

O ensino e a pesquisa em **QU** **MICA**

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

2


Atena
Editora
Ano 2021

O ensino e a pesquisa em **QU** **MICA**

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

2


Atena
Editora
Ano 2021

Editora chefe

Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Assistentes editoriais

Natalia Oliveira

Flávia Roberta Barão

Bibliotecária

Janaina Ramos

Projeto gráfico

Natália Sandrini de Azevedo

Camila Alves de Cremona

Luiza Alves Batista

Maria Alice Pinheiro

Imagens da capa

iStock

Edição de arte

Luiza Alves Batista

Revisão

Os autores

2021 by Atena Editora

Copyright © Atena Editora

Copyright do Texto © 2021 Os autores

Copyright da Edição © 2021 Atena Editora

Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Open access publication by Atena Editora



Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial

Ciências Humanas e Sociais Aplicadas

Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná

Prof. Dr. Américo Junior Nunes da Silva – Universidade do Estado da Bahia

Profª Drª Andréa Cristina Marques de Araújo – Universidade Fernando Pessoa

Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Antonio Gasparetto Júnior – Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais

Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília

Prof. Dr. Arnaldo Oliveira Souza Júnior – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Carlos Antonio de Souza Moraes – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Crisóstomo Lima do Nascimento – Universidade Federal Fluminense
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Daniel Richard Sant’Ana – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Deyvison de Lima Oliveira – Universidade Federal de Rondônia
Profª Drª Dilma Antunes Silva – Universidade Federal de São Paulo
Prof. Dr. Edvaldo Antunes de Farias – Universidade Estácio de Sá
Prof. Dr. Elson Ferreira Costa – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Eloi Martins Senhora – Universidade Federal de Roraima
Prof. Dr. Gustavo Henrique Cepolini Ferreira – Universidade Estadual de Montes Claros
Prof. Dr. Humberto Costa – Universidade Federal do Paraná
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionale delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Jadson Correia de Oliveira – Universidade Católica do Salvador
Prof. Dr. José Luis Montesillo-Cedillo – Universidad Autónoma del Estado de México
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Prof. Dr. Luis Ricardo Fernandes da Costa – Universidade Estadual de Montes Claros
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Pereira da Silva – Pontifícia Universidade Católica de Campinas
Profª Drª Maria Luzia da Silva Santana – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Miguel Rodrigues Netto – Universidade do Estado de Mato Grosso
Prof. Dr. Pablo Ricardo de Lima Falcão – Universidade de Pernambuco
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Rita de Cássia da Silva Oliveira – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Rui Maia Diamantino – Universidade Salvador
Prof. Dr. Saulo Cerqueira de Aguiar Soares – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Ribeiro Simon Cavalcanti – Universidade Católica do Rio de Janeiro
Prof. Dr. William Cleber Domingues Silva – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Ciências Agrárias e Multidisciplinar

Prof. Dr. Alexandre Igor Azevedo Pereira – Instituto Federal Goiano
Prof. Dr. Arinaldo Pereira da Silva – Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará
Prof. Dr. Antonio Pasqualetto – Pontifícia Universidade Católica de Goiás
Profª Drª Carla Cristina Bauermann Brasil – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Cleberton Correia Santos – Universidade Federal da Grande Dourados
Profª Drª Diocléa Almeida Seabra Silva – Universidade Federal Rural da Amazônia
Prof. Dr. Écio Souza Diniz – Universidade Federal de Viçosa
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Fágner Cavalcante Patrocínio dos Santos – Universidade Federal do Ceará
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Prof. Dr. Jael Soares Batista – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Jayme Augusto Peres – Universidade Estadual do Centro-Oeste
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Profª Drª Lina Raquel Santos Araújo – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Pedro Manuel Villa – Universidade Federal de Viçosa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Profª Drª Talita de Santos Matos – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Tiago da Silva Teófilo – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas

Ciências Biológicas e da Saúde

Prof. Dr. André Ribeiro da Silva – Universidade de Brasília
Profª Drª Anelise Levay Murari – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Benedito Rodrigues da Silva Neto – Universidade Federal de Goiás
Profª Drª Daniela Reis Joaquim de Freitas – Universidade Federal do Piauí
Profª Drª Débora Luana Ribeiro Pessoa – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Douglas Siqueira de Almeida Chaves – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof. Dr. Edson da Silva – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri
Profª Drª Elizabeth Cordeiro Fernandes – Faculdade Integrada Medicina
Profª Drª Eleuza Rodrigues Machado – Faculdade Anhanguera de Brasília
Profª Drª Elane Schwinden Prudêncio – Universidade Federal de Santa Catarina
Profª Drª Eysler Gonçalves Maia Brasil – Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Prof. Dr. Ferlando Lima Santos – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Fernanda Miguel de Andrade – Universidade Federal de Pernambuco
Prof. Dr. Fernando Mendes – Instituto Politécnico de Coimbra – Escola Superior de Saúde de Coimbra
Profª Drª Gabriela Vieira do Amaral – Universidade de Vassouras
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Helio Franklin Rodrigues de Almeida – Universidade Federal de Rondônia
Profª Drª Iara Lúcia Tescarollo – Universidade São Francisco
Prof. Dr. Igor Luiz Vieira de Lima Santos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Jefferson Thiago Souza – Universidade Estadual do Ceará
Prof. Dr. Jesus Rodrigues Lemos – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Jônatas de França Barros – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. José Max Barbosa de Oliveira Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Luís Paulo Souza e Souza – Universidade Federal do Amazonas
Profª Drª Magnólia de Araújo Campos – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Marcus Fernando da Silva Praxedes – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Maria Tatiane Gonçalves Sá – Universidade do Estado do Pará
Profª Drª Mylena Andréa Oliveira Torres – Universidade Ceuma
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federaci do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Paulo Inada – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Rafael Henrique Silva – Hospital Universitário da Universidade Federal da Grande Dourados
Profª Drª Regiane Luz Carvalho – Centro Universitário das Faculdades Associadas de Ensino
Profª Drª Renata Mendes de Freitas – Universidade Federal de Juiz de Fora
Profª Drª Vanessa da Fontoura Custódio Monteiro – Universidade do Vale do Sapucaí
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Welma Emidio da Silva – Universidade Federal Rural de Pernambuco

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Prof. Dr. Adélio Alcino Sampaio Castro Machado – Universidade do Porto
Profª Drª Ana Grasielle Dionísio Corrêa – Universidade Presbiteriana Mackenzie
Prof. Dr. Carlos Eduardo Sanches de Andrade – Universidade Federal de Goiás
Profª Drª Carmen Lúcia Voigt – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
Prof. Dr. Douglas Gonçalves da Silva – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Profª Drª Érica de Melo Azevedo – Instituto Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Fabrício Menezes Ramos – Instituto Federal do Pará
Profª Dra. Jéssica Verger Nardeli – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Prof. Dr. Juliano Carlo Rufino de Freitas – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Luciana do Nascimento Mendes – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte
Prof. Dr. Marcelo Marques – Universidade Estadual de Maringá
Prof. Dr. Marco Aurélio Kistemann Junior – Universidade Federal de Juiz de Fora
Profª Drª Neiva Maria de Almeida – Universidade Federal da Paraíba
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Priscila Tessmer Scaglioni – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Sidney Gonçalves de Lima – Universidade Federal do Piauí
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista

Linguística, Letras e Artes

Profª Drª Adriana Demite Stephani – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Angeli Rose do Nascimento – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro
Profª Drª Carolina Fernandes da Silva Mandaji – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Profª Drª Denise Rocha – Universidade Federal do Ceará
Profª Drª Edna Alencar da Silva Rivera – Instituto Federal de São Paulo
Profª Drª Fernanda Tonelli – Instituto Federal de São Paulo,
Prof. Dr. Fabiano Tadeu Grazioli – Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Keyla Christina Almeida Portela – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná
Profª Drª Miraniilde Oliveira Neves – Instituto de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará
Profª Drª Sandra Regina Gardacho Pietrobon – Universidade Estadual do Centro-Oeste
Profª Drª Sheila Marta Carregosa Rocha – Universidade do Estado da Bahia

Diagramação: Camila Alves de Cremona
Correção: Giovanna Sandrini de Azevedo
Indexação: Gabriel Motomu Teshima
Revisão: Os autores
Organizador: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

E59 O ensino e a pesquisa em química 2 / Organizador
Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. - Ponta Grossa -
PR: Atena, 2021.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-5983-423-5

DOI: <https://doi.org/10.22533/at.ed.235213108>

1. Química - Estudo e ensino. I. Paniagua, Cleiseano
Emanuel da Silva (Organizador). II. Título.

CDD 540.7

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos - CRB-8/9166

Atena Editora

Ponta Grossa - Paraná - Brasil

Telefone: +55 (42) 3323-5493

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

A Atena Editora declara, para os devidos fins de direito, que: 1. A presente publicação constitui apenas transferência temporária dos direitos autorais, direito sobre a publicação, inclusive não constitui responsabilidade solidária na criação dos manuscritos publicados, nos termos previstos na Lei sobre direitos autorais (Lei 9610/98), no art. 184 do Código penal e no art. 927 do Código Civil; 2. Autoriza e incentiva os autores a assinarem contratos com repositórios institucionais, com fins exclusivos de divulgação da obra, desde que com o devido reconhecimento de autoria e edição e sem qualquer finalidade comercial; 3. Todos os e-book são *open access*, desta forma não os comercializa em seu site, sites parceiros, plataformas de *e-commerce*, ou qualquer outro meio virtual ou físico, portanto, está isenta de repasses de direitos autorais aos autores; 4. Todos os membros do conselho editorial são doutores e vinculados a instituições de ensino superior públicas, conforme recomendação da CAPES para obtenção do Qualis livro; 5. Não cede, comercializa ou autoriza a utilização dos nomes e e-mails dos autores, bem como nenhum outro dado dos mesmos, para qualquer finalidade que não o escopo da divulgação desta obra.

APRESENTAÇÃO

O e-book: “O ensino e a pesquisa em química” volume II é constituído por quinze capítulos de livro que foram reunidos em três grandes áreas temáticas, a saber: *i)* química analítica: determinação, otimização e validação; *ii)* desenvolvimento de adsorventes e catalisadores para remoção de diferentes classes de contaminantes e aplicação industrial e *iii)* temas diversos.

A primeira temática é constituída por seis capítulos e apresentam diversos estudos, entre os quais: *i)* determinação quantitativa de glicazida em comprimidos e os problemas provenientes do uso de comprimidos pelo sistema de partição não homogêneo; *ii)* a determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) empregando-se a técnica de voltametria; *iii)* a validação de um sistema fotocolorímetro em análises para o ensino de química na Universidade Tecnológica de Gutiérrez Zamora na cidade de Vera Cruz no México; *iv)* a importância da otimização para melhor entendimento dos estudos cinéticos em uma reação de hidrologenação; *v)* a triagem fitoquímica e análise de propriedades antioxidantes e *vi)* avaliação de estruturas metálicas orgânicas como fase estacionária em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).

A segunda temática é composta por cinco capítulos e apresentam: estudo de revisão que demonstram: *i)* o potencial de extração de fósforo em efluentes líquidos; *ii)* estudo de Montmorilonita como potencial adsorvente e aplicação em sistemas de fluxo contínuo e *iii)* avaliação e estudo de diferentes catalisadores para remoção de inúmeras classes de poluentes em matrizes aquáticas e reforma do etanol com vapor d’água.

Por fim, a terceira temática que apresenta quatro diferentes estudos que contemplam a corrosão obtida por pulverização de gás frio, a importância e utilização de supressores de poeira na mineração, preparação de nanopartículas poliméricas enriquecidas com óleos essenciais poliméricas e estudo de revisão das propriedades químicas da série de lantanídeos.

Nesta perspectiva, a Atena Editora vem trabalhando por meio do incentivo de publicações de trabalhos de pesquisadores de todas as regiões do Brasil e de outros países com o intuito de colaborar com a publicação de e-books e, conseqüentemente, sua divulgação de forma gratuita em diferentes plataformas digitais de fácil acesso. Logo, a Atena Editora contribui para a divulgação e disseminação do conhecimento científico gerado dentro de instituições de ensino e pesquisa e que pode ser acessado de qualquer lugar e em tempo real por qualquer pessoa interessada na busca pelo conhecimento.

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE GLICLAZIDA EM COMPRIMIDOS SULCADOS

Jacqueline Cristinne Guimarães Vidal

Maria Amélia Albergaria Estrela

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2352131081>

CAPÍTULO 2..... 13

DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS USANDO UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM FTALOCIANINA DE ZINCO

Daniel Jackson Estevam da Costa

Rhayane Silva Rodrigues do Nascimento

Larissa da Silva Pereira

Janete Clair da Silva Santos


Camila Luciana Silva de Mesquita

Fátima Aparecida Castriani Sanches-Brandão

William Farias Ribeiro

Francisco Antonio da Silva Cunha

Mário César Ugulino de Araújo

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2352131082>

CAPÍTULO 3..... 25

VALIDACIÓN DE UN FOTOCOLORÍMETRO PARA ANÁLISIS CUANTITATIVOS EN LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA

Raúl Alejandro Limón Hernández

Verónica López Hernández


Fidel Alejandro Aguilar Aguilar

Iriana Hernández Martínez

José Luis Xochihua Juan

Arsenio Sosa Fomperosa

Oscar Enrique Morales Moguel

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2352131083>

CAPÍTULO 4..... 40

OTIMIZAÇÃO NUMÉRICA E ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE HIDROALOGENAÇÃO DO ALFA-PINENO

Vladimir Lavayen


Thágor Moreira Klein

Chádia Schissler

Leticia Antunes Natividade

Alexandre Chagas

Jacqueline Arguello da Silva

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2352131084>


CAPÍTULO 5..... 50

TRIAGEM FITOQUÍMICA E ANÁLISE QUALITATIVA DO POTENCIAL ANTIOXIDANTE DOS EXTRATOS FOLIARES DE *Cinnamomum zeylanicum* E *Cinnamomum burmannii*

Ana Francisca Gomes da Silva

Valéria Flávia Batista da Silva

Carolina Lopes

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2352131085>

CAPÍTULO 6..... 58

MOFs (METAL ORGANIC FRAMEWORKS) AS A STATIONARY PHASE IN LIQUID CHROMATOGRAPHY (HPLC)


Tamires dos Reis Menezes

Kátilla Monique Costa Santos

Sílvia Maria Egues Dariva

Juliana Faccin de Conto Borges

Cesar Costapinto Santana

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2352131086>

CAPÍTULO 7..... 76

POTENCIAL DE EXTRAÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES LÍQUIDOS – REVISÃO DE LITERATURA

Luciana Faria Caetano de Souza

Suzana Maria Loures de Oliveira Marcionilio

Ana Carolina Ribeiro Aguiar

Ana Paula Cardoso Gomide

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2352131087>


CAPÍTULO 8..... 84

ESTUDO DE OBTENÇÃO DE MONTMORILONITA POR PRECIPITAÇÃO SEQUENCIAL PARA USO COMO ADSORVENTE PARA SISTEMAS DE FLUXO CONTÍNUO

Kathely Priscila de Souza Trindade

Graciele Vieira Barbosa

Alberto Adriano Cavalheiro

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2352131088>

CAPÍTULO 9..... 97

OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO CORANTE AZUL DE METILENO USANDO NOVOS CATALISADORES Fe_2O_3


Matheus de Araújo Moura

Henrique Rebouças Marques Santos

Márcio Souza Santos

Rennan Noronha de Franca

Alexilda Oliveira de Souza

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.2352131089>

CAPÍTULO 10..... 107

AVALIAÇÃO DA SELETIVIDADE DO CATALISADOR FORMADO A PARTIR DO SULFATO DE MAGNÉSIO *in situ* NA PIRÓLISE CATALÍTICA DA BIOMASSA DE MACRÓFITA AQUÁTICA PARA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO PIROLÍTICO


Júnior da Silva Camargo
Sonia Tomie Tanimoto
Fernando Alves Ferreira
Vitor Vinícius Anjos Bonfim Ribeiro
Regineide de Oliveira Lima
Ricardo Faustino Rits de Barros
José Alfredo Valverde
Layssa Aline Okamura
Paulo Renato dos Santos

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.23521310810>

CAPÍTULO 11 120

REFORMA DO ETANOL COM VAPOR D' ÁGUA: AVALIAÇÃO DA ATIVAÇÃO PRÉVIA DO CATALISADOR Cu/Ni/Na₂O-Nb₂O₅


Laura dos Santos Costa
Maria Eduarda Bogado dos Santos
Marília de Oliveira Camargo
Marcos de Souza
Isabela Dancini Pontes

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.23521310811>

CAPÍTULO 12..... 129

STUDY OF CORROSION AND MECHANISMS OF COATINGS OBTAINED BY COLD GAS SPRAY USING OPEN CIRCUIT POTENTIAL AND MICROSCOPIC ANALYSIS


Fernando Santos da Silva
Sergi Dosta
Assis Vicente Benedetti

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.23521310812>

CAPÍTULO 13..... 144

SUPRESSORES DE POEIRA DE MINERAÇÃO


Stéphane Miranda Francisco
Enio Nazaré de Oliveira Júnior
Ana Maria de Oliveira


 <https://doi.org/10.22533/at.ed.23521310813>

CAPÍTULO 14..... 156

PREPARATION OF SUB-50 NM POLYMERIC NANOPARTICLES LOADED WITH ESSENTIAL OILS

Hened Saade Caballero

 <https://doi.org/10.22533/at.ed.23521310814>

CAPÍTULO 15.....	160
QUÍMICA DE LANTANÍDEOS	
Jorge Fernando Silva de Menezes	
Rodrigo Galvão dos Santos	
 https://doi.org/10.22533/at.ed.23521310815	
SOBRE O ORGANIZADOR.....	192
ÍNDICE REMISSIVO.....	193

CAPÍTULO 15

QUÍMICA DE LANTANÍDEOS

Data de aceite: 23/08/2021

Jorge Fernando Silva de Menezes

<http://lattes.cnpq.br/7799441763950977>

Rodrigo Galvão dos Santos

<http://lattes.cnpq.br/8614219423066095>

RESUMO: A temática "lantanídeos" (que apesar das diversas aplicações, ainda é desconhecida por muitos), pode ser trabalhada durante o conteúdo de tabela periódica, ampliando-se as discussões e resgatando o contexto histórico desses elementos como ferramenta crucial para que se possa demonstrar que esses elementos sempre estiveram presentes em suas vidas nas atividades mais simples, como assistir televisão ou acender uma lâmpada, por exemplo. Dessa forma, pode-se desenvolver nos alunos uma maior capacidade de entendimento científico, facilitando assim, o processo de ensino aprendizagem nos mesmos.

PALAVRAS-CHAVE: Lantanídeos, espectroscopia, terras raras.

ABSTRACT: The "lanthanides" theme (which in spite of the many applications is still unknown by many), can be worked during the periodic table content, expanding the discussions and rescuing the historical context of these elements as a crucial tool for demonstrating that these elements have always been present in their lives in the simplest activities, such as watching television or lighting a lamp, for example. In this way, students

can develop a greater capacity for scientific understanding, thus facilitating the process of teaching learning in them.

KEYWORDS: Lanthanides, spectroscopy and rare earth.

1 | INTRODUÇÃO

Nos séculos XIII e XIX foram descobertos diversos elementos químicos, uma vez definido o elemento como uma substância que não pode ser decomposta a partir de processos químicos (SZABADVARY, 1988). Nas tabelas periódicas, o elemento Lantânio (La, 57) é seguido imediatamente pelo elemento Háfnio (Hf, 72), sendo reservada uma linha a parte para os elementos: Cério (Ce, 58), Praseodímio (Pr, 59), Neodímio (Nd, 60), Promécio (Pm, 61), Samário (Sm, 62), Európio (Eu, 63), Gadolínio (Gd, 64), Térbio (Tb, 65), Disprósio (Dy, 66), Hólmio (Ho, 67), Érbio (Er, 68), Túlio (Tm, 69), Itérbio (Yb, 70) e Lutécio (Lu, 71). Todos esses elementos e mais o Ítrio (Y, 39) e o Escândio (Sc, 21) são denominados Lantanídeos ou Terras Raras (TR), pois foram descobertos na forma de óxidos (terras) e em baixas concentrações¹. Além disso, esses elementos possuem propriedades semelhantes e são encontrados na natureza misturados entre si, dificultando sua identificação e separação. Formalmente, são chamados terras raras Y, Sc e La-Lu;

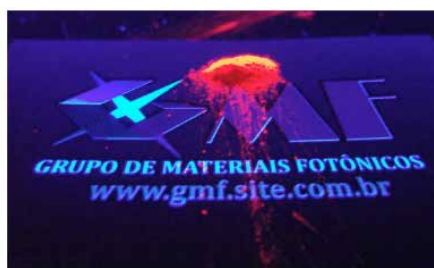
¹ Sabe-se atualmente que esses elementos são naturalmente abundantes (HÄNNINEN; HÄRMA, 2011).

lantânídeos os elementos Ce–Lu e lantanóides os elementos La–Lu (BÜNZLI, 2010a). Terras Raras são encontradas principalmente na forma de óxidos nos minérios Ítria, Céria e Monazita. O Brasil é líder em depósitos de TR, embora a China forneça 94% da demanda mundial (CHEN, 2011). Os TR possuem diversas aplicações na indústria, em especial excelentes propriedades luminescentes, sendo usados em lasers e displays de televisores (RAJ et al., 2010). A nova geração de diodos orgânicos emissores de luz (OLEDS) poderá fazer uso da luminescência dos lantanídeos em monitores mais eficientes. Os lantanídeos também podem ser aplicados como marcadores químicos e sensores ópticos. A figura 1 mostra a emissão característica de um composto à base de Európio.

A história da descoberta dos Lantanídeos começa em 1787 com Carl Arrhenius, que descobriu um mineral escuro na cidade de Ytterby, Suíça, de onde foram isoladas diversas substâncias ao longo do tempo, como o Óxido de Ítrio² (SZABADVARY, 1988). Em 1804, o Óxido de Cério³ foi isolado do minério Cerite por Berzelius e Hisinger e simultaneamente por Klaproth (SZABADVARY, 1988). Na época, sabia-se que as substâncias eram Óxidos, mas as características dos metais envolvidos ainda eram desconhecidas. Além disso, os Óxidos isolados na verdade eram impuros, sendo constituídos de uma mistura de diversos outros óxidos. Carl Mosander, por exemplo, conseguiu desmembrar os dois óxidos descobertos em seis. É importante destacar que nessa época, não existiam os equipamentos modernos de caracterização, como espectrômetros, de maneira que os químicos faziam uso de diversas estratégias bastante elaboradas para isolar os elementos químicos, explorando a alcalinidade das soluções, reatividade e cor das amostras, por exemplo. A análise espectral só foi introduzida em meados do século XIX, favorecendo a identificação de novas espécies químicas e até mesmo a presença de elementos químicos em estrelas.



(a) Aspecto do composto sob luz branca



(b) Aspecto do composto sob luz ultravioleta

Figura 1 – Luminescência do composto $[\text{Eu}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Produzido pelo Grupo de Materiais Fotônicos (GMF) em Amargosa/BA.

(MCLENNAN; THOMSON, 1916) discutem como a estrutura dos átomos mais complexos pode ser entendida por meio de sua emissão e absorção espectrais. Neste

2 Em linguagem usual: Y_2O_3 , MM=225,81

3 Em linguagem usual: CeO_2 , MM=172,11

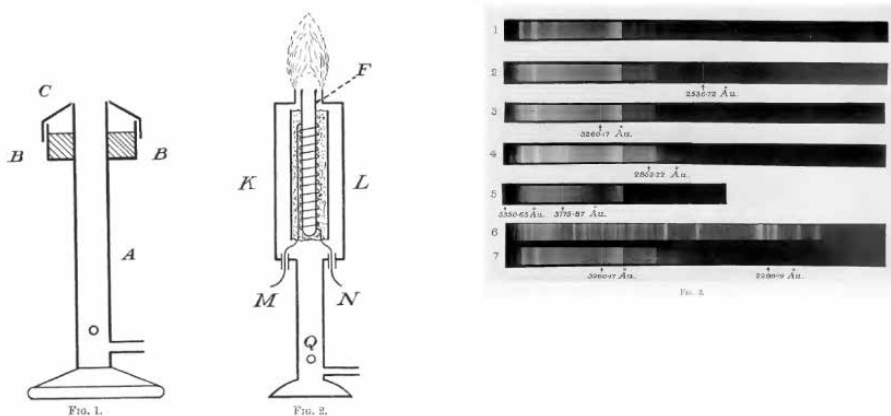
artigo, são descritas as linhas espectrais obtidas quando são borrifadas soluções salinas de diferentes metais em um bico de Bunsen, figura 2(a). Esta prática experimental também é conhecida como teste da chama. Conforme a figura 2(b), observam-se linhas espectrais diferentes para cada metal. Outra forma de conseguir os espectros de emissão de amostras é a utilização de um tubo de Crookes, Crookes (1886), que produz um feixe de elétrons de grande momento linear e que são capazes de remover elétrons das camadas externas dos átomos dos materiais analisados, promovendo a emissão de luz (CROOKES, 1879). Os tubos de Crookes têm como vantagem a preservação das amostras ao final dos testes.

A primeira aplicação industrial de TR foi proposta por Carl Auer no fim do século XIX, ao melhorar a emissão de bicos de Bunsen com o uso de Óxido de Lantânio para fins de iluminação pública, conseguindo grande prestígio por sua invenção (SZABADVARY, 1988). As propriedades luminescentes dos Lantanídeos começavam a se tornar atrativas para a indústria. Entretanto, o advento da luz elétrica e problemas como a cor da luz produzida pela lâmpada de Auer levaram ao declínio de sua invenção. Uma nova proposta de Auer foi a utilização de Óxido de Cério em lâmpadas a gás, obtendo melhores resultados, além da invenção do primeiro isqueiro de bolso, também à base de Cério.

Sobre a descoberta do Európio, por Eugène-Anatole Demarçay em 1901 (SZABADVARY, 1988; CROOKES, 1904):

Em 1900 eu mostrei que este novo elemento era idêntico ao Ze de Boisbaudran e que banda anômala de Crookes foi devida à mesma substância, bem como a linha reversa Z ζ . . . Desde esse período, por uma longa série de fracionamentos com nitrato de magnésio, eu tenho sido capaz de acumular uma quantidade considerável deste elemento. Os resultados aparentemente contraditórios de Crookes e de Boisbaudran são devidos, eu acho, às proporções muito pequenas de Z-Z ϵ contidas em seu material. Proponho o nome Európio para o novo elemento, com o símbolo do Eu, e peso atômico 151 (aprox.)⁴. (DEMARÇAY, 1901 apud CROOKES, 1905).

4 Crookes havia localizado uma linha anômala nos espectros de fosforescência de amostras de Ítrio conta minadas com Samário com comprimento de onda 609nm (CROOKES, 1886). A linha de fosforescência do Sulfato de Európio identificada por Demarçay tinha comprimento de onda 612nm, de maneira que Crookes não estava convencido de que sua linha anômala era devida ao Európio.



(a) Bicos de Bunsen. (b) Linhas espectrais de diferentes elementos químicos.

Figura 2 – Obtenção de espectros de soluções salinas de elementos químicos.

Fonte: adaptado de (MCLENNAN; THOMSON, 1916) e (CROOKES, 1879).

No caso do composto luminescente da figura 1, pode ser construído um espectro de emissão, gráfico que apresenta as intensidades relativas de cada comprimento de onda emitido pela amostra quando esta é sujeita à luz de determinado comprimento de onda. Para uma excitação à 394nm (ultravioleta próximo), é obtido o espectro da figura 3. Observa-se que a transição mais intensa, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, tem seu pico de intensidade em torno de 612nm. Essa técnica é análoga às primeiras análises espectrais realizadas por Crookes, embora seja feita com equipamentos sofisticados.

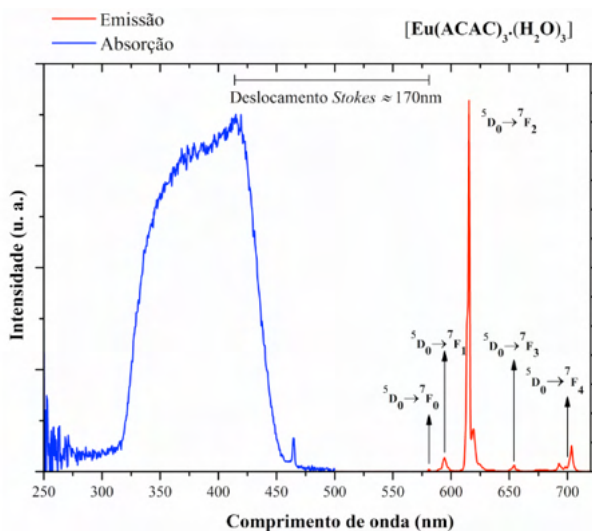


Figura 3 – Espectro de emissão do composto da figura 1.

Fonte: os autores.

Com base no espectro produzido, podem ser aplicados os cálculos propostos pela CIE, que levam em consideração a resposta espectral do olho humano para cada cor. O resultado obtido é mostrado na figura 4, calculado através do programa Spectra Lux (SANTA-CRUZ; TELES, 2003). Nota-se que a cor do composto está situada na borda do diagrama em 612nm (ponto branco na figura), o que indica elevada pureza de cor, típica dos Lantanídeos.

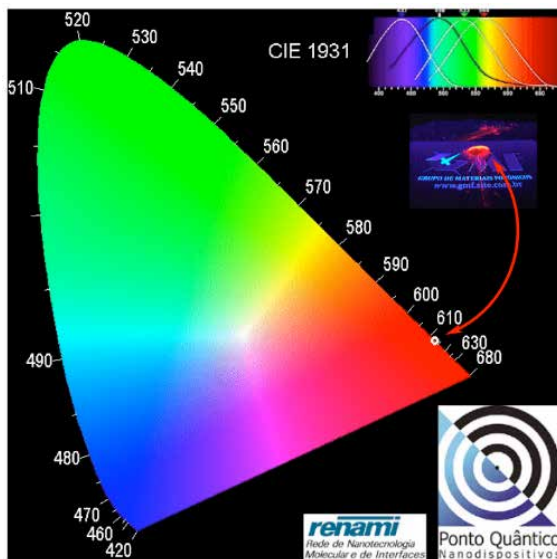


Figura 4 – Diagrama de cromaticidade construído a partir do espectro da figura 3.

Fonte: os autores.

PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS LANTANÍDEOS

Lantanídeos

A série lantanídica é caracterizada pelo preenchimento progressivo dos orbitais internos 4f. No estado neutro, estes elementos possuem o cerne eletrônico do xenônio e apresentam no estado fundamental a configuração eletrônica $[Xe]4f^{n-1}5d^16s^2$ (La, Ce, Gd e Lu) e $[Xe]4f^n6s^2$ para o restante da série, tabela 1.

A contração lantanídica surge da blindagem imperfeita que um elétron 4f exerce sobre outro elétron 4f produzindo um aumento na carga nuclear efetiva e conseqüentemente uma redução no raio com o aumento do número atômico. No caso dos íons lantanídeos tripósitivos existe uma diminuição dos seus raios ao longo do série em aproximadamente 22%, o suficiente para causar diferenças apreciáveis nas seguintes propriedades Wybourne (1965), Moeller (1975), Geenwood e Earnshaw (1984): a) diminuição do número de coordenação, b) aumento do caráter ácido, c) decréscimo da temperatura de decomposição, d)

decréscimo do caráter iônico e e) maior estabilidade do estado de oxidação +3.

Esta característica é resultado dos níveis de energias dos orbitais 4f, 5d, 6p e 6s que vai do La ao Lu. Partindo do elemento não ionizado Ln(0), para formar o íon monopositivo Ln(I), a energia de ionização é praticamente constante através da série lantanídica. O mesmo ocorre quando se obtém o íon dipositivo Ln(II) a partir do íon monopositivo Ln(I). Em contraste, esta energia mostra grandes variações para os processos Ln(II)→Ln(III) e Ln(III)→Ln(IV). Os estados de oxidação Ln⁺ e Ln²⁺ são formados pela ionização de elétrons oriundos dos orbitais 6s. A ionização do terceiro elétron para obter íon Ln³⁺ resulta, em alguns casos, na remoção de um elétron do orbital 5d. Os íons Ln(III) vão se diferenciando em um comportamento regular, conforme ocorre a ocupação dos orbitais 4f, e com o aumento do número atômico. Estes orbitais 4f possuem uma extensão radial menor se comparados aos orbitais 5s e 5p e não participam em uma ligação covalente no mesmo grau de extensão se comparados com os orbitais d (WYBOURNE, 1965; MOELLER, 1975; GEENWOOD; EARNSHAW, 1984).

Ln	Ln ⁰	Ln ⁺	Ln ²⁺	Ln ³⁺				
La	5d ¹ 6s ²	(² D _{3/2})	5d ²	(³ F ₂)	5d ¹	(² D _{3/2})	4f ⁰	(¹ S ₀)
Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	(¹ G ₄)	4f ¹ 5d ¹ 6s ¹	(² G _{7/2})	4f ²	(³ H ₄)	4f ¹	(² F _{5/2})
Pr	4f ³ 6s ²	(⁴ I _{9/2})	4f ³ 6s ¹	(⁵ I ₄)	4f ³	(⁴ I _{9/2})	4f ²	(³ H ₄)
Nd	4f ⁴ 6s ²	(⁵ I ₄)	4f ⁴ 6s ¹	(⁶ I _{7/2})	4f ⁴	(⁵ I ₄)	4f ³	(⁴ I _{9/2})
Pm	4f ⁵ 6s ²	(⁶ H _{5/2})	4f ⁵ 6s ¹	(⁷ H ₂)	4f ⁵	(⁶ H _{5/2})	4f ⁴	(⁵ I ₄)
Sm	4f ⁶ 6s ²	(⁷ F ₀)	4f ⁶ 6s ¹	(⁸ F _{1/2})	4f ⁶	(⁷ F ₀)	4f ⁵	(⁶ H _{5/2})
Eu	4f ⁷ 6s ²	(⁸ S _{7/2})	4f ⁷ 6s ¹	(⁹ S ₄)	4f ⁷	(⁸ S _{7/2})	4f ⁶	(⁷ F ₀)
Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	(⁹ D ₂)	4f ⁷ 5d ¹ 6s ¹	(¹⁰ D _{5/2})	4f ⁷ 5d ¹	(⁹ D ₂)	4f ⁷	(⁸ S _{7/2})
Tb	4f ⁹ 6s ²	(⁶ H _{15/2})	4f ⁹ 6s ¹	(⁷ H ₈)	4f ⁹	(⁶ H _{15/2})	4f ⁸	(⁷ F ₆)
Dy	4f ¹⁰ 6s ²	(⁵ I ₈)	4f ¹⁰ 6s ¹	(⁶ I _{17/2})	4f ¹⁰	(⁵ I ₈)	4f ⁹	(⁶ H _{15/2})
Ho	4f ¹¹ 6s ²	(⁴ I _{15/2})	4f ¹¹ 6s ¹	(⁵ I ₈)	4f ¹¹	(⁴ I _{15/2})	4f ¹⁰	(⁵ I ₈)
Er	4f ¹² 6s ²	(³ H ₆)	4f ¹² 6s ¹	(⁴ H _{13/2})	4f ¹²	(³ H ₆)	4f ¹¹	(⁴ I _{15/2})
Tm	4f ¹³ 6s ²	(² F _{7/2})	4f ¹³ 6s ¹	(³ F ₄)	4f ¹³	(² F _{7/2})	4f ¹²	(³ H _{6/2})
Yb	4f ¹⁴ 6s ²	(¹ S ₀)	4f ¹⁴ 6s ¹	(² S _{1/2})	4f ¹⁴	(¹ S ₀)	4f ¹³	(² F _{7/2})
Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	(² D _{3/2})	4f ¹⁴ 6s ²	(¹ S ₀)	4f ¹⁴ 6s ¹	(² S _{1/2})	4f ¹⁴	(¹ S ₀)

Tabela 1 – Configurações eletrônicas e termos espectroscópicos dos átomos e íons lantanídeos no estado fundamental.

Fonte: Os autores.

O efeito da regra de Hund é evidente nas energias de ionização relativamente grandes para La(III)→La(IV), Gd(III)→Gd(IV) e Lu(III)→Lu(IV). Para a reação La(III)→La(IV),

a energia requerida é alta, pois requer a retirada de um elétron de uma camada totalmente preenchida (configuração do xenônio). Para $\text{Gd(III)} \rightarrow \text{Gd(IV)}$, o elétron precisa ser removido de uma configuração semi-preenchida, enquanto para o Lu(III) a oxidação requer a quebra da configuração f^{14} (WYBOURNE, 1965; MOELLER, 1975; GEENWOOD; EARNSHAW, 1984).

Partindo do estado de oxidação +3 para os íons lantanídeos metálicos, as energias dos estados eletrônicos para a configuração $4f^n$ são afetadas de maneira mínima pela vizinhança devido a blindagem efetiva dos elétrons $5s^2 5p^6$ sobre os elétrons $4f$. Portanto estes estados de energia permanecem praticamente invariantes para um dado íon lantanídeo em seus compostos e em diferentes ambientes (EVANS, 1985; MARKS, 2007).

O principal fator que distingue os íons lantanídeos dos outros íons metálicos é o fato de que seus elétrons de valência se encontram em orbitais $4f$. A diferença entre estes orbitais e os dos outros íons metálicos é a sua limitada extensão radial. Cálculos sobre as configurações eletrônicas $[\text{Xe}]4f^n$, sugerem que estes orbitais não se estendem além do arranjo $5s^2 5p^6$ do cerne do xenônio (EVANS, 1987). Nesta consideração, os íons lantanídeos são semelhantes aos íons alcalinos, alcalinos terrosos e a sua química é tradicionalmente de natureza iônica. Fatores eletrostáticos e considerações estéricas parecem ser mais importantes na determinação da estabilidade, estrutura e química dos complexos lantanídicos que as interações entre os orbitais do metal e do ligante (MOELLER, 1975).

Os íons lantanídeos absorvem radiação eletromagnética na região espectral que se estende do ultravioleta próximo, passando pelo visível, até o infravermelho próximo. As transições que ocorrem nestas regiões espectrais como resultados das subcamadas $4f$ incompleta, devem-se às transições internas $4f \rightarrow 4f$, transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$, ou transições de transferência de carga Thompson (1979), dependendo do centro metálico e de seu estado de oxidação, bem como do ligante.

As transições $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ ocorrem no ultravioleta próximo para os íons Ce^{3+} e Tb^{3+} , que possuem um elétron a mais do que a camada f vazia e semi-preenchida, respectivamente, sendo a promoção do elétron mais fácil do que para os outros íons. Estas transições não são proibidas por paridade, originam bandas largas (1000 cm^{-1}) e o nível $5d$ é desdobrado pelo campo ligante.

Bandas de transferência de carga podem ocorrer em sistemas que contenham centros metálicos com o estado de oxidação divalente acessível como Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} e Yb^{2+} e no estado tetravalente como o Ce^{4+} e ligantes facilmente oxidáveis. No caso de transferência de carga a posição das bandas é influenciada pelos ligantes e íons metálicos, na medida da facilidade de oxidação de uns e redução de outros, respectivamente (THOMPSON, 1979).

As transições internas $4f \rightarrow 4f$ são as de maior interesse nos espectros dos complexos lantanídicos. A estrutura eletrônica em complexos é governada por dois importantes fatores: o acoplamento spin-órbita e pequeno desdobramento do campo cristalino. O primeiro reflete

o grande número atômico destes elementos e o outro a natureza contraída dos orbitais 4f (MOELLER, 1975; MARKS, 2007). O espectro de absorção reflete estas considerações. Estas transições são fortemente proibidas por Laporte, o que é verificável por suas baixas intensidades ($\epsilon=0,5$), mas tornam-se fracamente permitidas através do pequeno desdobramento do campo cristalino ($\approx 200 \text{ cm}^{-1}$), o qual pode distorcer a simetria em torno do íon. Estas transições dão espectro tipo linha, excessivamente intensas nas regiões do visível e ultravioleta próximo. A largura das bandas espectrais está associada à natureza contraída dos orbitais 4f, como consequência da blindagem exercida pelo arranjo $5s^25p^6$, impossibilitando o envolvimento daqueles na ligação metal-ligante. Portanto, exceto para pequenas variações nas intensidades e pequenas alterações no comprimento de onda, as bandas de absorção para um íon Ln^{3+} são essencialmente as mesmas nos sais cristalinos, complexos e soluções. Os íons Ln^{3+} possuem os níveis de energia $2S+1L_J$ característicos do íon livre em baixa simetria, e quando estão em um ambiente químico a simetria se afasta ainda mais da esférica, com os níveis desdobrando-se em no máximo $2J+1$ (para íons com número par de elétrons) e $J+1/2$ (para íons com número ímpar de elétrons), em função de efeitos do campo ligante.

Os íons lantanídeos apresentam um potencial iônico relativamente baixo, caracterizando uma pequena capacidade polarizante. É certo que este fato tem reflexos na interação metal-ligante, induzindo um caráter predominantemente iônico à ligação. Além do mais, tamanho radial leva os complexos lantanídicos a exibirem números de coordenação, variando de seis a doze (no estado sólido e em solução), sendo oito e nove os mais comuns (SINHA, 1976). Em solução aquosa supõe-se um número de hidratação variando entre oito e nove, para o final e o início da série, respectivamente.

Os íons lantanídeos podem ser considerados como ácidos “duros” de acordo com (PEARSON, 1963; PEARSON, 1968a; PEARSON, 1968b). Íons desta natureza ligam-se às bases “duras”, notadamente aquelas que contêm oxigênio e nitrogênio como átomos doadores. Como os Ln^{3+} são oxifílicos, a maioria dos ligantes utilizados em complexos contém pelo menos um átomo de oxigênio.

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE β -DICETONAS

Durante as duas últimas décadas têm-se cultivado um grande interesse em sistemas metálicos derivados de β -dicetonas (e organometálicos), ampliando-se consideravelmente a utilização destes ligantes.

A partir da figura 5 observa-se que as dicetonas são capazes de sofrer tautomerismo ceto-enólico.

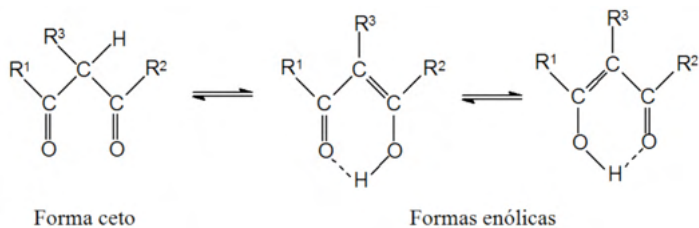


Figura 5 – Formas tautoméricas das β -dicetonas.

Fonte: os autores.

O átomo de hidrogênio do grupo CHR^3 é ativado pelo grupo adjacente $\text{C}=\text{O}$, e o sistema conjugado pode surgir por um “deslocamento prototrópico”. Estes tautômeros existem entre si em equilíbrio, e estruturalmente possuem uma configuração cis e uma conformação syn (CISOID). Sob condições apropriadas o átomo de hidrogênio do ligante na forma enólica R pode ser substituído por um cátion metálico produzindo um anel quelato de seis membros deslocando o equilíbrio ceto-enólico para a direita favorecendo a forma enólica, figura 6. Um grande número de β -dicetonas com diferentes substituintes R^1 , R^2 e R^3 são reportados na literatura, e abreviações são usadas para identificar cada tipo de R.

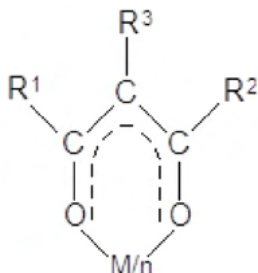


Figura 6 – Representação do anel quelato para os complexos metálicos com as β -dicetonas.

Fonte: os autores.

O tautomerismo ceto-enólico de uma grande variedade de β -dicetonas foi estudado durante muitos anos, por técnicas como titulação de bromo, troca com deutério, polarografia, energia de enolização, espectroscopia UV, IV, Raman, e de RMN. A forma enólica é geralmente favorecida em solventes apolares, sendo a conjugação simultânea e a quelação através do hidrogênio responsáveis pela estabilidade do tautomerismo da forma enol.

A proporção da forma enólica geralmente aumenta quando um grupo que retira elétrons, como o cloro, é substituído pelo hidrogênio em posição α em β -dicetonas. A enolização também cresce quando os ligantes contêm átomos de flúor ou um anel aromático. A substituição por um grupo volumoso (alquil) em uma posição α tende a produzir

impedimento estérico entre os grupos R³ e R¹ (ou R²) particularmente no tautômero enol, e isto junto com efeitos indutivos dos grupos alquil provoca freqüentemente um grande decréscimo na proporção de enol. Deve-se notar que nenhuma enolização é possível se são substituídos ambos os átomos de hidrogênio do átomo de carbono α; pois a formação de quelatos com íons de metal obviamente não seria possível com tais sistemas.

O método geral para sintetizar uma variedade β-dicetonas é a condensação de Claisen, no qual a cetona que contém um átomo de hidrogênio α sofre acilação com o anidrido ácido, cloreto ácido, ou éster na presença de uma base, (exemplo: etóxido de sódio, hidreto de sódio, ou amideto de sódio). O trifluoreto de boro, também pode ser efetivo na acilação de uma cetona para formar β-dicetonas.

Tautomeria cetona-enólica dos β-dicetonatos

Compostos cujas estruturas diferem consideravelmente uma da outra pela disposição dos átomos, mas que se encontram em equilíbrio, dizem-se tautômeros. O tipo mais freqüente de tautomeria é o apresentado em estruturas que diferem quanto ao ponto onde se liga certos átomos de hidrogênio. As formas cetona-enólica surgem com facilidade, em consequência da polaridade da ligação OH.

O íon hidrogênio separa-se facilmente do átomo de oxigênio com formação de um ânion híbrido; ao regressar esse próton, tanto pode fixar-se no átomo de oxigênio, como no átomo de carbono do ânion. Portanto, deve-se levar em consideração os seguintes caminhos: i) se o próton retornar ao oxigênio pode facilmente voltar a sair; ii) se fixar no átomo de carbono, tende a manter-se aí. Os β-dicetonatos apresentam os seguintes tautomerismos cetona-enólico (SATO; KAMMORI, 1969), figura 7.

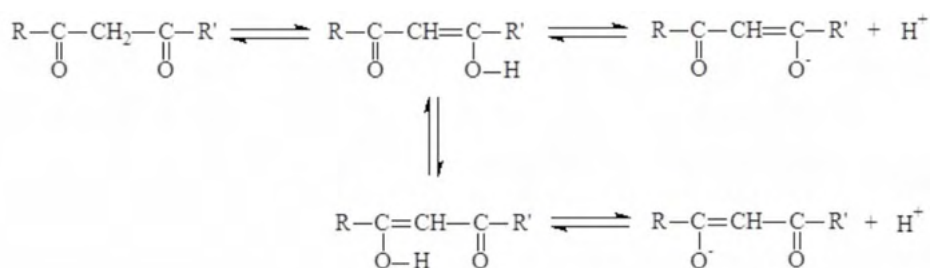


Figura 7 – Tautomerismos cetona-enólico.

Fonte: os autores.

A existência da forma enólica em proporções apreciáveis em um composto 1,3-dicarbonilado é o resultado da estabilização por conjugação da ligação dupla carbono-carbono do enol com o segundo grupo carbonila, acrescida, em certos casos, de estabilização adicional por formação de ligação hidrogênio interna. As formas enólicas da maioria

dos compostos 1,3-dicarbonilados existem em estruturas anelares, formadas por ligações hidrogênio internas, chamadas geralmente anéis quelatos. Excepcionalmente estáveis e geralmente cristalinos, os complexos formam-se entre compostos β -dicarbonilados e vários íons metálicos. É necessário que o íon metálico possua orbitais vazios, de baixa energia, disponíveis para coordenação.

Espectroscopia de Terras Raras

Modelo Sparkle

Um dos trabalhos pioneiros de previsão de geometria utilizando o método semi-empírico INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) foi realizado por Zerner e colaboradores em 1987 (CULBERSON et al., 1987), porém o mesmo era restrito a compostos inorgânicos como “di e tri-haletos” de lantanídeos. A contribuição mais importante deste trabalho foi a constatação da importância dos orbitais f para a geometria piramidal dos tri-haletos e para a estrutura angular dos dihaletos.

O grupo de arquitetura molecular do Departamento de Química Fundamental (DQF) da UFPE, desenvolveu o modelo SMLC/AM1 (*Sparkle Model for the Calculation of Lanthanide Complexes*) (ANDRADE et al., 1994; ANDRADE et al., 1995), implementado no MOPAC 6.0 (DEWAR et al., 1985; COOLIDGE; STEWART, 1990). Este modelo é usado para previsão da geometria do estado fundamental de complexos de íons lantanídeos com ligantes volumosos.

O “Sparkle” foi criado para servir como contra-íon, criar dipolos simulando o efeito do solvente ou criar um campo elétrico para o cálculo de polarizabilidade, correspondendo a um íon de carga deslocalizada sobre a superfície de uma esfera. Todavia, um “sparkle” não é uma carga pontual pronta a colapsar com a primeira carga de sinal contrário que encontrar. Uma visualização mais exata corresponde a uma carga deslocalizada sobre a superfície de uma esfera não rígida, tal que uma par de “sparkles” de sinais opostos equivale a dois íons formando uma ligação iônica.

O modelo SMCL/AM1 tem sido sucessivamente testado com geometrias experimentais conhecidas (dados cristalográficos) para vários complexos de Eu^{3+} com número de coordenação 7, 8 e 9 fornecendo excelentes resultados (ANDRADE et al., 1998).

Transições Radiativas e Não-radiativas

As propriedades ópticas de compostos de lantanídeos são diretamente relacionadas as transições 4f-4f na configuração eletrônica 4fⁿ. O coeficiente de emissão espontânea, taxa radiativa, entre dois níveis Stark J e J' do íon lantanídeo, é dado por (MALTA et al., 1991):

$$A_{J'J} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{de} + n^3 S_{dm} \right] \quad (1)$$

onde a força do dipolo elétrico e magnético S_{de} e S_{dm} (em unidades de e^2), respectivamente, são dadas por:

$$S_{de} = \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle \alpha'J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 \quad (2)$$

$$S_{dm} = \frac{\hbar^2}{4m_e^2 c^2} \langle \alpha'J' \| L + 2S \| \alpha J \rangle^2 \frac{1}{2J+1} \quad (3)$$

Nas equações acima ω é a frequência da transição $J \rightarrow J'$ ($2\pi c\sigma$, σ é a energia da transição dada em números de onda), n é o índice de refração do meio, L e S são os operadores do momento angular e estão em unidades de \hbar .

Os parâmetros de intensidade, Ω_{λ} , são relacionados às transições $J \rightarrow J'$ que possuem contribuição de dipolo elétrico forçado e mecanismo de acoplamento dinâmico (MALTA et al., 1991). Estes mecanismos podem ser estimados teoricamente, a partir de dados estruturais (MALTA et al., 1996), ou determinados experimentalmente a partir dos espectros de absorção ou emissão. O coeficiente de emissão espontânea para complexos de Eu^{3+} pode ser obtido experimentalmente a partir de espectros de emissão, tomando-se como referência a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ no íon (SILVA, 1995).

Para o cálculo de taxa de transferência via interação coulombiana direta, são utilizados os parâmetros de intensidades teóricas, Ω_{λ}^{de} dipolo elétrico forçado. A referência (SILVA, 1995) faz uma descrição detalhada dos procedimentos necessários à obtenção dos parâmetros de intensidades teóricas e do coeficiente de emissão espontânea para algumas transições 4f-4f.

As taxas radiativas em geral independem da temperatura. Porém, os decaimentos não-radiativos dos estados excitados dos sistemas com íons lantanídeos são dependentes da temperatura. A taxa de decaimento não-radiativo via relaxação multifônon, W_{nr} , é proveniente de um acoplamento vibracional do estado excitado emissor com modos vibracionais da vizinhança química. O acoplamento vibracional do íon lantanídeo com osciladores de alta frequência (O-H, N-H, C-H) contribui para essa taxa.

Existem outras taxas de decaimento não-radiativo provenientes do cruzamento interno do estado emissor do íon lantanídeo para estados excitados de outras configurações, que em complexos contendo íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , podem ser estados excitados de transferência de carga ligante-metal (TCLM). A taxa de retro-transferência (W_{nr}^{RT}) é também uma taxa de decaimento não-radiativa. Considerando esses decaimentos não-radiativos descritos acima, obtêm-se uma taxa de decaimento não-radiativo total, W_T , dada por (CARNALL; CROSSWHITE; CROSSWITHE, 1977; ALPHA et al., 1990; SABBATINI et al., 1987):

$$W_T = W_{nr} + W_{nr}^{TCLM} + W_{nr}^{RT} \quad (4)$$

Transições não-radiativas entre níveis 4f são usualmente analisadas em termos de uma lei de espaçamento energético, no qual taxas de transições não-radiativas via acoplamento multifônon, W_{nr} , são expressas como:

$$W_{nr} = C \exp(\alpha |\Delta E|) \left(1 - \exp\left(\frac{-\hbar\omega_i}{KT}\right) \right)^{\frac{|\Delta E|}{\hbar\omega_i}} \quad (5)$$

onde $\hbar\omega_i$ pode ser considerada como a energia do fônon de um modo vibracional no com posto, $|\Delta E|$ é a energia do espaçamento energético entre os níveis inicial e final, T é a temperatura. Os parâmetros C e α são característicos da vizinhança química ao redor do íon lantanídeo. Recentemente, foi desenvolvido um modelo que expressa com mais detalhes o W_{nr} (ORLOVSKII et al., 1995; BASIEV et al., 1996). As taxas de transições não-radiativas, relacionadas à conversão interna e a processos de cruzamento entre sistemas, são relativamente complicadas para serem calculadas. Contudo, à temperatura ambiente, valores típicos destas taxas estão no intervalo de 10^7 – 10^8 s⁻¹ (DEMAS, 1983).

Teoria de Judd-Ofelt

A importância do “mecanismo de dipolo elétrico” para as intensidades das transições 4f-4f foi primeiramente descrita por Judd e Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962) assumindo uma mistura da configuração $4f^n$ (no estado fundamental) com configurações no estados excitados de paridades opostas através dos termos ímpares do Hamiltoniano de campo ligante. Um outro mecanismo conhecido como “acoplamento dinâmico (AD)” pode ser mais relevante para certas transições do que o mecanismo de dipolo elétrico por apresenta alto gradiente do campo de radiação produzido pelos ligantes polarizáveis sob ação de um campo externo incidente. O mecanismo AD depende tanto da natureza dos ligantes como da geometria de coordenação e tem sido utilizado para explicar o fenômeno de transições hipersensíveis.

A descrição de uma mistura de estados, denominada $|A\rangle$, correspondente a uma soma sobre toda as configurações possíveis é descrita como:

$$|A\rangle = |4f^n \psi JM\rangle + \sum_m \frac{|m\rangle \langle m | H_{CC}^{\text{ímpar}} | (nl^N \psi JM) \rangle}{[E - E_m]} \quad (6)$$

Judd e Ofelt desenvolveram independentemente uma expressão para o elemento de matriz do operador de dipolo elétrico (P_{de}), conectando dois estados $|4f^n \psi J\rangle$ em termos de símbolos 3-j, elementos de matriz do operador O^k e do operador tensorial unitário:

$$|\langle \psi' J' | P_{de} | \psi J \rangle|^2 = \frac{1}{2J+1} \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle \psi' J' || U^{(\lambda)} || \psi J \rangle^2 \quad (7)$$

onde $\lambda = 2, 4, 6$ e Ω_{λ} são os chamados parâmetros de intensidade para as transições $J \rightarrow J'$, sendo expressos pela seguinte expressão:

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|B_{\lambda tp}|^2}{(2t + 1)} \quad (8)$$

Como $B_{\lambda p} = A_p^t \Xi(t, \lambda)$ podemos escrever a equação 8 da seguinte forma:

$$\Omega_\lambda = (2\lambda + 1) \sum_{t,p} \frac{|A_p^t \Xi(t, \lambda)|^2}{(2t + 1)}, \quad (9)$$

onde:

$$\Xi(t, \lambda) = \frac{2}{E_{4f} - E_{nl}} \langle 4f | r | nl \rangle \langle nl | r^t | 4f \rangle \langle f || C^{(1)} || f \rangle \langle f || C^{(t)} || f \rangle \begin{Bmatrix} f & t & 1 \\ 1 & f & \lambda \end{Bmatrix} \quad (10)$$

Nas equações acima t assume valores ímpares menores ou iguais a 7, devido às regras de seleção triangularidade dos símbolos 3-j contidos nos elementos de matriz reduzidos $\langle f || C^{(t)} || f \rangle$.

A teoria de Judd-Ofelt leva as regras de seleção para as transições, que podem ser extraídas dos símbolos 6-j e 3-j contidos em $\Xi_{t,p}$ e no elemento de matriz reduzido de $U^{(\lambda)}$:

$$\Delta S = 0; \Delta l = \pm 1; \Delta L \leq 2l; \Delta J \leq 2l \quad (11)$$

Se J ou $J' = 0$ então $\Delta J = 2, 4, 6$ e se $J = J' = 0$ a transição é proibida. É preciso ressaltar que tanto S como L não são mais bons números quânticos devido a mistura provocada pelo Hamiltoniano da interação spin-órbita. Os parâmetros Ω_λ podem também ser obtidos fenomenologicamente de resultados de força do oscilador (espectros de absorção) ou coeficiente de emissão espontânea de Einstein (espectros de emissão).

Coefficiente de emissão espontânea de Einstein

A intensidade de emissão radiativa, originada da transição entre um estado de maior energia $|i\rangle$ para um estado de menor energia $|f\rangle$ ou estado fundamental, é proporcional ao coeficiente de emissão espontânea de Einstein, ou seja:

$$I_{if} = h\omega_{if} A_{if} N \eta_i, \quad (12)$$

sendo ω_{if} a frequência angular da transição correspondente, N é o número de emissores, η_i é a população normalizada do nível emissor ($0 \leq i \leq 1$) e A_{if} é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein.

Desde que a relaxação do estado excitado geralmente envolva transições por vários mecanismos, então eles devem ser adicionados para que se tenha o A_{if} total, o qual é proporcional ao módulo quadrado do elemento de matriz do operador que representa a soma dos operadores de cada mecanismo e portanto:

$$A_{if} \approx |\langle i | \hat{a}_1 + \hat{a}_2 + \dots | f \rangle|^2 \quad (13)$$

onde \hat{a}_n , ($n = 1, 2, \dots$) é o operador responsável pela transição ente os estados

$|i\rangle$ e $|f\rangle$. Entretanto, os mecanismos vibrônicos, dipolo magnético e quadripolo elétrico têm bem menor importância do que os mecanismos de acoplamento dinâmico e dipolo elétrico forçado. De forma que o procedimento usual no cálculo do A_{if} total é considerar apenas estes dois mecanismos mais importantes. Assim sendo, o coeficiente de Einstein é dado por:

$$A_{if} = \frac{4\omega^3}{3hc^3} |\langle i|\bar{u}|f\rangle|^2, \quad (14)$$

\bar{u} é a soma do operador dipolo elétrico com o operador do acoplamento dinâmico, responsáveis pelo fenômeno de emissão.

Parâmetros de intensidade e Campo ligante

Os coeficientes de emissão espontânea são quantidades relevantes para este estudo e vem dado por:

$$A_{if} = \frac{4e\omega^3\chi}{3hc^3} \sum_Q \left| \sum_p (-1)^{p+Q} (2\lambda+1) \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ Q & -q & p \end{pmatrix} B_{\lambda tp} \langle 4f^N \varphi | U^{(\lambda)} | 4f^N \rangle \right|^2 \quad (15)$$

Onde χ é o fator de correção de Lorentz para o campo incidente apropriado, que depende do índice de refração do meio e $B_{\lambda tp}$ é a frequência angular da transição. As quantidades, estão descritas em detalhes nas referências (MALTA et al., 1991; MALTA et al., 1996), e são conhecidas como parâmetros de intensidade das transições individuais entre os níveis Stark vem dadas por:

$$B_{\lambda tp} = \underbrace{\frac{2}{\Delta E} \langle r^{t+1} \rangle \theta(t, \lambda) \gamma_p^t}_{\text{Dipolo Elétrico Forçado}} - \underbrace{\left[\frac{(\lambda+1)(2\lambda+3)}{(2\lambda+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle r^\lambda \rangle (1-\sigma_\lambda) \langle 3 \| C^{(\lambda)} \| 3 \rangle \Gamma_p^t \delta_{t, \lambda+1}}_{\text{Acoplamento Dinâmico}} \quad (16)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre os baricentros das configurações no estado fundamental $4f^6$ e excitado $4f^55d$ na teoria padrão de Judd e Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962), este termo é dado por $\overline{\square}(t, \lambda) \gamma_p^t$, onde $\overline{\square}$ é uma produtória sobre as integrais radiais interconfiguracionais e diferenças energéticas. $\langle r^\lambda \rangle$ é o valor esperado da parte radial, $\theta(t, \lambda)$ é um fator numérico, σ_λ é um fator de blindagem, $C^{(\lambda)}$ é o operador tensorial de Racah de "rank" λ e δ é o símbolo de Kronecker. O primeiro termo do lado direito da equação 16 corresponde ao mecanismo de dipolo elétrico forçado, e é expresso pelo Método do Denominador de Energia Média enquanto que o segundo termo corresponde ao mecanismo de acoplamento dinâmico dentro das aproximações de polarizabilidade do ligante dipolo isotrópico pontual.

N contribuição de dipolo elétrico forçado aparecerá ainda os parâmetros de campo ligante (λ_p^t) , dados pelo modelo de recobrimento simples. Esses parâmetros de campo ligante dependem fundamentalmente da natureza e geometria de coordenação dos ligantes; estão diretamente relacionados com o fator de carga g_i e a integral de recobrimento ρ_j .

Enquanto que na contribuição de acoplamento dinâmico aparecem os fatores de blindagem dos orbitais 4f do íon central ($1 - \sigma_\lambda$) e os parâmetros Γ_p^t , que são relacionados com a natureza dos ligantes, sendo dependentes da polarizabilidade α_j dos ligantes nas posições \bar{R}_j . No estudo experimental e teórico das intensidades das transições 4f-4f sobre a influência do campo ligante serão calculados os parâmetros de intensidades, Ω_λ (JUDD, 1962; OFELT, 1962; PEACOCK, 1975; JUDD, 1979), onde $\lambda = 2, 4, 6$ e são dados pela equação 8.

A soma sobre todos os ligantes γ_p^t e Γ_p^t contém a dependência sob a geometria de coordenação e a natureza do ambiente químico em torno do íon terra rara. O parâmetro Γ_p^t vem dado por:

$$\Gamma_p^t = \frac{4\pi}{2t+1} \sum_j \frac{\alpha_j}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\Omega_j) \quad (17)$$

onde α_j é a polarizabilidade isotrópica do j-ésimo átomo ligante, ou grupos de átomos, na posição \bar{R}_j e γ_p^t são os harmônicos esféricos de "rank" t. Os parâmetros de campo ligante, γ_p^t , de acordo com o modelo simples de recobrimento (SOM) (MALTA, 1982).

$$\gamma_p^t = \sum_j \rho_j (2\beta_j)^{t+1} \gamma_p^t(P.C., j) \quad (18)$$

onde ρ_j é a magnitude total da sobreposição entre as funções de onda dos orbitais 4f e dos ligantes, dado por

$$\beta_j = \frac{1}{(1 + \rho_j)}$$

$$\gamma_p^t(P.C., j) = \left(\frac{4\pi}{2t+1} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{g_j e^2}{R_j^{t+1}} Y_p^{t*}(\Omega_j) \quad (19)$$

é o parâmetro de campo ligante devido ao j-ésimo ligante com carga, $-g_j e$ dada pelo modelo eletrostático de carga pontual (P.C). A equação 19 deve ser interpretada como um parâmetro de campo ligante produzido pelas cargas efetivas $-\rho_j g_j e$ localizado em torno da distância média da ligação química terra rara-ligante. Deste modo os fatores de carga g_j são apropriadamente tratados como parâmetros que não podem ter valências maiores do que as dos átomos ligantes (ex. O = -2, Cl = -1). Assumindo que a sobreposição ρ_j varia como:

$$\rho_j = \rho_0 \left[\frac{R_0}{R_j} \right]^n \quad (20)$$

onde R_0 é a menor distância entre os R_j s, $\rho_0 = 0.05$, $n = 3.5$ (KÖNIG, 1971).

Os parâmetros de campo ligante de "rank" par, em termos dos desdobramentos do nível J do íon livre, são descritos pela expressão:

$$B_q^k = \langle r^k \rangle \gamma_q^k \quad (21)$$

Hipersensibilidade

Algumas transições 4f-4f de íons lantanídeos trivalentes são altamente sensíveis ao ambiente químico, sendo chamadas hipersensíveis (JØRGENSEN; JUDD, 1964). Tem sido observado que todas as transições hipersensíveis conhecidas obedecem em geral regras de seleção semelhantes aquela da transição pelo mecanismo de acoplamento dinâmico para $\lambda = 2$:

$$|\Delta J \leq 2|; |\Delta L \leq 2| e |\Delta S = 0| \quad (22)$$

As regras de seleção em L e S, entretanto, serão relaxadas devido a interação spin-órbita. Em princípio, a hipersensibilidade também está associada com a sensibilidade peculiar de Ω_2 à vizinhança química, principalmente quando este contém as contribuições de dipolo elétrico e acoplamento dinâmico, as quais dependem diretamente da estrutura ao redor do íon lantanídeo e das características do ligante (como por exemplo, sua polarizabilidade e carga).

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, por exemplo, do íon Eu^{3+} é altamente sensível a vizinhança química, podendo alterar enormemente sua intensidade devido à variações na estrutura ao redor do íon. Este fenômeno se explica, em princípio, por dois fatores: primeiramente por esta transição ser permitida tanto por dipolo elétrico forçado quanto por acoplamento dinâmico, que são mecanismos que contribuem diretamente para Ω_2 , parâmetro que controla a intensidade dessa transição. O segundo fator deve-se ao fato desta transição depender unicamente do operador $U^{(2)}$. Assim sendo a maior sensibilidade à vizinhança química está associada com $\lambda = 2$ do que com $\lambda = 4, 6$ (PEACOCK, 1978).

A Transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$

No íon Eu^{3+} , a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é proibida pelos mecanismos vibrônicos, dipolo magnético e quadripolo elétrico, pois o elemento de matriz reduzido do operador $U^{(0)}$ é igual a zero, já que este operador é um escalar e os estados da configuração $4f^n$ são ortogonais. No entanto, isto só é verdade quando o estado 7F_0 não é considerado perturbado.

Vários artigos da literatura mencionam a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, muitos esforços têm sido feitos para explicar a existência dessa transição (PEACOCK, 1975). Mecanismos de terceira ordem nas intensidades da transição 4f-4f podem contribuir para a intensidade da transição tal como discutido por Wybourne (WYBOURNE, 1968).

Entretanto o potencial do campo cristalino provoca a mistura de diferentes números quânticos J, através dos termos pares $B_q^k C_q^k$. Logo, o efeito da mistura dos J's postula a participação dos estados 7F_2 , 7F_4 e 7F_6 na composição final do estado 7F_0 (MALTA, 1981), onde o estado 7F_2 tem maior participação. Pode-se então escrever:

$$|{}^7F_0\rangle = \sum_{JM_j} C_{JM_j} |{}^7FJM_j\rangle; J = 0, 2, 4, 6 \quad (23)$$

onde, assume-se na mistura dos J apenas a participação dos multipletos 7F_J . Também, uma aproximação vantajosa é considerar somente os componentes para $J = 2$. Assim, a equação 23 torna-se:

$$|{}^7F_0\rangle = C_{00}|{}^7F_{00}\rangle + \sum C_{2M_J}|{}^7F_{2M_J}\rangle \quad (24)$$

O coeficiente de emissão espontânea para esta transição não terá a contribuição do estado $|{}^7F_{00}\rangle$ e sua expressão correspondente será análoga a equação 24, dada por:

$$A_{(00)} = \sum_{M_J M_{J'}} C_{2M_J}^* C_{2M_{J'}} \times A_T(J, J') \quad (25)$$

Os C_{2M_J} são obtidos através da teoria da perturbação para um sistema de 2 níveis.

A partir da equação 25, pode-se sugerir que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é considerada pseudo-hipersensível, já que a mesma depende explicitamente da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (MALTA, 1981). Pode-se relacionar a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ com a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, da seguinte forma:

$$\frac{I(0,0)}{I(0,2)} = \frac{S(0,0)}{S(0,2)} = \frac{\sigma_{0,0}A(0,0)}{\sigma_{0,2}A(0,2)} \approx \frac{A(0,0)}{A(0,2)} = R_{02} \quad (26)$$

sendo S a área sob a curva da transição correspondente e σ é a energia média (em cm^{-1}) da transição.

O parâmetro R_{02} é abordado neste trabalho com o intuito de se avaliar a hipersensibilidade associada a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, como também testar o modelo que descreve a sua intensidade. Contudo, é importante ressaltar que existem vários casos de discrepância no valor de R_{02} quando comparado ao seu respectivo valor experimental (NIEUWPOORT; BLASSE, 1966), levando-se a conclusão que o modelo usado para explicar a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ não é de todo satisfatório.

Transferência de Energia

A transferência de energia é a relaxação simultânea de uma molécula no estado excitado e da excitação de uma molécula ou íon que está em um estado de menor energia. Isto requer interação eletrônica entre as duas espécies envolvidas. A transferência de energia entre um doador (ou sensibilizador) e um receptor ocorre via dois tipos de interação:

- A interação coulômbica que ocorre via campo eletromagnético. O mecanismo basicamente envolve a indução de um dipolo oscilante no receptor pelo sensibilizador excitado.
- O mecanismo de interação de troca que ocorre via sobreposição das nuvens eletrônicas. A interação representa uma troca eletrônica simultânea. Este mecanismo é chamado colisional ou mecanismo de Dexter.

O processo reverso que é o de retro-transferência, pode ocorrer pelos dois meca-

nismos, mas em muitos casos é bastante improvável devido a efeitos de relaxação, criando uma espécie de bloqueio no receptor. A transferência de energia é quase sempre acompanhada por processos de supressão e portanto é difícil determinar a eficiência da transferência de energia pois, muitas vezes é impossível distinguir entre estes processos.

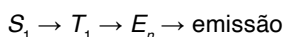
Transferência de energia intramolecular

O fenômeno transferência de energia é extremamente importante nos processos fotoluminescentes, principalmente aqueles que envolvem compostos contendo íons terras raras. As propriedades luminescentes dos complexos de terras raras com ligantes orgânicos podem resultar dos seguintes efeitos:

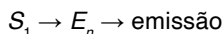
- a) emissão do ligante em função da característica intrínseca do próprio ligante e também devido à transferência de energia do metal para o ligante;
- b) emissão do íon metálico devido a sua própria absorção de energia;
- c) emissão devido à transferência de energia intramolecular do estado excitado do ligante ao íon metálico, resultando na transição radiativa da configuração 4f-4f do íon lantanídico.

A figura 8 apresenta três mecanismos pelos quais a energia de excitação pode ser transferida do ligante para os íons lantanídicos trivalentes (CROSBY; WHAN; ALIRE, 1961; MATSUDA; MAKISHIMA; SHIONOYA, 1968):

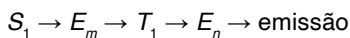
Mecanismo 1—Após o cruzamento intersistema entre o estado excitado singlete (S_1) e o estados tripleto (T_1) do ligante, ocorre a transferência de energia (TE) de T_1 para um estado excitado de menor energia (E_n) do íon Ln^{3+} :



Mecanismo 2—Ocorre transferência de energia direto do estado S_1 para o estado excitado de menor energia do (E_n) do íon Ln^{3+} :



Mecanismo 3—Transferência de energia do estado S_1 para um nível intermediário (E_m) do íon Ln^{3+} , que transfere energia para o estado T_1 do ligante e posteriormente TE a um nível de menor energia (E_n) do íon Ln^{3+} :



Para projetar dispositivos moleculares é necessário que haja absorção forte na região UV por parte dos ligantes e que os mesmos transfiram com eficiência esta energia. Uma conversão de luz eficiente faz com que o nível emissor seja em geral populado com mais eficiência pela excitação direta de níveis 4f.

Na figura 9 tem-se um diagrama hipotético de níveis usado para descrever o mecanismo de transferência de energia entre o ligante e o íon lantanídeo. Este processo físico de transferência de energia opera de forma sintonizada em várias etapas e envolvem:

1. A absorção da radiação UV pelo ligante provocando a excitação de elétrons para

o estado singlete $|S_1\rangle$ através de uma taxa de excitação ϕ . Este pode decair radiativamente para o estado tripleto $|T_1\rangle$ ou transferir sua energia, através da taxa de transferência W_{TE_1} , para estados excitados de alta energia do íon lantanídeo;

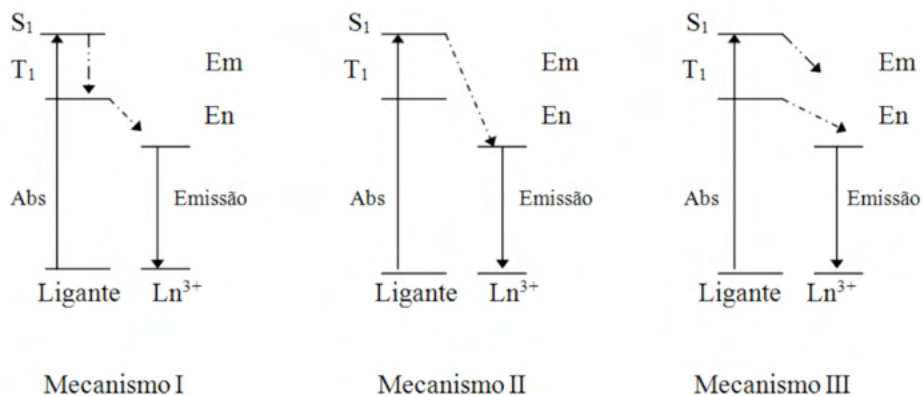


Figura 8 – Representação esquemática dos processos de transferência de energia intramolecular no complexo de Eu^{3+}

Fonte: os autores.

2. O estado tripleto $|T_1\rangle$ do ligante é populado via a taxa de decaimento não-radiativo, ϕ_{NR} ;

3. O estado do íon emissor $|1\rangle$, é populado por uma taxa efetiva de decaimento não-radiativo, W_{NR} , seguindo a transferência de energia W_{TE_2} , do estado $|T_1\rangle$ para o estado 4f mais excitado $|2\rangle$, (a taxa W_{TE_1} , quando não nula, constitui-se em um canal eficiente de supressão da luminescência). Sendo fraca a interação entre o ligante e os orbitais 4f, esses sistemas parecem ser ideais para se investigar os mecanismos de transferência de energia entre doador e receptor com características completamente distintas.

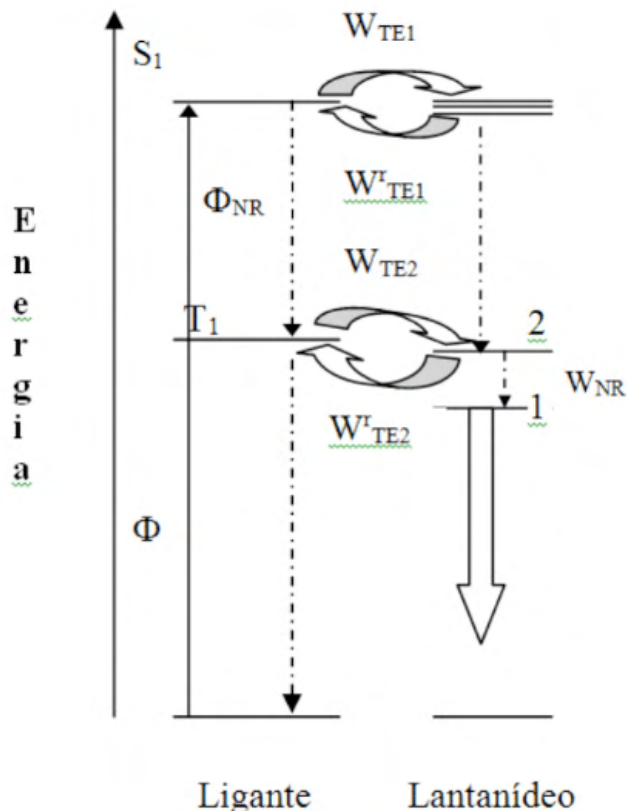


Figura 9 – Diagrama hipotético de níveis usado para descrever o mecanismo de transferência de energia entre o ligante e o íon lantanídeo.

APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

Filmes finos e guias de onda

Polímeros dopados com β -dicetonatos de Lantanídeos vêm sendo estudados como matrizes de lasers e fibras ópticas (FO) para redes de telecomunicação locais, dado seu baixo custo, alto desempenho, flexibilidade, estabilidade química dentre outras vantagens (SUN et al., 2004; MOYNIHAN et al., 2007b). Além disso, o pico de emissão do Eu^{3+} em 612nm é próximo da janela óptica de comunicações, 650nm (ZAHARIEVA; MILANOVA; TODOROVSKY, 2011). Fibras dopadas com Érbio têm apresentado grande potencial para amplificação de sinais ópticos na faixa de $\lambda = 1, 53\mu m$. Por meio de excitação direta da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em torno de $\lambda = 1, 48 - 1, 49\mu m$, ocorre amplificação do sinal de-vindo ao deslocamento Stokes. Historicamente, foi dada preferência às bandas de absorção do Er^{3+} que coincidem com a saída de diodos laser. A partir da excitação por lâmpada de Xenônio na região espectral do Ultravioleta próximo, pode ser observada a ação LASER em filmes luminescentes de Poli(Metilmetacrilato) (PMMA), que é transparente à compri-

mentos de onda maiores que 250nm, Raj et al. (2010), assim como em outros polímeros como o Poliestireno e Poliuretano (KURIKI; KOIKE; OKAMOTO, 2002). Também podem ser investigados os espectros de eletroluminescência de polímeros luminescentes na forma de camadas emissoras de OLEDs (BOCHKAREV; ROZHKOV; BOCHKAREV, 2014). Um dos aspectos mais importantes a se considerar na produção de LASERs à base de Lantanídeos é garantir baixos níveis de transmissão threshold, obtidos através da equação 27 (HASEGAWA et al., 2006).

$$\Delta N_{th} = \frac{\Delta N_0}{1 + 2B\rho_s T'} \quad (27)$$

onde ΔN_0 , B , ρ_s e T são a energia de excitação de complexos de Európio, coeficiente de Einstein, densidade de energia e tempo de relaxamento em uma cavidade, respectivamente. Dessa forma, são necessários complexos que apresentem elevados rendimentos quânticos e rápidas taxas radiativas (NAKAMURA et al., 2008; LIU et al., 2004b; LIU et al., 2007).

O uso de quelatos de Lantanídeos permite a dopagem na matriz polimérica orgânica em maiores concentrações (geralmente em torno de 2.5%wt), quando comparados aos respectivos sais (SUN et al., 2004; LIANG et al., 2005; LIU et al., 2004a). Os processos de transferência de energia que ocorre em complexos do tipo quelato (i. e., efeito antena), contribui para o aumento do rendimento quântico e tempo de vida das matrizes ativas, desde que o estado tripleto do ligante esteja em uma posição superior ao níveis energéticos 4f em questão (HASEGAWA et al., 2003). Cabe destaque a importância da escolha dos ligantes dos compostos luminescentes, uma vez que os osciladores OH presentes em moléculas de água que costumam hidratar os compostos inibem a emissão dos mesmos (LIU et al., 2004a).

A produção de filmes luminescentes pode ser feita a partir da dissolução do polímero, polimerização térmica, Zaharieva, Milanova e Todorovsky (2011) ou ainda cura por luz ultravioleta (UV) (MOYNIHAN et al., 2007a). No caso da polimerização térmica, o polímero é obtido a partir de uma reação de polimerização, partindo-se de reagentes específicos. Na cura por UV, a reação de polimerização é desencadeada pela exposição da amostra a fontes controladas de luz UV de amplo espectro. A espessura dos filmes pode ser controlada por meio da concentração da solução polimérica. Quanto à técnica de deposição, o spin coating, dip coating e spray são mais indicados para soluções poliméricas, sendo obtidos filmes de espessura média 200nm, figura 10 (ZAHARIEVA; MILANOVA; TODOROVSKY, 2011).



Figura 10 – Filmes luminescentes à base de Eu^{3+} obtidos por spin coating.

Fonte: os autores

Determinadas aplicações eletrônicas de guias de onda podem fazer uso da técnica hot embossing, onde uma matriz primitiva é transferida ao polímero sob a ação de uma força controlada (MOYNIHAN et al., 2007b). No caso de um guia de onda do tipo FO, existem duas regiões básicas, um núcleo de índice de refração menor, que pode ser dopado com sistemas luminescentes e uma casca de índice de refração menor, que permite o confinamento das ondas eletromagnéticas que percorrem a fibra por meio da reflexão total (KURIKI; KOIKE; OKAMOTO, 2002). A diferença entre os índices de refração do núcleo e da casca é da ordem de 10^{-1} . A distribuição do índice de refração do núcleo também contribui para o desempenho da fibra. Uma distribuição parabólica permite a propagação de todos os modos com a mesma velocidade, reduzindo os ruídos na comunicação quando comparado a uma distribuição homogênea. Na figura 10 também é observado o efeito de confinamento de ondas eletromagnéticas, uma vez que o substrato de vidro (borossilicato) e o ar possuem índices de refração menores do que o filme emissor polimérico, favorecendo reflexões totais.

Da mesma forma que em sistemas isolados, a teoria de Judd-Ofeldt é útil em análises quantitativas das transições 4f em matrizes luminescentes. Considerando o espectro de emissão dos filmes luminescentes, podem ser calculados os parâmetros de intensidade Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 , que representam o quadrado do deslocamento de carga devido às transições de dipolo induzido. Esses parâmetros são calculados a partir das transições de dipolo radiativas e as transições de dipolo magnético radiativas independentes do ambiente.

O parâmetro Ω_2 está associado aos efeitos de coordenação de curto alcance e seu valor aumenta com o caráter básico do ligante, aumentando o número de coordenação, diminuindo o sítio de simetria e diminuindo as distâncias de ligação entre o metal e os ligantes. A presença de moléculas de água na vizinhança do íon tende a reduzir o caráter covalente da ligação e o valor de Ω_2 . Os parâmetros Ω_4 e Ω_6 estão relacionados às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ respectivamente, dependendo de efeitos de longo alcance. Matrizes

mais rígidas têm valores menores de Ω_4 e Ω_6 .

As técnicas de caracterização de filmes luminescentes são diversas. A estrutura de modos pode ser observada por meio de medidas de m-line ou acoplamento de prisma, onde a amostra é colocada em contato com a base de um prisma e um feixe de laser é direcionado à base, refletindo totalmente. Os harmônicos de ondas eletromagnéticas propagados em guias de onda são estudados teoricamente de forma conjunta entre a mecânica quântica de Schrödinger e as equações de Maxwell (FELDERHOF, 2015; KAWANO; KITO, 2002; BOUDRIOUA, 2010; TONG, 2014). Em determinados valores do ângulo de incidência, fótons sofrem tunelamento em direção ao filme, o que causa uma queda na intensidade da luz no detector. A partir da medida desses ângulos onde ocorre o tunelamento, são estimadas a espessura do filme e o índice de refração (SUN et al., 2004; QUINTEN, 2012). A espessura dos filmes também pode ser medida diretamente com o uso de um profilômetro (HASEGAWA et al., 2003; MOYNIHAN et al., 2007a). A topografia dos filmes pode ser estudada via NSOM (Near-field scanning optical microscopy), que confere elevada resolução de imagem. As curvas de decaimento da emissão fornecem os tempos de vida das amostras (τ), geralmente ajustados por meio da equação 28. A difratometria de raios X de filmes poliméricos não costuma apresentar picos bem definidos, devido à sua estrutura amorfa (LIANG et al., 2005; LIANG et al., 2004). Por outro lado, também podem ser desenvolvidos filmes epitaxiais de estrutura cristalina dopados com Lantanídeos, também exibindo propriedades de guias de onda LASERs e dispositivos fotônicos (BOLAÑOS et al., 2010b; BOLAÑOS et al., 2010a).

$$x = x_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (28)$$

Embora filmes e cristais fotônicos tenham grande utilidade para transmissão de luz no espectro infravermelho e visível, ainda são observados problemas de perda do sinal óptico ao longo de longos percursos ou mesmo quando o guia de onda possui curvaturas comparáveis ao comprimento de onda da luz transmitida, o que sugere a pesquisa por diferentes arquiteturas e dopagens dos dispositivos ópticos (MEKIS et al., 1996).

Levando-se em conta as limitações de concentração intrínsecas à dopagem de polímeros com compostos luminescentes à base de Lantanídeos, Luo et al. (2007), Jiu et al. (2006), Jiu et al. (2009) apontam a codopagem como uma estratégia promissora. Nessa técnica, compostos luminescentes com diferentes centros metálicos são dopados em conjunto, ocorrendo transferência intramolecular de energia entre os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , por exemplo, intensificando a emissão do Eu^{3+} , uma vez que seu nível emissor se encontra em uma posição mais baixa em relação ao Tb^{3+} .

A incorporação de complexos luminescentes em polímeros ou géis também tem se mostrado eficiente na produção de sensores inteligentes para determinados ânions e cátions, como $H_2SO_4^-$ e Cr^{+2} , nocivos para a saúde humana (ZHANG et al., 2011).

Sensores luminescentes

O avanço de determinadas técnicas de diagnóstico e ensaios clínicos pode ser limitado pela ausência de sondas apropriadas, limitando as técnicas de imagem. Nesse sentido, biomoléculas específicas podem marcar e acompanhar atividades celulares assim como a concentração de determinadas espécies químicas (BOUZIGUES; GACOIN; ALEXANDROU, 2011). Nanopartículas dopadas com Lantanídeos são conhecidas por sua baixa toxicidade, além de excelentes propriedades luminescentes. Sondas luminescentes à base de Lantanídeos podem ser aplicadas em diagnósticos não invasivos, devido às emissões características dos íons no espectro visível e infravermelho próximo e longos tempos de decaimento (BÜNZLI, 2010b). Para organismos ou células vivas, a excitação na região do ultravioleta não é a alternativa ideal para promover os processos de emissão. Opta-se pela excitação direta no nível emissor do íon por meio de lasers de estado sólido ou ainda por excitação no infravermelho, fazendo-se uso do deslocamento anti-Stokes (BOUZIGUES; GACOIN; ALEXANDROU, 2011). Luz infravermelha possui maior penetração em tecidos e amostras biológicas e sofre menos espalhamento, reduzindo perdas (BÜNZLI; ELISEEVA, 2010).

Também são reportadas em compostos à base de Cério propriedades enzimáticas e catalíticas, como a degradação do H_2O_2 em organismos vivos (XU; QU, 2014).

Sensores luminescentes à base de Lantanídeos também podem ser empregados na marcação com fins industriais, rastreando-se a origem e evitando-se a falsificação de determinados produtos como cédulas de papel moeda ou combustíveis. A figura 11 mostra o efeito da adulteração intencional com etanol em uma amostra de gasolina comum marcada com um composto luminescente à base de Eu^{3+} . A emissão do referido marcador é intensificada na presença do agente adulterante em virtude de sua maior solubilidade quando comparada à gasolina.



Figura 11 – Marcação de uma amostra de gasolina comum com um sistema luminescente à base de Eu^{3+} e adulteração da mesma com etanol.

Fonte: os autores.

Oleds

A pesquisa em Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) é importante tanto do ponto de vista industrial, permitindo o desenvolvimento de fontes luminosas de alta eficiência e baixo custo, quanto do ponto de vista científico, ao permitir o maior entendimento dos processos de transferência de energia que ocorrem na matriz ativa de tais dispositivos (QUIRINO et al., 2006). Esses dispositivos têm como principais vantagens a arquitetura simples, baixa tensão de operação e ampla possibilidade de seleção de cores por meio do design dos compostos utilizados. Também podem ser desenvolvidos OLEDs de grande área, úteis na iluminação em geral (ZHAO et al., 1999). A estrutura mais simples de um OLED é representada na figura 12. Geralmente, emprega-se um cátodo (alumínio), uma camada injetora de elétrons, uma camada emissora, uma camada injetora de buracos, um ânodo (óxido de índio-estanho) e um substrato. A emissão de luz se dá pela recombinação dos elétrons e dos buracos que gera estados excitados, que podem emitir energia, transferi-la para outros centros ou simplesmente decair de forma não radiativa (KUZ'MINA; ELISEEVA, 2006). É preciso que haja coerência entre a função trabalho dos eletrodos e as energias do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) e do orbital molecular não ocupado mais baixo (LUMO) da camada emissora. Por meio de sistemas à base de lantanídeos, podem ser obtidas as cores vermelha, laranja, verde e azul, fazendo-se uso das emissões características do Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} respectivamente. Escolhendo-se ligantes que contribuam para o rendimento quântico, a eficiência teórica de OLEDs à base de lantanídeos é próxima de 100%. Além disso, as bandas estreitas de emissão e longos tempo de decaimento produzem uma resposta visual de alta pureza e qualidade. É preciso que os compostos a ser empregados como camadas ativas sejam estáveis quimicamente e termicamente, de maneira que possam ser depositados na forma de filmes e permitam a combinação de elétrons e buracos.

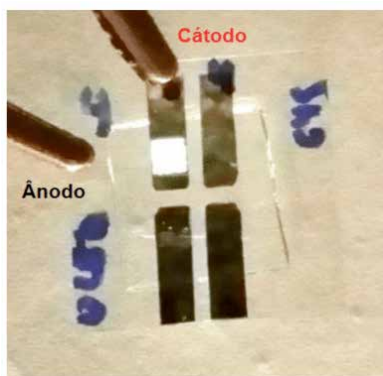


Figura 12 – Dispositivo eletroluminescente à base de Lantanídeo.

Fonte: os autores.

Os OLEDs também podem ser desenvolvidos em substratos flexíveis, como polímeros condutores e vidros ultrafinos (AUCH et al., 2002). Por outro lado, o uso de camadas poliméricas torna os OLEDs extremamente sensíveis às condições ambientais, o que exige cuidados especiais com o encapsulamento e proteção dos dispositivos (KUZ'MINA; ELISEEVA, 2006).

REFERÊNCIAS

- ALPHA, B. et al. Antenna Effect In Luminescent Lanthanide Cryptates: A Photophysical Study. *Photochemistry and Photobiology*, Blackwell Publishing Ltd, v. 52, n. 2, p. 299–306, 1990.
- ANDRADE, A. V. de et al. Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes. *Chemical Physics Letters*, v. 227, n. 3, p. 349 – 353, 1994.
- ANDRADE, A. V. de et al. Sparkle model for the quantum chemical AM1 calculation of europium complexes of coordination number nine. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 225, n. 1–2, p. 55 – 59, 1995. Proceedings of the 2nd International Conference on f-Elements.
- ANDRADE, A. V. M. et al. Uma Metodologia para o Projeto Teórico de Conversores Moleculares de Luz. *Química Nova*, v. 21, n. 1, 1998.
- AUCH, M. D. J. et al. Ultrathin glass for flexible OLED application. *Thin Solid Films*, v. 417, n. 1–2, p. 47–50, 2002. Proceedings of the International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT-2001) Symposium G: Plastic Electronics - Materials and Devices.
- BASIEV, T. et al. Multiphonon relaxation rates measurements and theoretical calculations in the frame of non-linear and non-Coulomb model of a rare-earth ion-ligand interaction. *Journal of Luminescence*, v. 68, n. 5, p. 241–253, 1996.
- BOCHKAREV, L. N.; ROZHKOV, A. V.; BOCHKAREV, M. N. Electroluminescent lanthanide-containing polymers. *Polymer Science Series C*, Pleiades Publishing, v. 56, n. 1, p. 59–71, 2014.
- BOLAÑOS, W. et al. Epitaxial layers of $KY_{1-x-y}Gd_xLu_y(WO_4)_2$ doped with Er^{3+} and Tm^{3+} for planar waveguide lasers. *Optical Materials*, v. 32, n. 3, p. 469–474, 2010.
- BOLAÑOS, W. et al. Crystal growth and characterization of epitaxial layers of laser and nonlinear optical materials for thin-disk and waveguide laser applications. *Optical Materials*, v. 32, n. 10, p. 1380 – 1384, 2010.
- BOUDRIOUA, A. Optical waveguide theory. In: ____ . *Photonic Waveguides*. [S.l.]: ISTE, 2010. p. 1–37.
- BOUZIGUES, C.; GACOIN, T.; ALEXANDROU, A. Biological Applications of Rare-Earth Based Nanoparticles. *ACS Nano*, v. 5, n. 11, p. 8488–8505, 2011.
- BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion. *Journal of Rare Earths*, v. 28, n. 6, p. 824–842, 2010.

BÜNZLI, J. G. Foreword. In: HUANG, C. (Ed.). *Rare earth coordination chemistry*. Singapore: John Wiley & Sons, 2010. p. XXI–XXII.

BÜNZLI, J. G. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 5, p. 2729–2755, 2010.

CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWITHE, H. M. *Energy Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃*. 1977. Argonne National Laboratory Report.

CHEN, Z. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *Journal of Rare Earths*, v. 29, n. 1, p. 1–6, 2011.

COOLIDGE, M. B.; STEWART, J. J. P. *MOPAC Manual*. [S.I.], 1990.

CROOKES, W. *On Radiant Matter*. 1879.

CROOKES, W. On Some New Elements in Gadolinite and Samarskite, Detected Spectroscopically. *Proceedings of the Royal Society of London (1854-1905)*, v. 40, p. 502–509, 1886.

CROOKES, W. On Europium and Its Ultra-Violet Spectrum. *Proceedings of the Royal Society of London (1854-1905)*, v. 74, p. 550–551, 1904.

CROOKES, W. On the Phosphorescent Spectra of S₈ and Europium. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934)*, v. 76, n. 511, p. 411–414, 1905.

CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; ALIRE, R. M. Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates. Role of the Triplet State. *The Journal of Chemical Physics*, v. 34, n. 3, p. 743–748, 1961.

CULBERSON, J. et al. An intermediate neglect of differential overlap (INDO) technique for lanthanide complexes: studies on lanthanide halides. *Theoretica chimica acta*, Springer-Verlag, v. 71, n. 1, p. 21–39, 1987.

DEMARÇAY, E. Sur un nouvel élément l'euporium. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, v. 132, p. 1484–1486, 1901.

DEMAS, J. N. Photophysical pathways in metal complexes. *Journal of Chemical Education*, v. 60, n. 10, p. 803, 1983.

DEWAR, M. J. S. et al. Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecular model. *Journal of the American Chemical Society*, v. 107, n. 13, p. 3902–3909, 1985.

EVANS, W. J. Organometallic Lanthanide Chemistry. In: STONE, F.; WEST, R. (Ed.). [S.I.]: Academic Press, 1985, (Advances in Organometallic Chemistry, v. 24). p. 131–177.

EVANS, W. J. The organometallic Chemistry of the lanthanide elements in low oxidation states. *Polyhedron*, v. 6, n. 5, p. 803–835, 1987.

FELDERHOF, B. Radiation from a semi-infinite unflanged planar dielectric waveguide. In: MAROWSKY, G. (Ed.). *Planar Waveguides and other Confined Geometries*. [S.l.]: Springer New York, 2015, (Springer Series in Optical Sciences, v. 189). p. 1–20.

GEENWOOD, N. M.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. Great Britain: Pergamon Press, 1984.

HÄNNINEN, P.; HÄRMA, H. Preface. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMA, H. (Ed.). *Rare earth coordination chemistry*. Turku: Springer, 2011. p. VII–IX.

HASEGAWA, Y. et al. Molecular design of luminescent Eu(III) complexes as lanthanide lasing material and their optical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 408–412, n. 0, p. 669–674, 2006.

HASEGAWA, Y. et al. Polymer thin films containing Eu(III) complex as lanthanide lasing medium. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 17, p. 3599–3601, 2003.

JIU, H. et al. Fluorescence enhancement of europium complex co-doped with terbium complex in a poly(methyl methacrylate) matrix. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, n. 3, p. 197–202, 2006.

JIU, H. et al. Fluorescence enhancement of samarium complex co-doped with terbium complex in a poly(methyl methacrylate) matrix. *Journal of Luminescence*, v. 129, n. 3, p. 317–319, 2009.

JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. *Molecular Physics*, v. 8, n. 3, p. 281–290, 1964.

JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 127, p. 750–761, Aug 1962.

JUDD, B. R. Ionic transitions hypersensitive to environment. *The Journal of Chemical Physics*, v. 70, n. 11, p. 4830–4833, 1979.

KAWANO, K.; KITOH, T. Analytical methods. In: _____. *Introduction to Optical Waveguide Analysis*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2002. p. 13–57.

KÖNIG, E. C. K. Jørgensen: Modern Aspects of Ligand Field Theory. North-Holland Publishing Co. 1971. VIII, 538 p., Preis: Hfl. 100. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, v. 75, n. 10, p. 1150–1150, 1971.

KURIKI, K.; KOIKE, Y.; OKAMOTO, Y. Plastic Optical Fiber Lasers and Amplifiers Containing Lanthanide Complexes. *Chemical Reviews*, v. 102, n. 6, p. 2347–2356, 2002. PMID: 12059270.

KUZ'MINA, N.; ELISEEVA, S. Photo and electroluminescence of lanthanide(III) complexes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry, Nauka/Interperiodica*, v. 51, n. 1, p. 73–88, 2006.

LIANG, H. et al. Properties of Eu chelate doped polymer thin film. *Materials Letters*, v. 59, n. 29-30, p. 4030–4033, 2005.

LIANG, H. et al. Optical studies of $Er(DBM)_3$ Phen containing methyl methacrylate solution and poly(methyl methacrylate) matrix. *Materials Chemistry and Physics*, v. 86, n. 2-3, p. 430–434, 2004.

- LIU, H.-G. et al. Influences of compositions and ligands on photoluminescent properties of Eu(III) ions in composite europium complex/PMMA systems. *Journal of Luminescence*, v. 127, n. 2, p. 307–315, 2007.
- LIU, H.-G. et al. Photoluminescent behaviors of several kinds of europium ternary complexes doped in PMMA. *Journal of Luminescence*, v. 110, n. 1-2, p. 11–16, 2004.
- LIU, H.-G. et al. Influence of ligands on the photoluminescent properties of Eu³⁺ in europium β -diketonate/PMMA-doped systems. *Journal of Luminescence*, v. 106, n. 1, p. 47–55, 2004.
- LUO, Y. et al. Inter- and intra-molecular energy transfer during sensitization of Eu(DBM)₃Phen luminescence by Tb(DBM)₃Phen in PMMA. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 191, n. 2-3, p. 91–96, 2007.
- MALTA, O. Lanthanide f \leftrightarrow f transitions hypersensitive to the environment. *Molecular Physics*, v. 42, n. 1, p. 65–72, 1981.
- MALTA, O. Theoretical crystal-field parameters for the YOCl:Eu³⁺ system. A simple overlap model. *Chemical Physics Letters*, v. 88, n. 3, p. 353 – 356, 1982.
- MALTA, O. et al. Theoretical intensities of 4f-4f transitions between stark levels of the Eu³⁺ ion in crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 52, n. 4, p. 587–593, 1991.
- MALTA, O. et al. Intensity parameters of 4f–4f transitions in the Eu(dipivaloylmethane)₃ 1, 10-phenanthroline complex. *Journal of Luminescence*, v. 69, n. 2, p. 77–84, 1996.
- MARKS, T. J. Chemistry and Spectroscopy of f-Element Organometallics. Part 1: the Lanthanides. In: LIPPARD, S. J. (Ed.). *Progress in Inorganic Chemistry*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2007. p. 51–107.
- MATSUDA, Y.; MAKISHIMA, S.; SHIONOYA, S. Intramolecular Energy Transfer in Europium Chelates Due to Excitation of the Triplet State. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 41, n. 7, p. 1513–1518, 1968.
- MCLENNAN, J.; THOMSON, A. On the Bunsen Flame Spectra of Metallic Vapours. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934)*, v. 92, n. 645, p. 584–590, 1916.
- MEKIS, A. et al. High Transmission through Sharp Bends in Photonic Crystal Waveguides. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3787–3790, Oct 1996.
- MOELLER, T. *The Chemistry of the Lanthanides*. New York: Pergamon Press, 1975.
- MOYNIHAN, S. et al. Optical properties of planar polymer waveguides doped with organo-lanthanide complexes. *Optical Materials*, v. 29, n. 12, p. 1821–1830, 2007.
- MOYNIHAN, S. et al. Organo-lanthanide complexes as luminescent dopants in polymer waveguides fabricated by hot embossing. *Optical Materials*, v. 29, n. 12, p. 1798–1808, 2007.

NAKAMURA, K. et al. Improvement of lasing properties of europium (III) complexes by increase of emission quantum yield. *Thin Solid Films*, v. 516, n. 9, p. 2376–2381, 2008. The 7th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2006).

NIEUWPOORT, W.; BLASSE, G. Linear crystal-field terms and the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition of the Eu^{3+} ion. *Solid State Communications*, v. 4, n. 5, p. 227–229, 1966.

OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962.

ORLOVSKII, Y. V. et al. Nonlinear mechanism of multiphonon relaxation of the energy of electronic excitation in optical crystals doped with rare-earth ions. *Optical Materials*, v. 4, n. 5, p. 583 – 595, 1995.

PEACOCK, R. The intensities of lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions. In: *Rare Earths*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 1975, (Structure and Bonding, v. 22). p. 83–122.

PEACOCK, R. D. The intensities of laporte forbidden transitions of the d- and f-block transition metal ions. *Journal of Molecular Structure*, v. 46, n. 0, p. 203–227, 1978.

PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part I: Fundamental principles. *Journal of Chemical Education*, v. 45, n. 9, p. 581, 1968.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: Underlying theories. *Journal of Chemical Education*, v. 45, n. 10, p. 643, 1968.

QUINTEN, M. The optical measurement. In: ____ . *A Practical Guide to Optical Metrology for Thin Films*. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. p. 81–119.

QUIRINO, W. et al. White OLED using β -diketones rare earth binuclear complex as emitting layer. *Thin Solid Films*, v. 494, n. 1–2, p. 23–27, 2006. ICMCTF 2005 Proceedings of the 32nd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films.

RAJ, D. B. A. et al. Highly Luminescent Poly(Methyl Methacrylate)-Incorporated Europium Complex Supported by a Carbazole-Based Fluorinated β -Diketonate Ligand and a 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene Oxide Co-Ligand. *Inorganic Chemistry*, v. 49, n. 19, p. 9055–9063, 2010. PMID: 20831258.

SABBATINI, N. et al. Antenna Effect in Eu^{3+} and Tb^{3+} Cryptates. In: BALZANI, V. (Ed.). *Supramolecular Photochemistry*. [S.l.]: Springer Netherlands, 1987, (NATO ASI Series, v. 214). p. 187–206.

SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F. S. *Spectra Lux Software v.2.0*. Recife, 2003.

SATO, K.; KAMMORI, O. Studies of the Direct Dissolution of Metal in a β -Diketone Reagent. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 42, n. 10, p. 2778–2790, 1969.

SILVA, F. R. G. *Síntese, Caracterização e Análise dos Parâmetros de Intensidades da Transições 4f-4f nos Complexos do Íon Európio Trivalente com Ligantes Derivados da Piridina*. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química Fundamental–UFPE, 1995.

SINHA, S. P. A systematic correlation of the properties of the f-transition metal ions. In: *Rare Earths*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 1976, (Structure and Bonding, v. 30). p. 1–64.

SUN, X. et al. The investigation on Eu^{3+} high-doped PMMA planar optical waveguide by using scanning near-field optical microscopy. *Optics Communications*, v. 240, n. 1-3, p. 75–80, 2004.

SZABADVARY, F. The history of the discovery and separation of the rare earths. In: GSCHNEIDNER, K. A.; EYRING, L. (Ed.). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. B. V.: Elsevier Science Publishers, 1988. v. 11, p. 33–80.

THOMPSON, L. C. Chapter 25: Complexes. In: GSCHNEIDNER, J. K. A.; EYRING, L. (Ed.). *Non-metallic Compounds - I*. [S.l.]: Elsevier, 1979, (Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, v. 3). p. 209–297.

TONG, X. Fundamentals and design guides for optical waveguides. In: *Advanced Materials for Integrated Optical Waveguides*. [S.l.]: Springer International Publishing, 2014, (Springer Series in Advanced Microelectronics, v. 46). p. 1–51.

WYBOURNE, B. G. *Spectroscopic properties of the rare earths*. New York: Spectroscopic properties of the rare earths, 1965.

WYBOURNE, B. G. Effective Operators and Spectroscopic Properties. *The Journal of Chemical Physics*, v. 48, n. 6, p. 2596–2611, 1968.

XU, C.; QU, X. Cerium oxide nanoparticle: a remarkably versatile rare earth nanomaterial for biological applications. *NPG Asia Materials*, v. 6, n. 90, p. 1–16, 2014.

ZAHARIEVA, J.; MILANOVA, M.; TODOROVSKY, D. Poly(methylmethacrylate) as immobilization matrix for europium β -diketonates-Morphology and fluorescent properties. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 15, p. 6858–6866, 2011.

ZHANG, L. et al. Anion/Cation Induced Optical Switches Based on Luminescent Lanthanide (Tb^{3+} and Eu^{3+}) Hydrogels. *Photochemistry and Photobiology*, Blackwell Publishing Ltd, v. 87, n. 5, p. 1036–1041, 2011. ISSN 1751-1097. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-1097.2011.00947.x>>.

ZHAO, D. et al. White light emitting organic electroluminescent devices using lanthanide dinuclear complexes. *Journal of Luminescence*, v. 82, n. 2, p. 105–109, 1999.

SOBRE O ORGANIZADOR

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA - Técnico em química pelo Colégio Profissional de Uberlândia (2008), Bacharel em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2010), Licenciado em Química pela Universidade de Uberaba (2011). Especialista em Metodologia do Ensino de Química e em Docência do Ensino Superior pela Faculdade JK Serrana em Brasília (2012). Mestre em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2015), com ênfase em desenvolvimento de bioadsorvente para remoção dos íons metálicos As(V), Sb (III) e Se (IV) em diferentes matrizes aquáticas. Doutor em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2018), com ênfase em Processos Oxidativos Avançados [fotocatálise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ e $\text{TiO}_2/\text{Solar}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$) para remoção de contaminantes de interesse emergente (CIE) em diferentes matrizes aquáticas. Atualmente realiza Pós-doutorado (maio de 2020 a maio de 2022) na Universidade Federal de Uberlândia com ênfase em aplicação de novos agentes oxidantes empregando radiação solar para remoção de CIE em efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto. Possui 11 anos de experiência como técnico em química no Instituto Federal de Goiás, tendo atuado como responsável por análises de parâmetros físico-químicos e biológicos de águas e efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto. Atualmente, vem atuando nas seguintes linhas de pesquisa: (i) Desenvolvimento de novas metodologias para tratamento e recuperação de resíduos químicos gerados em laboratórios de instituições de ensino e pesquisa; (ii) Estudos de monitoramento de CIE; (iii) Desenvolvimento de novas tecnologias avançadas para remoção de CIE em diferentes matrizes aquáticas; (iv) Aplicação de processos oxidativos avançados ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$, $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ e foto-Fenton e outros) para remoção de CIE em efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto para fins de reutilização; (v) Estudo e desenvolvimento de novos bioadsorventes para remediação ambiental de CIE em diferentes matrizes aquáticas e (vi) Educação Ambiental.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Adsorção 84, 85, 86, 93, 94, 95, 98, 99, 151
Adsorvente 84, 94, 95
Agência de Proteção Ambiental Americana - USEPA 15
Agência Nacional de Mineração - ANM 145, 153
Aguas residuales 25
Águas superficiais 98
Ambiente aquático 98
Análise qualitativa 50
Análise quantitativa 1
Antioxidante 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57
Argilominerais sintéticos 84

B

Biocombustíveis 108, 116
Biomassa 81, 107, 108, 109, 110, 112, 113, 114, 118

C

Câncer 15, 54
Catalisador 42, 99, 101, 107, 108, 109, 110, 111, 114, 115, 116, 117, 118, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127
Combustíveis fósseis 120, 121
Compostos tóxicos 98
Comprimido 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10, 11
Contaminantes ambientais 13
Corantes 17, 97, 98
Corrosion 129, 130, 131, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143
Cromatografia gasosa 41, 42, 46, 47, 112, 116

D

Degradação térmica 109
Desenvolvimento sustentável 144
Destilação 40, 41
Doseamento 1, 6

E

Ecosistemas aquáticos 79

Efeito estufa 121

Efluentes industriais 98

Electrochemical Impedance Spectroscopy -EIS 130

Eletrodo 13, 14, 15, 16, 18, 19, 20, 22, 24

Espectrofotometria 25, 26

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FT IR 109

Essential oils 48, 156, 157

Etanol 43, 50, 52, 120, 121, 126, 127, 184

Eutrofização 79

F

Farmacocinéticos 2

Fármacos 12, 98, 106

Fertilizantes 76, 77, 81, 98

Fitoquímica 50, 52, 53, 54, 55

Flora 51, 150

Fósforo 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83

Fotocolorímetro 25, 27, 28, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 39

G

Green diesel 108, 116

H

Hidroalogenação 40, 42, 43

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - HPAs 13, 14, 15, 23

High Performance Liquid Chromatography - HPLC 60, 66, 69, 73, 74

I

Impacto ambiental 16, 144, 153

L

Lantanídeos 160, 161, 162, 164, 165, 166, 167, 170, 171, 176, 180, 181, 183, 184, 185

Legislação ambiental 98

M

Material particulado em suspensão 145

Medicamentos 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10
Meio ambiente 13, 14, 23, 81, 98, 107, 120, 121, 146, 148, 152, 153
Metais pesados 84
Metais traços 98
Metal Organic Frameworks - MOF's 58
Métodos eletroanalíticos 14
Micro-organismos 152
Mineração 78, 144, 145, 153

N

Nanoparticles - NP 156, 157, 158, 159, 186
Normas Reguladoras de Mineração - NRM 145, 153

P

Partículas totais em suspensão - PTS 145
Pirólise 15, 107, 108, 109, 110, 111, 113, 114, 115, 116, 117, 118
Planejamento fatorial 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 48, 49
Plantas medicinais 51, 56, 57
Poluentes orgânicos 84, 98
Poluição atmosférica 145
Potencial carcinogênico 14

R

Reação de Fenton 97, 99, 101
Recursos hídricos 81, 98

S

Solução tampão 14, 18
Supressores químicos 144, 145, 146, 153
Sustentabilidade 76, 82, 107, 149

T

Taninos 50, 52, 53, 54, 56
Terpeno 40, 42
Toxicidade 5, 15, 16, 56, 184
Troca iônica 84, 85, 147

V

Voltametria 14, 16, 24

O ensino e a pesquisa em **QU** **MICA**

www.atenaeditora.com.br 

contato@atenaeditora.com.br 

[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora) 

www.facebook.com/atenaeditora.com.br 

2

 **Atena**
Editora
Ano 2021

O ensino e a pesquisa em **QU** **MICA**

www.atenaeditora.com.br 

contato@atenaeditora.com.br 

[@atenaeditora](https://www.instagram.com/atenaeditora) 

www.facebook.com/atenaeditora.com.br 

2