

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Síntese, caracterização e investigação da fotoluminescência de complexos
da pirazinacarboxamida com íons lantânio e lantanídeos

Genickson Borges de Carvalho

Tese de Doutorado
Natal/RN, julho de 2016

Genickson Borges de Carvalho

Síntese, Caracterização e Investigação da Fotoluminescência de Complexos da
Pirazinacarboxamida com Íons Lantânio e Lantanídeos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof. Dr. Maria de Fátima Vitória de Moura

Co-orientador: Prof. Dr. Ótom Anselmo de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Ademir Oliveira da Silva

Natal-RN
2016

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Carvalho, Genickson Borges de.

Síntese, caracterização e investigação da fotoluminescência de complexos da Pirazinacarboxamida/Genickson Borges de Carvalho. – Natal, RN, 2016.

235f.: il.

Orientadora: Prof. Dr. Maria de Fátima Vitória de Moura.

Co-orientador: Prof. Dr. Ótom Anselmo de Oliveira.

Co-orientador: Prof. Dr. Ademir Oliveira da Silva.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio grande do Norte. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Química – Tese. 2. Compostos complexos – Tese. 3. Luminescência – Tese. 4. Pirazinacarboxamida–Tese. 5. Lantanídeos – Tese. I. Moura, Maria de Fátima Vitória de. II. Oliveira, Ótom Anselmo de. III. Silva, Ademir Oliveira da. IV. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. V. Título.

RN/UF/BCZM CDU 54

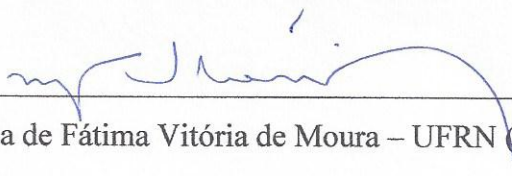
Genickson Borges de Carvalho

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DA FOTOLUMINESCÊNCIA
DE COMPLEXOS DA PIRAZINACARBOXAMIDA COM ÍONS LANTÂNIO E
LANTANÍDEOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovada em: 29 de julho de 2016.

Comissão Examinadora:



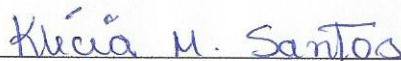
Dra. Maria de Fátima Vitória de Moura – UFRN (orientadora)



Dr. Ótom Anselmo de Oliveira – UFRN



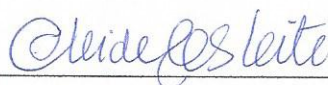
Dr. Filipe Martel de Magalhães Borges – UFRN



Dra. Klécia Moraes dos Santos – UFRN



Dr. Daniel Freitas Freire Martins – UFRSA



Dra. Cleide Maria da Silva Leite – UNILAB

Aos meus pais Raimundo Ferreira de Carvalho (*in memoriam*) e minha querida mãe Maria Borges de Carvalho por todo amor, carinho e apoio dados ao longo dessa caminhada, a minha eterna gratidão;

À minha amada Rosimere Maria Lima Freire, por seu amor, carinho e incentivo na busca por mais conhecimento;

Aos meus irmãos Geane, George, Gizele, Gilmara e Girlene.

A minha sobrinha Ana Beatriz e aos meus cunhados Diassis, Júnior e Miquéias.

AGRADECIMENTOS

A **DEUS**, por ter me proporcionado força para continuar na minha jornada, que em todos os momentos de minha vida está presente, me guardando e me guiando com sua luz e mão protetora, meu muito obrigado **SENHOR**;

A professora Dra. Maria de Fátima Vitória de Moura por todo incentivo, apoio, confiança, amizade e orientação no desenvolvimento deste trabalho;

Aos professores Dr. Ótom Anselmo de Oliveira e o Dr. Ademir Oliveira da Silva pela disponibilidade e por ter aceitado serem meus co-orientadores;

Ao professor e amigo, Dr. João Bosco Lucena de Oliveira, pelo acolhimento em seu laboratório e pelos momentos de discussão e realização deste trabalho;

Ao professor Dr. José Carlos Vieira de Miranda (UECE), pela amizade, companheirismo e pelos momentos de discussão, apoio e incentivo, além dos momentos descontraídos que proporcionou não só a mim, mas para todos aqueles que o conhecia, meus sinceros agradecimentos;

Ao professor Dr. Ademir Oliveira da Silva, pela ajuda na análise e na interpretação dos resultados de espectroscopia na região do Visível;

Ao meu grande amigo e técnico Antônio Marcos Urbano do Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica (LAMMEN) do ECT, que prontamente me atendeu e realizou as análises de difração de raios-X e de infravermelho médio.

Ao meu amigo e técnico Joadir Humberto da central analítica, pela disponibilidade e prontidão em auxiliar nas análises de espectroscopia no ultravioleta-visível e de luminescência;

Aos professores e amigos do IFRN, Marcelo, Chiquinho, Sidney, Gustavo, Ary, Neilson, pela amizade, companheirismo e solidariedade nos momentos difíceis;

A aluna do curso de graduação em Engenharia dos Materiais da UFRN, Thatiana Cristina Pereira de Macedo, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios-X;

A aluna do curso de graduação em Química da UFRN, Heloisa, pelas análises de termogravimetria-análise térmica diferencial simultânea e calorimetria exploratória diferencial;

Ao amigo em especial Glécio Flávio e família pelos incontáveis momentos de convivência e companheirismo durante a minha vida;

Aos meus amigos conquistados na UFRN Saulo, Alciney, Leonardo, Anderson, João Edson, Elias pela convivência, apoio e companheirismo diário;

A todos que compõem a minha família, que como são muitos não convém aqui citar seus nomes, pelo carinho, compreensão e incentivo. E aos familiares distantes, sempre estive com meus pensamentos em todos vocês, apesar da distância.

A todos que fazem parte do Laboratório de Química Analítica Aplicada (LAQUANAP) do Instituto de Química da UFRN;

Ao programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da UFRN, pela oportunidade e apoio dados para execução deste trabalho;

A Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro concedido para o desenvolvimento deste trabalho;

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente, para a realização desse trabalho.

As dificuldades podem parecer intransponíveis, mas a nossa força não está no braço..... Vem de DEUS! “lançando sobre ele toda a vossa ansiedade, porque ele tem cuidado de vós.”

1 Pedro Cap.5, Vers.7

RESUMO

No presente trabalho é descrito a síntese e a caracterização dos compostos de coordenação entre os nitratos de lantanídeos (III) e a pirazinacarboxamida (PyZ), visando uma possível aplicação funcional desses novos compostos como dispositivos moleculares conversores de luz. Os complexos obtidos foram caracterizados por meio de diversas técnicas analíticas, das quais podemos destacar: análise elementar, condutividade eletrolítica molar, termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) simultânea, calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia de absorção no infravermelho médio (FT-IR), espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS), difratometria de raios-X (DRX) pelo método do pó, espectroscopia de absorção eletrônica (UV-Vis) a 298 K e espectroscopia de luminescência a 298 K. Através dos resultados de análise elementar, termogravimetria e de condutividade eletrolítica molar, foi possível propor as seguintes fórmulas moleculares: $[\text{Ln}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La-Eu}$) e $[\text{Ln}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Gd-Dy}$). As curvas TG-DTA e DSC forneceram informações a respeito da desidratação, degradação, estabilidade e natureza dos eventos térmicos referentes aos processos de decomposição. Os dados de condutividade, tanto em nitrometano como em acetonitrila, sugeriram comportamento de eletrólito 1:1 para todos os compostos, reforçando os resultados dos espectros de absorção na região do infravermelho médio, que indicaram a presença de nitrato não coordenado aos íons metálicos. Nos espectros eletrônicos no UV-Vis observou-se o deslocamento das bandas de absorção dos complexos estudados, quando comparadas às bandas do ligante livre, sugerindo a coordenação do íon metálico central com o ligante pirazinacarboxamida. A análise dos espectros de absorção na região do infravermelho (FT-IR) permitiram estabelecer que os sítios de coordenação do ligante PyZ com o íon metálico são o oxigênio carbonílico e o nitrogênio α do anel pirazínico. A interpretação dos difratogramas de raios-X revelou a existência de três séries isomórficas: a primeira compreende os compostos de La^{3+} e Ce^{3+} , a segunda os compostos de Pr^{3+} ao Tb^{3+} e a terceira ao composto de Dy^{3+} . O estudo das bandas hipersensitivas do complexo de neodímio no estado sólido a 298 K permitiu determinar os parâmetros espectroscópicos, cujos valores numéricos indicam que a interação metal-ligante é essencialmente eletrostática. A partir dos espectros eletrônicos obtidos em solução de acetonitrila e etanol calculou-se a força do oscilador (P), cujos valores sugerem uma maior influência do etanol na esfera de coordenação do íon Nd^{3+} . O espectro de emissão do complexo de gadolínio revelou que a energia do estado tripleto excitado do ligante

PyZ, encontra-se acima dos níveis emissores dos íons Eu e Tb, o que favorece o processo de transferência de energia metal-ligante. Baseando-se na análise do espectro de emissão do composto de európio no estado sólido a 298 K, foi possível atribuir uma microsimetria aproximadamente D_{2d} , consistente com a geometria de um dodecaedro distorcido para o composto. A análise de luminescência sugere que os complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} e Dy^{3+} apresentam emissões características na região dos íons lantanídeos, porém, quando em solução de acetonitrila, apenas o complexo de samário não apresentou emissão na região do visível por ter possivelmente sua luminescência suprimida pela presença do solvente.

Palavras-chave: Complexos. Luminescência. Pirazinacarboxamida. Lantanídeos.

ABSTRACT

This present work describes the synthesis and characterization of coordination compounds between lanthanide nitrate (III) and pyrazinecarboxamide (PyZ), intending a possible functional application of these new compounds as molecular light conversion devices. The obtained compounds were characterized by various analytical techniques, of which we highlight: elemental analysis, molar electrolytic conductivity, thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) simultaneous, differential scanning calorimetry (DSC), absorption spectroscopy in mid infrared (FT-IR) spectroscopy by energy dispersive X-ray (EDS), diffraction X-ray (XRD) by the powder method spectroscopy electronic absorption (UV-Vis) at 298 K and luminescence spectroscopy at 298 K. From the results of elemental analysis, thermogravimetry and molar electrolytic conductivity, it was possible to propose the following molecular formulas: $[\text{Ln}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{La-Eu}$) and $[\text{Ln}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Gd-Dy}$). The TG-DTA and DSC curves provided information about dehydration, degradation, stability and nature of thermal events related to decomposition processes. The conductivity data, both nitromethane and acetonitrile, suggested an electrolyte behavior 1:1 for all compounds, reinforcing the results of the absorption spectra in the middle infrared region, which indicated the presence of nitrate is not coordinated to the metal ions. Regarding the electronic spectra UV-Vis, it was observed displacement of the absorption bands of the studied complexes, when compared to the free ligand bands, suggesting the coordination of the central metal ion with the binder pyrazinecarboxamide. The analysis of absorption spectra in the infrared (FT-IR) leads to stabilize that sites of coordination with the PyZ binder metal ion are carbonyl oxygen and nitrogen α pyrazine ring. The interpretation of X-ray diffraction revealed the existence of three isomorphous series: the first comprises those compounds of La^{3+} and Ce^{3+} , the second compounds of the Pr^{3+} , Tb^{3+} and Dy^{3+} to the third compound. The study of hypersensitive bands of neodymium complex in the solid state at 298 K allowed the determination of spectroscopic parameters, numerical values which indicate that metal-ligand interaction is essentially electrostatic. The oscillator strength (P) was calculated from the electronic spectra in acetonitrile solution and ethanol. The P values suggest a greater influence of ethanol in coordination ion Nd^{3+} ion. The emission spectrum of the gadolinium complex showed that the energy of the excited triplet state PyZ binder is between the emitting level of the Tb ions and I, which favors the process of metal-ligand energy transfer. Based on the analysis of the europium compound emission spectrum in the

solid state at 298 K, it was possible to assign a microsymmetry approximately D_{2d} , consistent with the geometry of a distorted dodecahedron for the compound. Luminescence analysis suggests that the complexes of Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} and Dy^{3+} display characteristic emissions in the region of lanthanide ions, however, when in acetonitrile solution, only samarium complex showed no emission in the visible region, probably because a suppression of luminescence by the presence of the solvent.

Keywords: Complexes. Luminescence. Pyrazinecarboxamide. Lanthanides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Abundância das terras raras na crosta terrestre.....	34
Figura 2	Classificação dos elementos Terras Raras segundo a IUPAC e a sua posição na Tabela periódica. Imagens da pedra de Itérbio e de Johan Gadolin.....	34
Figura 3	Raio atômico e iônico dos elementos lantanídeos (Ln).....	37
Figura 4	Função de distribuição radial para os orbitais 4f, 5s e 5p.....	38
Figura 5	Geometrias de coordenação para os íons lantanídeos (Ln^{3+}).....	39
Figura 6	Diagrama parcial dos níveis de energia de um íon Ln^{3+} ilustrando os desdobramentos quando esses são submetidos a um campo ligante...	41
Figura 7	Ilustração da quebra de degenerescência em $2J+1$ quando os subníveis são submetidos a um campo gerado pelo ligante.....	43
Figura 8	Diagrama dos níveis de energia para os íons lantanídeos trivalentes..	44
Figura 9	Estrutura química da pirazinacarboxamida (PyZ).....	48
Figura 10	Reação representativa de ativação da pirazinacarboxamida (PyZ).....	49
Figura 11	Representação do modo de ação do fármaco (PyZ).....	50
Figura 12	Estrutura do polimorfo α da pirazinacarboxamida (PyZ).....	52
Figura 13	Estrutura do polimorfo β da pirazinacarboxamida (PyZ).....	52
Figura 14	Estrutura do polimorfo δ da pirazinacarboxamida (PyZ).....	53
Figura 15	Estrutura do polimorfo γ da pirazinacarboxamida (PyZ).....	54
Figura 16	Modos característicos de coordenação da pirazinacarboxamida. Forma monodentado: via oxigênio carbonílico (a); via nitrogênio delta (b); via nitrogênio alfa (c). Forma bidentado: via oxigênio carbonílico e nitrogênio da amida (d); via nitrogênio alfa e oxigênio carbonílico (e). Forma monodentado em ponte: via nitrogênio delta (f).....	55
Figura 17	Projeção da estrutura molecular ao longo do eixo b do íon complexo $[\text{Cu}(\text{PyZ})_2]^{2+}$	59

Figura 18	Representação estrutural do polímero de coordenação: (a) Folhas ligadas por ligações de hidrogênio intermoleculares (b) Folhas de Cu(I) triconectadas.....	59
Figura 19	Representação estrutural do complexo $[\text{Cu}(\text{PZA})_2\text{I}]_n$ estabilizado por ligações de hidrogênio intermoleculares.....	60
Figura 20	Representação estrutural do complexo $[\text{Cu}(\text{PyZ})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. A molécula de água de cristalização foi omitida para maior clareza.....	60
Figura 21	Representação da estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{IDA})(\text{PZA})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ estabilizada por ligações de hidrogênio.....	61
Figura 22	Representação estrutural da Cadeia de 1D do polímero de coordenação.....	61
Figura 23	Representação estrutural do complexo de prata (I) com a PyZ.....	62
Figura 24	Estrutura molecular proposta: $[\text{Cu}(\text{PyZ})_2](\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ (a) ; $[\text{Cu}(\text{PyZ})_2\text{Cl}_2]$ (b).....	62
Figura 25	Representação estrutural do complexo $[\text{HgBr}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2]_n$	63
Figura 26	Representação estrutural do complexo $[\text{HgCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2]_n$	63
Figura 27	Representação estrutural do complexo $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$	64
Figura 28	Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_2\text{-(C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$	64
Figura 29	Representação estrutural do complexo $\{[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2\}_n$	65
Figura 30	Representação estrutural do complexo $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$.	65
Figura 31	Representação estrutural dos complexos: (a) $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2\text{Cl}_2]$ e (b) $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2\text{Br}_2]$	66
Figura 32	Fórmula estrutural do complexo $[\text{CuI}(\text{PyZ})]_n$	66
Figura 33	Representação estrutural da unidade assimétrica do complexo $[\text{CuI}(\text{PyZ})]_n$	67
Figura 34	Estrutura química do grupo nitrato.....	67
Figura 35	Formas contribuintes possíveis para o íon nitrato.....	68
Figura 36	Modos de coordenação possíveis do grupo nitrato.....	70

Figura 37	Representação do estado fundamental e dos estados excitados singlete e tripleto.....	71
Figura 38	Diagrama de Jablonski: representação dos principais processos fotofísicos envolvendo transições eletrônicas intramoleculares em moléculas excitadas.....	73
Figura 39	Espectro de emissão de um complexo de európio, indicando as transições típicas do íon Eu^{3+}	76
Figura 40	Excitação direta do íon central emissor.....	77
Figura 41	Supressão da luminescência do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} pela presença do oscilador O-H.....	79
Figura 42	Diagrama dos níveis de energia ilustrando os processos de transferência de energia ligante-metal. As setas vermelha e preta indicam emissão e absorção da radiação, respectivamente. As setas pretas pontilhadas representam a transferência de energia e as setas azuis representam o decaimento não radiativo.....	80
Figura 43	Representação esquemática dos mecanismos de transferência de energia intramolecular em compostos de íons lantanídeos.....	81
Figura 44	Esquema representando o processo de efeito antena. (a) Ligante coletor: absorção de energia (b) Transferência de energia ligante-metal (c) Emissão de energia.....	82
Figura 45	Processo de síntese dos nitratos hidratados de lantanídeos.....	90
Figura 46	Representação do sistema reacional usado nas sínteses dos complexos dos íons Ln^{3+}	91
Figura 47	Processo de obtenção dos complexos da pirazinacarboxamida com os íons lantanídeos trivalentes.....	92
Figura 48	Imagens dos complexos preparados.....	101
Figura 49	Intervalos de fusão dos complexos em função do raio iônico dos íons Ln^{3+}	109
Figura 50	Curvas TG, DTG e DTA da pirazinacarboxamida obtidas em cadinho de platina usando uma massa de 4,3590 mg da amostra.....	110
Figura 51	Curva DSC da pirazinacarboxamida obtida em cadinho de platina usando uma massa de 4,3590 mg da amostra.....	111
Figura 52	Curvas TG, DTG e DTA do complexo da pirazinacarboxamida com o íon La^{3+}	114

Figura 53	Curvas TG, DTG e DTA do complexo da pirazinacarboxamida com o íon Tb^{3+}	114
Figura 54	Curvas TG, DTG e DTA do complexo da pirazinacarboxamida com o íon Nd^{3+}	117
Figura 55	Curvas TG, DTG e DTA do complexo da pirazinacarboxamida com o íon Sm^{3+}	118
Figura 56	Curvas TG, DTG e DTA do complexo da pirazinacarboxamida com o íon Eu^{3+}	118
Figura 57	Curvas TG, DTG e DTA do complexo da pirazinacarboxamida com o íon Gd^{3+}	118
Figura 58	Curvas TG, DTG e DTA do complexo da pirazinacarboxamida com o íon Pr^{3+}	121
Figura 59	Curvas TG, DTG e DTA do complexo da pirazinacarboxamida com o íon Dy^{3+}	121
Figura 60	Curvas TG, DTG e DTA do complexo da pirazinacarboxamida com o íon Ce^{3+}	123
Figura 61	Curva DSC do complexo PyZ-La.....	127
Figura 62	Curva DSC do complexo PyZ-Ce.....	127
Figura 63	Curva DSC do complexo PyZ-Pr.....	128
Figura 64	Curva DSC do complexo PyZ-Nd.....	128
Figura 65	Curva DSC do complexo PyZ-Sm.....	129
Figura 66	Curva DSC do complexo PyZ-Eu.....	129
Figura 67	Curva DSC do complexo PyZ-Gd.....	130
Figura 68	Curva DSC do complexo PyZ-Tb.....	130
Figura 69	Curva DSC do complexo PyZ-Dy.....	131
Figura 70	Espectro de absorção na região do infravermelho da pirazinacarboxamida (PyZ).....	132
Figura 71	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo PyZ-La.....	135
Figura 72	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo PyZ-Ce.....	135

Figura 73	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo PyZ-Pr.....	136
Figura 74	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo PyZ-Nd.....	136
Figura 75	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo PyZ-Sm.....	137
Figura 76	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo PyZ-Eu.....	137
Figura 77	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo PyZ-Gd.....	138
Figura 78	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo PyZ-Tb.....	138
Figura 79	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo PyZ-Dy.....	139
Figura 80	Espectro de absorção na região do UV-Vis do ligante PyZ em acetonitrila.....	146
Figura 81	Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo PyZ-La.....	147
Figura 82	Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo PyZ-Ce.....	147
Figura 83	Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo PyZ-Pr.....	147
Figura 84	Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo PyZ-Nd.....	148
Figura 85	Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo PyZ-Sm.....	148
Figura 86	Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo PyZ-Eu.....	148
Figura 87	Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo PyZ-Gd.....	149
Figura 88	Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo PyZ-Tb.....	149

Figura 89	Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo PyZ-Dy.....	149
Figura 90	Espectro de EDS do complexo PyZ-La.....	153
Figura 91	Espectro de EDS do complexo PyZ-Ce.....	153
Figura 92	Espectro de EDS do complexo PyZ-Pr.....	153
Figura 93	Espectro de EDS do complexo PyZ-Nd.....	154
Figura 94	Espectro de EDS do complexo PyZ-Sm.....	154
Figura 95	Espectro de EDS do complexo PyZ-Eu.....	154
Figura 96	Espectro de EDS do complexo PyZ-Gd.....	155
Figura 97	Espectro de EDS do complexo PyZ-Tb.....	155
Figura 98	Espectro de EDS do complexo PyZ-Dy.....	155
Figura 99	Difratograma de raios-X da pirazinacarboxamida (PyZ).....	156
Figura 100	Difratograma de raios-X para o complexo PyZ-La.....	157
Figura 101	Difratograma de raios-X para o complexo PyZ-Eu.....	158
Figura 102	Difratograma de raios-X para o complexo PyZ-Dy.....	158
Figura 103	Espectros de absorção eletrônica do composto de neodímio no estado sólido.....	164
Figura 104	Espectros de absorção eletrônica do composto de neodímio em solução: (a) acetonitrila e (b) etanol.....	167
Figura 105	Imagens dos complexos: (a) PyZ-Eu (b) PyZ-Tb (c) PyZ-Sm e (d) PyZ-Dy sob radiação ultravioleta ($\lambda_{exc}= 254$ nm).....	169
Figura 106	Espectro de excitação do composto PyZ no estado sólido à 298K.....	170
Figura 107	Espectro de emissão do composto PyZ no estado sólido à 298K.....	170
Figura 108	Espectro de excitação no estado sólido do composto PyZ-Gd à 298K.....	171
Figura 109	Espectro de emissão no estado sólido do composto PyZ-Gd ($\lambda_{ex}=288$ nm).....	173

Figura 110	Espectro de excitação no estado sólido do composto PyZ-Eu à 298K.....	174
Figura 111	Espectro de emissão no estado sólido do composto PyZ-Eu à 298K.....	174
Figura 112	Poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} no composto PyZ-Eu descrito como um dodecaedro trigonal com simetria D_{2d}	177
Figura 113	Espectro de excitação no estado sólido do composto PyZ-Tb à 298K.....	178
Figura 114	Espectro de emissão no estado sólido do composto PyZ-Tb à 298K.....	179
Figura 115	Diagrama de nível de energia ilustrando as transições típicas para o íon Tb^{3+}	180
Figura 116	Espectro de excitação no estado sólido do composto PyZ-Sm à 298K.....	181
Figura 117	Espectro de emissão no estado sólido do composto PyZ-Sm à 298K.....	182
Figura 118	Espectro de excitação no estado sólido do composto PyZ-Dy à 298K.....	184
Figura 119	Espectro de emissão no estado sólido do composto PyZ-Dy à 298K.....	185
Figura 120	Espectro de emissão obtido em solução de acetonitrila do composto PyZ-Dy.....	186
Figura 121	Diagrama parcial dos níveis de energia do estado tripleto do ligante PyZ e dos estados emissores do íon Eu^{3+}	187
Figura 122	Diagrama parcial dos níveis de energia do estado tripleto do ligante PyZ e dos estados emissores do íon Tb^{3+}	187
Figura 123	Espectro de emissão em solução do ligante PyZ à 298 K.....	189
Figura 124	Espectro de emissão em solução do composto PyZ-Eu à 298K.....	191
Figura 125	Complexo PyZ-Eu: (a) sem a presença da luz ultravioleta; (b), (c) e (d) com a presença da luz ultravioleta.....	191
Figura 126	Espectro de emissão em solução do composto PyZ-Tb à 298K.....	192

Figura 127	Complexo PyZ-Tb: (a) sem a presença da luz ultravioleta; (b), (c) e (d) com a presença da luz ultravioleta.....	192
Figura 128	Espectro de emissão em solução do composto PyZ-Sm à 298 K.....	193
Figura 129	Espectro de excitação em solução do complexo PyZ-La à 298 K.....	194
Figura 130	Espectro de emissão em solução do complexo PyZ-La à 298 K.....	194
Figura 131	Espectro de excitação em solução do complexo PyZ-Ce à 298K.....	195
Figura 132	Espectro de emissão em solução do complexo PyZ-Ce à 298K.....	196
Figura 133	Espectro de emissão em solução do complexo PyZ-Pr à 298K.....	197
Figura 134	Espectro de emissão em solução do complexo PyZ-Nd à 298K.....	197
Figura 135	Fórmula estrutural proposta para os complexos.....	198

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Configuração eletrônica dos átomos e íons lantanídeos trivalentes.....	35
Tabela 2	Valores de L e S e termo básico do íon lantanídeo Nd ³⁺	46
Tabela 3	Número de estados e níveis em J para configuração f do íon Nd ³⁺	46
Tabela 4	Número de microestados para os termos da configuração f do íon Nd ³⁺	47
Tabela 5	Os diferentes tipos de luminescência e seus métodos de excitação..	70
Tabela 6	Dados referentes às substâncias utilizadas nos procedimentos experimentais.....	87
Tabela 7	Resultados analíticos para os compostos preparados.....	99
Tabela 8	Características dos compostos sintetizados.....	102
Tabela 9	Solubilidade da PyZ e dos complexos sintetizados em diferentes solventes.....	103
Tabela 10	Dados de condutividade molar (Λ_M) para os complexos obtidos, em solução de nitrometano e acetonitrila a temperatura de 25°C.....	106
Tabela 11	Intervalos sugeridos para valores de condutividade molar (Λ_M) para diferentes tipos de eletrólitos em concentração (10^{-3} mol L ⁻¹)..	107
Tabela 12	Intervalo de fusão do ligante PyZ e dos complexos.....	108
Tabela 13	Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG e DTA dos complexos PyZ-La e PyZ-Tb.....	115
Tabela 14	Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG e DTA dos complexos PyZ-Nd e PyZ-Sm, PyZ-Eu e PyZ-Gd.....	119
Tabela 15	Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG e DTA dos complexos PyZ-Pr e PyZ-Dy.....	122
Tabela 16	Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG e DTA do complexo PyZ-Ce.....	124
Tabela 17	Resultados termoanalíticos (TG) para os complexos [Ln(L) ₂ (NO ₃) ₂]NO ₃ .xH ₂ O.....	124

Tabela 18	Temperatura dos picos (T_p) e entalpias (ΔH) de desidratação e decomposição dos complexos.....	131
Tabela 19	Frequências vibracionais no infravermelho do ligante pirazinacarboxamida e suas respectivas atribuições.....	133
Tabela 20	Bandas selecionadas dos espectros no infravermelho para os complexos de La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}	142
Tabela 21	Frequências (cm^{-1}) atribuídas ao grupo nitrato no infravermelho....	144
Tabela 22	Critérios de diagnóstico espectroscópico do grupo nitrato nos complexos.....	145
Tabela 23	Dados correspondentes as bandas observadas nos espectros eletrônicos do ligante PyZ e dos complexos com os íons (La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}).....	151
Tabela 24	Parâmetros espectroscópicos para o composto PyZ-Nd registrado a partir do espectro no estado sólido a temperatura ambiente.....	166
Tabela 25	Força do oscilador do composto de neodímio na região hipersensível $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$ em solução à temperatura ambiente.....	167
Tabela 26	Correlação entre as atribuições para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$ do complexo de Eu^{3+}	176
Tabela 27	Desdobramento dos níveis 7F_J ($J = 0, 1$ e 2) e atividade das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do íon Eu^{3+} para as simetrias D_{3h} e D_{2d}	176
Tabela 28	Energias de transição dos níveis $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6-3$) observadas no espectro de emissão do complexo PyZ-Tb.....	180
Tabela 29	Energias de transição dos níveis $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J = 5/2, 7/2$ e $9/2$) observadas no espectro de emissão do complexo PyZ-Sm.....	182
Tabela 30	Energias de transição dos níveis $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J = 15/2$ e $13/2$) observadas no espectro de emissão do complexo PyZ-Dy.....	185

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	Equação para determinar o número de microestados para um átomo ou íon com n elétrons f equivalentes.....	45
Equação 2	Equação da reação de síntese dos nitratos de lantanídeos hidratados ($\text{Ln}^{3+} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Dy}$).....	89
Equação 3	Equação da reação de síntese do nitrato de térbio hidratado.....	89
Equação 4	Equação da reação de síntese dos compostos de lantanídeos ($\text{Ln}^{3+} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu}$).....	92
Equação 5	Equação da reação de síntese dos compostos de lantanídeos ($\text{Ln}^{3+} = \text{Gd, Tb e Dy}$).....	92
Equação 6	Expressão reduzida para determinação da condutividade molar.....	105
Equação 7	Expressão matemática para determinação da força do oscilador.....	160
Equação 8	Expressão matemática para determinação do efeito nefelauxético em função dos parâmetros de Racah.....	162
Equação 9	Expressão matemática para determinação do efeito nefelauxético em função dos baricentros das transições hipersensíveis.....	162
Equação 10	Expressão matemática para determinação do efeito nefelauxético em função dos baricentros das transições não hipersensíveis.....	162
Equação 11	Expressão matemática para determinação do efeito nefelauxético médio.....	163
Equação 12	Expressão matemática para determinação do fator de covalência.....	163
Equação 13	Expressão matemática para determinação do parâmetro covalente de Sinha.....	163
Equação 14	Expressão da razão de assimetria para o íon Sm^{3+}	183
Equação 15	Expressão da razão de assimetria para o íon Eu^{3+}	183

LISTA DE SIGLAS, ABREVIACOES E SÍMBOLOS

CH ₃ CN	Acetonitrila
EDTA	cido Etilenodiamina Tetra-Acético
DTA	Análise Térmica Diferencial
	Angstrom
C ₆ H ₅ CO ₂ ⁻	ânion benzoato
IDA ⁻	ânion iminodiacetato
POA ⁻	ânion pirazinoato
CF ₃ SO ₃ ⁻	ânion trifluorometanosulfonato
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
C _p	Ciclopentadienil
PyZ-Ce	Complexo cério pirazinacarboxamida
PyZ-Dy	Complexo disprósio pirazinacarboxamida
PyZ-Eu	Complexo európio pirazinacarboxamida
PyZ-Gd	Complexo gadolínio pirazinacarboxamida
PyZ-La	Complexo lantânio pirazinacarboxamida
PyZ-Nd	Complexo neodímio pirazinacarboxamida
PyZ-Pr	Complexo praseodímio pirazinacarboxamida
PyZ-Sm	Complexo samário pirazinacarboxamida
PyZ-Tb	Complexo térbio pirazinacarboxamida
C _m	Concentração em quantidade de matéria (mmol L ⁻¹)
 _M	Condutividade eletrolítica molar ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
K	Condutividade específica
γ	Deformações fora do plano
δ	Deformações no plano
DRX	Difracção de Raios-X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
S	Estado singleto
T	Estado tripleto
C ₅ H ₅ N ₃ O	Fórmula molecular da pirazinacarboxamida

ν_a	Frequência de estiramento assimétrico (s^{-1})
ν	Frequência de estiramento (s^{-1})
ν_s	Frequência de estiramento simétrico (s^{-1})
FT-IR	Infravermelho médio com transformada de Fourier
Ln^{3+}	Íon lantanídeo (III)
L	Ligante
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
x	Número de moléculas de água
PyZ	Pirazinacarboxamida
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria derivativa
u.a	Unidade arbitrária
ΔS^*	Varição da multiplicidade de Spin

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	30
2	OBJETIVOS.....	32
2.1	GERAIS	32
2.2	ESPECÍFICOS.....	32
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	33
3.1	PROPRIEDADES DOS LANTANÍDEOS E TERRAS RARAS.....	33
3.1.1	Considerações gerais.....	33
3.1.2	Algumas características eletrônicas dos íons lantanídeos.....	35
3.1.3	Características dos compostos de coordenação com íons lantanídeos.....	38
3.2	FUNDAMENTOS DOS NÍVEIS DE ENERGIA DOS ÍONS LANTANÍDEOS.....	40
3.2.1	Níveis de energia do íon Nd³⁺	44
3.3	CONSIDERAÇÕES SOBRE O LIGANTE.....	48
3.3.1	Pirazinacarboxamida (PyZ).....	48
3.3.2	Considerações estruturais da pirazinacarboxamida (PyZ).....	51
3.3.3	Alguns aspectos sobre a coordenação da pirazinacarboxamida (PyZ).....	54
3.4	A QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DO LIGANTE PIRAZINACARBOXAMIDA.....	56
3.4.1	Compostos de coordenação com íons lantanídeos.....	56
3.4.2	Compostos de coordenação com metais de transição.....	59
3.5	CONSIDERAÇÕES SOBRE O ÍON NITRATO.....	67
3.5.1	Alguns aspectos sobre a estrutura do ânion nitrato (NO₃⁻).....	67
3.5.2	Alguns aspectos sobre a coordenação do ânion nitrato.....	68

3.6	LUMINESCÊNCIA DOS ÍONS LANTANÍDEOS.....	70
3.6.1	Conceitos gerais de luminescência.....	70
3.6.2	Luminescência molecular.....	71
3.6.3	Íons Ln ³⁺ Luminescentes.....	74
3.6.4	Transferência de energia em complexos de íons Ln ³⁺	77
3.6.5	Efeito Antena.....	78
3.7	APLICAÇÕES DOS ÍONS LANTANÍDEOS COMO SONDAS LUMINESCENTES.....	83
4	PARTE EXPERIMENTAL	86
4.1	ASPECTOS GERAIS.....	86
4.2	REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS.....	86
4.3	PURIFICAÇÃO DO LIGANTE.....	88
4.3.1	Recristalização da pirazinacarboxamida.....	88
4.4	PREPARAÇÕES DOS SAIS HIDRATADOS DE LANTANÍDEOS.	88
4.4.1	Preparação dos nitratos hidratados de íons lantanídeos (Ln = La ³⁺ , Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Gd ³⁺ , Tb ³⁺ e Dy ³⁺).....	88
4.5	SÍNTESE DOS COMPLEXOS PyZ-Ln ³⁺	91
4.6	SÍNTESE DO COMPLEXO DO ÍON Eu ³⁺	93
4.6.1	Procedimento 1.....	93
4.6.2	Procedimento 2.....	93
4.7	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS.....	94
4.7.1	Caracterização físico-química.....	94
4.7.1.1	Teste de Solubilidade.....	94
4.7.1.2	Intervalos de fusão aparentes.....	94
4.7.1.3	Análise Elementar de C, H, N.....	94
4.7.1.4	Análise quantitativa dos íons Ln ³⁺	95

4.7.1.5	Determinação dos íons nitrato.....	95
4.7.1.6	Medidas de Condutividade Molar.....	95
4.7.1.7	Medida do Índice de Refração.....	95
4.7.2	Caracterização espectroscópica.....	96
4.7.2.1	Espectroscopia de absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	96
4.7.2.2	Espectroscopia de absorção eletrônica na região do visível.....	96
4.7.2.3	Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho (FT-IR).....	96
4.7.2.4	Espectroscopia eletrônica de Luminescência.....	96
4.7.3	Caracterização morfológica e estrutural.....	97
4.7.3.1	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	97
4.7.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	97
4.7.3.3	Difração de Raios-X de pó (DRX).....	97
4.7.4	Caracterização térmica.....	98
4.7.4.1	Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial simultânea (TG/DTA).....	98
4.7.4.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	98
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	99
5.1	RESULTADOS ANALÍTICOS E CARACTERÍSTICAS GERAIS....	99
5.1.1	Estequiometria proposta.....	99
5.1.2	Propriedades organolépticas dos complexos.....	100
5.2	TESTE DE SOLUBILIDADE.....	103
5.2.1	Teste de solubilidade do ligante PyZ e dos complexos	103
5.3	CONDUTIVIDADE ELETROLÍTICA MOLAR.....	104
5.4	DETERMINAÇÃO DE INTERVALOS DE FUSÃO DOS COMPLEXOS.....	108

5.5	ANÁLISE TÉRMICA DO LIGANTE PIRAZINACARBOXAMIDA.	109
5.5.1	Análise Termogravimétrica (TG/DTA)	109
5.5.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	110
5.6	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS COMPLEXOS.....	111
5.6.1	Termogravimetria dos complexos PyZ-La e PyZ-Tb	112
5.6.2	Termogravimetria dos complexos PyZ-Nd, PyZ-Sm, PyZ-Eu e PyZ-Gd	115
5.6.3	Termogravimetria dos complexos PyZ-Pr e PyZ-Dy	119
5.6.4	Termogravimetria do complexo PyZ-Ce	122
5.7	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	126
5.7.1	Análise calorimétrica dos complexos	126
5.8	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	132
5.8.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio da PyZ	132
5.8.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos complexos PyZ-Ln³⁺	134
5.9	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA.....	145
5.9.1	Espectro de absorção eletrônica (UV-Vis) da PyZ	145
5.9.2	Espectros de absorção eletrônica (UV-Vis) dos complexos	146
5.10	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS).....	152
5.11	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (MÉTODO DO PÓ).....	156
5.11.1	Difratograma de raios-X da pirazinacarboxamida (PyZ)	156
5.11.2	Difratograma de raios-X dos complexos	157
5.12	ESPECTROS ELETRÔNICOS NA REGIÃO DO VÍSEL.....	160
5.12.1	Análise e dados dos espectros de absorção na região do visível do composto de neodímio	164

5.13	ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA.....	168
5.13.1	Espectros de Fluorescência.....	168
5.13.2	Espectroscopia de Luminescência no estado sólido.....	168
5.13.2.1	Estudo espectroscópico do ligante (PyZ).....	169
5.13.2.1.1	<i>Espectroscopia de excitação do ligante (PyZ).....</i>	169
5.13.2.1.2	<i>Espectroscopia de emissão do ligante (PyZ).....</i>	170
5.13.2.2	Estudo espectroscópico do complexo PyZ-Gd.....	171
5.13.2.2.1	<i>Espectroscopia de excitação do complexo de Gd³⁺.....</i>	171
5.13.2.2.2	<i>Fosforescência do complexo de Gd³⁺.....</i>	171
5.13.2.3	Estudo espectroscópico do complexo de PyZ-Eu.....	173
5.13.2.3.1	<i>Espectroscopia de excitação do complexo de Eu³⁺.....</i>	173
5.13.2.3.2	<i>Espectroscopia de emissão do complexo de Eu³⁺.....</i>	174
5.13.2.4	Estudo espectroscópico do complexo PyZ-Tb.....	178
5.13.2.4.1	<i>Espectroscopia de excitação do complexo de Tb³⁺.....</i>	178
5.13.2.4.2	<i>Espectroscopia de emissão do complexo de Tb³⁺.....</i>	179
5.13.2.5	Estudo espectroscópico do complexo PyZ-Sm.....	181
5.13.2.5.1	<i>Espectroscopia de excitação do complexo de Sm³⁺.....</i>	181
5.13.2.5.2	<i>Espectroscopia de emissão do complexo de Sm³⁺.....</i>	181
5.13.2.6	Estudo espectroscópico do complexo PyZ-Dy.....	184
5.13.2.6.1	<i>Espectroscopia de excitação do complexo de Dy³⁺.....</i>	184
5.13.2.6.2	<i>Espectroscopia de emissão do complexo de Dy³⁺.....</i>	185
5.13.3	Diagrama de níveis de energia.....	187
5.13.4	Espectroscopia de Luminescência em solução.....	189
5.13.4.1	Espectroscopia de emissão do ligante (PyZ).....	189

5.13.4.2	Espectroscopia de emissão dos complexos com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+}	190
5.13.4.3	Espectroscopia de emissão do complexo com o íon Sm^{3+}	192
5.13.4.4	Espectroscopia de excitação e emissão dos complexos com os íons La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} e Nd^{3+}	193
5.13.4.4.1	<i>Espectroscopia de excitação e emissão do complexo com o íon La^{3+}.</i>	193
5.13.4.4.2	<i>Espectroscopia de excitação e emissão do complexo com o íon Ce^{3+}.</i>	195
5.13.4.4.3	<i>Espectroscopia de emissão dos complexos com os íons Pr^{3+} e Nd^{3+}</i>	196
5.14	PROPOSIÇÃO DA FÓRMULA ESTRUTURAL.....	197
6	CONCLUSÕES	199
	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	201
	REFERÊNCIAS	202
	ANEXOS	235

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A pesquisa básica de novos complexos a base de íons lantanídeos é bastante interessante no que diz respeito à produção de materiais como ferramentas para uso em diagnóstico clínico. Atualmente, um campo em intensa atividade encontra-se na síntese de novos complexos de lantanídeos luminescentes que abrangem uma vasta gama de aplicações em diversos campos da ciência. Mas, para que possam ser aplicados, tais compostos devem apresentar ao mesmo tempo eficiência, segurança para a saúde humana e devem ser viáveis economicamente.

Há várias décadas, as propriedades fotofísicas dos íons lantanídeos têm motivado a busca por novos ligantes para formação de complexos de grande interesse em novas aplicações biomédicas. Dentre os vários ligantes orgânicos utilizados na síntese de compostos de coordenação, podemos destacar aqueles que possuem nitrogênio heterocíclico e o oxigênio carbonílico, como é o caso da pirazinacarboxamida (PyZ), que trata-se de um ligante bastante interessante no âmbito da química de coordenação, por apresentar eficiência como agentes quelantes frente a uma gama de íons metálicos.

Compostos altamente estáveis, os quais permitem o estudo em relação às suas propriedades físicas e químicas por meio de diversas técnicas analíticas, podem ser obtidos levando em consideração as características específicas do ligante, como a estereoquímica e a reatividade frente aos íons lantanídeos (III). Esses compostos podem apresentar as mais variadas aplicações em diversas áreas do conhecimento, como por exemplo, em marcadores luminescentes, fósforos para lâmpadas fluorescentes, mini lasers, micro dispositivos eletroluminescentes, dentre outros. A finalidade específica desses compostos depende de suas propriedades e as mesmas são usadas como seleção para uma aplicação funcional (LIMA; MALTA; JÚNIOR, 2005; MARTINS; ISOLANI, 2005).

Para que os complexos possam atuar como dispositivos luminescentes, seus ligantes devem possuir algumas características, sendo as principais: coeficiente de absorvidade molar elevado e energia do estado tripleto excitado suficientemente próximo do nível emissor do íon lantanídeo para que ocorra a transferência de energia (TEOTONIO, 2004).

A pirazinacarboxamida, ligante utilizado na síntese dos complexos, possui características interessantes inerentes ao seu uso como sensibilizador dos íons lantanídeos, destacando-se pelo fato de absorver energia no ultravioleta e transferi-la de forma não radiativa para o íon metálico, que finalmente é emitida radiativamente na região do visível.

Portanto, o ligante utilizado neste trabalho destaca-se por apresentar grupos cromóforos pirazínico e carbonila, o que faz as moléculas dessa classe apresentar altos coeficientes de extinção, podendo atuar como antenas em potencial.

Devido às propriedades peculiares dos materiais luminescentes, em especial aqueles a base de complexos de íons lantanídeos (Ln^{3+}), estes tem tido a preferência de profissionais de diversas áreas de estudos da ciência (BINNEMANS, 2009). Neste contexto, é na área da saúde, e em particular nos diagnósticos médicos, que se encontram as aplicações mais importantes dos íons de elementos lantanídeos.

Segundo Malta e coautores (2001), alguns compostos destes elementos possuem propriedades ópticas e espectroscópicas singulares que os tornam agentes em potencial, como uma séria alternativa à utilização como informativos estruturais e sondas analíticas em sistemas biológicos e químicos. Os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} têm si mostrado especialmente eficientes para atuar como sondas luminescentes, devido ao longo tempo de vida de seus estados excitados $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_4$ respectivamente.

O estudo da coordenação de ligantes orgânicos de qualquer natureza com íons lantanídeos é sem dúvida uma das áreas mais estudadas da química inorgânica. O grande interesse é consequência do aproveitamento das propriedades desses compostos em possibilitar suas aplicabilidades na produção de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) altamente eficientes, o que lhes credenciam à utilização como marcadores luminescentes em imunoenaios (SABBATINI; GUARDIGLI; LEHN, 1993).

São estas razões que motivaram a realização deste trabalho, no qual são estudadas as preparações de complexos de íons lantanídeos com a pirazinacarboxamida, enfatizando a caracterização e as propriedades fotoluminescentes dos complexos sintetizados. Outra grande motivação para a preparação desses novos materiais é a sua semelhança com outros complexos desses íons que apresentaram aplicações farmacológicas e utilização na área de diagnósticos médicos.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAIS

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar complexos entre o ligante pirazinacarboxamida (PyZ) com os íons lantânio e lantanídeos (La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} e Dy^{3+}). Além disso, tem-se como meta avaliar o processo de transferência de energia através da fotoluminescência do ligante e de seus respectivos complexos, analisando as possibilidades de suas aplicações na área da saúde como marcadores luminescentes.

2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar complexos da pirazinacarboxamida com íons lantânio e lantanídeos;
- Realizar a caracterização dos compostos obtidos através de análises físico-químicas como: intervalos de fusão, medidas de condutividade eletrolítica e microanálises elementares;
- Caracterizar os complexos usando as seguintes técnicas espectroscópicas: espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de absorção na região do UV-Visível, espectroscopia eletrônica de luminescência (excitação e emissão);
- Avaliar os aspectos morfológicos dos complexos obtidos usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva;
- Obter informações a respeito da cristalinidade e isomorfismo usando a técnica de difração de raios-X;
- Determinar a estabilidade térmica dos complexos através das técnicas de análise térmica: termogravimetria/análise térmica diferencial simultânea, calorimetria exploratória diferencial e realizar uma avaliação para definir os perfis de decomposição térmica dos compostos sintetizados.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PROPRIEDADES DOS LANTANÍDEOS E TERRAS RARAS

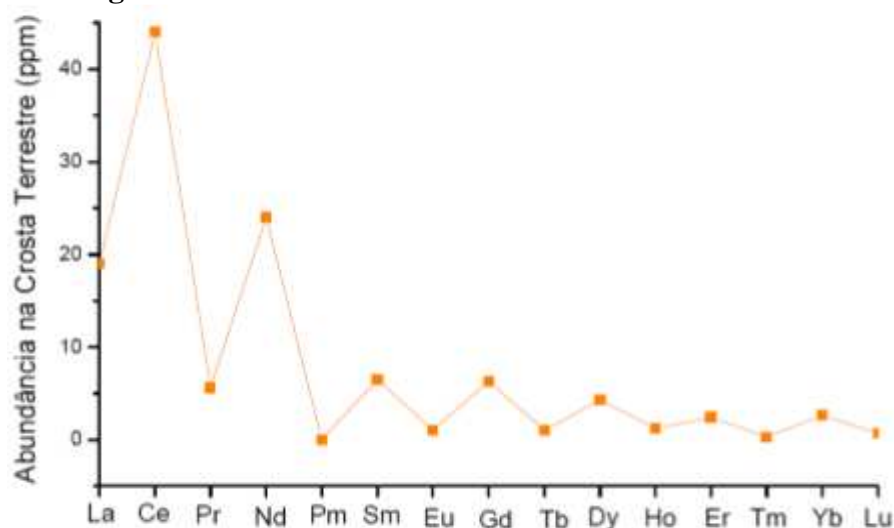
3.1.1 Considerações Gerais

A história dos elementos lantanídicos teve seu marco iniciado em 1787 com a descoberta de um mineral de cor preta encontrado por Arrhenius próximo a Ytterby na Suécia. Em 1794, Gadolin extraiu um óxido desse mineral, que o chamou de “Yterbia”. Em 1803, Klaproth encontrou outro mineral e o nomeou de “céri”, o mesmo atualmente é chamado de Cerita. Posteriormente, descobriu-se que desse mineral poderiam ser extraídos outros elementos como o lantânio, cério, samário, európio, gadolínio e dídímio, sendo que deste último foram isoladas duas terras raras, identificadas como praseodímio e neodímio. De outro mineral chamado de yttria, descobriu-se que apresentava também outras terras raras, e do mesmo foram extraídos os elementos ítrio, térbio, érbio, itérbio, escândio, hólmio, túlio, disprósio e lutécio (BUNZLI, et al., 2007).

A principal fonte de extração desses metais é o mineral monazita, que consiste de uma mistura de lantanídeos, com maior proporção de tório (Ln/Th)PO₄. Outro fosfato mineral de composição semelhante é a xenotima, que é considerada como fonte primordial de extração de lantanídeos pesados, como por exemplo, o ítrio (MARTINS; ISOLANI, 2005).

A expressão terras raras para estes elementos deveu-se à sua ocorrência em óxidos semelhantes aos materiais conhecidos como “terras”. Atualmente, esta expressão é imprópria para denominar tais elementos, pois sabe-se que não são tão raros, sendo que alguns lantanídeos são mais abundantes na crosta terrestre do que muitos outros elementos, como por exemplo, o cério que é encontrado na crosta terrestre em quantidade superior à do cobre. Os lantanídeos menos abundantes na crosta terrestre são o túlio (0,3 ppm) e o lutécio (0,7 ppm), no entanto, são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm) (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997; ABRÃO, 1994). Na Figura 1 é mostrada a predominância dos elementos de terras raras mais leves comparadas às mais pesadas. Vale ressaltar que, os elementos terras raras com carga nuclear par são mais abundantes que aqueles de carga nuclear ímpar, fato que decorre da maior estabilidade nuclear relacionada aos números de prótons pares (ABRÃO, 1994).

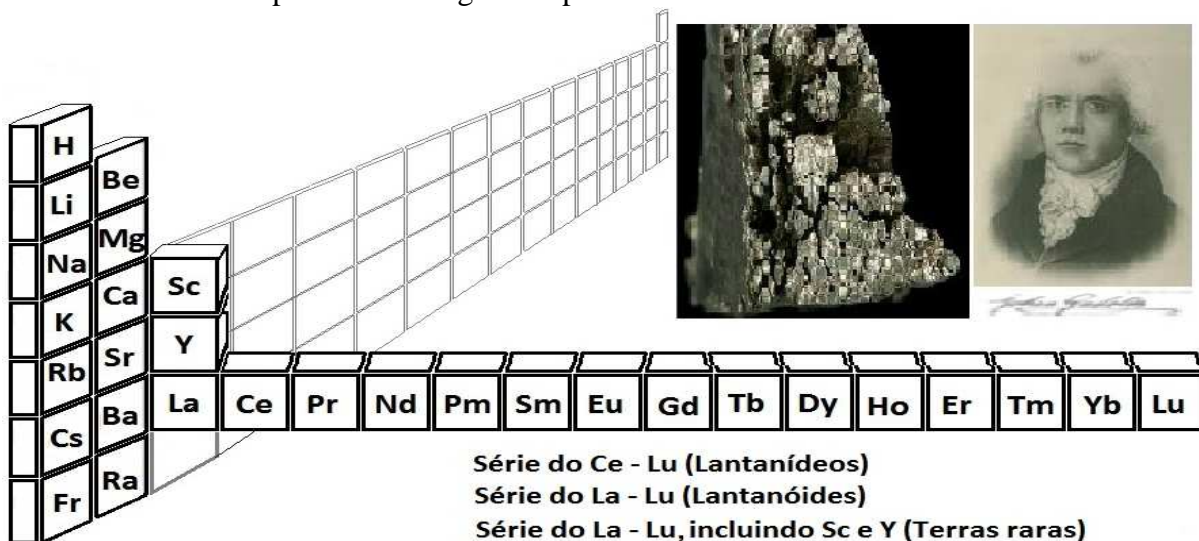
Figura 1 – Abundância das terras raras na crosta terrestre.



Fonte: Abrão (1994).

Os lantanídeos para os quais se utiliza o símbolo Ln, correspondem aos elementos da série do lantânio (lantanóides), que vai do lantânio (La, Z=57) ao lutécio (Lu, Z=71), dentre os quais ainda se incluem o ítrio (Y, Z=39) e o escândio (Sc, Z=21), conforme pode ser visualizado na Figura 2. No entanto, segundo as recomendações da IUPAC, o termo “lantanídeos” é restrito aos elementos do cério (Ce) ao lutécio (Lu); já o termo terras raras é usado para designar os elementos do lantânio (La) ao lutécio (Lu), sendo também incluídos o escândio (Sc) e o ítrio (Y), por apresentarem as mesmas propriedades (MARTINS; ISOLANI, 2005; LEIGH, 1990; ELISEEVA; BUNZLI, 2011).

Figura 2 – Classificação dos elementos Terras Raras segundo a IUPAC e a sua posição na Tabela periódica. Imagens da pedra de Itérbio e de Johan Gadolin.



Fonte: Adaptado de Eliseeva; Bunzli (2011).

3.1.2 Algumas características eletrônicas dos íons lantanídeos

As propriedades físicas e químicas dos elementos lantanídeos são bastante semelhantes; isso é decorrente da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros derivam da configuração eletrônica do gás nobre xenônio (Xe) e uma ocupação gradativa do nível 4f com n elétrons $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6 6s^2$ onde $n = 0, 1 \dots 14$. A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em: (La: $[\text{Xe}] 4f^0 5d^1 6s^2$), (Ce–Eu: $[\text{Xe}] 4f^n 5d^0 6s^2$), (Gd–Lu: $[\text{Xe}] 4f^{n-1} 5d^1 6s^2$) (JONES, 2002). A Tabela 1 apresenta as configurações eletrônicas dos átomos e íons de lantânio e da série dos elementos lantanídeos.

Tabela 1 – Configuração eletrônica dos átomos e íons de lantânio e lantanídeos.

Elemento e Símbolo	Número Atômico (Z)	Configuração (Ln)	Configuração (Ln ³⁺)	Termo do estado fundamental (Ln ³⁺)
Lantânio (La)	57	$[\text{Xe}]5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^0$	¹ S ₀
Cério (Ce)	58	$[\text{Xe}]4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^1$	² F _{5/2}
Praseodímio (Pr)	59	$[\text{Xe}]4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^2$	³ H ₄
Neodímio (Nd)	60	$[\text{Xe}]4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^3$	⁴ I _{9/2}
Promécio (Pr)	61	$[\text{Xe}]4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$	⁵ I ₄
Samário (Sm)	62	$[\text{Xe}]4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^5$	⁶ H _{5/2}
Európio (Eu)	63	$[\text{Xe}]4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$	⁷ F ₀
Gadolínio (Gd)	64	$[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$	⁸ S _{7/2}
Térbio (Tb)	65	$[\text{Xe}]4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^8$	⁷ F ₆
Disprósio (Dy)	66	$[\text{Xe}]4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^9$	⁶ H _{15/2}
Hólmio (Ho)	67	$[\text{Xe}]4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$	⁵ I ₈
Érbio (Er)	68	$[\text{Xe}]4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}$	⁴ I _{15/2}
Túlio (Tm)	69	$[\text{Xe}]4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12}$	³ H ₆
Itérbio (Yb)	70	$[\text{Xe}]4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	² F _{7/2}
Lutécio (Lu)	71	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$	¹ S ₀

Fonte: próprio autor (2016).

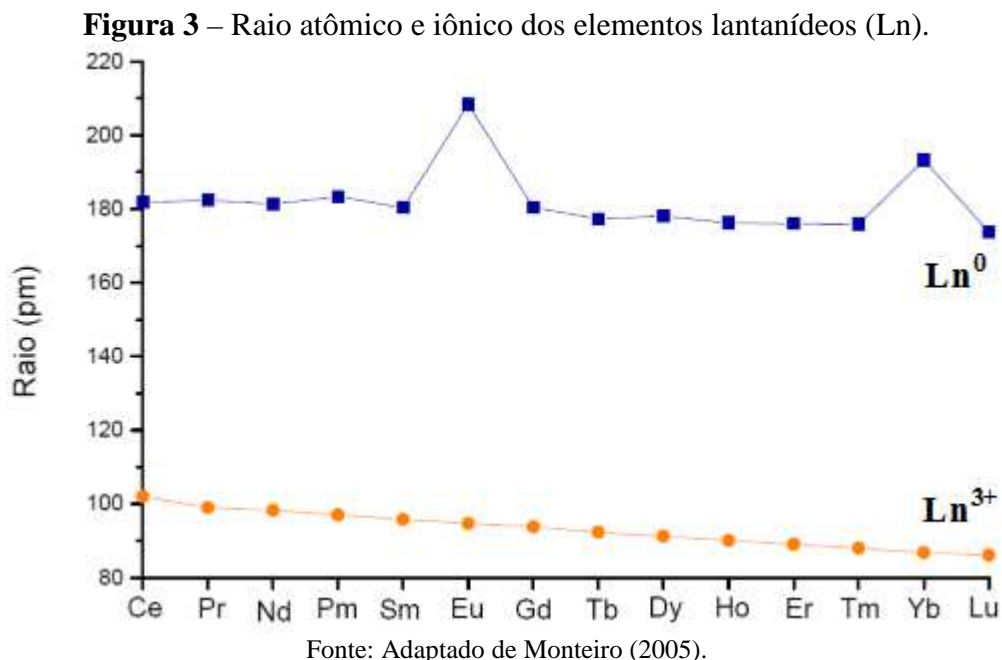
Os elementos da série dos lantanídeos (Ln) apresentam vários estados de oxidação, sendo o (3+) mais comum e característico da grande maioria dos compostos nos quais estes elementos estão presentes e por ser termodinamicamente mais estável. O estado de oxidação (3+) depende de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções, não sendo uma propriedade intrínseca da configuração eletrônica. O estado de oxidação (2+), embora encontrado para todos os elementos nos haletos binários, é pouco comum em solução e em complexos, devido à facilidade de oxidação para o estado (3+). O íon cério (Ce) é o único lantanídeo no estado de oxidação (4+) suficientemente estável em solução aquosa, podendo ser encontrado neste estado em alguns compostos com elevado poder oxidante (MARTINS; ISOLANI, 2005; KARROKER, 1970; JOHNSON, 1980; LEE, 1999).

Nos processos de oxi-redução, que resultam em uma necessidade de mudança na ocupação do nível de energia 4f, a variação ocorre de maneira bastante irregular ao longo de toda série. Os dados quantitativos obtidos por medição direta para tais processos não fornecem resultados completos, no entanto, o uso dos ciclos termodinâmicos melhora de forma substancial a situação (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997).

Uma importante característica dos elementos lantanídeos é a ocorrência da contração lantanídica, que consiste em uma diminuição gradual e uniforme no tamanho atômico e iônico, com o aumento do número atômico, o que explica a grande similaridade das propriedades químicas dos íons da série do lantânio (La(III)-Lu(III)). A principal causa desse fenômeno é o efeito eletrostático associado ao aumento da carga blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f e ainda, pelos elétrons dos níveis mais externos 5s e 5p, causando uma redução do raio em torno de 20% do La ao Lu. Como consequência dessa contração, a basicidade dos elementos decresce ao longo da série e esta diferença é responsável pelas pequenas variações nas propriedades desses elementos e pela separação dos mesmos por métodos de fracionamentos (ABRÃO, 1994; HUANG, 2010; LEE, 1999).

A partir da redução do raio iônico médio dos íons lantanídicos observou-se algumas tendências em seus complexos, como por exemplo: mudanças de solubilidade e diminuição da temperatura de decomposição térmica. O aumento do raio atômico dos elementos Eu ($Z = 63$) e Yb ($Z = 70$) ao longo da série decorre do fato de que estes elementos apresentam a camada do nível de valência semi-preenchida e totalmente preenchida, respectivamente (ABRÃO, 1994; LEE, 1999; WYBOURNE, 1965).

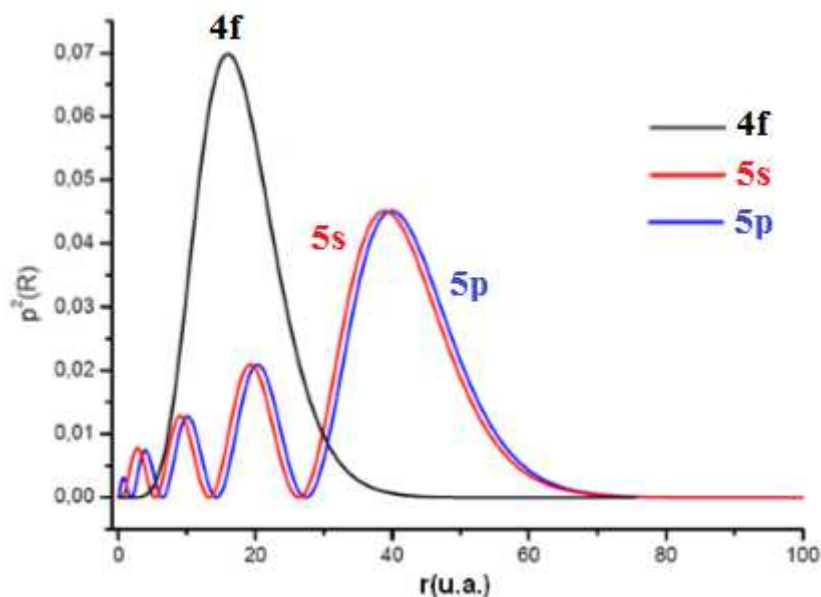
Os raios atômicos e iônicos dos elementos da série dos lantanídeos estão representados na Figura 3.



Os íons Lantanídeos (Ln) possuem de um a catorze elétrons distribuídos nos orbitais $4f$, e se destacam pela química dos elementos no estado de oxidação ($3+$), sendo este estado o mais estável. Nos compostos, os orbitais $4f$ desses elementos localizam-se na parte mais interna do átomo em relação ao quinto nível energético e são protegidos pelos elétrons dos orbitais preenchidos $5s^2$ e $5p^6$. Os elétrons $4f$ possuem extensão radial limitada, desta forma interagem fracamente com os elétrons dos átomos que os circundam, havendo apenas um pequeno envolvimento com os orbitais dos ligantes. Devido a isso, os íons lantanídeos formam compostos essencialmente iônicos (LEE, 1999).

Segundo Jones (2002) a energia e a extensão radial dos orbitais $4f$ diminuem muito abruptamente com o aumento da carga nuclear. Isto resulta na blindagem dos elétrons $4f$ pelos $5s$ e $5p$ e ainda $5d$ e $6s$ que são menos energéticos. Este fato pode ser observado através da densidade de probabilidade radial (Figura 4).

Figura 4 – Função de distribuição radial para os orbitais 4f, 5s e 5p.



Fonte: Adaptado de Monteiro (2005).

3.1.3 Características dos compostos de coordenação com íons lantanídeos

No final do século XIX Alfred Werner desenvolveu uma teoria muito importante a respeito dos compostos de coordenação, no qual apresentava um íon metálico rodeado por vários átomos, íons ou moléculas ligantes; e suas propriedades eram determinadas pela geometria dos ligantes ao redor do íon e natureza da ligação. De maneira geral, um composto de coordenação, “complexo metálico” ou simplesmente “complexo”, resulta da interação entre um ácido e uma base de Lewis. Neste caso, o íon metálico comporta-se como um ácido funcionando como receptor de pares de elétrons, enquanto os ligantes agem como uma base atuando como doadores de pares de elétrons.

Somente a partir da década de 40 é que foram iniciadas as primeiras pesquisas sobre os compostos de coordenação a base de íons lantanídeos, cuja finalidade era o aperfeiçoamento nos processos de separação desses elementos (PEPPARD, 1961).

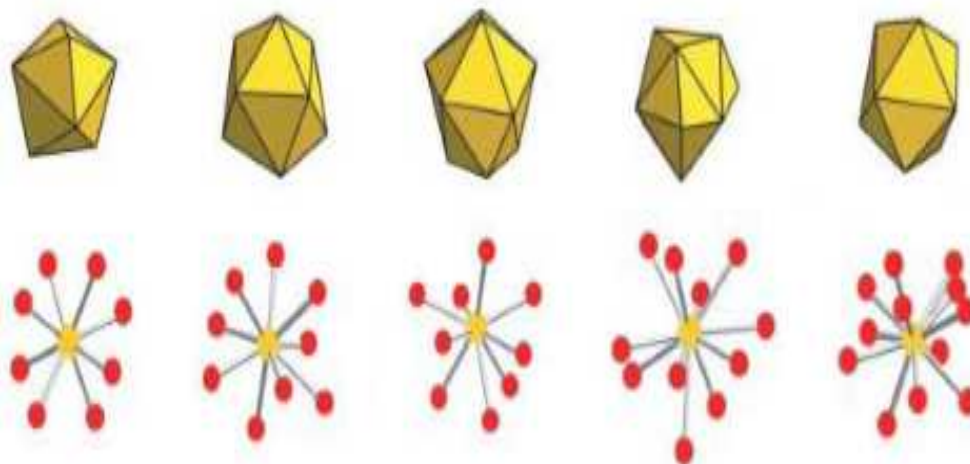
De acordo com os conceitos de Pearson, os íons lantanídeos trivalentes são classificados como ácidos de Lewis duros; neste caso, os íons dessa classe coordenam-se preferencialmente a bases duras. Desta forma, ligantes contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores favorecem a formação de complexos. A coordenação de sítios doadores aos íons lantanídeos trivalentes tem como ordem de coordenação $F > O > N > S$.

Em virtude dessa característica, os íons Ln^{3+} apresentam forte tendência a coordenar-se com a água e íons OH^- . Em solução aquosa apenas ligantes fortes como os carboxilatos, dicetonatos, sulfóxidos, aminas aromáticas bidentadas e seus derivados N-óxidos formam complexos termodinamicamente estáveis (PEARSON, 1963; BRITO; MALTA; MENEZES, 2000; MOELLER, 1975; GUNNLAUGSSON; LEONARD, 2005).

Em solução aquosa há uma competição entre as moléculas do solvente e dos ligantes pelos sítios de coordenação dos íons lantanídeos. A elevada afinidade das moléculas de água pelo íon lantanídeo torna a sua substituição mais difícil, e normalmente, somente grupos quelantes coordenam-se ao íon metálico central, pois formam complexos suficientemente estáveis do ponto de vista termodinâmico para serem isolados (RODRIGUES et al., 2009; ADACHI, 1980; BLASSE, 1979).

Os íons lantanídeos III (Ln^{3+}) apresentam características bastante diferentes dos outros íons metálicos de mesmo estado de oxidação quanto ao arranjo espacial, conforme mostrado na Figura 5. Como os íons Ln^{3+} possuem raios iônicos maiores, conseqüentemente apresentam elevado número de coordenação, que pode variar de 6 a 12, tanto no estado sólido quanto em solução. Os números de coordenação menores que 6 são menos freqüentes, ocorrendo somente com ligantes volumosos. Os números de coordenação 8 e 9 são os mais comuns, porém podem atingir números mais altos, tais como 10, 11 e 12, dependendo do tipo de ligante envolvido no processo de complexação, resultando várias possibilidades estereoquímicas (MARTINS; ISOLANI, 2005; BLASSE, 1979; JONES, 2002).

Figura 5 – Geometrias de coordenação para os íons lantanídeos (Ln^{3+}).



Fonte: Cahill; Lill; Frisch (2007).

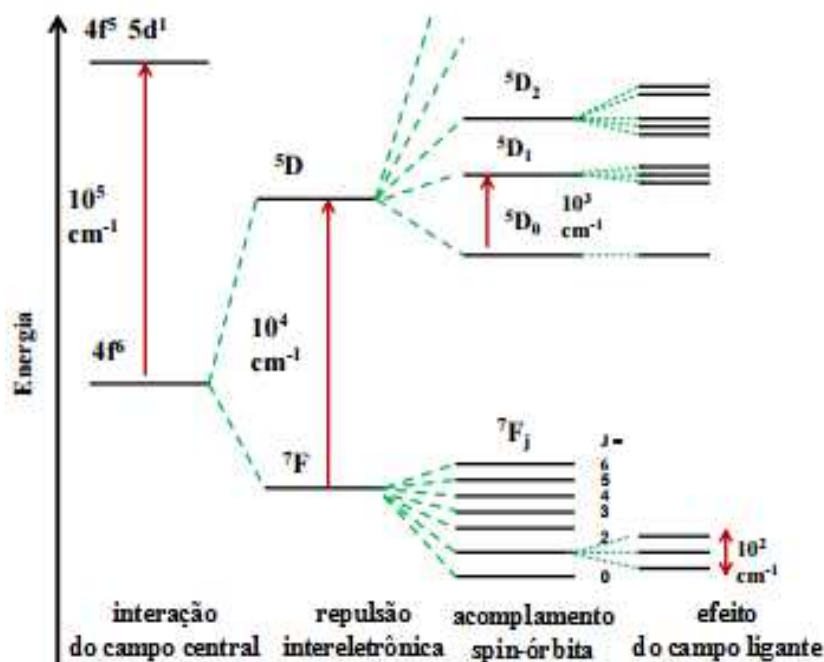
3.2 FUNDAMENTOS DOS NÍVEIS DE ENERGIA DOS ÍONS LANTANÍDEOS

As configurações $4f^n$ possuem níveis discretos de energia caracterizados pelo número quântico do momento angular orbital total (L), número quântico do momento angular de spin total (S) e o número quântico do momento angular total J ($|L-S| \leq J \leq L+S$). Um estado eletrônico real é expresso como um estado de acoplamento intermediário, descrito como uma mistura de vários estados representados pelo símbolo do termo $^{2S+1}L_J$, onde $2S+1$ é a multiplicidade de spin. O número J compõe um multipletto de degenerescência $2J + 1$ e aparece devido à importância do acoplamento spin-órbita nas magnitudes das perturbações no íon livre (SILVA et al., 2000; BLASSE; GRABMAIER, 1994; HOSHINA, 1983; OFELT, 1963).

Na ausência de interação entre as grandezas L e S , o grau de degenerescência do nível será dado pelo produto $(2S+1).(2L+1)$. Se $L \geq S$, existirão $2S + 1$ valores de J , enquanto que $S \geq L$ existirão $2L + 1$ valores para J . Vale ainda ressaltar que para os íons lantanídeos de configuração constituídos de elétrons f equivalentes, se o número de elétrons for menos da metade da sua capacidade eletrônica ocupada, o valor de J para o nível fundamental será igual a $L-S$. Caso o número de elétrons seja igual à metade da capacidade eletrônica do subnível, o valor de J será igual a S , já se o subnível possuir mais da metade do número de elétrons que pode conter, o valor de J para o nível fundamental será $L+S$.

Quando um íon lantanídeo encontra-se num ambiente químico, os níveis de energia de um determinado número quântico J desdobram-se de acordo com a simetria da vizinhança ao redor do íon, e como consequência os estados de energia gerados são melhores caracterizados por uma representação irreduzível. Isto significa que o campo cristalino nos íons lantanídeos atua quebrando a degenerescência contida no número J . Ele faz com que os componentes z dos M_J estados degenerados do momento angular total (J), sejam desdobrados em $2J+1$ subníveis quando o número de elétrons $4f$ é par, e em $J+1/2$ quando o número de elétrons $4f$ é ímpar. Esses subníveis são chamados de níveis Stark, determinados pela simetria gerada pelo ambiente químico em torno do íon, podendo atingir valores próximos a 200 cm^{-1} em magnitude (FAUSTINO, 2001; SILVA et al., 2000). A Figura 6 apresenta de forma esquemática os desdobramentos dos níveis de energia quando os íons Ln^{3+} são submetidos a um campo cristalino.

Figura 6 – Diagrama parcial dos níveis de energia de um íon Ln^{3+} ilustrando os desdobramentos quando esses são submetidos a um campo ligante.



Fonte: Wybourne (1965).

A interação coulômbica, resultante da interação repulsiva entre os elétrons, dá origem aos termos ^{2S+1}L . O acoplamento spin-órbita gera o desdobramento de cada um dos níveis em $2S+1$ novos termos, que é a multiplicidade devido às possíveis orientações do spin total S . Na série dos íons lantanídeos, as emissões surgem através de perturbações que atuam sobre as configurações $4f^n$, removendo suas degenerescências. Quando não existe qualquer tipo de interação entre os elétrons, os níveis se apresentam degenerados. Mas, devido às interações colombianas a degenerescência é removida e os níveis separam-se. As interações que podem ser levadas em consideração são colocadas na seguinte ordem: campo central (10^5 cm^{-1}) > repulsão intereletrônica (10^4 cm^{-1}) > acoplamento spin-órbita (10^3 cm^{-1}) >> campo cristalino (10^2 cm^{-1}) (WYBOURNE, 1965; WERTS, 2005).

Segundo Mediavilla et al. (2007), as interações spin-órbita nos íons lantanídeos apresentam caráter dominante em comparação às interações eletrostáticas geradas pelo campo ligante, contudo a sua atuação é essencial para que estes íons apresentem espectros de emissão específico para cada composto.

Os íons Ln^{3+} absorvem radiação nas regiões do ultravioleta, visível, raios-X e infravermelho. Geralmente, as transições relacionadas aos subníveis $4f^n$ incompletos podem ser de três tipos: emissões resultantes das transições intraconfiguracionais $4f-4f$, transições atribuídas à excitação de um elétron $4f$ para o nível mais externo $5d$, dando origem às bandas

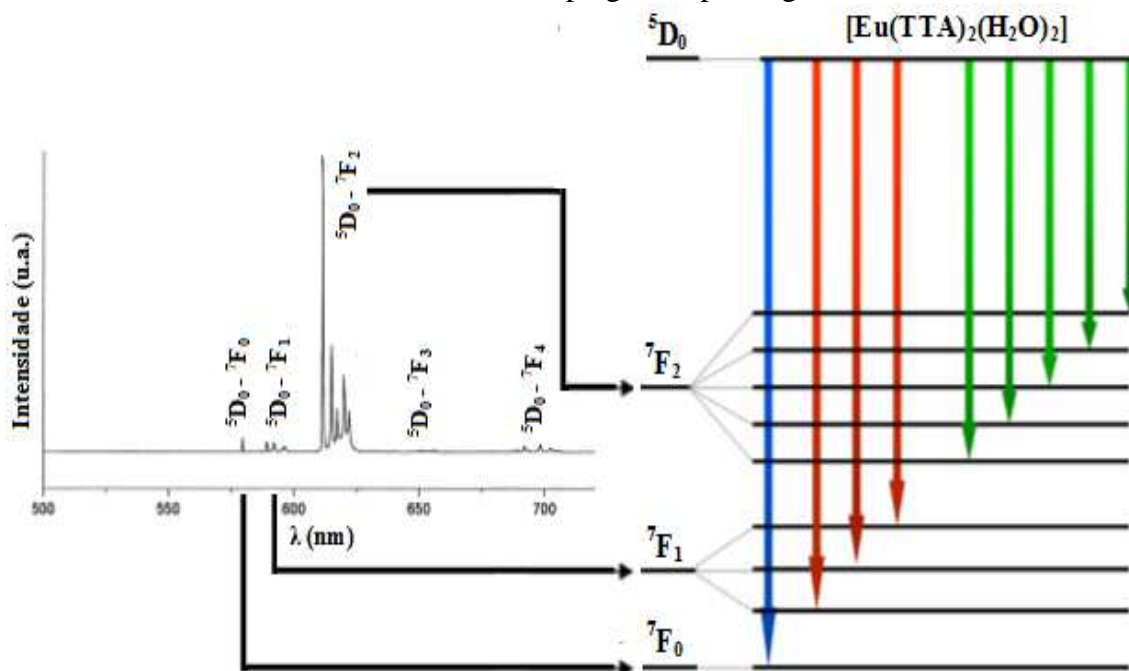
$4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$, e transferência de elétrons dos ligantes vizinhos para o íon lantanídeo, resultando na banda de transferência de carga (BUONO-CORE; LI; MARCINIAK, 1990; CAMARGO, 2003).

Nos compostos de íons lantanídeos (III), a propriedade de luminescência, em geral, deve-se às transições eletrônicas 4f-4f. Devido à blindagem dos orbitais f, esses níveis têm sua energia bem definida, o que facilita a identificação das absorções e das emissões de cada lantanídeo em espectros eletrônicos. Como os elétrons 4f são internos, os efeitos produzidos pelo campo ligante são muito fracos. Logo, as propriedades eletrônicas são pouco influenciadas pelo ambiente químico, e as transições ópticas em geral são muito finas, uma vez que as transições entre estados de uma configuração $4f^n$ são proibidas pela regra de seleção de Laporte ($\Delta L = \pm 1$). As transições s-p e f-d são permitidas pela regra de Laporte, enquanto as transições entre mesmo subnível, p-p ou f-f são proibidas. As transições ópticas 4f-5d também são possíveis, e dão origem a bandas muito mais intensas que as transições intraconfiguracionais do tipo 4f-4f, porém essas bandas são geralmente muito largas. A luminescência do Eu^{2+} ($4f^7$) e Ce^{3+} ($4f^1$) são exemplos deste tipo de transição (MARTINS; ISOLANI, 2005; ELISEEVA; BUNZLI, 2011; MONTEIRO, 2010; LEE, 1999; MOELLER, 1975; BUNZLI; PIGUET, 2005).

Os íons Ln^{3+} podem apresentar transições com caráter de dipolo magnético (DM) e/ou elétrico (DE). Nas transições intraconfiguracionais-4f, os estados inicial e final apresentam a mesma paridade com relação a um centro de inversão ($u \rightarrow u$). Levando em consideração as regras de simetria impostas pela teoria de grupos, como os estados iniciais e finais apresentam paridades semelhantes, e o operador de transição DE é ímpar, ela é proibida por Laporte. Por outro lado, o operador da transição DM é par sendo, portanto permitida. Quando o íon Ln^{3+} encontra-se num ambiente químico, as interações com o campo ligante e estados vibracionais levam à mistura de estados eletrônicos de paridades oposta nas funções de onda 4f e, como consequência, as transições DE tornam-se parcialmente permitidas. A intensidade de algumas dessas transições é particularmente sensível ao ambiente químico que envolve o íon, sendo chamadas de “hipersensitivas” e possuem contribuições das transições DM e DE. A transição intraconfiguracional $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} é um exemplo típico de transição de dipolo elétrico (DE) forçado (MALTA; CARLOS, 2003; MA; WANG, 2010; GORLLER-WALRAND; BINNEMANS, 1998).

O desdobramento dos subníveis em $2J+1$ estados, em função do efeito Stark pode ser exemplificado pelo espectro de emissão do composto $[\text{Eu}(\text{TTA})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Figura 7) (ARAÚJO et al., 2002).

Figura 7 – Ilustração da quebra de degenerescência em $2J+1$ quando os subníveis são submetidos a um campo gerado pelo ligante.



Dieke (1972) e Carnall et al. (1989) relataram os níveis de energias experimentais característicos dos elétrons 4f para todos os íons lantanídeos trivalentes. O diagrama foi obtido levando em conta as energias do campo cristalino para cada um dos íons dopados na matriz de LaF_3 . A estrutura dos níveis de energia dos íons lantanídeos é ilustrada na Figura 8. A largura de cada nível mostrado na figura indica a faixa dos desdobramentos dentro de cada componente J. A quantificação das energias dos níveis fundamentais e excitados dos íons lantanídeos é feita com base nos dados espectrais dos compostos contendo estes íons, sendo estes suficientes para prever complexos que apresentam alta luminescência, levando em consideração as energias dos estados excitados dos íons Ln^{3+} e do ligante (TEOTONIO et al., 2006).

l_i). O número quântico momento angular de spin total (S), refere-se à soma de todos os valores de m_s para cada elétron dentro dos orbitais ($S = \sum s_i$). O número quântico momento angular total (J) é dado pela soma vetorial ($J = L + S$), que é o acoplamento dos números quânticos L e S, e compõe um multipletto de degenerescência $2J+1$ (MALTA; CARLOS, 2003).

O número quântico L é representado por letras maiúsculas do alfabeto (sendo semelhantes às letras que representam o número quântico l_i) e define o símbolo do termo espectral a ser usado (L = 0 (S), L = 1 (P), L = 2 (D), L = 3 (F), L = 4 (G), L = 5 (H), L = 6 (I), L = 7 (K), ...). Podemos agrupar os microestados com mesmos valores de L e S. Para cada par de valores de L e S, teremos um estado energético, chamado de termo espectral. A descrição completa de um termo espectroscópico pode ser vista na seção 3.2 desse trabalho.

Para se identificar o estado fundamental de um átomo ou íon recorreremos às regras propostas por Hund que estabelece:

1. O estado fundamental sempre apresenta o maior número possível de elétrons desemparelhados;
2. Se dois estados apresentam a mesma multiplicidade de spin, o estado de menor energia é aquele que apresenta o maior valor de L.

Para os íons lantanídeos de configuração constituindo de elétrons f equivalentes, se o número de elétrons for menos da metade da sua capacidade eletrônica ocupada, o valor de J para o nível fundamental será igual a L-S. Caso o número de elétrons seja igual à metade da capacidade eletrônica do subnível o valor de J será igual a S, já se o subnível possui mais da metade do número de elétrons que pode conter, o valor de J para o nível fundamental será L+S.

O número de microestados possíveis para um átomo ou íon com n elétrons f equivalentes no subnível l pode ser determinado pela seguinte fórmula:

$$C_{14}^n = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad (\text{Eq.1})$$

Onde:

n = número de elétrons de uma dada configuração.

Conhecendo-se os termos das referidas configurações pode-se obter com facilidade o número de níveis para uma dada configuração $4f^n$. Utilizando o íon Nd^{3+} como exemplo, o qual apresenta a configuração eletrônica $[Xe] 4f^3$, pode-se obter o momento angular orbital total de cada um dos elétrons dentro dos orbitais vetorialmente. Com $l = 3$ para um elétron f, têm-se os seguintes valores para L e S: $L = \sum l_i = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$ e $S = \sum s_i = 1, 0$. Na Tabela 2 são dados o termo básico e os valores de L e S para o íon Nd^{3+} .

Tabela 2– Valores de L e S e termo básico do íon lantanídeo Nd^{3+} .

Configuração	Íon lantanídeo Nd^{3+}
	$4f^3$
Valor de L	6
Valor de S	3/2
Termo básico	4I

Fonte: próprio autor (2016).

Através da análise combinatória, determina-se que a distribuição f^3 apresenta os termos espectrais $^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^2I, ^2K, ^2L, ^4S, ^4D, ^4F, ^4G$ e 4I . Sendo, que alguns desses estados podem ocorrer duas vezes, como é o caso dos termos $^2D, ^2F, ^2G, ^2H$. Para a configuração f^3 , temos um termo 4I ($S = 3/2$) cujo valor de L para o mesmo é 6. Como o $L > S$, neste caso existirá $2S+1$ valores possíveis do momento angular total (J), logo existirão, dois estados $^4I_{15/2}$ e $^4I_{9/2}$. No estado fundamental o nível espectroscópico deste íon é $^4I_{9/2}$. Com base no que foi exposto, podemos organizar a Tabela 3, a qual irá nos indicar o número de níveis e o total de estados para tal configuração.

Tabela 3 – Número de estados e níveis em J para configuração f do íon Nd^{3+} .

Configuração	Multiplicidade $2S+1$	Total de estados	Número de níveis								
			$1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	$11/2$	$13/2$	$15/2$	$17/2$
$4f^3$	Dubletos	24	1	3	4	4	4	3	2	2	1
	Quartetos	17	1	3	3	3	3	2	1	1	-
	Total	41	2	6	7	7	7	5	3	3	1
			Número total de estados = 364								

Fonte: próprio autor (2016).

O universo de combinações possíveis para os três elétrons na configuração $4f^3$ forma um total de microestados os quais podem ser observados nesta configuração.

A quantidade de microestados possíveis para um dado termo espectral é dada pela expressão $[(2S+1)(2L+1)]$. Assim, o número de microestados do termo 4I , que apresenta $S=3/2$ e $L=6$, é igual a $[(2.3/2 + 1)(2.6 + 1)] = 52$, onde cada um destes é a combinação linear dos microestados em cada um dos 52 arranjos. Seguindo o mesmo procedimento, é possível identificar agora os microestados para cada um dos termos espectrais.

O mesmo procedimento pode ser aplicado às outras configurações $4f^n$ ($1 < n < 13$), o que permite encontrar os microestados possíveis para uma determinada configuração. No entanto, a determinação dos termos espectrais de configurações com mais de dois ou três elétrons equivalentes torna-se muito trabalhoso, se utilizando do método descrito acima, porém, trata-se do procedimento mais didático no que diz respeito à determinação dos microestados.

A Tabela 4 ilustra o número de microestados possíveis para cada um dos termos obtidos para configuração $4f^3$ do íon Nd^{3+} .

Tabela 4 – Número de microestados para os termos da configuração f do íon Nd^{3+} .

Termo	S	L	Estados $(2S+1)(2L+1)$	Níveis
2P	1/2	1	6	2
2D	1/2	2	10x2=20	4
2F	1/2	3	14x2=28	4
2G	1/2	4	18x2=36	4
2H	1/2	5	22x2=44	4
2I	1/2	6	26	2
2K	1/2	7	30	2
2L	1/2	8	34	2
4S	1/2	0	4	1
4D	3/2	2	20	4
4F	3/2	3	28	4
4G	3/2	4	36	4
4I	3/2	6	52	4
Total			364	41

Fonte: próprio autor (2016).

3.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE O LIGANTE

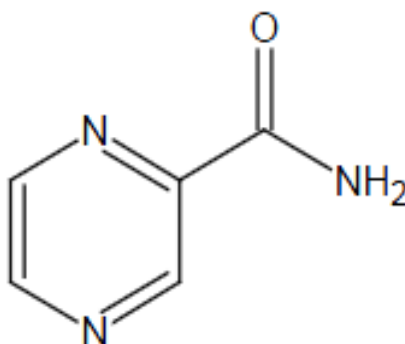
3.3.1 Pirazinacarboxamida (PyZ)

A pirazinacarboxamida (PyZ) comumente conhecida como pirazinamida integra o grupo de drogas ditas de primeira escolha no tratamento da tuberculose. Este composto é conhecido por outras designações, como amida do ácido pirazinóico, 2-aminocarbinolpirazina, pirazina carboxilamida, pirazinacarboxiamida ou pirazina-2-carboxamida (BRUNTON; CHABNER; KNOLLMANN, 2012).

É conhecida quimicamente desde 1936, tendo sido preparada pela primeira vez por Dalmer e Walter (ZHANG; MITCHISON, 2003). Porém, somente introduzida na área clínica a partir de 1970. A droga foi descoberta durante as investigações de análogos da nicotinamida, considerado um análogo pirazínico sintético da mesma. Apresenta a fórmula molecular $[C_5H_5N_3O]$ e massa molar $123,11 \text{ g mol}^{-1}$. Seu nome oficial é pirazinacarboxamida (Figura 9). Apresenta-se como um pó cristalino branco ou praticamente branco e inodoro. Suas soluções aquosas são aproximadamente neutras ($\text{pH} \sim 7$), apresenta valor de pKa igual 0,50 para a base conjugada (BH^+) e possui absorção máxima na região do ultravioleta em 269 nm, sendo ligeiramente solúvel em água, pouco solúvel em etanol e muito pouco solúvel em éter (FARMACOPÉIA BRASILEIRA, 2000; MERCK, 2000).

A pirazinacarboxamida apresenta estabilidade térmica antes do intervalo de temperatura situado entre $188\text{-}191^\circ\text{C}$. Estudos comprovaram que o composto apresenta ligações de hidrogênio de natureza intra e intermoleculares, sendo que a segunda possui características de ligação predominantemente eletrostática (UNITED STATES PHARMACOPÉIA, 2007; CHIS et al., 2005).

Figura 9 – Estrutura química da pirazinacarboxamida (PyZ).



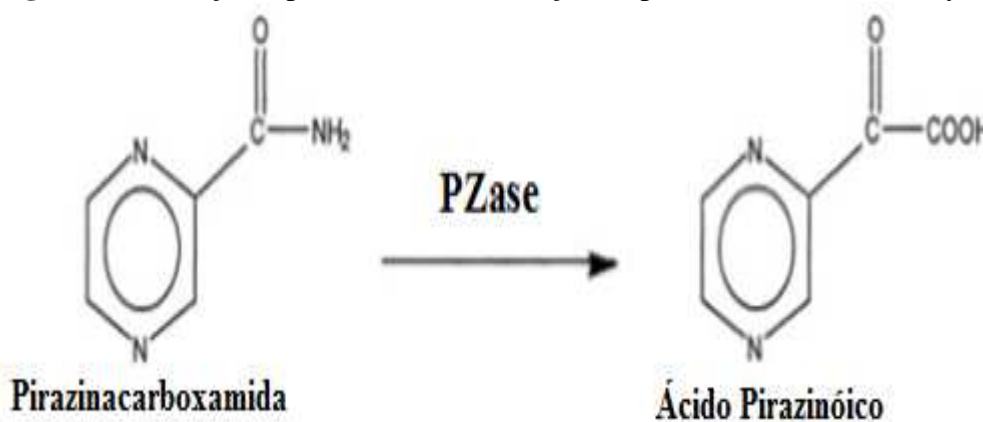
Fonte: Lavor (2010).

A pirazinacarboxamida possui grande potência antituberculostática *in vivo*. No entanto, apresenta baixa atividade de esterilização *in vitro*. Esta diferença de atividade pode ser explicada em função do ambiente no tecido vivo e as condições de cultura *in vitro* (SOMOSKOVI et al., 2004). Esse fármaco é bactericida em pH ácido, e sua ação parece ter como alvo o gene da enzima ácido graxo sintetase I micobacteriano, envolvido na biossíntese do ácido micólico (GILMAN; HARDMAN; LIMBIRD, 2005).

Na literatura existem vários relatos sobre o mecanismo de ação da PyZ, porém ainda não apareceu nenhum conceito simples e unificado sobre termos moleculares inequívocos. Apesar da importância da droga no tratamento da tuberculose, seu mecanismo de ação é, provavelmente, o menos compreendido de todas as drogas usadas no tratamento da tuberculose (ZHANG; MITCHISON, 2003).

Segundo Salfinger e colaboradores (1990), o responsável pela atividade antibacteriana da pirazinacarboxamida é o ácido pirazinóico, que é formado pela ação da enzima pirazinamidase, a qual é sintetizada pelo bacilo conforme apresentado na Figura 10.

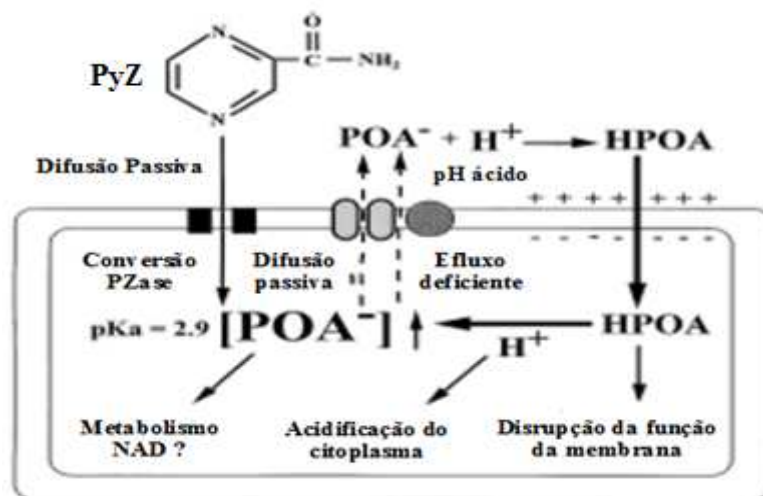
Figura 10 – Reação representativa de ativação da pirazinacarboxamida (PyZ).



Fonte: Zhang; Mitchison (2003).

Wade e Zang (2004) mostraram através de estudos que sob condições de oxigenação normais as ATPases e complexos de enzimas respiratórias inibem o aumento da atividade do fármaco, no entanto, em condições anaeróbias, a droga possui maior atividade frente ao *M. tuberculosis*. O modo de ação do fármaco proposto com base em estudos é mostrado na Figura 11.

Figura 11– Representação do modo de ação do fármaco (PyZ).



Fonte: Zhang; Mitchison (2003).

A resistência apresentada pela *Mycobacterium Tuberculosis* frente à PyZ e a observação da susceptibilidade ao POA^- resultou em estudos no intuito do desenvolvimento de ésteres de POA^- como agente antituberculostático. A grande abundância de esterases em micobactérias, que são responsáveis pela ativação dos pró-fármacos *in situ*, confere grande vantagem a este composto. No entanto, as esterases estão presentes no plasma humano, de modo que este composto é facilmente hidrolisado antes de atingirem a célula alvo, impedindo a sua atividade (CYNAMON et al., 1992; CYNAMON, et al., 1995).

O diagnóstico da tuberculose (TB), além da avaliação clínica, deverá estar fundamentado nos seguintes métodos convencionais a seguir: bacteriológico, radiológico, prova tuberculínico e histopatológico. Outras metodologias diagnósticas existem já desenvolvidas ou em fase de desenvolvimento. Outro método utilizado no diagnóstico da TB é o sorológico, e consiste na detecção de anticorpos produzidos pelo organismo, contra componentes do *Mycobacterium Tuberculosis*. Essa metodologia baseia-se em reações antígeno-anticorpo e destaca-se por ser um método rápido, porém devido à baixa especificidade dos antígenos disponíveis podem ocorrer reações cruzadas com outros germes, além de outras circunstâncias que alteram os resultados, fatos estes que a torna inconveniente (SILVA JR, 2004).

Direcionando um comentário no foco deste trabalho, a química organometálica dos elementos lantanídeos ocupa um lugar especialmente importante na área da medicina, principalmente no que diz respeito à aplicação de compostos de coordenação que utilizam os

lantanídeos complexados para serem utilizados como sondas e sensores ópticos luminescentes em sistemas biológicos.

Levando em consideração a importância dos íons lantanídeos em estudos com sistemas biológicos, espera-se que os complexos sintetizados com a pirazinacarboxamida nesse trabalho apresentem os requisitos necessários para serem utilizados como marcadores luminescentes para atuarem como biomarcadores em testes sorológicos, e que estes sejam capazes de detectar anticorpos em um meio biológico, indicar um determinado estado de uma doença, e até mesmo uma infecção, auxiliando assim na compreensão do diagnóstico clínico da tuberculose, ou no resultado do tratamento.

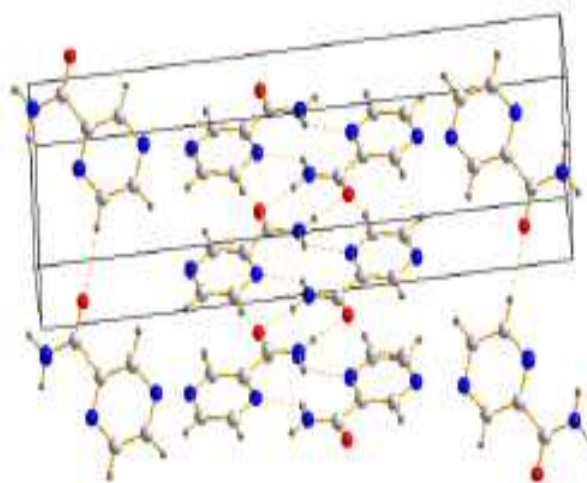
3.3.2 Considerações estruturais da pirazinacarboxamida (PyZ)

O composto escolhido para ser utilizado como ligante neste trabalho, trata-se de uma carboxamida com um anel aromático pirazínico, semelhante ao do benzeno, possuindo dois átomos de nitrogênio orientados na posição para; e um grupo amida ligado na posição orto em relação a um dos átomos de nitrogênio. A fórmula estrutural da PyZ está representada na Figura 9.

Na literatura são descritas quatro formas polimórficas diferentes da PyZ com diferentes estruturas cristalinas: α -, β -, γ - e δ -pirazinacarboxamida. Um quinto possível polimorfo α' semelhante a α pode existir, sendo que a estrutura cristalina mais estável é a forma α (CHERUKUVADA; THAKURIA; NANGIA, 2010; BECKER et al., 2008).

A forma polimórfica α da pirazinacarboxamida pertence ao sistema cristalino monoclinico ($a=23,07\pm 0,02\text{\AA}$, $b=6,72\pm 0,01\text{\AA}$, $c=3,72\pm 0,01\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=101,0\pm 0,4^\circ$, $\gamma=90^\circ$, e $Z=4$), pertinente ao grupo espacial $P2_1/a$. O plano do grupo amida e o plano do anel formam um ângulo de 5° . As moléculas de PyZ ligam-se umas as outras através de ligações de hidrogênio $\text{NH}\cdots\text{O}$ ($2,90\text{\AA}$), resultando na formação de dímeros centrossimétricos (Figura 12). A ligação intermolecular mais intensa entre os dímeros encontra-se entre os átomos de nitrogênio; sendo um do grupo carboxamida e o outro do anel pirazínico da molécula vizinha $\text{NH}\cdots\text{N}$ (TAKAKI; SASADA; WATANABÉ, 1960).

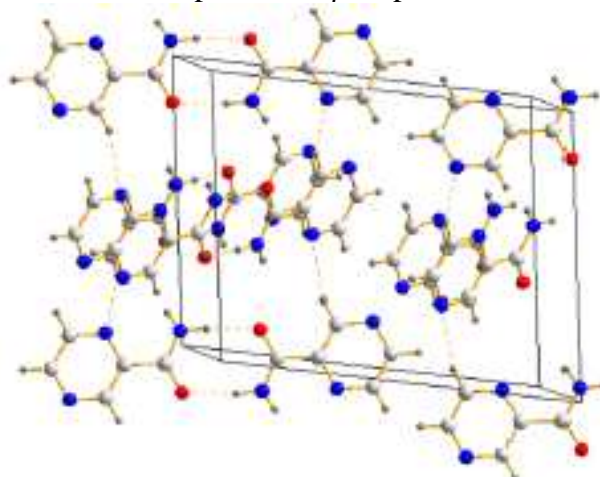
Figura 12 – Estrutura do polimorfo α da pirazinacarboxamida (PyZ).



Fonte: Tan et al. (2012).

A forma polimórfica β -PyZ apresenta diferenças pequenas, mas significativas entre os valores dos comprimentos de ligação quando comparada a forma α . A estrutura cristalina do polimorfo β pertence ao sistema monoclínico ($a=14,372\pm 0,007\text{\AA}$, $b=3,711\pm 0,003\text{\AA}$, $c=10,726\pm 0,005\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=101,92\pm 0,05^\circ$, $\gamma=90^\circ$ e $Z=4$) de grupo espacial $P2_1/c$. O comprimento da ligação referente ao grupo carbonila (C=O) na molécula da α -PyZ ($1,24\text{\AA}$) é maior do que a correspondente na molécula da forma polimórfica β -PyZ ($1,231\text{\AA}$). Na β -PyZ, o átomo de carbono da cadeia lateral está situado próximo do plano do anel, de modo que o grupo carboxamida desvia-se cerca de $3,2^\circ$ do plano do anel, comparando com 5° na estrutura da molécula da forma α -PyZ (RO; SORUM, 1972a). Assim como na α -PyZ, na forma β -PyZ, também existem dímeros centrossimétricos resultantes das ligações de hidrogênio entre o átomo de oxigênio do grupo amida e o átomo de hidrogênio da amida (Figura 13).

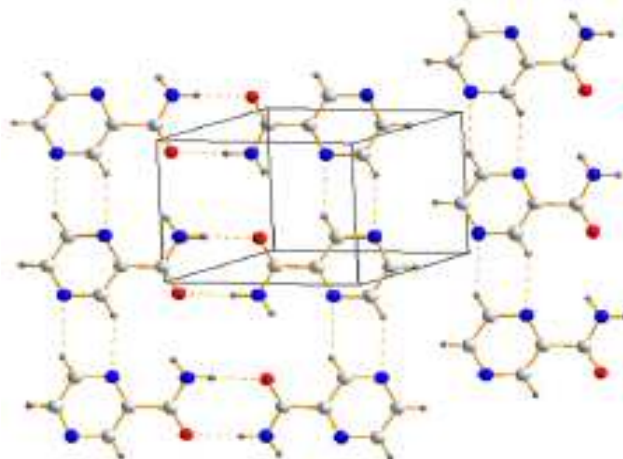
Figura 13 – Estrutura do polimorfo β da pirazinacarboxamida (PyZ).



Fonte: Tan et al. (2012).

A forma polimórfica δ da pirazinacarboxamida pertence ao sistema cristalino triclinico ($a=5,728\pm 0,002\text{\AA}$, $b=5,221\pm 0,003\text{\AA}$, $c=9,945\pm 0,006\text{\AA}$, $\beta= 97,27\pm 0,04^\circ$ e $Z=2$). A estrutura cristalina da δ -PyZ é pertinente ao grupo espacial $P1\bar{1}$. Neste caso, os comprimentos da ligação observados para o polimorfo δ indica uma ressonância mais acentuada entre o grupo amida e o anel pirazínico da estrutura da δ -PyZ, do que na estrutura da forma α -PyZ. A ressonância entre o grupo amida e o anel pirazínico (ligação C_2C_7 que apresenta certo caráter de dupla ligação) é maior na forma α -PyZ do que no correspondente polimorfo β -PyZ. O átomo de carbono (C_7) da carboxamida do polimorfo δ , situa-se muito próximo do plano do anel pirazínico, partindo do pressuposto que o valor do ângulo de ligação $C_5C_2C_7$ é de ($179,2\pm 0,4^\circ$). Assim, o desvio apresentado pelo plano do grupo carboxamida em relação ao anel pirazínico é de apenas $0,8^\circ$. Na δ -PyZ, a ligação de hidrogênio $N_8-H_8\cdots O_9$ apresenta um comprimento de $2,90\text{\AA}$, havendo associação em dímeros. No entanto, não existe nenhuma ligação de hidrogênio forte a ligar os dímeros na estrutura cristalina da δ -PyZ, ao contrário do que é observado nas estruturas da α -PyZ e β -PyZ (RO; SORUM, 1972b). A Figura 14 apresenta a estrutura cristalina da forma δ -pirazinacarboxamida.

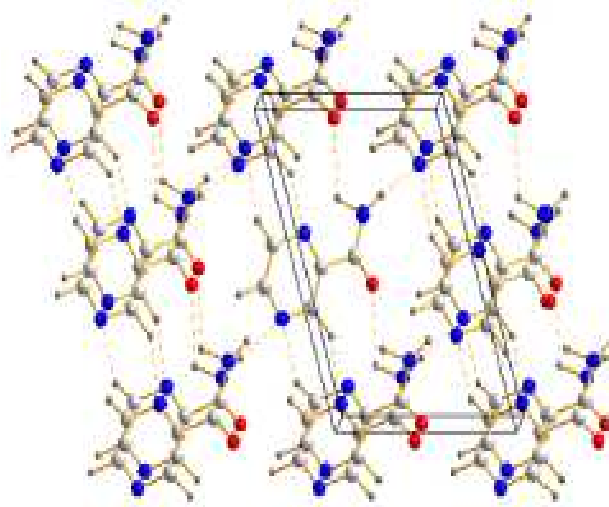
Figura 14 – Estrutura do polimorfo δ da pirazinacarboxamida (PyZ).



Fonte: Tan et al. (2012).

A estrutura cristalina do polimorfo γ -PyZ pertence ao sistema monoclinico, de grupo espacial Pc , com $a=7,1756\text{\AA}$, $b=3,6508\text{\AA}$, $c=10,663\pm 0,005\text{\AA}$, $\alpha= 90^\circ$, $\beta=106,337^\circ$, $\gamma=90^\circ$ e $Z=2$ (TAN et al., 2012). O polimorfo γ -PyZ, é a única forma da pirazinacarboxamida, onde não existe associação em unidades diméricas. A Figura 15 apresenta a estrutura cristalina da forma polimórfica da pirazinacarboxamida γ .

Figura 15 – Estrutura do polimorfo γ da pirazinacarboxamida (PyZ).



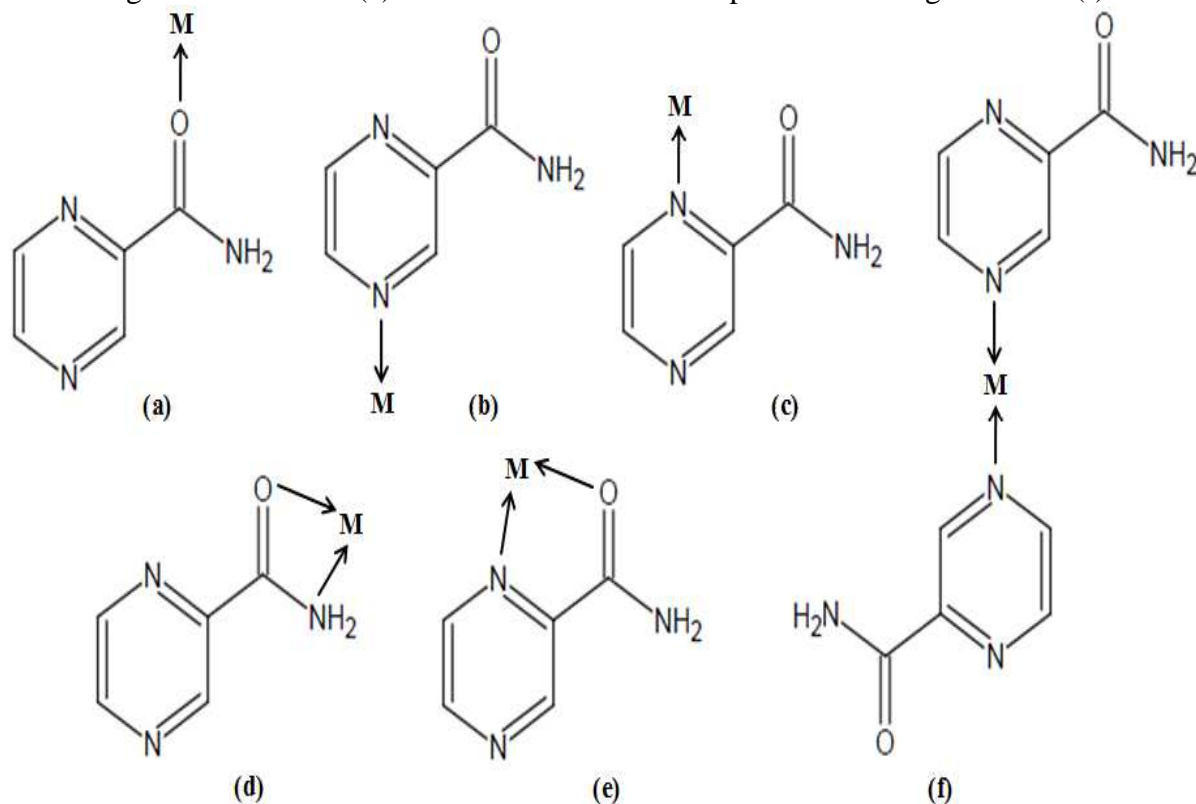
Fonte: Tan et al. (2012).

3.3.3 Alguns aspectos sobre a coordenação da pirazinacarboxamida (PyZ)

As técnicas espectroscópicas de infravermelho médio (FT-IR) e FT-Raman têm sido utilizadas como ferramentas indispensáveis para se obter informações acerca dos possíveis sítios envolvidos na coordenação de uma molécula orgânica a um determinado íon metálico (JURCA et al., 2003; AKYUZ, 2003; AKYUZ et al., 2007). Tem-se observado em estudos dos complexos com a pirazinacarboxamida que o ligante pode apresentar em sua estrutura diferentes possíveis pontos de coordenação (nitrogênios aromáticos, sendo estes designados nitrogênio α e δ ; oxigênio do grupo carbonílico e nitrogênio do grupo amino).

A PyZ torna-se especialmente interessante quando na química de coordenação, pois pode atuar de maneira quelante e/ou em ponte. Na Figura 16 são apresentadas algumas formas de coordenação da molécula do ligante PyZ.

Figura 16 - Modos característicos de coordenação da pirazinacarboxamida. Forma monodentado: via oxigênio carbonílico (a); via nitrogênio delta (b); via nitrogênio alfa (c). Forma bidentado: via oxigênio carbonílico e nitrogênio da amida (d); via nitrogênio alfa e oxigênio carbonílico (e). Forma monodentado em ponte: via nitrogênio delta (f).



Fonte: próprio autor (2016).

Quando o nitrogênio do anel pirazínico está envolvido na formação do complexo, certas bandas referentes aos modos vibracionais do anel, principalmente dois modos de estiramento próximo de $1400-1600\text{ cm}^{-1}$ e o modo respiração do anel (vibração simétrica), os quais aparecem deslocados para frequências mais altas devido ao acoplamento com a ligação metal-N(ligante) (AKYUZ, 2003). Quando a coordenação ocorre pelo oxigênio do grupo carbonila, o modo vibracional sofre um deslocamento negativo $\nu(\text{C}=\text{O})$ ($\Delta\nu = \nu_{\text{ligante}} - \nu_{\text{complexo}}$) (AKYUZ 2003). Quando o nitrogênio da função orgânica amida (NH_2) está envolvido na coordenação, observam-se mudanças nos números de ondas referentes aos modos das vibrações envolvendo o grupo amino para valores menores (AKYUZ; DAVIES 1982; AKALIN; AKYUZ, 2001).

O nitrogênio delta do anel pirazínico e o grupo carbonila estão em posições praticamente opostas, havendo, portanto, pouca possibilidade de coordenação simultânea dos dois sítios a um mesmo metal, devido a considerações estéricas. Quanto ao nitrogênio alfa do anel, como se encontra muito próximo do oxigênio da carbonila, a possibilidade de

coordenação simultânea dos dois sítios a um mesmo íon metálico é facilitada. Conforme relatado por Atkins (2003) e Huheey (1993), normalmente espécies químicas que podem funcionar como ligantes mono ou polidentados geram compostos de coordenação entropicamente mais estáveis na forma de quelatos. Então, pode-se dizer que cátions metálicos ao se coordenarem com o ligante PyZ, caso não ocorra impedimento estérico, deve gerar anéis de cinco membros, quando a coordenação ocorre simultaneamente pelo átomo de oxigênio da carbonila e nitrogênio alfa do anel heterocíclico, sendo esse tipo de coordenação preferível em relação à forma monodentada.

3.4 A QUÍMICA DE COORDENAÇÃO DO LIGANTE PIRAZINACARBOXAMIDA

A literatura sobre a química de coordenação de íons lantanídeos com o ligante pirazinacarboxamida, atualmente é ainda pouco conhecida. Nos últimos anos, um número significativo de trabalhos foram publicados reportando a coordenação desse ligante, consistindo principalmente os complexos de metais de transição do bloco d e alguns poucos compostos com íons dos elementos representativos e actinóides (ECKBERG; HATFIELD, 1975; SINGH; SETH, 1975; JAIN; GILL; RAO, 1976; AKYUZ, 2003; SIMON; JURCA; SIMON, 2004; YOSHIDA et al., 2013; TYAGI; KUMAR, 2014).

3.4.1 Compostos de coordenação com íons lantanídeos

O primeiro relato encontrado na literatura de complexos com íons dos elementos lantanídeos da pirazinamida foi reportado por De Sá e De Almeida em 1980. Os compostos estudados pelos autores apresentaram a fórmula geral $[Ln(PyH)_4](ClO_4)_3$, onde Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Lu e PyH (pirazinamida). Os complexos foram caracterizados por medidas de condutividade molar, espectroscopia vibracional, eletrônica e de emissão. Os resultados obtidos pela análise dos espectros vibracionais indicaram que o ligante pyH atua na sua forma bidentada e os de condutividade molares sugeriram que os ânions percloratos encontram-se na esfera de coordenação externa. As forças do oscilador foram determinadas em termos da teoria de Judd-Ofelt, considerando as transições no complexo de Nd^{3+} . A avaliação das intensidades espectrais foi realizada utilizando os parâmetros Judd-Ofelt modificados. Além disso, uma análise do espectro de emissão do complexo de Eu^{3+} sugeriu

uma simetria de grupo pontual D_2 , que pode ser atribuída à existência de um único sítio de simetria em torno do íon Eu^{3+} .

Nos últimos anos, a química de organometálicos tem mostrado um crescimento espetacular, tendo em vista a aplicação de diversos complexos organolantanídeos como catalisadores em reações de polimerização e hidrogenação de olefinas e síntese orgânica (SCHUMANN; MEESE-MARKTSCHIEFFEL; ESSER, 1995; GATTI; LUZ; OLIVEIRA, 2000; EDELMANN, 1995). Dentre eles podemos destacar os compostos contendo a pirazinacarboxamida como ligante, preparados especificamente para serem usados como catalisadores em reações de polimerização.

Lavini et al. (2001) sintetizaram complexos do tipo $[\text{LnCpBr}_2(\text{PzA})_2]$, onde $\text{Ln} = \text{La}$, Nd e Sm . Os estudos com espectroscopia na região do infravermelho indicaram que a PzA (pirazinamida) atua de forma monodentada, ligando-se através do oxigênio da carbonila. O grupo Cp coordena-se através de uma ligação σ -centrada (simetria C_{5v}) de alto caráter iônico. Estudos da atividade catalítica frente à polimerização do etileno utilizando os compostos organolantanídeos como catalisadores foram realizados pelos autores.

Miotti et al. (2002a) prepararam complexos organolantanídeos de fórmula $[\text{LnCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2]$, onde $\text{Ln} = \text{Nd}$, Sm , Eu e Tb , que foram obtidos a partir da reação de um composto precursor $[\text{LnCl}_3(\text{PzA})_4]$ com NaCp em tetrahidrofurano (THF). Os resultados obtidos a partir da análise dos espectros de IV indicaram que a coordenação da PzA (pirazinamida) com os íons lantanídeos ocorre através do oxigênio do grupo carbonila e por meio de um ou ambos N do anel pirazínico. Os modos vibracionais referentes ao ânion Cp atribui-se a uma coordenação através de uma ligação σ -centrada de elevado caráter iônico. Vale ressaltar que os dois ligantes PzA nos compostos organolantanídeos se coordenam de forma diferente, fato evidenciado pelos espectros de IV e curvas TG/DTG, que indicaram que as moléculas de PzA são eliminadas em intervalos de temperatura diferentes. Os autores estudaram a polimerização catalítica do etileno utilizando os compostos como catalisadores.

Em outro trabalho, Miotti et al. (2002b) descreveram a síntese e a atividade catalítica dos compostos de coordenação de lantanídeos do tipo $[\text{LnCp}(\text{MS})_2(\text{PzA})_2]$, onde ($\text{Ln} = \text{Nd}$, Sm , Eu , Tb ; $\text{Cp}^- =$ ciclopentadienil; $\text{MS}^- =$ metanosulfonato e $\text{PzA} =$ pirazinamida). Os autores concluíram através da análise do espectro na região do infravermelho, que a coordenação da PzA ao íon lantanídeo ocorre via oxigênio do grupo carbonila. Observaram ainda, que o grupo Cp coordena-se por meio de uma ligação σ -centrada (simetria C_{5v}), com acentuado caráter iônico. Já o ânion MS^- coordena-se ao íon metálico através dos átomos de oxigênio

acompanhado de uma redução da sua simetria C_{3v} . Os testes catalíticos relatados pelos autores revelaram que os compostos de coordenação apresentaram atividade catalítica em reações de polimerização do etileno. Inicialmente, os compostos organolantanídeos foram ativados mediante a utilização do co-catalisador metilaluminoxano, que atua gerando a espécie cataliticamente ativa, ajudando na estabilização da espécie catiônica, além de remover as impurezas do meio reacional. O sistema catalítico apresentou atividade de 6,4-5.1 gPE mmol $Ln^{-1} h^{-1} bar^{-1}$ a 70 °C, com relação molar Al/Ln de 2000, independentemente do íon lantanídeo presente.

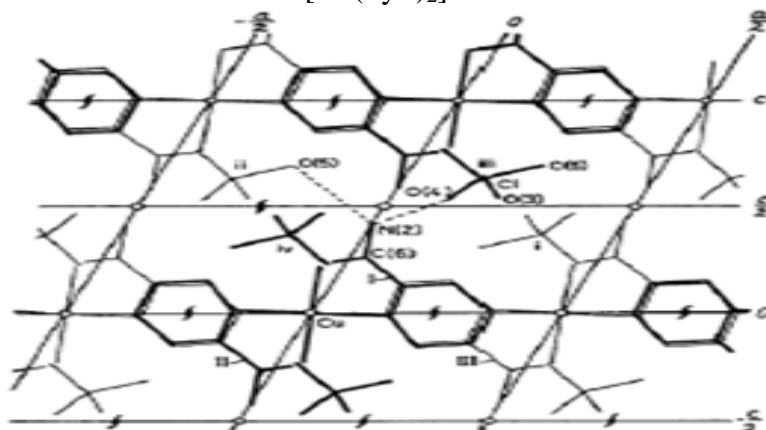
Compostos organoeurópio do tipo $[EuCl_2Cp(PzA)_2]$ e $[EuCp(MS)_2(PzA)_2]$, onde (MS = metanosulfonato = $CH_3SO_3^-$) e PzA = pirazinamida foram utilizados em testes catalíticos por Miotti et al. (2006). Os autores observaram que os complexos de európio apresentaram atividades catalíticas em reações de polimerização do estireno quando o co-catalisador metilaluminoxano foi utilizado. Os resultados obtidos comprovaram que o sistema catalítico produzido apresentou atividades de até 5,65 kg (PS) mol $(Eu)^{-1} h^{-1}$ ($EuCl_2Cp(PzA)_2$, Al/Eu = 700, T = 60 °C, t = 4h) na ausência de tolueno. Segundo foi observado, na presença de um solvente há diminuição da atividade catalítica. Os autores ainda enfatizam que o composto de coordenação contendo o ânion MS^- apresentou menor ação catalítica frente à polimerização do estireno.

Quini et al. (2007) sintetizaram alguns compostos de fórmula $[LnCp^*(MS)_2PzA]$, onde (Ln = Sm Tb e Yb; Cp^* = pentametilciclopentadienil; MS^- = metanosulfonato e PzA = pirazinamida). Os complexos tiveram a sua estequiometria inferida com base nos resultados de análise elementar de CHN, complexometria com EDTA e RMN- 1H . Com base na análise dos espectros de IV os autores concluíram que a molécula de PzA e o ânion MS^- ligam-se ao íon lantanídeo via átomos de oxigênio, sendo essa coordenação de forma não equivalente. Ainda a respeito da coordenação, as atribuições dos modos vibracionais indicam que o grupo Cp^* está coordenado através de uma ligação σ -centrada com característica iônica. Os testes catalíticos indicaram que os compostos de coordenação eram ativos na polimerização do estireno. Os complexos formados pelos íons metálicos Sm^{3+} , Tb^{3+} e Yb^{3+} apresentaram atividade catalítica de 12,3, 3,1 e 1,2 kg (PS) mol $Ln^{-1} h^{-1}$, respectivamente. Os autores atribuíram esta elevada atividade catalítica do complexo contendo o cátion metálico Sm^{3+} , devido à menor relação carga/raio do íon que é responsável pelo favorecimento da formação de espécies catalíticas ativas.

3.4.2 Compostos de coordenação com metais de transição

No ano de 1973, Sekizaki descreveu o estudo cristalográfico envolvendo o composto centrossimétrico $[\text{Cu}(\text{PyZ})_2](\text{ClO}_4)_2$ (Figura 17), cuja estrutura contém o ligante PyZ atuando como ligante bidentado coordenando-se pelo átomo de nitrogênio delta do anel e pelo oxigênio da amida.

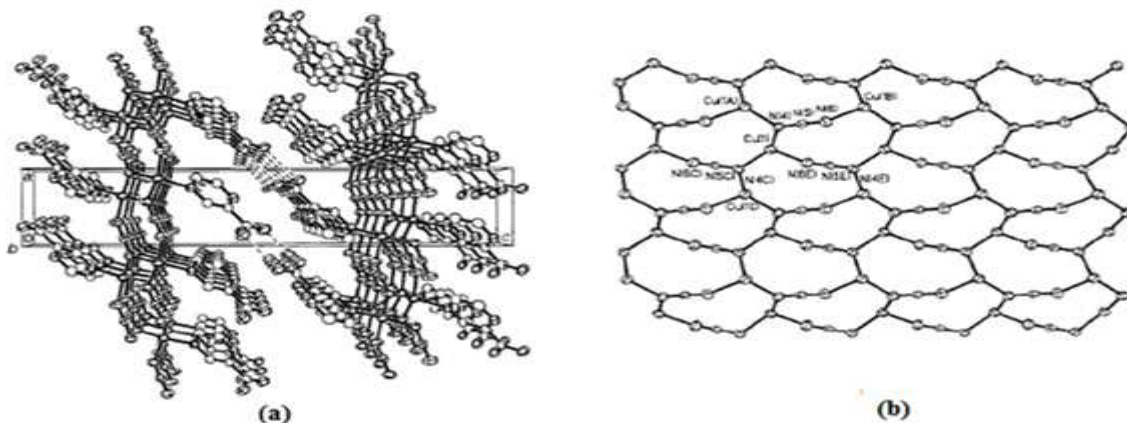
Figura 17 – Projeção da estrutura molecular ao longo do eixo b do íon complexo $[\text{Cu}(\text{PyZ})_2]^{2+}$.



Fonte: Sekizaki (1973).

A coordenação monodentada do ligante pirazinacarboxamida através do nitrogênio delta do anel da pirazina foi observada no trabalho de Goher e Mautner (1999) no qual a estrutura molecular do polímero de coordenação formado pelo íon cobre (I) foi resolvida por difração de raios-X de monocristal, como mostra a Figura 18.

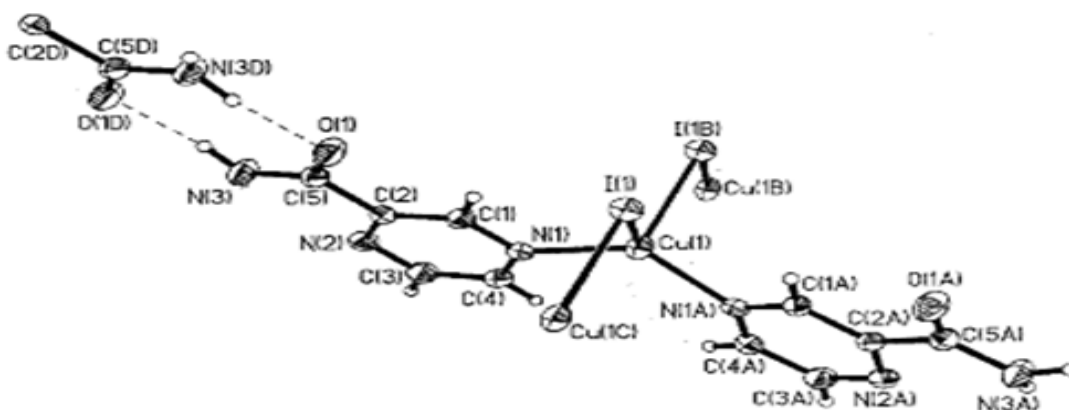
Figura 18 – Representação estrutural do polímero de coordenação: (a) Folhas ligadas por ligações de hidrogênio intermoleculares (b) Folhas de Cu(I) triconectadas.



Fonte: Goher; Mautner (1999).

O ligante pirazinacarboxamida também é citado no trabalho reportado por Goher e Mautner (2000), onde os autores mostram a sua forma de coordenação com o íon cobre (I). A estrutura do complexo polimérico $[\text{Cu}(\text{PyZ})_2\text{I}]_n$ (Figura 19), foi obtida por difração de raios-X em monocristal, indicando que a coordenação desse ligante com o íon metálico ocorre de maneira monodentada via nitrogênio delta do anel pirazínico (“N-doador”).

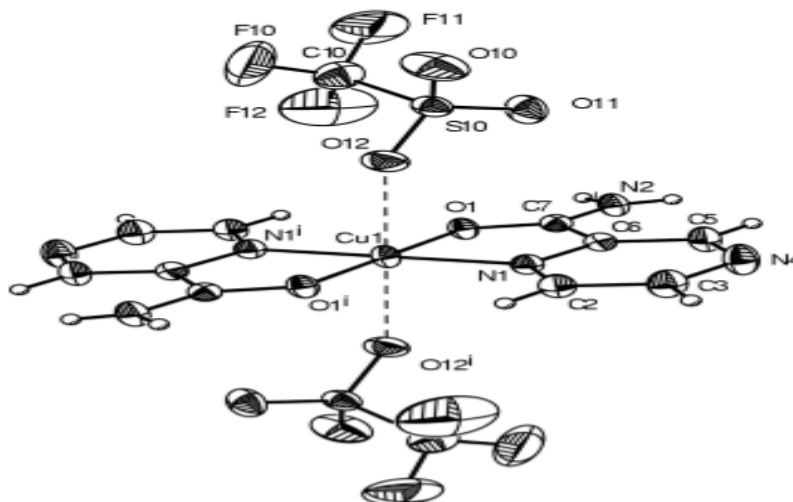
Figura 19 – Representação estrutural do complexo $[\text{Cu}(\text{PyZ})_2\text{I}]_n$ estabilizado por ligações de hidrogênio intermoleculares.



Fonte: Goher; Mautner (2000).

Um exemplo ilustrativo do modo de coordenação quelante bidentado do ligante pirazinacarboxamida neutro é relatado no trabalho de Kristiasson (2002), no qual a caracterização estrutural do complexo $[\text{Cu}(\text{PyZ})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ foi realizada por difração de raios-X em monocristal (Figura 20).

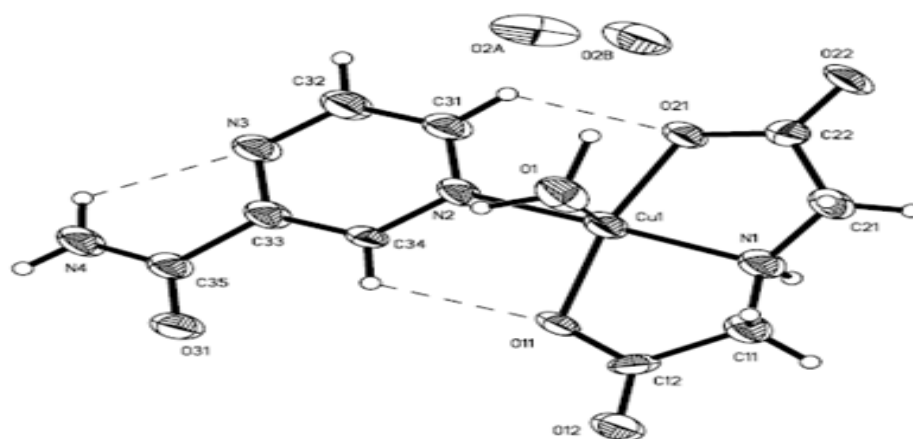
Figura 20 – Representação estrutural do complexo $[\text{Cu}(\text{PyZ})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. A molécula de água de cristalização foi omitida para maior clareza.



Fonte: Kristiasson (2002).

No ano de 2003, Brandi-Blanco et al. relataram a síntese de um complexo de Cu^{2+} com o ligante pirazinacarboxamida de fórmula $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{IDA})(\text{PyZ})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Figura 21). Os autores realizaram estudos espectroscópicos e cristalográficos envolvendo o complexo, cuja estrutura molecular contém o ligante PyZ atuando em sua forma neutra e monodentada pelo átomo de nitrogênio delta do anel pirazínico.

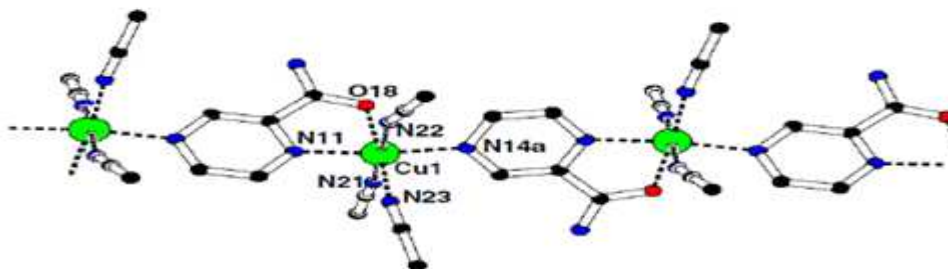
Figura 21 – Representação da estrutura do complexo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{IDA})(\text{PyZ})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ estabilizada por ligações de hidrogênio.



Fonte: Brandi-Blanco et al. (2003).

Tanase et al. (2005) reportaram estudos espectroscópicos e cristalográficos envolvendo o polímero de coordenação de cobre (II) contendo o ligante pirazinacarboxamida, cuja estrutura do polímero $\{[\text{Cu}(\text{PyZ})(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, está representada na Figura 22. Analisando-se a estrutura molecular desse composto, observa-se que o ligante PyZ está coordenado em um modo bidentado através do átomo de oxigênio carbonílico e nitrogênio alfa do anel pirazínico, atuando também de maneira monodentada via átomo de nitrogênio delta do anel.

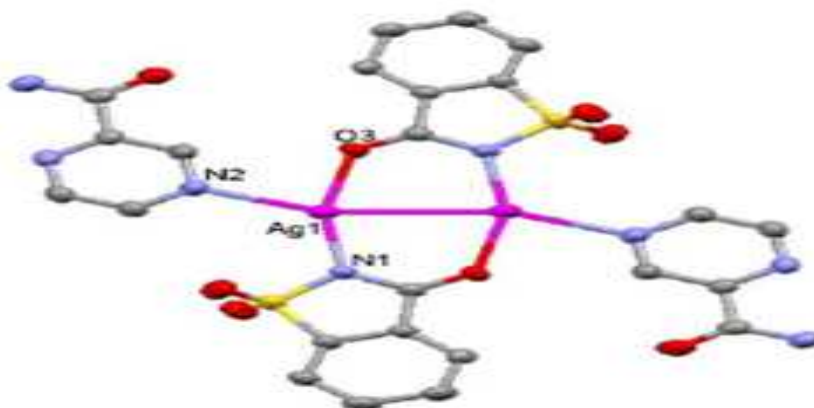
Figura 22 – Representação estrutural da Cadeia de 1D do polímero de coordenação.



Fonte: Tanase et al. (2005).

A formação de complexos binucleares neutros em ponte contendo o ligante pirazinacarboxamida (PyZ) também é conhecido na literatura. Yilmaz et al. (2008) reportaram a síntese do complexo de prata (I) com o ligante PyZ, no qual a estrutura molecular e cristalina foi elucidada por difração de Raios-X de monocristal (Figura 23). Os centros metálicos em ponte coordenam-se ao ligante PyZ pelo átomo de nitrogênio delta do anel que atua em sua forma monodentada.

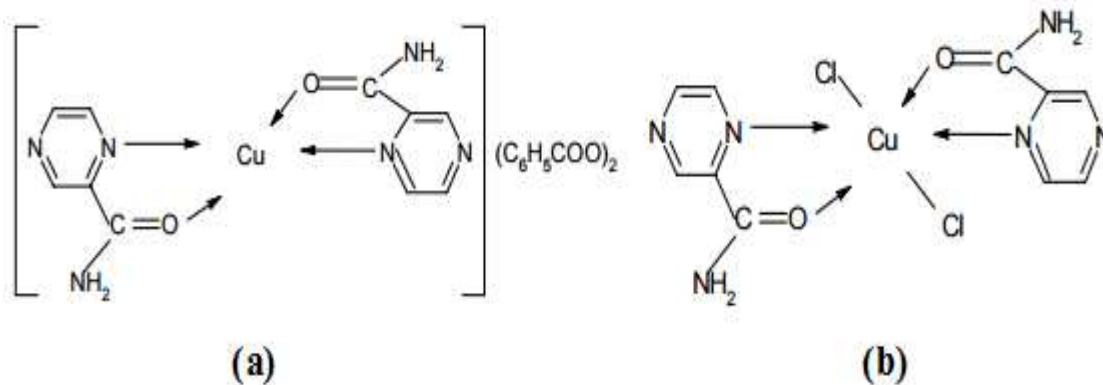
Figura 23 – Representação estrutural do complexo de prata (I) com a PyZ.



Fonte: Yilmaz et al. (2008).

Jurca e Marian (2009) reportaram a preparação e a caracterização de compostos de Cu(II) da pirazinamida. Os autores propuseram a seguinte fórmula geral para os complexos obtidos $[\text{Cu}(\text{PyZ})_2](\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ e $[\text{Cu}(\text{PyZ})_2\text{Cl}_2]$, apresentando geometria quadrado planar e octaédrica distorcida, respectivamente. Nos dois casos, os ligantes coordenam-se ao átomo de cobre de forma bidentada através do átomo de nitrogênio alfa do anel pirazínico e oxigênio do grupo carbonila (“N,O-doador”), conforme ilustrado na Figura 24.

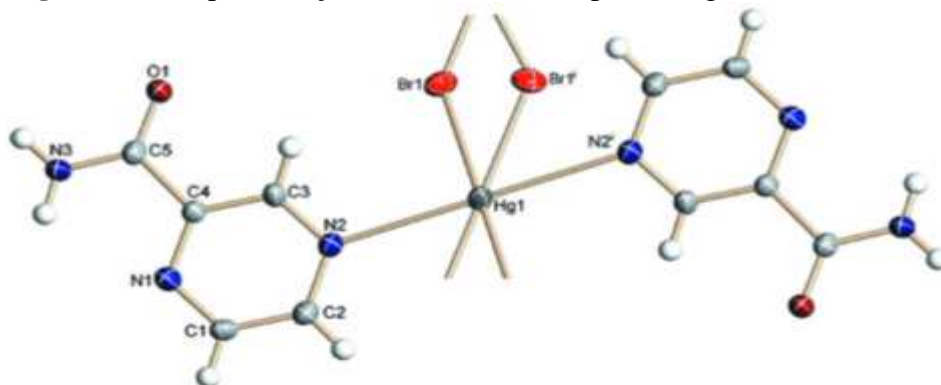
Figura 24 – Estrutura molecular proposta: $[\text{Cu}(\text{PyZ})_2](\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ (a) ; $[\text{Cu}(\text{PyZ})_2\text{Cl}_2]$ (b).



Fonte: Jurca; Marian (2009).

Em 2010, o complexo *Catena*-Poly[[bis-pirazina-2-carboxamida- kN^4)mercúrio(II)]-di- μ -brometo] de fórmula $[\text{Hg}-\text{Br}_2-(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2]_n$, teve sua estrutura determinada por difração de raios-X em monocristal por Sadegh, Tehrani e Khavasi. Os resultados reportados pelos autores mostram que a coordenação da pirazinacarboxamida com o íon mercúrio (II) ocorre de forma monodentada pelo átomo de nitrogênio delta do anel pirazina conforme se pode ver na Figura 25.

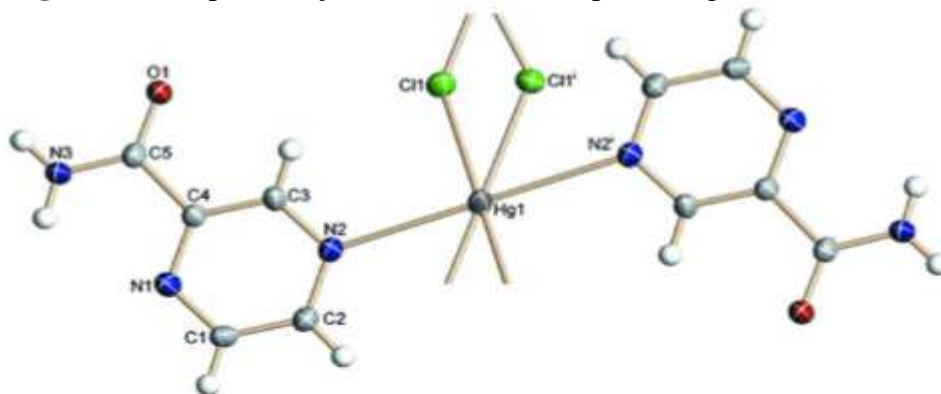
Figura 25 – Representação estrutural do complexo $[\text{HgBr}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2]_n$.



Fonte: Sadegh;Therani; Khavasi (2010).

O modo de coordenação monodentado do ligante PyZ também foi evidenciado no trabalho de Tehrani e colaboradores (2010), no qual a estrutura molecular e cristalina do complexo polimérico $[\text{HgCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})]_n$ foi resolvida pela técnica de difração de raios-X de monocristal. Observando-se a estrutura do complexo, nota-se que o ligante coordena-se ao íon metálico Hg (II) pelo nitrogênio delta do anel heteroarômico conforme representado na Figura 26.

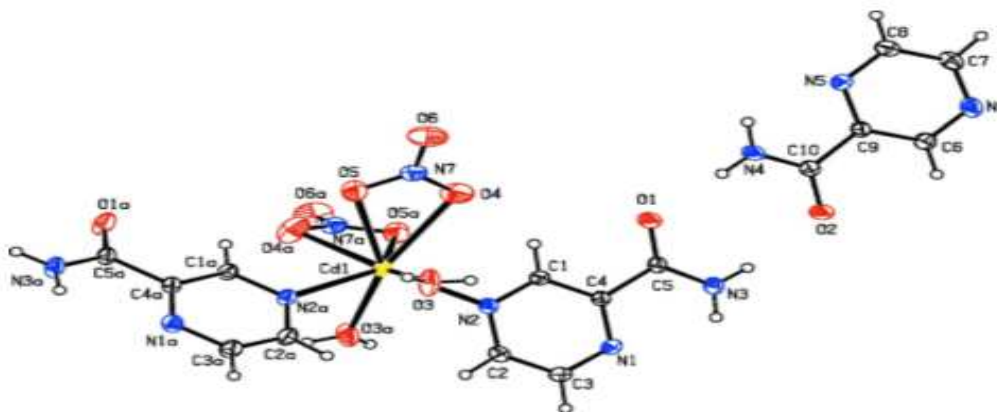
Figura 26 – Representação estrutural do complexo $[\text{HgCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2]_n$.



Fonte: Tehrani; Sadegh; Khavasi (2010).

Shirvan e Dezfuli (2012a) reportaram a síntese do complexo centroassimétrico mononuclear Diaquabis(nitrato- $\kappa^2 O, O'$)bis(pirazina-2-carboxamida- κN^4)cádmio-pirazina-2-carboxamida (1/2) de fórmula $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$. O complexo teve a sua estrutura cristalina determinada pela técnica de difração de Raios-X de monocristal no qual o ligante pirazinacarboxamida coordena-se de forma monodentada através do nitrogênio delta do anel pirazínico como mostra a Figura 27.

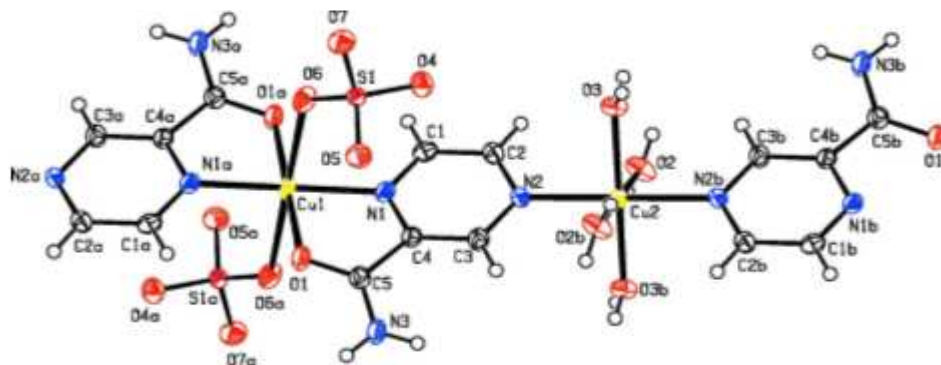
Figura 27 – Representação estrutural do complexo $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$.



Fonte: Shirvan; Dezfuli (2012a).

Em outro estudo, envolvendo o ligante pirazinacarboxamida, Shirvan e Dezfuli (2012b) realizaram um estudo cristalográfico e determinaram a estrutura cristalina do composto polimérico $[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ conforme a Figura 28. Nesta representação, os íons metálicos Cu^{2+} independentes estão localizados em centros individuais de inversão e o ligante PyZ está coordenado de duas formas distintas, quelante bidentado envolvendo o átomo de Cu(1) e monodentado, envolvendo o átomo de Cu(2).

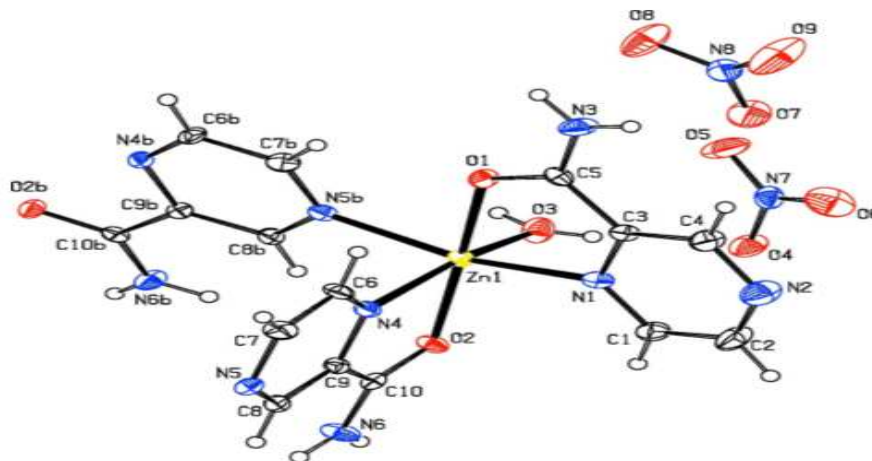
Figura 28 – Projeção estrutural do complexo $[\text{Cu}_2(\text{SO}_4)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$.



Fonte: Shirvan; Dezfuli (2012b).

A coordenação quelante bidentado do ligante pirazinacarboxamida foi observado no trabalho de Shirvan e Dezfuli (2012c). Os autores determinaram preliminarmente por difração de raios-X de monocristal a estrutura cristalina do complexo $\{[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2\}_n$, cuja estrutura contém dois ligantes PyZ coordenando-se através do átomo de nitrogênio alfa do anel e oxigênio do grupo carbonila conforme mostra a Figura 29.

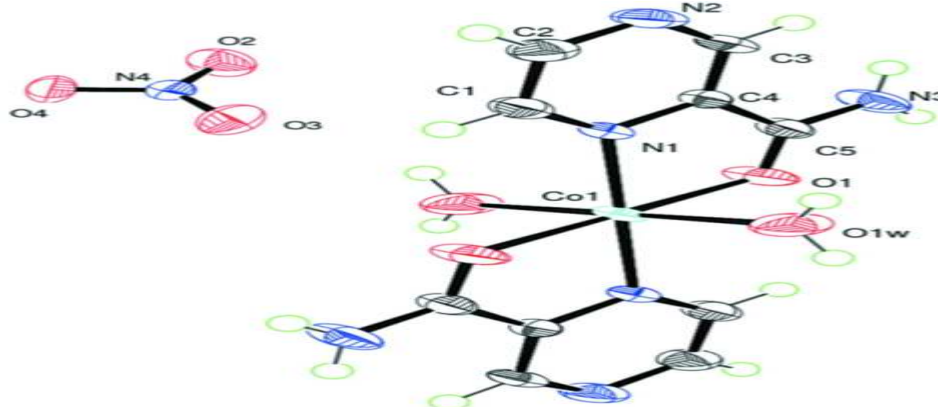
Figura 29 – Representação estrutural do complexo $\{[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2\}_n$.



Fonte: Shirvan; Dezfuli (2012c).

Já o trabalho publicado por Pannu, Lee e Lee (2012) relata a síntese e a análise estrutural por difração de raios-X de monocristal do complexo de cobalto (II) com o ligante pirazinacarboxamida de fórmula $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, no qual o ligante PyZ atua em sua forma neutra e bidentada através do átomo de oxigênio da carbonila e nitrogênio alfa do anel pirazínico (Figura 30).

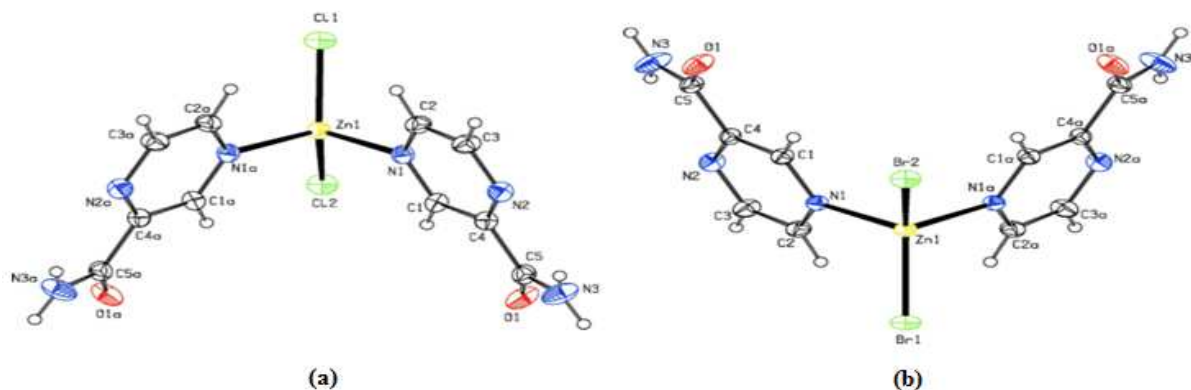
Figura 30 – Representação estrutural do complexo $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$.



Fonte: Pannu; Lee; Lee (2012).

Shirvan e Dezfuli (2012d) e Shirvan e Dezfuli (2012e) sintetizaram compostos análogos de Zn(II) com o ligante pirazinacarboxamida mudando apenas o contra-íon do sal. A estrutura molecular e cristalina dos complexos $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2\text{Cl}_2]$ e $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2\text{Br}_2]$ foram elucidadas por difração de raios-X de monocristal (Figura 31). Na representação, pode-se observar que a molécula do ligante PyZ está coordenada ao centro metálico de zinco pelo átomo de nitrogênio delta do anel pirazínico atuando de maneira monodentada.

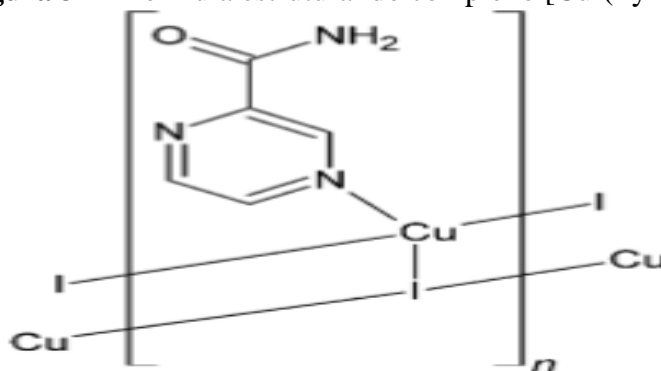
Figura 31 – Representação estrutural dos complexos: (a) $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2\text{Cl}_2]$ e (b) $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2\text{Br}_2]$.



Fonte: Shirvan; Dezfuli (2012d) e Shirvan; Dezfuli (2012e).

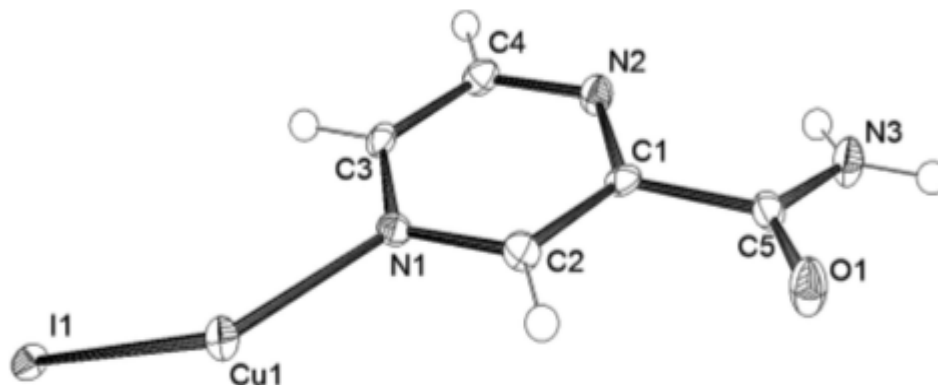
Krivosudsky e Rakovsky (2014) relataram a síntese e caracterização espectroscópica e cristalográfica da estrutura cristalina/molecular de um complexo de Cu^{2+} com o ligante pirazinacarboxamida (PyZ), que está representada na Figura 32. O complexo polimérico de fórmula $[\text{CuI}(\text{PyZ})]_n$ apresenta unidade assimétrica formada de uma unidade monomérica do polímero que contém o átomo metálico ligado a uma molécula do ligante PyZ, no qual se coordenou de forma monodentada através do nitrogênio delta do anel da pirazina (Figura 33).

Figura 32 – Fórmula estrutural do complexo $[\text{CuI}(\text{PyZ})]_n$.



Fonte: Krivosudsky; Rakovsky (2014).

Figura 33 – Representação estrutural da unidade assimétrica do complexo [CuI(PyZ)]_n.



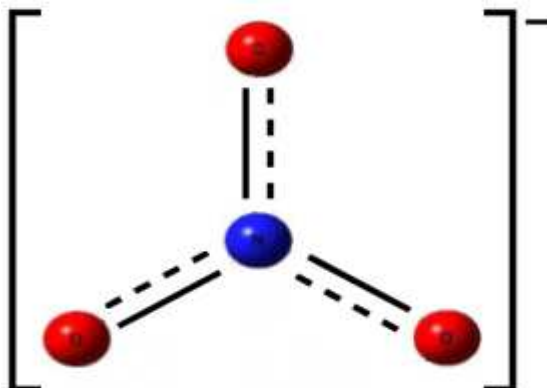
Fonte: Krivosudsky; Rakovsky (2014).

3.5 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ÍON NITRATO

3.5.1 Alguns aspectos sobre a estrutura do ânion nitrato (NO₃⁻)

O íon nitrato isolado apresenta um átomo de nitrogênio ligado a outros três átomos de oxigênio, situados num mesmo plano e, é geometricamente similar aos íons borato (BO₃³⁻) e carbonato (CO₃²⁻) com o qual ele é isoeletrônico e pertencente ao grupo pontual D_{3h}. Os ângulos de ligação N-O medem 120° e, está sujeito a sofrer alterações devido ao envolvimento de um dos átomos no processo de coordenação. No íon livre, geralmente a distância de ligação N-O mede 1,22 Å, no entanto, quando ocorre coordenação por meio do átomo de oxigênio essa distância tende a aumentar, enquanto a distância da ligação entre o átomo de oxigênio não coordenado e o nitrogênio tende a diminuir. A fórmula estrutural do íon nitrato está ilustrada na Figura 34.

Figura 34 – Estrutura química do grupo nitrato.

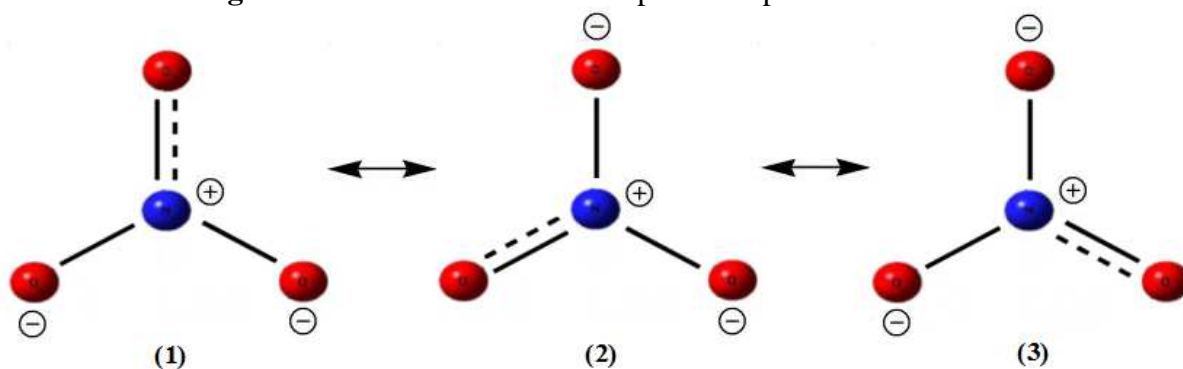


Fonte: próprio autor (2016).

O íon nitrato, assim como outras moléculas e íons poliatômicos não devem ser representados adequadamente por uma única estrutura de Lewis. Nestes casos, para a correta descrição da estrutura eletrônica dessas espécies é introduzido o conceito de ressonância estabelecido por Pauling. De acordo com esse conceito, quando duas ou mais estruturas de Lewis diferem apenas na distribuição eletrônica, nenhuma estrutura sozinha é capaz de descrever sua verdadeira distribuição de elétrons (CAREY, 2011).

Para o íon NO_3^- existe a possibilidade de três estruturas de Lewis equivalentes conforme pode ser visualizada na Figura 35.

Figura 35 - Formas contribuintes possíveis para o íon nitrato.



Fonte: próprio autor (2016).

As estruturas (1), (2) e (3) são chamadas de formas ressonantes ou canônicas e estão separadas por uma seta dupla, sendo que essas estruturas não apresentam significado físico quando isoladas. Vale ressaltar, que o íon nitrato não trata de uma mistura das três formas possíveis e muito menos encontra-se em equilíbrio. Nesses casos, a estrutura que melhor representa a espécie é chamada de híbrido de ressonância das várias estruturas de Lewis possíveis.

3.5.2 Alguns aspectos sobre a coordenação do ânion nitrato

Estudos sobre a química de coordenação do íon nitrato foram desenvolvidos a partir do ano de 1957. Os resultados obtidos através da interpretação de espectros na região do infravermelho evidenciaram a possibilidade da diferenciação entre o íon nitrato e o grupo nitrato coordenado (GATEHOUSE; LIVINGSTONE; NYHOLM, 1957).

O ânion nitrato coordenado têm se mostrado um ligante versátil, levando em consideração o grande número de complexos já caracterizados. Assim, os resultados obtidos através da interpretação de espectros na região do infravermelho têm evidenciado que, embora a planaridade do íon nitrato seja conservada, a simetria é alterada quando ocorre a coordenação do íon. É importante mencionar, que muitos compostos de coordenação têm suas estruturas resolvidas pela técnica de difração de raios-X, sendo esta a mais adequada e segura para as atribuições das formas de coordenação desse ânion.

O grupo nitrato apresenta quatro vibrações ativas que podem ser identificadas nos espectros de absorção na região do infravermelho médio. As bandas ν_1 e ν_2 são atribuídas aos modos de estiramentos assimétricos NO no plano e fora do plano, respectivamente. As vibrações degeneradas ν_3 e ν_4 são atribuídas aos modos de estiramento e deformação NO_2 , respectivamente (KLINGENBERG; VANNICE, 1996).

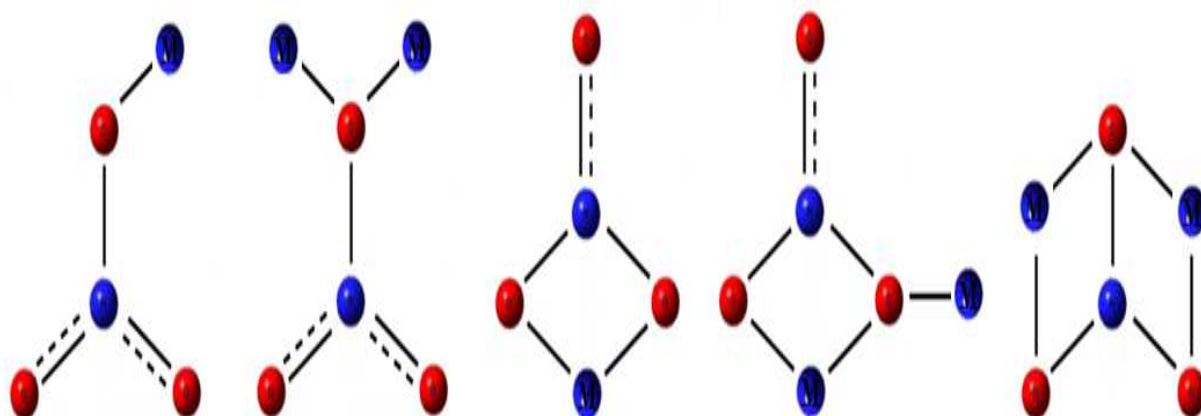
No trabalho realizado por Vratny (1959) foram estudados alguns nitratos de lantanídeos. Os resultados dos espectros de infravermelho dos sais de La^{+3} , Nd^{3+} e Gd^{3+} mostram que a ligação $\text{O}_2\text{NO}:\rightarrow\text{M}$ possui caráter covalente, indicado pelo aumento da intensidade da banda ν_1 e o desdobramento da banda de ν_3 . A banda ν_1 desloca-se para região de menor energia com o aumento da massa do íon metálico.

O íon nitrato não coordenado apresenta simetria D_{3h} e as formas de coordenação mono e bidentada, simetrias mais baixas (C_s e C_{2v}) respectivamente, dependendo das variadas possibilidades estruturais ou modos de coordenação propostos, teoricamente ou baseados em dados obtidos experimentalmente. Os desdobramentos das vibrações degeneradas (ν_3 e ν_4) atribuídas ao grupo nitrato observadas nos espectros na região do infravermelho, são interpretados em termos de abaixamento da simetria D_{3h} decorrente à coordenação do ânion.

As formas coordenadas do íon nitrato diferem muito pouco (C_s e C_{2v}) o que dificulta sua diferenciação através da espectroscopia vibracional. Apesar da dificuldade em distinguir as formas coordenadas do íon nitrato através da espectroscopia vibracional, esta consiste ainda em uma técnica bastante útil para diferenciar as formas mono e bidentada (NAKAMOTO, 1978).

Tem-se observado em estudos de complexos metálicos que o íon nitrato apresenta a capacidade de se coordenar de maneira monodentada, podendo atuar também de forma quelante bidentado simétrico e assimétrico ou em ponte. Um estudo mais detalhado mostra a existência de cinco modos de coordenações diferentes do íon nitrato a centros metálicos. A Figura 36 apresenta as diferentes formas de coordenação desse grupo.

Figura 36 – Modos de coordenação possíveis do grupo nitrato.



Fonte: próprio autor (2016).

3.6 LUMINESCÊNCIA DOS ÍONS LANTANÍDEOS

3.6.1 Conceitos gerais de luminescência

Luminescência é o fenômeno de emissão de radiação apresentada por alguns compostos conhecidos como fósforos. A espécie luminescente deve ser eletronicamente excitada para que ocorra a emissão radiativa. Desta forma, a excitação pode ser realizada pela radiação na região do visível, ultravioleta, infravermelho, entre outras. Os vários tipos de luminescência são classificados de acordo com o tipo de método utilizado para excitação do material (JIANG, 1998; BLASSE; GRABMAIER, 1994; VALEUR, 2001). A Tabela 5 mostra os diferentes tipos de luminescência e as suas fontes de excitação.

Tabela 5 – Os diferentes tipos de luminescência e seus métodos de excitação.

Tipo de Luminescência	Modo de Excitação
Fotoluminescência	Absorção de Fótons (Luz)
Catodoluminescência	Radiação (raios-X e raios γ) e partículas α e β
Eletroluminescência	Campo Elétrico
Quimioluminescência	Reação Química
Bioluminescência	Processo Bioquímico
Triboluminescência	Fricção e Forças Electroestáticas
Sonoluminescência	Ultra-Som

Fonte: Próprio autor (2016).

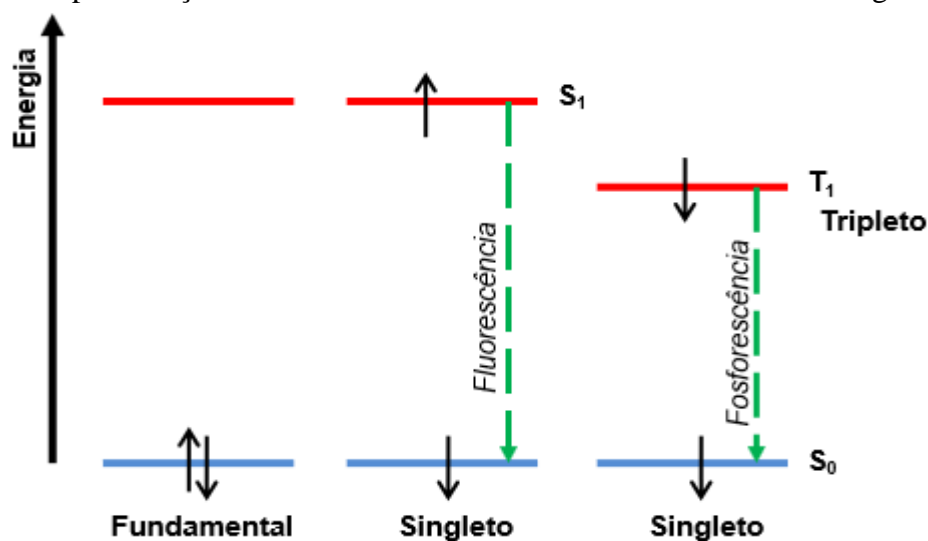
3.6.2 Luminescência molecular

Em muitos trabalhos reportados na literatura a emissão de radiação por essas espécies é comumente dividida em duas categorias (fosforescência e fluorescência), dependendo da natureza do estado excitado envolvido no processo. Geralmente a recomendação mais apropriada quando a emissão de luz por íons lantanídeos é considerada, é o uso do termo Luminescência (LAKOWICZ, 2006; JIANG, 1998; BINNEMANS, 2009).

Para que se possa esclarecer as diferenças, define-se emissão fluorescente como a perda de energia espontânea de radiação envolvendo estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin ($\Delta S^* = 0$), quando um ligante volta de um estado excitado S_1 para alguns dos níveis vibracionais do estado fundamental S_0 (ver Figura 37). Já no caso da emissão fosforescente, ocorre o mesmo processo, no entanto, envolvendo estados com multiplicidade de spin diferente ($\Delta S^* \neq 0$). As transições proibidas de elétrons provêm de um estado excitado tripleto para um estado fundamental singlete ($T_1 \rightarrow S_0$). De forma mais clara, a fosforescência tem um tempo de vida muito maior comparado ao da fluorescência, pois trata-se de uma transição proibida por spin (LATVA et al., 1997).

Os estudos realizados por Silva et al. (2000) mostraram que o estado excitado tripleto é responsável pela ocorrência da fosforescência e apresenta um tempo de vida da ordem de 10^{-6} s ou superior, sendo mais bem observada à temperaturas relativamente baixas.

Figura 37 – Representação do estado fundamental e dos estados excitados singlete e tripleto.



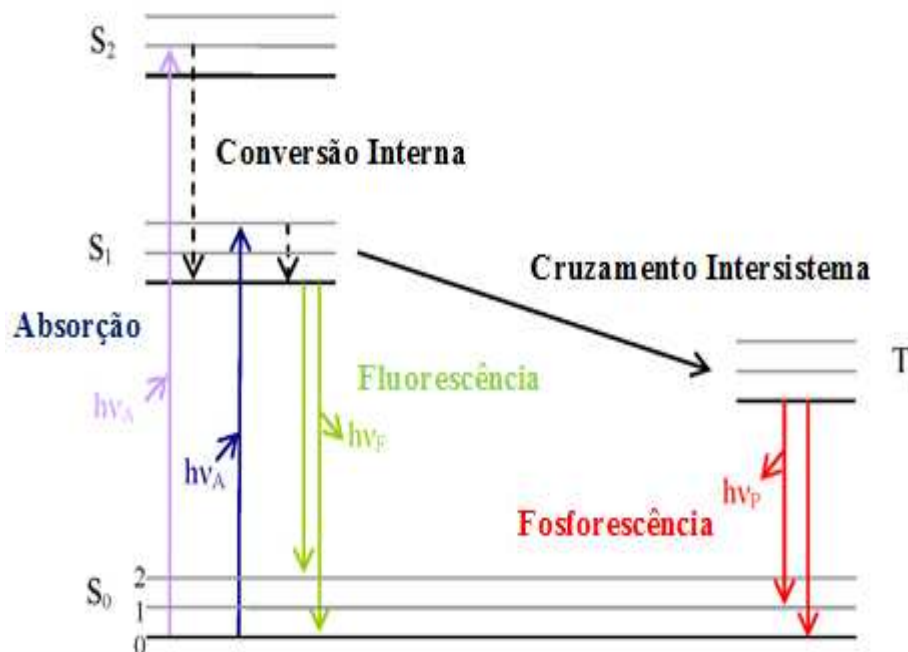
Fonte: Engelmann (2012).

Os estados singlete e tripleto de moléculas orgânicas podem sofrer influências decorrentes de efeitos indutivos (positivo ou negativo) de seus substituintes e os relacionados ao ambiente químico, fato este que explica a presença de bandas largas de emissão na região do visível. Já para os íons lantanídeos, os efeitos de deslocamentos de energias de emissões pouco os interferem, independente do ambiente químico, contribuindo com transições em comprimentos de onda bem definidos (TEOTONIO et al., 2006).

Após a absorção de radiação no UV ou visível, um composto orgânico é excitado para um estado vibracional acima do nível fundamental que pertence a um estado excitado singlete (S_2). A molécula excitada retorna para o estado singlete de menor energia (S_1) por relaxamento vibracional, devido à probabilidade de sobreposição de estados singletos excitados S_2 e S_1 . Este processo de relaxamento recebe o nome de conversão interna (CI), que é definida como uma transição não radiativa entre estados eletrônicos que possuem a mesma multiplicidade de spin (S-S, T-T), sendo um fenômeno que ocorre em um intervalo de tempo da ordem de 10^{-11} a 10^{-13} s e sem emissão de radiação eletromagnética. Se, no entanto, a diferença de energia entre os estado S_1 e S_0 (estado fundamental) for muito grande ($>1500\text{ cm}^{-1}$), o decaimento é acompanhado de emissão de luz na forma de fluorescência, com tempo de vida do estado excitado da ordem entre 10^{-10} - 10^{-7} s (SANTOS, 2008; SIMAS, 2005; DEL VALLE; KASCHA; CATALAN, 2000; JIANG et al., 1998; SOTOMAYOR et al., 2008; LAKOWICZ, 1999; VALEUR, 2001).

Os estados energéticos de uma molécula e as transições eletrônicas entre eles são claramente ilustrados pelo diagrama de níveis de energia proposto por Jablonski. O diagrama é o ponto de partida para a discussão da absorção e emissão de luz (TURRO, 1991; GILBERT; BAGGOTT, 1991). Os estados eletrônicos singletos, o fundamental, o primeiro e o segundo são indicados por S_0 , S_1 , e S_2 , respectivamente, e o tripleto é descrito por T_1 , como mostra a Figura 38.

Figura 38 – Diagrama de Jablonski: representação dos principais processos fotofísicos envolvendo transições eletrônicas intramoleculares em moléculas excitadas.



Fonte: Matulis (2008).

Outra possibilidade, após a relaxação de um estado excitado de maior energia para o primeiro estado vibracional de (S₁) poderá acontecer por cruzamento intersistema (CIS) que dá origem a elétrons excitados no estado tripleto. A possibilidade de acoplamento spin-órbita é responsável pela transição não radiativa entre estados excitados de diferentes multiplicidades (S₁-T₁). Nesse caso, o primeiro nível do tripleto encontra-se energeticamente mais baixo do que o primeiro nível do singlete devido ao não emparelhamento eletrônico que formam o estado tripleto. Como resultado, os elétrons exercem interações repulsivas, o que explica a menor energia de ligação dos mesmos. A molécula pode se desativar a partir de T₁, por meio de relaxamento vibracional e posterior relaxação não radiativa ou por meio de decaimento radiativo de T₁ para S₀, com emissão de luz na forma de fosforescência e um tempo de vida do estado excitado maior, entre 10⁻⁶ – 1s. A conversão interna e a fluorescência competem muito mais eficientemente pela desativação do estado excitado do que a fosforescência (GURGEL et al., 2007; QUIRINO, 2003; JIANG et al., 1998; SOTOMAYOR et al., 2008).

É importante ressaltar que tanto a fluorescência quanto a fosforescência passam pelo estado singlete S₁, levando-se em consideração que a povoamento do estado tripleto ocorre pelo cruzamento entre sistemas a partir do estado S₁ (LAKOWICZ, 1999). A estrutura molecular e a vizinhança das moléculas refletem a importância relativa destes processos.

O fenômeno da luminescência tem sido alvo de diversos estudos devido a uma infinidade de aplicações, tanto nos meios científicos quanto tecnológicos. Em consequência, há um grande número de trabalhos encontrados na literatura, nas quais relatam experimentos que proporcionam estudos mais aprofundados a respeito das emissões radiativas, relaxamentos não-radiativos e a transferência de energia, sendo estes fenômenos essenciais para a compreensão da luminescência dos íons lantanídeos (MALTA, 2008; GRANT, 1971; MONTEIRO et al., 2008; NIYAMA et al., 2005; BRITO; MALTA; MENEZES, 2000).

3.6.3 Íons Ln^{3+} Luminescentes

Os íons lantanídeos (III) apresentam um grande número de níveis de energia que podem proporcionar emissões que cobrem uma ampla faixa espectral. Estes íons após serem irradiados com luz ultravioleta apresentam luminescência na região do visível ou infravermelho próximo; e a cor da luz emitida depende do íon lantanídeo. O íon Eu^{3+} por exemplo, exibe luminescência na região do visível, emitindo luz de cor vermelha. Já o Tb^{3+} emite luz verde, o Sm^{3+} luz laranja e o Tm^{3+} luz azul. Os íons que compõem a série Yb^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+} são conhecidos por exibir luminescência na região do infravermelho próximo. (MALTA; CARLOS, 2003; BINNEMANS, 2009).

De acordo com Adachi (1980), os íons lantanídeos La^{3+} e Lu^{3+} não possuem níveis de energia que possam induzir a ocorrência de processos de excitação e de emissão que promovam a luminescência. Estes íons apresentam a camada 4f vazia e totalmente preenchida respectivamente. Por outro lado, os íons lantanídeos que corresponde à série do Ce^{3+} ao Yb^{3+} apresentam orbitais da camada 4f parcialmente preenchidos, conseqüentemente, esses íons apresentam níveis de energia característicos de cada um dos íons lantanídicos, o que justifica as emissões exibidas na região UV-Vis e Infravermelho.

As primeiras evidências a respeito da propriedade luminescente dos íons lantanídeos foram reportadas por Urbain em 1907, que estudou a propriedade catodoluminescente do óxido de gadolínio (Gd_2O_3). Somente nos meados de 1960 é que os materiais luminescentes tiveram aplicações significativas na indústria.

Zhou; Shi; Gong (2005) desenvolveram um interessante material luminescente vermelho de $\text{SrY}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ para ser usado em FED (*fieldemission display*). Em 2008, Xu et al. mostraram a possibilidade de utilizar materiais luminóforos de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ em sistemas de imagem digital de raios-X de alta resolução e em bio-fluoróforo para ser usado em

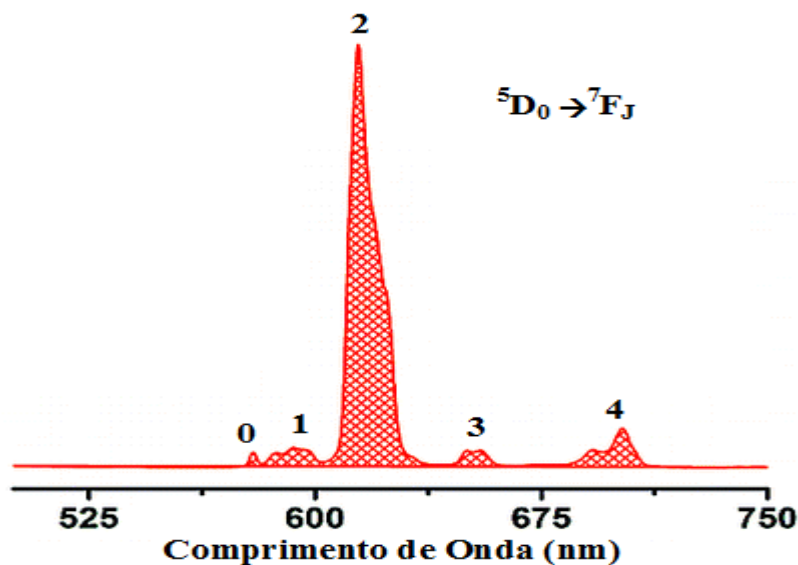
imunoensaio. Dramićanin et al. (2006) apontaram a possibilidade de usar matrizes de $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ como cintiladores para aplicação em imagem na medicina e na física nuclear.

Atualmente várias descobertas foram feitas na área da luminescência dos íons lantanídeos, fato que tem atraído grande interesse dos pesquisadores. Os materiais luminóforos, como os ortovanadatos de ítrio (YVO_4), possuem grande importância óptica e características vantajosas, tais como boas propriedades mecânicas e térmicas; os quais podem ser usados em muitos dispositivos que envolvem a produção artificial de campos de luz e exposição, apresentando-se como excelentes polarizadores (DESHAZER, 1975; BASS, 1976) e materiais hospedeiro para laser (MUKHUPADHYAY et al., 2003; MUKHUPADHYAY et al., 2005; EL-SHERIF; TALAT, 2013).

Na literatura é encontrado um número expressivo de estudos envolvendo matrizes de ortovanadato de ítrio dopadas com íons de terras raras ($\text{YVO}_4:\text{TR}^{3+}$), dentre os quais podemos citar os materiais emissores de luz vermelha $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (NINGTHOUJAM, et al., 2009; HUIGNARD; GACOIN; BOILOT, 2000; BAO et al., 2010; ALTHUES; SIMON; KASKEL, 2007; XIA et al., 2010), materiais emissores de luz azul $\text{YVO}_4:\text{Tm}^{3+}$ (RYBAROMANOWSKI et al., 2015), de luz laranja $\text{YVO}_4:\text{Sm}^{3+}$ (SU; YAN, 2005; LIU et al., 2009; ZHANG et al., 2008), painéis de plasma (PDP) e condutores de baixa voltagem (FED) (UEMATSU et al., 2006; WANG et al., 2009; WANG; XU; HOJAMBERDIEV, 2009; SHUR et al., 2004; XU et al., 2010; ZHANG et al., 2008).

A facilidade com que os estados excitados dos íons lantanídeos são populados e os caminhos de desativação não radioativos minimizados explicam as propriedades de emissão desses íons. De acordo com Whan e Crosby (1962), a forte luminescência na região do visível apresentada pelos complexos de Eu^{3+} é decorrente das transições do mais baixo nível emissor $^5\text{D}_0$ aos multipletos J do nível ^7F . Normalmente, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ apresenta caráter hipersensível, podendo variar sua intensidade em função da simetria ao redor do íon Eu^{3+} . Por outro lado, essa transição é proibida pela regra de Laporte para sistemas com centro de inversão. A emissão referente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ normalmente é observada e também apresenta sensibilidade ao ambiente químico, embora menor que a apresentada pela transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. A emissão associada às transições para os níveis $^7\text{F}_3$ e $^7\text{F}_5$ apresentam baixas intensidades quando observadas, por serem estritamente proibidas. Na Figura 39 é apresentado um espectro de emissão de um composto contendo o íon Eu^{3+} .

Figura 39 – Espectro de emissão de um complexo de európio, indicando as transições típicas do íon Eu^{3+} .



Fonte: Stanley et al. (2010).

Em princípio, as propriedades luminescentes dos íons lantanídeos podem ser divididas em quatro grupos, que são classificados em razão de seus intervalos de emissão (BRITO et al., 2009; WHAN; CROSBY, 1962).

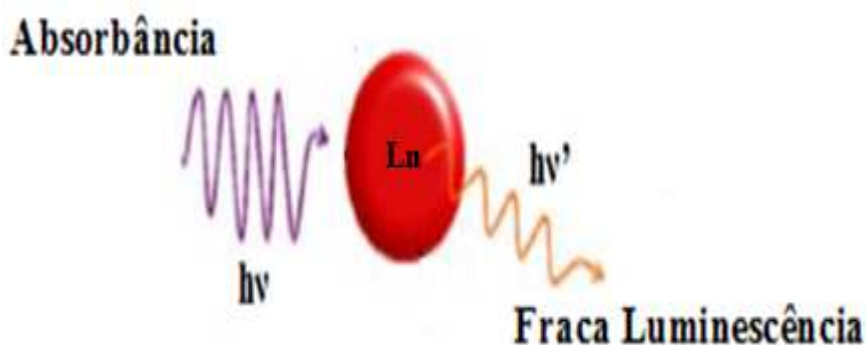
- O primeiro grupo é formado por Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} , que são fracos emissores na região do visível e ou/ na região do infravermelho. A fraca luminescência desses íons se deve, exclusivamente, a pequena diferença de energia entre seus estados excitados e fundamentais que favorecem as transições não radioativas.
- O segundo grupo consiste do Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , que podem exibir luminescência forte. Todos os íons exibem luminescência na região do visível. A forte luminescência se deve a grande diferença de energia entre o nível fundamental e o excitado, bem como o nível excitado estar situado abaixo do estado tripleto excitado de diversos cromóforos.
- O terceiro grupo é formado por dois elementos, o La^{3+} e Lu^{3+} , que não exibem luminescência. O lantânio apresenta o seu subnível 4f não preenchido e o lutécio possui seu subnível 4f totalmente preenchido. Os íons desse grupo não exibem fluorescência porque o primeiro estado excitado encontra-se muito acima dos níveis tripletos de ligantes ou matrizes que porventura venham ser usados.

- O quarto grupo consiste apenas do íon Gd^{3+} ($4f^7$), que apresenta luminescência apenas na região do ultravioleta. No gadolínio, o primeiro estado excitado tem energia muito superior do que seu nível fundamental ($^8S_{7/2}$). Além disso, o primeiro estado excitado situa-se muito acima do nível tripleto da maior parte dos ligantes (cromóforos), desse modo, não há transferência de energia do ligante para o nível emissor do íon Gd^{3+} .

3.6.4 Transferência de energia em complexos de íons Ln^{3+}

Os íons lantanídeos trivalentes livres possuem baixos coeficientes de absorvidade molar (menor que $10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), e para contornar essa limitação é necessário a complexação dos íons trivalentes com ligantes orgânicos adequados, que têm alto coeficiente de absorvidade molar. Estes ligantes orgânicos atuam como sensibilizadores da luminescência desses íons, já que a excitação direta é pouco eficiente, visto que as transições $4f \rightarrow 4f$ não são muito apropriadas para absorção de radiação, por serem transições estritamente proibidas pela regra de Laporte (Figura 40) (BRUNET; JUANES; RODRIGUEZ-UBIS, 2007; NDAO et al., 2008; LI; YAN; LI 2010).

Figura 40 – Excitação direta do íon central emissor.



Fonte: Adaptado de Li (2006).

De acordo com Stanley et al. (2010), na excitação indireta, a transferência de energia ocorre quando ligantes orgânicos (moléculas coordenadas ao íon metálico central) são excitadas após absorverem determinada quantidade de energia, transferindo-a para o centro emissor do íon lantanídeo. Segundo os estudos de Alpha et al. (1990), esses ligantes absorvem energia num primeiro momento, e em seguida transferem a energia para o íon metálico emissor.

De acordo com Choppin e Peterman (1998), o processo de relaxação cruzada é responsável pela transferência de energia de um centro sensibilizador para o íon metálico (ativador). Este processo de transferência de energia é comumente chamado de efeito “antena” (SABBATINI; GUARDIGLI; LEHN, 1993; LEE; TSAI, 1994).

Em complexos de íons lantanídeos, nos processos de transferência de energia intramolecular do ligante ao íon metálico, os elétrons são promovidos ao estado singlete excitado do ligante (MALTA; CARLOS, 2003). A eficiência do processo de conversão de luz em compostos de coordenação com íons lantanídeos é regido por alguns mecanismos que descrevemos de acordo com os seguintes efeitos: emissão ocorrendo via ligante (1); emissão por parte do íon metálico (2) e emissão devida à transferência de energia intramolecular (3).

No processo de transferência envolvendo o mecanismo 1, a energia é transferida do metal para o ligante ou ainda por uma característica própria do ligante. Quando a transferência de energia ocorre via mecanismo 2, a energia é absorvida pelo íon metálico dentro de sua configuração $4f^n$, que podem ocorrer via dipolo elétrico forçado, dipolo magnético e acoplamento vibrônico e dinâmico. O processo ocorrendo via mecanismo 3 resulta de uma transferência intramolecular do ligante excitado ao íon metálico, sendo responsável pelas transições radiativas dentro da configuração $4f^n$ do íon.

3.6.5 Efeito Antena

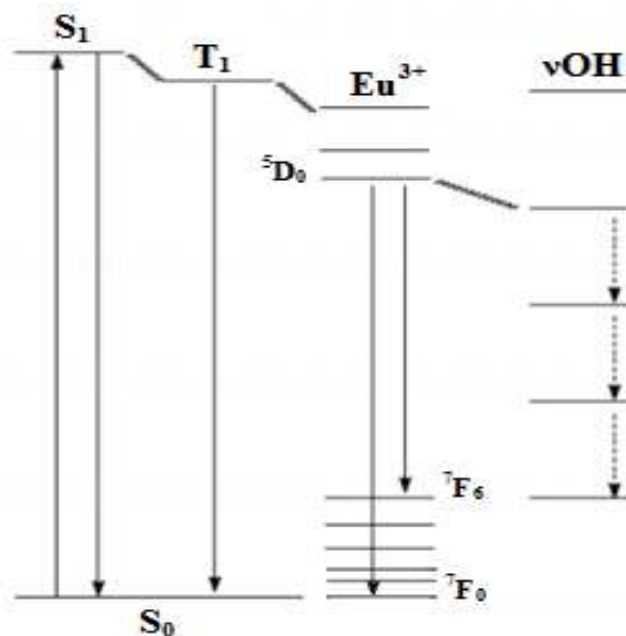
O mecanismo de transferência de energia de um ligante orgânico para o metal foi observado pela primeira vez por Weissman em 1942. Os complexos de európio, após serem irradiados com luz ultravioleta (UV), tiveram a intensidade luminescente do íon európio aumentada, o que foi justificado pelo uso de ligantes orgânicos apropriados.

A sensibilização da luminescência dos íons lantanídeos trivalentes em compostos de coordenação depende da seleção adequada dos ligantes orgânicos, que nesse caso deve ser feita a partir do conhecimento prévio da posição do estado tripleto dos ligantes, o qual deve estar situado logo acima do nível emissor do íon lantanídeo, para que se possa ocorrer à transferência de energia do ligante para o íon central. Neste processo, os ligantes inicialmente absorvem radiação na região espectral do UV (via ligantes – efeito antena) e transfere energia para o íon lantanídeo, que então emite sua radiação característica no visível (via transições $4f-4f$ do íon central). Os ligantes (cromóforos) que apresentam essas propriedades constituem os componentes absorvedores, tornando os respectivos complexos promissores dispositivos

moleculares conversores de luz (DMCLs) (ARMELAO et al., 2010; NIYAMA, et al., 2005; VILA-NOVA et al., 2004; BUNZLI, 2006).

Em complexos de íons lantanídeos, as propriedades luminescentes são afetadas devido à presença de moléculas de água coordenadas, nas quais a extinção da intensidade de emissão é decorrente da transferência de energia para os harmônicos dos estados vibracionais da ligação O-H dentro da primeira esfera de coordenação do complexo, promovendo um caminho para desativação não-radiativa para o estado excitado do íon (RODRIGUES et al., 2008; SOUZA et al., 2010). A Figura 41 ilustra o possível processo de supressão da luminescência.

Figura 41 – Supressão da luminescência do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} pela presença do oscilador O-H.



Fonte: adaptado de Cotton (2006).

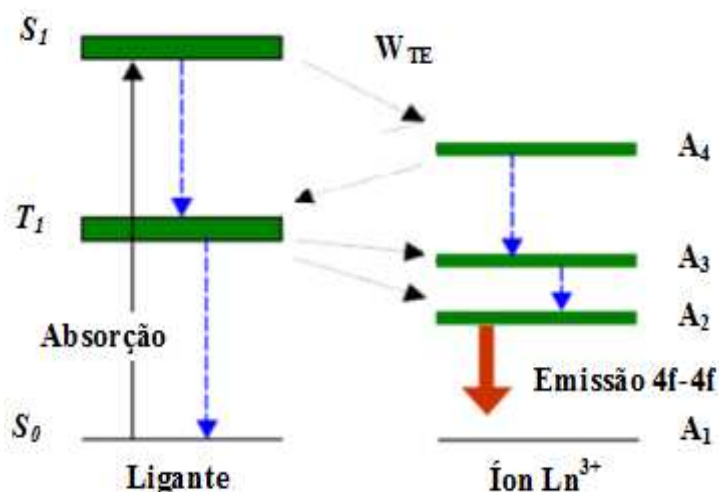
Dentre os inúmeros trabalhos encontrados na literatura, destacam-se aqueles na qual os pesquisadores buscam resolver o problema da diminuição da intensidade luminescente dos íons lantanídeos, via utilização de solventes apróticos e ligantes que possam substituir moléculas de água ligadas diretamente ao íon central (JONES, 2002).

Os heteroligantes são usados como via de contorno da supressão da luminescência, pois podem se coordenar a íons metálicos através de seus sítios básicos (átomos de nitrogênio), os quais doam um par de elétrons (base de Lewis) que contribuem para formação da ligação coordenada (DE SÁ et al., 1993; FREY; GONG; HORROCKS, 1994).

O mecanismo envolve absorção na região do UV por um ou mais ligantes orgânicos, que então transfere energia para o íon lantanídeo. No trabalho realizado por Silva et al. (2000) é reportado que em certos compostos contendo o íon Eu^{3+} , a transferência de energia do ligante para o íon metálico é possível devido ao nível emissor do íon Eu^{3+} estar situado energeticamente abaixo dos níveis de energia do estado tripleto do ligante. Assim, a intensa luminescência na região do visível é resultado do balanço entre a forte absorção pelos ligantes, taxas de transferência de energia ligante/íon lantanídeo e taxas de decaimento de emissão não radioativa e radioativa envolvida (MALTA et al., 1997).

A representação esquemática do processo de transferência de energia intramolecular em complexos de lantanídeos é mostrada na Figura 42.

Figura 42 – Diagrama dos níveis de energia ilustrando os processos de transferência de energia ligante-metal. As setas vermelha e preta indicam emissão e absorção da radiação, respectivamente. As setas pretas pontilhadas representam a transferência de energia e as setas azuis representam o decaimento não radiativo.

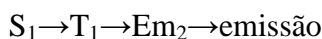


Fonte: Adaptado de Malta (1997).

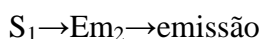
Primeiramente, há absorção de energia pelo ligante de um estado singlete fundamental (S_0) para um estado excitado (S_1). Geralmente, três mecanismos são considerados no processo de sensibilização através do qual o estado emissor $4f$ (A_2) do íon pode ser populado (BUONO-CORE; LI; MARCINIAK, 1990).

1. O estado doador excitado (S_1) transfere energia para o nível tripleto do ligante (T_1), que em seguida transfere de forma não radiativa populando finalmente o estado emissor do íon (A_2) sofrendo posteriormente decaimento radiativo para o nível de

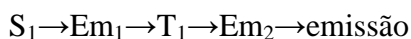
baixa energia do íon lantanídeo. Por fim, ocorre emissão de radiação característica pelo íon metálico (Ver Figura 43.1):



2. O estado doador (S_1) transfere energia não radiativa diretamente para o estado emissor do íon Ln^{3+} (Em_2), onde há um decaimento de maneira radiativa para o estado de baixa energia do íon lantanídeo, seguido da emissão de radiação característica pelo íon metálico (Ver Figura 43.2):

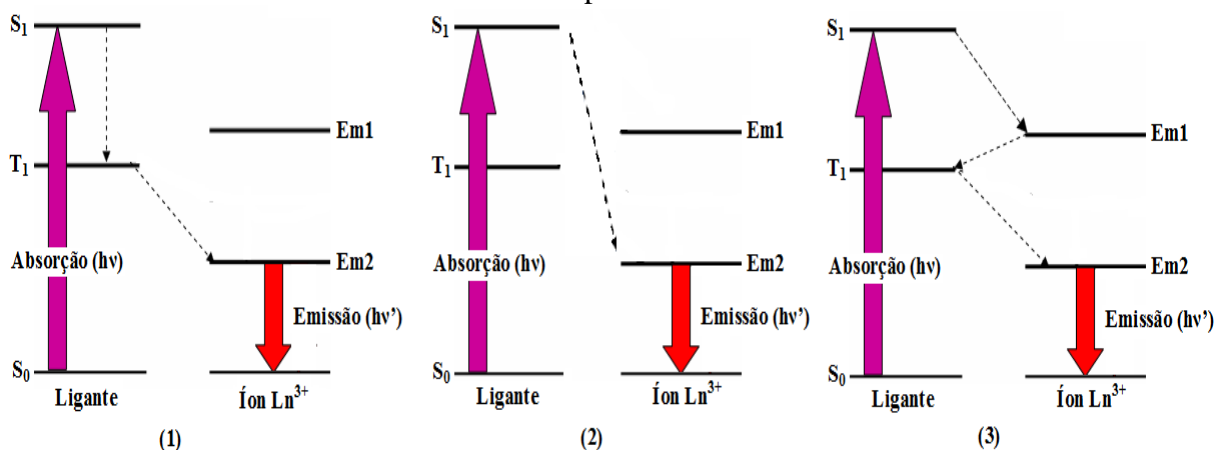


3. Primeiramente o estado excitado (S_1) decai não radiativamente para o mais alto estado excitado do íon emissor (Em_1), que então retrotransfere de volta a um estado mais baixo tripleto do ligante (T_1). Em seguida, a energia é transferida também de forma não radiativa para o nível emissor do íon metálico (Em_2), havendo posteriormente decaimento para o estado fundamental e emissão de radiação (Ver Figura 43.3):



Evidências experimentais indicam que o processo 1 ocorre predominantemente em compostos de coordenação contendo os íons lantanídeos Eu^{3+} e Tb^{3+} . Embora, em alguns casos, tenha sido relatado que certos ligantes orgânicos luminesce devido à transferência direta de energia de estados singletos (S_1) (processo 2) (WEISSMAN, 1942; CROSBY, 1966; MALTA; GONÇALVES E SILVA, 1998; SOUZA; SIGOLI, 2012; ALAOUI, 1995).

Figura 43 – Representação esquemática dos mecanismos de transferência de energia intramolecular em compostos de íons lantanídeos.



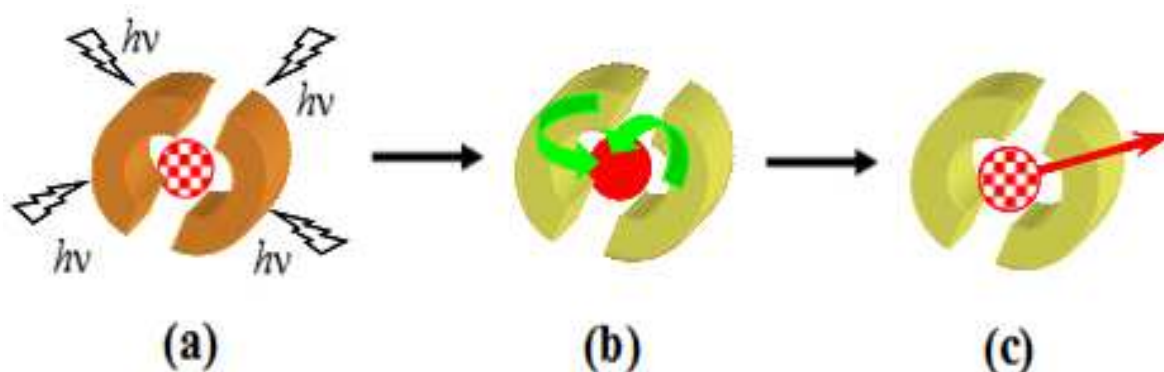
Fonte: Adaptado de Buono-Core; Li; Marciniak (1990) e Huang (2010).

O termo “efeito antena” representa uma série de etapas que envolvem basicamente a absorção eficiente de radiação UV pelos ligantes, transferência de energia intramolecular e emissão da radiação visível do íon metálico (SABBATINI; GUARDIGLI; LENH, 1993; HANDL; GILLIES, 2005). Na literatura são encontrados vários trabalhos que discutem a utilização de ligantes orgânicos como sensibilizadores (comumente conhecidos de “antenas”), dentre os quais podemos destacar as β -dicetonas, que atuam potencializando a luminescência dos íons lantanídeos (RIBEIRO, 2004).

Segundo Souza (2008), os compostos benzenotricarboxilatos de íons lantanídeos preparados em seu trabalho apresentaram resultados satisfatórios no que se refere à sua luminescência. O mesmo foi observado por Lima e colaboradores (2005), que prepararam compostos de coordenação de íons lantanídeos usando ligantes derivados dos ácidos dicarboxílicos: dipicolínico, quelidâmico e quelidônico, evidenciando que a natureza da ligação ligante-íon Ln^{3+} tem grande importância na luminescência. Assim, os autores concluíram que a transferência de energia eficiente do ligante para o íon metálico aumenta a eficiência desse fenômeno.

Na grande maioria dos complexos luminescentes contendo íons lantanídeos, o ligante possui um cromóforo com elevada absortividade molar, e a energia absorvida por este *cromóforo antena* é transferida para o metal, aumentando a eficiência da luminescência do íon lantanídeo (SOUSA, 2006). A Figura 44 ilustra uma representação esquemática do efeito antena e do processo de transferência de energia ligante metal.

Figura 44 – Esquema representando o processo de efeito antena. (a) Ligante coletor: absorção de energia (b) Transferência de energia ligante-metal (c) Emissão de energia.



Fonte: Comby; Bunzli (2007).

3.7 APLICAÇÕES DOS ÍONS LANTANÍDEOS COMO SONDAS LUMINESCENTES

As sondas luminescentes contendo Ln^{3+} para aplicações como biomarcadores exibem um aumento na precisão do diagnóstico para a caracterização mais exata de uma doença em um nível de diagnóstico ou prognóstico.

Os ensaios biológicos envolvendo testes sorológicos para detecção e quantificação de antígenos ou anticorpos utilizando reagentes específicos, são chamados de imunoenaios. Esse método baseado no uso de marcadores luminescentes é usualmente denominado de fluoroimunoenaios. Neste método o marcador luminescente é acoplado quimicamente a um anticorpo, o qual se liga de uma forma específica a uma dada biomolécula. Nesses ensaios os reagentes marcados são responsáveis por aumentar o grau de sensibilidade e exatidão, devido à amplificação do sinal e a presença de luminescência pode ser relacionada à presença de certas moléculas ou organismos, possibilitando sua detecção.

Os elementos lantanídeos são usados em quase todos os aspectos da vida em virtude de suas propriedades ímpares, principalmente espectroscópicas, magnéticas e como materiais luminescentes. Na indústria, esses elementos possuem variadas aplicações, tais como catálise de reações orgânicas, sensores luminescentes, vidros e lasers. Em sistemas biológicos, os lantanídeos são usados, por exemplo, como sondas para análises biológicas, marcadores em imunologia (fluoroimunoenaios), agentes de contraste (ressonância magnética nuclear), dentre outras (COTTON, 2006; PUCHE; CARO, 1998; ALEXANDER, 1995; SHERRY, 1997).

Segundo Hemmila (1995); Maestro (1991); Prata et al. (2000), os complexos de íons lantanídeos também apresentam uma vasta gama de aplicações, tais como, marcadores luminescentes (imunologia), em Ressonância Magnética Nuclear (imagens) e como agentes antioxidantes, podendo ainda ser aplicado em análises espectrofotométricas, em cromatografia gasosa e cromatografia líquida de adsorção.

De acordo com Petrovas; Daskas; Lianidou (1999) e Wu et al. (2003), os íons lantanídeos mais comumente usados para o desenvolvimento de técnicas de imunoenaios são o térbio e o európio, devido a possibilidade de associação entre oxigênio e hidrogênio (O-H) assim como carbono e hidrogênio (C-H), que ocorrem preferencialmente quando a análise utiliza o sangue e material sólido como tecido, respectivamente.

Um quelato de térbio altamente fluorescente foi utilizado para a medição da subunidade β da gonado coriônica humana (βhCG) em soro. O teste baseou-se em dois

anticorpos monoclonais específicos contra diferentes epitopos de β hCG. Um dos anticorpos foi marcado com um quelato de térbio doador e o outro com um derivado de rodamina sulfonado aceitador de energia. Os resultados confirmaram que os ensaios apresentados têm vantagens tais como velocidade e simplicidade, o que torna ideal para testes que exigem um elevado rendimento (BLOMBERG; HURSKAINEN; HEMMILA, 1999).

Soukka (2003) utilizou nanopartículas de Eu^{3+} com a finalidade de quantificar a dosagem sérica do PSA-F (Antígeno Específico da Próstata). O resultado do teste de imunoensaio se mostrou promissor, confirmado pela alta sensibilidade do material.

Mathis (1995), baseado nas propriedades luminescentes do európio e de amplificação por transferência de energia não radiativa, desenvolveu um método de ensaio homogêneo para imunoensaios. Os ensaios homogêneos foram adaptados para diversos modelos representativos dos processos moleculares e celulares e foram escolhidos entre as vias de sinalização celular envolvidas em comunicação e expressão: fator de crescimento epidérmico (EGF) da interação receptor-ligante, receptor de atividade quinase (EGF), interação proteína-proteína Jun/Fos e hibridização do DNA. O autor observou que o ensaio homogêneo apresentou resultados compatíveis com aqueles de ensaios comparativos demonstrando a versatilidade e vasta gama de aplicabilidade desse método.

O fator de necrose tumoral ($\text{TFA-}\alpha$) foi determinado por Mukkala e colaboradores (1997), utilizando um método altamente sensível, simples e rápido, capaz de medir de forma confiável o $\text{TFA-}\alpha$ em amostras biológicas. Isto se deve a combinação de uma enzima específica e detecção de fluorescência por formação de um complexo de térbio altamente luminescente. Beltyukova e Egorova (1998) propuseram um sistema luminescente para reduzir o tempo de resolução do fluoroimunoensaio. No estudo realizado pelos autores foram preparados complexos de íons Tb (III) quelados com um tipo de ácido anidrido (DTPAA), onde observou-se com o valor de pH em torno de 7,5 a intensificação da luminescência, e na presença de uma solução catiônica de surfactante, ela aumenta significativamente.

Kennedy et al. (2004) utilizaram nanopartículas de poliestireno com európio quelado, como emissores fluorescentes em imunoensaios para a atrazina. Verificou-se que à medida que o tamanho das partículas diminui, o tempo necessário de ligação diminuiu, aumentando a sensibilidade do ensaio.

Ye et al. (2004) relatam a síntese da partícula BPTA- Tb^{3+} que é utilizada em testes de imunoensaios TR-FIA. Um estudo comparativo de duas técnicas de imunoensaios foi realizado por Brouwers et al. (2003) utilizando o európio como traçador para identificar a

presença de estrogênio no conteúdo urinário. Os autores observaram que a técnica de imunoensaio TR-FIA apresentou maior precisão, redução do tempo de resolução e luminescência mais eficiente, quando comparada à técnica CG-MS.

Um método para verificar simultaneamente a dosagem sérica de dois hormônios da tireóide foi desenvolvido levando em consideração as propriedades luminescentes do európio e do samário. Os hormônios TSH e a Tiroxina (T4) foram mensurados usando uma técnica de fluoroimunoensaios (TR-FIA). De acordo com os valores obtidos foi possível realizar uma correlação entre um método convencional e o TR-FIA proposto, demonstrando que a quimioluminescência e o tempo de resolução dos íons lantanídeos é mais eficaz quando há utilização do TR-FIA (WU et al., 2003).

Nascimento et al. (2007) preparou e caracterizou complexos de íons Eu (III) e Er (III) com o ligante mesoiônico 2(4-clorofenil)3-fenil-1,3,4-tiadiazólio-5-tiolato (CFFTT). A caracterização térmica e espectroscópica foi usada para comprovar a formação dos novos complexos. O estudo do comportamento térmico desses compostos revelou boa estabilidade, evidenciando a possibilidade de vir a ser aplicados na área da saúde.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentadas as substâncias utilizadas e, posteriormente a metodologia de síntese para obtenção dos nitratos hidratados e dos compostos de coordenação, envolvendo os íons lantanídeos trivalentes (La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}) com o ligante pirazinacarboxamida (PyZ). Também serão descritas as principais medidas e os modelos dos equipamentos utilizados na caracterização dos complexos formados.

4.1 ASPECTOS GERAIS

Os sais hidratados de lantanídeos (exceto o de cério, adquirido já na forma de nitrato) foram preparados a partir dos respectivos óxidos de elevado grau de pureza. Os óxidos de lantanídeos usados nessas preparações apresentam as seguintes composições: Ln_2O_3 (Ln= La, Nd, Sm, Eu, Gd e Dy), com exceção dos óxidos de praseodímio e térbio, que apresentam a composição Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 , respectivamente.

A pirazinacarboxamida, ligante utilizado na síntese dos compostos de coordenação, foi recristalizada em solução alcoólica a quente e mantido em dessecador sob vácuo. As demais substâncias usadas neste trabalho foram empregadas sem qualquer tipo de tratamento prévio, sendo todos especificados como de alto teor de pureza.

4.2 REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

Na Tabela 6 estão listados todos os reagentes, bem como os solventes utilizados nos experimentos e suas marcas.

Tabela 6 - Dados referentes às substâncias utilizadas nos procedimentos experimentais.

Substâncias	Marca	Pureza (%)
Acetato de amônio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) P.A	Vetec	99
Acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) P.A	Vetec	99,5
Acetonitrila (CH_3CN) P.A	Vetec	99,8
Ácido acético (CH_3COOH) P.A	Vetec	99,7
Ácido nítrico (HNO_3) P.A	Synth	65
Alaranjado de xilenol ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) P.A	Merck	99,5
Brometo de potássio (KBr)	Merck	99
Carvão ativo (C) P.A	Synth	99
Diclorometano (CH_2Cl_2) P.A	Merck	99,8
Dimetilformamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) P.A	Isofar	99,5
Dimetilsulfóxido ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) P.A	Synth	99,2
EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) P.A	Vetec	99,9
Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) P.A	Synth	99,8
Etér etílico ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) P.A	Synth	100
Glicerina ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) P.A	Merck	99,5
Hexano($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$) P.A	Synth	100
Hidróxido de sódio (NaOH) P.A	Vetec	98
Metanol (CH_3OH) P.A	Synth	99,8
Nitrato de cério hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) P.A	Aldrich	99,9
Nitrometano (CH_2NO_2) P.A	Merck	99,8
Óxido de disprósio (Dy_2O_3)	Aldrich	99,9
Óxido de európio (Eu_2O_3)	Aldrich	99,9
Óxido de gadolínio (Gd_2O_3)	Aldrich	99,9
Óxido de lantânio (La_2O_3)	Aldrich	99,9
Óxido de neodímio (Nd_2O_3)	Aldrich	99,9
Óxido de praseodímio (Pr_6O_{11})	Aldrich	99,9
Óxido de samário (Sm_2O_3)	Aldrich	99,9
Óxido de térbio (Tb_4O_7)	Aldrich	99,9
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) P.A	Vetec	30
Pirazinacarboxamida ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$)	Calyx	99
Piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) P.A	Vetec	99
Resina catiônica	Vetec	100
Vermelho de metila ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$) P.A	Vetec	99,5

Fonte: próprio autor (2016).

4.3 PURIFICAÇÃO DO LIGANTE

4.3.1 Recristalização da pirazinacarboxamida

Para esse procedimento, pesou-se 8,0 g do ligante PyZ. Em seguida, preparou-se uma solução saturada dissolvendo o ligante em 20,0 mL de etanol, submetido a aquecimento e agitação constante. A esta solução adicionou-se aproximadamente 0,5 g de carvão ativo, sendo a mesma filtrada a quente. O filtrado foi guardado em geladeira por um período de 24 horas para que precipitasse. Após esse tempo, o produto obtido foi filtrado, lavado com diclorometano e éter, seco à pressão reduzida e guardado em dessecador contendo sílica.

4.4 PREPARAÇÃO DOS SAIS HIDRATADOS DE LANTANÍDEOS

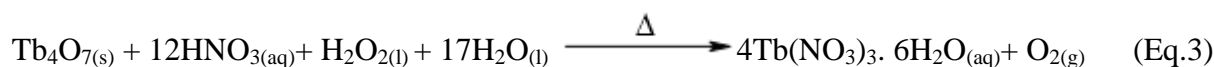
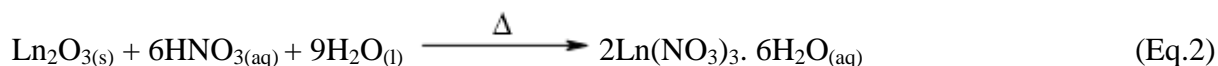
A seguir, encontram-se os procedimentos realizados para obtenção dos sais hidratados. As reações foram conduzidas em capela de exaustão sob atmosfera ambiente.

4.4.1 Preparação dos nitratos hidratados de íons lantanídeos (Ln = La³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺ e Dy³⁺)

Este procedimento consistiu inicialmente na pesagem de 3,0 g de óxido do respectivo íon metálico (III) e preparação de uma suspensão em aproximadamente 30 mL de água destilada. A mistura foi submetida à agitação mecânica e aquecimento durante 15 minutos entre 80–100 °C. Em seguida, adicionou-se gota-gota ácido nítrico concentrado (HNO₃) sobre a suspensão, até a mesma adquirir coloração levemente turva. A mistura resultante foi então filtrada para eliminar o excesso do óxido que não reagiu e em seguida o pH foi determinado com papel indicador (pH~4). Para reduzir o pH até aproximadamente 2, uma gota de HNO₃ foi adicionada ao sistema resultante. Essa solução foi mantida sob aquecimento com adição de água até a evaporação. Assim, água destilada era acrescentada constantemente com a finalidade de evitar a secura do sistema. O fim do processo foi determinado com a elevação e estabilização do pH entre 5-6, após sucessivas evaporações da água que resultaram na eliminação do excesso de ácido.

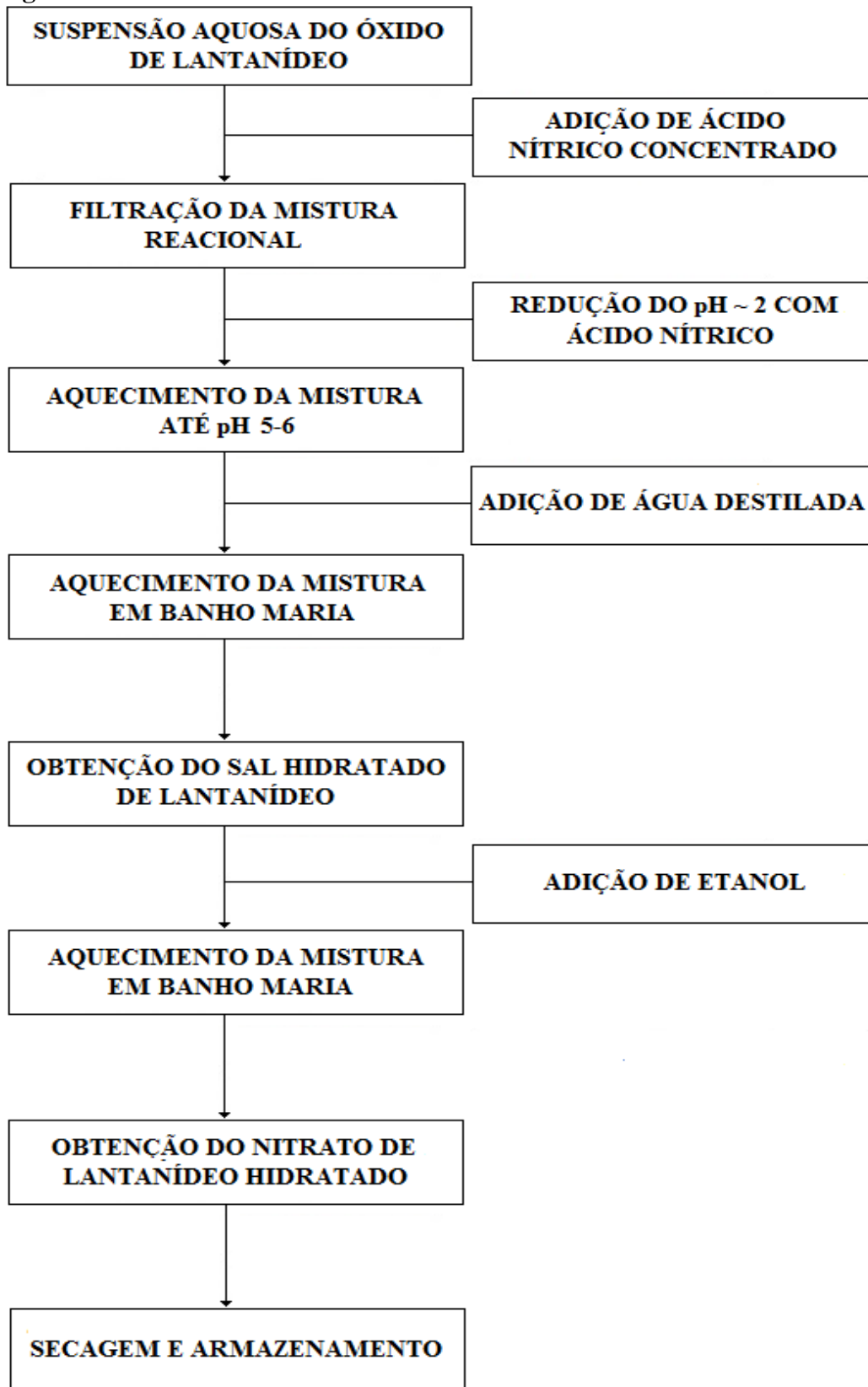
Ao atingir o pH desejado, a solução foi colocada em banho-maria a 60 °C até a completa evaporação e, em seguida, acrescentou-se etanol, repetindo o processo novamente, com a finalidade de remover o excesso de água da mistura reacional. Por fim, deixou-se a solução evaporar até a secura resultando na formação do sal hidratado de lantanídeo que foi mantido sob vácuo até a secagem completa, triturado e posteriormente transferido para um recipiente adequado sendo guardado em dessecador com agente secante. A Equação 2 mostra a reação de formação dos nitratos hidratados de lantânio e lantanídeos, exceto o de Tb³⁺.

O sal hidratado de térbio foi obtido utilizando um procedimento semelhante ao descrito anteriormente. No entanto, neste caso se fez necessário acrescentar algumas gotas de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a suspensão do óxido para redução da espécie Tb⁴⁺ para Tb³⁺. Após a mistura reacional mudar de coloração marrom para incolor, iniciou-se a adição do ácido nítrico. A Equação 3 demonstra a reação de obtenção do sal de térbio (III).



O fluxograma (Figura 45) mostra de forma resumida as fases de preparação dos sais hidratados Ln(NO₃)₃.nH₂O.

Figura 45 – Processo de síntese dos nitratos hidratados de lantânio e lantanídeos.

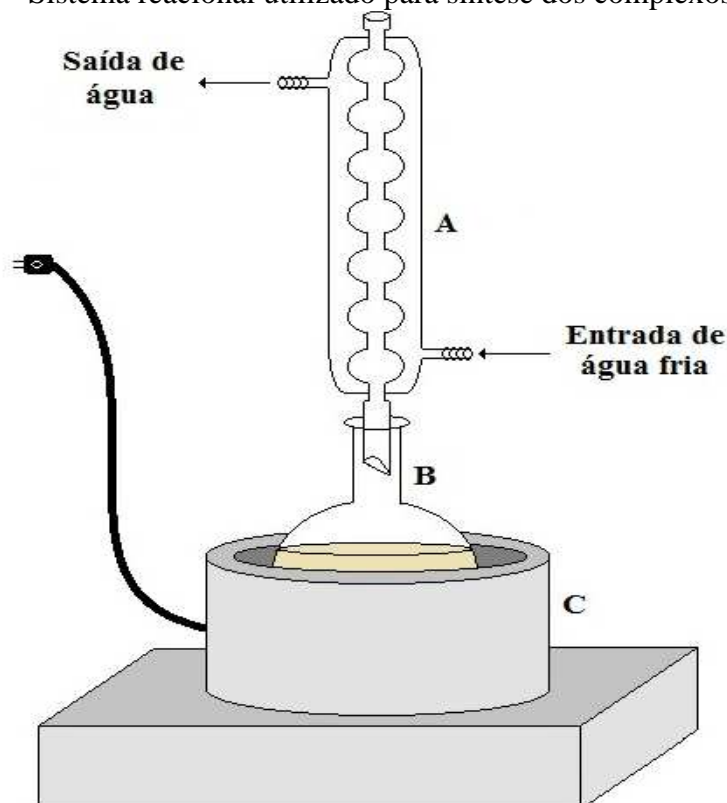


Fonte: próprio autor (2016).

4.5 SÍNTESE DOS COMPLEXOS PyZ-Ln³⁺

Os complexos PyZ-Ln³⁺ foram preparados a partir da reação direta entre a solução etanólica do ligante (PyZ) e do sal do respectivo cátion metálico, conforme o esquema mostrado na Figura 46. A solução do ligante (2 mmol) em etanol (20 mL) foi adicionada lentamente e sob agitação a um balão que continha Ln(NO₃)₃.nH₂O (1 mmol) previamente dissolvido em etanol (10 mL). Em seguida, o pH da mistura reacional foi ajustado com uma solução etanólica de NaOH 0,01 mol L⁻¹ até atingir um valor em torno de 6,0. A mistura resultante foi deixada sob refluxo a 60 °C por 4 horas. Após esse período, a mistura reacional foi levada a banho-maria a 60 °C para eliminação do solvente, no qual observou-se a formação de um produto sólido na forma de um pó, após a evaporação. O material obtido foi redissolvido em 5 mL de etanol e mantido em banho-maria até que todo solvente fosse evaporado, sendo este procedimento repetido três vezes. Por fim, o resíduo (complexo) formado foi lavado com éter etílico e hexano, seco sob pressão reduzida, armazenado em recipiente adequado e posteriormente guardado em dessecador.

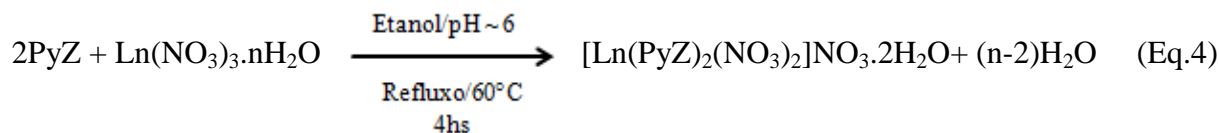
Figura 46 – Sistema reacional utilizado para síntese dos complexos PyZ-Ln³⁺.



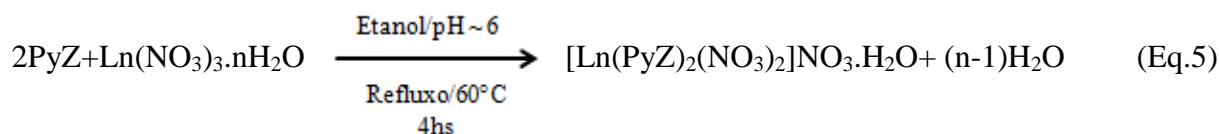
A - Condensador B - Balão com mistura reacional C - Manta aquecedora

Fonte: Próprio autor (2016).

Para a síntese dos complexos, seguiu-se a estequiometria estabelecida conforme mostra as equações químicas a seguir:



(Ln = La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺ e Eu³⁺).



(Ln = Gd³⁺, Tb³⁺ e Dy³⁺).

A Figura 47 apresenta o esquema do procedimento de síntese utilizado para a obtenção dos complexos.

Figura 47 – Processo de obtenção dos complexos PyZ-Ln³⁺.



Fonte: Próprio autor (2016).

Com o objetivo de se obter monocristais adequados para a resolução da estrutura cristalina por difração de raios-X, uma rota sintética alternativa foi utilizada. O complexo de európio (III) foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito por Camargo (2008), com modificações.

4.6 SÍNTESE DO COMPLEXO DO ÍON Eu^{3+}

4.6.1 Procedimento 1

Em um béquer de 100 mL foi adicionado 0,1281 g (1 mmol) do ligante PyZ que foi dissolvido em 20 mL de etanol sob agitação e aquecimento à 40 °C durante aproximadamente 10 minutos. Em seguida, uma solução contendo o $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol) solubilizado previamente em 10 mL de etanol foi adicionada lentamente à solução contendo o ligante. A mistura reacional foi mantida sob agitação e aquecimento por uma hora. Após esse período, a mistura foi levada a banho-maria a 60 °C para evaporação do solvente. O sólido obtido foi recristalizado em uma mistura de acetonitrila/acetona (1:1 v/v). Filtrou-se a solução e o filtrado foi evaporando lentamente à temperatura ambiente. Após dez dias em repouso, verificou-se que não foi possível obter monocristais aptos para análise por difração de raios-X. O material formado apresentou aspecto de um pó fino, que por fim foi lavado com éter etílico e hexano, seco sob pressão reduzida, armazenado em recipiente adequado e guardado em dessecador.

4.6.2 Procedimento 2

Nesta síntese, 2,0 mmol do ligante PyZ foi dissolvido em 10 mL de uma mistura de volumes iguais de etanol/água (1:1). Em outro recipiente solubilizou-se 1,0 mmol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ na menor quantidade possível de água destilada. No início do procedimento cada mistura foi deixada em agitação por aproximadamente 15 minutos para garantir a homogeneização do sistema. Logo após esse tempo, juntou-se a duas soluções e o sistema reacional foi mantido sob agitação por 5 minutos. Em seguida, a mistura foi colocada num copo de teflon de um autoclave e aquecida em forno mufla a 140 °C, durante 72 horas. Após o tempo estabelecido, o reator foi resfriado até atingir a temperatura ambiente. Após o resfriamento, verificou-se que não havia formado nenhum produto sólido. A solução incolor

resultante foi mantida à temperatura ambiente com a finalidade de obter monocristais decorrentes da evaporação lenta do solvente. No entanto, após sete dias não se obteve material com características de monocristal. O sólido formado apresentou o mesmo aspecto do material obtido pelos outros procedimentos relatados nas sínteses anteriores.

4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

As técnicas utilizadas para a caracterização dos complexos sintetizados neste trabalho são descritas a seguir.

4.7.1 Caracterização físico-química

4.7.1.1 Teste de Solubilidade

Foram realizados testes qualitativos de solubilidade dos compostos de coordenação à temperatura ambiente (25 °C) e a 40 °C. A verificação da solubilidade dos compostos foi realizada tomando-se pequenas quantidades de amostras (≈ 5 mg) em tubos de ensaios e acrescentando volumes praticamente iguais (≈ 5 mL) dos seguintes solventes: água destilada, éter etílico, dimetilformamida, diclorometano, etanol, metanol, acetona, acetonitrila, nitrometano e clorofórmio

4.7.1.2 Intervalos de fusão aparente

Os intervalos de fusão do ligante e dos complexos sintetizados foram determinados utilizando-se um medidor digital de ponto de fusão a seco da marca Micro-Química, modelo MQAPF – 301. Para todas as análises usou-se a mesma velocidade de aquecimento 5 °C min^{-1} e as medidas foram feitas em triplicata.

4.7.1.3 Análise Elementar de C, H, N

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos compostos de coordenação foram determinados usando um microanalisador Elementar Analysis CHN, modelo 2400 da Perkin Elmer, com precisão de 0,01%. A quantidade de amostra utilizada foi em torno de 2 mg.

4.7.1.4 Análise quantitativa dos íons Ln^{3+}

As porcentagens em massa dos íons lantanídeos presentes nos complexos sintetizados foram determinadas por titulação complexométrica, usando-se solução padrão de EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ como agente titulante, tampão ($\text{pH} = 5 - 6$, $\text{HAc}/\text{NH}_4\text{Ac}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), uma gota de piridina e alaranjado de xilenol como indicador (LYLE; RAHAMAN, 1963). As análises foram feitas em triplicata.

4.7.1.5 Determinação dos íons nitrato

Os ânions nitrato nos complexos foram determinados agitando-se uma quantidade definida de amostra em água juntamente com uma resina catiônica (Dowex W-X8). Em seguida, realizou-se a titulação do ácido liberado com solução padrão de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, usando-se como indicador o vermelho de metila.

4.7.1.6 Medidas de Condutividade Molar

As medidas de condutividade dos compostos em solução ($\approx 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) foram efetuadas à temperatura ambiente, tendo como solventes nitrometano e acetonitrila. O aparelho utilizado foi um condutivímetro da marca Tecnocon modelo *mCA-150*. A temperatura das soluções foi mantida constante a $25 \pm 0,02 \text{ }^\circ\text{C}$ através de um banho termostaticado.

4.7.1.7 Medida do Índice de Refração

As medidas dos índices de refração das soluções do complexo de neodímio em acetonitrila e etanol foram realizadas empregando-se um refratômetro Abbe digital modelo Wya-2s-Polax, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.7.2 Caracterização espectroscópica

4.7.2.1 Espectroscopia de absorção na Região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A obtenção dos espectros de absorção na região do UV-Vis do ligante e dos complexos foram obtidos empregando-se um espectrofotômetro da marca Shimadzu UV-1650 PC, usando uma faixa espectral que abrange a região de 200 a 800 nm e fenda de 2 mm. As medidas foram realizadas utilizando solução de acetonitrila com concentrações em torno de 10^{-5} mol L⁻¹. O coeficiente de absorvidade molar (ϵ) foi determinado usando a expressão da lei de Lambert-Beer ($A=\epsilon.b.c$).

4.7.2.2 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do visível

O espectro de absorção na região do visível do complexo de neodímio foi obtido empregando-se um espectrofotômetro UV-1650 PC da marca Shimadzu, nos intervalos de 425-435 nm e 560-610 nm. Foram usadas dispersões em glicerina e utilizou-se células de quartzo de 0,5 mm de caminho óptico para o registro do espectro no estado sólido à temperatura ambiente. Foram registrados também os espectros em solução de acetonitrila e etanol do complexo de neodímio à temperatura ambiente, utilizando células de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm.

4.7.2.3 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho Médio (FT-IR)

Para obtenção dos espectros do ligante e dos complexos estudados, preparou-se pastilhas de KBr contendo cerca de 2% dos compostos com o auxílio de uma prensa. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹, utilizando-se um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 65 FT-IR.

4.7.2.4 Espectroscopia eletrônica de Luminescência

Os espectros de excitação e emissão do ligante e dos complexos de Eu³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺ e Gd³⁺ foram obtidos utilizando um espectrofluorímetro da marca Fluorolog 3, modelo

Horiba Jobin Yvon S.A, empregando-se uma lâmpada de Xe e porta amostra de quartzo. Os espectros foram registrados a temperatura ambiente (~298 K), amostras no estado sólido (na forma de pó) e nas mesmas condições, utilizando monocromador de emissão e excitação fendas (entrada, intermediária e saída) ajustadas em 1,0 mm. Os espectros fotoluminescentes do complexo de Gd³⁺ foram registrados utilizando as fendas de 5,0 mm e 3,0 mm nos monocromadores excitação e emissão, respectivamente. Para o registro dos espectros de excitação e emissão dos compostos em solução de acetonitrila, foi utilizado um espectrofluorímetro da marca Shimadzu modelo RF-5301 PC. A excitação da amostra foi realizada por uma lâmpada de Xe de 150 W e os espectros obtidos a temperatura ambiente a partir de soluções de concentração em torno de 10⁻⁵ mol L⁻¹

4.7.3 Caracterização morfológica e estrutural

4.7.3.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise de EDS foi realizada em equipamento da marca Hitachi, modelo TM3000 com detector de elétrons retroespalhados, voltagem 15,0 kV, detector de silício e sob vácuo. As amostras foram fixadas em uma fita condutora de carbono e as leituras da composição percentual dos elementos foram efetuadas.

4.7.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens micrográficas das amostras foram registradas em um Microscópio Eletrônico de Varredura da Phillips, modelo XL30-ESEM. Para a realização da análise, pulverizou-se cada um dos compostos e em seguida colocou-se sobre fita condutora de carbono usando-se as seguintes condições para se obter as micrografias das amostras: pré vácuo 3 x 10⁻⁴ mBar, corrente no crossover 100 µA, corrente na amostra variando de 1 µA-1 pA e voltagem de 25 kV.

4.7.3.3 Difração de Raios-X de pó (DRX)

Os difratogramas de raios-X do ligante e dos complexos foram obtidos à temperatura ambiente em um difratômetro da marca Bruker modelo D2-Phase, com radiação de K_αCu

($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). As fendas utilizadas em todas as medidas foram DS=1°, SS=1°, RS=0,3 mm. A tensão aplicada foi de 30 KV e a corrente de 30 mA. As medidas foram realizadas na região de 5 a 80° em 2θ , com passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 0,6 segundos por passo angular.

4.7.4 Caracterização térmica

4.7.4.1 Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial simultânea (TG/DTA)

As curvas termogravimétricas e DTA do ligante e dos complexos foram obtidas utilizando-se uma termobalança do tipo SDTQ 600 da marca TA Instruments. Para realização das análises foram utilizados cadinhos de platina, massa da amostra de aproximadamente 4,0 mg, razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob a atmosfera de ar sintético, com vazão de 50 mL min^{-1} . As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.7.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC do ligante e dos complexos foram obtidas em conjunto com as curvas TG/DTA utilizando-se um analisador termogravimétrico e calorimétrico simultâneo da TA Instruments, modelo SDTQ 600. Para realização das análises foram mantidas as mesmas condições descritas no item anterior.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações realizadas, assim como as discussões a respeito do estudo da luminescência dos complexos sintetizados e estudados neste trabalho.

5.1 RESULTADOS ANALÍTICOS E CARACTERÍSTICAS GERAIS

5.1.1 Estequiometria proposta

Os resultados das análises para determinação dos teores de íons Ln^{3+} via titulação complexométrica com EDTA, análise termogravimétrica, microanálises de carbono, hidrogênio, nitrogênio e ânion nitrato estão apresentados na Tabela 7. De acordo com os resultados, complementados com os dados obtidos da análise de condutividade eletrolítica molar (Tabela 10), podemos sugerir que os compostos sintetizados podem ser representados pela fórmula geral: $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, onde $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e Dy^{3+} , L representa o ligante neutro PyZ e x é o número de moléculas de água de hidratação do composto, sendo $x = 2$ para La^{3+} ao Eu^{3+} e $x = 1$ para Gd^{3+} ao Dy^{3+} .

Tabela 7 – Resultados da microanálise elementar para os compostos preparados.

Complexos	%Ln			%C		%H		%N		NO_3^-	
	Calc.	Exp.	Exp.’	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
PyZ-La	22,8	21,7	22,4	19,7	19,4	2,32	2,27	20,8	20,1	30,6	29,3
PyZ-Ce	23,1	23,0	24,2	19,7	19,3	2,32	2,25	20,7	20,5	30,5	29,6
PyZ-Pr	23,1	22,9	24,8	19,7	19,5	2,32	2,32	20,7	20,3	30,5	29,4
PyZ-Nd	23,6	23,4	23,1	19,6	19,4	2,30	2,24	20,6	20,8	30,4	29,3
PyZ-Sm	24,3	23,8	26,2	19,4	19,1	2,28	2,27	20,4	20,2	30,1	28,8
PyZ-Eu	24,5	24,1	24,8	19,3	19,0	2,27	2,24	20,3	19,8	30,0	28,9
PyZ-Gd	25,9	25,5	27,8	19,8	19,7	1,99	1,95	20,8	20,6	30,6	29,1
PyZ-Tb	26,1	25,8	26,4	19,7	19,5	1,98	1,92	20,7	20,5	30,5	29,2
PyZ-Dy	26,5	26,2	26,9	19,6	19,2	1,97	1,95	20,6	20,0	30,3	29,5

Exp’. – teor de metal calculado a partir do óxido de lantanídeo obtido pela TG.

Fonte: próprio autor (2016).

Os resultados analíticos obtidos sugerem a necessidade de alguns comentários. Os valores relativos dos percentuais teóricos e experimentais, que embora se apresentem com algumas diferenças, estão coerentes com a estequiometria proposta para os compostos.

Os valores experimentais relativos à percentagem de Ln^{3+} nos complexos correspondem aos resultados obtidos das titulações complexométricas e dos óxidos metálicos resultantes da termogravimetria. Conforme os valores apresentados na Tabela 7, pode-se observar que para o teor do íon metálico analisado por complexometria, o maior erro relativo foi encontrado para o complexo PyZ-La, que apresentou uma diferença de 4,8% entre os valores teórico e experimental. No caso dos resultados obtidos a partir dos óxidos metálicos, vale destacar que os maiores erros relativos foram encontrados para os complexos PyZ-Pr, PyZ-Sm e PyZ-Gd, que apresentaram uma diferença de 7,36%, 7,82% e 7,33% respectivamente, entre os valores calculados e experimentais. Essa diferença de valores pode ser justificada pela formação de um produto final constituído de uma mistura do óxido de metal juntamente com resíduos de material proveniente da degradação térmica da parte orgânica do ligante PyZ.

Outra observação pode ser feita com relação à análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos complexos, onde verificou-se que os maiores erros relativos foram encontrados para os complexos PyZ-Dy, PyZ-Tb e PyZ-La, visto que o erro relativo dos teores desses elementos atingiram os patamares de 2,04%, 3,03% e 3,37%, respectivamente, quando comparado os valores teóricos e experimentais. De forma geral, pode-se verificar que para os resultados da análise elementar os erros relativos encontrados para o carbono, hidrogênio e nitrogênio estão situados abaixo de 5%.

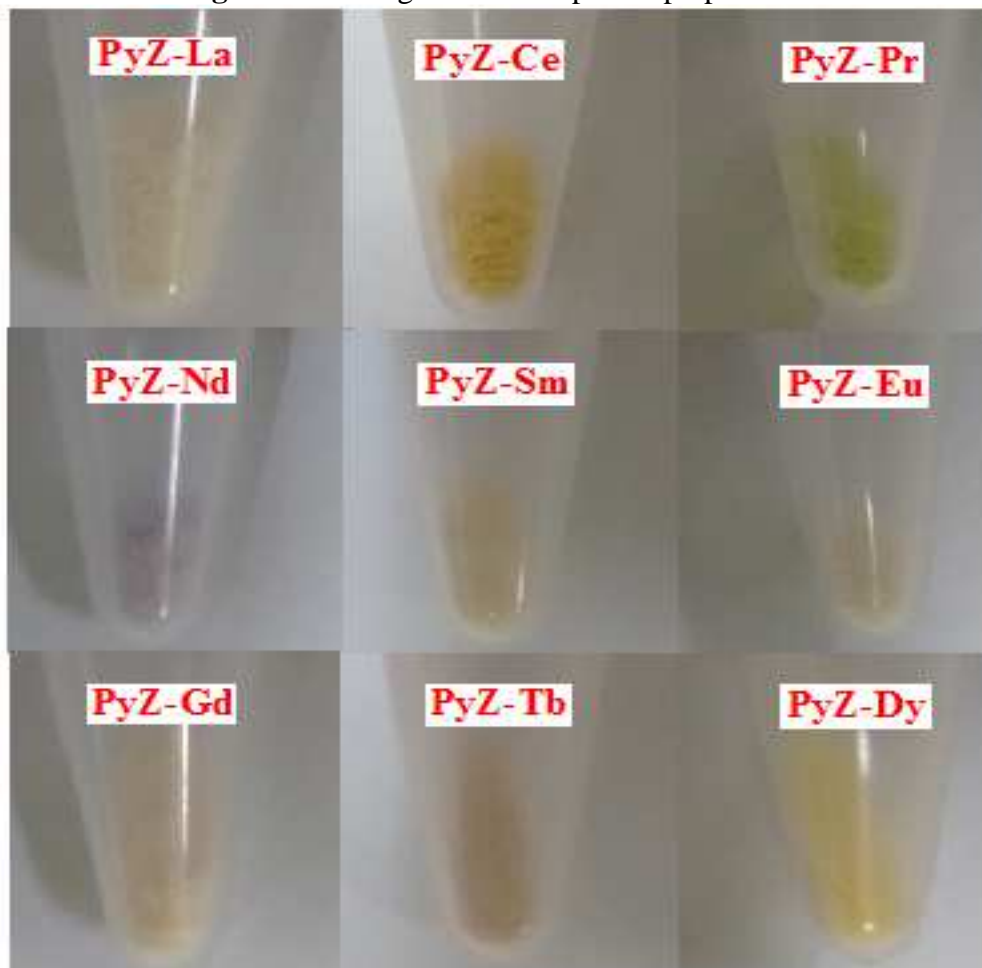
5.1.2 Propriedades organolépticas dos complexos

Os compostos de coordenação obtidos pela reação dos nitratos de lantânio e lantanídeos hidratados com o ligante pirazinacarboxamida apresentaram aspecto de um pó granulado e de cores menos pronunciadas que os correspondentes sais dos íons metálicos hidratados.

Os compostos exibem tendências à higroscopicidade e são hidratados, pois os mesmos apresentam bandas características de estiramento de água no espectro na região do infravermelho situadas nas frequências em torno de 1600 e 3500 cm^{-1} . A presença de água nos complexos também foi confirmada pela análise das curvas termogravimétricas.

Todos os compostos preparados foram obtidos na forma de pó, fato que limita a previsão de suas estruturas pelo método da difração de raios-X de monocristal. A Figura 48 mostra os complexos sintetizados neste estudo.

Figura 48 – Imagens dos complexos preparados.



Fonte: próprio autor (2016).

Algumas características físicas e químicas dos compostos preparados, tais como, fórmula molecular, nomenclatura, massa molar e cor estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Características dos compostos sintetizados.

COMPLEXOS	FÓRMULA MOLECULAR	NOMENCLATURA	MM (g mol ⁻¹)	COR
[La(PyZ) ₂ (NO ₃) ₂]NO ₃ .2H ₂ O	(C ₁₀ H ₁₄ O ₁₃ N ₉)La	Nitrato de Dinitratobis(pirazinacarboxamida) lantânio(III) di-hidratado	607,08	Branco
[Ce(PyZ) ₂ (NO ₃) ₂]NO ₃ .2H ₂ O	(C ₁₀ H ₁₄ O ₁₃ N ₉)Ce	Nitrato de Dinitratobis(pirazinacarboxamida) cério(III) di-hidratado	608,29	Amarelo
[Pr(PyZ) ₂ (NO ₃) ₂]NO ₃ .2H ₂ O	(C ₁₀ H ₁₄ O ₁₃ N ₉)Pr	Nitrato de Dinitratobis(pirazinacarboxamida) praseodímio(III) di-hidratado	609,08	Verde
[Nd(PyZ) ₂ (NO ₃) ₂]NO ₃ .2H ₂ O	(C ₁₀ H ₁₄ O ₁₃ N ₉)Nd	Nitrato de Dinitratobis(pirazinacarboxamida) neodímio(III) di-hidratado	612,41	Lilás
[Sm(PyZ) ₂ (NO ₃) ₂]NO ₃ .2H ₂ O	(C ₁₀ H ₁₄ O ₁₃ N ₉)Sm	Nitrato de Dinitratobis(pirazinacarboxamida) samário(III) di-hidratado	618,47	Amarelo
[Eu(PyZ) ₂ (NO ₃) ₂]NO ₃ .2H ₂ O	(C ₁₀ H ₁₄ O ₁₃ N ₉)Eu	Nitrato de Dinitratobis(pirazinacarboxamida) európio(III) di-hidratado	620,13	Amarelo pálido
[Gd(PyZ) ₂ (NO ₃) ₂]NO ₃ .H ₂ O	(C ₁₀ H ₁₂ O ₁₂ N ₉)Gd	Nitrato de Dinitratobis(pirazinacarboxamida) gadolímio(III) mono-hidratado	607,42	Branco
[Tb(PyZ) ₂ (NO ₃) ₂]NO ₃ .H ₂ O	(C ₁₀ H ₁₂ O ₁₂ N ₉)Tb	Nitrato de Dinitratobis(pirazinacarboxamida) térbio(III) mono-hidratado	609,09	Bege
[Dy(PyZ) ₂ (NO ₃) ₂]NO ₃ .H ₂ O	(C ₁₀ H ₁₂ O ₁₂ N ₉)Dy	Nitrato de Dinitratobis(pirazinacarboxamida) Disprósio(III) mono-hidratado	612,67	Amarelo

Fonte: próprio autor (2016).

5.2 TESTE DE SOLUBILIDADE

5.2.1 Teste de solubilidade do ligante PyZ e dos complexos

O ligante PyZ e os respectivos compostos de coordenação com os íons lantânio e lantanídeos foram submetidos a estudos de solubilidade em diferentes condições. Os testes qualitativos foram realizados em dez solventes diferentes, utilizando-se uma quantidade fixa de 5 mg do composto em cerca de 5 mL do solvente. Na tabela 9 estão apresentadas as solubilidades dos compostos nos diferentes tipos de solventes.

Tabela 9 – Solubilidade da PyZ e dos complexos sintetizados em diferentes solventes.

COMPLEXOS										
SOLVENTES	PyZ	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺
	TA/ 40°C	TA/ 40°C	TA/ 40°C	TA/ 40°C	TA/ 40°C	TA/ 40°C	TA/ 40°C	TA/ 40°C	TA/ 40°C	TA/ 40°C
H ₂ O	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S
(CH ₃ CH ₂) ₂ O	PS/S	I/PS	I/PS	I/PS	I/PS	I/PS	I/PS	I/PS	I/PS	I/PS
DMF	S/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S
CH ₂ Cl ₂	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S
CH ₃ CH ₂ OH	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	PS/S
CH ₃ OH	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	PS/S
CH ₃ COCH ₃	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S
CH ₃ CN	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	PS/S
CH ₃ NO ₂	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	S/S	PS/S
CHCl ₃	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S	PS/S

TA = temperatura ambiente; S = solúvel ; I = insolúvel; PS = parcialmente solúvel.

Fonte: próprio autor (2016).

As solubilidades foram obtidas à temperatura de 25 °C e de 40 °C. Os resultados apresentados mostraram que a PyZ é solúvel na maioria dos solventes utilizados independente da temperatura na qual o teste foi realizado.

Analisando os dados apresentados, pode-se observar que os complexos sintetizados neste trabalho foram bastante solúveis nos solventes orgânicos como etanol, metanol, acetonitrila e nitrometano, sem depender da temperatura em que os testes foram realizados, com exceção do composto de disprósio que se apresentou pouco solúvel à temperatura ambiente. Os resultados mostram que alguns complexos são moderadamente solúveis à temperatura ambiente e solúveis a 40 °C nos solventes como dimetilformamida, diclorometano, acetona e clorofórmio. Contudo, ficou constatado que os complexos se apresentam insolúveis em éter etílico à temperatura ambiente e parcialmente solúvel a 40 °C.

Os testes de solubilidade dos complexos facilitaram a escolha dos possíveis solventes para o estudo de condutividade molar. Como os compostos em estudo apresentaram solubilidade elevada em nitrometano e acetonitrila, estes serão utilizados na preparação das soluções dos complexos para a obtenção de dados de condutância eletrolítica.

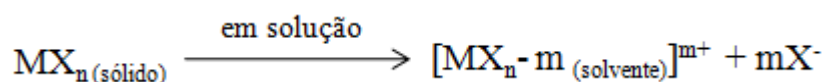
5.3 CONDUTIVIDADE ELETROLÍTICA MOLAR

Estas medidas foram efetuadas visando o conhecimento do comportamento eletrolítico dos compostos em solução, tendo como fator preponderante a obtenção de informações adicionais que auxiliam na determinação da estrutura dos compostos de coordenação. Como os compostos obtidos são suficientemente solúveis nos solventes orgânicos comumente utilizados, o critério de escolha dos solventes para tal finalidade, baseia-se em algumas propriedades importantes, tais como: alta constante dielétrica, baixa viscosidade, baixa capacidade doadora perante íons metálicos, baixa condutividade específica e fácil purificação.

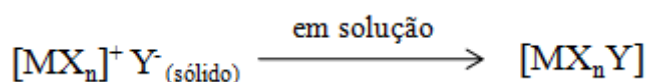
A condutância eletrolítica foi realizada em soluções de concentração da ordem de uma unidade milimolar de nitrometano e acetonitrila. Os solventes citados nessa ordem possuem alta constante dielétrica (35,9 e 36,2, respectivamente), baixa viscosidade (0,595 e 0,325 g⁻¹s⁻¹, respectivamente), baixa condutividade específica (6,56 x 10⁻⁷ e 5,9 x 10⁻⁸ Scm⁻¹, respectivamente), sendo que o nitrometano é um agente coordenante mais fraco que a acetonitrila (GEARY, 1971). Portanto, o nitrometano e a acetonitrila são os solventes mais adequados para essa finalidade.

Deve-se ressaltar, que a observação de uma condutância finita em solução forneceria pouca informação sobre a estrutura do complexo no estado sólido, pois não se pode garantir que a estrutura do sólido permaneça em solução. Contudo, a observação de uma condutância zero, indicaria que os ânions, estariam provavelmente coordenados ao metal também no estado sólido (GEARY, 1971).

Isto porque, enquanto o processo abaixo:



é bastante provável ocorrer. O processo de interação abaixo é muito menos provável, podendo, no entanto, haver interações do tipo par iônico.



Para sugerir o comportamento eletrolítico dos complexos em solução, os dados da medida de condutividade molar obtidos neste estudo foram comparados com os valores sugeridos por Geary (1971), para compostos em solução aproximadamente milimolares (mM) de nitrometano e acetonitrila.

Os valores numéricos das condutividades molares (Λ_m) para os diversos compostos, calculados com base nos resultados obtidos das medidas de condutividade eletrolíticas das soluções, foram calculados utilizando a equação 6. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 10.

$$\Lambda_M = \frac{1000 \cdot K}{C_m} \quad (\text{Eq.6})$$

Onde:

Λ_M = condutividade eletrolítica molar ($\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$);

K = condutância eletrolítica;

C_m = concentração em quantidade de matéria (mmol L^{-1}).

Tabela 10 – Dados de condutividade molar (Λ_M) para os complexos obtidos, em solução de nitrometano e acetonitrila a temperatura de 25 °C.

NITROMETANO (25 °C \pm 0,5 °C)		
COMPLEXOS	CONCENTRAÇÃO (10 ⁻³ mol L ⁻¹)	Λ_M (Ω^{-1} cm ² mol ⁻¹)
PyZ-La	0,98	78,7
PyZ-Ce	1,00	80,3
PyZ-Pr	1,01	79,4
PyZ-Nd	0,97	78,5
PyZ-Sm	1,00	81,7
PyZ-Eu	1,00	83,8
PyZ-Gd	0,98	81,4
PyZ-Tb	1,01	80,5
PyZ-Dy	0,99	79,2
ACETONITRILA (25 °C \pm 0,5 °C)		
COMPLEXOS	CONCENTRAÇÃO (10 ⁻³ mol L ⁻¹)	Λ_M (Ω^{-1} cm ² mol ⁻¹)
PyZ-La	0,98	121,4
PyZ-Ce	1,00	128,0
PyZ-Pr	1,01	123,2
PyZ-Nd	0,97	143,7
PyZ-Sm	1,00	124,6
PyZ-Eu	1,00	138,6
PyZ-Gd	0,98	137, 1
PyZ-Tb	1,01	128,3
PyZ-Dy	0,99	138,8

$\kappa(\text{nitrometano}) = 6,56 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$; $\kappa(\text{acetonitrila}) = 5,9 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$

Fonte: próprio autor (2016).

Tabela 11 – Intervalos sugeridos para valores de condutividade molar (Λ_M) para diferentes tipos de eletrólitos em concentração ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

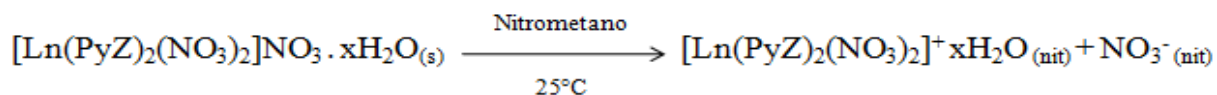
Solvente	Tipo de eletrólito	$\Lambda_M(\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1})$
Nitrometano	Não-eletrólitos	abaixo de 75
	Eletrólitos 1:1	75 – 95
	Eletrólitos 1:2	150 – 180
	Eletrólitos 1:3	220 – 260
	Eletrólitos 1:4	290 – 330
Acetonitrila	Não-eletrólitos	abaixo de 120
	Eletrólitos 1:1	120 – 160
	Eletrólitos 1:2	220 – 300
	Eletrólitos 1:3	340 – 420

Fonte: Geary (1971).

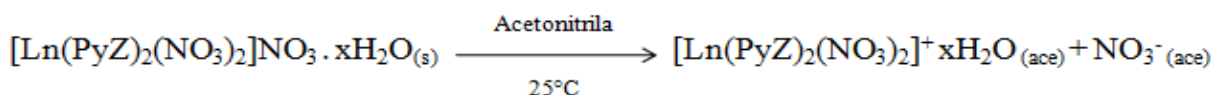
Ao se comparar os valores obtidos (Tabela 10) com os intervalos de condutância molar fornecidos por Geary (Tabela 11), observa-se que todos os complexos apresentaram comportamento de eletrólitos do tipo 1:1, tanto no solvente nitrometano, como no solvente acetonitrila, sugerindo que um dos ânions nitratos se encontra na forma iônica e os outros dois, provavelmente, se encontram na esfera de coordenação interna dos complexos coordenados ao íon metálico.

O comportamento normal dos complexos de sais hidratados de lantanídeos com ligantes orgânicos neutros, em solventes nitrometano e acetonitrila, é de 1:3 (GEARY, 1971). Entretanto, no caso dos complexos de nitratos de lantanídeos com ligantes orgânicos frequentemente se comportam como eletrólitos do tipo 1:1 (SWAMY; SAJJANAR; SIDDALINGAIAH, 2000; LEKHA et al., 2014; SHAN et al., 2015).

Reação de dissociação em nitrometano:



Reação de dissociação em acetonitrila:



5.4 DETERMINAÇÃO DE INTERVALOS DE FUSÃO DOS COMPLEXOS

O intervalo de temperatura de fusão do ligante livre PyZ quando comparado aos respectivos intervalos dos complexos se apresenta diferente, sugerindo a obtenção de novas espécies. Estas mudanças físicas dão fortes indícios da ocorrência de ligação entre os ligantes e o íon metálico. Na Tabela 12 são apresentados os valores dos pontos de fusão de todos os compostos sintetizados.

Os intervalos de fusão aparente dos complexos foram interpretados como intervalos de fusão acompanhados da decomposição térmica, evidenciados pelo o estudo termogravimétrico que será discutido mais adiante, que revelou perda de massa em torno da temperatura em que se observa a fusão aparente. No aquecimento dos complexos, observa-se que os intervalos de fusão diminuem ao longo da série lantanídica estudada. No início da série, as diferenças entre os intervalos de fusão, de um complexo para outro, são menores do que aquelas encontradas entre os complexos do final da série. Podemos observar, que a diferença entre os intervalos de fusão dos complexos de Tb^{3+} e Dy^{3+} é de 15 °C, enquanto a diferença dos compostos de La^{3+} e Ce^{3+} é de 4 °C. Essa observação nos faz concluir que há uma diminuição da estabilidade dos compostos de coordenação em função do raio iônico médio.

Tabela 12 – Intervalo de fusão do ligante PyZ e dos complexos.

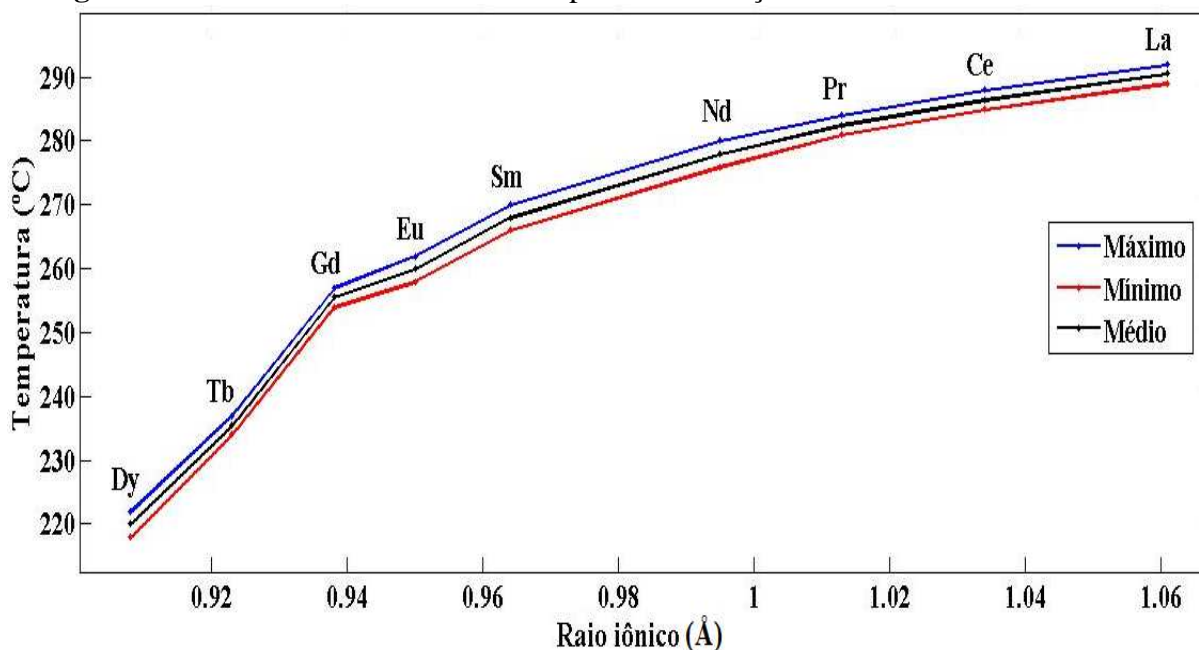
Compostos	Intervalos de fusão (°C)	Raio iônico (Å)
PyZ	188–191	-
PyZ-La	289–292	1,061
PyZ-Ce	285–288	1,034
PyZ-Pr	281–284	1,013
PyZ-Nd	276–280	0,995
PyZ-Sm	266–270	0,964
PyZ-Eu	258–262	0,950
PyZ-Gd	254–257	0,938
PyZ-Tb	234–237	0,923
PyZ-Dy	218–222	0,908

Fonte: próprio autor (2016).

Cabe destacar, que o enfraquecimento das ligações metal-ligante envolvidas na formação do íon complexo pode ser relacionado com o aumento das forças repulsivas, devido à redução aproximada de 19% do La^{3+} ao Yb^{3+} , do raio iônico médio dos íons Ln^{3+} em função dos compostos apresentarem, ao que tudo indica, o mesmo número de coordenação.

A Figura 49 representa graficamente a relação entre o ponto de fusão destes compostos em função do raio iônico médio de seus respectivos cátions.

Figura 49 – Intervalos de fusão dos complexos em função do raio iônico dos íons Ln^{3+} .



Fonte: próprio autor (2016).

5.5 ANÁLISE TÉRMICA DO LIGANTE PIRAZINACARBOXAMIDA

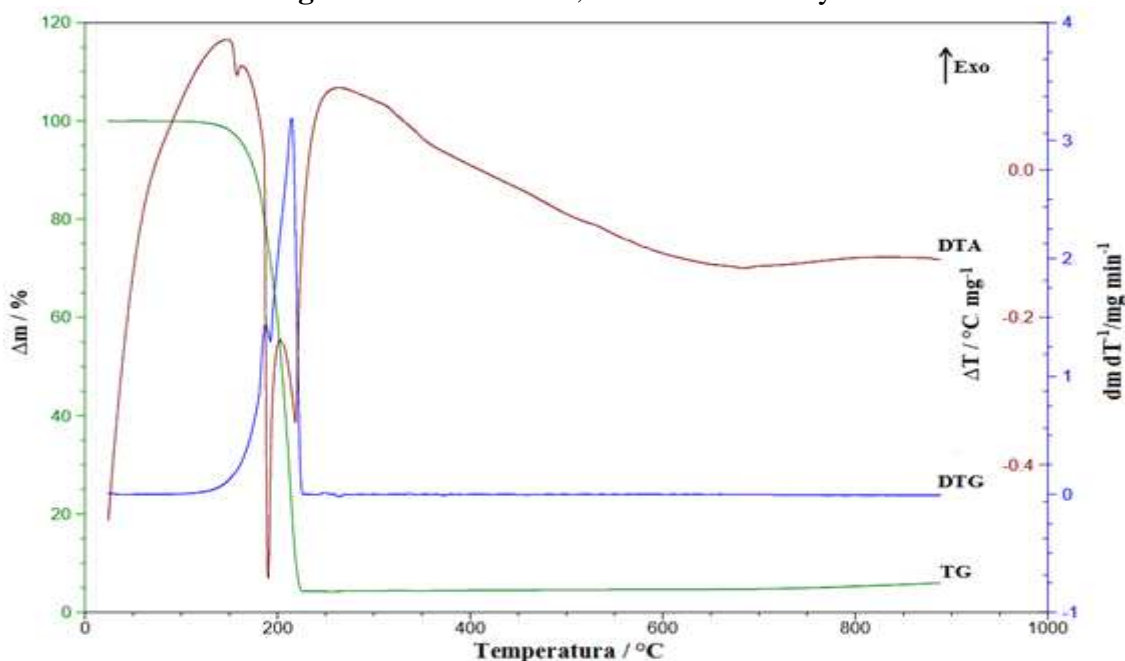
5.5.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTA)

As curvas TG/DTA simultâneas para o ligante são mostradas na Figura 50 e indicam que esta espécie apresenta perda de massa em uma única etapa. A etapa de degradação térmica do ligante ocorre no intervalo de 150-222 °C, com perda de massa correspondente a 95,2%. A curva DTG mostra dois picos apresentando seus pontos máximos em 187 °C e 215 °C, revelando que a decomposição do composto ocorre em etapas sobrepostas. A antecipação da decomposição em relação à fusão da pirazinacarboxamida é devido à transição de fase sólido-sólido que ocorre entre 147-150 °C. O resíduo final da decomposição térmica foi atribuído a formação de um resíduo carbonáceo.

A curva DTA da PyZ está em concordância com a DSC, na qual inicialmente apresentou um pico endotérmico referente à transição polimórfica da forma α no intervalo entre 147-152 °C ($T_{\text{pico}} = 157$ °C), sendo esse evento evidenciado pela ausência de perda de massa na curva TG. Em seguida, observa-se dois picos endotérmicos entre 188 -194 °C ($T_{\text{pico}} = 190$ °C) e 219-233 °C ($T_{\text{pico}} = 218$ °C), referentes às etapas de fusão e decomposição, respectivamente. Os resultados corroboram com os relatados por Castro et al. (2010).

Segundo Wesolowski e Konarski (1995) no primeiro estágio de decomposição pequenas perdas de massa ocorrem devido à evaporação dos compostos fundidos e na segunda etapa um ou mais produtos intermediários de decomposição são originados devido à reorganização da estrutura pirazina formando-se o ácido cianídrico. O terceiro estágio de decomposição é atribuído ao resíduo formado pela degradação dos produtos intermediários.

Figura 50 – Curvas TG, DTG e DTA da PyZ.



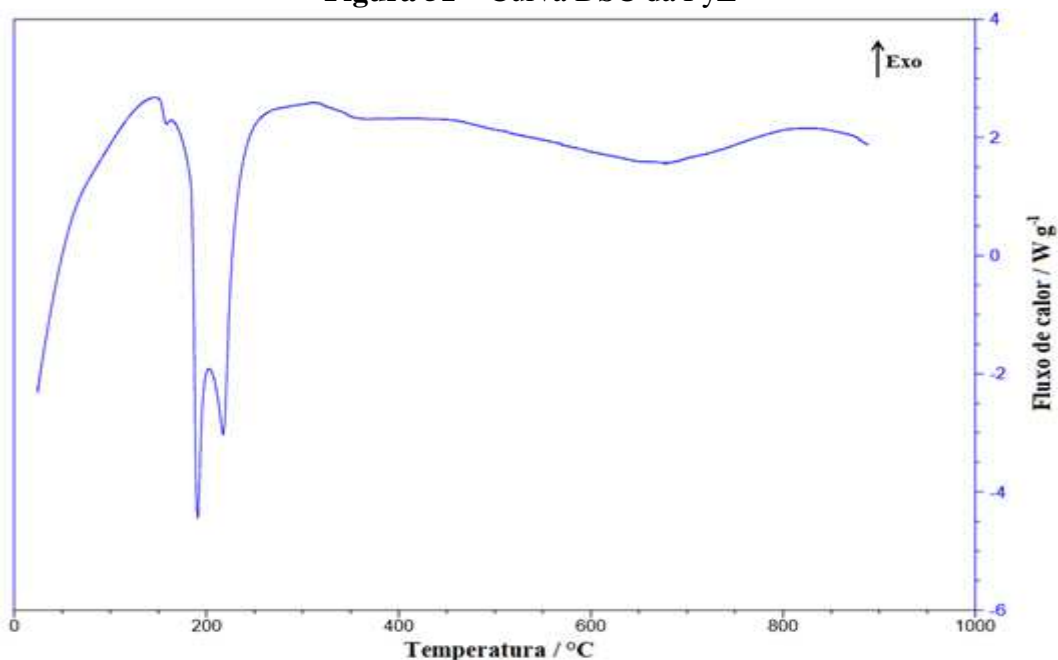
Fonte: próprio autor (2016).

5.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A curva DSC do ligante (Figura 51) apresentou um evento endotérmico atribuído a uma transformação sólido-sólido do composto entre 146-156 °C ($T_{\text{pico}} = 157$ °C), com calor de ($\Delta H = +4,64$ J g⁻¹). Júnior (2004) e Giron (1994) atribuíram a presença do pequeno pico endotérmico observado em torno de 152°C com a vaporização de componentes da amostra ou de produtos voláteis formados durante as reações que envolvem calor ou até mesmo à perda

de água de hidratação, como sendo os responsáveis pelo evento térmico. Em seguida, outro evento endotérmico é observado referente à fusão da espécie entre 188-195°C ($T_{\text{pico}} = 190\text{ °C}$), com calor de ($\Delta H = +103,8\text{ J g}^{-1}$) e a endoterma correspondente a decomposição no intervalo de temperatura 226-234 °C ($T_{\text{pico}} = 218\text{ °C}$), com calor de ($\Delta H = +86,67\text{ J g}^{-1}$).

Figura 51 – Curva DSC da PyZ



Fonte: próprio autor (2016).

No trabalho de Castro et al. (2013), a curva DSC da pirazinacarboxamida indicou que o fármaco funde próximo de 200 °C. Outra observação pode ser feita comparando as curvas TG/DTG e DSC que mostram que a fusão do fármaco ocorre de forma simultânea a sua decomposição térmica. Os resultados encontrados nesse trabalho estão de acordo com os encontrados por Castro et al. (2013).

A temperatura de fusão determinada para a amostra de pirazinacarboxamida está em conformidade com o intervalo de fusão de 188-191 °C descrito pela literatura (FARMACOPÉIA BRASILEIRA, 2000).

5.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS COMPLEXOS

A avaliação do comportamento térmico dos complexos sintetizados foi realizada por análise térmica simultânea TG/DTA e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). As

curvas TG dos compostos estudados se mostraram muito semelhantes entre si e apresentaram perdas de massa em torno de 70% para a maioria dos complexos.

Os complexos apresentam quatro perfis diferentes de comportamento térmico. Os compostos de La^{3+} e Tb^{3+} possuem grande similaridade no perfil das curvas TG/DTA, apresentando o mesmo número de etapas de decomposição, sugerindo que os mesmos devem possuir mecanismos de decomposição térmica semelhantes. Outro grupo de complexos que possuem grande semelhança no perfil das curvas TG/DTA é representado pelos compostos de Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} e Gd^{3+} . Apesar dos complexos destes grupos apresentarem decomposição térmica em cinco etapas diferentes, os compostos de La^{3+} e Tb^{3+} possuem mecanismos de decomposição térmica diferentes dos complexos de Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} e Gd^{3+} . O perfil das curvas dos complexos de Pr^{3+} e Dy^{3+} são muito semelhantes, no entanto o comportamento térmico desses dois compostos é diferente mesmo apresentando o mesmo número de etapas de decomposição, sugerindo que os compostos não possuem o mesmo mecanismo de decomposição. Já a curva TG/DTA do complexo de Ce^{3+} não apresenta nenhuma semelhança com as curvas dos demais compostos estudados.

Uma leve tendência de pico endotérmico correspondente ao último estágio de perda de massa foi observada para os complexos de La^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} e Eu^{3+} (Figuras 52, 53, 54, 55 e 56). A endoterma larga de fraca intensidade é devida a possíveis eventos sobrepostos nos quais os eventos endotérmicos superam os exotérmicos, obtendo-se como resultado uma pequena tendência endotérmica.

5.6.1 Termogravimetria dos complexos PyZ-La e PyZ-Tb

As curvas TG/DTG e DTA dos complexos da pirazinacarboxamida com os íons lantânio e térbio são apresentadas nas Figuras 52 e 53. As temperaturas iniciais, finais, de picos DTA e DTG e os detalhes dos eventos térmicos são mostrados na Tabela 13.

As curvas termogravimétricas dos complexos PyZ-La e PyZ-Tb indicam que o processo de perda de massa ocorre em cinco etapas diferentes. Na curva TG/DTG do complexo $[\text{La}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a primeira etapa de perda de massa correspondente a 4,19% ($\Delta m_{\text{calc}} = 5,92\%$) está associada a desidratação do composto referente à eliminação de duas moléculas de água para cada mol do complexo e ocorre no intervalo de temperatura compreendido entre 30-152 °C, onde observa-se uma endoterma na curva DTA. Um estudo do comportamento térmico de compostos contendo os íons La^{3+} , Ce^{3+} e Sm^{3+} foi realizado por

Arumuganathan e Das (2010), que observaram que no intervalo compreendido entre 30 e 200 °C, tanto as moléculas de água de hidratação quanto às de coordenação foram eliminadas. No segundo estágio de perda de massa, ocorre a decomposição térmica do composto anidro em quatro etapas consecutivas e associadas a eventos exotérmicos no intervalo de 152 °C a 700 °C.

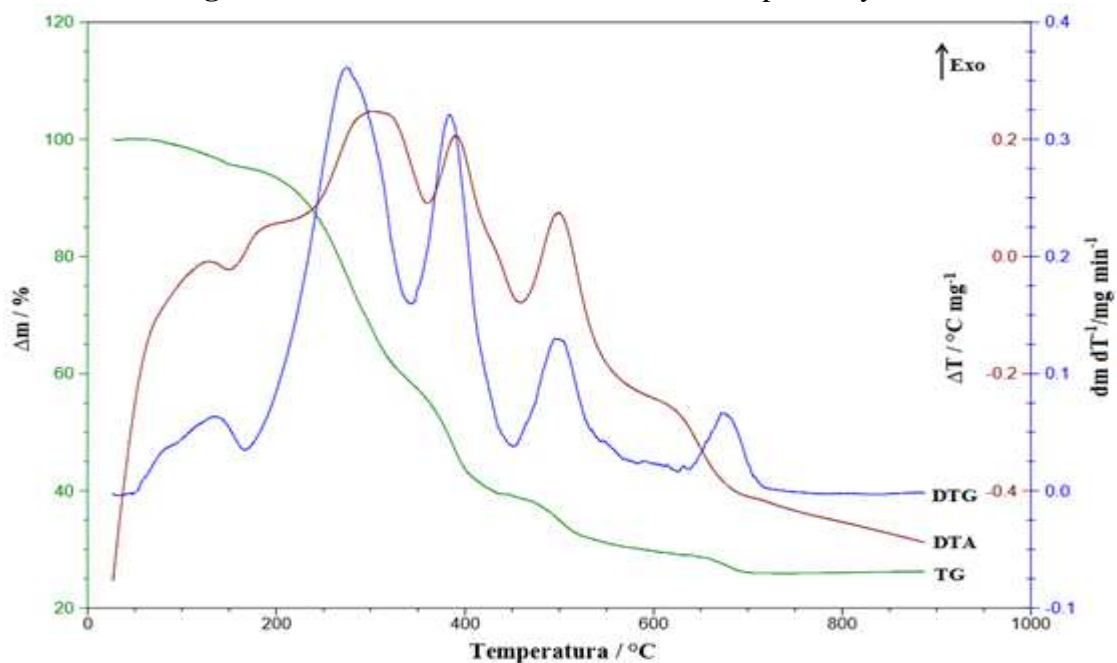
A primeira etapa de decomposição térmica ocorre no intervalo de 152–324 °C, sendo representada por uma exoterma na curva DTA e corresponde a 34,2% em massa ($\Delta m_{\text{calc}} = 33,7\%$), atribuída a eliminação de um ligante PyZ junto com NO₂ e NO; a segunda etapa ocorre no intervalo compreendido entre 324–427 °C e está associada ao pico exotérmico a 390 °C sendo equivalente a 21,1 % em massa ($\Delta m_{\text{calc}} = 20,8\%$), sugerindo a saída do último ligante PyZ; o estágio final de perda de massa ocorre em duas etapas consecutivas no intervalo de 427-700 °C e representa uma sucessão de eliminações que podem ser atribuídas a oxidação da matéria orgânica e/ou produtos liberados durante a decomposição térmica (NO₂ e NO). A soma das porcentagens de perdas de massas nesse estágio é 14,1% ($\Delta m_{\text{calc}} = 12,9\%$). O resíduo final formado na temperatura de 700 °C é atribuído ao óxido de lantânio (La₂O₃) ($\Delta m_{\text{calc}} = 26,8\%$ e $\Delta m_{\text{exp}} = 26,2\%$). O resíduo final da termodecomposição do complexo corrobora com o proposto por Lyszczek e Mazur (2012) e Zhang et al. (2015), que atribuíram como sendo o óxido de lantanídeo, o produto final remanescente da decomposição dos compostos estudados em seu trabalho.

Para o composto [Tb(PyZ)₂(NO₃)₂]NO₃.H₂O a primeira etapa de perda está situada entre 30-156 °C, e apresenta um pico endotérmico correspondente na curva DTA em aproximadamente 152 °C, atribuído à desidratação do composto, referente à eliminação de uma molécula de água ($\Delta m_{\text{exp}} = 2,95\%$ e $\Delta m_{\text{calc}} = 2,94\%$).

A decomposição térmica do composto anidro ocorre em quatro etapas, sendo que nessas etapas as perdas de massa estão associadas a eventos exotérmicos observados na curva DTA. A primeira etapa de decomposição está situada entre 160-318 °C apresentando picos exotérmicos em 288 °C e 330 °C e uma variação de massa correspondente a 32,2% ($\Delta m_{\text{calc}} = 32,7\%$). A segunda etapa de decomposição ocorre no intervalo de temperatura 320-445 °C e apresenta os picos exotérmicos em 397 °C e 432 °C, sendo equivalente a 20,7% de perda de massa ($\Delta m_{\text{calc}} = 20,2\%$). O estágio final de decomposição ocorre em duas etapas consecutivas no intervalo de 450-690 °C, e podem ser atribuídas a oxidação do resíduo carbonizado e/ou produtos liberados durante a decomposição térmica ($\Delta m_{\text{calc}} = 12,5\%$ e $\Delta m_{\text{exp}} = 13,2\%$). O

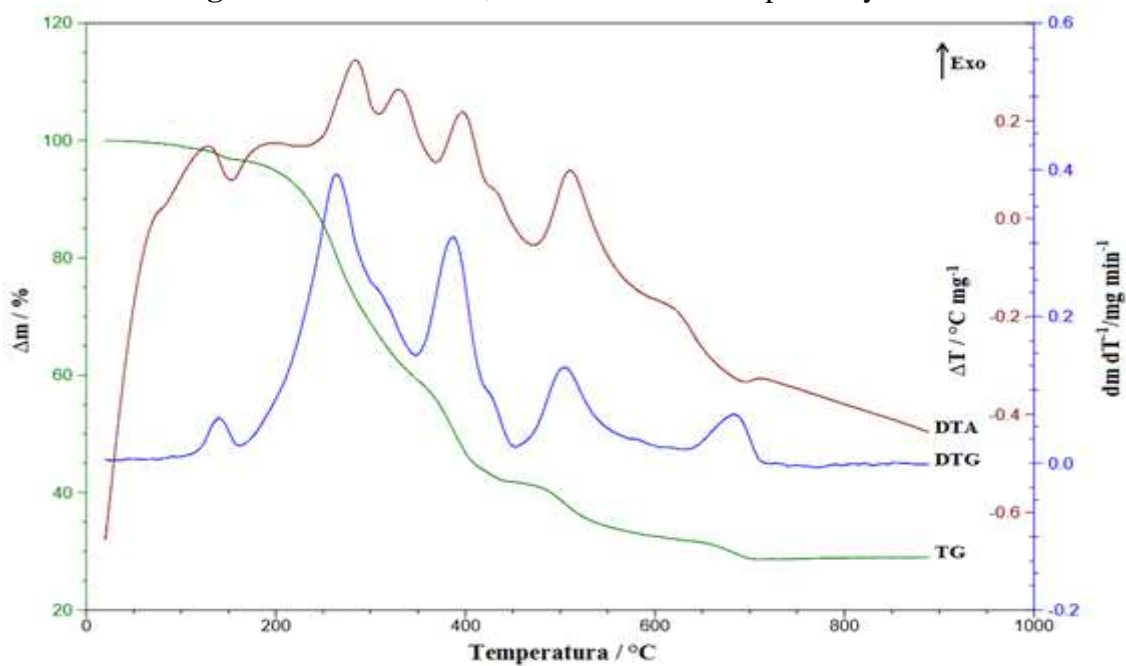
resíduo final formado na temperatura de 700 °C é atribuído ao óxido de térbio (Tb_4O_7) ($\Delta m_{calc} = 31,1\%$ e $\Delta m_{exp} = 30,7\%$).

Figura 52 – Curvas TG, DTG e DTA do complexo PyZ-La.



Fonte: próprio autor (2016).

Figura 53 – Curvas TG, DTG e DTA do complexo PyZ-Tb.



Fonte: próprio autor (2016).

Tabela 13 – Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG e DTA dos complexos PyZ-La e PyZ-Tb.

Complexos	Eventos	TG	DTA	DTG
		$\theta(^{\circ}\text{C})$	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)
PyZ-La	Endotérmico	30-152	151	166
	Exotérmico	152-324	302	274/289*
	Exotérmico	324-427	390	384
	Exotérmico	427-530	500	495
	Endotérmico	530-700	677	673
PyZ-Tb	Endotérmico	30-156	152	139
	Exotérmico	160-318	288/330	263/309*
	Exotérmico	320-445	397/432	386/428*
	Exotérmico	450-530	510	504
	Endotérmico	535-690	687	683

*Reação sobreposta

Fonte: próprio autor (2016).

5.6.2 Termogravimetria dos complexos PyZ-Nd, PyZ-Sm, PyZ-Eu e PyZ-Gd

As curvas TG/DTG e DTA correspondente aos complexos da pirazinacarboxamida com os íons neodímio, samário, európio e gadolínio encontram-se nas Figuras 54, 55, 56 e 57. As temperaturas iniciais, finais, de picos DTA e DTG e os detalhes dos eventos térmicos são mostrados na Tabela 14.

As curvas TG/DTG sugerem cinco etapas principais de perdas de massa para todos os complexos. Para o composto $[\text{Nd}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a primeira perda ocorre no intervalo entre 28°C a 178°C , sendo correspondente à liberação de dois mols de água de hidratação ($\Delta m_{\text{exp}} = 5,36\%$ e $\Delta m_{\text{calc}} = 5,88\%$). Na curva DTA, observa-se um pico endotérmico em 175°C , referente ao processo de desidratação do composto. Para os outros complexos do grupo, foi observada uma perda de massa no mesmo patamar, que também foi atribuída à desidratação, equivalente a saída de duas águas do complexo PyZ-Sm ($\Delta m_{\text{exp}} = 4,85\%$ e $\Delta m_{\text{calc}} = 5,82\%$), duas águas do PyZ-Eu ($\Delta m_{\text{exp}} = 5,08\%$ e $\Delta m_{\text{calc}} = 5,80\%$) e uma água de hidratação do complexo PyZ-Gd ($\Delta m_{\text{exp}} = 3,40\%$ e $\Delta m_{\text{calc}} = 2,96\%$). Nessas etapas as perdas de massa estão associadas a eventos endotérmicos observados nas curvas DTA.

Esta observação está de acordo com Zhang et al. (2015), que relataram a perda de água abaixo de 200°C como sendo de hidratação.

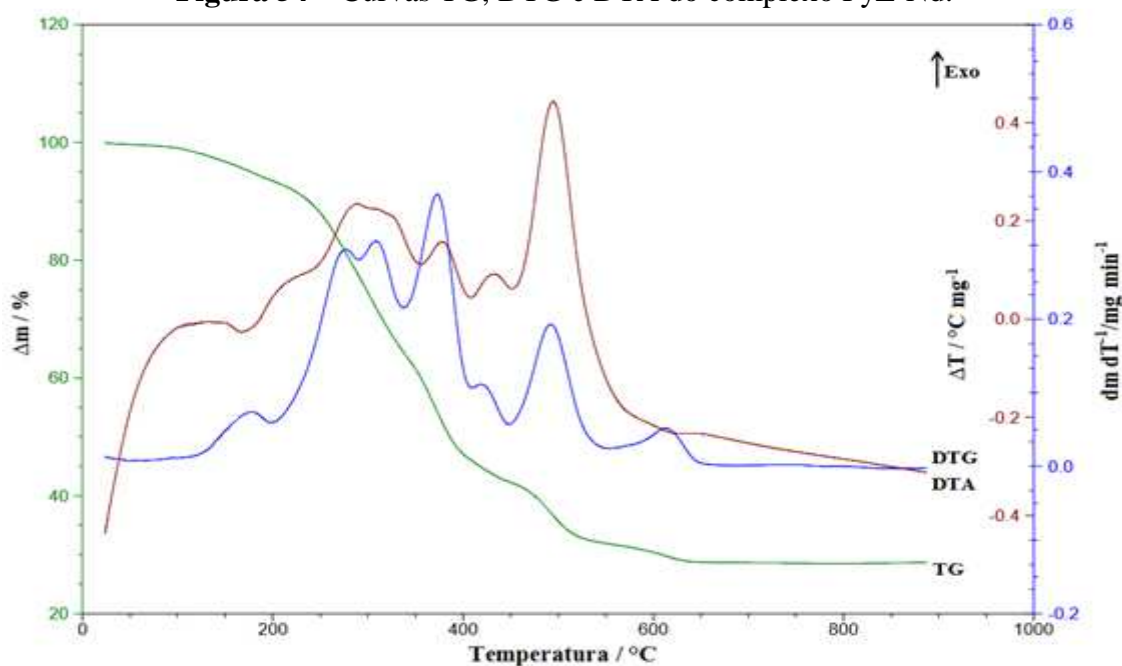
O processo de decomposição térmica dos complexos anidros ocorre em quatro etapas diferentes. No composto PyZ-Nd, o primeiro estágio de perda de massa ocorre no intervalo entre 200 °C a 326 °C. Nesse estágio atribui-se a essa perda a liberação de um ligante PyZ ($\Delta m_{\text{exp}} = 20,2\%$ e $\Delta m_{\text{calc}} = 20,1\%$), correspondente aos picos exotérmicos a 287 °C e 318 °C na curva DTA. Posteriormente, observa-se uma perda de massa no intervalo de temperatura entre 330-392 °C, referente à segunda etapa de decomposição, que corresponde a 25,7% de perda de massa ($\Delta m_{\text{calc}} = 25,0\%$), atribuída a liberação de um ligante PyZ e um NO. Essa etapa é evidenciada pela presença de um pico exotérmico em 378 °C. A terceira etapa de decomposição no intervalo entre 393 °C a 523 °C, com uma perda de 14,9% ($\Delta m_{\text{calc}} = 15,0\%$), pode ser atribuída a perda de dois NO₂. O estágio final de decomposição térmica ocorre entre 527 °C e 630 °C e representa uma eliminação que pode ser atribuída à saída de um NO ($\Delta m_{\text{exp}} = 3,95\%$ e $\Delta m_{\text{calc}} = 4,90\%$). Os eventos exotérmicos associados aos picos em 430 °C e 494 °C são devidos a oxidação da matéria orgânica e/ou produtos gasosos liberados. A 630 °C o resíduo final da decomposição corresponde à formação de Nd₂O₃ ($\Delta m_{\text{exp}} = 28,8\%$ e $\Delta m_{\text{calc}} = 27,4\%$). A formação residual referente ao óxido metálico concorda com o relatado por Lyszczek e Mazur (2012).

Nos complexos PyZ-Sm, PyZ-Eu e PyZ-Gd anidros, as duas primeiras etapas de decomposição térmica diferem das do composto PyZ-Nd quanto as atribuições. Para os compostos PyZ-Sm, PyZ-Eu e PyZ-Gd, a primeira etapa é atribuída à saída de um ligante PyZ juntamente com um NO e a segunda à eliminação de um ligante PyZ.

No complexo PyZ-Sm a primeira etapa de decomposição corresponde a 24,8% de perda de massa ($\Delta m_{\text{calc}} = 24,8\%$) e a segunda 20,1% ($\Delta m_{\text{calc}} = 19,9\%$). No complexo de PyZ-Eu a primeira refere-se a 25,8% de perda ($\Delta m_{\text{calc}} = 24,6\%$) e a segunda a 20,4% ($\Delta m_{\text{calc}} = 19,8\%$). Já no complexo PyZ-Gd a primeira perda de massa é equivalente a 25,0% ($\Delta m_{\text{calc}} = 25,2\%$) e a segunda a 19,9% ($\Delta m_{\text{calc}} = 20,3\%$). A perda de massa nestes compostos ocorre até seus componentes mais voláteis serem eliminados, resultando em resíduos que podem ser atribuídos a formação dos óxidos: Sm₂O₃ ($\Delta m_{\text{exp}} = 30,4\%$ e $\Delta m_{\text{calc}} = 28,1\%$), Eu₂O₃ ($\Delta m_{\text{exp}} = 28,8\%$ e $\Delta m_{\text{calc}} = 28,4\%$) e Gd₂O₃ ($\Delta m_{\text{exp}} = 32,2\%$ e $\Delta m_{\text{calc}} = 29,8\%$).

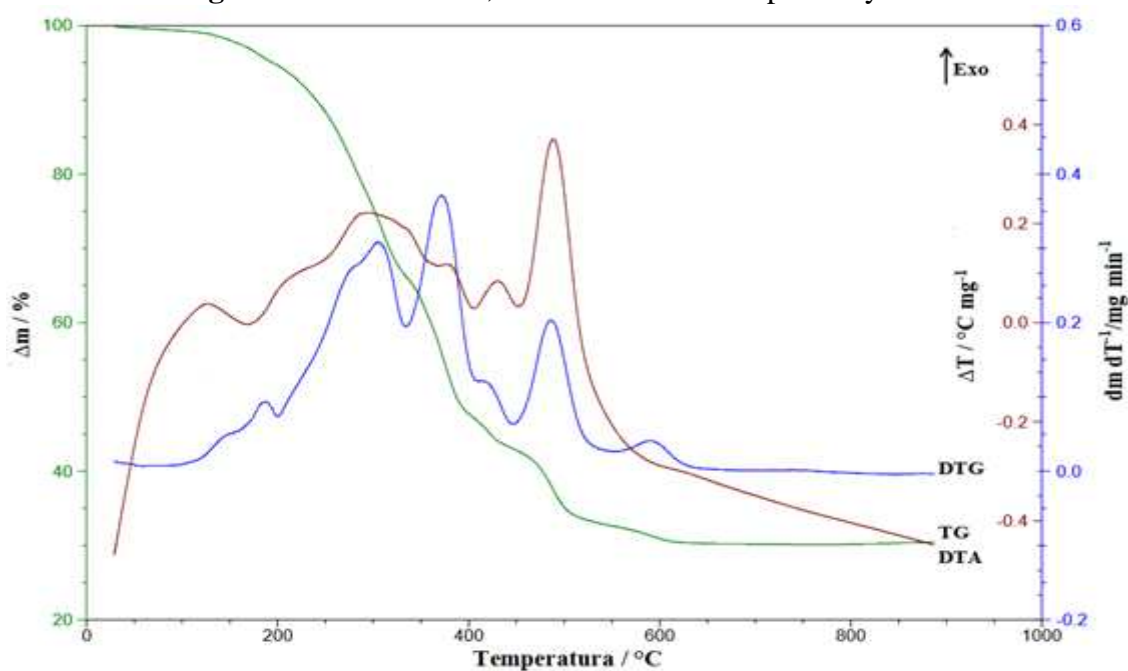
Em relação ao composto PyZ-Gd, é observado na curva DTA a ausência de um evento térmico referente à última perda de massa observada na curva TG, podendo ser atribuída a processos endotérmicos e exotérmicos que ocorrem simultaneamente, de modo que o saldo energético é pequeno para produzir o surgimento de um pico.

Figura 54 – Curvas TG, DTG e DTA do complexo PyZ-Nd.



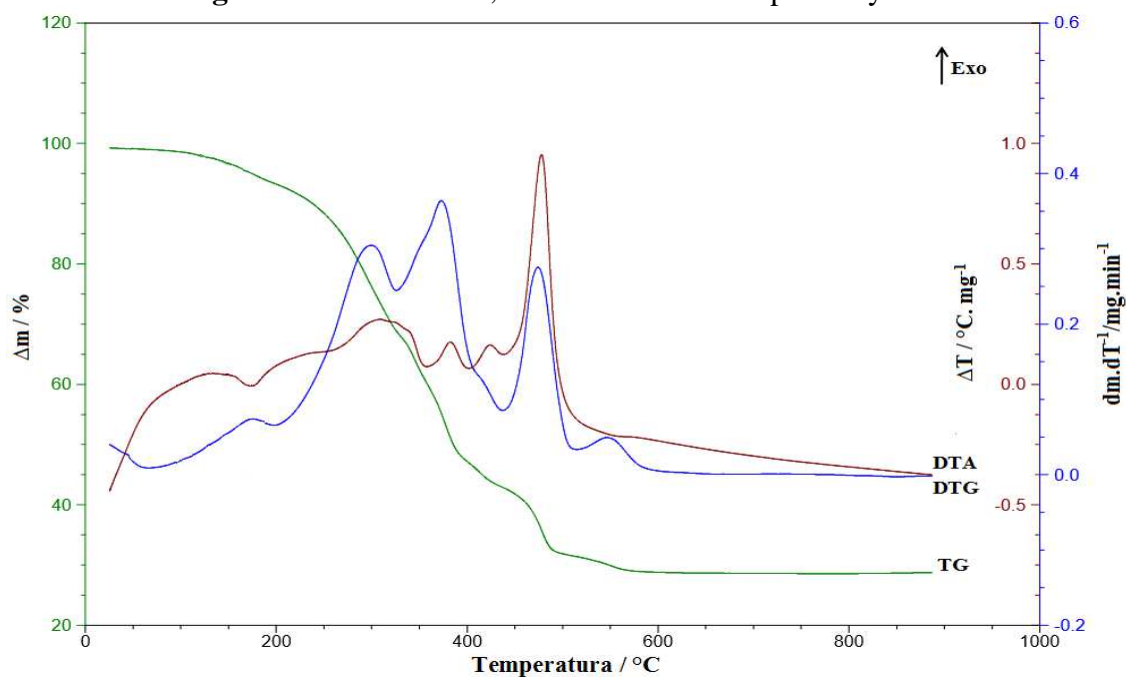
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 55 – Curvas TG, DTG e DTA do complexo PyZ-Sm.



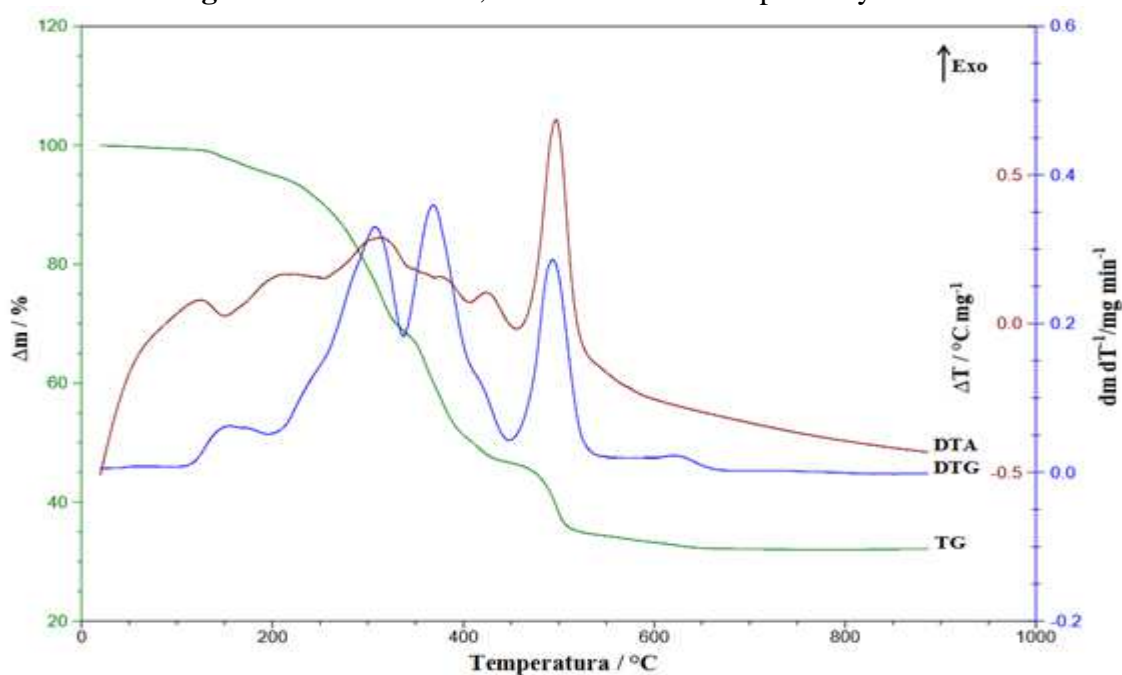
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 56 – Curvas TG, DTG e DTA do complexo PyZ-Eu.



Fonte: próprio autor (2016).

Figura 57 – Curvas TG, DTG e DTA do complexo PyZ-Gd.



Fonte: próprio autor (2016).

Tabela 14 – Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG e DTA dos complexos PyZ-Nd e PyZ-Sm, PyZ-Eu e PyZ-Gd.

Complexos	Eventos	TG	DTA	DTG
		$\theta(^{\circ}\text{C})$	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)
PyZ-Nd	Endotérmico	30-178	175	176
	Exotérmico	200-326	287/318	276/308*
	Exotérmico	330-392	378	373
	Exotérmico	393-523	430/494	421/491*
	Endotérmico	527-630	615	613
PyZ-Sm	Endotérmico	30-186	168	196
	Exotérmico	200-327	300	277/306*
	Exotérmico	330-387	378	372
	Exotérmico	388-503	430/488	420/486*
	Endotérmico	505-614	592	591
PyZ-Eu	Endotérmico	30-175	167	166
	Exotérmico	178-324	308	300
	Exotérmico	327-392	380	348/373*
	Exotérmico	393-486	423/478	429/474*
	Endotérmico	487-576	550	548
PyZ-Gd	Endotérmico	30-175	149	155
	Exotérmico	177-323	315	307
	Exotérmico	325-400	382/427	369
	Exotérmico	402-507	497	438/493*
	-	510-650	-	629

*Reação sobreposta

Fonte: próprio autor (2016).

5.6.3 Termogravimetria dos complexos PyZ-Pr e PyZ-Dy

As curvas TG/DTG e DTA dos complexos da pirazinacarboxamida com os íons praseodímio e disprosio são apresentadas nas Figuras 58 e 59. As temperaturas iniciais, finais, de picos DTA e DTG e os detalhes dos eventos térmicos são mostrados na Tabela 15.

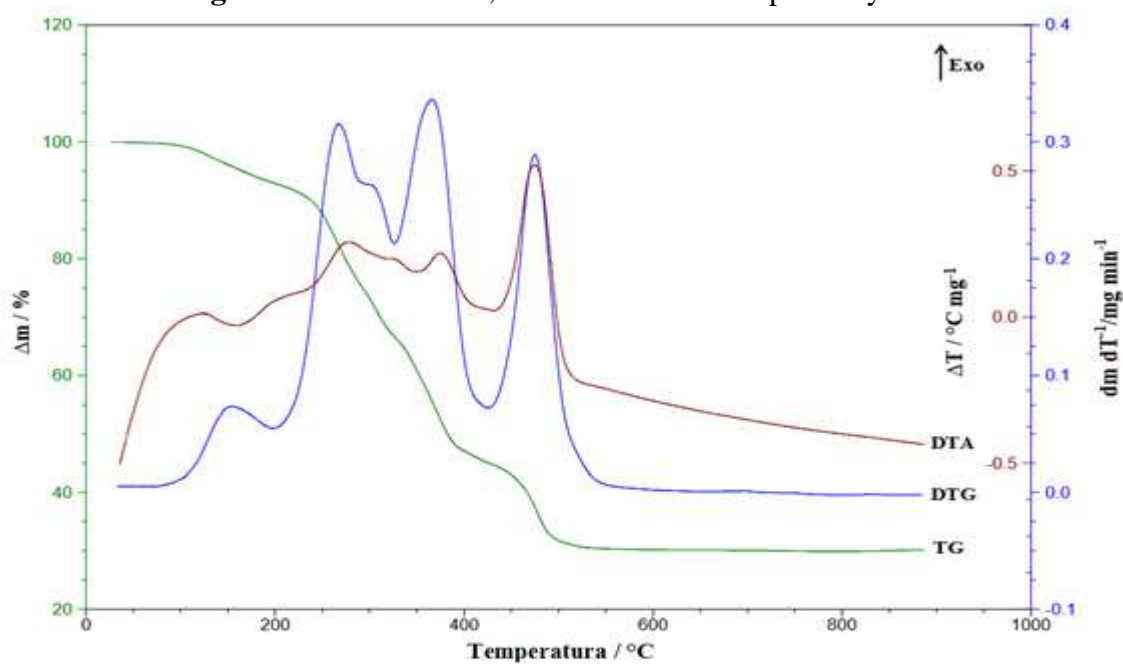
A análise da curva TG/DTG dos complexos PyZ-Pr e PyZ-Dy indicam que a decomposição térmica ocorre em quatro etapas diferentes. Na curva TG/DTG do complexo $[\text{Pr}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a primeira perda de massa ocorre no intervalo de 30 °C a 170 °C, e é atribuída à desidratação referente a saída de duas moléculas de água ($\Delta m_{\text{exp}} = 5,36\%$ e

$\Delta m_{\text{calc}} = 5,91\%$) associada a endoterma observada na curva DTA. No complexo $[\text{Dy}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a primeira etapa de perda de massa ocorre entre $30\text{ }^\circ\text{C}$ a $160\text{ }^\circ\text{C}$, correspondente à eliminação de uma água de hidratação ($\Delta m_{\text{exp}} = 2,49\%$ e $\Delta m_{\text{calc}} = 2,93\%$), onde observa-se um pico endotérmico na curva DTA. A eliminação de água de hidratação nessa etapa no intervalo de temperatura observado está de acordo com Arumuganathan e Das (2010).

A decomposição térmica dos compostos anidros ocorre em três etapas de perdas de massas, e estão associadas a picos exotérmicos observados na curva DTA. No composto PyZ-Pr a primeira etapa ocorre no intervalo de temperatura compreendido entre $173\text{-}294\text{ }^\circ\text{C}$, atribuída à saída de um ligante PyZ ($\Delta m_{\text{exp}} = 19,9\%$ e $\Delta m_{\text{calc}} = 20,2\%$), sendo equivalente ao pico exotérmico a $274\text{ }^\circ\text{C}$. A segunda etapa de decomposição está no intervalo de $295\text{-}381\text{ }^\circ\text{C}$ e apresenta dois picos exotérmicos, em $327\text{ }^\circ\text{C}$ e $375\text{ }^\circ\text{C}$, com perda de massa de $24,2\%$ ($\Delta m_{\text{calc}} = 25,1\%$), referente à saída de um ligante PyZ juntamente com um NO. A última etapa de decomposição ocorre entre $384\text{ }^\circ\text{C}$ a $523\text{ }^\circ\text{C}$, e refere-se à saída de dois NO_2 e um NO ($\Delta m_{\text{exp}} = 19,6\%$ e $\Delta m_{\text{calc}} = 20,0\%$). Nesse último estágio, além da liberação de produtos gasosos ocorre a oxidação de resíduos orgânicos degradados, que podem ser atribuídos ao pico exotérmico em $474\text{ }^\circ\text{C}$. A perda de massa total acima de $523\text{ }^\circ\text{C}$ está em concordância com a formação de Pr_6O_{11} como resíduo final ($\Delta m_{\text{exp}} = 30,2\%$ e $\Delta m_{\text{calc}} = 27,9\%$). Assim como nos outros complexos, o produto residual da decomposição térmica do complexo é atribuído ao óxido metálico, como reportado por Lyszczek e Mazur (2012) e Zhang et al. (2015).

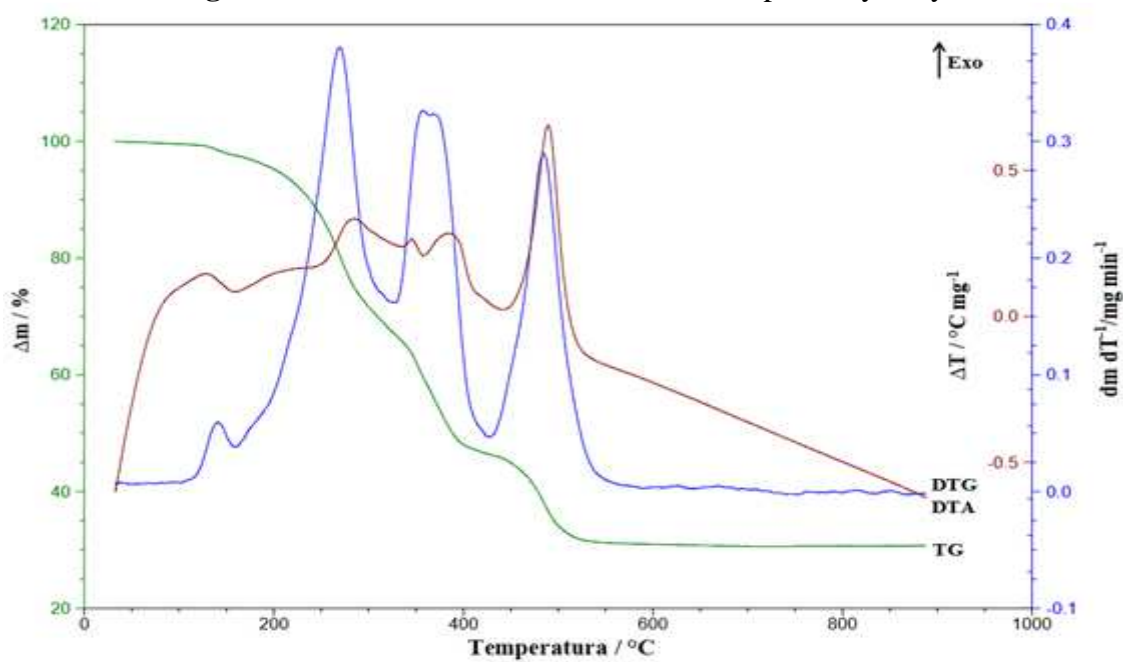
Para o complexo PyZ-Dy as duas primeiras etapas de decomposição térmica do complexo anidro, são atribuídas à saída de um ligante PyZ e um NO ($\Delta m_{\text{exp}} = 25,3\%$ e $\Delta m_{\text{calc}} = 24,9\%$) e a terceira etapa decomposição corresponde à eliminação de dois NO_2 ($\Delta m_{\text{exp}} = 15,8\%$ e $\Delta m_{\text{calc}} = 15,0\%$). O resíduo final formado na temperatura de $530\text{ }^\circ\text{C}$ é atribuído ao Dy_2O_3 ($\Delta m_{\text{exp}} = 30,9\%$ e $\Delta m_{\text{calc}} = 30,5\%$).

Figura 58 – Curvas TG, DTG e DTA do complexo PyZ-Pr.



Fonte: próprio autor (2016).

Figura 59 – Curvas TG, DTG e DTA do complexo PyZ-Dy.



Fonte: próprio autor (2016).

Tabela 15 – Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG e DTA dos complexos PyZ-Pr e PyZ-Dy.

Complexos	Eventos	TG	DTA	DTG
		$\theta(^{\circ}\text{C})$	Pico ($^{\circ}\text{C}$)	Pico ($^{\circ}\text{C}$)
PyZ-Pr	Endotérmico	30-170	164	164
	Exotérmico	173-294	274	266/303*
	Exotérmico	295-381	327-375	366
	Exotérmico	384-523	474	475
PyZ-Dy	Endotérmico	30-160	154	157
	Exotérmico	163-305	282	268
	Exotérmico	308-405	346/392	357/374*
	Exotérmico	406-530	489	484

*Reação sobreposta

Fonte: próprio autor (2016).

5.6.4 Termogravimetria do complexo PyZ-Ce

As curvas TG/DTG e DTA correspondente ao complexo da pirazinacarboxamida com o íon cério encontram-se na Figura 60. As temperaturas iniciais, finais, de picos DTA e DTG e os detalhes dos eventos térmicos são mostrados na Tabela 16.

Para o complexo $[\text{Ce}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, as curvas TG/DTG indicam três etapas de perdas de massa. A primeira perda de massa ocorre no intervalo de temperatura situado entre 52-166 $^{\circ}\text{C}$, onde observa-se a presença de uma endoterma larga na curva DTA atribuída a desidratação do complexo. A perda de massa experimental de 5,93% pode ser atribuída à saída de dois mols de moléculas de água de hidratação ($\Delta m_{\text{calc}} = 5,92\%$). O intervalo de temperatura observado está de acordo com Arumuganathan e Das (2010), que relataram em seu estudo a eliminação de água de hidratação nesse intervalo de temperatura.

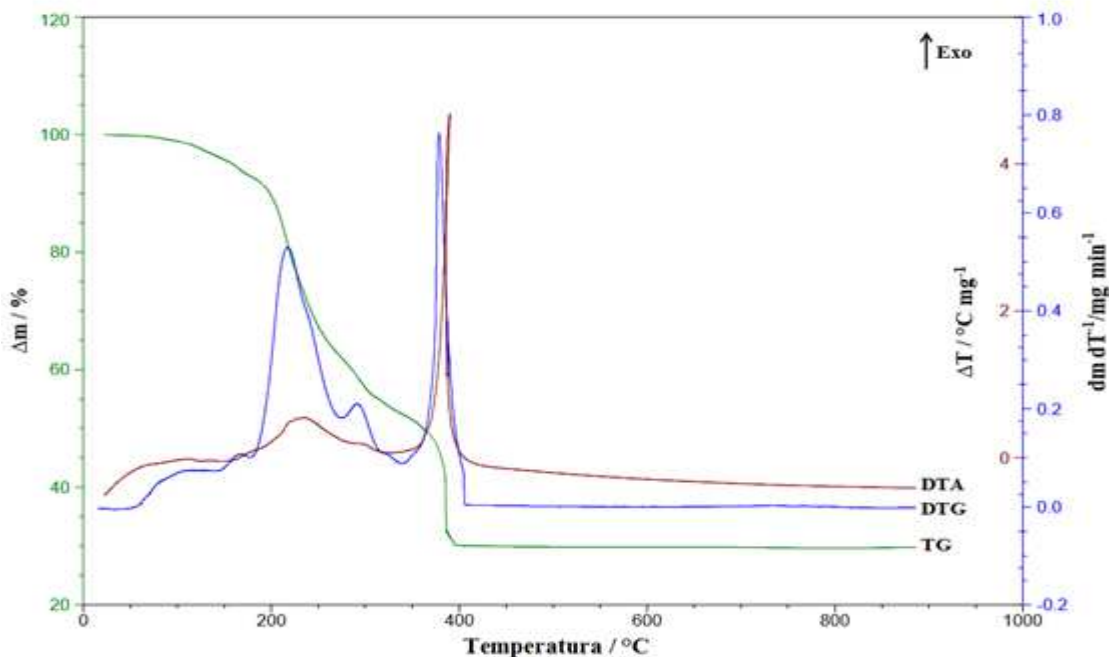
O composto anidro sofre decomposição térmica em duas etapas consecutivas e acompanhadas de eventos exotérmicos entre o intervalo de 170-400 $^{\circ}\text{C}$. O primeiro estágio de decomposição térmica está compreendido na faixa de temperatura de 170-319 $^{\circ}\text{C}$ e representado pelo pico exotérmico em 233 $^{\circ}\text{C}$ na DTA e corresponde a uma perda de massa de 39,8% ($\Delta m_{\text{calc}} = 40,5\%$), atribuída à saída de dois mols do ligante PyZ. A segunda etapa de decomposição ocorre no intervalo de temperatura 321-400 $^{\circ}\text{C}$ e apresenta um pico exotérmico, em 390 $^{\circ}\text{C}$, com variação de massa correspondente a 24,5% ($\Delta m_{\text{calc}} = 25,7\%$) que se deve a saída de 2 NO_2 e 2 NO . A partir de 400 $^{\circ}\text{C}$, o resíduo final corresponde à formação do

óxido de cério (CeO_2). A porcentagem final é de 29,7%, valor próximo do calculado de 28,3%. A formação do resíduo atribuído ao óxido de lantanídeo está de acordo com Lyszczek e Mazur (2012).

Na curva DTA observa-se dois picos exotérmicos de intensidade diferentes apresentando seus pontos máximos em 233 °C e 390 °C, sendo o segundo mais intenso e levemente inclinado. Estes picos são atribuídos inicialmente a uma reação de oxidação da matéria orgânica, juntamente com a oxidação do Ce^{3+} ao Ce^{4+} , levando a formação do CeO_2 como produto final remanescente.

Analisando os perfis de todas as curvas TG observa-se que apenas a do complexo de cério não apresentou nenhuma semelhança com algum outro complexo estudado. Este fato pode ser atribuído possivelmente a reação de oxidação quantitativa do Ce^{3+} para Ce^{4+} . Convém salientar que o perfil da curva do composto de cério, referente ao terceiro estágio de perda de massa, evidencia que a reação de oxidação da matéria orgânica ocorre acompanhada de combustão. Quanto à estabilidade térmica, o complexo de cério é o que se decompõe totalmente em menor temperatura, essa diferença de estabilidade pode ser justificada em função do composto de Ce^{3+} sofrer oxidação a Ce^{4+} fornecendo energia como calor para amostra.

Figura 60 – Curvas TG, DTG e DTA do complexo PyZ-Ce.



Fonte: próprio autor (2016).

Tabela 16 – Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG e DTA do complexo PyZ-Ce.

Complexo	Eventos	TG	DTA	DTG
		θ (°C)	Pico (°C)	Pico (°C)
PyZ-Ce	Endotérmico	52-166	160	164
	Exotérmico	170-319	233	217/291*
	Exotérmico	321-400	390	378

*Reação sobreposta

Fonte: próprio autor (2016).

A análise das curvas TG permite determinar os teores de metal e de ligantes além do número de moléculas de água de hidratação nos compostos preparados. As curvas termogravimétricas para os complexos se mostram em concordância com os resultados obtidos para a estequiometria proposta com base nos dados analíticos, por meio da análise elementar de CHN e titulometria de complexação com EDTA. As porcentagens de perdas de água e de ligantes obtidas por meio das curvas TG se encontram na Tabela 17.

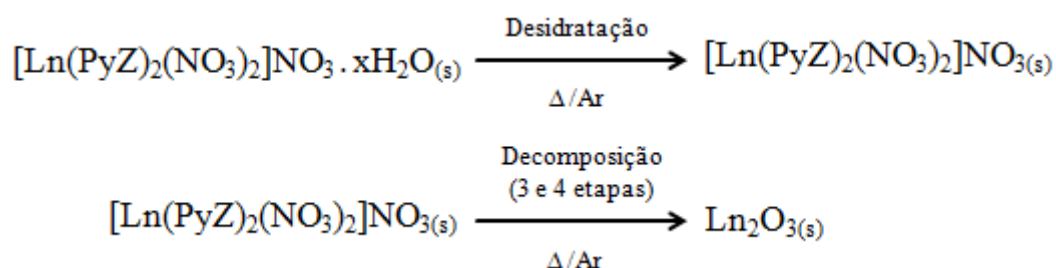
Tabela 17 – Resultados termoanalíticos (TG) para os complexos $[\text{Ln}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Complexos	H ₂ O (%perda)		L (%perda)*		Resíduo (%)		
	Cal.	TG	Cal.	TG	Cal.	TG	Óxido
$[\text{La}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,92	4,19	67,4	69,4	26,8	26,2	$\frac{1}{2} \text{La}_2\text{O}_3$
$[\text{Ce}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,92	5,93	66,2	64,3	28,3	29,7	CeO ₂
$[\text{Pr}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,91	5,36	65,3	63,7	27,9	30,2	$\frac{1}{6} \text{Pr}_6\text{O}_{11}$
$[\text{Nd}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,88	5,36	65,0	64,8	27,4	28,8	$\frac{1}{2} \text{Nd}_2\text{O}_3$
$[\text{Sm}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,82	4,85	64,4	64,1	28,1	30,4	$\frac{1}{2} \text{Sm}_2\text{O}_3$
$[\text{Eu}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,80	5,08	64,0	65,4	28,4	28,8	$\frac{1}{2} \text{Eu}_2\text{O}_3$
$[\text{Gd}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,96	3,40	65,6	63,8	29,8	32,1	$\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3$
$[\text{Tb}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,94	2,95	65,4	66,1	31,1	30,7	$\frac{1}{4} \text{Tb}_4\text{O}_7$
$[\text{Dy}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,93	2,49	64,8	65,5	30,5	30,9	$\frac{1}{2} \text{Dy}_2\text{O}_3$

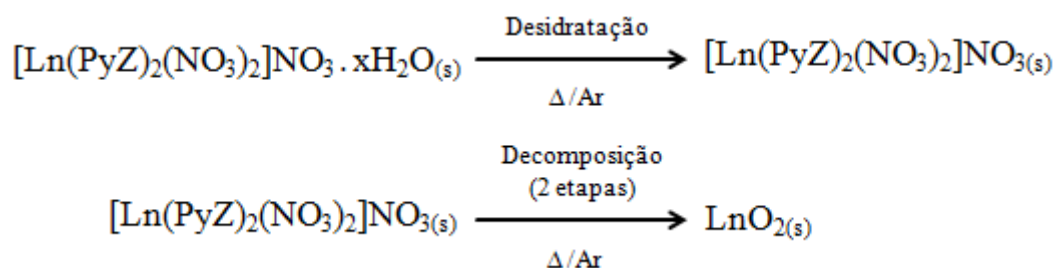
* Soma total das % de perdas de massa; Ln = lantanídeos; L = ligante PyZ.

Fonte: próprio autor (2016).

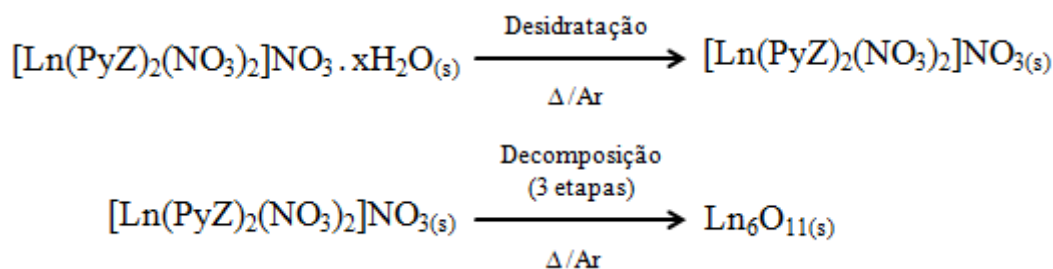
As etapas de decomposição térmica observada ao longo das curvas termogravimétricas (TG) dos complexos sintetizados podem ser representadas de maneira resumida pelas seguintes equações genéricas:



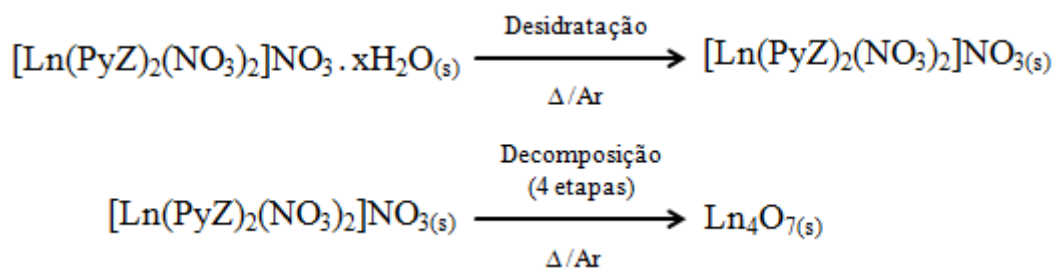
Onde Ln = La³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺ e Dy³⁺.



Onde Ln = Ce³⁺.



Onde Ln = Pr³⁺.



Onde Ln = Tb³⁺.

De um modo geral, as curvas TG/DTG dos compostos apresentaram-se sem patamares com linhas horizontais bem definidas, o que dificultou uma atribuição mais precisa dos processos envolvidos nas reações de termodecomposição.

Devido à dificuldade em descrever com muita clareza as reações que ocorrem, por não se dispor de equipamentos acoplados aos canais de registro, capazes de analisar os gases provenientes da termodecomposição, que são os produtos intermediários e finais da decomposição térmica das amostras, não se podem tirar conclusões definitivas. As técnicas acopladas TG-CG-MS e TG-FTIR, bem como a realização de um estudo cinético poderiam nos auxiliar tranquilamente nessa tarefa.

5.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

5.7.1 Análise calorimétrica dos complexos

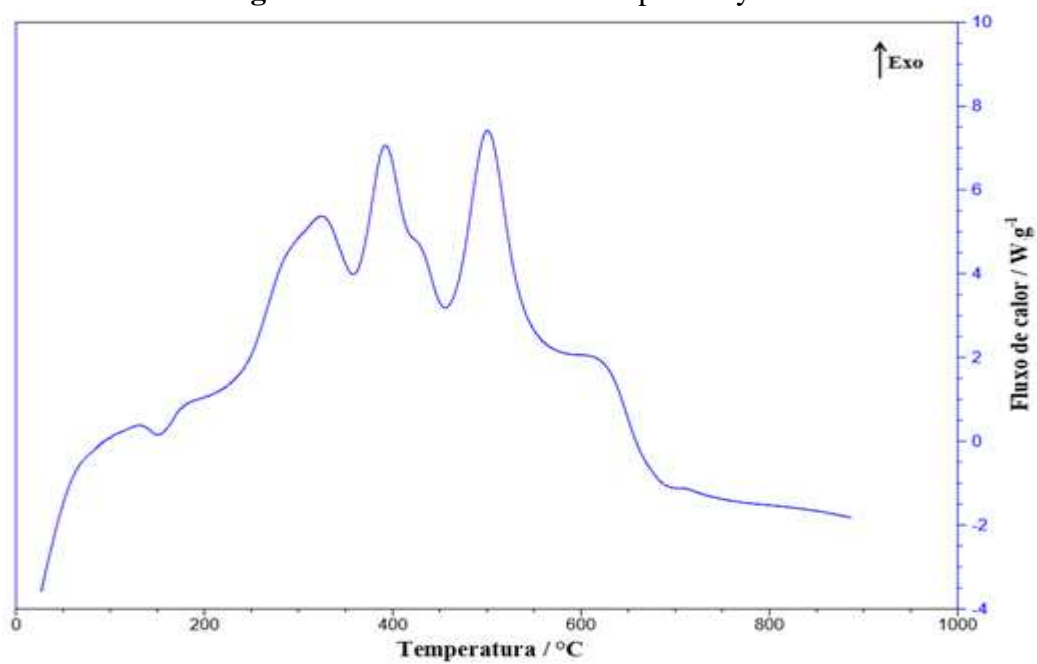
As curvas DSC dos compostos sintetizados encontram-se nas Figuras 61 a 69. Nessas curvas são visualizados eventos endotérmicos e exotérmicos que apresentam correspondência às perdas de massa observadas nas curvas TG/DTA.

As curvas DSC apresentam picos endotérmicos característicos de um processo de desidratação, que ocorre no intervalo de temperatura de 30 a 180 °C. Para todos os compostos esse evento está representado nitidamente por apenas uma endoterma, o que nos permite concluir que a eliminação de água ocorre em uma única etapa. O intervalo de temperatura (30-180 °C) em que foram eliminadas as moléculas de água sugere que não se trata de água coordenada ao íon metálico central, mas sim água cristalizada.

Em relação ao composto PyZ-Ce (Figura 61) observa-se um pico exotérmico estreito de forte intensidade e levemente inclinado, o que não foi observado nas curvas DSC dos outros compostos. A presença desse pico característico é indicativo da ocorrência de processos que fornecem energia como calor para amostra. No caso do composto PyZ-Ce, a oxidação do Ce³⁺ a Ce⁴⁺ seria o responsável por esse comportamento, justificando também a diferença de estabilidade térmica desse composto em relação aos outros.

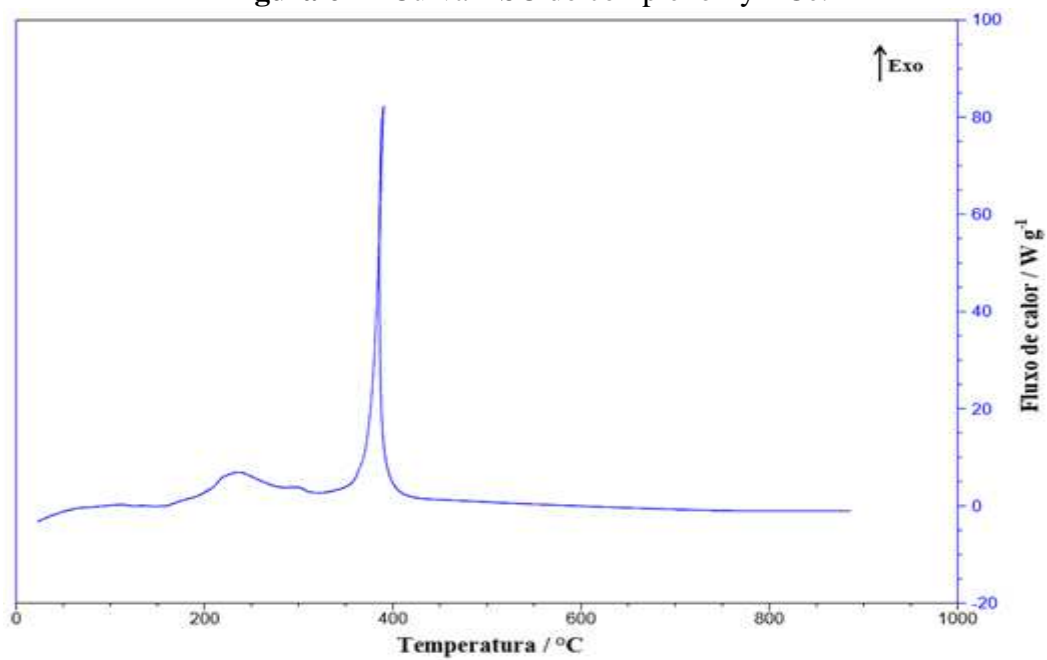
Observa-se nas curvas DSC após a desidratação, picos exotérmicos correspondentes à decomposição térmica dos complexos e a oxidação acompanhada da combustão de grande parte da matéria orgânica do ligante e/ou de gases liberados durante o aquecimento gerando o óxido metálico como resíduo final. A Tabela 18 ilustra as temperaturas dos picos endotérmicos e exotérmicos referentes à desidratação e decomposição de cada um dos complexos com os respectivos valores de entalpia.

Figura 61 – Curva DSC do complexo PyZ-La.



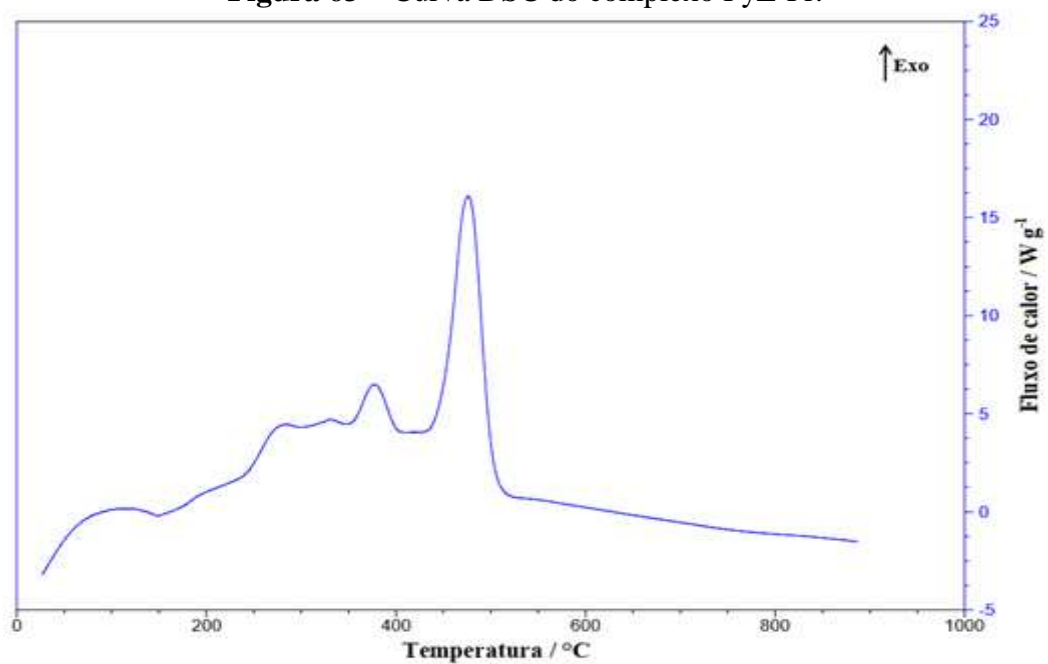
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 62 – Curva DSC do complexo PyZ-Ce.



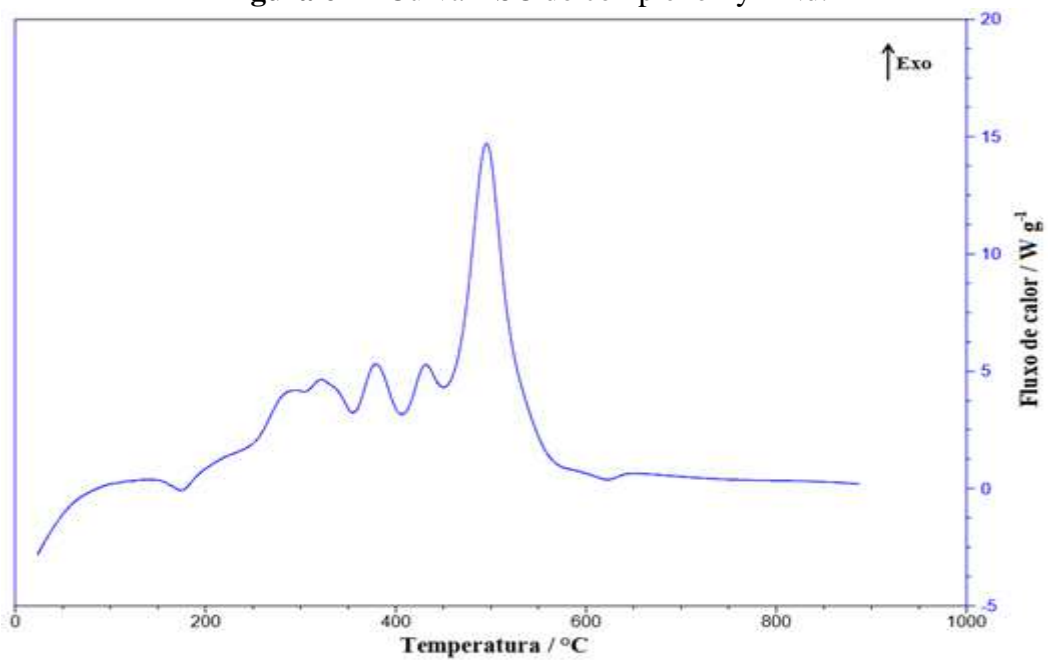
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 63 – Curva DSC do complexo PyZ-Pr.



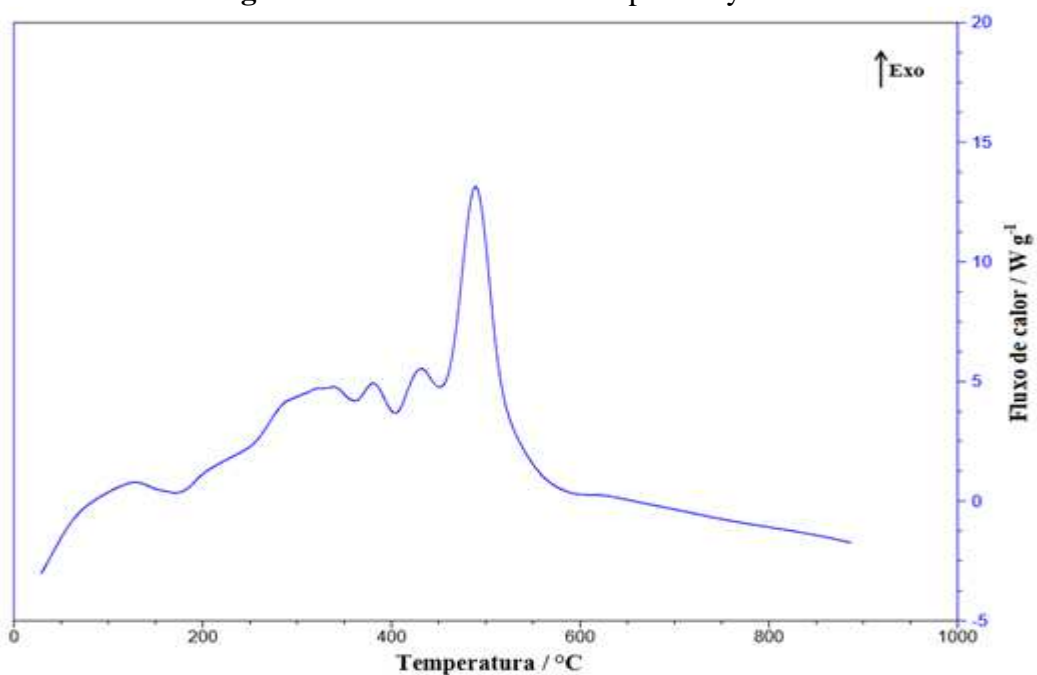
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 64 – Curva DSC do complexo PyZ-Nd.



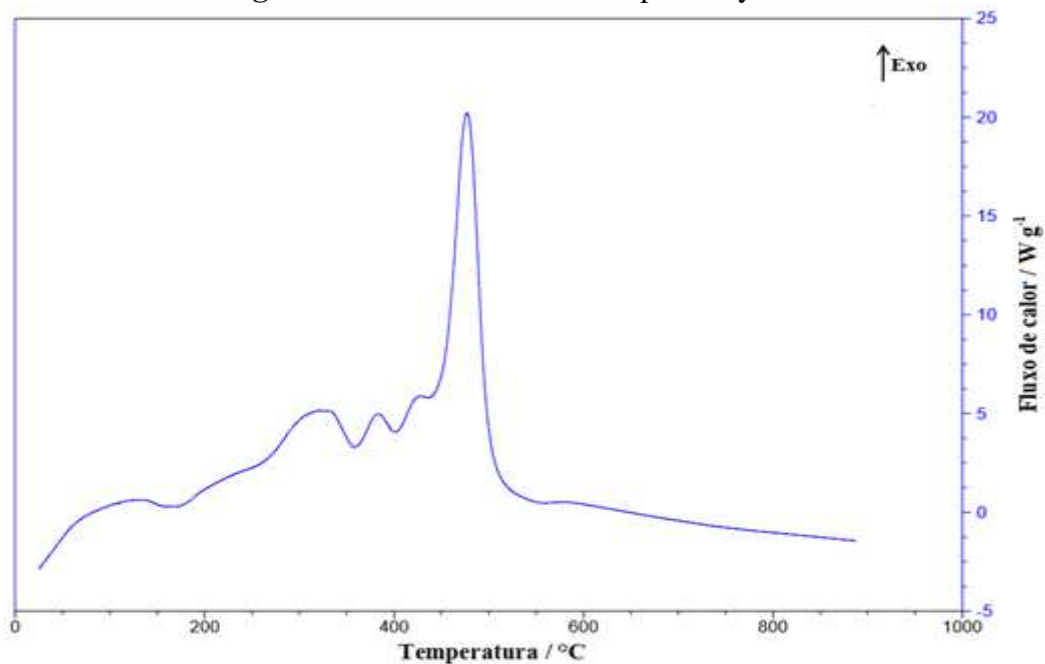
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 65 – Curva DSC do complexo PyZ-Sm.



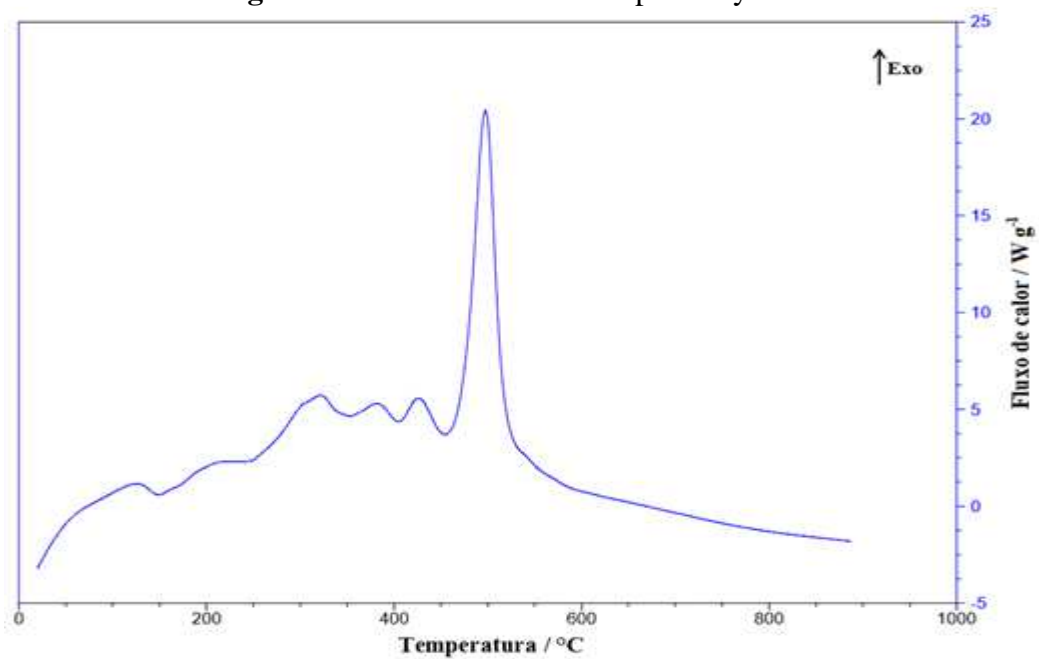
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 66 – Curva DSC do complexo PyZ-Eu.



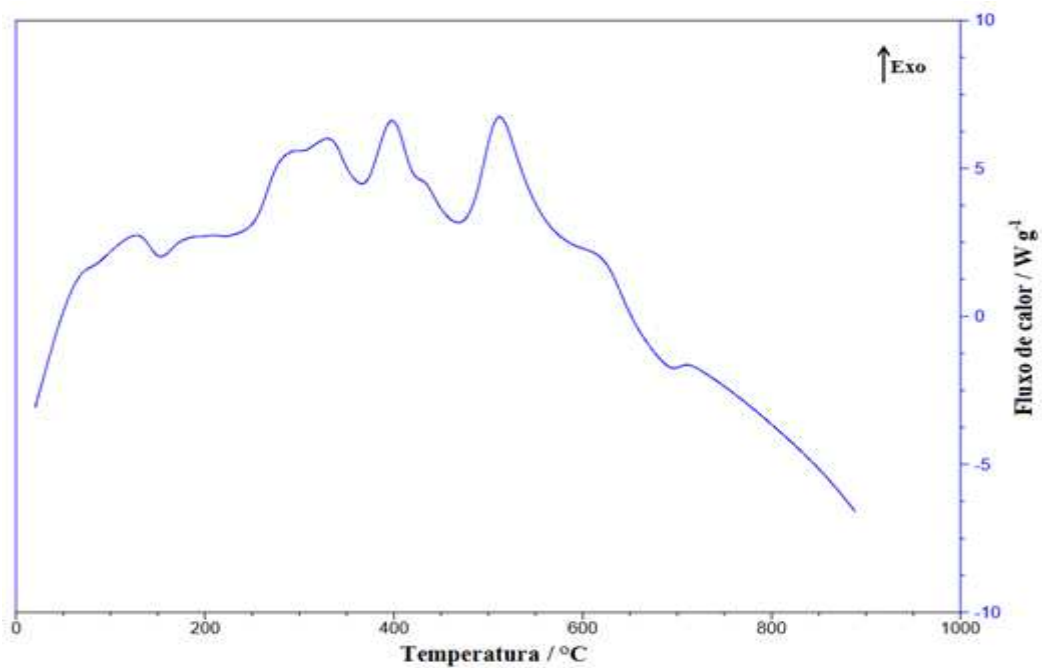
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 67 – Curva DSC do complexo PyZ-Gd.



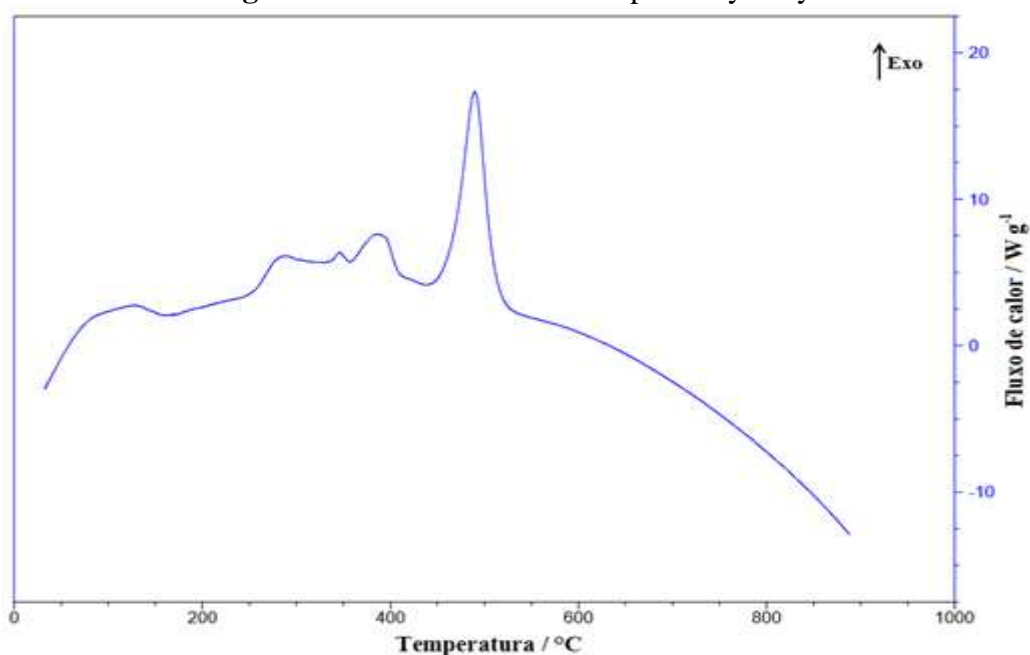
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 68 – Curva DSC do complexo PyZ-Tb.



Fonte: próprio autor (2016).

Figura 69 – Curva DSC do complexo PyZ-Dy.



Fonte: próprio autor (2016).

Tabela 18 – Temperatura dos picos (T_p) e entalpias (ΔH) de desidratação e decomposição dos complexos.

Complexos	$T_p(^{\circ}\text{C}) / \Delta H (\text{J g}^{-1})$				
	1° Etapa	2° Etapa	3° Etapa	4° Etapa	5° Etapa
PyZ-La	156 / 31,55*	333 / 15,68	394 / 71,19	430 / 32,01	500 / 112,4
PyZ-Ce	155 / 71,85*	233 / 316,7	390 / 2521	-	-
PyZ-Pr	169 / 27,49*	337 / 32,81	380 / 74,10	417 / 21,82	477 / 256,0
PyZ-Nd	176 / 47,28*	325 / 28,09	379 / 78,93	432 / 33,72	496 / 270,6
PyZ-Sm	168 / 24,59 *	320 / 10,38	380 / 52,83	429 / 45,97	489 / 312,7
PyZ-Eu	174 / 33,60*	325 / 7,572	383 / 58,93	423 / 38,79	478 / 646,6
PyZ-Gd	148 / 20,43*	317 / 40,39	382 / 25,92	426 / 52,92	498 / 797,2
PyZ-Tb	153 / 38,59*	335 / 46,79	399 / 63,44	434 / 11,18	512 / 75,05
PyZ-Dy	172 / 9,113*	286 / 21,82	346 / 15,03	391 / 50,78	490 / 94,70

* Entalpia de desidratação.

Fonte: próprio autor (2016).

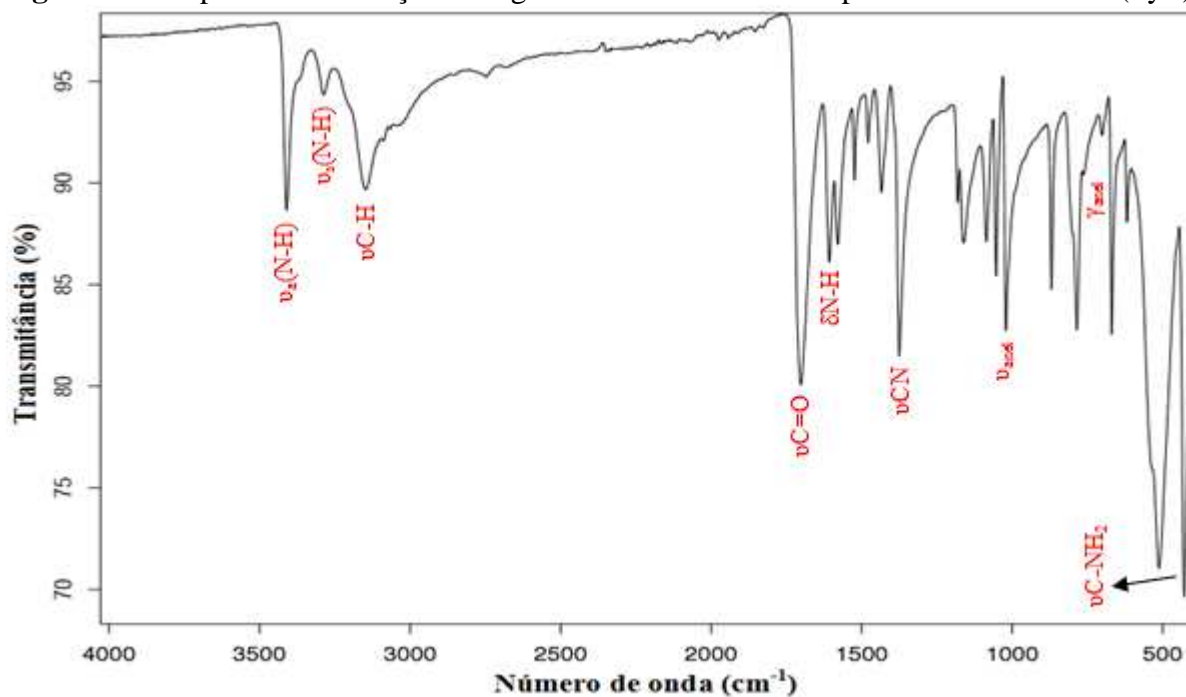
5.8 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia vibracional vem sendo utilizada como uma ferramenta valiosa para identificar os modos vibracionais correspondentes a grupos funcionais que são característicos de moléculas orgânicas. Contudo, infelizmente, em muitas moléculas complexas, como a PyZ, existem muitas vibrações de grupo que podem se sobrepor e as atribuições das bandas podem se tornar difíceis.

5.8.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio da PyZ

O espectro de absorção na região do infravermelho médio (FT-IR) da pirazinacarboxamida está representado na Figura 70. Na Tabela 19 são apresentadas as atribuições dos principais modos vibracionais da pirazinacarboxamida.

Figura 70 – Espectro de absorção na região do infravermelho da pirazinacarboxamida (PyZ).



Fonte: próprio autor (2016).

Tabela 19 – Frequências vibracionais no infravermelho do ligante pirazinacarboxamida e suas respectivas atribuições.

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹)
$\nu_a(\text{N-H})$	3413
$\nu_s(\text{N-H})$	3290
$\nu_{\text{C-H}}(\text{sp}^2)$	3089
$\nu_{\text{C=O}}$, amida I	1714
$\delta_{\text{N-H}}$, amida II	1610
ν_{anel}	1581, 1524, 1478, 1438 e 1165
ν_{CN} , amida III	1375
Twisting NH ₂	1090
$\delta_{\text{C-H}}$	1051, 1183 e 1305
$\Phi_{(\text{Respiração do anel})}$	1018
δ_{anel}	1054
$\gamma_{\text{C-H}}$	791, 922 e 970
δ_{anel}	870 e 532
γ_{anel}	702
γ_{NCC}	788
Wagging NH ₂	667
$\nu_{\text{C-NH}_2}$	430

ν = estiramento; δ = deformação no plano; γ = deformação fora do plano

Fonte: próprio autor (2016).

O espectro vibracional da PyZ livre possui bandas de interesse em 3413 cm⁻¹ e 3290 cm⁻¹, correspondendo aos modos de deformação axial assimétrico e simétrico respectivamente, referentes as vibrações do grupo $\nu_{\text{N-H}}$ (SILVERSTEIN, 2005; AKALIN; AKYUZ, 1999; AKALIN; AKYUZ, 2001). A absorção em 1610 cm⁻¹ é correspondente à banda amida II, atribuída à deformação angular do modo $\delta_{\text{N-H}}$ (AKALIN; AKYUZ, 2001; AKYUZ, 2003).

A banda amida I, que consiste principalmente de estiramento $\nu_{\text{C=O}}$, aparece no espectro de infravermelho em 1714 cm⁻¹, deslocando-se para frequências mais baixas quando envolvida no processo de coordenação a íons metálicos (AKYUZ, 2003; RAO, 1963). As

vibrações em 1524 cm^{-1} , 1478 cm^{-1} e 1438 cm^{-1} são características de deformações axiais $\nu\text{C}=\text{C}$ e $\nu\text{C}=\text{N}$ do anel aromático (EKICI; KANTARCI; AKYUZ, 1991; AKYUZ et al., 1973; AKYUZ; AKYUZ; DAVIES, 1990). As bandas amida IV e VI surgem principalmente da vibração de deformação do esqueleto da amida e do modo de deformação $\pi\text{C}=\text{O}$ fora do plano, respectivamente. As bandas IV e VI do modo $\nu\text{C}-\text{O}$ são encontradas em 800 cm^{-1} e 450 cm^{-1} no ligante PyZ livre (AKYUZ, 2003).

A dificuldade de interpretação do espectro de infravermelho dos complexos da PyZ no estado sólido e de ligantes similares pode estar relacionado a presença de ligações de hidrogênio inter ou intramoleculares, que ocorre no ligante não complexado, e que podem ser alteradas ou modificadas nos complexos. De acordo com Akyuz (2003), alterações no modo de estiramento assimétrico $\nu\text{N}-\text{H}$, não implica necessariamente que o átomo de nitrogênio do grupo amida esteja interagindo com o íon metálico. Algumas das possíveis causas dessa modificação deve-se a alteração na força de ligação atribuída à existência de ligações de hidrogênio, que pode provocar mudanças não muito pronunciadas no número de onda associada à vibração, o que torna difícil em alguns casos tirar conclusões plausíveis sobre a ocorrência de coordenação em tais complexos.

5.8.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos complexos PyZ-Ln³⁺

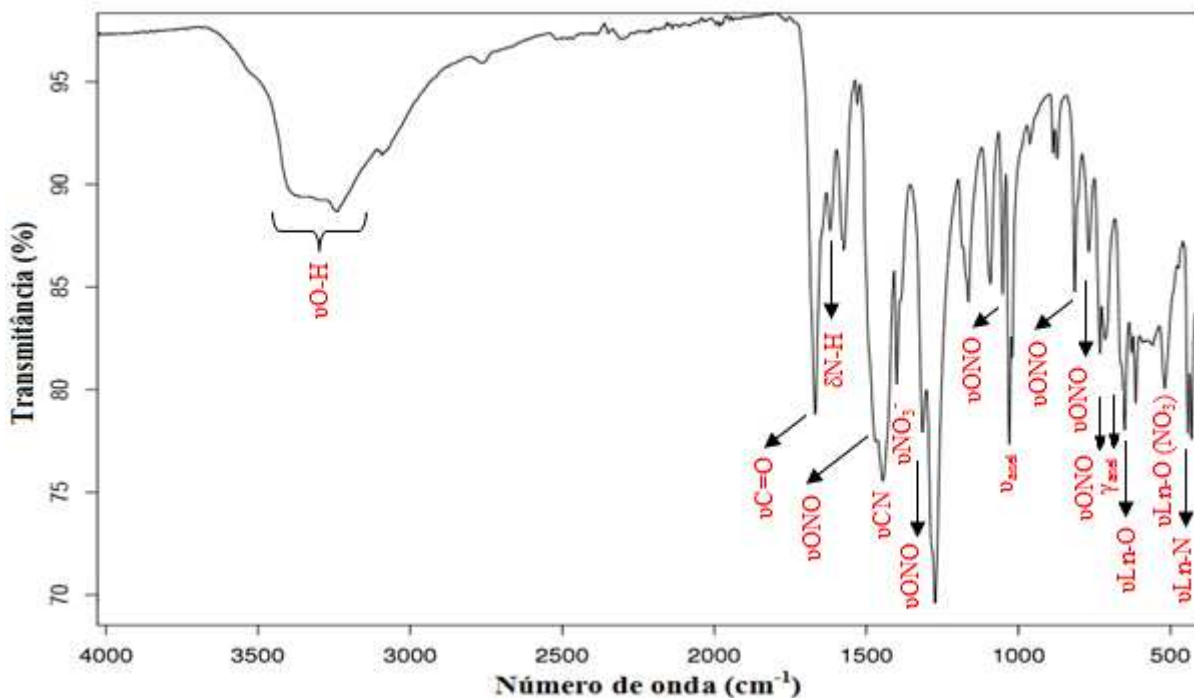
A molécula do ligante (PyZ) pode se coordenar pelo oxigênio do grupo carbonila, bem como pelos átomos de nitrogênio do grupo $-\text{NH}_2$ e/ou do anel pirazínico. A análise de infravermelho permite apenas obter informações relevantes no que diz respeito à participação destes grupos na coordenação ligante-metal.

Bandas adicionais referentes às moléculas de água coordenadas e contra-íons também podem ser observadas. A comparação entre os espectros de absorção na região do infravermelho do ligante livre e dos complexos indicam a ocorrência da formação das ligações entre o metal e o ligante, através do deslocamento ou do aparecimento de uma dada banda de absorção.

Os espectros vibracionais dos complexos apresentaram-se semelhantes quanto aos seus perfis, com apenas pequenas diferenças na localização das bandas de absorção. Devido à similaridade dos espectros vibracionais na região do infravermelho, a discussão será restringida a um composto representativo de toda série estudada. Neste caso, analisou-se apenas o complexo onde $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$.

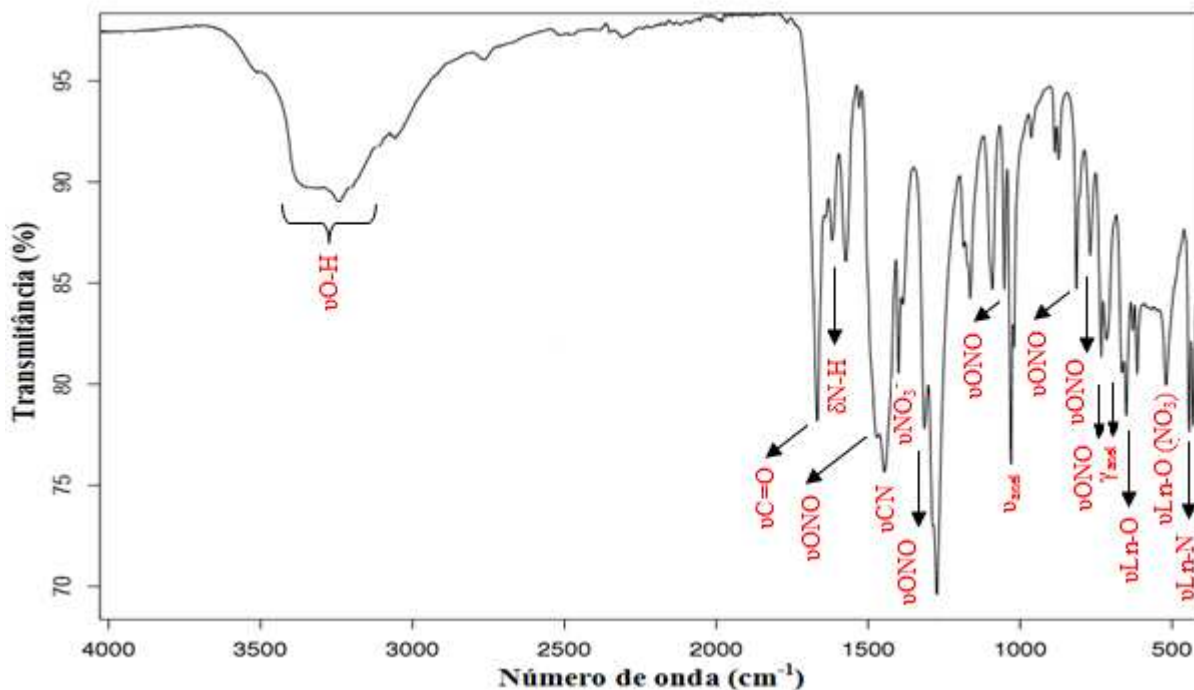
Os espectros vibracionais dos complexos da pirazinacarboxamida com os íons La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} estão apresentados nas Figuras 71 a 79, cujas frequências e as principais atribuições estão resumidas na Tabela 20.

Figura 71 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo PyZ-La.



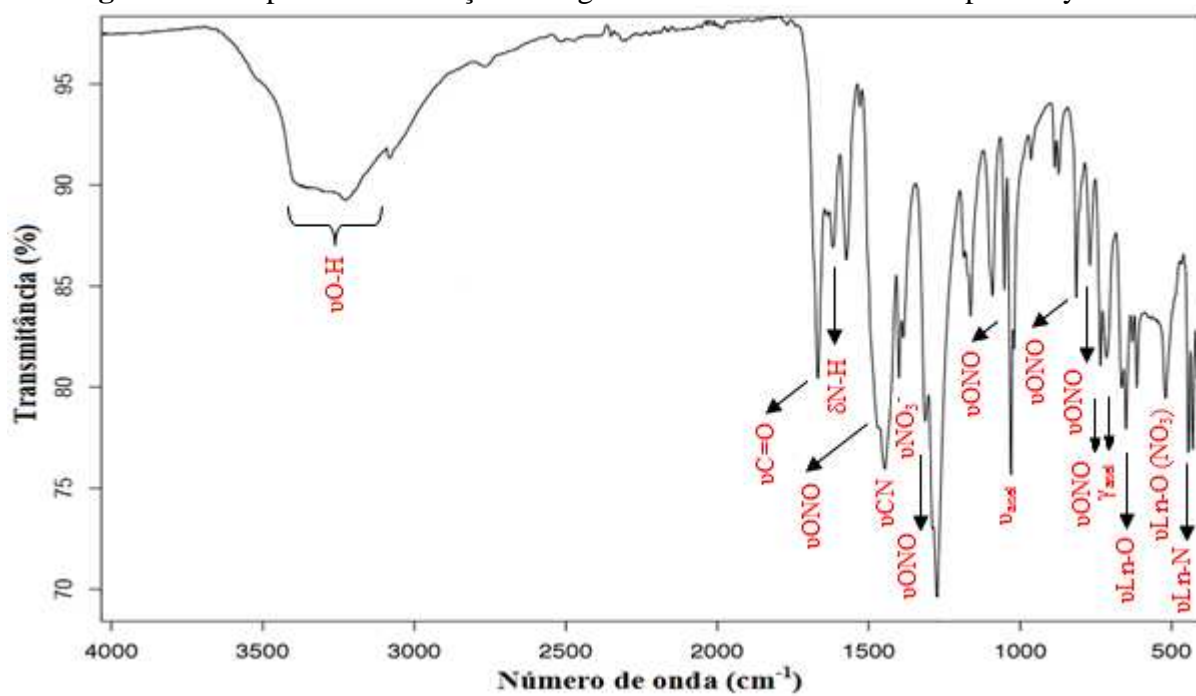
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 72 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo PyZ-Ce.



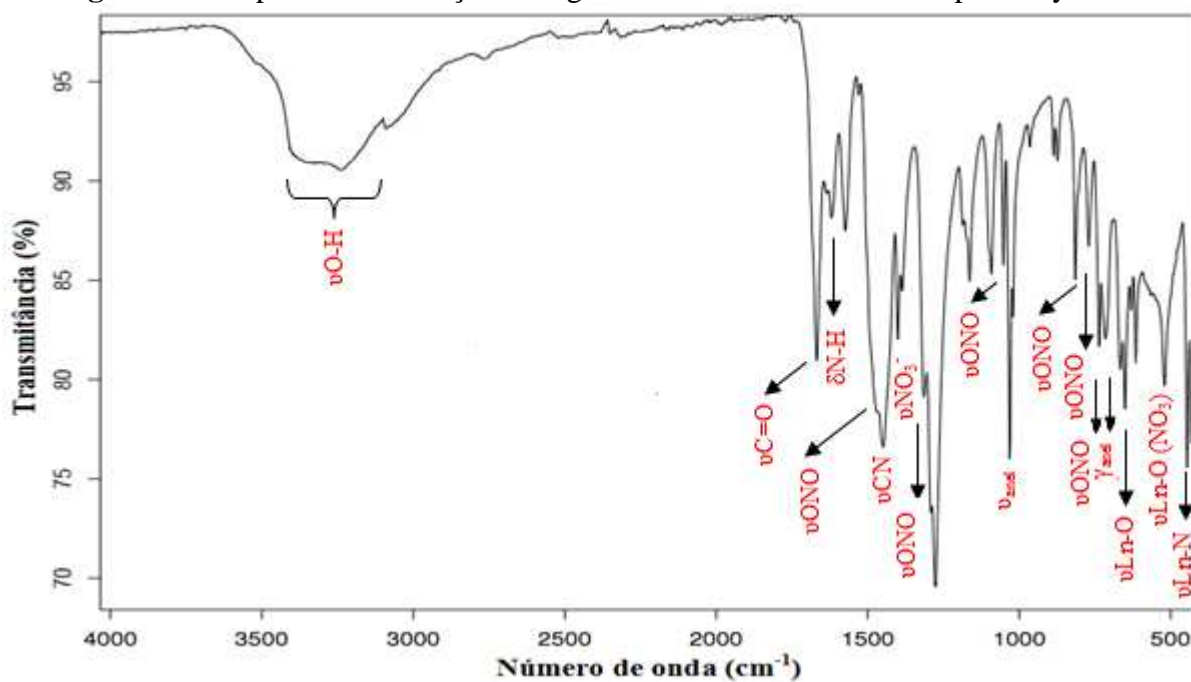
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 73 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo PyZ-Pr.



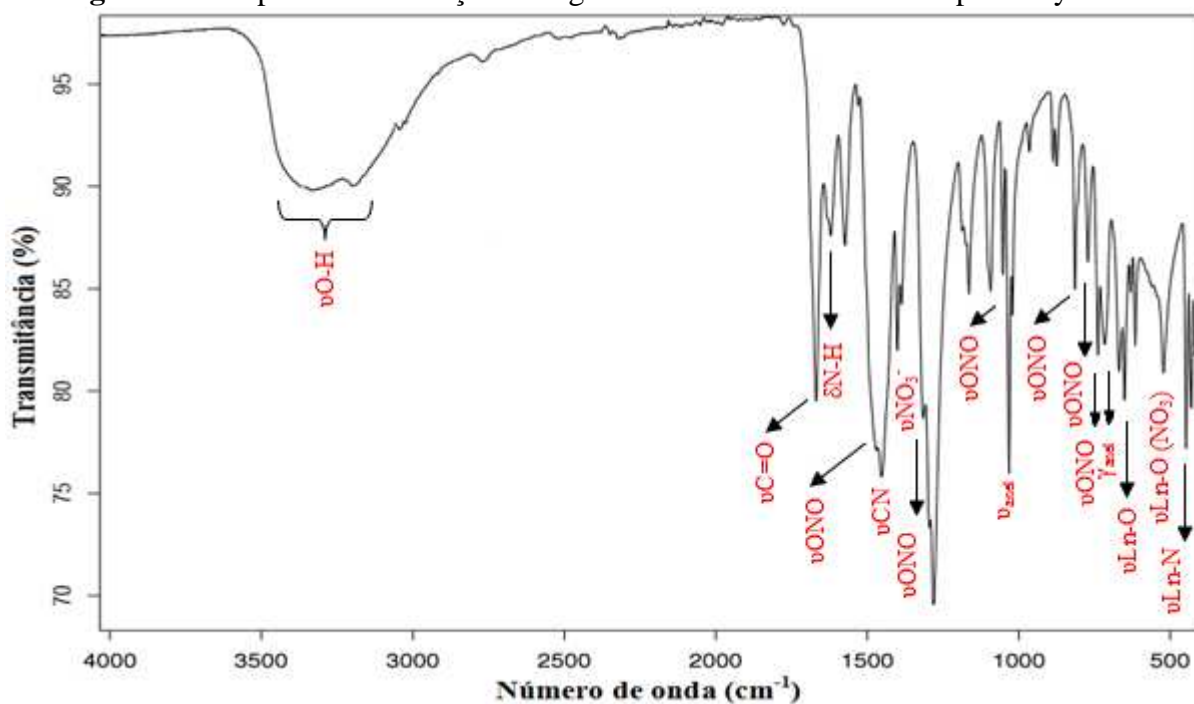
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 74 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo PyZ-Nd.



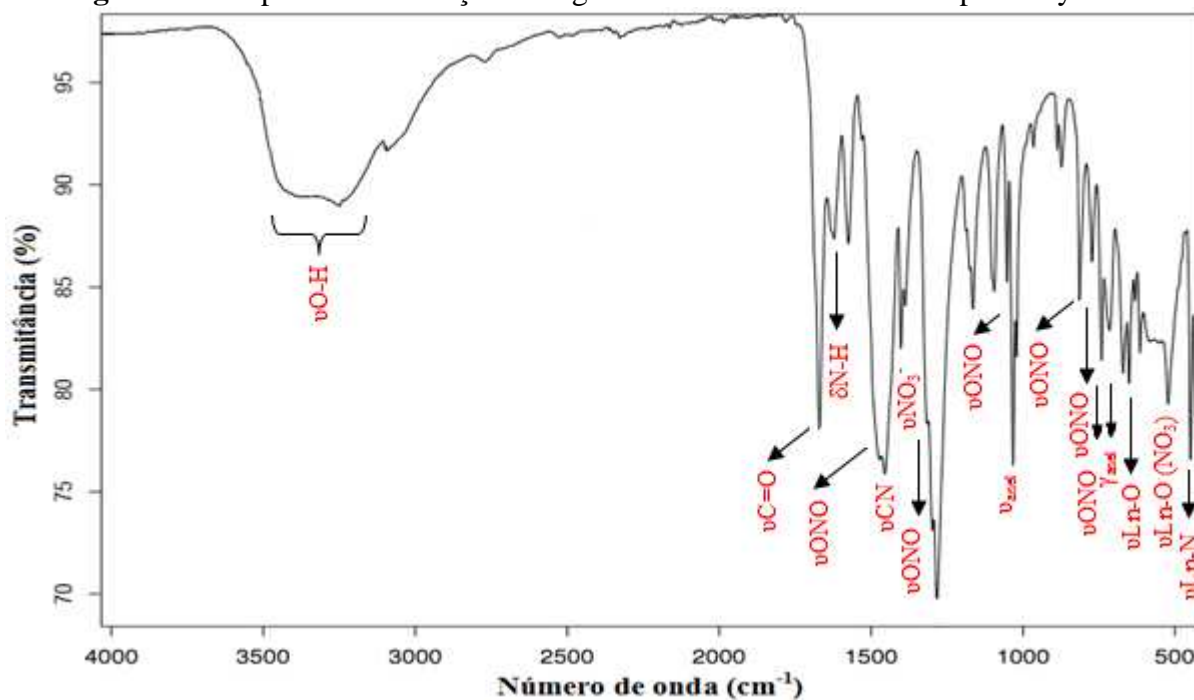
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 75 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo PyZ-Sm.



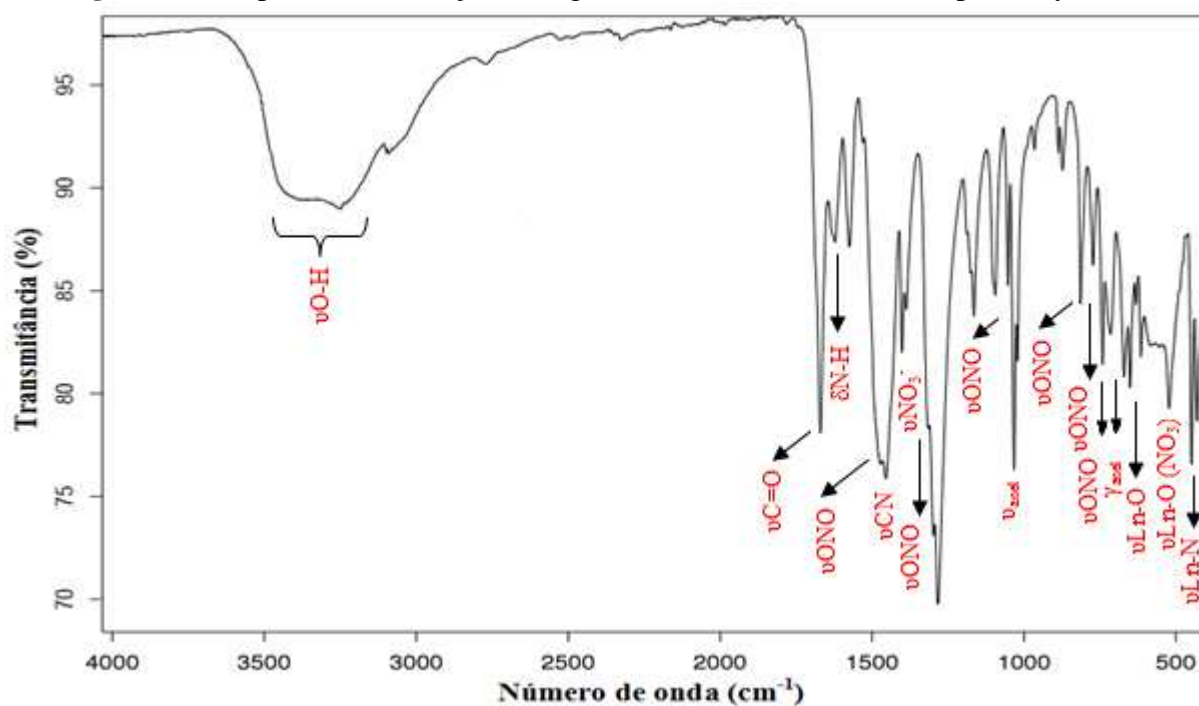
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 76 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo PyZ-Eu.



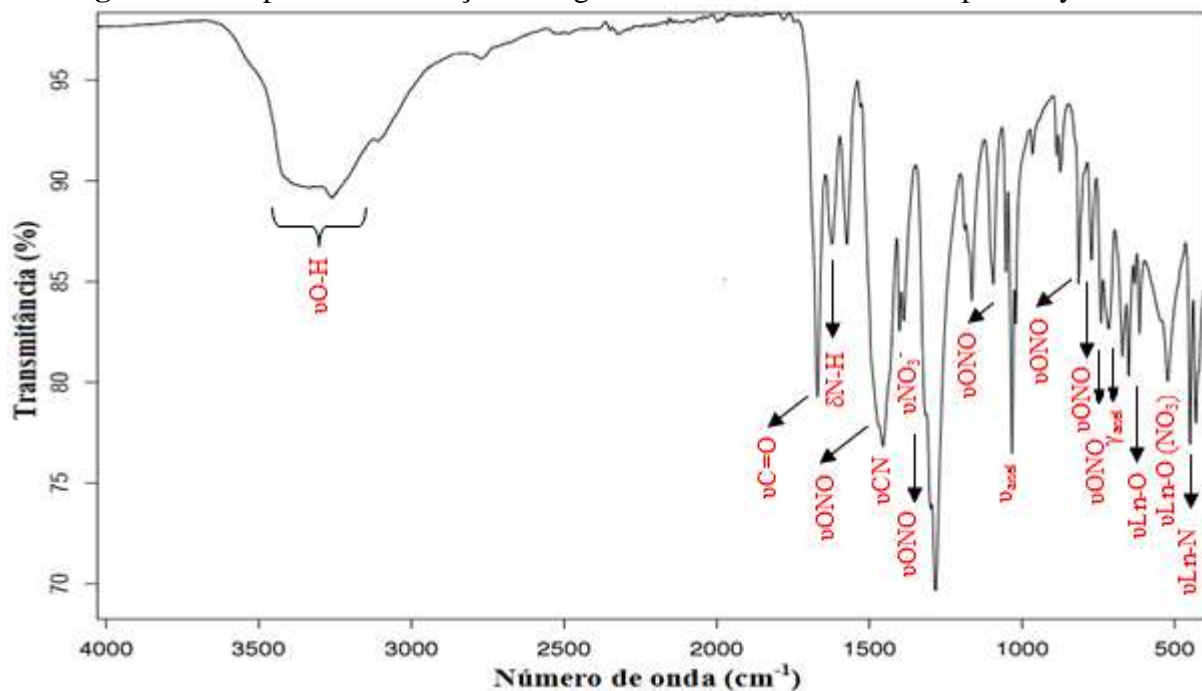
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 77 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo PyZ-Gd.



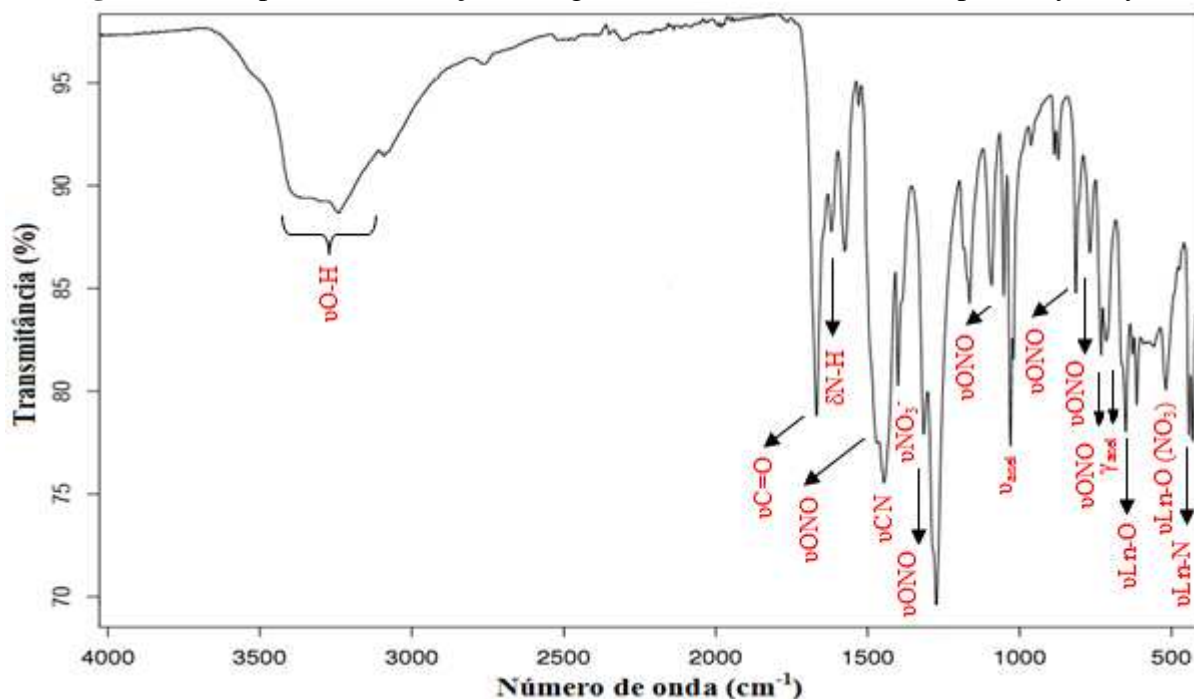
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 78 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo PyZ-Tb.



Fonte: próprio autor (2016).

Figura 79 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo PyZ-Dy.



Fonte: próprio autor (2016).

No complexo de La^{3+} (Figura 71), observou-se uma banda larga e de alta intensidade na região de 3454 cm^{-1} . A presença dessa banda está relacionada ao modo de estiramento assimétrico da ligação O-H ($\nu\text{O-H}$), indicando a presença de moléculas de água no complexo, como é evidenciado a partir dos resultados obtidos das análises de termogravimetria e elemental discutidos anteriormente.

Nos espectros de todos os complexos, as bandas atribuídas ao modo de estiramento $\nu\text{C=O}$ foram deslocadas para menores frequências quando comparadas à do ligante livre (Tabela 19). Ao analisar os espectros, observa-se o deslocamento da banda em 1714 cm^{-1} presente no ligante PyZ livre para 1668 cm^{-1} no complexo de La^{3+} . Este deslocamento significativo ($\Delta\nu = +46 \text{ cm}^{-1}$) é consistente da coordenação do ligante PyZ aos íons metálicos pelo átomo de oxigênio do grupo carbonila.

O deslocamento da banda com a complexação para frequências mais baixas deve-se ao deslocamento de parte da densidade de elétrons π do grupo carbonila para a formação da ligação metal-oxigênio, o que diminui o caráter de ligação dupla, resultando na diminuição da constante de força característica, e conseqüentemente, um abaixamento da frequência de estiramento, confirmando assim, o efeito da coordenação do metal através do oxigênio carbonílico (NAKAMOTO, 1986; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Observa-se ainda que a banda correspondente ao modo de estiramentos δNH_2 apresenta deslocamento de 1610 cm^{-1} (ligante livre) para 1618 cm^{-1} ($\Delta\nu = -8\text{ cm}^{-1}$). A banda referente ao modo $\nu\text{C-NH}_2$ em 430 cm^{-1} no ligante livre não sofre nenhum deslocamento, quando comparado as bandas dos espectros dos complexos. Sugere-se neste trabalho que o nitrogênio do grupo amida (NH_2) não participa do processo de coordenação, embora tenha sofrido um deslocamento. Segundo Akyuz (2003) esse deslocamento deve-se a alterações na força de ligação atribuída à existência de ligações de hidrogênio, que pode provocar mudanças não muito pronunciadas no número de onda associada à vibração.

De acordo com Umiyati (2009) e Akalin e Akyuz (1999), quando o nitrogênio do grupo NH_2 está envolvido no processo de coordenação, um deslocamento positivo do modo νNH ($\Delta\nu = \nu_{\text{ligante}} - \nu_{\text{complexo}}$) é observado, sendo que essa alteração é típica da coordenação do metal ao átomo de nitrogênio do grupo amida. Nos espectros de IV dos complexos estudados não foram observadas alterações significativas referentes a essa banda, o que nos leva a concluir a não participação do nitrogênio desse grupo na complexação.

Outra evidência que confirma esta observação é o fato das bandas *twisting* e *wagging* do NH_2 sofrerem pequenos deslocamentos após a coordenação. Como já foi discutido nessa seção, mudanças no modo de estiramento assimétrico $\nu\text{N-H}$, não significa necessariamente que o átomo de nitrogênio do grupo NH_2 esteja interagindo com o íon metálico (AKYUZ, 2003).

Outro sítio que aparentemente encontra-se coordenado aos íons lantanídeos seria o nitrogênio alfa do anel pirazínico, uma vez que foi constatado um deslocamento significativo para maiores números de onda da vibração de estiramento do modo νCN . Na PyZ esta banda de absorção é encontrada em 1375 cm^{-1} e no complexo de La^{3+} é encontrada em 1399 cm^{-1} . Este deslocamento positivo vem sendo destacado como indicativo da coordenação do ligante ao íon metálico, sugerindo que o ligante PyZ esteja coordenado pelo anel pirazínico (CORRÊA et al., 2007; XUE et al., 2014).

Caso não ocorram impedimentos geométricos, a formação do anel quelato de cinco membros, devido à coordenação simultânea pelos átomos de oxigênio da carbonila e nitrogênio alfa do anel da pirazina, será preferível em relação à coordenação de forma monodentada (HUHEEY, 1993).

As absorções associadas às vibrações do modo $\Phi_{\text{respiração do anel}}$ e γ_{anel} do anel pirazínico, sofrem alterações para frequências maiores após a coordenação (1021 cm^{-1} e 710 cm^{-1}) quando comparada ao ligante livre (1018 cm^{-1} e 702 cm^{-1}), confirmando que o nitrogênio alfa do anel

imínico participa da coordenação do ligante com o metal (ATAÇ; YURDAKUL; ÍDE, 2006). O deslocamento das bandas referentes a estes modos para maiores valores de energia ocorre porque a contribuição da ligação π aumenta devido à diminuição da densidade eletrônica do anel pirazínico pela presença do grupamento amida que age como desativador do anel, aumentando a força da ligação.

Com a finalidade de compensar a deficiência eletrônica do carbono da carbonila, todo sistema aromático desloca a densidade eletrônica sobre todos os átomos do anel, resultando na extensão do sistema π conjugado. As variações dos números de onda das bandas correspondentes aos modos vibracionais para regiões mais energéticas indicam o caráter σ -doador do íon nitrato que transfere densidade eletrônica ao metal, e posteriormente, o centro metálico desloca a densidade eletrônica para o anel pirazínico de modo a restabelecer a sua deficiência eletrônica, provocando um aumento das frequências dos estiramentos.

Percy e Thornton (1973) relataram em seus estudos que as ligações metal-oxigênio e metal-nitrogênio são muito difíceis de serem atribuídas. Em geral, as vibrações metal-ligante aparecem em região de baixa frequência, decorrente da natureza fraca dessa ligação e da massa relativamente grande do átomo metálico. Geralmente, a intensidade da banda correspondente ao modo de vibração ($M\leftarrow L$) é fraca ou muito fraca na região do infravermelho.

Nos complexos estudados esperava-se que o ligante PyZ esteja interagindo de maneira bidentada e que os modos de vibrações metal-ligante ($M\leftarrow L$) sejam correspondentes aos estiramentos ν_{Ln-O} e ν_{Ln-N} . A análise dos espectros de infravermelho dos compostos mostrou que o átomo de oxigênio carbonílico e o nitrogênio α do anel participaram da coordenação aos íons metálicos, sugerindo que o ligante tenha se comportado como bidentado, coordenando-se simultaneamente pelo O do grupo carbonila e N alfa do anel heterocíclico como discutido anteriormente.

A evidência da ligação entre o metal e o átomo de nitrogênio e oxigênio do ligante pirazinacarboxamida é fornecida pelo surgimento de bandas na região entre $400-500\text{ cm}^{-1}$ e acima de 600 cm^{-1} . A banda de absorção na faixa de $443-450\text{ cm}^{-1}$ foi atribuída ao modo de estiramento ν_{Ln-N} . Essas bandas são observadas como novos picos nos espectros dos complexos e estão ausentes no espectro do ligante livre. O surgimento da banda em torno de 650 cm^{-1} foi atribuído ao modo de estiramento ν_{Ln-O} (PIN; XIAOPING, 1990).

Não devemos esquecer que nestes sistemas complexos, a atribuição das vibrações de estiramentos metal-ligante é difícil de ser feita com base em argumentos empíricos, porque

estas vibrações são sensíveis ao metal e ao ligante e, em geral, são acopladas com outros modos (incluindo os modos internos do ligante) e, portanto, pode acontecer que estas vibrações ν_{M-L} não sejam puras.

Tabela 20 – Bandas selecionadas dos espectros no infravermelho para os complexos PyZ-Ln.

Atribuição (cm^{-1})	Complexos									
	PyZ	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺
ν_{O-H}	-	3454	3392	3387	3392	3397	3386	3388	3382	3408
$\nu_{C=O}$	1714	1668	1675	1678	1673	1673	1670	1668	1668	1670
δ_{NH_2}	1610	1618	1618	1618	1618	1621	1620	1622	1621	1623
ν_{CN}	1375	1399	1399	1400	1400	1400	1400	1401	1401	1401
$\Phi_{\text{respiração do anel}}$	1018	1021	1021	1021	1021	1021	1020	1020	1020	1020
γ_{anel}	702	710	713	711	714	715	716	715	715	715
ν_{Ln-N}	-	443	445	445	445	448	447	448	449	450
ν_{Ln-O}	-	650	650	651	650	650	650	650	650	650

Φ = respiração do anel

Fonte: próprio autor (2016).

Informações referentes à posição e ao número de bandas que aparecem no espectro de infravermelho permitem, portanto, identificar se o ânion nitrato é iônico ou encontra-se coordenado ao metal. Addison et al. (1971) realizaram um estudo de revisão a respeito da coordenação do grupo nitrato, em que foram discutidos as limitações e potencialidades dos diversos critérios de identificação do modo de coordenação desse ânion.

A identificação do tipo de coordenação do nitrato não é feita de forma tão imediata, requerendo uma análise detalhada do espectro de infravermelho. Na página 70 deste trabalho, são mostrados os possíveis modos de coordenação desse ânion.

A análise do espectro de infravermelho dos complexos revelou a existência de bandas atribuídas a presença de grupo nitrato coordenado, indicando assim que este se encontra na esfera de coordenação dos íons metálicos. A banda de absorção entre $520\text{-}523\text{ cm}^{-1}$ aparecem no espectro de todos os complexos estudados, não sendo observada no espectro de infravermelho do ligante livre.

É possível identificar também a presença de frequência de estiramento típica do íon nitrato livre (contra-íon) entre 1390 e 1350 cm^{-1} . Pode-se observar para todos os compostos a presença de uma banda intensa em 1385 cm^{-1} atribuída ao modo normal νNO_3^- do íon nitrato (simetria D_{3h}), confirmando a presença de um nitrato não coordenado nos compostos. Outra banda observada em torno de 870 cm^{-1} nos espectros dos complexos reforça a evidencia de nitrato em sua forma livre. A presença dessas bandas pode ser atribuída aos modos de estiramento νONO e deformação δONO , respectivamente, sendo indicativas de nitrato iônico nos complexos (ANANIAS et al., 2001; NAKAMOTO, 1986). Estas observações estão de acordo com os resultados experimentais de condutividade molar obtidos para os compostos.

Também foram observadas duas bandas características do grupo nitrato na sua forma bidentada em $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1470 \text{ cm}^{-1}$, difícil de atribuir já que o ligante absorve fortemente nessa região. Para o complexo de La^{3+} , é possível identificar a presença das bandas em 1275 cm^{-1} (ν_1), 1459 cm^{-1} (ν_4), 1052 cm^{-1} (ν_2) e 774 cm^{-1} (ν_3). Essas bandas são atribuídas aos modos de estiramentos $\nu(\text{ONO})$ que evidenciam a coordenação do grupo nitrato de forma bidentada ao íon lantanídeo (NAKAMOTO, 1986).

Considera-se geralmente que o valor da combinação das bandas ($|\nu_1 - \nu_4|$) abaixo de 200 cm^{-1} seja indicativo de grupo nitrato coordenado de maneira bidentada. As diferenças apreciáveis encontradas para os complexos em questão são de aproximadamente 131 cm^{-1} a 147 cm^{-1} e 171 cm^{-1} a 186 cm^{-1} (Tabela 21). Os resultados sugerem que os grupos nitrato apresentam-se como ligantes bicoordenados aos íons metálicos lantânio e lantanídeos (NAKAMOTO, 1986; ZHANG et al., 2014).

Foi mostrado para uma série de complexos que uma separação entre as frequências para o ânion nitrato monodentado está entre 5-26 cm^{-1} , enquanto para nitratos bidentados a separação está na faixa entre 20-66 cm^{-1} (LEVER, 1971). A separação das duas vibrações de estiramento da ligação N-O de frequências mais altas (ν_1 e ν_4) é característica do modo de coordenação. Em geral, esta separação é maior para compostos que contém nitrato coordenado bidentado do que para monodentado.

No espectro do complexo de La^{3+} , o valor da separação das bandas de combinação ($\Delta\nu$) é de aproximadamente 39 cm^{-1} , evidenciando que o ânion nitrato coordena-se ao íon lantanídeo La^{3+} de forma bidentada. Os espectros de todos os complexos também sugerem uma coordenação bidentada do grupo NO_3^- . Considerando-se que a magnitude da diferença entre as frequências ν_1 e ν_4 seja indicativo de maior ou menor grau de covalência, é coerente sugerir caráter covalente fraco para a ligação metal-nitrato (ADDISON; LOGAN, 1964).

Na Tabela 21 encontram-se os valores numéricos das frequências atribuídas ao grupo nitrato na região do infravermelho.

Tabela 21 – Frequências (cm^{-1}) atribuídas ao grupo nitrato na região do infravermelho.

Compostos	ν_1	ν_4	ν_2	ν_3	ν_5	ν_6	$\nu_{\text{NO}_3^-}$ Livre	$\nu_{\text{Ln-O}}$ NO_3	$ \nu_1 - \nu_4 $	$\Delta\nu$
La^{3+}	1314-1275	1459	1052	774	740	811	1385	523	145-184	39
Ce^{3+}	1315-1274	1454	1052	771	733	813	1385	520	139-180	41
Pr^{3+}	1315-1276	1462	1033	774	741	811	1385	521	147-186	39
Nd^{3+}	1317-1276	1448	1051	770	735	814	1385	520	131-172	41
Sm^{3+}	1320-1279	1453	1052	771	738	813	1385	521	133-174	41
Eu^{3+}	1314-1280	1454	1052	772	739	813	1386	521	140-174	34
Gd^{3+}	1315-1282	1454	1052	772	740	813	1387	522	139-172	33
Tb^{3+}	1317-1282	1454	1052	772	741	813	1386	521	137-172	35
Dy^{3+}	1320-1284	1455	1052	773	742	813	1387	522	135-171	36

Δ = separação entre as frequências de combinação (cm^{-1}).

Fonte: próprio autor (2016).

Analisando os espectros de absorção no infravermelho dos complexos estudados podemos identificar seis bandas para o grupo nitrato, sugerindo que a simetria D_{3h} do íon livre foi baixada para C_{2v} ou C_s . A distorção da simetria D_{3h} , ocorre devido a coordenação do grupo nitrato e, como consequência o modo ν_4 , duplamente degenerado (E' em D_{3h}), desdobra-se em dois componentes, ν_3 e ν_5 (A_1 e B_2 em C_{2v}) e a combinação destes com o estiramento ν_2 (A_1 em C_{2v}) origina duas bandas de combinação ($\nu_2 + \nu_3$) e ($\nu_2 + \nu_5$). A presença das bandas em $\sim 1455 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1285 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas aos modos de estiramento do ânion nitrato sob simetria C_{2v} . O caráter bidentado do grupo nitrato é confirmado pela grande separação entre essas bandas ($131 - 174 \text{ cm}^{-1}$) (NAKAMOTO, 1986).

A existência de nitrato coordenado de maneira bidentada pode ser sugerida também aplicando-se o critério ($\nu_2 + \nu_3$), ($\nu_2 + \nu_5$) e ν_1/ν_4 , e comparando-se com os dados encontrados na literatura (PEDROSA et al., 2004; THIAKOU et al., 2006). Geralmente, complexos

contendo nitrato bidentado apresentam maior separação entre as bandas de combinação ($\nu_2 + \nu_3$) e ($\nu_2 + \nu_5$).

A separação das bandas de combinação (Δ) nos complexos compreende-se na faixa de 31 a 38 cm^{-1} que indicam ligantes nitratos bidentados. Na Tabela 22 encontra-se os resultados relacionados aos espectros de infravermelho dos complexos PyZ-Ln.

Tabela 22 – Critérios de diagnóstico espectroscópico do grupo nitrato nos complexos.

Complexos	Critérios			
	$\nu_2 + \nu_3$	$\nu_2 + \nu_5$	Δ	ν_1/ν_4
PyZ-La	1826	1792	34	0,87
PyZ-Ce	1823	1785	38	0,88
PyZ-Pr	1807	1774	33	0,87
PyZ-Nd	1821	1786	35	0,88
PyZ-Sm	1823	1790	33	0,88
PyZ-Eu	1824	1791	33	0,88
PyZ-Gd	1824	1792	32	0,88
PyZ-Tb	1824	1792	31	0,88
PyZ-Dy	1825	1794	31	0,88

Fonte: próprio autor (2016).

5.9 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

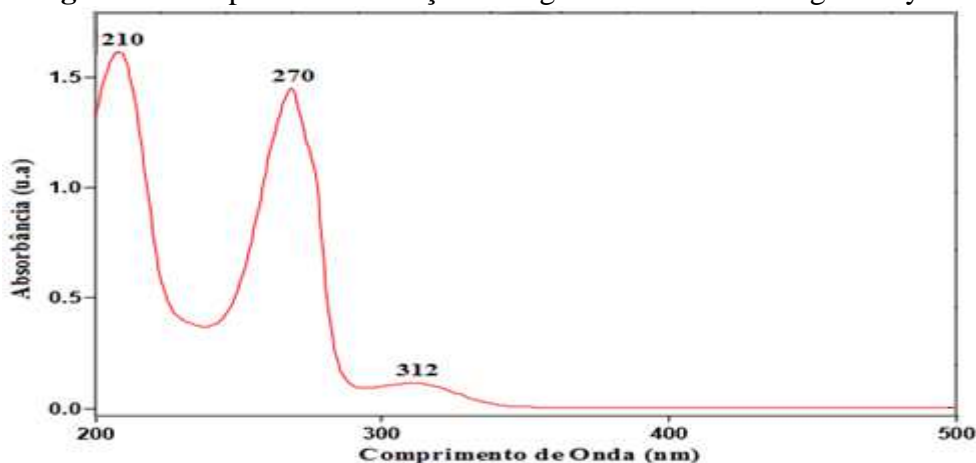
Para os ligantes orgânicos, as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ são registradas na literatura na região entre 196-313 nm e correspondem aos grupos cromóforos C=N e C=C. Estas transições se caracterizam por apresentarem elevados coeficientes de absorvidade molar (ϵ) da ordem de $10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, indicando transições completamente permitidas pelas regras de seleção. O mesmo pode ocorrer com as bandas referentes às transições $n \rightarrow \pi^*$. Nos complexos, estas bandas podem sofrer deslocamentos para regiões de maior energia (hipsocrômico) e de menor energia (batocrômico) devido à presença do cátion metálico, podendo indicar o sítio de coordenação. Estes deslocamentos em relação ao ligante livre confirmam a presença dos complexos em solução (SHRIVER; ATKINS, 2008).

5.9.1 Espectro de absorção eletrônica (UV-Vis) da PyZ

A Figura 80 ilustra o espectro de UV-Vis do ligante (PyZ) obtido em solução de acetonitrila ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) à temperatura ambiente. No espectro desse ligante aparecem duas bandas de forte intensidade entre 200 e 300 nm e outra banda de fraca intensidade em torno de 312 nm. A presença das duas bandas intensas em 210 e 270 nm, podem ser atribuídas às transições internas do tipo ($\pi \rightarrow \pi^*$) da pirazinacarboxamida, evidenciando a presença do grupo ou anel aromático (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

A banda com máximo de absorção na região de 312 nm pode ser atribuída às transições eletrônicas ($n \rightarrow \pi^*$) indicando a presença da carbonila do grupo $-\text{CONH}_2$ (PAVIA, 2010; SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

Figura 80 – Espectro de absorção na região do UV-Vis do ligante PyZ.

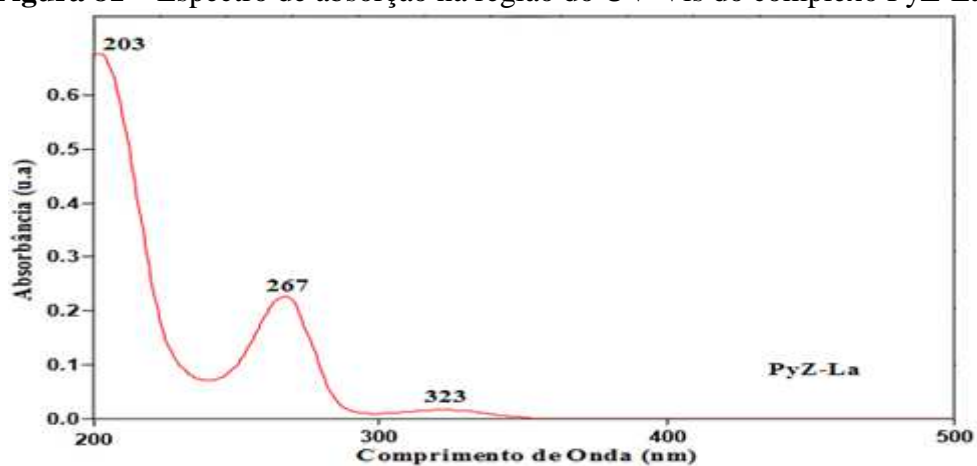


Fonte: próprio autor (2016).

5.9.2 Espectros de absorção eletrônica (UV-Vis) dos complexos

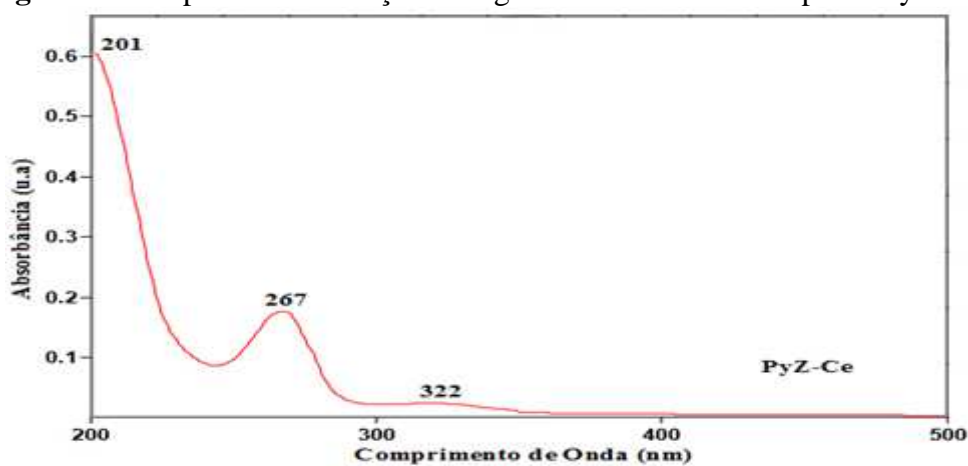
Os espectros de absorção na região do UV-Vis dos compostos da PyZ com os íons La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , estão apresentados nas Figuras 81 a 89. Para a análise, realizou-se o estudo comparativo das bandas que aparecem no espectro do ligante livre e as dos seus complexos com íons lantanídeos. Os espectros dos complexos com os íons lantanídeos mostram-se semelhantes ao espectro de absorção do ligante PyZ livre, com apenas pequenas diferenças nas intensidades e na localização das bandas. Devido à semelhança dos espectros eletrônicos, a discussão será direcionada a um composto representativo de toda série. Neste caso, analisou-se apenas o complexo onde $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$.

Figura 81 – Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo PyZ-La.



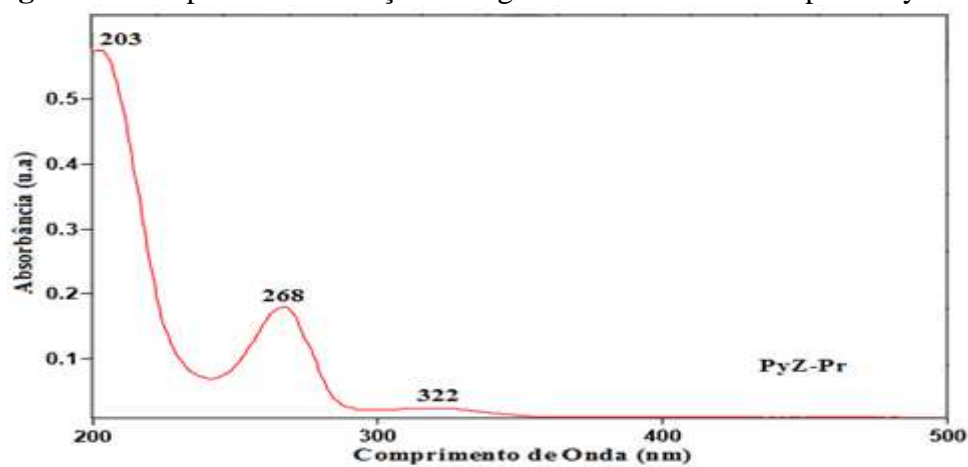
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 82 – Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo PyZ-Ce.



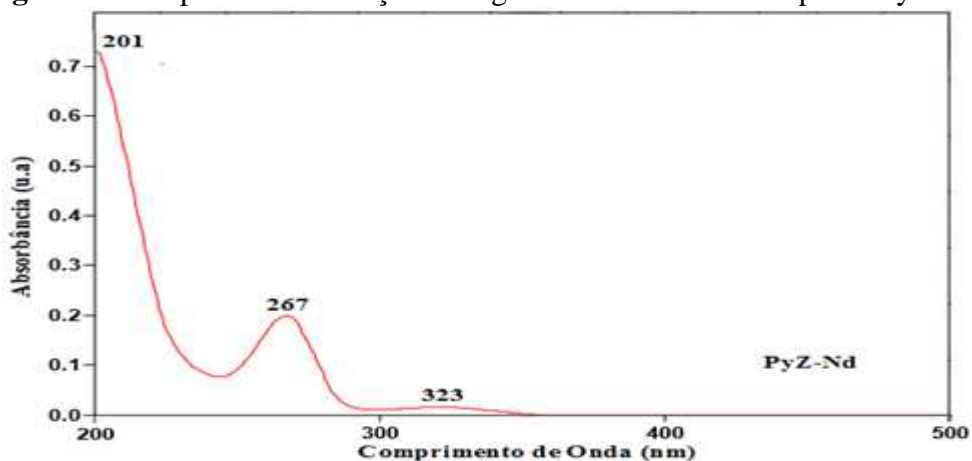
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 83 – Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo PyZ-Pr.



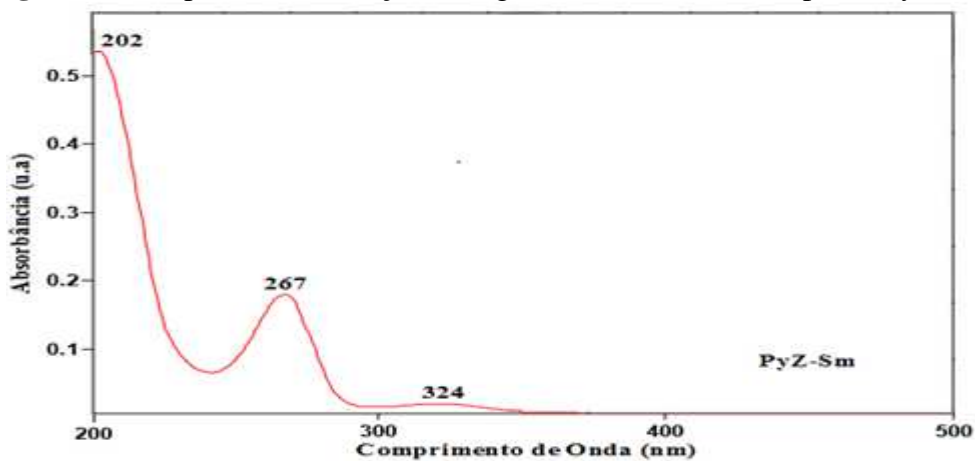
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 84 – Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo PyZ-Nd.



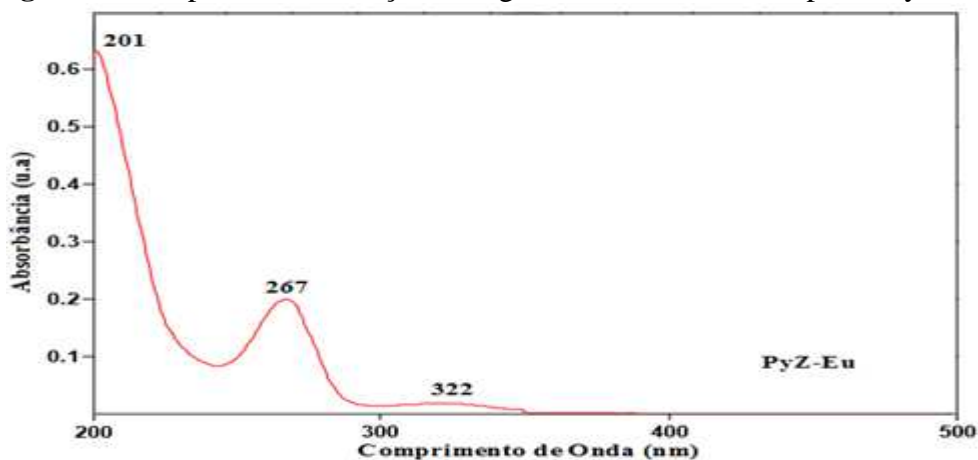
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 85 – Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo PyZ-Sm.



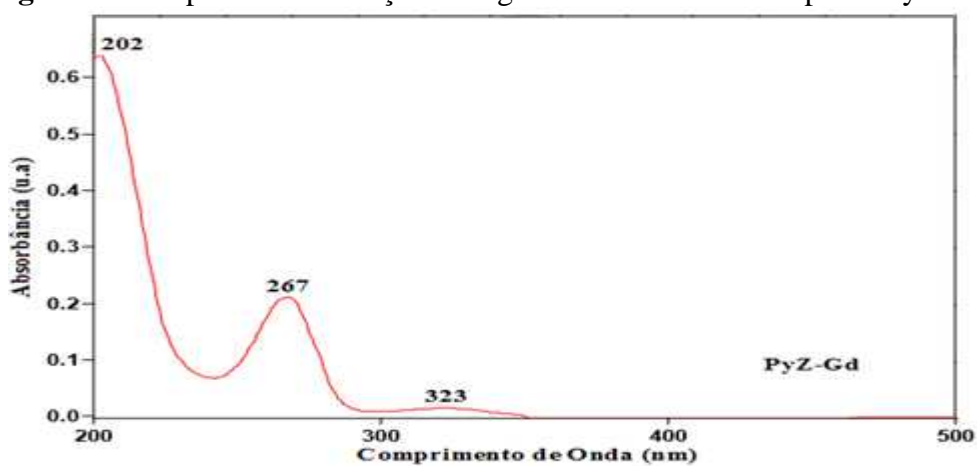
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 86 – Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo PyZ-Eu.



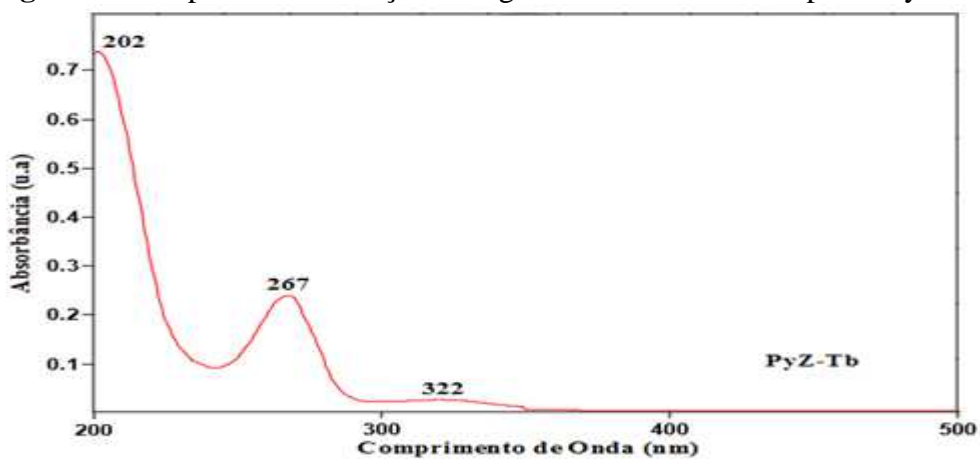
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 87 – Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo PyZ-Gd.



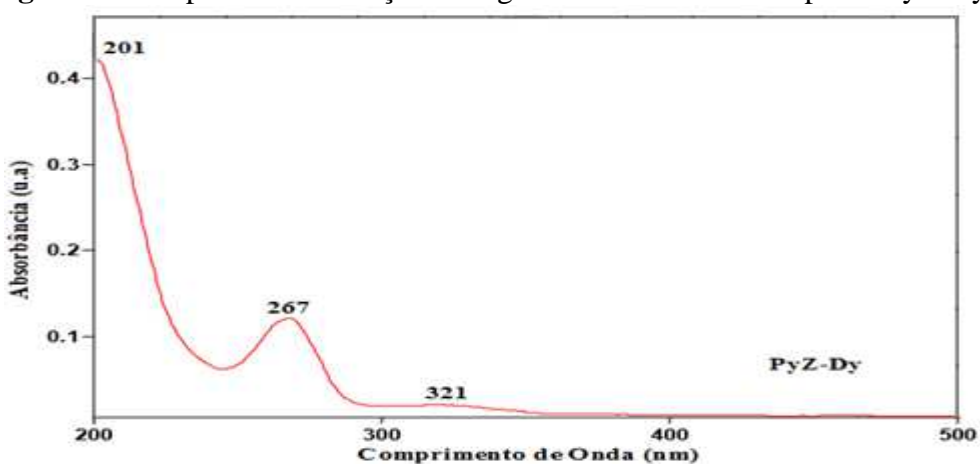
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 88 – Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo PyZ-Tb.



Fonte: próprio autor (2016).

Figura 89 – Espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo PyZ-Dy.



Fonte: próprio autor (2016).

Nos espectros dos complexos, pode-se observar que a banda localizada a 210 nm e 270 nm na PyZ livre, apresenta um deslocamento para regiões de maior energia. Esse deslocamento para comprimentos de onda menores é correspondente às transições eletrônicas do tipo ($\pi \rightarrow \pi^*$) do anel heteroaromático. No espectro do complexo de La^{3+} , as bandas de absorção foram deslocadas para 203 nm e 267 nm, o que confirma a participação do nitrogênio do anel pirazínico no processo de coordenação do íon ao ligante.

Observou-se também que a banda localizada a 312 nm no espectro do ligante livre se apresenta com fraca absorção em todos os complexos, de maneira à quase desaparecer. Nos espectros foi evidenciado um deslocamento batocrômico dessa banda em todos os compostos. No espectro do complexo com o íon La^{3+} , a banda foi deslocada para 323 nm. O deslocamento da banda correspondente a transição ($n \rightarrow \pi^*$) para maiores comprimentos de onda em relação ao espectro do ligante livre, é um indício de que houve a coordenação e sugere que o grupo carbonila do ligante está envolvido no processo de complexação, pois o par de elétrons não ligantes do oxigênio seria responsável pela coordenação do ligante ao íon lantanídeo central. Portanto, é de se esperar o deslocamento para região de menor energia quando ocorre a formação dos complexos, visto que os orbitais ligante e anti-ligante do ligante PyZ aproximam-se após a coordenação, resultando no decréscimo de energia entre eles.

Como resultado do processo de coordenação, a transição de caráter ($n \rightarrow \pi^*$) praticamente deixa de existir, pois não existe mais orbital não ligante, devido à formação da ligação metal-oxigênio, responsável pela estabilização do par de elétrons no átomo de oxigênio, o que pode justificar a fraca intensidade dessa banda nos espectros dos complexos.

Na Tabela 23 estão os valores de comprimentos de onda máximos correspondentes a essas transições para o ligante PyZ e para todos os complexos estudados, além de seus respectivos valores de absorvidade molar.

Tabela 23 – Dados correspondentes as bandas observadas nos espectros eletrônicos do ligante PyZ e dos complexos PyZ-Ln.

Compostos	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Atribuição	ϵ (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)
PyZ	210	$\pi \rightarrow \pi^*$	$3,18 \times 10^4$
	270	$\pi \rightarrow \pi^*$	$2,92 \times 10^4$
	312	$n \rightarrow \pi^*$	$2,83 \times 10^3$
PyZ-La	203	$\pi \rightarrow \pi^*$	$1,33 \times 10^4$
	267	$\pi \rightarrow \pi^*$	$4,72 \times 10^3$
	(323)	-	$4,60 \times 10^2$
PyZ-Ce	201	$\pi \rightarrow \pi^*$	$1,19 \times 10^4$
	267	$\pi \rightarrow \pi^*$	$3,74 \times 10^3$
	(322)	-	$6,59 \times 10^2$
PyZ-Pr	203	$\pi \rightarrow \pi^*$	$1,14 \times 10^4$
	268	$\pi \rightarrow \pi^*$	$3,77 \times 10^3$
	(322)	-	$4,79 \times 10^2$
PyZ-Nd	201	$\pi \rightarrow \pi^*$	$1,44 \times 10^4$
	267	$\pi \rightarrow \pi^*$	$4,19 \times 10^3$
	(323)	-	$5,38 \times 10^2$
PyZ-Sm	202	$\pi \rightarrow \pi^*$	$1,06 \times 10^4$
	267	$\pi \rightarrow \pi^*$	$3,73 \times 10^3$
	(324)	-	$5,72 \times 10^2$
PyZ-Eu	201	$\pi \rightarrow \pi^*$	$1,25 \times 10^4$
	267	$\pi \rightarrow \pi^*$	$4,08 \times 10^3$
	(322)	-	$6,25 \times 10^2$
PyZ-Gd	202	$\pi \rightarrow \pi^*$	$1,27 \times 10^4$
	267	$\pi \rightarrow \pi^*$	$4,33 \times 10^3$
	(323)	-	$4,21 \times 10^2$
PyZ-Tb	202	$\pi \rightarrow \pi^*$	$1,46 \times 10^4$
	267	$\pi \rightarrow \pi^*$	$4,96 \times 10^3$
	(322)	-	$6,35 \times 10^2$
PyZ-Dy	201	$\pi \rightarrow \pi^*$	$8,36 \times 10^3$
	267	$\pi \rightarrow \pi^*$	$2,51 \times 10^3$
	(321)	-	$4,76 \times 10^2$

() – fraca intensidade.

Fonte: próprio autor (2016).

Os espectros de absorção eletrônica referentes aos complexos apresentaram bandas de absorção centradas praticamente nos mesmos comprimentos de onda e com perfis muito semelhantes entre si. Essa similaridade sugere que, a variação do íon lantanídeo central não provoca alterações significativas nas propriedades eletrônicas do ligante nos complexos com a coordenação ao íon metálico, e também que os íons Ln^{3+} estão coordenados pelos mesmos átomos. Vale destacar também, o fato de todos os íons utilizados estarem no mesmo estado de oxidação (3+) e apresentarem raio iônico médio muito próximo, explica a formação de estruturas e ambientes químicos semelhantes.

O espectro de absorção na região do UV-Vis do ligante PyZ apresenta bandas de absorção em 210, 270 e 312 nm. Comparando-se os valores dos máximos de absorção das principais bandas dos complexos com os valores obtidos para o ligante pode-se observar que ocorreu um deslocamento das bandas de absorção do ligante livre em relação aos complexos. Esse comportamento evidencia uma mudança na densidade eletrônica do ligante por meio de uma interação com os íons lantanídeos, sugerindo a complexação. Convém salientar que os íons lantanídeos não contribuem de maneira significativa para os espectros de seus complexos, em virtude das transições internas f-f serem proibidas pelas regras de seleção de Laporte, o que resulta em bandas muito fracas (LEKHA et al., 2014). Além disso, os espectros de todos os compostos não evidenciaram bandas de transferência de carga ligante-metal (PyZ- Ln^{3+}).

Os resultados obtidos através da espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Vis estão de acordo com os discutidos com base nas análises anteriores descritas, de modo que a complexação dos íons lantanídeos se deu através do átomo de oxigênio do grupo carbonila e nitrogênio do anel N-heterocíclico.

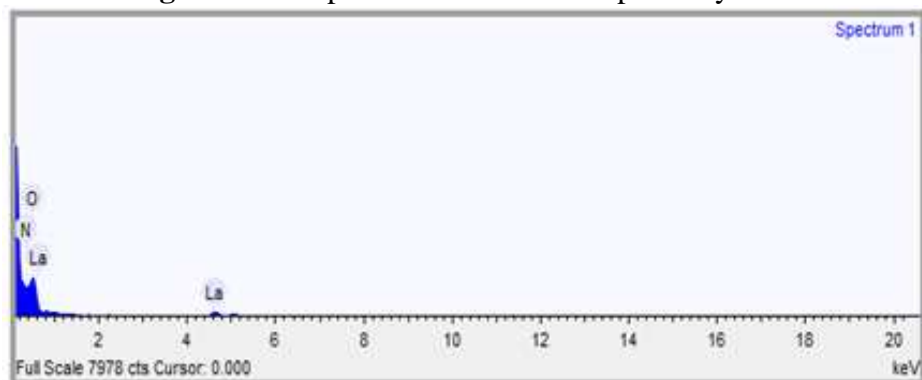
5.10 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)

Durante a obtenção das micrografias (ver anexo) também realizou-se análises por energia dispersiva de raios-X (EDS) em todos os complexos para a determinação da composição química dos mesmos. Os espectros de EDS para a área analisada estão demonstrados nas Figuras 90 a 98.

A análise dos resultados confirma a existência dos elementos nitrogênio, oxigênio e dos íons metálicos: lantânio, cério, praseodímio, neodímio, samário, európio, gadolínio, térbio e disprósio, estando estes dados também concordantes com as estruturas propostas para os

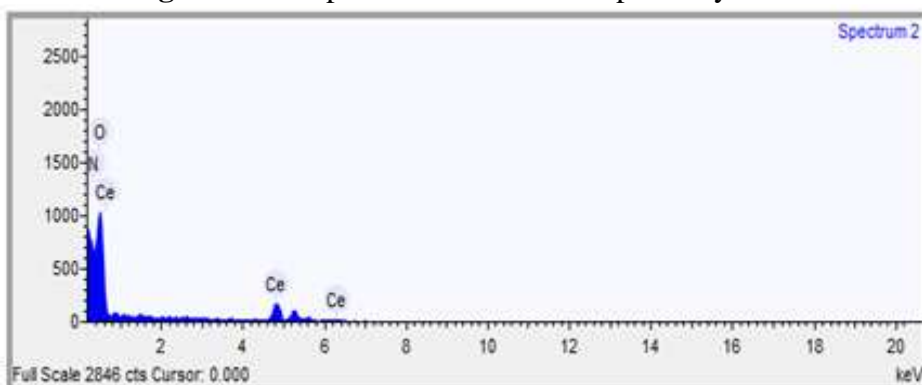
compostos. A ausência de pico referente ao carbono é devida a limitação do equipamento na detecção desse elemento, já que este é relativamente leve.

Figura 90 – Espectro de EDS do complexo PyZ-La.



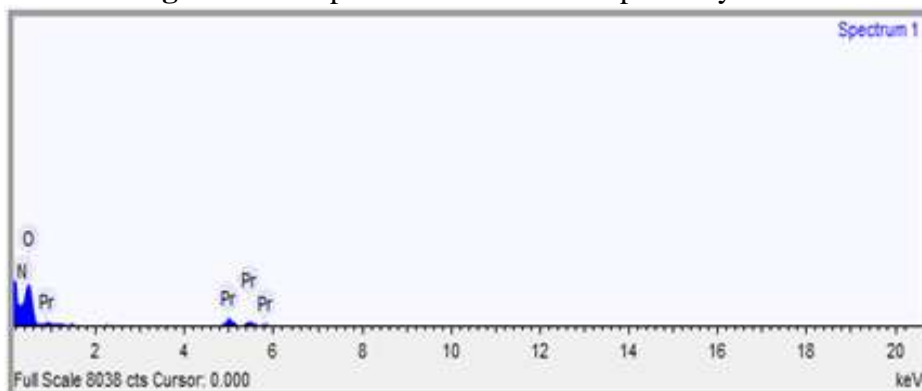
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 91 – Espectro de EDS do complexo PyZ-Ce.



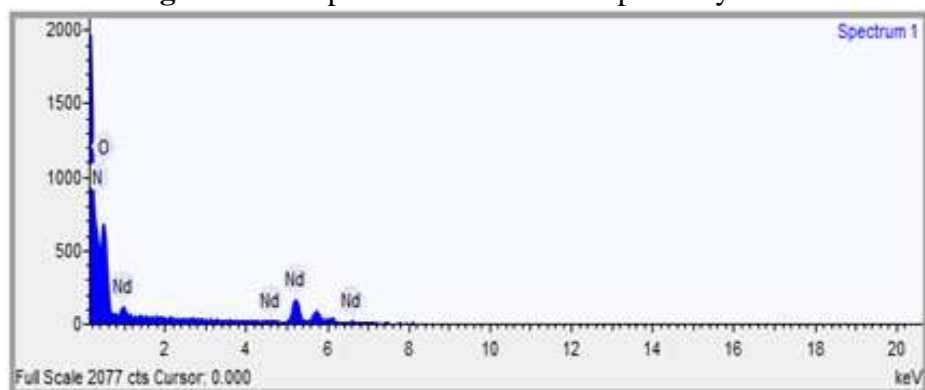
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 92 – Espectro de EDS do complexo PyZ-Pr.



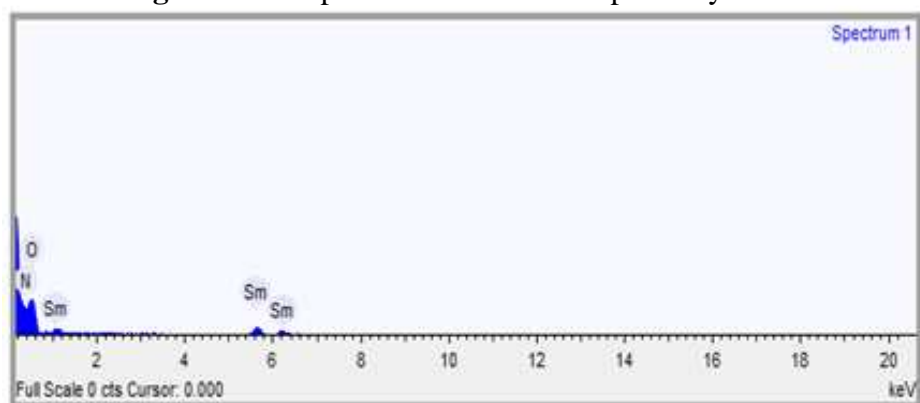
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 93 – Espectro de EDS do complexo PyZ-Nd.



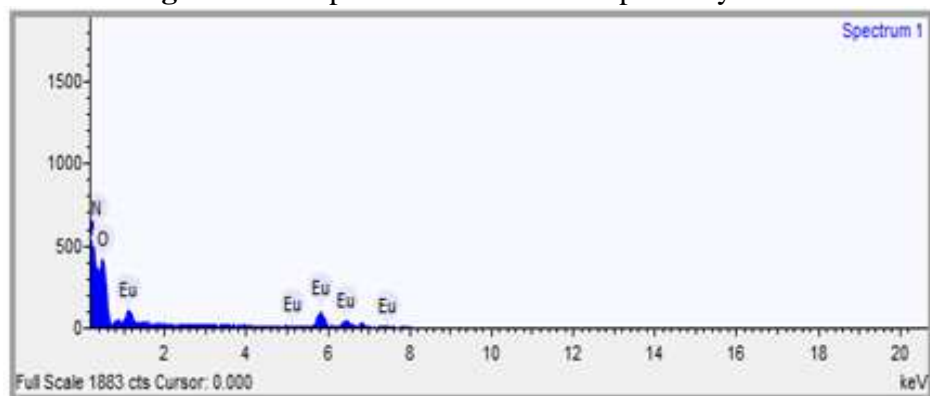
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 94 – Espectro de EDS do complexo PyZ-Sm.



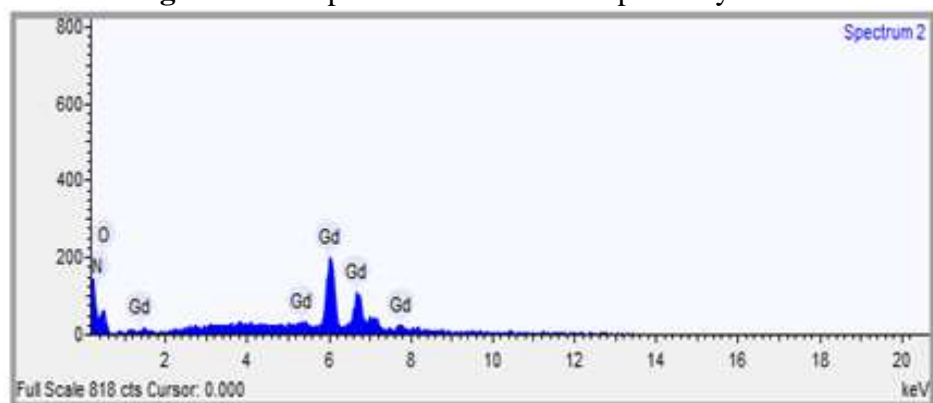
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 95 – Espectro de EDS do complexo PyZ-Eu.



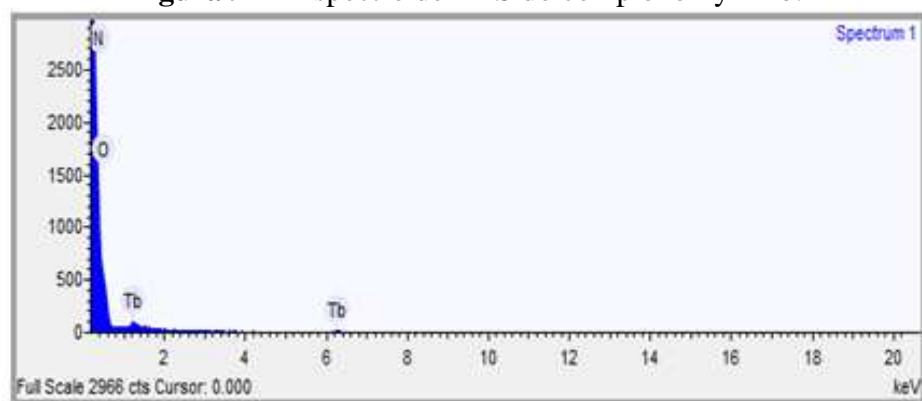
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 96 – Espectro de EDS do complexo PyZ-Gd.



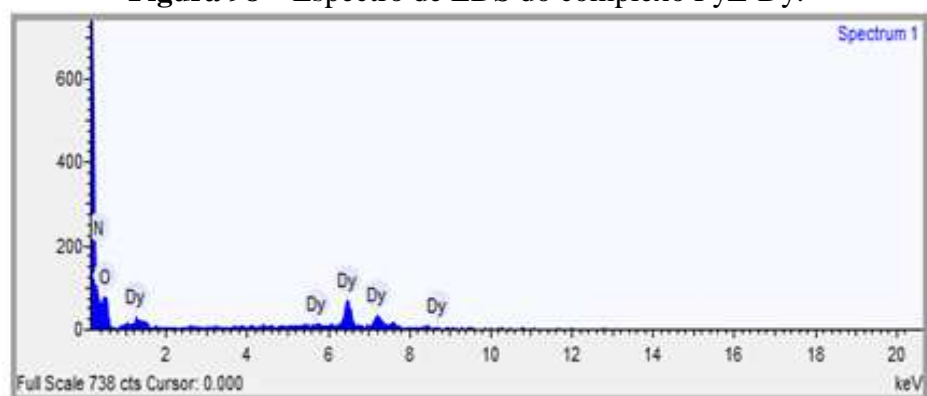
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 97 – Espectro de EDS do complexo PyZ-Tb.



Fonte: próprio autor (2016).

Figura 98 – Espectro de EDS do complexo PyZ-Dy.



Fonte: próprio autor (2016).

O fraco sinal observado no espectro de EDS do complexo PyZ-Tb (Figura 97), pode está relacionado a ocorrência de múltiplos estados de oxidação que o metal pode apresentar.

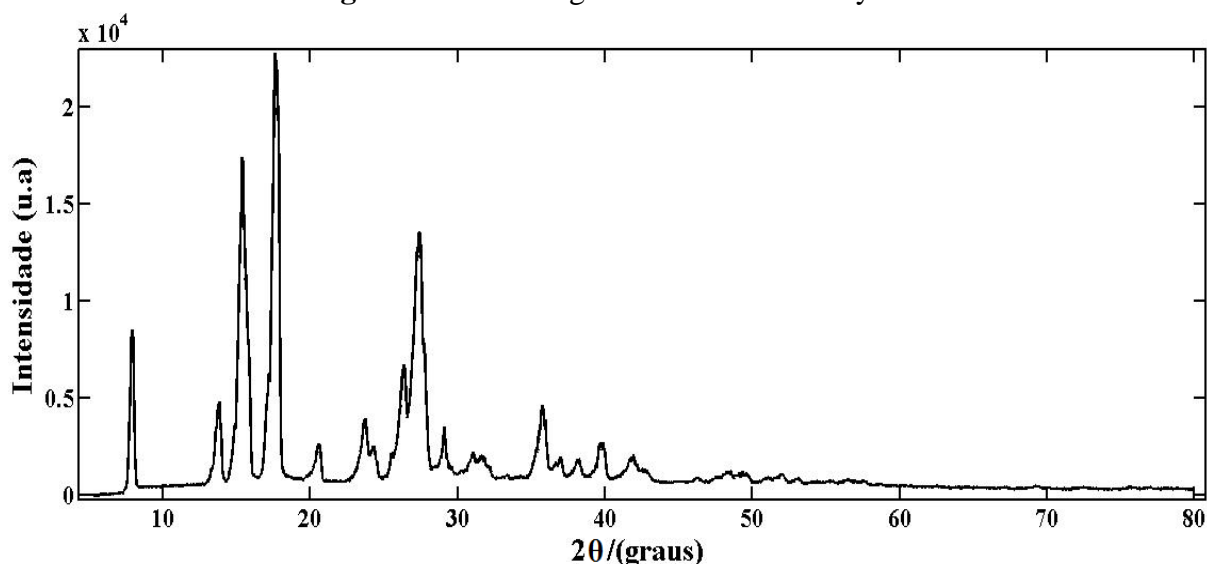
5.11 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (MÉTODO DO PÓ)

Com o objetivo de verificar a existência de isomorfismo e grau de cristalinidade dos compostos de coordenação sintetizados neste trabalho, obteve-se os difratogramas de raios-X do ligante livre e de todos os complexos, para fins de comparação.

5.11.1 Difratograma de raios-X da pirazinacarboxamida (PyZ)

Analisando o difratograma da pirazinacarboxamida, observa-se que o ligante PyZ apresenta uma estrutura cristalina, com picos bem definidos e de alta intensidade, como pode ser visualizado na Figura 99.

Figura 99 – Difratograma de raios-X da PyZ.



Fonte: próprio autor (2016).

Ao se comparar o difratograma da pirazinacarboxamida aos dos complexos sintetizados (Figuras 100, 101 e 102), observa-se uma variação da cristalinidade, visto que o difratograma do ligante livre apresenta grau de cristalinidade muito mais acentuado quando comparado aos dos complexos, o que confirma a formação dos compostos entre o ligante PyZ e os íons lantânio e lantanídeos.

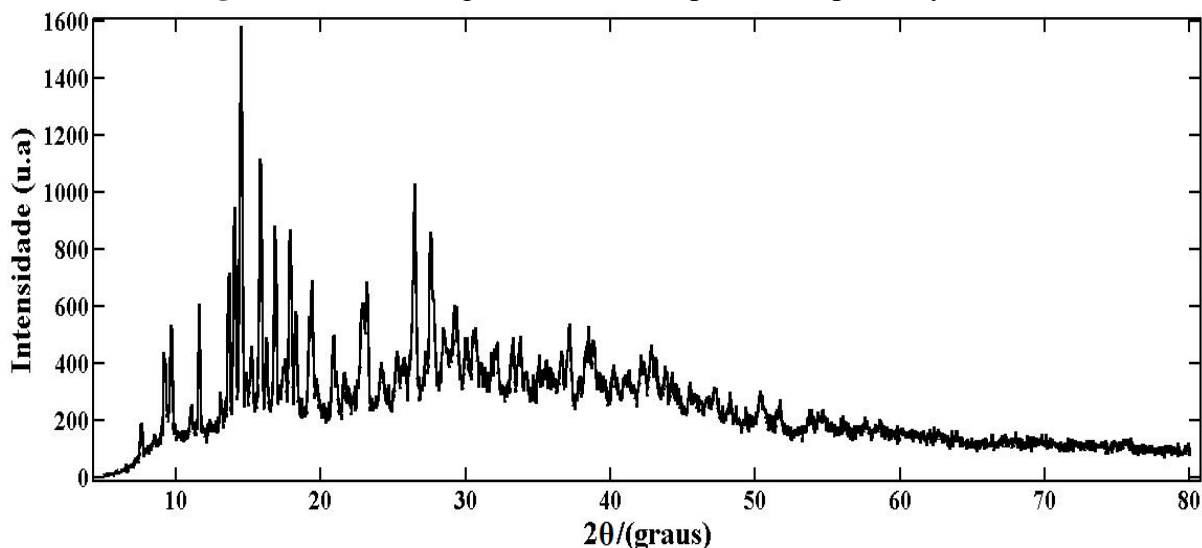
5.11.2 Difratoograma de raios-X dos complexos

A análise dos difratogramas possibilita obter informações qualitativas para um conjunto de compostos que apresentam propriedades particulares muito próximas. Através de uma análise comparativa dos difratogramas foi possível agrupar os compostos em três séries isomórficas:

- Primeira série – é formada pelos compostos de lantânio e cério.
- Segunda série – corresponde aos compostos de praseodímio até o térbio.
- Terceira série – compreende somente o composto de disprósio.

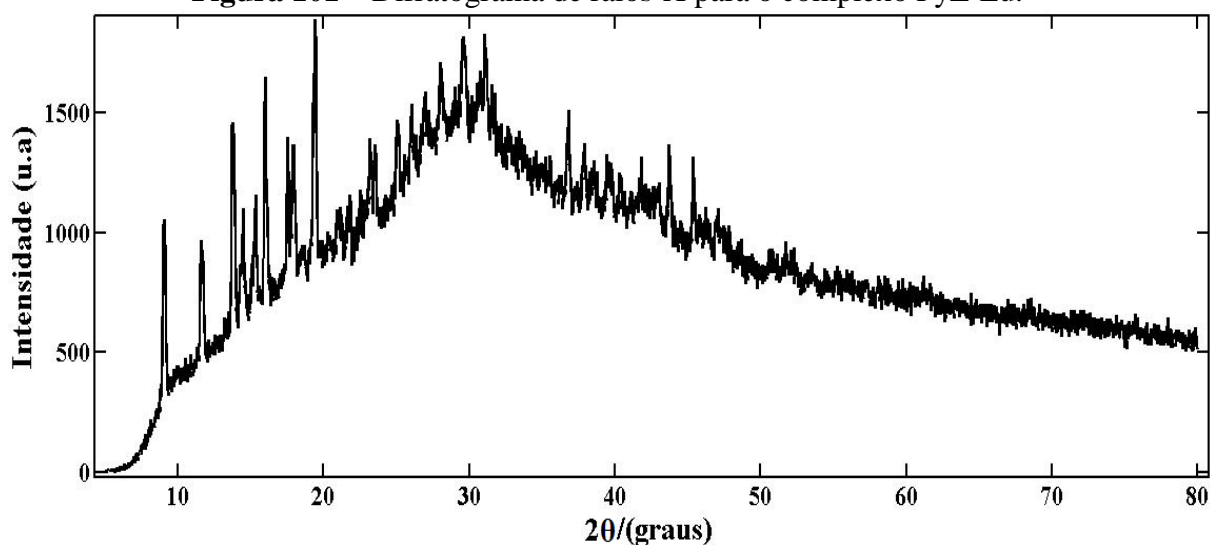
Nas Figuras 100, 101 e 102, encontram-se os difratogramas representativos de cada série isomórfica. Analisando os perfis dos difratogramas de raios-X dos complexos representantes da primeira e da segunda série, observa-se que estes possuem um perfil cristalográfico cristalino, indicando que os compostos apresentam certo grau de cristalinidade. Enquanto o perfil do difratograma de raios-X do composto representativo da terceira série exibe o halo de amorficidade com maior intensidade quando comparado aos complexos das séries anteriores, sugerindo que o composto é semicristalino quase amorfo.

Figura 100 – Difratoograma de raios-X para o complexo PyZ-La.



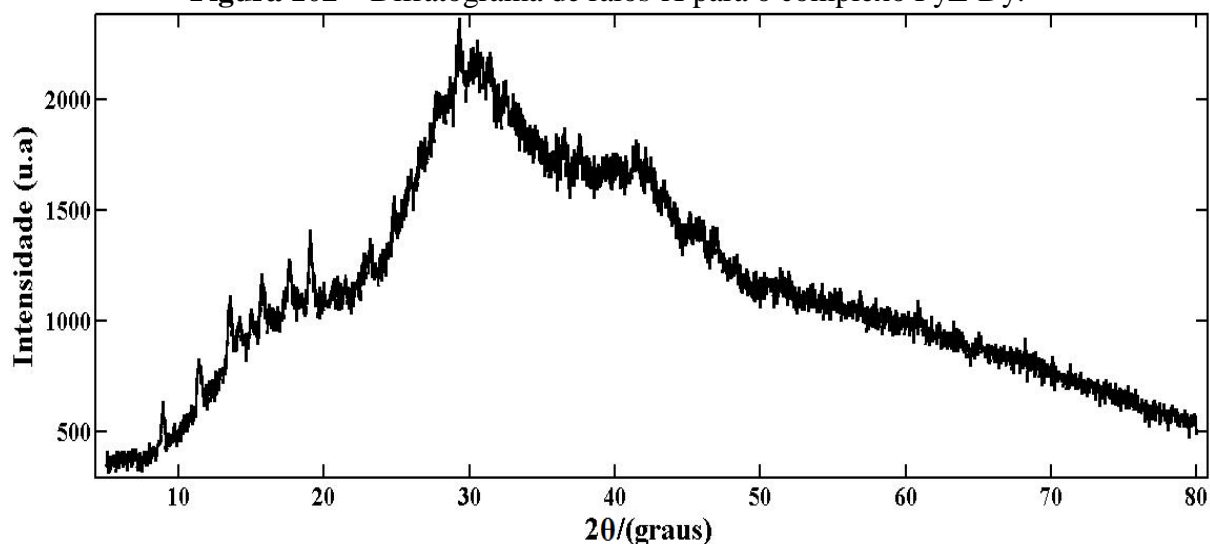
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 101 – Difratoograma de raios-X para o complexo PyZ-Eu.



Fonte: próprio autor (2016).

Figura 102 – Difratoograma de raios-X para o complexo PyZ-Dy.



Fonte: próprio autor (2016).

É importante observar que, embora os compostos de La^{3+} e Ce^{3+} apresentem estequiometrias semelhantes aos dos compostos que constitui a segunda série, estes não se apresentaram isomorfos. Outra observação importante que deve ser feita é quanto aos compostos de Gd^{3+} e Tb^{3+} , cujos resultados de microanálise e da termogravimetria sugeriram a presença de apenas uma molécula de água na sua estrutura. No entanto estes se apresentaram isomorfos aos compostos de Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} e Eu^{3+} , que possuem duas moléculas de água em sua estrutura.

Os complexos preparados apresentam duas estequiometrias, nas quais se diferem por uma molécula de água, assim era de se esperar a existência de pelo menos duas séries diferentes entre si. Os compostos do final da série apresentaram uma molécula de água a menos na esfera de coordenação secundária, quando comparados aos do início, no entanto todos eles possuem a mesma acomodação dos ligantes na esfera de coordenação primária, não sendo, possível justificar a diferença de estequiometria em função do raio dos cátions.

Uma consideração importante a respeito de complexos de íons lantanídeos, cujos ânions são pouco coordenantes, está no fato de apresentarem uma única série isomorfa na maioria dos casos. No caso específico dos compostos de nosso estudo, o ânion nitrato possui elevada capacidade coordenante e como discutido anteriormente, o mesmo encontra-se coordenado de forma bidentada ao íon lantanídeo central. Em vários estudos realizados, complexos contendo íons lantanídeos, possuindo a mesma fórmula geral, podem apresentar geralmente mais de uma série isomórfica.

Deve-se ressaltar que não houve variação aparente do número de coordenação com o aumento do número atômico (Z) ao longo da série dos íons lantanídeos, mesmo havendo a evidência de formação de três séries isomórficas diferentes. De modo geral, nos complexos de íons lantanídeos com ligantes orgânicos, observa-se que as forças de interação repulsivas entre os ligantes tornam-se tanto maior quanto menor for o raio iônico do cátion, conforme concluído com base nos resultados dos intervalos de fusão obtidos para os complexos. Tal relação está associada à chamada contração lantanídica, e como consequência o número de coordenação tende a diminuir progressivamente ao longo da série. Também vale ressaltar que tal fato nem sempre é obedecido, de modo que o número de coordenação depende da relação entre a blindagem da carga dos íons Ln^{3+} e a acomodação dos ligantes na esfera de coordenação interna, de maneira que a repulsão seja a mínima possível entre os mesmos.

As diferenças observadas nos difratogramas dentro de cada conjunto de compostos podem ser atribuídas à granulação não uniforme das amostras ou a higroscopicidade dos compostos.

5.12 ESPECTROS ELETRÔNICOS NA REGIÃO DO VÍSEL

O estudo espectroscópico dos elementos lantanídeos (III) é de grande complexidade, devido ao elevado número de estados energéticos que um dado íon pode apresentar. Na seção 3 deste trabalho foram feitas as considerações espectroscópicas a respeito destes íons.

Os íons lantanídeos, com orbitais f incompletos, absorvem radiação eletromagnética na região do ultravioleta próximo–visível e infravermelho–próximo. As transições que ocorrem nestas regiões são devidas as camadas 4f não totalmente preenchidas, e estas podem ser de três tipos: as transições internas f-f, $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d$ e de transferência de carga entre o íon lantanídeo e o ligante ($L_n \rightarrow L$), sendo as primeiras mais importantes em compostos de lantanídeos (THOMPSON, 1979; MOELLER, 1975).

As transições eletrônicas internas (intraconfiguracionais) f→f são normalmente proibidas pela regra de seleção de Laporte, no entanto, os íons lantanídeos perdem a simetria através da interação com o campo cristalino do ligante, tornando estas transições possíveis. Os espectros de absorção dos compostos desses íons, na região do visível e o ultravioleta são constituídos de bandas estreitas e fracas, características estas que dependem quando o sítio pontual em que se encontra o metal $4f^n$ é bem definido. Cada grupo de linhas é atribuído as transições entre os componentes Stark do nível fundamental para aqueles dos níveis excitados.

As transições multipletto-multipletto hipersensitivas ($4f \rightarrow 4f$) geralmente obedecem às mesmas regras de seleção que as transições quadrupolares, no entanto, a força do oscilador calculado para as transições de quadrupolo elétrico apresentam um valor mais baixo do que para as hipersensitivas. É certo que toda a intensidade observada é dipolar, sendo o mecanismo de caráter dipolo elétrico (DE) o responsável pelas maiores contribuições.

A avaliação das bandas hipersensitivas pode ser determinada pela força do oscilador (KARRAKER, 1970). Experimentalmente, as intensidades das bandas são determinadas medindo-se a área sob a curva e a força do oscilador (P) pode ser calculada pela fórmula:

$$P = 4,319 \times 10^{-9} \cdot \frac{9\eta}{(\eta^2 + 2)^2} \int \epsilon(\nu) d\nu \quad (\text{Eq.7})$$

Onde:

P = força do oscilador ($\text{cm}^{-2} \text{mol}^{-1} \text{L}$);

η = índice de refração da solução à temperatura na qual se registrou o espectro;

ν = energia de transição em número de onda (cm^{-1});

ε = coeficiente de absorvidade molar.

A integral $\int \varepsilon(\nu) d\nu = A/(b.c)$, no qual:

A = área sob a curva em cm^{-1} (determinada empregando-se o método de Simpson);

b = caminho óptico (cm);

c = concentração em quantidade de matéria (mol L^{-1}).

De acordo com Yatsimirski e Davidenko (1979) a força do oscilador é uma medida sensível da distância entre o íon Ln^{3+} e o ligante. As bandas correspondentes às transições hipersensitivas sofrem variações muito mais acentuadas com a alteração do ambiente de simetria do íon lantanídeo do que uma transição não hipersensitiva, fato este que explica o estudo da força do oscilador para o cálculo da intensidade de absorção referente a esta transição (KARRAKER, 1970; HENRIE; FELLOWS; CHOPPIN, 1976). Há evidências que mostram que a intensidade de uma banda está correlacionada a basicidade do ânion e ao número de ligantes, isto é; a banda será tanto mais intensa quanto maior for o caráter doador do ligante (HENRIE; FELLOWS; CHOPPIN, 1976).

O estudo espectral permite obter informações valiosas quanto à simetria, geometria das espécies e natureza das ligações. Dos íons Ln^{3+} , que apresentam a hipersensitividade, os elementos mais estudados são o Nd^{3+} e Eu^{3+} (HENRIE; FELLOWS; CHOPPIN, 1976).

Normalmente, os estudos espectroscópicos na região do visível são realizados em complexos de neodímio com base nas transições hipersensitivas, que são ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}, {}^2\text{G}_{7/2}$ na região por volta de 17000 cm^{-1} . A transição ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$ é muito conveniente devido a vários aspectos, porque o termo ${}^2\text{P}_{1/2}$ não sofre desdobramento, independente do ambiente de simetria ao redor do íon Nd^{3+} ($J + 1/2 = 1$). Por tanto, neste caso, podemos observar um número máximo de cinco transições ($J + 1/2 = 5$) dos componentes do estado fundamental para esse nível excitado, sendo que a transição do componente da base é a mais intensa ocorrendo em energia mais alta.

O íon neodímio possui um número ímpar de elétrons (J fracionário) e dependendo do tipo de simetria (cúbica ou não cúbica) que o envolve, há duas possibilidades de desdobramento dos níveis (${}^{2S+1}\text{L}_J$), exceto quando a simetria pontual no íon for a D_{4d} . Com base nos espectros de absorção do complexo de neodímio, só é possível determinar se o íon

Nd^{3+} se encontra em um ambiente de simetria cúbica ou não cúbica (JØRGENSEN; JUDD, 1964).

O efeito do aumento da intensidade nas bandas hipersensitivas, como já foi destacado, será útil para medir o efeito nefelauxético. Nos íons de metais do bloco “d”, num ambiente químico, este efeito está relacionado com a força da ligação, ou seja, da interação covalente nas ligações entre o cátion e o ligante (LEVER, 1968). O parâmetro nefelauxético (β) é a medida quantitativa deste efeito, o qual é determinado pela razão entre os parâmetros de repulsão intereletrônica de Racah no complexo (B') e no íon livre (B) dado pela fórmula:

$$\beta = \frac{B'}{B} \quad (\text{Eq.8})$$

Mas para os íons lantanídeos não podemos usar a fórmula acima. Isto ocorre porque a separação de energia dos níveis $^{2S+1}L_J$ depende do acoplamento spin-órbita e não apenas dos parâmetros de repulsão intereletrônica. Outra dificuldade é que não se conhece os dados para o íon livre, com exceção dos íons Ce^{3+} , Pr^{3+} e Er^{3+} (SUGAR, 1965a; SUGAR, 1965b). Neste caso, segundo Caro e Derouet (1972), o efeito nefelauxético (β) é quantificado através da expressão que, para a transição hipersensível $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2}$, é dada por:

$$\beta_1 = \frac{G^{2S+1}L_J(\text{complexo}) (^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2})}{G^{2S+1}L_J(\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3) (^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}, ^2G_{7/2})} \quad (\text{Eq.9})$$

onde G é o baricentro da transição em estudo no complexo de Nd^{3+} e da matriz de LaF_3 dopado com Nd^{3+} , em cm^{-1} .

O composto $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ foi escolhido como referência pelo fato de possuir maior caráter iônico e simular melhor o comportamento do íon livre, que se reflete no seu espectro de absorção pelas raias finas e ainda por um pequeno deslocamento nefelauxético.

No caso da transição não hipersensível $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$, o efeito nefelauxético é calculado pela fórmula:

$$\beta_2 = \frac{G^{2S+1}L_J(\text{complexo}) (^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2})}{G^{2S+1}L_J(\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3) (^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2})} \quad (\text{Eq.10})$$

Os valores de (β) poderão ser determinados com relação ao maior número possível de níveis admitindo que a relação de abaixamento (efeito do campo cristalino) seja a mesma para todos os níveis. Neste caso, tem-se que o valor de β mais provável pode ser dado utilizando a expressão:

$$\bar{\beta} = \sum \frac{\beta_i}{n} \quad (\text{Eq.11})$$

Onde:

β = valor médio do coeficiente nefelauxético;

i = índice de cada nível particular;

n = número de níveis.

Quando o valor médio do parâmetro (β) assume valores menores do que 1, podemos considerar que existe uma contribuição covalente na ligação entre o metal e o ligante.

O fator de covalência ($b^{1/2}$) pode ser relacionado ao parâmetro nefelauxético médio através da seguinte expressão (CARO; DEROUET, 1972; HENRIE; CHOPPIN, 1968).

$$b^{1/2} = \left[\frac{1}{2} (1 - \bar{\beta}) \right]^{1/2} \quad (\text{Eq.12})$$

Este fator de covalência representa ou expressa a quantidade de mistura de orbitais 4f do cátion lantanídico com os orbitais dos ligantes. Quanto maior o valor de ($b^{1/2}$), maior será o grau de covalência da ligação metal-ligante. Em geral, nos complexos de íons lantanídeos, $b^{1/2}$ é pequeno, o que indica uma contribuição muito baixa dos orbitais 4f envolvidos na ligação metal-ligante.

Outro fator que expressa o caráter de covalência relativo dos complexos de íons lantanídicos é o chamado parâmetro covalente de Sinha (δ) (SINHA, 1966). Este parâmetro é determinado pela fórmula.

$$\delta = \frac{1 - \bar{\beta}}{\bar{\beta}} \times 100 \quad (\text{Eq.13})$$

Segundo o autor, os valores de δ podem ser divididos de maneira a expressar a contribuição do caráter covalente da ligação metal-ligante. Nos complexos de Nd^{3+} cujo $\delta < 1,5$

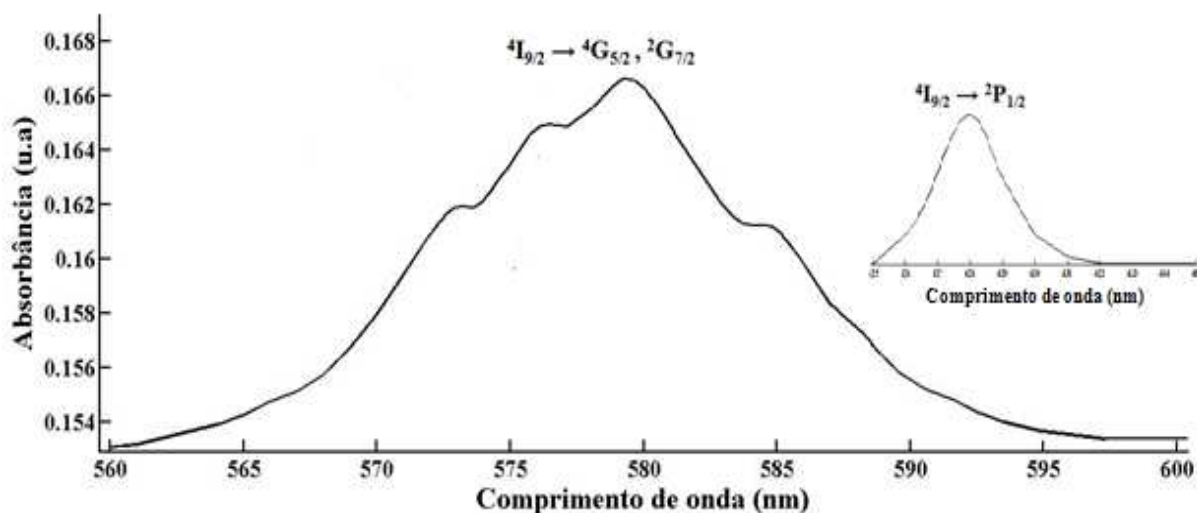
são fracamente covalentes, enquanto que se $\delta > 1,5$ podemos considerar o caráter da ligação metal-ligante predominantemente covalente.

5.12.1 Análise dos espectros de absorção na região do visível do composto de neodímio

Os espectros de absorção do complexo $[\text{Nd}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ no estado sólido e em solução de acetonitrila e etanol, foram obtidos à temperatura ambiente conforme apresentado nas Figuras 103 e 104. Os espectros obtidos em dispersão de glicerina, à temperatura ambiente foram analisados, particularmente quanto às transições $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ entre 560- 610 nm e $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ entre 425-435 nm.

A primeira transição é muito útil devido ao fato de ser bastante influenciada pelo ambiente químico em que se encontra o íon lantanídeo e pela natureza dos ligantes, já a segunda não sofre desdobramento.

Figura 103 – Espectros de absorção eletrônica do composto de neodímio no estado sólido.



Fonte: próprio autor (2016).

Analisando o espectro do composto no estado sólido, observa-se que ocorre a interpenetração dos níveis $^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$. Em nosso estudo, calcula-se a energia do baricentro, correspondente à transição composta $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ do complexo usando-se a integração numérica da banda de absorção (regra de Simpson). O efeito nefelauxético (β) para a banda referente à transição $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$ foi determinado de acordo com os valores sugeridos por Caro e Derouet (1972), empregando-se o número de onda da banda de energia mais alta como sendo o valor da transição do componente Stark do nível de base para $^2\text{P}_{1/2}$ e comparando-se ao valor correspondente no composto padrão $[\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3]$.

O coeficiente nefelauxético para a transição hipersensitiva ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ é determinado levando em conta os valores do baricentro (G) das respectivas transições. O baricentro do complexo apresenta valor de 17.301 cm^{-1} e o valor do baricentro médio no composto $[\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3]$ obtido por Caspers, Rast e Buchanan (1965) é 17.329 cm^{-1} . Por tanto, usando a equação 9 já mencionada nesse trabalho, temos:

$$\beta_1 = \frac{17.301 \text{ cm}^{-1}}{17.329 \text{ cm}^{-1}} = 0,998$$

O parâmetro nefelauxético também foi determinado pela transição ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$. A energia desse nível encontrado no composto em estudo é 23.364 cm^{-1} enquanto que no referido padrão, apresenta o valor de 23.468 cm^{-1} . Por tanto, o parâmetro nefelauxético é calculado de acordo com a expressão 10, dessa forma temos:

$$\beta_2 = \frac{23.364 \text{ cm}^{-1}}{23.468 \text{ cm}^{-1}} = 0,996$$

O valor do parâmetro nefelauxético real para as transições ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ e ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$ pode ser calculado de acordo com a expressão 11. Assim, o valor médio de β para as transições citadas é:

$$\bar{\beta} = \frac{0,998 + 0,996}{2} = 0,997$$

Através do valor real de β , calculou-se também o parâmetro de covalência ($b^{1/2}$) e o parâmetro de covalência de Sinha (δ) utilizando as fórmulas 12 e 13, respectivamente. Por tanto, fazendo as devidas considerações, os valores para ambos os parâmetros é:

$$b^{1/2} = \left[\frac{1}{2} (1 - 0,997) \right]^{1/2} = 0,039$$

$$\delta = \frac{1 - 0,997}{0,997} \times 100 = 0,301$$

Tomando como base os valores calculados e observando os espectros mostrados na Figura 102, podemos fazer algumas considerações.

O espectro no estado sólido à temperatura ambiente apresentou um número de bandas (7 bandas) maior que o previsto para a simetria cúbica, logo pode-se afirmar que o íon Nd^{3+} não se encontra nesse tipo de simetria.

Em relação ao valor do efeito nefelauxético médio ($\overline{B} = 0,997$), podemos afirmar que a interação entre o íon neodímio e os ligantes no composto em estudo apresenta um acentuado caráter eletrostático, indicando pouca contribuição dos orbitais 4f do metal na participação da ligação Nd^{3+} -ligante, evidenciando uma pequena expansão da nuvem eletrônica orbital do cátion. O valor muito próximo da unidade sugere que o deslocamento da banda do composto em relação ao referido padrão é muito pequeno. O caráter covalente é evidenciado nos valores determinados de $b^{1/2}$ e δ , que são parâmetros a partir dos quais podemos utilizar para medidas diretas deste caráter. O caráter pouco covalente da ligação metal-ligante é confirmado pelo valor numérico muito pequeno do parâmetro de covalência e sustentado pelo parâmetro de covalência de Sinha, o qual apresentou valor menor que 1,5. Os valores dos parâmetros espectroscópicos, calculados a partir do espectro do composto PyZ-Nd no estado sólido à temperatura ambiente, são apresentados na Tabela 24.

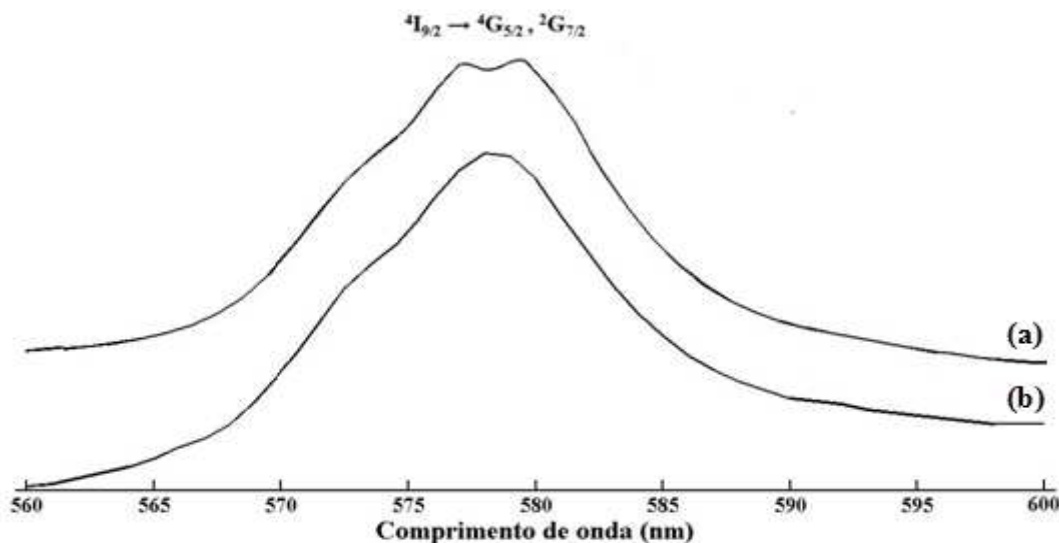
Tabela 24 – Parâmetros espectroscópicos para o composto PyZ-Nd registrado a partir do espectro no estado sólido a temperatura ambiente.

Transição	Baricentro		Parâmetros de covalência			
	(λ) nm	(ν) cm^{-1}	B	\overline{B}	Δ	$b^{1/2}$
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$	578	17.301	0,998	0,997	0,301	0,039
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{P}_{1/2}$	428	23.364	0,996			

Fonte: próprio autor (2016).

Na Figura 104 é mostrado os espectros do complexo $[\text{Nd}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em soluções de acetonitrila e etanol à temperatura ambiente, cujas bandas observadas referem-se as mesmas transições e regiões de frequências. Os espectros das bandas hipersensitivas no estado sólido à temperatura ambiente são diferentes do espectro obtido em solução. Neste caso, podemos supor que a presença dos referidos solventes altera o espectro do composto. Portanto, pode-se sugerir a ocorrência de perturbações ou mesmo alterações no ambiente que envolve o íon neodímio quando o composto é dissolvido em acetonitrila e etanol.

Figura 104 – Espectros de absorção eletrônica do composto de neodímio em solução: (a) acetonitrila e (b) etanol.



Fonte: próprio autor (2016).

Comparando os espectros da Figura 104, pode-se notar que as principais diferenças entre eles estão nos contornos das bandas do espectro do composto, na presença do solvente etanol, que são justificados pela ocorrência de alteração no ambiente químico do íon neodímio, sugerindo, provavelmente, que presença do solvente etanol, influencie de forma mais acentuada a esfera de coordenação do cátion metálico no composto quando comparado com o solvente acetonitrila.

A força do oscilador, tanto para o composto em solução de acetonitrila, quanto em solução de etanol, foi calculada de acordo com a expressão 7, considerando os valores das variáveis envolvidas apresentadas na Tabela 25. O valor de P para o composto de neodímio em solução de etanol é maior, o que justifica a maior sensibilidade da esfera de coordenação que envolve o íon, indicando assim maior influência nas transições hipersensíveis do íon Nd^{3+} . Na Tabela 25 são apresentados os valores referentes à força do oscilador para o complexo de neodímio na presença dos solventes acetonitrila e etanol.

Tabela 25 – Força do oscilador do composto de neodímio na região hipersensível ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ em solução à temperatura ambiente.

Composto	Solventes	Índice de refração (η)	Concentração (mol L^{-1})	Área da Banda	$P \times 10^{-6}$
[Nd(PyZ) ₂ (NO ₃) ₂] ₂ NO ₃ .2H ₂ O	Acetonitrila	1,3875	$2,0 \times 10^{-2}$	292,48	51,1
	Etanol	1,3350	$2,0 \times 10^{-2}$	347,31	62,9

$P = (\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L})$.

Fonte: próprio autor (2016).

5.13 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

5.13.1 Espectros de Fluorescência

Os espectros de fluorescência, assim como os espectros de absorção eletrônica, são resultantes das transições eletrônicas internas entre os diferentes estados energéticos dos níveis $4f^n$ dos lantanídeos de caráter predominantemente de dipolo elétrico, embora transições de dipolo magnético sejam frequentemente responsáveis pelas intensidades das bandas.

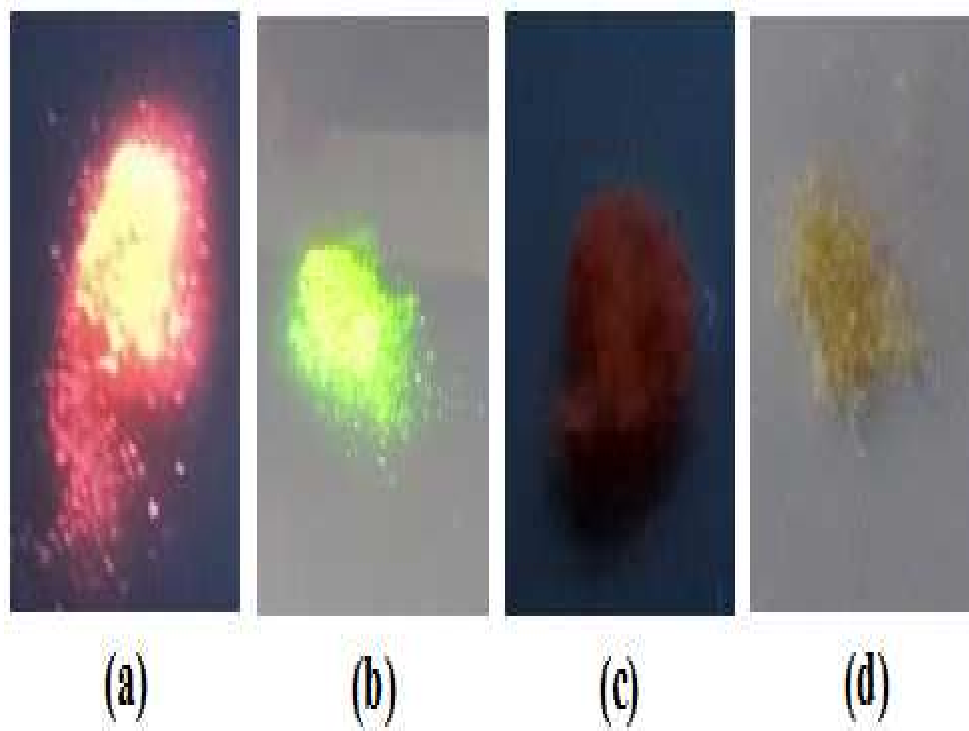
Nas investigações sobre as propriedades estruturais dos complexos lantanídicos, os espectros de emissão são de particular interesse, devido à possibilidade de fornecer argumentos a respeito da simetria em torno do íon complexo, bem como auxiliar nas conclusões sobre a natureza da ligação e número de coordenação do íon metálico envolvido.

5.13.2 Espectroscopia de Luminescência no estado sólido

Com a finalidade de estudar a fotoluminescência analisou-se os espectros de excitação e emissão do ligante pirazinacarboxamida (PyZ) e dos complexos de Gd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} e Dy^{3+} . Os compostos de coordenação contendo os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} e Dy^{3+} são caracterizados por apresentarem transferência de energia intramolecular ligante- Ln^{3+} , devido à existência de níveis excitados próximos do estado tripleto de qualquer ligante orgânico comumente usado na síntese de compostos de coordenação. Essa propriedade foi usada como critério de escolha desses compostos de íons lantanídeos (III) para o estudo da avaliação da fotoluminescência dos mesmos.

Os complexos de íons lantanídeos Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} e Dy^{3+} analisados no estado sólido, sob radiação ultravioleta, apresentam emissão na região do vermelho, verde, laranja e amarelo, respectivamente. Vale ressaltar que o complexo de Tb^{3+} exibiu maior intensidade luminescente quando comparado aos demais complexos (Figura 105).

Figura 105 – Imagens dos complexos: (a) PyZ-Eu (b) PyZ-Tb (c) PyZ-Sm e (d) PyZ-Dy sob radiação ultravioleta ($\lambda_{exc}= 254$ nm).



Fonte: próprio autor (2016).

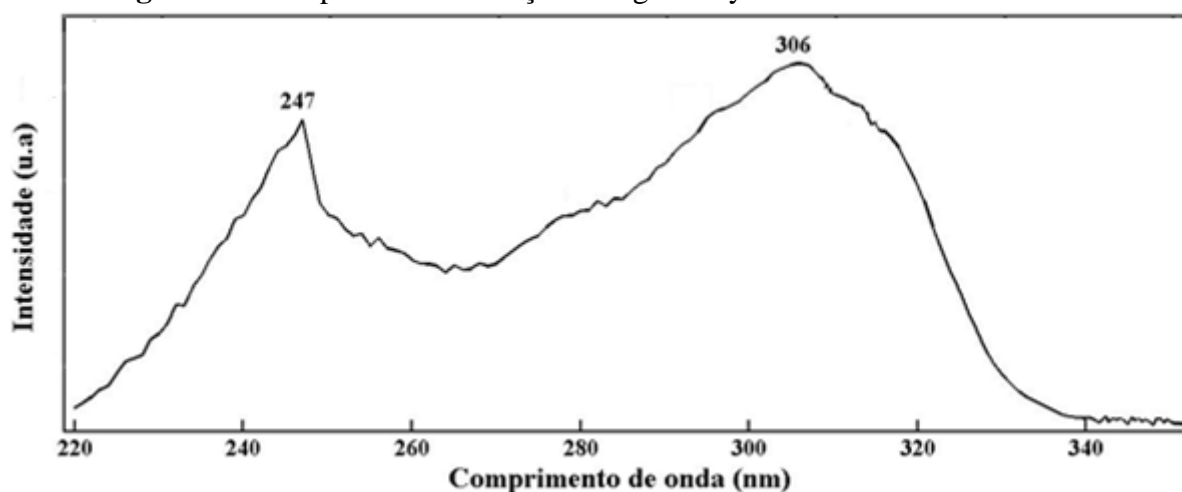
5.13.2.1 Estudo espectroscópico do ligante (PyZ)

Em uma análise prévia com a finalidade de determinar o comprimento de onda de maior intensidade para excitar o composto, foi fixado o comprimento de onda de emissão em torno de 350 nm e o espectro registrado no intervalo de 220 a 340 nm.

5.13.2.1.1 Espectroscopia de excitação do ligante (PyZ)

O espectro do composto mostrado na Figura 106 exibiu duas bandas relativamente intensas na região do ultravioleta, com máximos em aproximadamente 247 nm e 306 nm. A presença dessas bandas é atribuída provavelmente à transição eletrônica do estado fundamental (π) S_0 para o estado excitado (π^*) S_n do sistema aromático do ligante (PyZ).

Figura 106 – Espectro de excitação do ligante PyZ no estado sólido à 298 K.

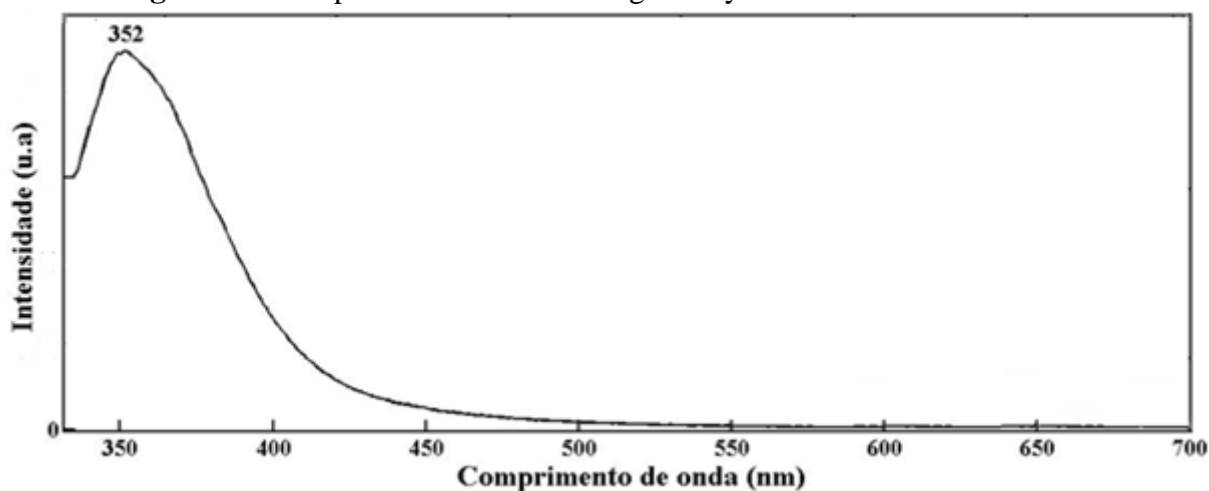


Fonte: próprio autor (2016).

5.13.2.1.2 Espectroscopia de emissão do ligante (PyZ)

Para a medida de emissão utilizamos o máximo de excitação para obtermos o espectro de emissão do ligante PyZ. O espectro (Figura 107) foi obtido fixando o $\lambda_{exc} = 306$ nm, que corresponde o máximo de excitação para o composto, e a emissão foi monitorada no intervalo de 340 a 700 nm. De um modo geral, o espectro de emissão é caracterizado pela presença de uma banda de forte intensidade com máximo em 352 nm, oriunda da transição intraligante (IL), atribuída às excitações dos estados singletos excitados (S^*) para o estado singlete fundamental (S_0) do ligante [$\pi^*(S^*) \rightarrow \pi(S_0)$].

Figura 107 – Espectro de emissão do ligante PyZ no estado sólido à 298 K.



Fonte: próprio autor (2016).

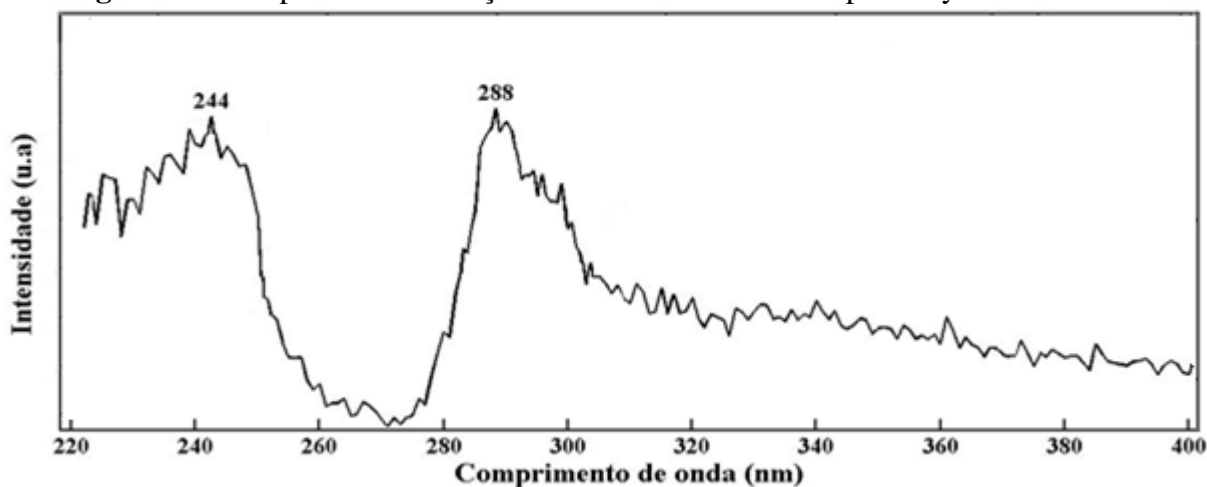
5.13.2.2 Estudo espectroscópico do complexo PyZ-Gd

O espectro fotoluminescente de excitação do complexo de gadolínio foi obtido, no intervalo espectral de 220 a 400 nm com emissão monitorada no comprimento de onda em 540 nm.

5.13.2.2.1 Espectroscopia de excitação do complexo de Gd^{3+}

No espectro de excitação do composto $[Gd(PyZ)_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot H_2O$ foram observadas duas bandas de absorção apresentando máximos de excitação em 244 nm e 287 nm. A presença dessas bandas no espectro pode ser atribuída às transições eletrônicas $S_0 \rightarrow S_n$, com forte característica das transições $(\pi, \pi^*$ e $n, \pi^*)$ centrada no ligante. A Figura 108 apresenta o espectro de excitação do composto.

Figura 108 – Espectro de excitação no estado sólido do composto PyZ-Gd à 298 K.



Fonte: próprio autor (2016).

5.13.2.2.2 Fosforescência do complexo de Gd^{3+}

A grande maioria das moléculas orgânicas usadas como ligantes na síntese de compostos de coordenação apresentam o primeiro estado excitado tripleto (T_1) localizado em uma posição de energia abaixo do nível emissor ${}^6P_{7/2}$ do íon Gd^{3+} (BUNZLI; CHOPIN, 1989). Portanto, o processo de transferência de energia entre os estados tripletos do ligante e o estado emissor de mais baixa energia do Gd^{3+} torna-se inviável, levando em consideração que o nível ${}^6P_{7/2}$ apresenta energia em torno 32000 cm^{-1} acima do seu nível fundamental ${}^8S_{7/2}$ (CARNALL

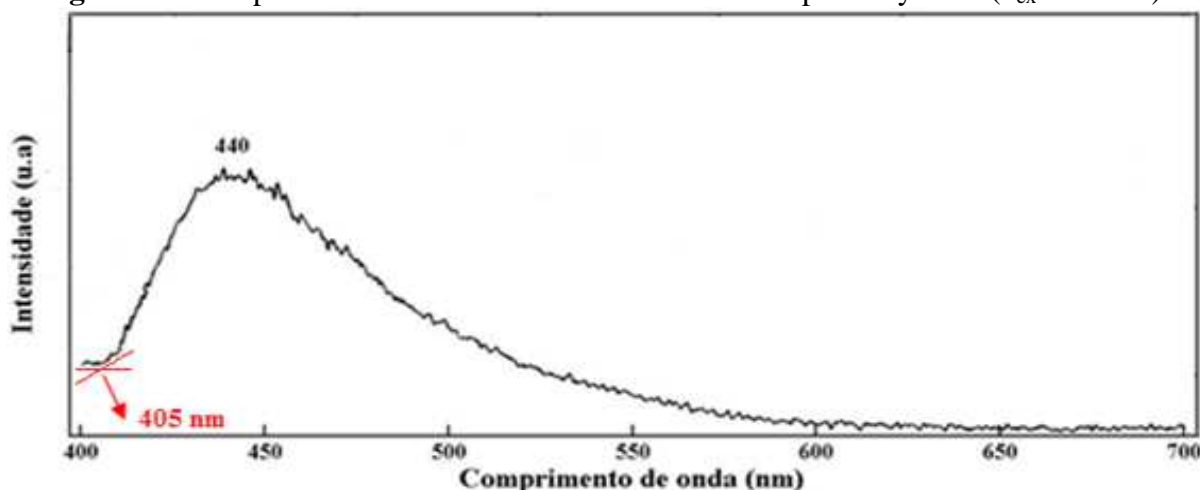
et al., 1989). A vantagem da utilização de íons gadolínio como “branco” para se estudar a fosforescência dos ligantes é preferível em relação aos íons La^{3+} , Ce^{4+} e Lu^{3+} , devido ao fato destes não possuírem transições intraconfiguracionais 4f-4f, pois apresentam configuração $4f^0$ ou $4f^{14}$. Outra vantagem apresentada pelo Gd^{3+} é o fato do raio iônico desse íon ser muito semelhante aos dos emissores na região do visível (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+}), tornando-o um bom mimetizador dos compostos destes íons.

Além disso, o íon Gd^{3+} possui sete elétrons desemparelhados no subnível 4f, o que lhe confere caráter paramagnético elevado, resultando na indução do aumento no cruzamento intersistema (CIS) dos estados singletos (S_1) excitados para o estado tripleto (T_1), decorrente ao incremento na mistura entre os estados de diferentes multiplicidades (efeito do íon pesado) (SATO; WADA, 1970; TOBITA; ARAKAWA; TANAKA, 1984). Outra grande vantagem do íon gadolínio é a sua utilização em matrizes inorgânicas como sensibilizadores para outros íons Ln^{3+} , como relatado no trabalho de Li et al. (1999), que mostrou que na matriz inorgânica TaO_4^{3-} dopada com Gd^{3+} , pode ocorrer transferência de energia da matriz para íon Gd^{3+} , e posteriormente deste para o íon emissor Eu^{3+} , intensificando assim o processo de transferência de energia do ligante para o íon emissor.

O espectro de emissão relativo à fosforescência do complexo de Gd^{3+} foi obtido com a amostra sólida, varrendo-se a região de 400 a 700 nm, com excitação monitorada nos estados eletrônicos do ligante, em comprimento de onda em torno de 288 nm. Esse espectro foi utilizado para determinar o nível tripleto do ligante PyZ responsável pelo processo de transferência de energia para o íon lantanídeo. Para obter informações do nível tripleto do ligante é mais conveniente preparar o complexo para que o ligante se encontre na mesma orientação e apresente interações semelhantes daquelas observadas nos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} , e dessa forma estimar o valor de energia do estado tripleto no complexo do íon Gd^{3+} e considerar que esta energia é a mesma nos outros complexos.

Em geral, os espectros de fosforescência dos complexos de gadolínio apresentam bandas largas relativas à emissão, na faixa espectral compreendida entre 350 a 700 nm. A Figura 109 mostra o espectro do complexo $[\text{Gd}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, onde observa-se uma banda larga com máximo em 440 nm, atribuída a emissão do estado tripleto (fosforescência) do ligante PyZ. Neste trabalho, a determinação da energia do nível tripleto (T_1) foi obtida a partir do início da borda inferior da banda de emissão do ligante, na qual atribuiu-se o valor de 405 nm (24692 cm^{-1}) sendo oriunda da transição tripleto-singlete ($T_1 \rightarrow S_0$), correspondendo a maior energia no espectro de emissão.

Figura 109 – Espectro de emissão no estado sólido do composto PyZ-Gd ($\lambda_{ex}=288$ nm).



Fonte: próprio autor (2016).

A determinação do estado tripleto excitado foi importante para a construção de um diagrama parcial de energia envolvendo o ligante e os íons ativadores. A posição do nível de energia dos estados tripletos é dada pela transição $0 \rightarrow 0$ fônons à baixa temperatura. De um modo geral, não se consegue observar essa transição. Portanto, no diagrama a posição do estado tripleto excitado do ligante é determinada de forma aproximada.

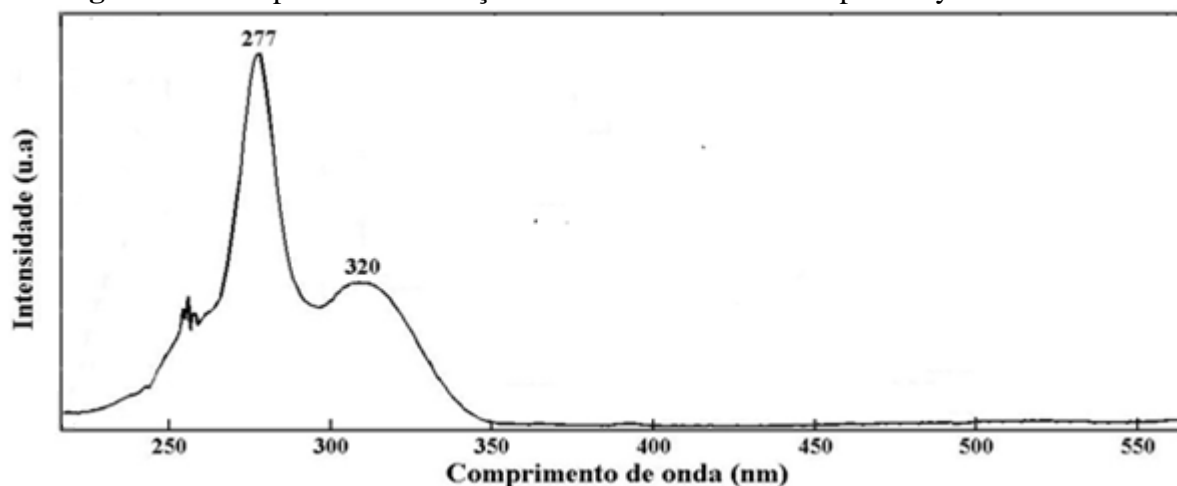
5.13.2.3 Estudo espectroscópico do complexo de PyZ-Eu

O espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ encontra-se ilustrado na Figura 110 e foi registrado na região espectral de 220 a 550 nm, sob monitoramento da emissão na transição hipersensitiva ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_2$ (~618 nm).

5.13.2.3.1 Espectroscopia de excitação do complexo de Eu^{3+}

O espectro de excitação apresenta, de forma geral, bandas de forte intensidade. Analisando o espectro, observa-se duas bandas, com máximos em 277 e 320 nm, que são atribuídas as transições permitidas dos estados singletos $S_0 \rightarrow S_n$ (onde $n = 2$ e 1), pertencentes ao ligante PyZ. As bandas de excitação direta referentes às transições intraconfiguracionais $4f^6$ do íon Eu^{3+} não foram observadas, indicando que o ligante PyZ possui grande potencial em atuar como antena no processo de transferência de energia intramolecular para os íons lantanídeos (ligante- Ln^{3+}).

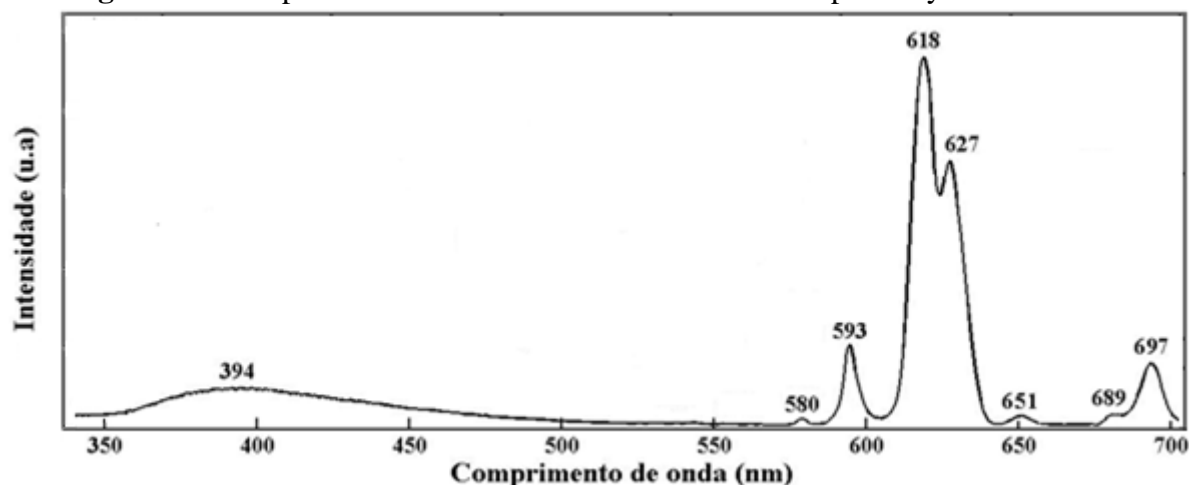
Figura 110 – Espectro de excitação no estado sólido do composto PyZ-Eu à 298 K.



5.13.2.3.2 Espectroscopia de emissão do complexo de Eu^{3+}

O comprimento de onda referente ao máximo de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, correspondente a 277 nm, foi utilizado para obter o espectro de emissão do composto. A análise do espectro revela que o mesmo apresenta as bandas de emissões oriundas do nível emissor $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} para seus níveis fundamentais $^7\text{F}_J$. Esse espectro está mostrado na Figura 111.

Figura 111 – Espectro de emissão no estado sólido do composto PyZ-Eu à 298 K.



No espectro de emissão do complexo observam-se as transições correspondentes aos níveis $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, menos a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, embora tenha aparecido uma banda de fraca intensidade na região em torno de 580 nm. O espectro também

evidencia a presença de uma banda larga e de baixa intensidade no início do espectro de emissão, referente à fluorescência atribuída à transição $S_n \rightarrow S_0$ do ligante PyZ, sugerindo que o processo de transferência de energia para o estado emissor do íon Eu^{3+} não ocorre de forma eficiente.

A transição hipersensitiva ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ foi a que apresentou maior intensidade em comparação com as demais, sugerindo que o composto de Eu^{3+} não apresenta centro de inversão (THOMPSON; KUO, 1988). A banda associada à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ também foi observada no espectro do complexo, embora apareça um pico de baixa intensidade por se tratar de uma transição proibida.

A presença de um único pico referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ nos espectros de emissão de compostos contendo európio, indica que existe apenas um sítio de simetria ao redor do íon Eu^{3+} , conforme previsto pela regra de desdobramento em $2J+1$ componentes. A respeito dessa transição, cabe salientar que a mesma é permitida apenas quando o cátion Eu^{3+} encontra-se em um dos grupos pontuais C_{nv} , C_n , C_s ou S_n estabelecidos de acordo com a regra de seleção de simetria (BRITO et al., 2005; KATRITZKY; JONES, 1979).

A baixa intensidade da banda associada à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ sugere que o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente químico distorcido para as simetrias C_{nv} . A presença dessa banda pode ser atribuída a possíveis distorções geométricas, justificada pelo fato da intensidade desta transição não representar nem 2% da transição de maior intensidade do mesmo espectro (BUNZLI; CHOPPIN, 1989). As bandas correspondentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_1$ apresentam diferenças apreciáveis quanto as suas intensidades, o que indica que o íon Eu^{3+} não apresenta caráter centrossimétrico como discutido anteriormente.

Nosso interesse foi limitado principalmente para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2$). Como já foi mencionado e se verifica no espectro do composto em estudo, as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ são de baixa intensidade e de difícil interpretação, o que confirma as previsões feitas por Forsberg (1973), por isso essas transições não são consideradas.

A Tabela 26 contém as bandas referentes às transições observadas no espectro de emissão do composto em estudo, conforme a correlação de comprimento de onda feito por Forsberg (1973). Os desdobramentos dos níveis 7F_J ($J = 0, 1, 2$) e as atividades permitidas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, considerando apenas as simetrias que poderiam ser atribuídas para o íon Eu^{3+} no composto em estudo, estão registrados na Tabela 27.

Tabela 26 – Correlação entre as atribuições para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ do complexo de Eu^{3+} .

Transições	Região prevista	Bandas observadas
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	$\sim 17200 \text{ cm}^{-1}$ (581nm)	Ausente
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	$\sim 16900 - 16800 \text{ cm}^{-1}$ (592-595nm)	$\sim 16863 \text{ cm}^{-1}$ – m
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	$\sim 16400 - 16100 \text{ cm}^{-1}$ (609-621nm)	$\sim 16181 \text{ cm}^{-1}$ – F $\sim 15949 \text{ cm}^{-1}$ – o

F-forte; o-ombro; f-frac; m-média.

Fonte: próprio autor (2016).

Tabela 27 – Desdobramento dos níveis 7F_J ($J = 0, 1$ e 2) e atividade das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Eu^{3+} para as simetrias D_{3h} e D_{2d} .

Simetrias	J=0			J=1			J=2		
	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM	Γ	DE	DM
D_{3h}	A_1	-	-	A'_2	-	+	A'_1	-	-
				E''	-	+	A'_2	-	+
							E''	+	-
							E''	-	+
D_{2d}	A_1	-	-	A_2	-	+	A_1	-	-
				E	+	+	B_1	-	-
							B_2	+	-
							E	+	+

Γ = representação irreduzível; DE = transição por dipolo elétrico; DM = transição por dipolo magnético

Fonte: próprio autor (2016).

O fato da intensidade correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ser relativamente mais intensa que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é um indicativo da ausência de centro de inversão no composto, sugerindo um ambiente de baixa simetria (CAO et al., 2011; MARÇAL et al., 2012). Essa evidência afasta a possibilidade de simetria ambiente D_{3d} em torno do íon Eu^{3+} (PORCHER; CARO, 1972). A eliminação desse grupo pontual também é confirmada pela presença da banda de baixa intensidade correspondente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

Analisando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, podemos eliminar a simetria C_{3v} , pois no espectro do composto não foram observados desdobramentos para o pico de maior intensidade, característicos de uma espécie E duplamente degenerada. O espectro também não é compatível com o grupo pontual D_{4d} porque este apresenta uma única banda correspondente à

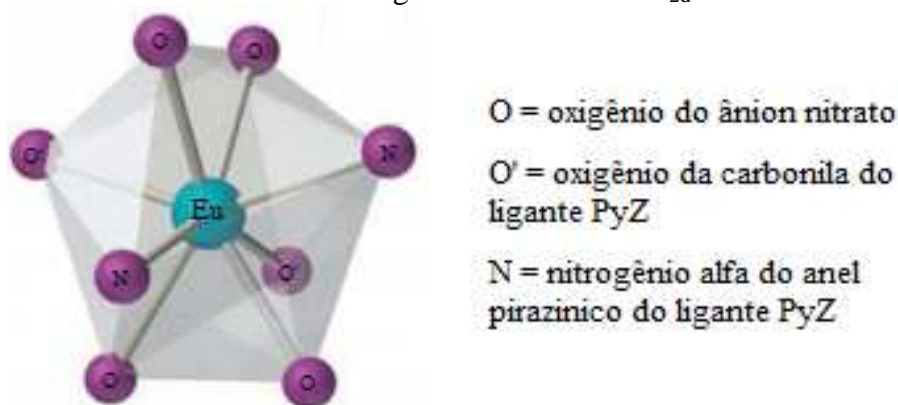
transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Logo, analisando as transições propostas por Forsberg (Tabela 27), conclui-se que a simetria real que mais se aproxima do composto em estudo é a D_{2d} e/ou D_{3h} .

Baseado nas observações feitas a respeito das evidências espectroscópicas, juntamente com a estequiometria considerada para o composto e o fato deste apresentar número de coordenação oito, supõe-se que o íon európio encontra-se envolvido em um ambiente químico mais próximo da simetria D_{2d} com distorção para C_{4v} ou S_4 .

Podemos propor baseado na análise de fluorescência do composto que a geometria que melhor descreve a coordenação em torno do európio é a do dodecaedro de faces triangulares. Para estabelecer o arranjo geométrico deste composto devemos considerar que o íon lantanídeo esteja circundado por quatro ligantes bidentados, ou seja, cada um possuindo dois sítios de coordenação, que no caso do composto em questão são a PyZ e o ânion NO_3^- . O európio é octacoordenado pelos dois átomos de oxigênio de dois ânions nitrato e pelos dois átomos (“N,O-doador”) das duas moléculas do ligante PyZ.

Como nos complexos estudados, a esfera de coordenação interna apresenta a mesma acomodação dos ligantes. As conclusões obtidas para o composto de európio podem ser estendidas a todos os compostos, mesmo que a análise de difração de raios-X do pó tenha evidenciado a existência de três séries isomórficas distintas. A Figura 112 ilustra o arranjo geométrico para o poliedro de coordenação proposto.

Figura 112 – Poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} no composto PyZ-Eu descrito como um dodecaedro trigonal com simetria D_{2d} .



Fonte: Adaptado de <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistryv1.0m/s27-04-coordination-compounds.html>.

A caracterização anterior diz a respeito ao cromóforo $[LnO_6N_2]$, necessitando de dados adicionais de difração de raios-X para uma avaliação do poliedro no cristal. A única

forma de comprovar tal hipótese seria medindo os comprimentos e ângulos das ligações nos compostos, que naturalmente exigiria a análise cristalográfica de raios-X de monocristais.

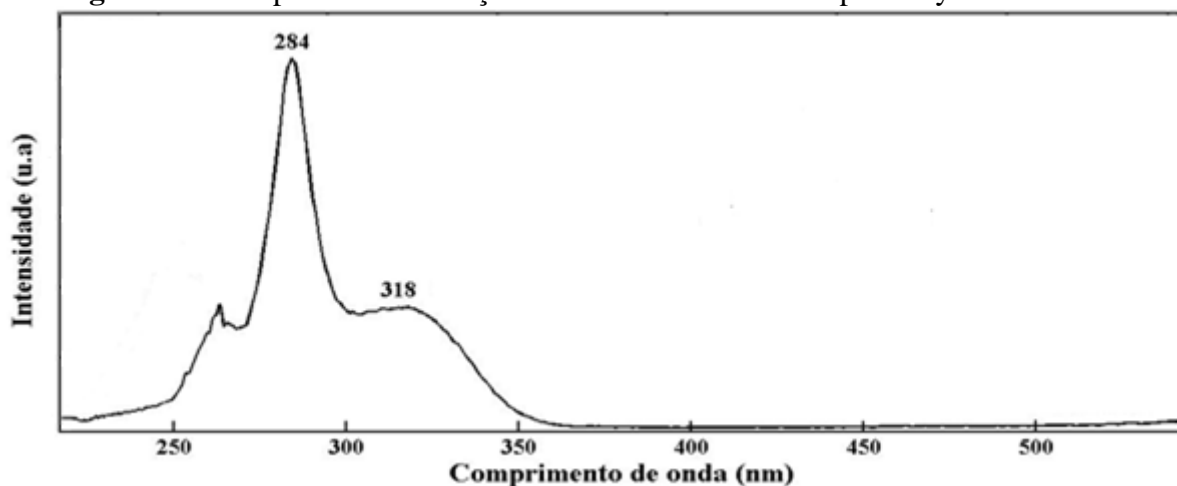
5.13.2.4 Estudo espectroscópico do complexo de PyZ-Tb

O espectro de excitação do composto $[\text{Tb}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ está representado na Figura 113, sendo registrado no intervalo espectral de 220 a 500 nm, com emissão monitorada na transição hipersensitiva $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (~544 nm).

5.13.2.4.1 Espectroscopia de excitação do complexo de Tb^{3+}

O espectro de excitação do complexo com o íon térbio apresenta duas bandas com máximos de excitação em 284 e 318 nm, referentes às transições permitidas $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$ e $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$, respectivamente, que são pertencentes ao ligante PyZ. Deve-se informar que a presença de bandas finas referentes às transições intraconfiguracionais f-f do íon Tb^{3+} não foram observadas. É importante frisar que o espectro de excitação do complexo apresenta bandas de alta intensidade na região de absorção do ligante PyZ, reforçando o grande potencial do ligante de atuar como “antena” no processo de transferência de energia ligante- Tb^{3+} .

Figura 113 – Espectro de excitação no estado sólido do composto PyZ-Tb à 298 K.

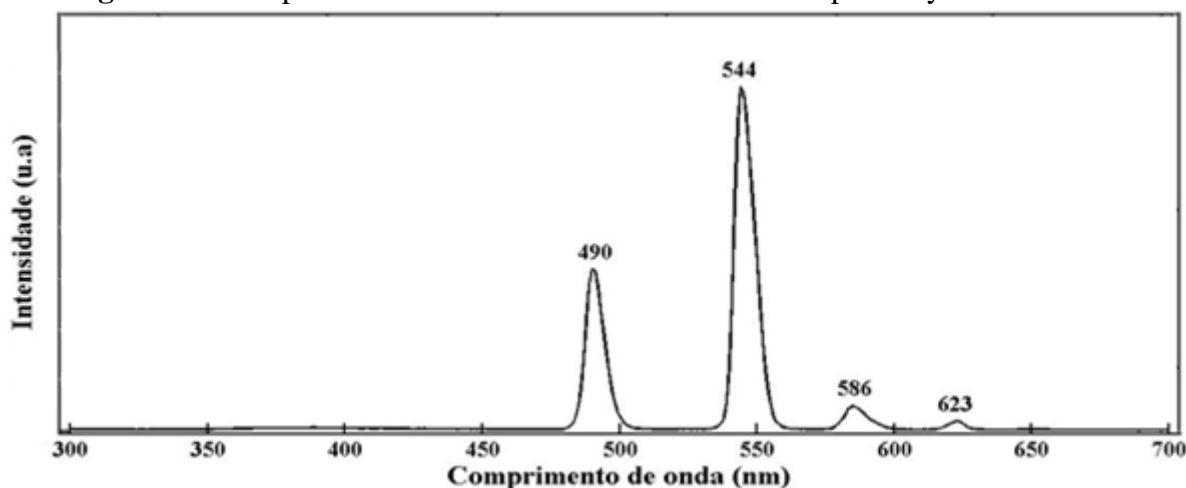


Fonte: próprio autor (2016).

5.13.2.4.2 Espectroscopia de emissão do complexo de Tb³⁺

O espectro de emissão do complexo [Tb(PyZ)₂(NO₃)₂]NO₃.H₂O mostrado na Figura 114 foi registrado na faixa espectral de 300 a 700 nm, com excitação via banda do ligante correspondente a 284 nm. Este espectro apresentou bandas de transições características do nível excitado ⁵D₄ do íon Tb³⁺ para os níveis ⁷F₆, ⁷F₅, ⁷F₄ e ⁷F₃, sendo a transição hipersensível ⁵D₄→⁷F₅ a mais intensa. Vale ressaltar que espectro de emissão do complexo de Tb³⁺ não apresentou bandas largas referentes à emissão do ligante PyZ. Com base nessa observação podemos sugerir que o processo de transferência de energia desse ligante para os níveis excitados do térbio se dá de forma eficiente.

Figura 114 – Espectro de emissão no estado sólido do composto PyZ-Tb à 298 K.

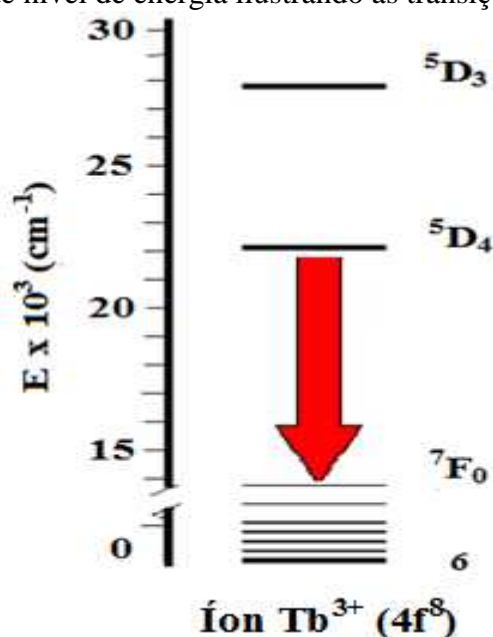


Fonte: próprio autor (2016).

A elevada degenerescência do nível excitado ⁵D₄ do íon Tb³⁺, torna inviável a realização da análise estrutural ou da simetria desse complexo, como é feito geralmente com os compostos contendo o íon Eu³⁺ (LI; SELVIN, 1995). Portanto, o estudo das propriedades espectroscópicas desses complexos tem atraído menos atenção quando comparado aos compostos do íon Eu³⁺. Para o caso dos complexos de Tb³⁺, os processos de sensibilização mediante irradiação ultravioleta ocorrem de maneira semelhante àqueles dos complexos de Eu³⁺. No entanto, a condição necessária para que o processo ocorra é que o estado tripleto do ligante se encontre numa posição de energia maior ou em ressonância com o primeiro estado emissor ⁵D₄ (~20400 cm⁻¹) do íon Tb³⁺ (RICHARDSON, 1982).

Na Figura 115 está representado um diagrama simplificado de níveis de energia para o íon térbio, que mostra a transição do primeiro estado emissor para os níveis fundamentais.

Figura 115 – Diagrama de nível de energia ilustrando as transições típicas para o íon Tb^{3+} .



Fonte: próprio autor (2016).

Para evitar o fenômeno de retro-transferência de energia, ${}^5D_4 \rightarrow T_1$ (processo não radiativo), sugere-se que a transferência de energia intramolecular para ao íon Tb^{3+} é mais efetiva quando a energia do estado tripleto do ligante encontra-se 2000 cm^{-1} acima do primeiro nível emissor 5D_4 do íon metálico. Contudo, o processo de cruzamento intersistema (CIS) será mais favorecido quando a diferença de energia (ΔE) entre os estados singletos e tripletos do ligante [$S(1\pi\pi) - T(1\pi\pi)$] apresentarem ordem de magnitude em torno de 5000 cm^{-1} (LATVA et al., 1997; STEEMERS et al., 1995).

A Tabela 28 apresenta as bandas referentes às transições observadas no espectro de emissão do complexo de térbio.

Tabela 28 – Energias de transição dos níveis ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 6-3$) observadas no espectro de emissão do complexo PyZ-Tb.

Transição	λ (nm)	E (cm^{-1})
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$	490	~ 20408 – m
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$	544	~ 18382 – F
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$	586	~ 17065 – f
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$	623	~ 16051 – f

F-forte; f-fraca; m-média

Fonte: próprio autor (2016).

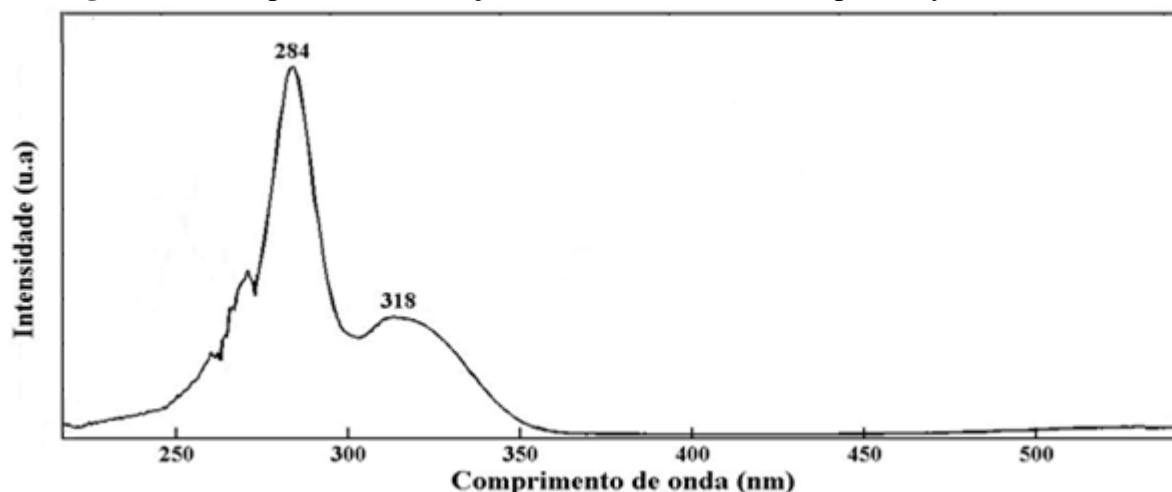
5.13.2.5 Estudo espectroscópico do complexo PyZ-Sm

O espectro de excitação do complexo $[\text{Sm}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com emissão monitorada na transição hipersensitiva ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ (~641 nm) foi registrado no intervalo espectral de 220 nm a 590 nm (Figura 116).

5.13.2.5.1 Espectroscopia de excitação do complexo de Sm^{3+}

O espectro de excitação do complexo de Sm^{3+} exibe bandas largas e intensas na faixa espectral de 220 a 350 nm provenientes das transições centradas nos ligantes (antena), devido à transferência de energia da PyZ para o íon samário. As bandas observadas no espectro aparecem com máximos em torno de 284 e 318 nm, atribuídas às transições permitidas $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_n$, pertencentes ao ligante PyZ. Este espectro não apresenta as bandas finas que correspondem às transições intraconfiguracionais $4f^5$ envolvendo o estado fundamental ${}^6\text{H}_{5/2}$ e os estados excitados do íon Sm^{3+} .

Figura 116 – Espectro de excitação no estado sólido do composto PyZ-Sm à 298 K.



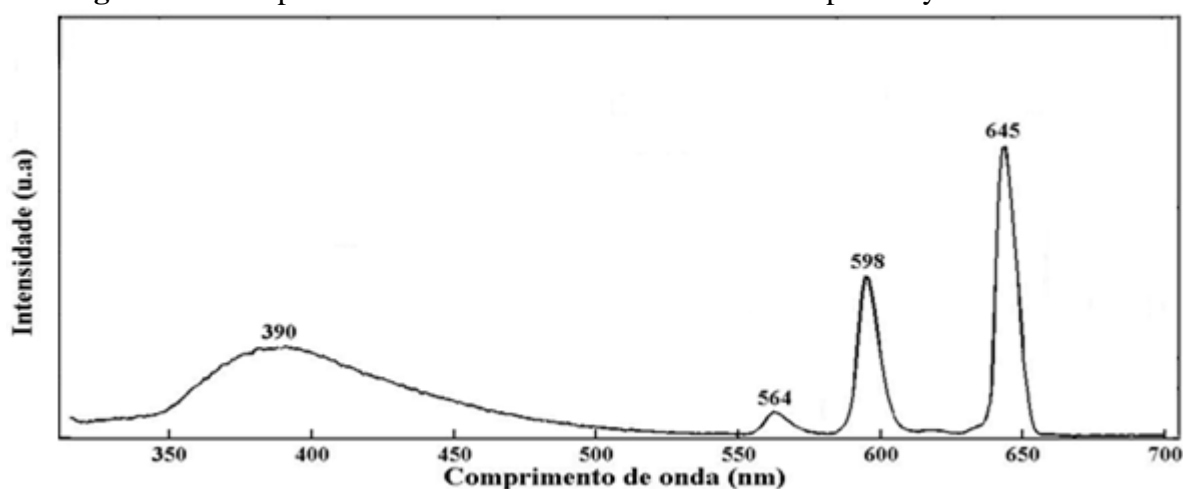
Fonte: próprio autor (2016).

5.13.2.5.2 Espectroscopia de emissão do complexo de Sm^{3+}

O espectro de emissão do complexo $[\text{Sm}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ registrado na faixa espectral de 300 a 700 nm, com excitação monitorada em 284 nm é apresentado na Figura 117. Como pode ser observado, esse espectro mostra bandas de emissão características das transições ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2$ e $9/2$) centradas no íon Sm^{3+} , sendo que neste complexo a

banda mais intensa é aquela atribuída a transição hipersensitiva ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$, indicando que o mecanismo de dipolo elétrico forçado predomina sobre o mecanismo de dipolo magnético. A banda larga e de fraca intensidade centrada em 390 nm é oriunda da emissão (fluorescência) do ligante PyZ correspondente à transição entre os estados singletos $S_n \rightarrow S_0$. A presença dessa banda sugere que a transferência intramolecular de energia do ligante para os níveis excitados do samário não é eficiente, indicando que o ligante PyZ não é um bom sensibilizador de luminescência para o íon Sm^{3+} (TAHA et al., 2015).

Figura 117 – Espectro de emissão no estado sólido do composto PyZ-Sm à 298 K.



Fonte: próprio autor (2016).

A Tabela 29 apresenta as bandas referentes às transições observadas no espectro de emissão do complexo de samário.

Tabela 29 – Energias de transição dos níveis ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 5/2, 7/2$ e $9/2$) observadas no espectro de emissão do complexo PyZ-Sm.

Transição	λ (nm)	E (cm^{-1})
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	564	~ 17730 – f
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	598	~ 16750 – m
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	645	~ 15600 – F

F-forte; m-média; f-fraca.

Fonte: próprio autor (2016).

Na literatura são encontrados vários trabalhos na qual os pesquisadores relatam as propriedades luminescentes de complexos formados pelos íons lantanídeos európio e térbio.

No entanto, poucos são os trabalhos que abordam os aspectos luminescentes dos complexos de samário e de outros íons lantanídeos que apresentam emissão na região do visível.

Com a finalidade de realizar um estudo comparativo entre o comportamento hipersensível dos íons Sm^{3+} e Eu^{3+} , calculou-se a relação entre as intensidades da transição permitida por dipolo elétrico forçado (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$) e a transição permitida por dipolo magnético (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$), que é dado pela seguinte equação abaixo:

$$I(\text{Sm}^{3+}) = \frac{{}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}}{{}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}} \quad (\text{Eq.14})$$

A influência da simetria do campo ligante no complexo do íon európio pode ser determinada pela razão de assimetria dada pela equação a seguir:

$$I(\text{Eu}^{3+}) = \frac{{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2}{{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1} \quad (\text{Eq.15})$$

O valor do resultado do parâmetro de intensidade experimental é usado para indicar o quanto a transição do tipo dipolo elétrico forçado predomina sobre a transição de dipolo magnético. Para valores elevados desse parâmetro, temos a indicação de um ambiente químico altamente polarizável ao redor do íon Ln^{3+} , indicando baixa simetria. Quando os valores do parâmetro de intensidade são baixos, há uma evidência de um ambiente pouco polarizável, sugerindo que o íon ocupa um sítio de alta simetria.

Foster e Richardson (1983) consideram o valor dessa relação como função da polarizabilidade do ligante. O valor da relação entre as áreas das bandas relativas às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ são interpretados por vários autores com a simetria que envolve o íon.

A banda correspondente à transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, característica do íon samário e európio, respectivamente, é tomada como um padrão interno pelo fato de ser pouco afetada pelo ambiente do campo ligante no qual está presente o íon. Essas transições apresentam natureza dipolo magnético e são usadas para a medida das intensidades relativas das outras transições (ISHIZAKA; NOZAKI; KUROKAWA, 2002; NASSAR; SERRA; SOUZA-AGUIAR, 1998).

Em geral, nos complexos de Eu^{3+} , observa-se que quando valor de $I(\text{Eu}^{3+})$ é alto, a simetria do complexo é relativamente baixa. A razão de assimetria do Sm^{3+} e do Eu^{3+} foi

calculada e apresentou valores de $\sim 4,8$ e $\sim 4,4$, respectivamente. Os valores relativamente elevados da razão encontrados para estes complexos é um indicativo de um ambiente químico altamente polarizável (fortes campos elétricos), sugerindo um ambiente de baixa simetria em torno dos íons Sm^{3+} e do Eu^{3+} . Vale ressaltar que existe uma correlação entre a razão de assimetria do $I(\text{Sm}^{3+})$ e $I(\text{Eu}^{3+})$ indicando semelhança no comportamento hipersensível entre os complexos de samário e európio.

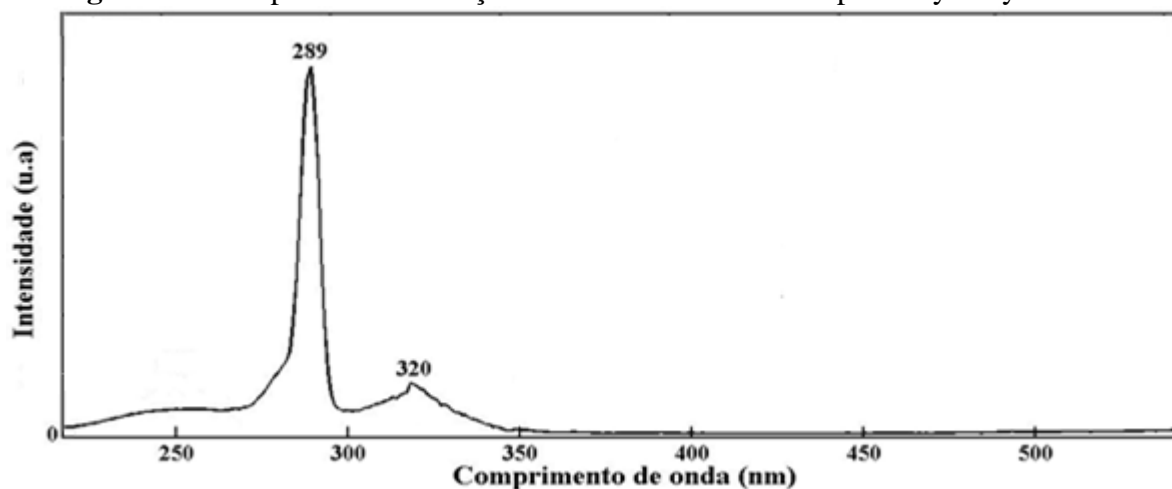
5.13.2.6 Estudo espectroscópico do complexo PyZ-Dy

O espectro de excitação do complexo $[\text{Dy}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ está ilustrado na Figura 118, e foi obtido no intervalo espectral de 220-530 nm, monitorando-se o comprimento de onda de máxima emissão (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$) em 570 nm.

5.13.2.6.1 Espectroscopia de excitação do complexo de Dy^{3+}

O espectro de excitação do composto é caracterizado pela presença de duas bandas de absorção, com máximos em aproximadamente 289 e 320 nm, atribuídas as transições dos estados singletos ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_n$) do ligante coordenado ao metal. As bandas estreitas decorrentes das transições intraconfiguracionais $4f^9$ do íon Dy^{3+} não foram observadas, indicando que o ligante PyZ pode ser bastante eficaz na transferência de energia aos íons lantanídeos, demonstrando assim sua potencial aplicação em atuar como antena.

Figura 118 – Espectro de excitação no estado sólido do composto PyZ-Dy à 298 K.

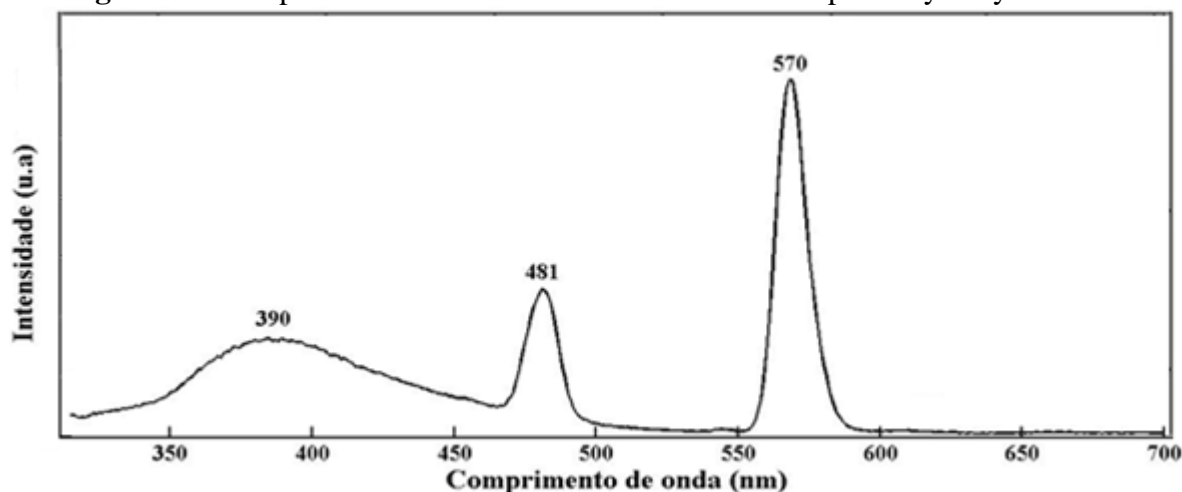


Fonte: próprio autor (2016).

5.13.2.6.2 Espectroscopia de emissão do complexo de Dy³⁺

O espectro de emissão do complexo [Dy(PyZ)₂(NO₃)₂]NO₃·H₂O foi registrado na faixa espectral de 330 a 700 nm, sob excitação a 289 nm e está representado na Figura 119. O espectro do complexo apresenta duas bandas de emissão características do íon Dy³⁺, atribuídas às transições ⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2} e ⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}, respectivamente. Também é importante observar que o espectro apresenta uma banda larga atribuída a emissão do ligante PyZ abaixo de 600 nm, correspondente à transição entre os estados singletos excitados para o estado singlete fundamental do ligante (S_n→S₀). Esse resultado indica que os processos de transferência de energia intramolecular do ligante para os níveis excitados do disprósio não ocorrem de forma eficiente (TAHA et al., 2015).

Figura 119 – Espectro de emissão no estado sólido do composto PyZ-Dy à 298 K.



Fonte: próprio autor (2016).

A Tabela 30 apresenta as bandas referentes às transições observadas no espectro de emissão do complexo de disprósio obtido no estado sólido.

Tabela 30 – Energias de transição dos níveis ⁴F_{9/2}→⁶H_J (J = 15/2 e 13/2) observadas no espectro de emissão do complexo PyZ-Dy.

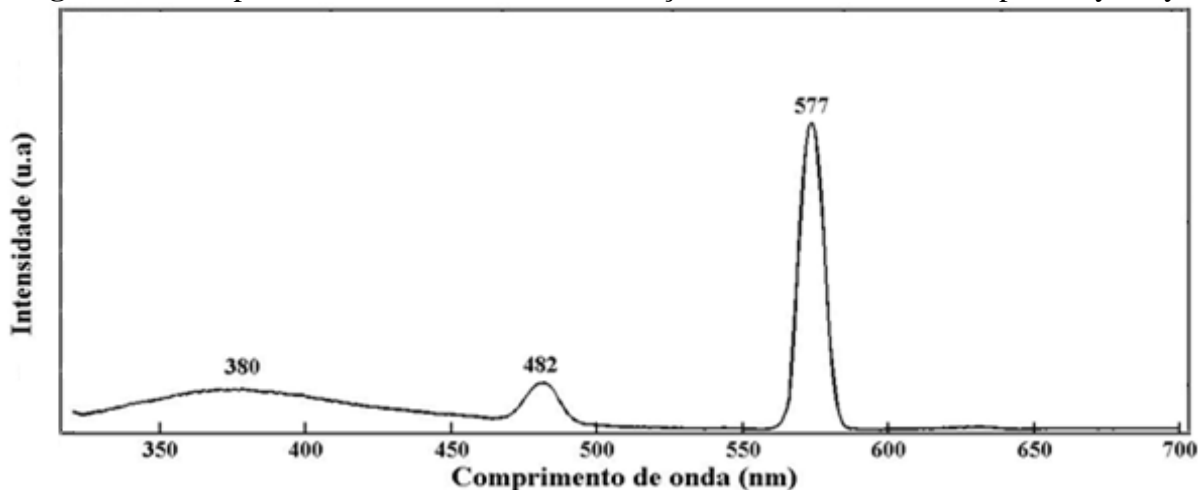
Transição	λ (nm)	E (cm ⁻¹)
⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2}	481	~20790 – m
⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{13/2}	570	~17544 – F

F-forte; m-média.

Fonte: próprio autor (2016).

O espectro de emissão do complexo PyZ-Dy também foi obtido em solução de acetonitrila (Figura 120), mantendo-se as mesmas condições utilizados para o registro do espectro do composto no estado sólido.

Figura 120 – Espectro de emissão obtido em solução de acetonitrila do composto PyZ-Dy.



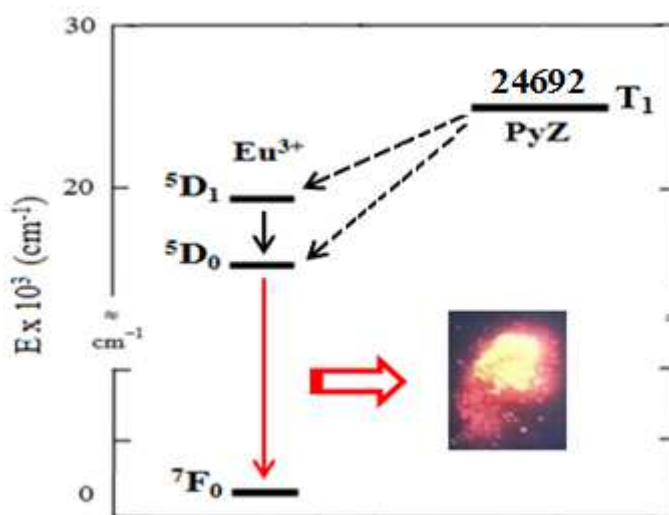
O efeito do solvente é evidenciado neste complexo. Analisando os espectros, pode-se observar entre estes, que a banda de emissão devido à transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ foi a que apresentou maior intensidade. Verifica-se ainda, que o espectro registrado em solução apresenta um pequeno deslocamento no comprimento de onda máximo da banda correspondente a transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, quando comparado ao obtido no estado sólido. Essa mudança para região de menor energia pode está relacionada possivelmente ao efeito do solvente ou até mesmo a um maior grau de movimento das moléculas em solução. É importante ressaltar que houve diferenças entre os espectros obtidos no estado sólido e em solução, principalmente devido à presença da banda atribuída à transição ($S_n \rightarrow S_0$) centrada no ligante em torno de 390 nm, que em solução apresentou-se mais alargada e deslocada do que esta transição no complexo no estado sólido.

Com o intuito de realizar um estudo comparativo, determinou-se a relação entre as intensidades das transições $I({}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2})$ e $I({}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2})$. No estado sólido, a intensidade relativa da emissão ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (amarelo) para a emissão ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (azul) é de 2,3 e 1,1 em solução de acetonitrila, indicando que o íon Dy^{3+} ocupa um ambiente químico de baixa simetria sem centro de inversão (GUPTA et al., 2013).

5.13.3 Diagrama de níveis de energia

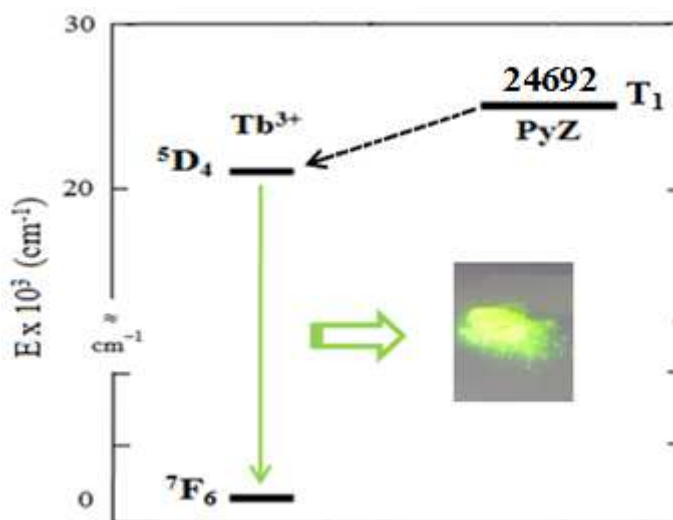
A partir dos espectros fotoluminescentes do complexo de Gd^{3+} foi possível construir um diagrama de níveis de energia para os compostos de Eu^{3+} e Tb^{3+} . O mesmo nos permite inferir o provável mecanismo de transferência de energia entre os níveis excitados 4f do íon Eu^{3+} ou Tb^{3+} e o estado tripleto excitado de mais baixa energia do ligante. Os níveis de energia dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} e do ligante PyZ estão apresentados no diagrama das Figuras 121 e 122. Para simplificação, são mostrados apenas os estados excitados de interesse.

Figura 121 – Diagrama parcial dos níveis de energia do estado tripleto do ligante PyZ e dos estados emissores do íon Eu^{3+} .



Fonte: próprio autor (2016).

Figura 122 – Diagrama parcial dos níveis de energia do estado tripleto do ligante PyZ e dos estados emissores do íon Tb^{3+} .



Fonte: próprio autor (2016).

Tomando como base os diagramas de energia, pode-se observar que o nível tripleto (estado excitado) do ligante nos complexos está energeticamente muito acima dos estados emissores dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , que são os níveis responsáveis pela emissão no visível. Este fato favorece o mecanismo de transferência de energia, que pode ser realizada pelos níveis emissores $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} e pelo nível emissor $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} , proporcionando, neste caso, forte luminescência nos complexos, comprovando que o ligante PyZ deve atuar como “antena” na sensibilização dos íons em estudo.

Contudo, o processo de transferência de energia do nível tripleto do ligante para o primeiro estado excitado dos íons Ln(III) será considerado ideal quando a diferença de energia ($\Delta E = ^3\pi\pi^* - ^5\text{D}_1$) apresentar ordem de magnitude entre 2500-4000 cm^{-1} para o Eu^{3+} e 2500-4500 cm^{-1} para o Tb^{3+} (LATVA et al., 1997). O nível $^5\text{D}_0$ do Európio apresenta valores de energia em torno 17293 cm^{-1} e o nível $^5\text{D}_4$ do térbio em 20568 cm^{-1} , portanto, menores que o nível de energia tripleto do ligante PyZ. A diferença de energia entre o estado $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} e o nível mais baixo de energia do estado tripleto do ligante é 4124 cm^{-1} , mostrando que a transferência de energia do ligante PyZ para o Tb^{3+} é eficiente, não havendo nesse caso, retro-transferência de energia para o nível T_1 do ligante. Por outro lado, a diferença de energia entre o estado $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} e o tripleto do ligante é 7399 cm^{-1} , o que torna o ligante PyZ pouco eficiente na sensibilização do íon Eu^{3+} . A partir da análise dos diagramas, observa-se a maior sensibilização do complexo de térbio quando comparado ao de európio, o que pode ser justificado pela menor sobreposição entre o estado tripleto do ligante e os estados excitados do íon Eu^{3+} , uma vez que o aumento do rendimento quântico é tanto mais acentuado quando maior a ressonância entre esses níveis (SONG et al., 2012).

Diante destes resultados sugerimos, portanto, que os complexos podem ser possivelmente aplicados como marcadores em ensaios imunoluminescentes. Os fatores avaliados podem ser usados como suporte para elaboração de uma metodologia para o diagnóstico clínico da tuberculose. Dessa forma, espera-se que os complexos sintetizados e avaliados apresentem as características inerentes a sua utilização na área da saúde, mais especificamente, como um marcador luminescente que possa auxiliar no diagnóstico da tuberculose e no resultado do tratamento.

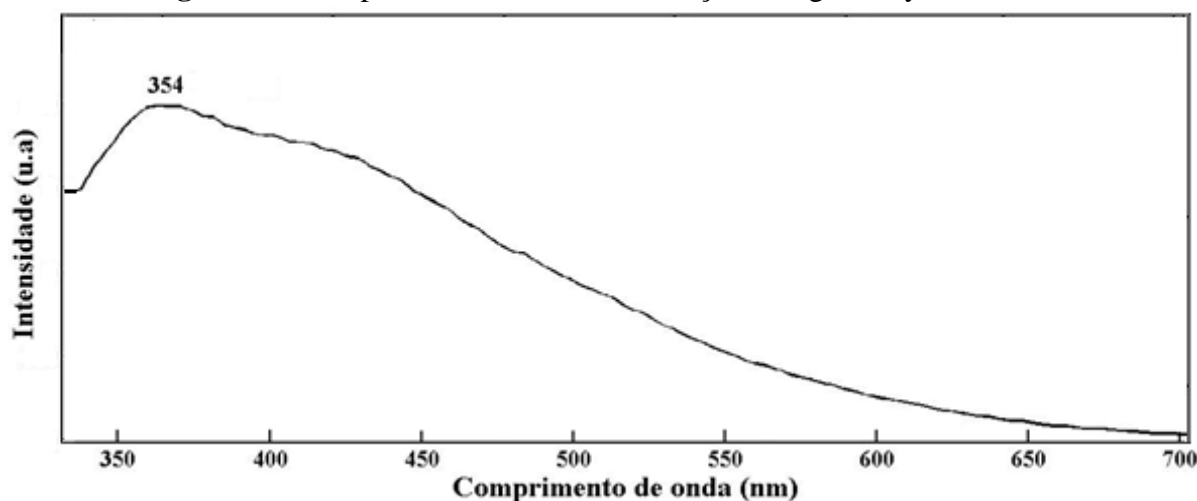
5.13.4 Espectroscopia de Luminescência em solução

Foi realizado também o estudo fotoluminescente do ligante PyZ e dos complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} e Nd^{3+} . Os compostos foram submetidos à análise em solução de acetonitrila com concentração em quantidade de matéria em torno de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente. Para o registro dos espectros de emissão, foram utilizados os comprimentos de onda de excitação com maior intensidade na região em que os mesmos absorvem.

5.13.4.1 Espectroscopia de emissão do ligante (PyZ)

Na Figura 123 é mostrado o espectro de emissão do ligante PyZ registrado no intervalo entre 340-700 nm. Observa-se que não há muita diferença entre os espectros do ligante obtido, tanto no estado sólido (Figura 107), como em solução. Ambos os espectros apresentam bandas na região entre 350–360 nm. Mas vale salientar, que o perfil da banda próxima de 354 nm no espectro registrado em solução se mostrou mais alargada, quando comparada com a mesma no espectro obtido no estado sólido, que se mostrou mais bem definida. O alargamento da banda no espectro é justificado possivelmente devido ao efeito do solvente (WANG et al., 2005). Esta banda está relacionada com as transições $S_n \rightarrow S_0$ (onde $n = 1$ e 2) com um forte caráter $\pi^* \rightarrow \pi$.

Figura 123 – Espectro de emissão em solução do ligante PyZ à 298 K.



Fonte: próprio autor (2016).

5.13.4.2 Espectroscopia de emissão dos complexos com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+}

Para obter os espectros de emissão em solução, foram escolhidos os mesmos comprimentos de ondas da excitação das amostras em estado sólido. Os complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} foram excitados em 618 nm e 544 nm, respectivamente. Os espectros desses compostos, tanto em estado sólido, como em solução, não apresentaram mudanças significativas. Observou-se também, que as bandas referentes às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^5\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^5\text{F}_4$ típicas do íon európio não foram observadas no espectro em solução. A ausência dessas transições pode ser atribuída ao efeito do solvente, que por provocar o alargamento das bandas, aliado ao fato destas serem de baixa intensidade, as torna não evidente no espectro. Em ambos os casos, as bandas dos espectros de emissão obtidos em solução não sofreram deslocamentos consideráveis em comparação aos espectros registrados no estado sólido.

De acordo com Strashnikova et al. (1999), o deslocamento das bandas pode estar relacionado com o ambiente químico no qual os íons estão inseridos. Considerando o fato da acetonitrila ser um solvente pouco coordenante, podemos sugerir uma ausência de interferência do solvente neste caso, não alterando assim o ambiente de simetria em torno do íon.

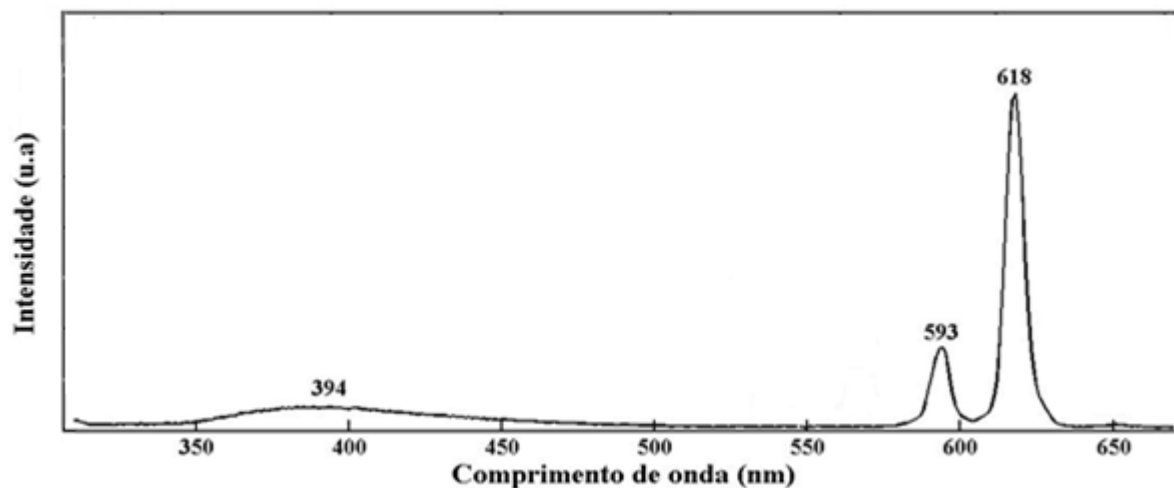
Nas Figuras 124 e 126 são mostrados os espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} em solução de acetonitrila.

O complexo $[\text{Eu}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresentou luminescência em solução de acetonitrila. O espectro de emissão do composto apresentou bandas características do íon Eu^{3+} , atribuídas às transições eletrônicas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (593 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (618 nm). A transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em 618 nm é responsável pela emissão da cor vermelha do composto, onde a banda correspondente a essa transição é a mais intensa (CHEN; YANG; HOLLIDAY, 2008). Assim como no estado sólido (Figura 111), o espectro em solução exibiu uma banda larga e de baixa intensidade entre 350-450 nm, correspondente à emissão do ligante PyZ (fluorescência), indicando uma transferência de energia ineficiente.

O espectro de emissão do composto $[\text{Tb}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtido em solução de acetonitrila também apresentou luminescência. A análise do espectro nos permite verificar a presença das seguintes transições eletrônicas características do íon Tb^{3+} , $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (491 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (544 nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (586 nm) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (623 nm). A banda em 544 nm mostra uma alta intensidade relativa, sendo a responsável pela emissão da cor verde do complexo (ZHENG et al., 2001). Na região de 300 a 450 nm é possível observar a presença de uma

banda larga referente à emissão do ligante, isto devido a uma transferência intramolecular não eficiente de energia.

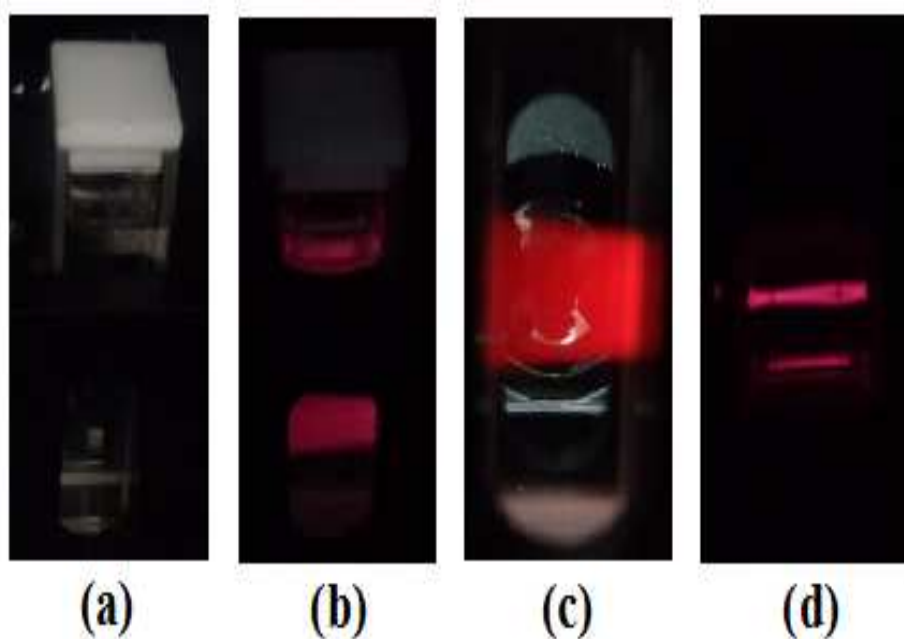
Figura 124 – Espectro de emissão em solução de acetonitrila do composto PyZ-Eu à 298 K.



Fonte: próprio autor (2016).

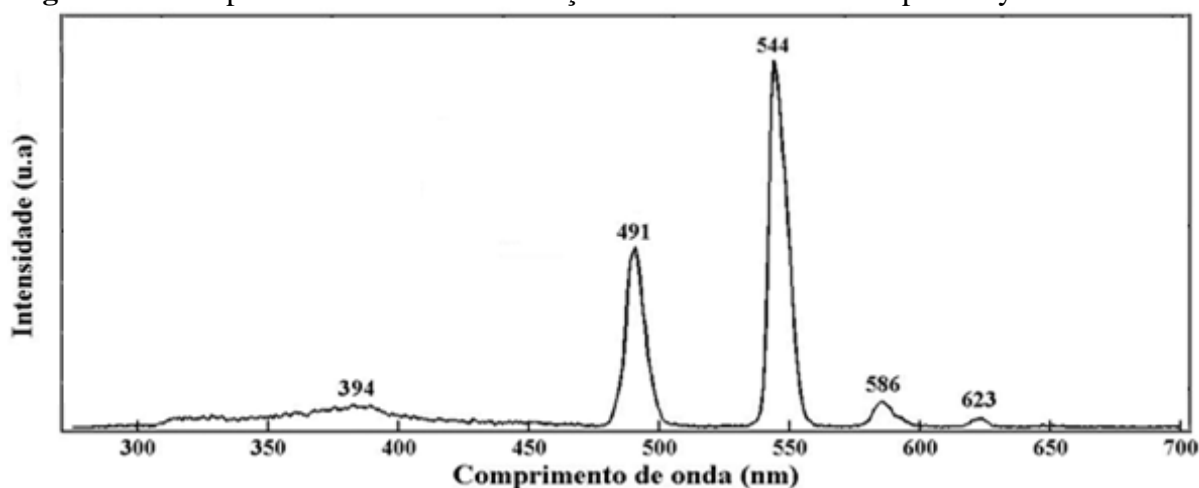
A Figura 125 mostra o complexo PyZ-Eu na ausência e na presença de incidência da radiação ultravioleta, mostrando que sua emissão é vermelha na região do visível.

Figura 125 – Complexo PyZ-Eu: (a) sem a presença da luz ultravioleta; (b), (c) e (d) com a presença da luz ultravioleta.



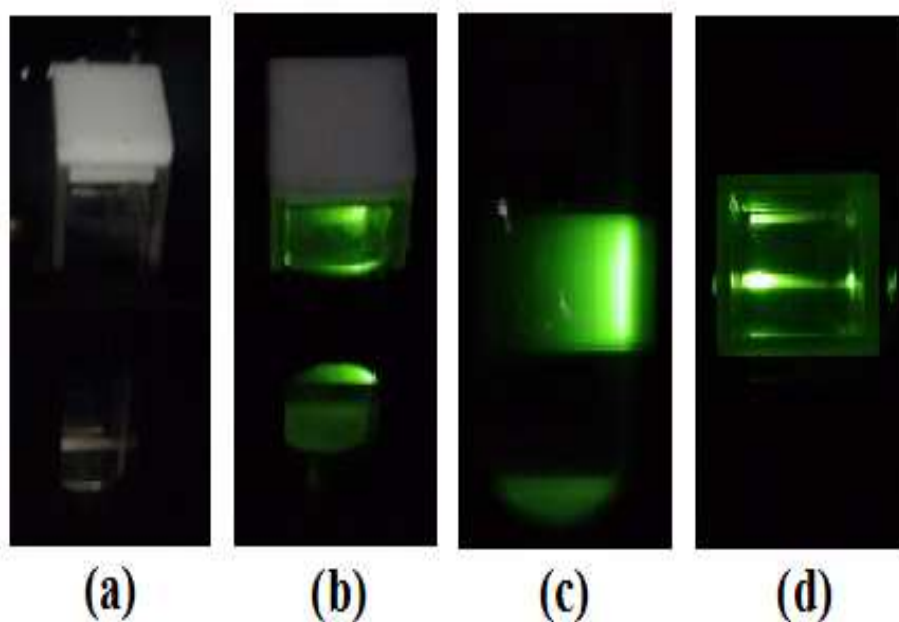
Fonte: próprio autor (2016).

Figura 126 – Espectro de emissão em solução de acetonitrila do composto PyZ-Tb à 298 K.



A Figura 127 mostra o complexo PyZ-Tb na ausência e na presença de incidência da radiação ultravioleta, mostrando que sua emissão é verde na região do visível.

Figura 127 – Complexo PyZ-Tb: (a) sem a presença da luz ultravioleta; (b), (c) e (d) com a presença da luz ultravioleta.



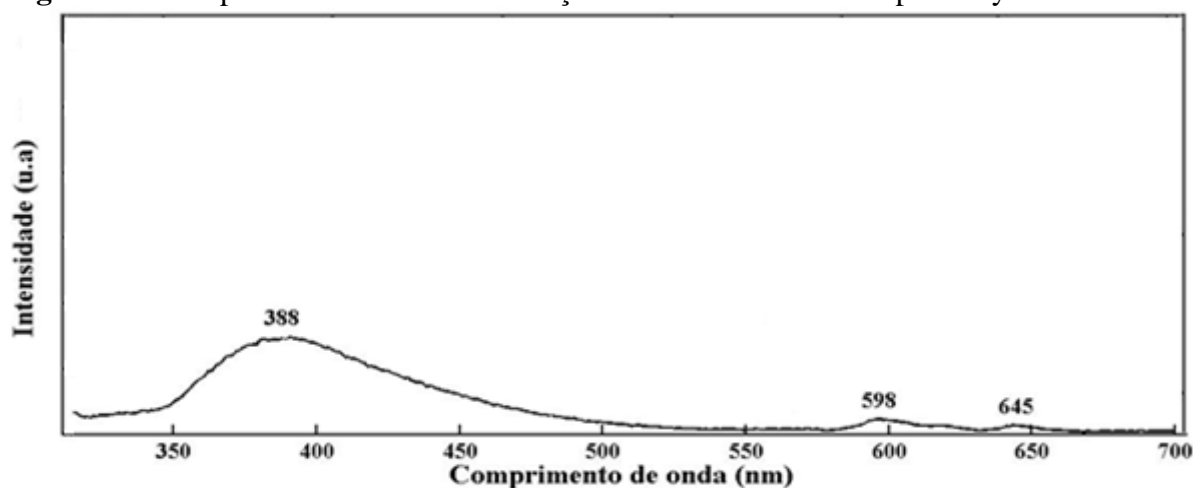
Fonte: próprio autor (2016).

5.13.4.3 Espectroscopia de emissão do complexo com o íon Sm^{3+}

O espectro de emissão do composto $[\text{Sm}(\text{PyZ})_2(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução é mostrado na Figura 128. De acordo com a análise dos dados, é possível observar a presença

de uma banda larga fracamente deslocada quando comparada ao espectro no estado sólido (Figura 117) em torno de 350 e 450 nm, correspondente a emissão do ligante PyZ, indicando uma transferência não eficiente de energia para o cátion Sm^{3+} . Para este complexo não foi observado luminescência em solução de acetonitrila, possivelmente devido à supressão da mesma pelos efeitos do solvente, já que no estado sólido o composto apresentou luminescência. É relatado na literatura, que os íons lantanídeos podem apresentar suas propriedades luminescentes suprimidas por solventes contendo OH, CH ou NH, decorrente da alta energia vibracional desses osciladores (BEEBY et al., 1999).

Figura 128 – Espectro de emissão em solução de acetonitrila do composto PyZ-Sm à 298 K.

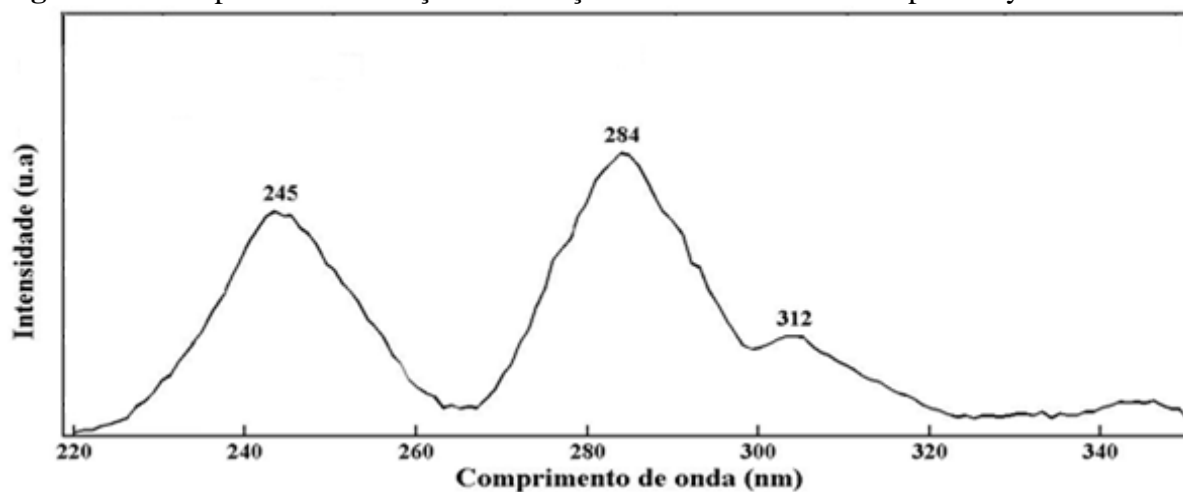


5.13.4.4 Espectroscopia de excitação e emissão dos complexos com os íons La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} e Nd^{3+}

5.13.4.4.1 *Espectroscopia de excitação e emissão do complexo com o íon La^{3+}*

Na Figura 129 é mostrado o espectro de excitação do complexo PyZ-La obtido com emissão monitorada no comprimento de onda de 390 nm. A partir da análise do espectro, observam-se duas bandas de intensidade relativamente alta em torno de 245 nm e 284 nm, outra banda de fraca intensidade centrada em 312 nm também é evidenciada. Estas bandas estão associadas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ da pirazinacarboxamida, indicando que o ligante absorve radiação na região do ultravioleta.

Figura 129 – Espectro de excitação em solução de acetonitrila do complexo PyZ-La à 298 K.

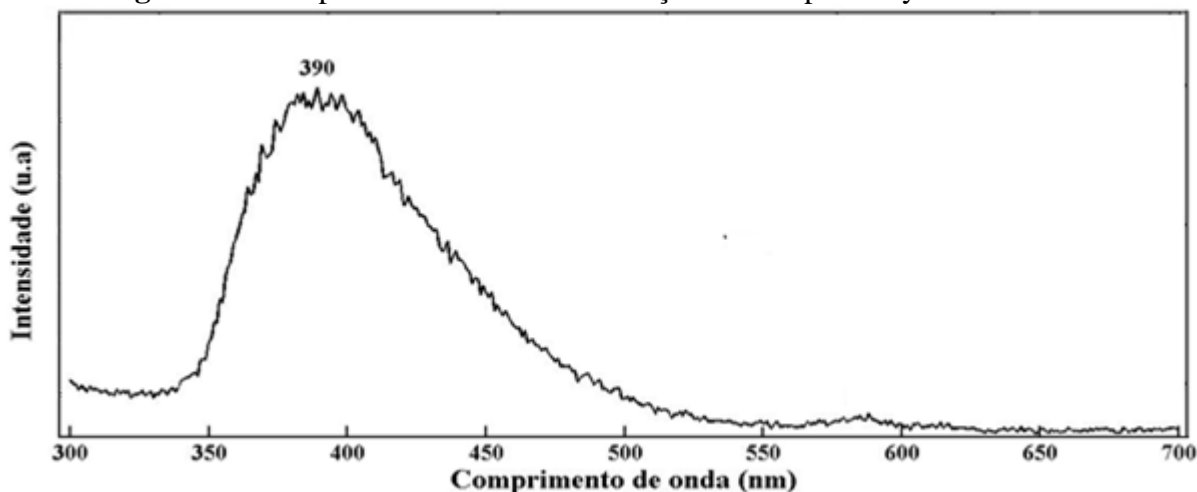


Fonte: próprio autor (2016).

O espectro de emissão do composto PyZ-La (Figura 130) foi obtido fixando o comprimento de onda da banda de maior intensidade do espectro de excitação ($\lambda_{exc}=284$ nm). A análise do espectro revelou a presença de uma banda centrada em 390 nm referente à emissão da pirazincarboxamida (PyZ), atribuída a transição entre os níveis singletos ($S_n \rightarrow S_0$) do ligante, com forte contribuição do estado de transição eletrônica $\pi \leftarrow \pi^*$.

O lantânio não apresenta luminescência proveniente do íon metálico, pois não possui elétrons no orbital 4f. Neste íon o único nível gerado é o 1S_0 , logo não há possibilidade de ocorrer transições intraconfiguracionais 4f-4f. Segundo Buono-Core e colaboradores (1990) quando não há níveis f, como no caso do íon em questão, observa-se a emissão localizada do ligante.

Figura 130 – Espectro de emissão em solução do complexo PyZ-La à 298 K.

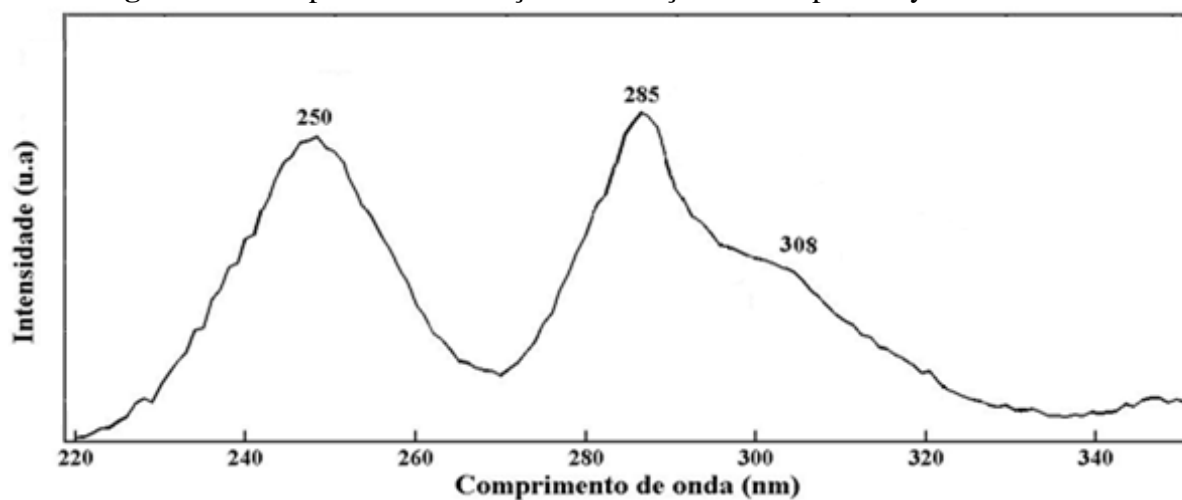


Fonte: próprio autor (2016).

5.13.4.4.2 Espectroscopia de excitação e emissão do complexo com o íon Ce^{3+}

O espectro de excitação do complexo $[Ce(PyZ)_2(NO_3)_2]NO_3 \cdot 2H_2O$ está apresentado na Figura 131. Este espectro foi obtido fixando o comprimento de onda em $\lambda_{em} = 380$ nm. Analisando o espectro, observa-se a presença de duas bandas largas em 250 nm e 285 nm que aparecem na região de absorção do ligante e podem ser atribuídas as transições permitidas entre os estados singletos ($S_0 \rightarrow S_1$) da pirazincarboxamida. É possível observar também uma banda na forma de ombro em 308 nm, a qual pode ser atribuída à transição eletrônica $5d \leftarrow 4f$ do íon Ce^{3+} .

Figura 131 – Espectro de excitação em solução do complexo PyZ-Ce à 298 K.



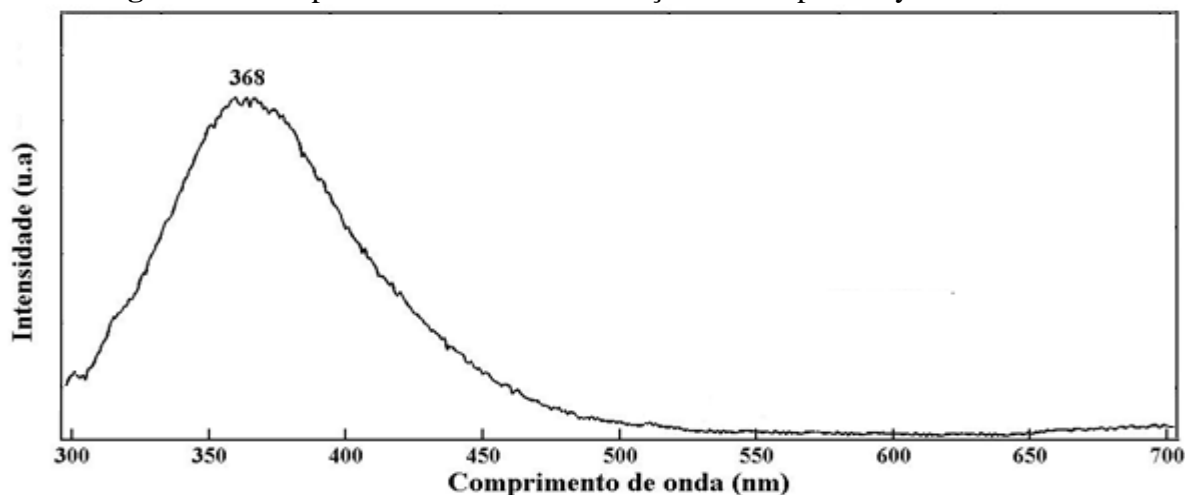
Fonte: próprio autor (2016).

A configuração eletrônica do íon Ce^{3+} é $[Xe] 4f^1$, sendo, portanto uma configuração com número ímpar de elétrons. A luminescência apresentada pelo íon cério em geral surge da configuração excitada $5d^1$, de onde os fótons decaem para os multipletos do estado fundamental $^2F_{5/2}$ e do estado excitado $^2F_{7/2}$ da configuração $4f^1$. Geralmente o Ce^{3+} apresenta emissão na região do UV, caracterizada por uma banda larga de luminescência. No entanto, pode apresentar emissão na região azul e no caso específico de alguns compostos pode emitir na região verde e/ou vermelho do espectro (CARNALL, 1979).

O espectro de emissão do complexo de cério (Figura 132) foi obtido monitorando a excitação em 285 nm, comprimento de onda esse referente à banda de maior intensidade no espectro de excitação. A banda de emissão observada no espectro foi detectada com o máximo em 368 nm, que pode ser atribuída à transição $4f^0 5d^1 \rightarrow ^2F_{5/2}$ do íon Ce^{3+} (DOTSENKO et al., 2001; SHARMA et al., 2009). A banda de emissão alargada é explicada

pela transição $5d \leftarrow 4f$ que não proporciona uma blindagem efetiva dos orbitais f , fazendo com que o íon sinta a influência da vizinhança (campo ligante). Vale mencionar ainda, que a transição $5d-4f$ é forte e permitida por dipolo elétrico, uma vez que os níveis apresentam paridades opostas.

Figura 132 – Espectro de emissão em solução do complexo PyZ-Ce à 298 K.



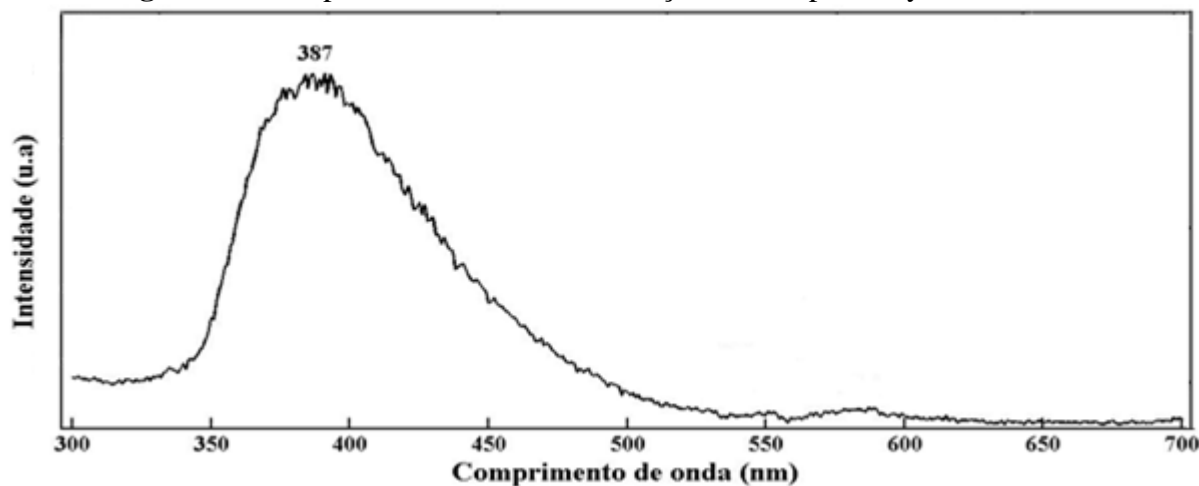
Fonte: próprio autor (2016).

5.13.4.4.3 Espectroscopia de emissão dos complexos com os íons Pr^{3+} e Nd^{3+}

Os espectros de emissão dos complexos PyZ-Pr e PyZ-Nd foram registrados monitorando a excitação em 287 nm e estão apresentados nas Figuras 133 e 134, respectivamente. Nos espectros de ambos os compostos, observa-se uma banda larga de forte intensidade em torno de 350-500 nm, o que pode ser devido a fluorescência do ligante PyZ, atribuída às transições eletrônicas entre os orbitais moleculares π^* e π . A banda presente nos dois espectros aparece na mesma região e são correspondentes apenas as transições do ligante pirazinacarboxamida. Além disso, as bandas de luminescência características dos íons Pr^{3+} e Nd^{3+} não puderam ser evidenciadas no intervalo espectral de estudo. De acordo com Bunzli e Eliseeva (2010), as bandas de emissão do íon Pr^{3+} devem aparecer na região do infravermelho em 983 nm e 1106 nm, e são atribuídas às transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_2$ e $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$, respectivamente. Segundo Faulkner, Pope e Burton-Pye (2005), Azevedo et al. (2010) e Bunzli e Eliseeva (2010), as bandas de emissão do íon Nd^{3+} devem ser observadas também no infravermelho em 880 nm, 1065 nm e 1332 nm, sendo elas designadas para as transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, respectivamente.

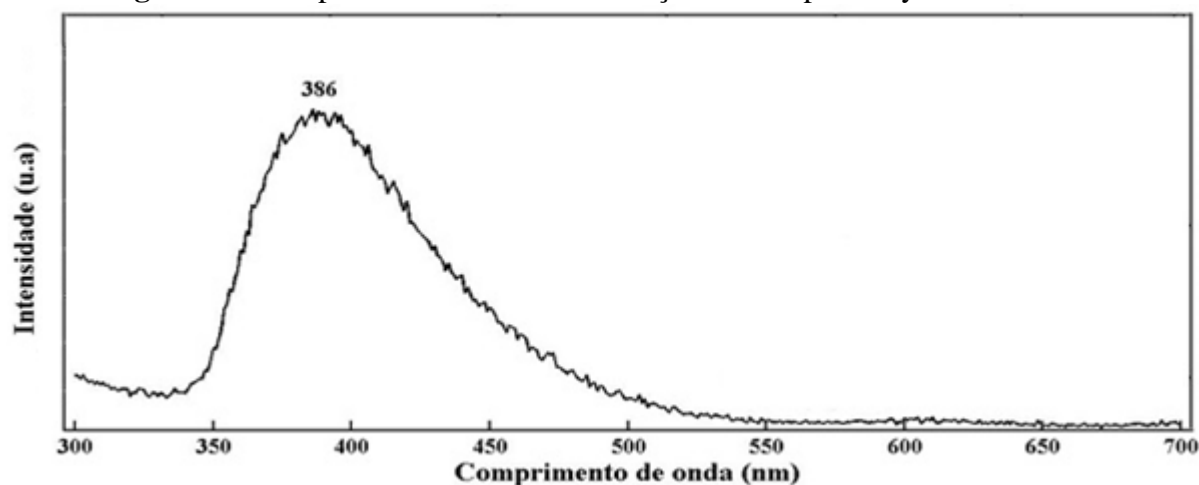
A identificação das bandas relativas às transições típicas de compostos contendo Pr^{3+} e Nd^{3+} implicaria numa análise na região do infravermelho, fato que não foi possível providenciar para o presente trabalho, por razões de ordem técnica, mas pode constituir assunto para futuras pesquisas sobre os complexos da pirazinacarboxamida e os íons Pr^{3+} e Nd^{3+} .

Figura 133 – Espectro de emissão em solução do complexo PyZ-Pr à 298 K.



Fonte: próprio autor (2016).

Figura 134 – Espectro de emissão em solução do complexo PyZ-Nd à 298 K.



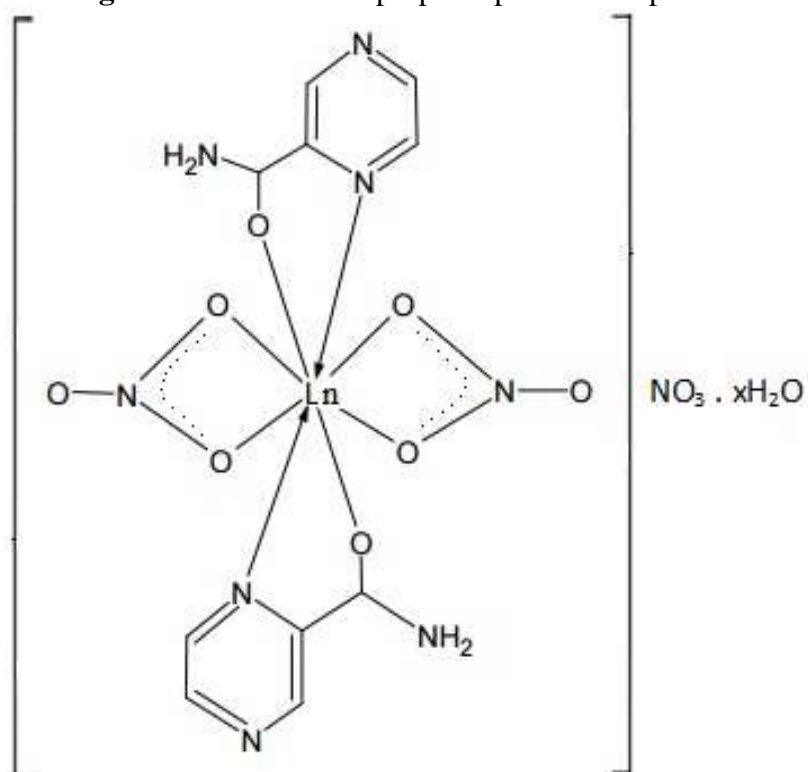
Fonte: próprio autor (2016).

5.14 PROPOSIÇÃO ESTRUTURAL

De acordo com as informações obtidas através dos espectros vibracionais na região do infravermelho médio em concordância com os dados obtidos da análise elementar, da termogravimetria, da condutividade eletrolítica molar e de fluorescência do composto de

europio, sugere-se uma possível estrutura para os complexos. Para a série de compostos, o íon Ln^{3+} está saturado com número de coordenação oito, formando uma estrutura mononuclear discreta, representada na Figura 135. Os dois ligantes PyZ estão coordenados ao centro metálico por meio dos oxigênios carbonílicos e nitrogênios do anel pirazínico, atuando na sua forma quelante/bidentado. Os ânions nitratos completam a esfera de coordenação, e estão coordenados de forma bidentados através dos átomos de oxigênio.

Figura 135 – Estrutura proposta para os complexos.



Fonte: próprio autor (2016).

onde:

$x = 2$ para os compostos de $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$ ao Eu^{3+} e $x = 1$ para os compostos de $\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}$ ao Dy^{3+} .

6 CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos pelas diversas técnicas analíticas nos permite fazer várias considerações. A estequiometria proposta para os compostos foi definida a partir dos resultados de análise elementar (%C, %H e %N), de titulação com EDTA, de termogravimetria (%H₂O e %Ln³⁺) e de condutividade molar. Os dados analíticos sugerem que os complexos possuem as seguintes fórmulas gerais: [Ln(PyZ)₂(NO₃)₂]NO₃.xH₂O, onde x = 2 para Ln = La³⁺ a Eu³⁺ e x = 1 para Ln = Gd³⁺ a Dy³⁺.

Os testes de solubilidade evidenciaram que tanto a pirazinacarboxamida (PyZ), como os complexos sintetizados apresentaram-se solúveis na maioria dos solventes orgânicos utilizados, independente da temperatura da qual os testes foram realizados. O fato dos complexos apresentarem caráter iônico justifica a elevada solubilidade apresentada pelos mesmos.

Os dados obtidos a partir das medidas de condutividade molar em soluções milimolares de nitrometano e acetonitrila indicam comportamento de eletrólitos 1:1 para todos os compostos preparados, o que nos leva acreditar que um dos ânions nitrato não está presente na esfera de coordenação do cátion.

A análise dos pontos de fusão forneceu informações importantes quanto à formação e estabilidade dos compostos. Com base nos dados obtidos, observa-se que nenhum dos complexos fundiu em temperatura próxima daquela do ligante livre, indicando a formação de novos compostos. Os resultados ainda indicaram um decréscimo nos valores de temperatura ao longo da série de compostos devido à contração lantanídica.

Os espectros de absorção na região do infravermelho médio indicaram a formação dos complexos, evidenciando que a ligação do ligante PyZ ao íon lantanídeo se dá via oxigênio do grupo carbonila e nitrogênio α do anel pirazínico, e que os ânions nitrato se apresentaram de maneira coordenado em relação ao íon metálico e iônico.

A partir da análise dos espectros de absorção na região do UV-Vis observou-se o deslocamento das bandas para todos os compostos em relação ao ligante livre, sugerindo a interação dos sítios de coordenação da pirazinacarboxamida com os íons metálicos.

As curvas TG-DTA e DSC permitiram elucidar eventos térmicos que podem ser atribuídos aos processos de desidratação, termodecomposição parcial do complexo anidro e degradação oxidativa de resíduos orgânicos formados durante o processo de decomposição.

Os resultados obtidos através da técnica de espectroscopia por energia dispersiva de raios-X comprovaram a existência dos elementos nitrogênio, oxigênio além dos cátions metálicos em todos os compostos.

Os resultados dos difratogramas de raios-X sugerem a presença de três séries isomórficas: uma formada pelos compostos de La^{3+} e Ce^{3+} , outra contendo os compostos de Pr^{3+} ao Tb^{3+} e a outra formada pelo composto de Dy^{3+} . Os complexos da primeira e segunda série apresentaram linhas de difração, indicando que os compostos possuem cristalinidade, já o complexo da terceira série não possui padrão de difração, indicando que este composto se apresenta quase amorfo.

A partir do espectro de absorção na região do visível do complexo de Nd^{3+} em solução de acetonitrila e etanol, calculou-se a força do oscilador e com base no valor numérico observou-se pouca influência do solvente acetonitrila nas transições hipersensíveis do íon quando comparado ao solvente etanol. Os parâmetros espectroscópicos calculados através do espectro de absorção na região do visível do composto no estado sólido sugerem que as ligações entre o íon neodímio e o ligante são de caráter predominantemente eletrostático.

O espectro de emissão do complexo de Eu^{3+} e o número de coordenação aparente oito nos possibilitaram sugerir que a simetria local mais provável para este cátion é a D_{2d} , consistente com a geometria de um dodecaedro com os ligantes se comportando unicamente como bidentados. O fato dos compostos de európio e neodímio serem isoestruturais entre si concorda com a microssimetria D_{2d} proposta para o cátion Eu^{3+} e o não envolvimento do composto de Nd^{3+} em simetrias cúbicas, como sugere os dados espectroscópicos.

Os resultados da análise de luminescência no estado sólido dos compostos de Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} e Dy^{3+} indicaram que os complexos apresentaram emissões características na região do visível. Sob esse aspecto, podemos sugerir que o estado tripleto do ligante PyZ está energeticamente acima dos estados emissores desses íons. Em solução de acetonitrila apenas o composto de Sm^{3+} não apresentou emissão característica do íon.

De acordo com o estudo a respeito da avaliação sobre a fotoluminescência dos complexos estudados, vale mencionar que os compostos de Eu e Tb merecem atenção quanto suas possíveis aplicações como eficientes sondas estruturais, pelo fato de apresentarem seus níveis excitados em condições energéticas abaixo do estado tripleto excitado do ligante PyZ, o que resulta em uma melhor eficiência e monocromaticidade da emissão.

PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Outras análises e metodologias:

- A espectroscopia de absorção na região do visível para o complexo de neodímio na temperatura do N₂ líquido;
- A espectroscopia de emissão na região do visível para os complexos de európio e térbio na temperatura do N₂ líquido;
- A espectroscopia Raman e a Ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C para reforçar a proposta de coordenação dos ligantes aos íons Ln³⁺;
- Desenvolver novas metodologias com o intuito de se obter monocristal estável para a realização de medidas de raios-X pelo método monocristal;
- Obter os espectros de luminescência dos compostos de Praseodímio e neodímio e avaliar a emissão desses íons na região do infravermelho;
- Realizar a otimização da estrutura dos complexos usando o modelo Sparkle e Hamiltoniano PM6;
- Determinar o tempo de vida de luminescência (τ) e a eficiência quântica de emissão (η) do composto de Eu³⁺ e Tb³⁺ a partir das curvas de decaimento do nível emissor ⁵D₀ e ⁵D₄ respectivamente;
- Avaliar os complexos estudados quanto as suas possíveis aplicabilidades como sensores luminescentes.

REFERÊNCIAS

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Série Tecnológica Mineral nº 66 CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1994.

ADACHI, G. In “Rare Earths-Their Properties and Applications”, T. Kano, H. Yanagida (Eds.); Gihodo Pub.: v. 1, p.173, 1980.

ADDISON, C.C.; LOGAN, N. Anhydrous metal nitrates. **Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry**. v.6, p.71-142, 1964.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065279208602253>>
Acesso em 14 fev. 2015.

ADDISON, C.C.; LOGAN, N.; WALLWORK, S. C.; GARNER, C. D. Structural aspects of co-ordinated nitrate groups. **Quarterly Reviews, Chemical Society**. v.25, n. 2, p.289-322, 1971.

Disponível em:

<<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1971/qr/qr9712500289#!divAbstract>> Acesso em 14 fev. 2015.

ALEXANDER, V. Design and Synthesis of Macrocyclic Ligands and Their Complexes of Lanthanides and Actinides. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 2, p. 273–342, 1995.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00034a002?journalCode=chreay>>
Acesso em 05 mar. 2015.

ALAOUI, I. M. Nonparticipation of the ligand's first triplet state in intramolecular energy transfer in Eu^{3+} and Tb^{3+} ruhemann's purple complexes. **The Journal Physical Chemistry**. v.99, p.13280-13282, 1995.

Disponível em:

<http://www.researchgate.net/publication/231395703_Nonparticipation_of_the_Ligand%27s_First_Triplet_State_in_Intramolecular_Energy_Transfer_in_Eu3_and_Tb3_Ruhemann%27s_Purple_Complexes> Acesso em 13 abr. 2013.

ALPHA B.; BALLARDINI, R.; BALZANI, V.; LEHN, J-M.; PERATHONER, S.; SABBATINI, N. Antenna effect in luminescent lanthanide cryptates: a photophysical study. **Photochemistry and Photobiology**. v. 52, n. 2, p.299-306, 1990.

Disponível em:<http://www.readcube.com/articles/10.1111%2Fj.1751-1097.1990.tb04185.x?r3_referer=wol&tracking_action=preview_click&show_checkout=1&purchase_referrer=onlinelibrary.wiley.com&purchase_site_license=LICENSE_DENIED_NO_CUSTOMER> Acesso em: 05 Jan. 2013.

AKYUZ, S.; DEMPSTER, A. B.; MOREHOUSE, R. L.; SUZUKI, S. An infrared and Raman spectroscopic study of some metal pyridine tetracyanonickelate complexes. **Journal of Molecular Structure**. v. 17, n. 1, p. 105-125, 1973.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022286073850471>>
Acesso em 19 dez. 2012.

AKYUZ, S.; DAVIES, J. E. D. Solid-state vibrational spectroscopy: Part 11. An infrared and raman vibrational spectroscopic study of metal (II). **Journal of molecular structure**, v. 95, p.157-168, 1982.

Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/0022286082901417/1-s2.0-0022286082901417-main.pdf?_tid=586b467a-1d34-11e2-bb0a-00000aab0f02&acdnat=1351012323_2b572a41b0ccbb1b958d5856e3d74aad>.

Acesso em: 19 dez. 2012.

AKYUZ, T.; AKYUZ, S.; DAVIES, J. E. D. Vibrational Spectroscopic Studies of Three Dimensional Host Lattices Formed by Pyrazine Bridges between Tetracyanonickelate Layers. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**. v. 9, n. 4, p. 349-354, 1990.

Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF01033314>> Acesso em 13 dez. 2012.

AKALIN, E.; AKYUZ, S. Force field and IR intensity calculations of aniline and transition metal(II) aniline complexes. **Journal of Molecular Structure**. v. 482-483, p. 175-181, 1999.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286098007807>>

Acesso em 19 dez. 2012.

AKALIN, E.; AKYUZ, S. Experimental and theoretical study of the vibrational spectra of paraphenylenediamine transition metal (II) complexes. **Journal of molecular structure**, v. 563-564, p.579-586, 2001.

Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0022286000008024/1-s2.0-S0022286000008024-main.pdf?_tid=5598a1f0-1d33-11e2-8be8-00000aab0f27&acdnat=1351011889_6515f70e02948bc10a38c2dd6f04affe>.

Acesso em: 13 dez. 2012.

AKYUZ, S. The FT-IR spectra of pyrazinamide complexes of transition metal(II) tetracyanonickelate. **Journal of Molecular Structure**, v.651-653, p.541-545, 2003.

Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ImageURL&_cid=271369&_user=687335&_pii=S0022286002006750&_check=y&_origin=search&_zone=rslt_list_item&_coverDate=2003-06-01&wchp=dGLzVIV-zSkzS&md5=e5578e4b884ae68fb1a85d1ce5d0b3e2/1-s2.0-S0022286002006750-main.pdf>. Acesso em 20 out. 2012.

AKYUZ, S.; ANDREEVA, L.; MINCEVA-SUKAROVA, B.; BASAR, G. Vibrational spectroscopic study of two dimensional polymer compounds of pyrazinamide. **Journal of Molecular Structure**, v.834-836, p.399-402, 2007.

Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ImageURL&_cid=271369&_user=687335&_pii=S0022286006009410&_check=y&_origin=search&_zone=rslt_list_item&_coverDate=2007-05-27&wchp=dGLzVIV-zSkzS&md5=4c2673b87be89ed7a4d676438f7f0599/1-s2.0-S0022286006009410-main.pdf>. Acesso em 20 out. 2012.

ALTHUES, H.; SIMON, P.; KASKEL, S. Transparent and Luminescent YVO₄: Eu/polymer Nanocomposites Prepared by *in situ* polymerization. **Journal of Materials Chemistry**. v. 17, n.8, p.758-765, 2007.

Disponível em:

<<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2007/jm/b611917d#!divAbstract>> Acesso em 22 jul. 2013.

ANANIAS, S. R.; MAURO, A. E.; NOGUEIRA, V. M.; HADDAD, P. S.; DE ALMEIDA, E. T. Investigação eletroquímica de alguns compostos organopaládio (II). Determinação dos processos de redução do centro metálico em ciclopaladados. **Eclética Química**. v.26, n.1, p. 87-98, 2001.

Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702001000100007&lng=en&nrm=iso&tlng=pt> Acesso em 20 out. 2015.

ARAÚJO, A. A. S.; BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; MATOS, J. R.; TEOTONIO, E. E. S.; STORPIRTIS, S.; IZUMI, C. M. S. Synthesis and photophysical study of highly luminescent coordination compounds of rare earth ions with thenoyltrifluoroacetate and AZT. **Journal of Inorganic Biochemistry**. v.88, n.1, p.87-93, 2002.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0162013401003464>> Acesso em 28 dez. 2015.

ARMELAO, L.; QUICI, S.; BARIGELLETTI, F.; ACCORSI, G.; BOTTARO, G.; CAVAZZINI, M.; TONDELLO, E. Design of luminescent lanthanide complexes: from molecules to highly efficient photo-emitting materials. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 254, p. 487-505, 2010.

Disponível em:

<http://www.researchgate.net/publication/222982274_Design_of_luminescent_lanthanide_complexes_From_molecules_to_highly_efficient_photo-emitting_materials> Acesso em 20 maio 2013.

ARUMUGANATHAN, T.; DAS, S. K.; Exploiting the linking propensity of a water encapsulated POV cluster anion [As₆V₁₅O₄₂(H₂O)]⁶⁻ towards lanthanide cations: Synthesis, crystal structures and thermal properties of [{M(H₂O)₇]₂(As₆V₁₅O₄₂(H₂O))_xH₂O (M=La³⁺, Sm³⁺ and Ce³⁺; x=12, 13 and 11, respectively). **Inorganica Chimica Acta**. v.363, n.15, p.4374-4380, 2010.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/256731142_Exploiting_the_linking_propensity_of_a_water_encapsulated_POV_cluster_anion_As6V15O42H2O6_towards_lanthanide_cations_Syntheses_crystal_structures_and_thermal_properties_of_MH2O72As6V_15O42H2OxH2O_M_L> Acesso em 13 jan. 2016.

ATAÇ, A.; YURDAKUL, Ş.; İDE, S. Synthesis and vibrational spectroscopic studies of isonicotinamide metal(II) halide complexes. **Journal of Molecular Structure**. v. 783, n. 1-3, p. 79-87, 2006.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286005004977?np=y>> Acesso em jan. 2016.

AZEVEDO, J.; COELHO J.; HUNGERFORD, G.; HUSSAIN, N. S. Lasing transition ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) at 1.06 μm in neodymium oxide doped lithium boro tellurite glass. **Physica B**: v. 405, n.22, p.4696-4701, 2010.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/241099395_Lasing_transition_4F_32_4I_112_at_106_mm_in_neodymium_oxide_doped_lithium_boro_tellurite_glass> Acesso em 25 jun. 2014.

BAO, A.; LAI, H.; YANG, Y.; LIU, Z.; TAO, C.; YANG, H. Luminescent properties of YVO₄:Eu/SiO₂ Core-Shell Composite Particles. **Journal of Nanoparticle Research**.v. 12, n.2, p.635-643, 2010.

Disponível em:

<http://www.researchgate.net/publication/227238135_Luminescent_properties_of_YVO4EuSiO2_coreshell_composite_particles> Acesso em 25 jul 2013.

BASS, M. Electrooptic Q switching of the Nd:YVO₄ laser without an intracavity polarizer. **IEEE Journal of Quantum Electronics**. v.11, n. 12, p. 938-939, 1976.

Disponível em:

<http://www.researchgate.net/publication/2967076_Electrooptic_Q_switching_of_the_NdYVO4laser_without_an_intracavity_polarizer> Acesso em 28 jul. 2013.

BECKER, C.; DRESSMAN, J.B.; AMIDON, G.L.; JUNGINGER, H. E.; KOPP, S.; MIDHA, K. K.; SHAH, V. P.; STAVCHANSKY, S.; BARENDTS, D. M. Biowaiver Monographs for Immediate Release Solid Oral Dosage Forms: Pyrazinamide. **Journal of Pharmaceutical Sciences**. v.97, n.9, p.3709-3720, 2008.

Disponível em: <[http://www.jpharmsci.org/article/S0022-3549\(16\)32720-4/pdf](http://www.jpharmsci.org/article/S0022-3549(16)32720-4/pdf)> Acesso em 05 out. 2013.

BEEBY, A.; CLARKSON, I, M.; DICKINS, R, S.; FAULKNER, S.; PARKER, D.; ROYLE, L.; SOUSA, A, S.; WILLIAMS, G.; WOODS, M. Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states. **Journal of Chemical Society**. v. 2, p. 493–503. 1999.

Disponível em:

<<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1999/p2/a808692c/unauth#!divAbstract>> Acesso em 08 abr. 2016.

BELTYUKOVA, S. V.; EGOROVA, A. V. Terbium chelates for fluorescence immunoassays. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**.v. 18, n.1-2, p. 267-270, 1998.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0731708598001575>> Acesso em 02 abr. 2016.

BERKER, H. 'Counting ions' in Alfred Werner's coordination chemistry using electrical conductivity measurements. **Educación Química**. v. 25, p.267-275, 2014.

Disponível em: <<http://www.revistas.unam.mx/index.php/req/article/download/46169/41302>> Acesso em 14 Nov. 2014.

BINNEMANS, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials **Chemical Reviews**. v.109, n. 9, p. 4283-4374, 2009.

Disponível em:

<<https://lirias.kuleuven.be/bitstream/123456789/246678/1/217hybridmaterials.pdf>> Acesso em 04 out. 2014.

BLASSER, G. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. North-Holland. Pub.: v. 4 , 1979.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. Luminescent Materials. Berlin: Springer-Verlag, 1994.

BLOMBERG, K.; HURSKAINEN, P.; HEMMILA, I. Terbium and Rhodamine as Labels in a Homogeneous Time-resolved Fluorometric Energy Transfer Assay of the β Subunit of Human Chorionic Gonadotropin in Serum. **Clinical Chemistry**. v. 45, n.6, p.855-861, 1999.

Disponível em: <<http://www.clinchem.org/content/45/6/855.full.pdf+html>> Acesso em 16 maio 2014.

BRANDI-BLANCO, M. P.; et al. Two intra-molecular inter-ligand C(aromatic)-H...O(Carboxyl) interactions reinforce the formation of a single Cu(II)-N4(pza) bond in the molecular recognition between pyrazine-2-carboxamide (pza) and the (iminodiacetato)copper(II) chelate. Synthesis, molecular and crystal structure and properties of [Cu(IDA)(pza)(H₂O)].H₂O. **Inorganic Chemistry Communications**, v.6, n.3, p. 270-273, 2003.

Disponível em: <<http://www.usc.es/giqimo/PDF/murry18.pdf>>. Acesso em 19 out. 2013.

BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; MENEZES, J. F. S. Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl Sulfoxide. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 303, p. 336–339, 2000.

Disponível em: <http://serials.unibo.it/cgi-ser/start/en/spogli/dfs.tcl?prog_art=7240655&language=ENGLISH&view=articoli> Acesso em 03 jul. 2013.

BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; FELINTO, M. C. F. C.; TEOTONIO, E. E. S. The Chemistry of Metal Enolate. In J. Zabicky, Ed. John Wiley & Sons Ltd.: England, 2005.

BRITO, H. F.; MALTA, O. M. L.; FELINTO, M. C. F. C.; TEOTONIO, E. E. S. **Luminescence phenomena involving metal enolates**. In: *Patai series: The chemistry of metal enolates*, Cap. 5, John Willey & Sons Ltd., 2009.

Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=OhmiH15-jWsC&pg=PA131&lpg=PA131&dq=Luminescence+phenomena+involving+metal+enolates.+2009.&source=bl&ots=6E1GPjZw-E&sig=CI-tAJ62H2dNsH1NxRQrUIodRrQ&hl=pt-BR&sa=X&ved=0ahUKEwiwpon1mvTMAhVD8CYKHRb0BJ4Q6AEIMDAD#v=onepage&q=Luminescence%20phenomena%20involving%20metal%20enolates.%202009.&f=false>> Acesso em 15 abr. 2015.

BROUWERS, E.; L'HOMME, R.; AL-MAHARIK, N.; LAPCÍK, O.; HAMPL, R.; WÄHÄLÄ, K.; MIKOLA, H.; ADLERCREUTZ, H. Time-resolved fluoroimmunoassay for equol in plasma and urine. **Journal of Steroid Biochemistry & Molecular Biology**.v.84, p. 577–588, 2003.

Disponível em:<https://www.academia.edu/14525216/Time-resolved_fluoroimmunoassay_for_equol_in_plasma_and_urine> Acesso em 15 abr. 2015.

BRUNET, E.; JUANES, E.; RODRIGUEZ-UBIS, J. C. Supramolecularly Organized Lanthanide Complexes for Efficient Metal Excitation and Luminescence as Sensors in Organic and Biological Applications. **Current Chemical Biology**. v.1, n.1, p.11-39, 2007. Disponível em:

<<http://www.ingentaconnect.com/content/ben/ccb/2007/00000001/00000001/art00003>>

Acesso em 05 set. 2014.

BRUNTON, L. L.; CHABNER, B. A.; KNOLLMANN, B. C. As Bases Farmacológicas da Terapêutica de Goodman & Gilman. 12. ed. Porto Alegre: Mc Graw Hill, 2012.

BUNZLI, J- C. G.; CHOPIN, G. R. Lanthanide probes in life, Chemical and Earth Sciences, Theory and Practice. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York/Tokyo, 1989.

BUNZLI, J- C. G.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Reviews**. v.34, n. 12, p.1048-1077, 2005.

Disponível em: <http://www.unige.ch/sciences/chiam/piguet/Publications/Publications-1987-2008/CSR-Review_2005.pdf> Acesso em 15 jul. 2013.

BUNZLI, J-C. G. Lanthanide-Containing Luminescent Molecular Edifices. **In Journal of Alloys and Compounds**.v. 408-412, p. 934-944, 2006.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838805005141>>

Acesso em 10 fev. 2015.

BUNZLI, J-C. G.; COMBY, S.; CHAUVIN, A-S.; VANDEVYVER, C. D. B.; New Opportunities for Lanthanide Luminescence. **Journal of rare earths**. v. 25,n. 3, p.257-274, 2007.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002072107604207>>

Acesso em 15 abr. 2013.

BUNZLI, 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.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/profile/Svetlana_Eliseeva/publication/222003659_Lanthanide_NIR_luminescence_for_telecommunications_bioanalyses_and_solar_energy_conversion/links/5558594808aeaaff3bf78ec7.pdf> Acesso em 20 nov. 2013.

BUONO-CORE, G. E.; LI, H.; MARCINIAK, B. Quenching of excited States by lanthanide ions and chelates in solution. **Coordination Chemistry Reviews**. v.99, p.55-87, 1990.

Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/0010854590800607/1-s2.0-0010854590800607-main.pdf?_tid=aa938652-f3fa-11e4-b568-0000aab0f6c&acdnat=1430922045_03d5cd335ec9b74cc30b053fb1e93e80>

Acesso em 12 jun. 2013.

CAHILL, C. L.; LILL, D. T.; FRISCH, M. Homo-and heterometallic coordination polymers from the f elements. **CrystEngComm**.v. 9, n.1, p.15-26, 2007. Disponível em:

<<http://pubs.rsc.org/en/journals/journalissues/ce#!issueid=ce009001&type=current>> Acesso

em: 12 mar. 2013.

CAMARGO, A.S.S. **Caracterização Espectroscópica de Possíveis Meios Ativos Para Lasers de Nd³⁺ e Tm³⁺**. 2003. 193f. Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada) - (Instituto de Física de São Carlos)-Universidade de São Paulo - USP, São Carlos, 2003. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-06062007-180625/pt-br.php>> Acesso em 10 abr. 2016.

CAMARGO, M. A. **Desenvolvimento de Novos Modelos Funcionais para Hidrolases-Nucleases Baseado em Complexos Com Íons Lantanídeos**. 2008. 155f. Tese (Doutorado em Química na área de Química Inorgânica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, Florianópolis, 2008. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/92147/261115.pdf?sequence=1>> Acesso em 20 Jun. 2014.

CAO, C.; YANG, H.K.; CHUNG, J. W.; MOON, B. K.; CHOI, B. C.; JEONG, J. H.; KIM, K. H. Hydrothermal Synthesis and optical properties of Eu³⁺ doped NaREF₄ (RE = Y, Gd), LnF₃ (Ln = Y, La), and YF₃.1.5NH₃ micro/nanocrystals. **Materials Research Bulletin**. v.46, n.10, p.1553-1559, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540811002844>> 20 jan. 2016.

CAREY, F. A.; **Química Orgânica**. 7^a ed.; AMGH Editora: São Paulo, 2011.

CARNALL, W.T. The Absorption and Fluorescence Spectra of Rare Earth Ions in Solution, North-Holland, Amsterdam, 1979.

CARNALL, W. T.; GOODMAN, G. L.; RAJNAK, K.; RANA, R. S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanide doped into single crystal LaF₃. **Journal of Chemical Physics**. v.90, n.7 p. 3443-3447, 1989. Disponível em: <http://jcp.aip.org/resource/1/jcpsa6/v90/i7/p3443_s1?is> Acesso em: 12 ago. 2013.

CARO, P.; DEROUET, P. La Configuration 4f³ du Néodyme en Phase Solide: influence de la Structure et la Liaison Chimique. **Bull. Soc. Chim. Fr.** v.1, p.46-54, 1972.

CASPERS, H. H.; RAST, H. E.; BUCHANAN, R. A. Intermediate Coupling Energy Levels for Nd³⁺ (4f³) in LaF₃. **Journal Chemical Physical**. v. 42, p.3214-3217, 1965. Disponível em: <<http://anothersample.net/intermediate-coupling-energy-levels-for-nd3-4f3-in-laf3>> Acesso em 08 fev. 2015.

CASTRO, R. A. E.; MARIA, T. M. R.; ÉVORA, A. O. L.; FEITEIRA, J. C.; SILVA, M.; BEJA, A. M.; CANOTILHO, J.; EUSÉBIO, M. E. S. A New Insight into Pyrazinamide Polymorphic Forms and their Thermodynamic Relationships. **Crystal Growth & Design**. v.10, n.1, p.274-282, 2010. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/220045312_A_New_Insight_into_Pyrazinamide_Polymorphic_Forms_and_their_Thermodynamic_Relationships> Acesso em 05 out. 2013.

CASTRO, R. A. E.; MARIA, T. M. R.; ÉVORA, A. O. L.; CANOTILHO, J.; EUSÉBIO, M. E. S. Estudo de Dois Polimorfos da Pirazinamida por Calorimetria Diferencial de Varrimento e Espectroscopia de Infravermelho. **Química e Ensino**. v.130, p.53-58, 2013.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/258325291_Estudo_de_Dois_Polimorfos_da_Pirazinamida_por_Calorimetria_Diferencial_de_Varrimento_e_Espectroscopia_de_Infravermelho>

> Acesso em 20 jan. 2016.

CHEN, X.; YANG, X.; HOLLIDAY, B, J. Photoluminescent EuropiumContaining Inner Sphere Conducting Metallopolymer. **Journal of American Chemical Society**. v. 130, n.5,p. 1546-1547. 2008.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja077626a>> Acesso em 08 abr. 2015.

CHERUKUVADA, S.; THAKURIA, R.; NANGIA, A. Pyrazinamide Polymorphs : Relative Stability and Vibrational Spectroscopy.**Crystal Growth & Design**, v. 10, n.9, p. 3931-3941, 2010.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cg1004424>> Acesso 28 set. 2013.

CHIS, V.; PIRNAU, A.; JURCA, T.; VASILESCU, M.; SIMON, S; COZAR, O; DAVID, L. Experimental and DFT study of pyrazinamide. **Chemical Physics**. v. 316, p. 153-163, 2005.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/234117912_Experimental_and_DFT_study_of_pyrazinamide> Acesso em 10 out 2013.

CHOPPIN, G. R.; PETERMAN, D. R. Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 174, n. 1, p. 283-299, 1998.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854598001258>>

Acesso em 28 jan. 2015.

COMBY, S.; BUNZLI, J-C. G. “Lanthanide Near-Infrared Luminescence in Molecular Probes and Devices”, em *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier B.V. v.37, p. 217- 470, 2007.

Disponível em:

<http://www.researchgate.net/publication/251461957_Chapter_235_Lanthanide_Near-Infrared_Luminescence_in_Molecular_Probes_and_Devices> Acesso em 15 jul. 2014.

CORRÊA, C. C.; DINIZ, R.; CHAGAS, L. H.; RODRIGUES, B. L.; YOSHIDA, M. I.; TELES, W. M.; MACHADO, F. C.; OLIVEIRA, L. F. C. Transition metal complexes with squarate anion and the pyridyl-donor ligand 1,3-bis(4-pyridyl)propane (BPP): Synthesis, crystal structure and spectroscopic investigation. **Polyhedron**, v. 26, n. 5, p. 989-995, 2007.

Disponível em:<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lcells/reprints/olex_reprint.pdf>.

Acesso em: 18 jul. 2014.

COTTON, S. *Lanthanide and actinide chemistry*. West Sussex, England: John Wiley and Sons, 2006, 263 p.

CURTIS, N. F.; CURTIS, Y. M. Some Nitrate-Amine Nickel (II) Compounds with Monodentate and Bidentate Nitrate Ions. **Inorganic Chemistry**. v. 4, n. 6, p. 804-809, 1965. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic50028a007>> Acessado em: 20 de out. 2013.

CYNAMOM, M. H.; GIMI, R.; GYENES, F.; SHARPE, C.A. BERGMANN, K. E.; HAN, H. J.; GREGOR, L. B.; RAPOLU, R.; LUCIANO, G.; WELCH, J. T. Pyrazinoic acid esters with broad spectrum *in vitro* antimycobacterial activity. **Journal of Medicinal Chemistry**. v. 38, n. 20, p.3902-3907, 1995. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jm00020a003>> Acesso em 08 fev. 2015.

CYNAMOM, M. H.; KLEMENS, S. P.; CHOU, T. S.; GIMI, R. H.; WELCH, J. T. Antimycobacterial activity of a series of pyrazinoic acid esters. **Journal of Medicinal Chemistry**. v. 35, n. 7, p.1212-1215, 1992. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jm00085a007?journalCode=jmcmar>> Acesso em 08 fev. 2015.

CROSBY, G. A. Luminescent organic complexes of the rare Earths. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**. v.1, n. 1, p. 37-81, 1966. Disponível em: <http://www.researchgate.net/publication/239729691_Luminescent_Organic_Complexes_of_the_Rare_Earths> Acesso em 05 jun. 2013.

DE SÁ, G. F.; DE ALMEIDA, M. A. V. Coordination Compounds of Lanthanide Perchlorates With Pyrazineamide. **Journal of Coordination Chemistry**. v. 10, n.1-2, p.35-39, 1980. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/00958978008079848#.VTAP0yFViko>> Acesso em 08 Dez. 2013.

DE SÁ, G. F.; NUNES, L. H. A.; WANG, Z-M.; CHOPPIN, G. R. Synthesis, characterization, spectroscopic and photophysical studies of ternary complexes of Eu(III) with 3-aminopyrazine-2-carboxylic acid (HL) and heterobiaryl ligands (2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline). **Journal of Alloys and Compounds**. v.196, n.1-2, p.17-23, 1993. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0925838893905633>> Acesso em 23 ago. 2013.

DESHAZER, L.G. Yttrium orthovanadate optical polarizers, US Patent 3914018 (A), (1975). Disponível em: <<https://search.rpxcorp.com/pat/11345014/download>> Acesso em 10 abr. 2013.

DIEKE, G. H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions In Crystals, p. 7, 1972.

DOTSENKO, V. P.; BEREZOVSAYA, I. V.; EFRYUSHINA, N. P.; VOLOSHINOVSKII, A. S.; DORENBOS, P.; van EIJK, C. W. E. Luminescence of Ce³⁺ ions in strontium haloborates. **Journal of Luminescence**. v. 93, p.137-145, 2001. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/237047227_Luminescence_of_Ce3_Ions_in_Strontium_Haloborates> Acesso em 18 jan. 2016.

DRAMÍČANIN, M. D.; JOKANOVIĆ, V.; VIANA, B.; ANTIC-FIDANCEV, E.; MITRIĆ, M.; ANDRIĆ, Ž. Luminescence and structural properties of $Gd_2SiO_5:Eu^{3+}$ nanophosphors synthesized from the hydrothermal obtained silica sol. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 424, p. 213-217, 2006.

Disponível em:

<http://www.researchgate.net/publication/233416201_Luminescence_and_structural_properties_of_Gd2SiO5_Eu3_nanophosphors_synthesized_from_the_hydrothermal_obtained_silica_sol> Acesso em 10 out. 2013.

ECKBERG, R. P.; HATFIELD, W. E. A study of the magnetic properties of copper(II) pyrazinamide complexes. **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**. v.6, n.7, p.616-620, 1975.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/244521671_A_study_of_the_magnetic_properties_of_copperII_pyrazinamide_complexes> Acesso em 15 abr. 2015.

EDELMANN, F.T. Cyclopentadienyl-free organolanthanide chemistry. **Angewandte Chemie: International Edition in English**. v. 34, n. 22, p. 2466-2488, 1995.

Disponível em:

<http://www.readcube.com/articles/10.1002%2Fanie.199524661?r3_referer=wol&tracking_action=preview_click&show_checkout=1&purchase_referrer=onlinelibrary.wiley.com&purchase_site_license=LICENSE_DENIED_NO_CUSTOMER> Acesso em 15 jul. 2014.

EKICI, N.; KANTARCI, Z.; AKYUZ, S. An Infrared and Raman Spectroscopic Study of Pyrazinecadmium (II) Tetracyanometalate (II) Benzene (1/1) clathrates: $Cd(C_4H_4N_2)Cd(CN)_4.C_6H_6$ and $Cd(C_4H_4N_2)Hg(CN)_4.C_6H_6$. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**. v.10, n.1, p. 9-18, 1991.

Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF01041635>> Acesso em 20 abr. 2014.

ELGEMANN, K. **Síntese de nanomarcadores luminescentes contendo íons terras raras para aplicação em teste de diagnóstico para doença de Chagas**. 2012. 140f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-29052013-103828/pt-br.php>> Acesso em 20 Jun. 2014.

ELISEEVA, S. V.; BUNZLI, J-C. G. Rare earths: jewels for functional materials of the future. **New Journal of Chemistry**.v.35, p.1165-1176, 2011.

Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2011/NJ/c0nj00969e>>

Acessado em 17 jun. 2013.

EL-SHERIF, A. F.; TALAT, M. M. Diode Pumped High Peak Power Quasi Q-Switched and Passively Q-Switched Nd:YVO₄ Lasers at 1064 nm and 532 nm using Cr:YAG and KTP crystals. v.3, n.1, p. 51-62, 2013.

Disponível em:

<<http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=28939#.VTkmJSFViko>>

Acesso em 15 Jun. 2014.

FARIAS, R. F. **Química de Coordenação Fundamentos e Atualidades**. 1. ed. Campinas São Paulo: Editora Átomo, 2005, 313p.

FARMACOPÉIA BRASILEIRA. 4. ed. São Paulo: Atheneu, 2000.

FAULKNER, S.; POPE, S. J. A.; BURTON-PYE, B. P. Lanthanide Complexes for Luminescence Imaging Applications. **Applied Spectroscopy Reviews**. v. 40, p.1-31, 2005. Disponível em:

http://www.bioee.ee.columbia.edu/courses/upload/Bibliography/faulker_appliedspectroscopy_2005.pdf> Acesso em 08 abr. 2016.

FAUSTINO, W. M. Desing de Compostos de Coordenação com íons Lantanídeos: Conversores Moleculares de Luz. 164f. Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Química Fundamental da UFPE, Recife (PE) – 2001.

Disponível em: <<http://www.liber.ufpe.br/teses/arquivo/20040927142722.pdf>> Acesso em 20 set. 2013.

FLASCHKA, H. A. **EDTA titrations**. 2 ed. Oxford: Pergamon, 1964. 147 p.

FORSBERG, J. H. Complexes of Lanthanide (III) íons with Nitrogen Donor Ligands. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 10, p.195-226, 1973.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854500802350/part/first-page-pdf>> Acesso em 05 jan. 2015.

FOSTER, D. R.; RICHARDSON, F. S. Magnetic Circularly Polarized Luminescence Spectra of 9-Coordinate Europium (III) Complexes in Aqueous Solution. **Inorganic Chemistry**. v.22, n.26, p.3996-4002, 1983.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic00168a036?journalCode=inocaj>> Acesso em 15 jan. 2016.

FREY, S. T.; GONG, M. L.; HORROCKS, W. D. Synergistic coordination in ternary complexes of Eu³⁺-diketone ligands and 1,10-phenanthroline (with aromatic beta). **Inorganic Chemistry**. v.33, n.15, p.3229-3234, 1994.

Disponível em: <http://serials.unibo.it/cgi-ser/start/en/spogli/dfs.tcl?prog_art=3905637&language=ENGLISH&view=articoli> Acesso em 28 set. 2013.

GATEHOUSE, B.M.; LIVINGSTONE, S.E.; NYHOLM, R. S. Infrared Spectra of Some Nitrate-Co-ordination Complexes. **Journal of the Chemical Society**. p. 4222-4225, 1957.

<<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/1957/JR/JR9570004222#!divAbstract>> Acesso em 09 maio de 2104.

GATTI, P. M.; LUZ, M. A.; OLIVEIRA, W. Estudo de Alguns Compostos Organolantanídeos: [LnCp₂Cl.PPh₃]. **Química Nova**. v.23, n.2, p.191-194, 2000.

Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v23n2/2118.pdf>> Acesso em 03 Out. 2013.

GEARY, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 7, n. 1, p. 81-122, 1971. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=RelatedArtURL&_pii=S0010854500800090&_orig=search&_origin=rslt_list&_zone=rslt_list_item&_mlktType=NoRefwork&_isSubscribed=N&_acct=C000037878&_version=1&_userid=687335&md5=20cbe784474b1e5dff787f34904aa79c>. Acesso em: 16 abr. 2015.

GILBERT, A.; BAGGOTT, J. In *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1991.

GILMAN, A. G.; HARDMAN, J. G.; LIMBIRD, L. E. *As Bases Farmacológicas da Terapêutica*. 10. ed. Rio de Janeiro: McGraw Hill, 2005.

GIRON, D. Thermal analysis and calorimetric methods in characterization of polymorphs and solvates. **Thermochimica Acta**, v.248, n.2, p.1-59, 1995.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004060319401953E>>
Acesso em 28 dez. 2015.

GOHER, M. A. S.; MAUTNER, F. A. A novel polymeric copper (I) complex with an unusual azid bridge. Synthesis and crystal structure of $[\text{Cu}(\text{pyza})(\mu\text{-}1,1,3\text{-N}_3)]_\infty$ - (pyza=pyrazinecarboxamide). **Journal of the American Chemical Society – Dalton Transactions**, v.10, p.1535-1536, 1999.

Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1999/dt/a901425j/unauth>>. Acesso em: 19 out. 2013.

GOHER, M. A. S.; MAUTNER, F. A. Spectral and structural characterization of copper(I) halide, nitrate and perchlorate complexes of pyrazine carboxamide (pyza) and X-ray crystal structure of polymeric $[\text{Cu}(\text{pyza})_2\text{I}]_n$ complex. **Polyhedron**, v.19, n.6, p. 601-606, 2000.

Disponível em: <<http://144.206.159.178/FT/861/20203/364469.pdf>>. Acesso em: 19 out. 2013.

GORLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K. In “*Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*”, K. A. Gschneidner, L. Eyring (Eds.); Elsevier Science BV: Amsterdam, v.25, chapter 167, p.101-264, 1998.

Disponível em:

<https://lirias.kuleuven.be/bitstream/123456789/58313/2/28REHandbook_Intensities.pdf>

Acesso em 15 jan. 2016.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. “*Chemistry of the Elements*”, Butterworth Heinemann, Oxford, 2º Ed., New York, 1997.

GRANT, W. J. C. Role of rate equations in the theory of luminescent energy transfer. **Journal Physical Review – PHYS REV B**. v. 4, n. 2, p. 648-663, 1971.

Disponível em: <<http://academic.research.microsoft.com/Publication/18940922/role-of-rate-equations-in-the-theory-of-luminescent-energy-transfer>> Acesso em: 04 Jul. 2013.

GUNNLAUGSSON, T.; LEONARD, J. P. Responsive lanthanide luminescent cyclen complexes: from switching/sensing to supramolecular architectures. **Chemical Communications**. v.25, n.25, p. 3114-3131, 2005.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/7775781_Responsive_Lanthanide_Luminescent_Cyclen_Complexes_from_Switching_Sensing_to_Supramolecular_Architectures> Acesso em 15 set. 2014.

GUPTA, S. K.; KUMAR, M.; NATARAJAN, V.; GODBOLE, S. V. Optical properties of sol-gel derived $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Dy}^{3+}$ - Photo and Thermally stimulated luminescence. **Optical Materials**. v.35, n.12, p. 2320-2328, 2013.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346713003364>> Acesso em: 28 Dez. 2015.

GURGEL, M. F. C.; ESPINOSA, J. W. M.; CAMPOS, A. B.; ROSA, I. L. V.; JOYA, M. R.; SOUZA, A. G.; ZAGHETE, M. A.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Photoluminescence of crystalline and disordered BTO:Mn powder: Experimental and theoretical modeling. **Journal of Luminescence**. v.126, p.771-778, 2007.

Disponível em: <http://www.cmdmc.com.br/redecmdmc/lab/arquivos_publicacoes/1991_Photo_luminescence%20of%20crystalline%20and%20disordered%20BTO%20Mn%20powder.pdf> Acesso em 13 jun. 2013.

HANDL, H. L.; GILLIES, R. J. Lanthanide-Based Luminescent Assays for Ligand-Receptor Interaction. **Life Sciences**. v.77, p. 361-371, 2005.

Disponível em: <http://www.researchgate.net/publication/7847407_Lanthanide-based_luminescent_assays_for_ligand-receptor_interactions> Acesso em 10 out. 2013.

HEMMILA, I. Luminescent lanthanide chelates – a way to more sensitive diagnostic methods. **Journal of Alloys and compounds**. v. 225, p.480-485, 1995.

Disponível em: <<http://nathan.instras.com/MyDocsDB/doc-510.pdf>> Acesso em: 04 abr. 2013.

HENRIE, D. E.; CHOPPIN, G. R. Environmental Effects on f-f transitions. II. "Hypersensitivity" in some complexes of trivalent neodymium. **The Journal of Chemical Physics**. v. 49, n.2, p. 477-481, 1968.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/234888679_Environmental_Effects_on_F-F_Transitions_III_'Hypersensitivity'_in_Some_Complexes_of_Triivalent_Neodymium> Acesso em 15 jan. 2016.

HENRIE, D. E.; FELLOWS, R. L.; CHOPPIN, G. R. Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes. **Coordination Chemical Reviews**. v.18, n.2, p. 199-224, 1976.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854500820445>> Acesso em 15 jan. 2016.

HOSHINA, T. Luminescence of Rare Earth Ions, Sony Research Center Rep. 1983.

HUIGNARD, A.; GACOIN, T.; BOILOT, J-P. Synthesis and luminescence properties of colloidal $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ phosphors. **Chemistry of Materials**. v.12, n. 4, p.1090-1094, 2000.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm990722t>> Acesso 12 abr. 2014.

ISHIZAKA, T.; NOZAKI, R.; KUROKAWA, Y. Luminescence properties of Tb³⁺ and Eu³⁺ - doped alumina films prepared by sol-gel method under various conditions and sensitized luminescence. **Journal Physics and Chemistry of Solids**. v. 63, n.4, p.613-617, 2002.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/256794330_Luminescence_properties_of_Tb3_and_Eu3-doped_alumina_films_prepared_by_sol-gel_method_under_various_conditions_and_sensitized_luminescence>

Acesso em 10 jan.

2015.

JAIN, S. C.; GILL, M. S.; RAO, G. S. **Journal of the Indian Chemical Society**. v.53, p.537, 1976.

JIANG, X-Y.; JIN, Y.; ZHANG, Z-L.; XU, S-H. Mn-doped nanometer-size ZnS clusters in chitosan film matrix prepared by íon-coordination reaction. **Journal of Crystal Growth**. v. 191, n. 4, p.692-696, 1998.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024898003959>> 27 dez. 2015.

JONES, C. J. **A química dos elementos do bloco d e f**. 1. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002, 184p.

JOHNSON, D. A. Principles of Lanthanide Chemistry. **Journal Chemical Education**. v.57, n.7, p.475-477, 1980.

Disponível: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed057p475>> Acesso em 22 de mar. 2013.

JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive Pseudo-quadrupole Transitions in Lanthanides. **Molecular Physics**. v.8, n.3, p.281-290, 1964.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/233094410_Hypersensitive_Pseudo-Quadrupole_Transitions_in_Lanthanides> Acesso em 27 dez. 2015.

JÚNIOR, S.V.C. Técnicas de caracterização de polímeros. Editora Artiber, 2004, p.17-261.

JURCA, T.; BANICA, F.; VICAS, L.; CAVALU, S. Studies of UV-VIS and FT-IR Spectra of pyrazinamide metal (II) complexes. **Ovidius University Annals of Medical Science-Pharmacy**. v.1, n.2, p.161, 2003.

JURCA, T.; MARIAN, E. Scanning Electronic Microscopy Study of New Pyrazinamide Compounds With Metallic Íons. **Farmacia**. v.57, n. 2, p. 247-253, 2009.

Disponível em: <<http://www.revistafarmacia.ro/20092/issue22009art13.pdf>> Acesso em 05 Fev. 2013.

KARRAKER, D. G. Coordination of Trivalent Lanthanide Ions. **Journal Chemical Education**. v. 47, n.6, p.424-430, 1970.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/244470922_Coordination_of_trivalent_lanthanide_ions> Acesso em 08 jan. 2016.

KATRITZKY, A. R.; JONES, R. A. **Journal Society Communications**. v. 6, p. 268, 1979.

KENNEDY, I. M.; KOIVUNEN, M.; GEE, S.; CUMMINS, C.; PERRON, R.; DOSEV, D.; HAMMOCK, B. D. Nanoscale fluoro-immuno assays with lanthanide oxide nanoparticles. **Nanosensing: Materials and Devices**. v.5593, p.329-339, 2004.

Disponível em: <<http://ucanr.org/sites/hammocklab/files/126432.pdf>> Acesso em 28 maio 2014.

KLINGENBERG, B.; VANNICE, M. A. Influence of Pretreatment on Lanthanum Nitrate, Carbonate, and Oxide Powders. **Chemistry of Materials**. v. 8, n.12, p.2755-2768, 1996.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm9602555>> Acesso em 08 jan. 2014.

KRISTIANSSON, O. Bis-(pyrazine-2-carboxamide)-bis-(tri-fluoro-methanesulfonato) copper (II) monohydrate. **Acta Crystallographica Section E**, v. 58, n.3, p. m130-m132, 2002.

Disponível em: <<http://journals.iucr.org/e/issues/2002/03/00/cm6000/cm6000.pdf>> Acesso em 20 Nov. 2013.

KRIVOSUDSKY, L.; RAKOVSKY, E. Catena-Poly[[pyrazine-2-carboxamide- kN^4)copper(I)]- μ_3 -iodido]. **Acta Crystallographica Section E**. v.70, p. m267-m268, 2014.

Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4120587/pdf/e-70-0m267.pdf>> Acesso em 28 nov. 2015

LAKOWICZ, J. R. In: Principles of Fluorescence Spectroscopy. 2° ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.

LAKOWICZ, J. R.; Principles of Fluorescence Spectroscopy. Third Edition, Springer, Baltimore, 2006.

LATVA, M.; TAKALO, H.; MUKKALA, V. M.; MATACHESCU, C.; RODRIGUEZ-UBIS, J. C.; KANKARE, J. "Correlation Between the Lowest Triplet State Energy Level of the Ligand and Lanthanide (III) Luminescence Quantum Yield". **Journal Luminescence**. v.75, n.2, p.149-169, 1997.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231397001130>> Acesso em 09 abr. 2016.

LAVINI, V.; MAIA, A. S.; PAULINO, I. S.; SCHUCHARDT, U.; OLIVEIRA, W. Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Some Organolanthanides in Ethylene Polymerization. **Inorganic Chemistry Communications**. v. 4, p.582-584, 2001.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700301002829>> Acesso em 27 set. 2013.

LEE, L-L.; TSAI, D-S. Ion clustering and crystallization of sol-gel-derived erbium silicate glass. **Journal of Materials Science Letters**. v. 13, n. 8, p. 615-617, 1994.

Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF00592626>> Acesso em 20 abr. 2015.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão Concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher 1999. 527p.

LEIGH. G. J. Em *IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990*; Leigh G. J., ed.; Blackwell Scientific: Oxford, 1990, p.43.

LEKHA, L.; RAJA, K. K.; RAJAGOPAL, G.; EASWARAMOORTHY, D. Schiff base complexes of rare earth metal ions: synthesis, characterization and catalytic activity for the oxidation of aniline and substituted anilines. **Journal of Organometallic Chemistry**. v.753, p.72-80, 2014.

Disponível em: <<http://thirdworld.nl/schiff-base-complexes-of-rare-earth-metal-ions-synthesis-characterization-and-catalytic-activity-for-the-oxidation-of-aniline-and-substituted>> Acesso em 15 jan. 2016.

LEVER, A. B. P. Inorganic Electronic Spectroscopy. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1968.

LEVER, A. B. P.; MANTOVANI, RAMASWANY, B. S. Infrared Combination Frequencies in Coordination Containing Nitrate Groups in Various Coordination Environments. A probe for the Metal-Nitrate interaction. **Canadian Journal of chemistry**. v. 49. p. 1957-1964, 1970. Disponível em: <http://www.nrcresearchpress.com/toc/cjc/49/11> Acessado: 20 de out. 2013.

LI, M.; SELVIN, P. R. Luminescent polyaminocarboxylate chelates of terbium and europium: the effect of chelate structure. **Journal American Chemical Society**. v. 117, n.31, p.8132-8138, 1995.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00136a010?journalCode=jacsat>> Acesso em 10 abr. 2016.

LI, B.; GU, Z. N.; LIN, J. H.; SU, M. Z. **Acta Physics-Chimical Sin**. v.15, p.794, 1999.

LI, W. "A hybrid device approach to high performance in organic light-emitting diodes". Dissertation submitted to the Division of Research and Advanced Studies of The University of Cincinnati, 2006.

LI, Y-J.; YAN, B.; LI, Y. Luminescent lanthanide (Eu^{3+} , Tb^{3+}) ternary mesoporous hybrids with functionalized β -diketones (TTA, DBM) covalently linking SBA-15 and 2,2'-bipyridine (bpy). **Microporous and Mesoporous Materials**. v.131, n. 1-3, p.82-88, 2010.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181109005691>> Acesso em: 25 jun. 2013.

LIMA P. P.; MALTA, O. L.; JÚNIOR, S. A. Estudo Espectroscópico de Complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} Com Ligantes Derivados de Ácidos Dicarboxílicos. **Química Nova**. v.28, n.5, p.805-808, 2005.

Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n5/25905.pdf>> Acesso em 05 fev. 2014.

LIU, R.; LIANG, Y,-J.; WU, X,-Y.; LI, Y,-Z.; GONG, Y,-S. Synthesis and Luminescent Properties of $\text{YVO}_4:\text{Sm}^{3+}$ Red Phosphor by Molten Salt Synthesis Method. **Chemical Journal of Chinese Universities**. v. 30, n. 11, p. 2127-2130, 2009.

Disponível em: <<http://www.cjcu.jlu.edu.cn/EN/abstract/abstract12307.shtml#>> Acesso em 20 Jul. 2013.

LYLE, S. J.; RAHAMAN, M. M. Complexometric titration of yttrium and the lanthanons-I: comparison of direct methods. **Talanta**. v.10, n.11, p.1177-1182, 1963.

Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039914063801708>> Acesso em 10 set. 2014.

LYSZCZEK, R.; MAZUR, L. Polynuclear complexes constructed by lanthanides and pyridine-3,5-dicarboxylate ligand: structures, thermal and luminescent properties. **Polyhedron**. v.41, n.1, p.7-19, 2012.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/257114951_Polynuclear_complexes_constructed_by_lanthanides_and_pyridine-35-dicarboxylate_ligand_Structures_thermal_and_luminescent_properties> Acesso em 20 jan. 2016.

MA, Y.; WANG, Y. Recent advances in the sensitized luminescence of organic europium complexes. **Coordination Chemistry Reviews**. v.254, n.9-10, p.972-990, 2010.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854510000445>> Acesso em 15 abr. 2016.

MAESTRO, P. *Materials Today and Tomorrow* Rhne-Poulenc, Ed. Paris, 301, 1991.

MALTA, O. L. Ligand—rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach. **Journal of Luminescence**. v.71, n.3, p.229-236, 1997.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231396001263>> Acesso em 20 abr. 2013.

MALTA, O. L.; BRITO, H. F.; MENEZES, J. F. S.; GONÇALVES E SILVA, F. R.; ALVES Jr, S.; FARIAS Jr, F. S.; DE ANDRADE, A. V. M. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃ 2(dibenzyl sulfoxide). Theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **Journal of Luminescence**. v. 75, n. 3, p.255-268, 1997.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231397001075>> Acesso em 20 abr. 2013.

MALTA, O. L.; GONÇALVES E SILVA, F. R. A Theoretical Approach to Intramolecular Energy Transfer and Emission Quantum Yields in Coordination Compounds of Rare Earth Ions. **Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v.54, n. 11, p. 1593-1599, 1998.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142598000869>> Acesso em 25 ago. 2013.

MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**. v. 26, n. 6, p. 889-895, 2003.

Disponível em: <http://www.quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol26No6_889_17-RV02246.pdf> Acesso em 20 abr. 2013.

MALTA, O.L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v.354, n. 42-44, p. 4770-4776, 2008.

Disponível em: <[http://sampa.iq.unesp.br/EAMGM/Curso-Espec-Ln2013-PDF/2008%20-%20Malta%20\(J%20Non%20Crystal%20Solids\).pdf](http://sampa.iq.unesp.br/EAMGM/Curso-Espec-Ln2013-PDF/2008%20-%20Malta%20(J%20Non%20Crystal%20Solids).pdf)> Acesso em: 16 jul. 2013.

MARÇAL, A. L. FARIA, E. H.; MACHADO, J. K. F. B.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S. Preparation and characterization of silicate nanofilms doped with europium β -diketonate complexes. **Thin Solid Films**. v.520, n.21, p.6541-6546, 2012.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609012007468>>

Acesso em 20 jan. 2016.

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

Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n1/23047.pdf>> Acesso em 25 set. 2013.

MATHIS, G. Probing Molecular Interactions with Homogeneous Techniques Based on Rare Earth Cryptates and Fluorescence Energy Transfer. **Clinical Chemistry**. v.41, n.9, p.1391-1397, 1995.

Disponível

em:<http://www.researchgate.net/profile/Gerard_Mathis/publication/15543612_Probing_molecular_interactions_with_homogeneous_techniques_based_on_rare_earth_cryptates_and_fluorescence_energy_transfer/links/0fcfd50ee93911d5e7000000.pdf> Acesso 15 jul. 2014.

MEDIAVILLA, M.; MELO, L.; DIAZ, Y.; BRITO, J. L.; ALBORNOZ, A.; SOLANO, R. Influence of the acid sites density in the acetone transformation over bifunctional Pt/H[Ga]ZSM5 catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.102, n.1-3, p.86-94, 2007.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181106005555>>

Acesso em 20 dez. 2015.

MIOTTI, R. D.; MAIA, A. S.; OLIVEIRA, W.; PAULINO, I. S.; SCHUCHARDT, U. Compostos Organolantanídeos Contendo o Ligante Pirazinamida: Síntese, Caracterização e Atividade Catalítica na Polimerização do Etileno. **Química Nova**. v. 25, n.5, p.762-765, 2002a.

Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n5/11406.pdf>> Acesso em 27 set. 2013.

MIOTTI, R. D.; MAIA, A. S.; PAULINO, I. S.; SCHUCHARDT, U.; OLIVEIRA, W. Synthesis and ethylene polymerization catalysis of mono(cyclopentadienyl)lanthanide compounds with the pyrazinamide ligand. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 344, p.92-95, 2002b.

Disponível em:

<http://www.researchgate.net/publication/248174464_Synthesis_and_ethylene_polymerization_catalysis_of_mono%28cyclopentadienyl%29lanthanide_compounds_with_the_pyrazinamide_ligand> Acesso em: 27 set. 2013.

MIOTTI, R. D.; MAIA, A. S.; RODRIGUES, J. G.; OLIVEIRA, W. Styrene polymerization with organoeuropium compounds containing pyrazinamide. **Inorganic Chemistry Communications**. v. 9, n. 2, p. 228-230, 2006.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387700305003874>>

Acesso em 27 set. 2013.

MOELLER, T. Comprehensive inorganic chemistry. Pergamon Press: New York, Vol. 4, p 1-104, 1973.

MOELLER, T.; The Chemistry of the Lanthanides. **Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry**. Pergamon Press: New York, vol. 26, 1975.

MONTEIRO, M. A. **Investigação fotoluminescente de sistemas contendo alumina dopada com íons terras raras: preparados pelos métodos cerâmico, combustão e pechini**. 2005. 131f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 2005.
Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46134/tde-19122006-102817/pt-br.php>> Acesso em: 21 jul. 2013.

MONTEIRO, M. A. F.; BRITO, H. F.; FELINTO, M. C. F. C.; BRITO, G. E. S.; TEOTONIO, E. E. S.; VICHI, F. M.; STEFANI, R. Photoluminescence behavior of Eu³⁺ ion doped into γ - and α -alumina systems prepared by combustion, ceramic and Pechini methods. **Microporous and Mesoporous Materials**. v.108, n. 1-3, p. 237-246, 2008.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181107002211>> Acesso em 28 maio 2013.

MONTEIRO, J. H. S. K. **Foto e eletroluminescência de complexos de samário, európio e gadolínio trivalentes com a beta-dicetonata e o fosfinóxido quelante dppmo**. 2010. 81f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara (SP), 2010.
Disponível em: <http://www.athena.biblioteca.unesp.br/exlibris/bd/biq/33004030072P8/2010/monteiro_jhsk_me_araiq.pdf> acessado em 20 de Fev. 2013.

MORAES, I. R.; CUNHA, M. C. P. M.; NART, F. C. Vibrational Spectroscopy of Adsorbed Sulfate and Nitrate Ions on Au(100) electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v.7, n.6, p.453-460, 1996.
Disponível em: <http://www.athena.biblioteca.unesp.br/exlibris/bd/biq/33004030072P8/2010/monteiro_jhsk_me_araiq.pdf> Acesso em 15 jul. 2014.

MUKKALA, V-M.; HEMMILÄ, I.; TAKALO, H. Development of luminescent lanthanide chelate labels for diagnostic assays. **Journal of Alloys and Compounds**. v.249, n. 1-2, p. 158-162, 1997.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838896028344>> Acesso em 20 abr. 2015.

MUKHUPADHYAY, P. K.; ALSOUS, M. B.; RANGANATHA, K.; SHARMA, S. K.; GUPTA, P. K.; GEORGE, J.; NATHAN, T. P. S. Simultaneous Q-switching and mode-locking in an intracavity frequency doubled diode-pumped Nd:YVO₄/KTP green laser with Cr⁴⁺:YAG. **Optics Communications**. v. 222, n. 1-6, p. 399-404, 2003.
Disponível em: <<http://www.zybeam.com/english/upfile/2010-5/25/201052593813.pdf>> Acesso em 03 Dez. 2013.

MUKHUPADHYAY, P. K.; ALSOUS, M. B.; RANGANATHA, K.; SHARMA, S. K.; GUPTA, P. K.; KURUVILLA, A.; NATHAN, T. P. S. Characterization of laser-diode end-pumped intracavity frequency doubled, passively Q-switched and mode-locked Nd:YVO₄ laser. **Optics & Laser Technology**. v. 37, n. 2, p. 157-162, 2005.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030399204000659>> Acesso em 03 Dez. 2013.

MUTERLE, R. B. **Síntese de compostos de lantanídeos com ligantes imínicos e aplicação na polimerização de metacrilato de metila**. 2006. 78f. Dissertação (mestrado em Química na área de Química Inorgânica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2006.

Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000364141>>

Acesso em 28 set. 2013.

MUTULIS, D. Baltymu Fizikine Chemija. Technologija Kaunas, Viena, 2008.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds**. John Wiley & Sons, New York, 1978.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds**. 4 th ed. New York : John Wiley & Sons, 1986. 496p.

NASCIMENTO, R. S. T. R.; MORAIS, C. R. S.; LIRA, H. L.; MORAIS, S. A.; FILHO, P. F. A.; SOUZA, A. G. Comportamento térmico e espectroscópico de complexos de Eu (III) e Er (III) coordenados com o mesoiônico 2(4-clorofenil)-3-fenil-1,3,4-tiadiazólio-5-tiolato.

Revista Eletrônica de Materiais e Processos. v. 2, n.2, p. 9-15, 2007.

Disponível em: <<http://cct.ufcg.edu.br/revista/index.php/REMAP/article/viewFile/34/66>>

Acesso em 20 jul. 2014.

NASSAR, E. J.; SERRA, O. A.; SOUZA-AGUIAR, E. F. Troca iônica no estado sólido de európio³⁺ em zeólita Y: influência do tempo de reação. **Química Nova**. v.21, n.2, p.121-124, 1998.

Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v21n2/3441.pdf>> Acesso em 05 abr. 2015.

NDAO, A. S.; BUZÁDY, A.; EROSTYÁK, J.; HORNYÁK, I. Sensitized luminescence of trivalent lanthanide complexes Eu³⁺/quinaldine acid and Eu³⁺/1,4-dihydro-oxo-chinoline-3-carboxylic acid. **Journal of Fluorescence**. v.18, n. 3-4, p.649-654, 2008.

Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18481158>> Acesso em 20 set. 2013.

NINGTHOUJAM, R.S.; SINGH, L. R.; SUDARSAN, V.; SINGH, S. D.; Energy transfer process and optimum emission studies in luminescence of core-shell nanoparticles: YVO₄:Eu–YVO₄ and surface state analysis. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 484, n. 1-2, p. 782-789, 2009.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838809009736>>

Acesso em 18 jul. 2013.

NIYAMA, E.; BRITO, H. F.; CREMONA, M.; TEOTONIO, E. E. S.; REYES, R.; BRITO, G. E. S.; FELINTO, M. C. F. C. Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent Eu³⁺ - dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 61, n. 11-12, p.2643-2649, 2005.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142504005128>>

Acesso em 20 maio 2013.

OFELT, G. S. Structure of the f⁶ Configuration with Application to Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**. v. 38, p. 2171-2180, 1963.

Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/38/9/10.1063/1.1733947>>

Acesso em 08 fev. 2015.

PANNU, A. P. S.; LEE, S.; LEE, Y. Diaquabis(pirazina-2-carboxamida- κ^2N^l, O) cobalto (II) dinitrato. **Acta Crystallographica Section E**. v. 68, p. m512-m513, 2012.
Disponível em: <<http://journals.iucr.org/e/issues/2012/04/00/mw2053/stdsup.html>> Acesso em 20 nov. 2013.

PAVIA, D.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4.ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.700 p.

PEARSON, G. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 85, n.22, p. 3533-3539, 1963.
Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00905a001>> Acesso em 30 jan. 2014.

PEDROSA, A. M. G.; PIMENTEL, P. M.; BATISTA, M. K. S.; LIMA, F. J. S.; MELO, D. M. A. Propriedades Espectroscópicas e Parâmetros Ópticos-Eletrônicos dos complexos Ln(NO₃)₃.2DTPO.4H₂O (Ln=Nd e Er). **Química Nova**. v.27, n. 3, p.367-370, 2004.
Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n3/20160.pdf>> Acesso 07 abr. 2015.

UMIYATI, N. **Sintesis Dan Karakterisasi Kompleks Kobal(II) Dengan Pirazinamida**. 2009. 79f. Tese (Jurusan Kimia)- Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sebelas Maret Surakarta, Surakarta, 2009.
Disponível em: <<https://eprints.uns.ac.id/9978/1/106192210200908591.pdf>> Acesso em 20 nov. 2013.

PEPPARD, D. F. Separation of Rare Earths. Ed. 38, John Wiley and Sons: New York, 1961.
PETROVAS, C.; DASKAS, S. M.; LIANIDOU, E. S. Determination of Tumor Necrosis Factor- α (TNF- α) in Serum by Highly Sensitive Enzyme Amplified lanthanide Luminescence Immunoassay. **Clinical Biochemistry**, v. 32, n.4, p. 241-247, 1999.
Disponível em: <[http://en.clinical-chemistry.chem.uoa.gr/fileadmin/clinical-chemistry.chem.uoa.gr/uploads/45_Petrovas et al Clin Biochem 1999.pdf](http://en.clinical-chemistry.chem.uoa.gr/fileadmin/clinical-chemistry.chem.uoa.gr/uploads/45_Petrovas_et_al_Clin_Biochem_1999.pdf)> Acesso 10 maio de 2014.

PERCY, G. C.; THORNTON, D. A. Infrared spectra of N-aryl salicylaldimine complexes substituted in both aryl rings. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**. v. 35, n. 7, p.2319-2327, 1973.
Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022190273802969>> Acesso 20 jun. 2014.

PIN, Y.; XIAOPING, Z. Synthesis, characterization and antituberculous activity of lanthanum complex compounds with isonicotinic acid hydrazide. **Journal of Molecular Science**. v. 6, n. 2, p. 99-104, 1990.
Disponível em: <<http://www.sxu.edu.cn/yjjg/fzs/fblz/paper/1990699.pdf>> Acesso em 25 nov. 2013.

PORCHER, R.; CARO, P. Etude en phase solide du chelate de dipiralyolmethane d'europium. *Seminaires de chimie de l'état solide*. v. 5, p.141, 1972.

PRATA, M.I.M.; SANTOS, A.C.; GERALDES, C.F.G.C; LIMA, J.J.P. Structural and in vivo studies of metal chelates of Ga(III) relevant to biomedical imaging. **Journal Inorganic Biochemistry**. v.79, n.1-4, p.359-363, 2000.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0162013499002329>>

Acesso em 15 abr. 2015.

PUCHE, R. S.; CARO, P. *Rare Earths - Cursos de Verano de El Escorial*. Madrid: Editorial Complutense, S.A, 1998, 337 p.

QUINI, J. G.; MAIA, A. S.; MIOTTI, R. D.; MARTINS, T. S.; OLIVEIRA, W. Organolanthanide Compounds Containing Methanesulfonate and Pyrazinamide Ligand in Styrene Polymerization. **Journal of Rare Earths**. v. 25, n. 2, p. 135-138, 2007.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100207210760060X>>

Acesso em 27 Set. 2013.

RAO, C. Chemical applications of infrared spectroscopy. New York: Academic Press, 1963. 681 p.

RYBA-ROMANOWSKI, W.; NIEDZWIEDZKI, T.; KOMAR, J.; LISIECKI, R.; SWIRKOWICZ, M. Luminescence and energy transfer phenomena in YVO₄ single crystal co-doped with Tm³⁺ and Eu³⁺. **Journal of Luminescence**. v.162, p.134-139, 2015.

Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S002223131500071X/1-s2.0-S002223131500071X-main.pdf?_tid=80502946-eaad-11e4-9df8-00000aab0f26&acdnat=1429899343_46b9ac0b0b6097f2d6b0ec6a40ea73ce>

Acesso em 24 abr. 2015.

RIBEIRO, A. O. **Estudo da Interação Entre Sistemas Luminescentes e α e β -Ciclodextrina em solução aquosa**. 94f. Tese (Doutorado em Química). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.

Disponível em: <www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59138/tde-04122006.../TESE.pdf>

Acesso em 05 nov. 2014.

RICHARDSON, F. S. Terbium(III) and Europium(III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems. **Chemical Reviews**. v. 82, n.5, p.541-552, 1982.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00051a004?journalCode=chreay>>

Acesso em 20 abr. 2016.

RO, G.; SORUM, H. The Crystal and Molecular Structure of β -Pyrazincarboxamide. **Acta Crystallographica Section B**. v.28, p.991-998, 1972a.

Disponível em: <<http://journals.iucr.org/b/issues/1972/04/00/a08962/a08962.pdf>> Acesso em 20 set. 2013.

RO, G.; SORUM, H. The Crystal and Molecular Structure of δ -Pyrazincarboxamide. **Acta Crystallographica Section B**. v. 28, p.1677-1684, 1972b.

RODRIGUES, M. O.; COSTA JÚNIOR, N.B.; SIMONE, C. A.; ARAÚJO, A.A.S.; SILVA, A.M.B.; PAZ, F.A.A.; MESQUITA, M.E.; JÚNIOR, S.A.; FREIRE, R.O.; Theoretical and Experimental Studies of the Photoluminescent Properties of the Coordination Polymer [Eu(DPA)(HDPa)(H₂O)₂].4H₂O. **The Journal of Physical Chemistry B**.v.112, n.14, p. 4204 - 4212, 2008.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp075047m>> Acesso em 20 abr. 2015.

RODRIGUES, M. O.; BRITO-SILVA, A. M.; ALVES, S.; DE SIMONE, C. A.; ARAUJO, A. A. S.; DE CARVALHO, P. H. V.; SANTOS, S. C. G.; ARAGAO, K. A. S.; FREIRE, R. O.; MESQUITA, M. E. Estudos Espectroscópicos e Estruturais dos Polímeros de Coordenação 2D, ∞ [Tb(DPA)(HDPa)] e ∞ [Gd(DPA)(HDPa)]. **Química Nova**. v. 32, n.2, p. 286-291, 2009.

Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000200004> Acesso em 20 de jul. 2013.

SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J-M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. **Coordination Chemistry Reviews**. v.123, n.1-2, p.201-228, 1993.

Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/001085459385056A/1-s2.0-001085459385056A-main.pdf?_tid=ece7e17c-ef6a-11e4-a9d0-00000aab0f01&acdnat=1430420504_4139780950fbb311abb4cd2930bc4260> Acesso em 17 ago. 2014.

SADEGH, B. M. M.; TEHRANI, A. A.; KHAVASI, H. R. *Catena*-Poly[[bis-pirazine-2-carboxamide-*kN*⁴)]mercury(II)-di- μ -bromido]. **Acta Crystallographica Section E**. v.66, n.2, p. m158-m158, 2010. Disponível

em: <<http://journals.iucr.org/e/issues/2010/02/00/xu2716/xu2716.pdf>> Acesso em 20 Nov. 2013.

SALFINGER, M.; CROWLE, A. J.; RELLER, L. B. Pyrazinamide and pyrazinoic acid activity against tubercle bacilli in cultured human macrophages and in the BACTEC system. **The Journal of Infectious Diseases**. v. 162, n.1, p. 201-207.1990.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/21043107_Pyrazinamide_and_Pyrazinoic_Acid_Activity_against_Tubercle_Bacilli_in_Cultured_Human_Macrophages_and_in_the_BACTEC_System> Acesso em 10 jan. 2015.

SANTOS, T.S. **Emissão de luz em matrizes policristalinas de H₃BO₃**, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe- São Cristóvão, Brasil, 2008.

SATO, S.; WADA, M. Relations between Intramolecular Energy Transfer Efficiencies and Triplet State Energies in Rare Earth β -diketone Chelates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**. v. 43, n.7, p.1955-1962, 1970.

Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/bcsj1926/43/7/43_7_1955/pdf> Acesso em 25 abr. 2015.

SCHUMANN, H.; MEESE-MARKTSCHIEFFEL, J.A.; ESSER, L. Synthesis, Structure, and Reactivity of Organometallic π -Complexes of the Rare Earths in the Oxidation State Ln^{3+} with Aromatic Ligands. **Chemical Reviews**. v. 95, n. 4, p.865-986, 1995.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00036a004>> Acesso em 19 jul. 2014.

SEKIZAKI, M. The Crystal Structure of bis(Pyrazine-2-Carboxamide) copper (II) perchlorate. **Acta Crystallographica Section B**, v. 29, n.2, p. 327-331, 1973. Disponível em: <<http://www.deepdyve.com/lp/international-union-of-crystallography/the-crystal-structure-of-bis-pyrazine-2-carboxamide-copper-ii-bQJKGhR7w8>>. Acesso em 18 out. 2010.

SHAN, W.; LIU, F.; LIU, J.; CHEN, Y.; YANG, Z.; GUO, D. Synthesis and luminescence properties of salicylaldehyde isonicotinoyl hydrazone derivatives and their europium complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**. v.150, p.100-107, 2015.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0162013415001014>> Acesso em 20 jan. 2016.

SHARMA, S. K.; PITALE, S. S.; MANZAR MALIK, M.; DUBEY, R. N.; QURESHI, M. S. Luminescence studies on the blue-green emitting $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Ce}^{3+}$ phosphor synthesized through solution combustion route. **Journal of Luminescence**. v.129, n.2, p.140-147, 2009.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231308002494>> Acesso em 18 jan. 2016.

SHIRVAN, S. A.; DEZFULI, S. H. Dichloridobis(pyrazine-2-carboxamide- kN^4)zinc(II). **Acta Crystallographica Section E**. v. 68, p. m546, 2012d. Disponível

em: <<http://journals.iucr.org/e/issues/2012/05/00/xu5500/xu5500.pdf>> Acesso em 18 Nov. 2013.

SHIRVAN, S. A.; DEZFULI, S. H. Dibromidobis(pyrazine-2-carboxamide- kN^4)zinc. **Acta Crystallographica Section E**. v. 68, p. m527, 2012e. Disponível

em: <<http://journals.iucr.org/e/issues/2012/04/00/bt5863/bt5863.pdf>> Acesso em 18 Nov. 2013.

SHIRVAN, S. A.; DEZFULI, S. H. Diaquabis(nitrato- $\kappa^2 O, O'$)bis(pyrazine-2-carboxamide- κN^4)cadmium-pyrazine-2-carboxamide (1/2). **Acta Crystallographica Section E**. v. 68, p. m1008-m1009, 2012a. Disponível

em: <<http://journals.iucr.org/e/issues/2012/07/00/xu5577/xu5577.pdf>> Acesso em 19 Nov. 2013.

SHIRVAN, S. A.; DEZFULI, S. H. *Catena*-Poly[[[aqua-(pyrazine-2-carboxamide- $k^2 N^1, O$)zinc]- μ -pyrazine-2-carboxamide- $k^3 N^1, O: N^4$] dinitrate]. **Acta Crystallographica Section E**. v. 68, p. m627-m628, 2012c.

Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3344359/pdf/e-68-0m627.pdf>> Acesso em 10 Nov. 2013.

SHIRVAN, S. A.; DEZFULI, S. H. *Catena*-Poly[[tetraaquacopper(II)]- μ -pyrazine-2-carboxamide- $\kappa^3 N^4: N^1, O$ -[bis(sulfato- κO)copper(II)]- μ -pyrazine-2-carboxamide- $\kappa^3 N^1, O: N^4$]

Acta Crystallographica Section E. v. 68, p. m1082-m1083, 2012b. Disponível em: <<https://ia902608.us.archive.org/16/items/pubmed-PMC3414139/PMC3414139-S1600536812031844.pdf>> Acesso em 05 Dez. 2013.

SHERRY, D. MR imaging and spectroscopy applications of lanthanide complexes with macrocyclic phosphonate and phosphonate ester ligands. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 249, n.1, p.153-157, 1997.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/248171836_MR_imaging_and_spectroscopy_application_of_lanthanide_complexes_with_macrocyclic_phosphonate_and_phosphonate_ester_ligands> Acesso em 15 jul. 2014.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SHUR, J. W.; KOCHURIKHIN, V. V.; BORISOVA, A. E.; IVANOV, M. A.; YOON, D. H.; Photoluminescence properties of Nd:YVO₄ single crystals by multi-die EFG method. **Optical Materials**. v. 26, n.4, p.347-350, 2004. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346704000709>> Acesso em 5 jan. 2014.

SILVA, F. R. G.; MENEZES, J. F. S.; ROCHA, G. B.; ALVES, S.; BRITO, H. F.; LONGO, R. L.; MALTA, O. L. Emission quantum yield of europium (III) mixed complexes with thenoyltrifluoroacetate and some aromatic ligands. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 303-304, p.364-370, 2000. Disponível em:

<http://ac.els-cdn.com/S0925838800006423/1-s2.0-S0925838800006423-main.pdf?tid=c1171006-ecb3-11e2-9829-0000aacb35d&acdnat=1373826935_f786718c443606d9e26ec4fece3b95b8> Acesso em: 20 mar. 2013.

SILVA JR, J. B. Tuberculose Guia de Vigilância Epidemiológica. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**. 2004. II Consenso Brasileiro de Tuberculose, Diretrizes Brasileiras para Tuberculose, caderno 30 (supl.1), p.57-85.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 2000. 460 p.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**, 7. ed. New York, p. 72-110, 2005.

SIMAS, E. R. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotofísicas de um copolímero derivado da quinolina**. 2005. 57f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e ciências dos materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná-UFPR, Curitiba, 2005.

Disponível em: <<http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/095.pdf>> Acesso em: 10 maio 2013.

SIMON, V.; JURCA, T.; SIMON, S. Transition Metals Effect on The Structure of Pyrazinamide Complexes. **International Journal of Modern Physics B**. v. 18, n.1, p.63-70, 2004.

Disponível em: <<http://www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/S0217979204023738>> Acesso em 05 Fev. 2013.

SINGH, P. P.; SETH, J. N. Infrared and Eletronic Spectral Studies of Pyrazina-2-carboxamide and Pyrazine 2,3-dicarboxamide complexes of Cobalt (II) and Nickel(II) salts. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**. v. 37, n.2, p.593-597, 1975.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022190275803897>>

Acesso em 20 abr. 2015.

SINHA, S. P. Spectroscopic investigations of some neodymium complexes. **Spectrochimica Acta**. v. 22, n.1, p.57-62, 1966.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0371195166800085>>

Acesso em 20 jan. 2015.

SOMOSKOVI, A.; WADE, M. M.; SUN, Z.; ZHANG, Y. Iron enhances the antituberculous activity of pyrazinamide. **Journal of antimicrobial Chemotherapy**. v. 53, p.192-196, 2004.

Disponível em: <<http://jac.oxfordjournals.org/content/53/2/192.full.pdf>> Acesso em 15 jan.

2014.

SONG, X-Q.; WANG, L.; ZHENG, Q-F.; LIU, W-S. Synthesis, crystal structure and luminescence properties of lanthanide complexes with a new semirigid bridging furfurylsalicylamide ligand. **Inorganica Chimica Acta**. v. 391, p. 171-178, 2012.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020169312002666>>

Acesso em 25 jul. 2014.

SOTOMAYOR, M. D. P. T.; DIAS, I. L. T.; LANZA, M. R V.; MOREIRA, A. B.; KUBOTA, L. T. Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. **Química Nova**. v. 31, n.7, p.1755-1774, 2008. Disponível em:

<<http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n7/v31n7a31.pdf>> Acesso em: 13 mar. 2013.

SOUKKA, T.; ANTONEN, K.; HÄRMÄ, H.; PELKKIKANGAS, A-M.; HUHTINEN, P.; LÖVGREN, T. Highly sensitive immunoassay of free prostate-specific antigen in serum using europium (III) nanoparticle label technology. **Clinica Chimica Acta**, v. 328, n.1-2, p.45-58, 2003. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/10923487_Highly_sensitive_immunoassay_of_free_prostate-specific_antigen_in_serum_using_europiumIII_nanoparticle_label_technology>

Acesso em 20 abr. 2015.

SOUSA, M. J. M. **Uso de Dicarboximidas Aromáticas Amino-Substituídas para Geração de Luminescência de Lantanídeos(III) – Criação de Portas Lógicas Moleculares**. 2006.

144f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, 2006.

Disponível em: <<https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/64084>> Acesso em 05 out.

2013.

SOUZA, E. R. **Síntese de Complexos de Benzenotricarboxilatos de Terras Raras e Estudo de Suas Propriedades Fotoluminescentes**. 2008. 128f. Dissertação (Mestrado em

Química Inorgânica) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 2008.

Disponível em: <www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46134/tde-24092008.../DissertErnestoRSouza.pdf> Acesso em 28 set. 2013.

SOUZA, E.R.; SILVA, I.G.N.; TEOTONIO, E.E.S.; FELINTO, M.C.F.C.; BRITO, H.F. Optical properties of red, green and blue emitting rare earth benzenetricarboxylate compounds. **Journal of Luminescence**. v.130, n.2,p.283–291, 2010.Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231309004293>> Acesso em 14 abr. 2013.

SOUZA, E. R.; SIGOLI, F. A. Princípios Fundamentais e Modelos de Transferência de Energia Inter e Intramolecular. **Química Nova**. v. 35, n.9, p.1841-1847, 2012. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol35No9_1841_23-RV11874.pdf> Acesso 10 abr. 2014.

STANLEY, J. M.; ZHU, X.; YANG, X.; HOLLIDAY, B. J. Europium Complexes of a Novel Ethylenedioxythiophene-Derivatized Bis(pyrazolyl)pyridine Ligand Exhibiting Efficient Lanthanide Sensitization. **Inorganic Chemistry**. v. 49, n.5 p. 2035-2037, 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic902481y>> Acesso em 12 mar. 2013.

STEEMERS, F. J.; VERBOOM, W.; REINHOUDT, D. N.; VANDERTOL, E. B.; VERHOEVEN, J. W. New Sensitizer-Modified Calix[4]arenes Enabling Near-UV Excitation of Complexed Luminescent Lanthanide Ions. **Journal of the American Chemical Society**. v.117, n. 37, p. 9408-9414, 1995. Disponível em: <<http://dare.uva.nl/document/2/903>> Acesso em 13 abr. 2016.

STRASHNIKOVA, N.; PAPPER, V.; PARKHOMYUK, P.; LIKHTENSHEIN, G. I.; RATNER, V.; MARKS, R. Local medium effects in the photochemical behavior of substituted stilbenes immobilized on quartz surfaces. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.122, n.2, p.133-142, 1999. Disponível em: <<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=1784566>> Acesso em 20 dez. 2015.

SU, X,-Q.; YAN, B. In situ chemical co-precipitation synthesis of $YVO_4:RE$ ($RE = Dy^{3+}$, Sm^{3+} , Er^{3+}) phosphors by assembling hybrid precursors. **Journal of Non-Crystalline Solids**.v.351, n.43-45, p. 3542-3546, 2005. Disponível em: <<http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=17230791>> Acesso em 15 abr. 2015.

SUGAR, J. Analysis of the Spectrum of Triply Ionized Praseodymium (Pr iv). **Journal of the Optical Society of America**. v. 55, n. 9, p.1058-1059, 1965a. Disponível em:<<https://www.osapublishing.org/josa/viewmedia.cfm?uri=josa-55-9-1058&seq=0>> Acesso em 02 jul. 2014.

SUGAR, J. Energy Levels of Pr^{3+} in the Vapor State. **Physical Review Letters**. v. 14, n.18, p.731-732, 1965b. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/243453619_Energy_Levels_of_Pr3_in_the_Vapor_State> Acesso em 02 jul. 2014.

SWAMY, H. M. V.; SAJJANAR, S. B.; SIDDALINGAIAH, A. H. M. Studies on some lanthanide(III) complexes of *o*-, *m*- and *p*-chloro substituted diphenylcarbazones. **Indian Journal of Chemistry**. v. 39, p. 1150-1156, 2000.

Disponível em:

<[http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/21207/1/IJCA%2039A\(11\)%201150-1156.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/21207/1/IJCA%2039A(11)%201150-1156.pdf)> Acesso em 02 jan. 2016.

TAHA, Z. A.; AJLOUN, A. M.; HIJAZI, A. K.; AL-RAWASHDEH, N. A.; AL-HASSAN, K. A.; AL-HAJ, Y. A.; EBQA'AI, M. A.; ALTALAFHA, A. Y. Synthesis and luminescent spectroscopy of lanthanide complexes with dimethylpyridine-2,6-dicarboxylate (dmpe). **Journal of Luminescence**. v.161, p.229-238, 2015.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231315000162>> Acesso em 02 abr. 2016.

TAKAKI, Y.; SASADA, Y.; WATANABÉ, T. The Crystal Structure of α -Pyrazinamide. **Acta Crystallographica**, v.13, p. 693-702, 1960.

Disponível em: <<http://journals.iucr.org/q/issues/1960/09/00/a02887/a02887.pdf>> Acesso 15 set. 2013.

TANASE, S.; et al. A new polymeric copper (II) complex containing pyrazine-2-carboxamide (pzca): Synthesis and crystal structure of $\{[\text{Cu}(\text{pzca})(\text{CH}_3\text{CN})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 8, p.680-683, 2005.

Disponível em: <http://www.orgchem.science.ru.nl/pubs/10.1016_j.inoche.2005.05.004.pdf>. Acesso em: 18 abr. 2013.

TAN, X.; WANG, K.; LI, S.; YUAN, H.; YAN, T.; LIU, J.; YANG, K.; LIU, B.; ZOU, G.; ZOU, B. Exploration of the Pyrazinamide Polymorphism at High Pressure. **The Journal of Physical Chemistry B**. v. 116, n.49, p. 14441-14450, 2012.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp3039219>> Acesso em 28 jan. 2014.

TEHRANI, A. A.; SADEGH, B. M. M.; KHAVASI, H. R. Catena-Poly[[bis(Pyrazine-2-carboxamide)mercury(II)]-di- μ -chlorido]. **Acta Crystallographica Section E**. v.66, n.3, p.261-261, 2010. Disponível em:

<<http://journals.iucr.org/e/issues/2010/03/00/hb5301/hb5301.pdf>> Acesso em 18 Nov. 2013.

TEOTONIO, E. E. S.; BRITO, H. F.; VIERTLE, H.; FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; SÁ, G. F.; FELINTO, M. C. F. C.; SANTOS, R. H. A.; CREMONA, M. Synthesis and luminescent properties of Eu^{3+} - complexes with 2-acyl-1,3-indandionates (ACIND) and TPPO ligands: The first X-ray structure of Eu -ACIND complex. **Polyhedron**. v.25, n.18, p.3488-3494, 2006.

Disponível em: <<http://www.ipen.br/biblioteca/2006/11756.pdf>> Acesso: 18 fev. 2015.

The Merck Index. MERCK & CO INC.12 ed. N.J: Whitehouse station. 2000. 1 CDROM.

THIAKOU, K. A.; BEKIARI, V.; RAPTOPOULOU, C. P.; PSYCHARIS, V.; LIANOS, P.; PERLEPES, S. P. Dinuclear lanthanide (III) complexes from the use of di-2-pyridyl ketone: Preparation, structural characterization and spectroscopic studies. **Polyhedron**. v. 25, n. 15, p. 2869-2879, 2006.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277538706001896>> Acesso em 25 jul. 2014.

THOMPSON, L. C. Complexes, In Handbook Of Physics And Chemistry Of Rare Earths; Elsevier; Amsterdam. v.3, p. 209-297, 1979.

THOMPSON, L. C.; KUO, S. C. Orange Luminescence from Europium (III) Compounds. **Inorganica Chimica Acta**. v.149, n.2, p.305-306, 1988.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/256726205_Orange_luminescence_from_europium_III_compounds> Acesso em 20 abr. 2016.

TOBITA, S.; ARAKAWA, M.; TANAKA, I. Electronic relaxation processes of rare earth chelates of benzoyltrifluoroacetone. **The Journal of Physical Chemistry**. v.88, n.13, p.2697-2702, 1984.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j150657a006>> Acesso em 23 jan. 2016.

TURRO, N. J. In Modern Molecular Photochemistry, University Science Books, USA, 1991.

TYAGI, D. K.; KUMAR, S. Mixed Ligand Copper (II) Complex With Isoniazid and Pyrazinamide. **Journal of Applied Chemistry**. v.7, n.4, p.13-16, 2014.

Disponível em: <<http://iosrjournals.org/iosr-jac/papers/vol7-issue4/Version-2/D07421316.pdf>> Acesso em 20 Out. 2014.

UEMATSU, K.; OCHIAI, A.; TODA, K.; SATO, M. Characterization of YVO₄:Eu³⁺ phosphors synthesized by microwave heating method. **Journal of Alloys and Compounds**. v. 408-412, p.860-863, 2006. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838805005840> Acesso em 08 Set 2013.

UNITED STATES Pharmacopeia DI. **Aproved drug products and legal requirements**. 27. ed. Thompson Micromedex, v. 1, 2007, p. 347.

VALEUR, B. Molecular Fluorescence: Principles and Application. 2001, Wiley-VCH Verlag GmbH.

VILA-NOVA, S. P.; PEREIRA, G. A. L.; ALBUQUERQUE, R. Q.; MATHIS, G.; BAZIN, H.; AUTIERO, H.; SÁ, G. F.; Jr, S. A. Study of the luminescence of Eu(III), Tb(III) and Gd(III) cryptates containing Py(CO₂Et)₂ as ligands. **Journal of Luminescence**. v.109, n. 3-4, p. 173-179, 2004.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231304001413>> Acesso em 20 maio 2013.

VRATNY, F. Infrared spectra of metal nitrates. **Applied Spectroscopy**. v.13, p.59-70, 1959.

Disponível em: <<http://chemport.cas.org/cgi-bin/sdcgi?APP=ftslink&action=reflink&origin=npg&version=1.0&coi=1:CAS:528:DyaG1MXpt1Oqsw%3D%3D&pissn=0028-0836&pyear=1960&md5=9b5d1291d8a150a5ef9c16cde1f920ce>> Acesso em 10 jan. 2014.

XIA, Z.; CHEN, D.; YANG, M.; YING, T. Synthesis and Luminescence properties of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ phosphor with enhanced photoluminescence by Bi^{3+} doping. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 71, p.175-180, 2010.

Disponível em:

<http://www.cugb.edu.cn/uploadCms/file/20600/papers_upload/news_201142992316.pdf>

Acesso em 20 jul. 2013.

XUE, J-H.; HUA, X-H.; YANG, L-M.; LI, W-H.; XU, Y-Z, ZHAO, G-Z.; ZHANG, G-H, LIU, K-X.; CHEN, J-E.; WU, J-G. Synthesis, crystal structures and luminescence properties of europium and terbium picolinamide complexes. **Chinese Chemical Letters**. v.25, n. 6, p.887-891, 2014.

Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S1001841714000138/1-s2.0-S1001841714000138-main.pdf?_tid=403b84e2-a1d9-11e6-8d61-00000aacb362&acdnat=1478186694_0d5b45783f34a234bae416b0f0353388>

> Acesso em 20 jan. 2016.

XU, L.; WEI, B.; AN, W.; LÜ, Z.; GAO, H.; ZHANG, Y.; ZHANG, Z.; Effects of sucrose concentration on morphology and luminescence performance of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ nanocrystals.

Journal of Alloys and Compounds. v. 460, n.1, p. 524-528, 2008.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/248178654_Effects_of_sucrose_concentration_on_morphology_and_luminescence_performance_of_Gd_2O_3Eu_nanocrystals>

Acesso em 15 abr. 2015.

XU, W.; WANG, Y.; BAI, X.; DONG, B.; LIU, Q.; CHEN, J.; SONG, H. Controllable Synthesis and Size-Dependent Luminescent Properties of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ Nanospheres and Microspheres. **Journal of Physical Chemistry C**. v.114, n.33, p.14018-14024, 2010.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp1048666>> Acesso em 15 Mar. 2013.

ZHANG, Y.; MITCHISON, D. The curious characteristics of pyrazinamide: a review. **The International Journal of Tuberculosis and Lung Disease**. v.7, n.1, p. 6-21, 2003.

Disponível em:

<<http://www.upch.edu.pe/facien/fc/dbmbqf/zimic/cursos/modelamiento%202005/articulos/31%20Relaci%C3%B3n%20estructura%20actividad%20de%20PZA%20II/The%20curious%20characteristic%20of%20pyrazinamide.pdf>>

Acesso em 10 out. 2013.

ZHANG, H.; FUB, X.; NIU, S.; XIN, Q. Synthesis and luminescent properties of nanosized $\text{YVO}_4:\text{Ln}$ (Ln = Sm, Dy). **Journal of Alloys and Compounds**. v.457, n. 1-2, p. 61-65, 2008.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838807005518>>

Acesso em 28 jun. 2013.

ZHANG, W.; HE, W.; GUO, X.; CHEN, Y.; WU, L.; GUO, D-C. Synthesis and luminescence properties of 1,3,4-oxadiazole acetamide derivatives and their rare earth complexes. **Journal of Alloys and Compounds**. v.620, p.383-389, 2015.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/280262328_Synthesis_and_luminescence_properties_of_134-oxadiazole_acetamide_derivatives_and_their_rare_earth_complexes>

Acesso em 25 jan. 2014.

ZHANG, WU.; CHAI, Y.; LI, K.; CHEN, Y.; YAN, D.; GUO, D. Synthesis and luminescence properties of triazolo[3,4-b]-1,3,4-thiadiazol derivatives and their terbium complexes. **Journal Luminescence**. v.29, n.8, p.1113-1122, 2014.

Disponível em:

<http://www.readcube.com/articles/10.1002%2Fbio.2668?r3_referer=wol&tracking_action=p_review_click&show_checkout=1&purchase_referrer=onlinelibrary.wiley.com&purchase_site_license=LICENSE_DENIED> Acesso em 21 out. 2015.

ZHENG, Y.; LIN, J.; LIANG, Y.; LIN, Q.; YU, Y.; MENG, Q.; ZHOU, Y.; WANG, S.; WANG, H.; ZHANG, H. A comparative study on the electroluminescence properties of some terbium β -diketonate complexes. **Journal of Materials Chemistry**. v.11, n.10, p.2615–2619, 2001.

Disponível em:

<<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2001/jm/b100558h#!divAbstract>> Acesso em 18 abr. 2015.

ZHOU, L.; SHI, J.; GONG, M-L. Synthesis and photoluminescence properties of $\text{SrLu}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ superfine phosphor. **Materials Research Bulletin**. v.40, n.10, p.1832-1838, 2005.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/240386073_Synthesis_and_photoluminescence_properties_of_SrLu_2O_4Eu_3_superfine_phosphor> Acesso em 05 abr. 2015.

YATSIMIRSKII, K. B.; DAVIDENKO, N. K. Absorption spectra and structure of lanthanide coordination compounds in solutions. **Coordination Chemistry Reviews**. v.27, n.3, p.223-273, 1979.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/256688910_Absorption_Spectra_and_Structure_of_Lanthanide_Coordination_Compounds_in_Solutions> Acesso em 20 abr. 2015.

YE, Z; TAN, M.; WANG, G.; YUAN, J. Preparation, characterization, and time-resolved fluorometric application of silica-coated terbium(III) fluorescent nanoparticles. **Analytical Chemistry**. v.76, n.3, p.513-518, 2004. Disponível em:

<http://www.researchgate.net/publication/8896314_Preparation_characterization_and_time-resolved_fluorometric_application_of_silica-coated_terbium%28III%29_fluorescent_nanoparticles> Acesso em 18 jul. 2014.

YILMAZ, V. T.; et al. Two fluorescent silver(I)-saccharinato complexes of 2-methylpyrazine and pyrazine-2-carboxamide with $\text{Ag}^{\cdots}\text{Ag}$ interactions. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, n.11, p. 1330-1333, 2008a. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ImageURL&_cid=271934&_user=687335&_pii=S1387700308003213&_check=y&_origin=search&_zone=rslt_list_item&_coverDate=2008-11-30&wchp=dGLzVIV-zSkzS&md5=1cb5649a2d9e3168638b78dce6ddaafc/1-s2.0-S1387700308003213-main.pdf>. Acesso em: 07 jun. 2013.

YOSHIDA, M.; SHIMADA, T.; ISHIDA, T.; KOGANE, T. Crystal structure and magnetic properties of two-dimensional copper (II) complexes bridged with pyrazine-2-carboxamide. **Polyhedron**. v.66, p.75-80, 2013.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277538713001344>>
Acesso em 15 abr. 2015.

WADE, M. M.; ZHANG, Y. Anaerobic incubation conditions enhance pyrazinamide activity against Mycobacterium tuberculosis. **Journal of Medical Microbiology**. v.53, p.769-773, 2004.

Disponível em:

<<http://www.microbiologyresearch.org/docserver/fulltext/jmm/53/8/JMM5308.769.pdf?expires=1464468245&id=id&accname=guest&checksum=8D4579505854DFDB72C45A23E77F798F>> Acesso em 05 set 2013.

WANG, F.; FAN, X.; WANG, M.; ZHANG, X. Luminescence behavior of the dibenzoyl methane europium (III) complexes in sol-gel derived host materials. **Journal of Luminescence**. v.114, n.3-4, p.281-287, 2005.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231305000311>>
Acesso em 20 abr. 2015.

WANG, J.; XU, Y.; HOJAMBERDIEV, M.; Hydrothermal synthesis of well-dispersed YVO₄:Eu³⁺ microspheres and their photoluminescence properties. **Journal of Alloys and Compounds**. v.481, n.1-2, p.896-902, 2009.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838809006227>>
Acesso em 08 Jul. 2013.

WANG, L.; JIN, D.; ZHANG, G.; Lv, G.; Influence of Microstructure on the Luminescence Properties of YVO₄:Eu³⁺ Nanoparticles. **Inorganic Materials**. v.45, n.6, p.678-682, 2009.

Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1134%2FS002016850906017X#page-1>>
Acesso em 08 Jul. 2013.

WEISSMAN, S. I. Intramolecular Energy Transfer the Fluorescence of Complexes of Europium. **The Journal of Chemical Physics**. v.10, n.4, p.214-217, 1942.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/234939037_Intramolecular_Energy_Transfer_The_Fluorescence_of_Complexes_of_Europium> Acesso em 08 abr. 2015.

WERTS, M. H. V. Making sense of lanthanide luminescence. **Science Progress**. v.88, n.2, p.101-131, 2005. Disponível em:

<http://perso.ensrennes.fr/~mwerts/lanthanides/pubs/werts_sciprog_2005_88_101.pdf>
Acesso em: 05 set. 2014.

WESOLOWSKI, M.; KONARSKI, T. Characteristics of the thermal decomposition of antituberculous drugs. **Journal of Thermal Analysis**. v. 45, n.5, p.1199-1204, 1995.

Disponível em:

<<http://www.akademai.com/doi/abs/10.1007/BF02547494?journalCode=10973>> Acesso em 10 jan. 2014.

WHAN, R.E.; CROSBY, G. A. Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetate and dibenzoylmethide chelates. **Journal of Molecular Spectroscopy**. v.8, n.1-6, p. 315-327, 1962.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022285262900310>>

Acesso em 15 abr. 2015.

WYBOURNE, B. G. “Spectroscopic Properties of Rare Earths”. New York: John Wiley & Sons, 1965.

WU, F-B.; HAN, S-Q.; XU, T.; HE, Y-F. Sensitive time-resolved fluoroimmunoassay for simultaneous detection of serum thyroid-stimulating hormone and total thyroxin with Eu and Sm as labels. **Analytical Biochemistry**. v.314, n. 1, p.87-96, 2003.

Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12633606>> Acesso em 23 abr. 2015.

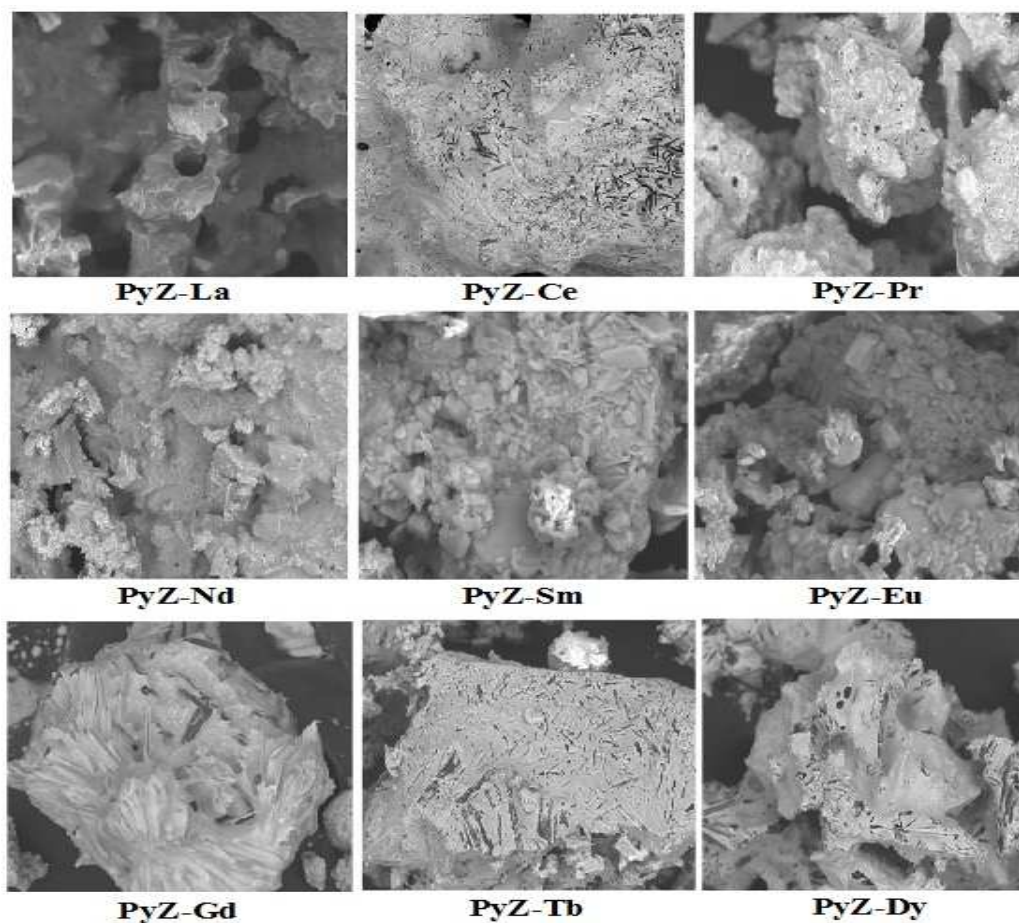
ANEXOS

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Micrografias dos complexos

A microscopia eletrônica é uma ferramenta importante na avaliação dos aspectos morfológicos dos mais diversos tipos de materiais. As micrografias obtidas por MEV estão ilustradas na Figura 136. Na análise das micrografias relativas aos compostos ficam claras as mudanças morfológicas entre os materiais. A morfologia apresentada pelos complexos consiste em conglomeração irregular, com o formato de blocos e dimensões variadas, caracterizada por pequenas falhas não apresentando formas geométricas definidas.

Figura 136 - Micrografia eletrônica de varredura dos complexos, obtida com ampliação de 1800X.



Fonte: próprio autor (2016).