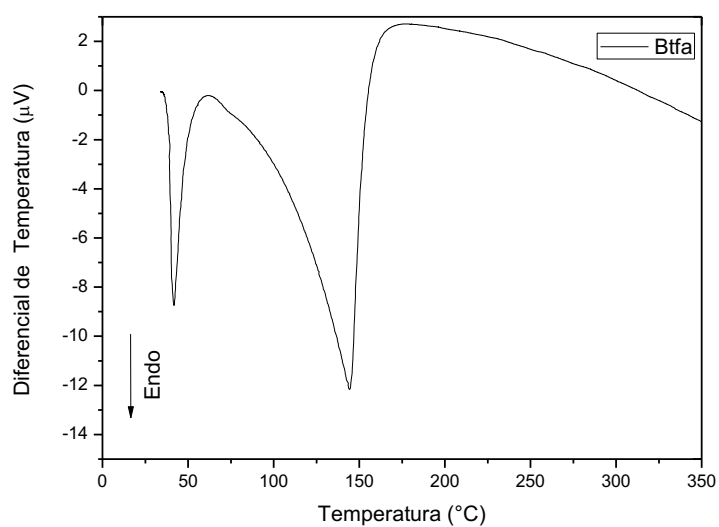


Figura C.1 – Curvas DTA do Ligante 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona (Btfa) a razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

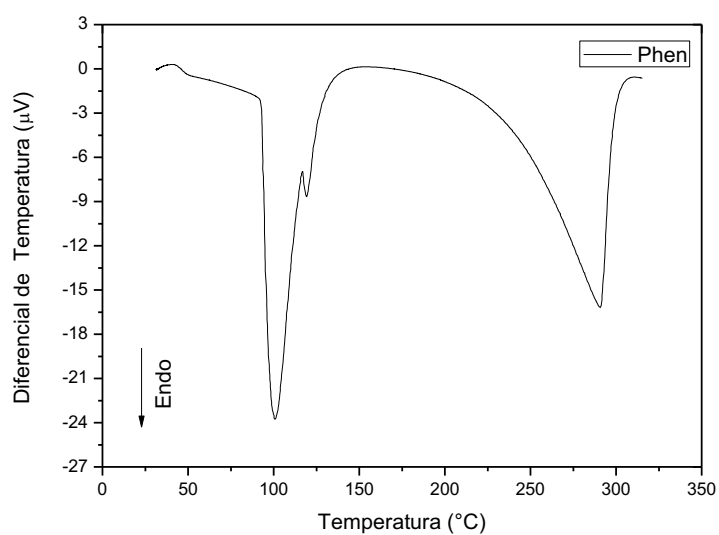


Figura C.2 – Curvas DTA do Ligante 1,10-fenantrolina(Phen) a razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio.

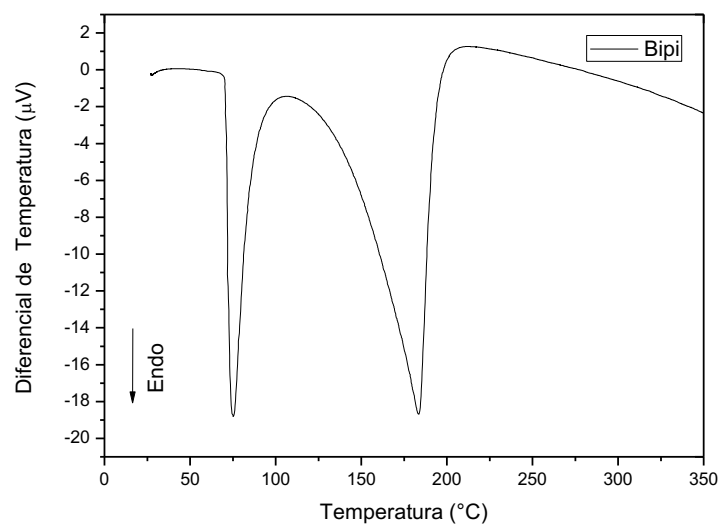


Figura C.3 – Curvas DTA do Ligante 2,2 biperidina(Bipi) a razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera controlada de Nitrogênio.