



**Sónia Isabel Torres Novos materiais para concentradores solares
Alves luminescentes**



**Sónia Isabel Torres Novos materiais para concentradores solares
Alves luminescentes**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Mariela Martins Nolasco, Investigadora Auxiliar do CICECO da Universidade de Aveiro e co-orientação da Doutora Vera Lúcia Marques da Silva, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

orientadora

Doutora Mariela Martins Nolasco
Investigador Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

arguente

Doutora Sandra Maria Nunes Gago
Investigadora Auxiliar do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa

agradecimentos

Ao fim de cinco anos em Engenharia Química tive o privilégio de aprender e debater assuntos com diversos professores. De uma forma geral, gostava de agradecer a todos que uma forma ou outra contribuíram para a minha formação, nomeadamente ao professor Dmitry Evtyugin.

Também de realçar o agradecimento ao professor Paulo Claro, por ter possibilitado a minha entrada na investigação e também pela orientação e auxílio para a incorporação da química computacional na presente dissertação.

Os meus agradecimentos às minhas orientadoras Mariela Nolasco e Vera Silva, pelo apoio e orientação ao longo desta dissertação.

Um agradecimento especial ao meu namorado e colega de laboratório, António Ribeiro, pelo auxílio prestado durante o decorrer do trabalho prático e pelo apoio psicológico incansável e por não me deixar desistir. Não posso deixar de agradecer a todas as pessoas com quem tive a oportunidade de trabalhar no laboratório, nomeadamente a Ana Catarina Araújo, a Ana Pedro, o Ismael Domingos e o João Costa. A vocês agradeço toda a entreatajuda, as conversas mais sérias, as brincadeiras e risadas de todos os dias. Sem esquecer a Bárbara Ferreira e a Celeste Azevedo que foram indispensáveis em qualquer situação e que deram a motivação e o apoio fundamental nas horas mais complicadas.

Ao Walter Guimarães, ao Edvenante Matos, ao Hermenegildo Tucale, ao Ramos Bangui, à Anareth Cavuquila e ao Amélio Andrade, que fizeram o percurso comigo, aos quais houve sempre apoio mútuo, entreatajuda e uma amizade incrível para levar para a vida. Obrigada por tudo mesmo do fundo do coração por me terem acompanhado desde do primeiro até ao último dia.

Deixar um agradecimento também muito importante ao Ricardo Santos, Jorge Góis, ao Leonardo Oliveira e ao Vasco Gamelas por toda a paciência, gentileza para me aturarem e me apoiarem em todas as ocasiões ao longo do meu percurso na Universidade de Aveiro.

Um agradecimento geral a todas as pessoas que se cruzaram comigo e que, direta ou indiretamente contribuíram para o meu crescimento pessoal e/ou profissional.

Por fim, mas não menos importante, um agradecimento muito especial aos meus pais por todo o apoio e o amor incondicional, por me deixarem seguir o sonho de ser mestre em engenharia química. Um agradecimento especial também aos meus irmãos por me apoiarem e aturarem-me em toda a minha formação.

palavras-chave

PMMA residual, fluorescência, micro-ondas, geometria

resumo

Esta dissertação tem como objetivo o desenvolvimento de um novo material para a aplicação em concentradores solares luminescentes. Nesta perspectiva, estudou-se as energias de ligação, frequências e orbitais, *HOMO* e *LUMO*, por intermédio de métodos teóricos como o método *Hartree-Fock* e *DFT*.

Em termos laboratoriais, foi sintetizado um complexo de európio e incorporado numa matriz polimérica de *PMMA*. O polímero, em causa, foi resultado de uma purificação de um resíduo industrial, tendo como comparação o *PMMA* comercial. Para além disso, estudou-se o efeito da utilização de radiação micro-ondas para o aquecimento do meio reacional para a dissolução do polímero num solvente verde, *PEG 400*.

A purificação do *PMMA* foi conseguida com uma eficiência de cerca de 91%, ou seja, consistiu numa etapa bem-sucedida apesar de se verificar algumas perdas entre as transferências durante todo o processo, por exemplo.

O aquecimento por micro-ondas levou a uma redução do tempo de dissolução e, ainda, foi possível conferir uma diferença nos distintos tipos de polímero. Assim, verificou-se que a dissolução do *PMMA* comercial exigiu menos tempo para uma dissolução completa, contrariamente ao *PMMA* residual que necessitou de mais tempo de dissolução e esta não foi considerada completa.

Em relação ao complexo incorporado no polímero constatou-se uma melhoria significativa na intensidade quando o polímero usado era o *PMMA* residual.

Por fim, os cálculos teóricos efetuados demonstraram que não ocorre uma substituição do grupo *Phen-CN* pela cadeia polimérica de *PMMA*. Também foi registado que a orbital *HOMO* está associada ao ligando *DBM* ao passo que a orbital *LUMO* relaciona-se com o ligando *Phen-CN*. Assim, a transferência de um eletrão ocorre do ligando *DBM* para o ligando *Phen-CN*.

keywords

PMMA residual, fluorescence, microwaves, geometry.

abstract

This dissertation aims to develop a new material for application in luminescent solar concentrators. In this perspective, it was studied the binding energies, frequencies and orbitals, HOMO and LUMO, through theoretical methods such as the Hartree-Fock and DFT method.

As experimental work, a europium complex was synthesized and incorporated into a polymeric matrix of PMMA. The polymer, in question, was the result of the purification of an industrial waste, and it was compared with commercial PMMA. Furthermore, the effect of the use of microwave to heat the reaction medium to dissolve the polymer in a green solvent, PEG 400, was studied.

The purification of the PMMA was achieved with about 91%, that is, it was a successful step, although there were some losses between transfers during the entire process, for example.

Microwave heating led to a reduction in the dissolution time and it is also possible to see a difference in the different types of polymer. Thus, it does not appear that the dissolution of the commercial PMMA required less time for a complete dissolution, in contrast to the residual PMMA that needs more dissolution time and was not considered complete.

Regarding the europium complex incorporated in the polymer, there was a significant improvement in intensity when the polymer used was the residual PMMA.

Finally, the theoretical calculations performed demonstrated that there is no replacement of the Phen-CN group by the polymeric PMMA chain. It has also been reported that a HOMO orbital is associated with the DBM ligand while a LUMO orbital relates to the Phen-CN ligand. Thus, there is the transfer of an electron from the DBM to the Phen-CN ligand..

Prólogo

Este trabalho foi realizado no 2º semestre do ano letivo 2019/2020 que incluiu o período da Pandemia COVID-19. Desta forma, o plano de atividades inicial foi adaptado.

Inicialmente, estava definido inferir acerca da possibilidade dos materiais obtidos nesta dissertação serem usados como Concentradores Solares Luminescentes pela obtenção de rendimentos quânticos, eficiência de conversão ótica bem como da capacidade de aumentar a produção da célula fotovoltaica de Silício. No entanto, não foi possível a obtenção desses dados em tempo útil.

O plano de trabalhos inicial foi adaptado de forma a ser possível completar a componente laboratorial, com a substituição do centro emissor Azul Egípcio por um complexo de európio luminescente. Adicionalmente, foi efetuado um estudo computacional do complexo, não previsto inicialmente, em substituição da análise de fotoluminescência em falta.

Pretendeu-se desta forma garantir o sucesso do mestrado e o percurso de aprendizagem pretendido.

Índice

Índice de Figuras	I
Índice de Tabelas	II
Abreviaturas	III
Capítulo 1. Introdução.....	1
Contextualização do trabalho	1
Objetivos da dissertação	2
Capítulo 2: Fundamentos Teóricos.....	3
Energia solar e Espectro Eletromagnético	3
Luminescência	5
Concentradores Solares Luminescentes, LSCs	7
Captura de Luz	8
Guia de ondas.....	8
Centros luminescentes	8
PMMA	9
Lantanídeos	11
Európio.....	12
Complexo Európio - β -dicetonas	13
Método de aquecimento	14
Aquecimento com micro-ondas, MO	14
Aquecimento com micro-ondas versus aquecimento convencional.....	16
Química Computacional	18
Princípio Variacional.....	19
Funções de Base.....	19
Métodos Aproximados de Cálculos.....	20
1. Aproximação de Born-Oppenheimer	20
2. Pseudopotencial.....	21
3. Ciclo autoconsistente, SCF.....	21
Modelos computacionais	21
1. Hartree-Fock, HF.....	21
2. Teoria Funcional da Densidade, DFT	22
2.1. Teorema de Hohenberg-Kohn.....	22
2.2. Método de híbrido <i>B3LYP</i>	23
Capítulo 3. Materiais e Métodos Experimental e Computacional.....	25
Reagentes e solventes	25
Procedimento Experimental	25
Purificação do PMMA.....	25

Síntese do complexo de európio $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen-CN}$	26
Análise do comportamento do PMMA com os diferentes métodos de aquecimento	26
Incorporação do complexo no PMMA	27
Técnicas de caracterização	28
Cálculos de química computacional	29
Capítulo 4. Tratamento de Dados e Análise Crítica.....	31
Purificação do PMMA	31
Comportamento do PMMA com os métodos de aquecimento	31
Incorporação do complexo no PMMA comercial e residual	33
Caracterização do PMMA com o complexo de európio	35
FTIR-ATR.....	35
Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Vis	36
Espectroscopia de emissão e excitação	37
Cálculos de química computacional	40
Capítulo 5. Conclusão e Perspetivas Futuras.....	43
Conclusão.....	43
Perspetivas Futuras.....	44
Bibliografia	45
Anexos	52
Anexo A. Espectros da caracterização do complexo de európio	52
Espectros de Fluorescência	52
Anexo B. Espectros da caracterização do polímero com o complexo de európio	53
Espectros de Fluorescência	53
Anexo C. Coordenadas otimizadas dos compostos	55
Coordenadas otimizadas do ligando DBM	55
Coordenadas otimizadas do ligando PHEN-CN pelo método B3LYP 6-311G**	56
Coordenadas otimizadas do complexo de európio pelo método HF-3c TightSCF.....	57
Coordenadas otimizadas do PMMA.....	59
Coordenadas otimizadas do complexo com a substituição do grupo PHEN-CN pelo PMMA heterotático pelo método HF-3c TightSCF.....	62

Índice de Figuras

Figura 1. Histórico e previsão da produção de energia através das tecnologias fotovoltaicas até 2030. Fonte: IEA (2019).	3
Figura 2. Espectro eletromagnético, com a identificação das bandas nos comprimentos de onda. Fonte: Dias (2017).	4
Figura 3. Representação dos spins dos elétrons do estado fundamental para o estado excitado singlete e tripleto. Fonte: Chemistry LibreTexts.	6
Figura 4. Esquema simplificado do Diagrama de Jablonski . Fonte: Roger (2018).	6
Figura 5. Representação do funcionamento de um concentrador solar luminescente, LSC. Fonte: Fara (2013).	7
Figura 6. Polimerização do monómero de MMA para a formação de PMMA .Fonte: Polymer science learning center.	9
Figura 7. Mecanismo de polimerização do metacrilato de metilo. Fonte: Odian 2004.	9
Figura 8. Possíveis taticidades do PMMA. Fonte: Fabri (2006).	10
Figura 9. Posição na tabela periódica dos lantanídeos. Fonte: Tabela Periódica Completa.	11
Figura 10. Európio metálico. Fonte: Quimlab.	12
Figura 11. Esquema do funcionamento do efeito de antena. Fonte: Junker (2018).	13
Figura 12. Princípio de funcionamento de um micro-ondas, com o exemplo da molécula de água. Fonte: Sanseverino (2002).	15
Figura 13. Aquecimento por micro-ondas pelos diferentes materiais. Fonte : Menezes (2007) .	15
Figura 14. Reator de micro-ondas do tipo multimodo (lado direito) e reator de micro-ondas do tipo monomodo (lado esquerdo). Fonte: Silva (2012).	16
Figura 15. Resíduos de vidro acrílico à temperatura ambiente.	25
Figura 16. Resultado da dissolução de PMMA comercial em PEG 400 usando o micro-ondas.	32
Figura 17. Resultado da dissolução de PMMA residual em PEG 400 usando o micro-ondas....	32
Figura 18. Filme do PMMA comercial com o complexo de európio (lado esquerdo) e filme do PMMA residual com o complexo de európio (lado direito). Parte inferior de cada figura, lâmpada UV a 365 nm... ..	33
Figura 19. Técnica de spin coating num substrato. Fonte: Yilbas (2019).....	34
Figura 20. Técnica de dip coating. Fonte: Puetz (2004).....	34
Figura 21. FTIR-ATR do PMMA comercial com o $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen-CN}$ (A) e FTIR-ATR do PMMA residual com o $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen-CN}$ (B)	36
Figura 22. UV-Vis das soluções em THF do $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen-CN}$ e do PMMA comercial e residual com o $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen-CN}$	37
Figura 23. Espectro de excitação do complexo de európio no comprimento de onda de emissão de 613 nm (A) e espectro de emissão do complexo com excitação a 278 nm (B).	38
Figura 24. Espectro de excitação com emissão a 613 nm do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen-CN}$ e dos polímeros com o complexo (A) e espectros de emissão com excitação nos respetivos comprimentos de onda (B e C).	39
Figura 25. Geometria otimizada do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen-CN}$	40
Figura 26. $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{Phen-CN}$ com a substituição do polímero na posição do ligando Phen-CN.	41
Figura 27. Representação das orbitais HOMO (lado esquerdo) e das orbitais LUMO (lado direito).	42

Índice de Tabelas

Tabela 1. <i>Classificação do tipo de luminescência conforme a fonte de excitação. Fonte: Roger (2018).</i>	5
Tabela 2. <i>Comparação dos métodos térmicos. Fonte: Silva (2017) e Silva (2012).</i>	17
Tabela 3. <i>Condições operacionais do micro-ondas usadas na dissolução do PMMA comercial e residual.</i>	27
Tabela 4. <i>Comprimentos de onda de excitação e o intervalo de varrimento para os espectros de emissão.</i>	29
Tabela 5. <i>Energias otimizadas de cada molécula consoante o método utilizado.</i>	40
Tabela 6. <i>Energia de reação de substituição do ligando Phen-CN neutro pelo PMMA.</i>	41

Abreviaturas

Símbolo	Designação
<i>AIBN</i>	Azobisisobutironitrilo
<i>CF</i>	Clorofórmio
<i>CMC</i>	Carboximetilcelulose
<i>DBM-H</i>	Dibenzoilmetano
<i>DBM</i>	Anião de dibenzoilmetano
<i>DCM</i>	Diclorometano
<i>DFT</i>	Teoria funcional da densidade, do inglês, <i>Density functional theory</i>
<i>E</i>	Energia
<i>FTIR-ATR</i>	Formada de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier- Reflexão Total Atenuada
<i>G</i>	Gaussianas, do inglês <i>Gaussian</i>
<i>H</i>	Hamiltoniano do sistema
<i>HF</i>	Hartree-Fock
<i>HOMO</i>	Orbital molecular ocupada de maior energia do inglês, <i>Highest occupied molecular orbital</i>
<i>LCAO</i>	Combinações lineares das orbitais atômicas, do inglês, <i>Linear combination of atomic orbitals</i>
<i>Ln</i>	Lantanídeo
<i>LSC</i>	Concentrador solar luminescente, do inglês <i>Luminescent solar concentrators</i>
<i>LUMO</i>	Orbital molecular não ocupada de menor energia do inglês <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
<i>MMA</i>	Metacrilato de metilo
<i>N</i>	Número de gaussianas usadas
<i>n</i>	Quantidade de uma substância, em moles
<i>Vis</i>	Região do Visível, do inglês <i>Visible</i>
<i>M</i>	Massa molecular de uma substância, em g/mol
<i>m</i>	Massa de uma substância, em gramas

<i>MO</i>	Micro-ondas
<i>PEG</i>	Poli (etileno glicol)
<i>Phen</i>	Fenantrolina, do inglês, <i>Phenanthroline</i>
<i>PMMA</i>	Poli (metacrilato de metilo)
<i>PV</i>	Fotovoltaica, do inglês <i>Photovoltaic</i>
<i>S</i>	Singleto
<i>SCF</i>	Ciclo do campo autoconsistente, do inglês, <i>Self-consistent field</i>
<i>STO</i>	Orbital Tipo-Slater, do Inglês, <i>Slater Type orbitals</i>
<i>T</i>	Tripleto
<i>THF</i>	Tetrahidrofurano
<i>UV-Vis</i>	Ultravioleta-visível

ρ	Densidade eletrônica
φ	Orbitais atômicas
Ψ	Função de onda

Capítulo 1. Introdução

Contextualização do trabalho

O ser humano necessita de produzir energia para as suas diversas atividades. Face a estas necessidades e tendo em vista os impactos ambientais, o Homem tem vindo a desenvolver alternativas aos combustíveis fósseis. Uma das suas alternativas consiste na produção de energia com recurso ao Sol.

Outro aspeto com grande impacto ambiental consiste nos produtos e subprodutos, assim como da produção de resíduos. Neste seguimento, surgem os plásticos que têm sido um verdadeiro desafio para a indústria de modo a garantir a redução e/ou a valorização dos seus resíduos e subprodutos. As indústrias estudam, deste modo, as possíveis soluções para problemas ambientais, com base em conceitos como a economia circular. O termo “economia circular” fundamenta-se pela redução, reutilização, recuperação e reciclagem de materiais e de energia. Com este conceito pretende-se substituir o fim-de-vida de um produto por novos fluxos circulares de reutilização, reparação e inovação num processo integrado. ^[1]

A conversão da energia solar em energia elétrica é assegurada por tecnologias fotovoltaicas (*PV*). Na utilização destas tecnologias verifica-se a insuficiência da eficiência de conversão de energia, para além de ser bastante cara, face a outras tecnologias renováveis para a produção de eletricidade. Além disso, o efeito da energia solar na forma difusa não é concentrada. Por outras palavras, necessita-se de um aumento da área de espelhos, a implementação de uma refrigeração adicional e ainda a montagem cuidadosa de modo a evitar regiões sombreadas na célula. Deste modo, torna-se evidente a dificuldade de aumentar a eficiência de células fotovoltaicas sem dispositivos externos. A incorporação de materiais com iões de lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), em concentradores solares luminescentes, *LSCs* é uma alternativa para melhorar o rendimento de conversão de energia. ^[2]

Nesta dissertação, pretendeu-se desenvolver concentradores solares luminescentes, constituídos por uma matriz dopada num centro ótico luminescente. Os concentradores solares luminescentes, *LSCs*, consistem em dispositivos com a capacidade de capturar a radiação solar incidente de uma ampla gama de absorção (*UV-Vis*) por intermédio de moléculas fluorescentes incorporadas numa matriz polimérica e reemitem a radiação num comprimento de onda da faixa da região do visível, *Vis*. ^[3]

Neste trabalho, recorreu-se à utilização de uma matriz polimérica de poli(metacrilato de metilo), *PMMA*, e ainda se aborda o processo de reciclagem e reutilização do mesmo. Este polímero foi escolhido por causa das suas aplicações industriais e devido ao processo de reciclagem ser economicamente viável.

Para além disso, o *PMMA* possui um importante papel como guia de onda ótico, num concentrador solar luminescente, devido às suas excelentes propriedades óticas. Este polímero já é usado como matriz em concentradores solares com a dopagem de centros óticos luminescentes.

A seleção do centro ótico luminescente consiste numa tarefa complicada, pois deve apresentar boas propriedades. Estes podem ser materiais orgânicos, inorgânicos ou materiais híbridos. Os materiais inorgânicos apresentam uma excelente estabilidade química e térmica. Por outro lado, os materiais orgânicos possuem uma larga gama de tons brilhantes e ainda um elevado poder de pigmentação. [4]

Com o objetivo de melhorar as características das originais do concentrador solar luminescente pode recorrer-se aos materiais híbridos orgânicos-inorgânicos. Estes materiais têm como característica principal não só a soma das combinações individuais de cada um dos componentes, como também uma sinergia (aumento do efeito de um componente pela interação com outro componente) entre as duas partes.

No presente trabalho, com o intuito de aumentar o rendimento dos concentradores solares luminescentes, recorreu-se ao complexo de európio denominado de $Eu(DBM)_3.Phen-CN$ [*DBM*= dibenzoilmetanato; *Phen-CN*= 5-ciano-1,10-fenantrolina], que apresenta um espetro de absorção bastante deslocado para o visível. [2]

Em termos de processos, no presente trabalho estudou-se tanto o método tradicional de dopagem de um centro ótico luminescente a uma matriz, como se estuda o efeito das alternativas mais sustentáveis, através da tecnologia de micro-ondas. A tecnologia em estudo permite não só aumentar a eficiência do aquecimento, como diminuir o tempo de reação e assim permitir a aplicação dos conceitos da engenharia química verde. Para além disso, pretende-se usar solventes verdes e que possam ser utilizados com esta tecnologia, nomeadamente *PEG* e/ou água. [5]

Objetivos da dissertação

A dissertação teve como o principal objetivo a incorporação de um complexo de európio numa matriz de *PMMA*. Também é estudado o efeito de um polímero comercial e um polímero reciclado de resíduos industriais.

Um outro objetivo consistiu na recuperação de um produto com valor acrescentado de um resíduo industrial. Isto significa que se pretende incorporar um processo de reciclagem de um resíduo para obter um *PMMA* puro. Posteriormente, é estudado do efeito do método de aquecimento, convencional e micro-ondas.

Por outro lado, foi estudado a energia de interação e as orbitais *HOMO* e *LUMO* do complexo de európio com uma matriz polimérica de *PMMA*, através de estudos da química computacional.

Capítulo 2: Fundamentos Teóricos

Energia solar e Espectro Eletromagnético

O Sol é a principal fonte de energia do sistema climático da Terra, sendo considerada inesgotável na escala humana de tempo, fonte renovável.

Na Figura 1, encontra-se representado o histórico e a previsão da produção de energia a partir das tecnologias fotovoltaicas, no mundo até ao ano de 2030. ^[6]

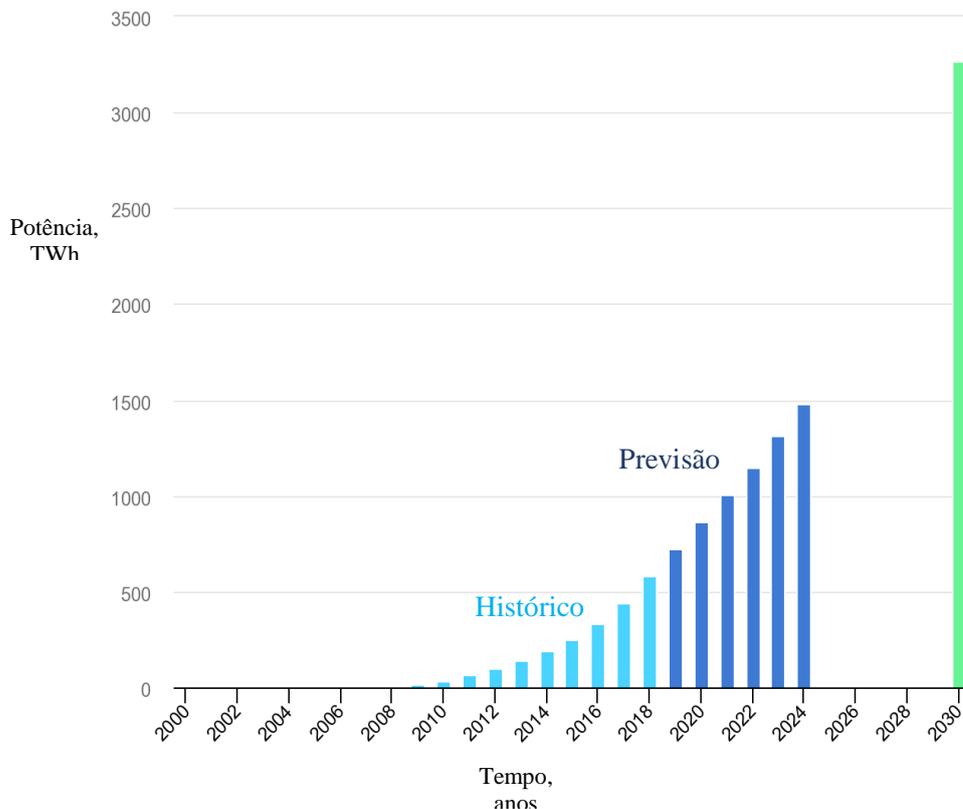


Figura 1. Histórico e previsão da produção de energia através das tecnologias fotovoltaicas até 2030.

Fonte: IEA (2019).

Pela análise da Figura 1, é possível verificar que a produção de energia por conversão de energia solar, com o uso de tecnologias fotovoltaicas, aumentou gradualmente até ao ano de 2018 (região do histórico).

É estimado que no ano de 2018, a produção de energia pela energia solar fotovoltaica tenha aumentado mais de 30%, para mais de 580 TWh. Com esse aumento, a contribuição da energia solar fotovoltaica ultrapassou os 2 % pela primeira vez. Desta forma, pode-se afirmar que a energia solar fotovoltaica está no caminho certo para atingir o nível proposto pelos objetivos do Desenvolvimento Sustentável até 2030.

Prevê-se, com uma maior competitividade em custos e o suporte contínuo às políticas, que haja um crescimento robusto de energia fotovoltaica nos próximos 5 anos, liderado pela China, União Europeia, Estados Unidos, Índia e Japão. Também é expectável que o crescimento na América Latina e no Médio Oriente acelere devido à maior atratividade económica e ao apoio político. [6]

A energia gerada pelo Sol é transmitida pelo espaço sob a forma da radiação eletromagnética que é emitida e propagada através de ondas de diferentes frequências e comprimentos de onda.

O conjunto de todas essas ondas constitui o amplo espectro de radiação solar, na qual se encontra a faixa da luz visível. A relação funcional entre a intensidade e o comprimento de onda é designada de distribuição espectral solar que se assemelha ao espectro emitido por um corpo negro à temperatura de 5900 K.

Os diversificados comprimentos de onda da radiação eletromagnética correspondem a distintos efeitos físicos, na qual a radiação visível ao olho humano adquire uma restrita faixa do espectro da radiação solar, entre os 0,39 μm e os 0,77 μm . Nesta banda, as cores variam desde do violeta até ao vermelho. Por outro lado, o espectro eletromagnético, Figura 2 [7], apresenta zonas que o olho humano não consegue detetar, correspondendo às faixas das radiações de infravermelho, ultravioleta, raios-X, raios-gama, entre outros. [7]

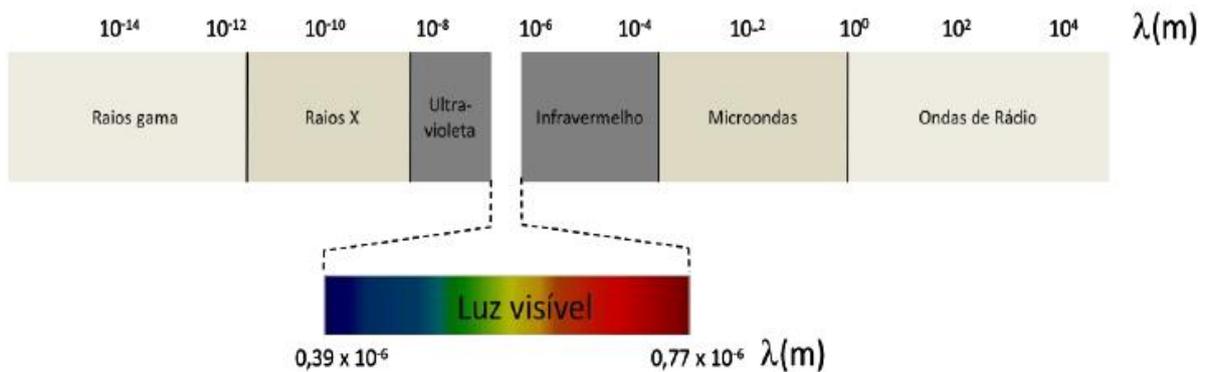


Figura 2. Espectro eletromagnético, com a identificação das bandas nos comprimentos de onda.

Fonte: Dias (2017).

No presente trabalho, foi estudado a luminescência na região do ultravioleta-visível (*UV-vis*). O motivo deve-se à conversão de fótons de energia absorvidos, na região do UV-vis, em fótons de menor energia. [2]

Luminescência

A luminescência consiste na emissão de fótons radiativos por parte de uma espécie que é eletronicamente excitada e, posteriormente, volta ao seu estado fundamental. No estado fundamental, os elétrons ocupam a orbital *HOMO* (*highest occupied molecular orbital*). Quando a energia quantizada necessária é fornecida para a molécula, os seus elétrons podem ultrapassar a barreira de energia necessária para ocuparem um nível de maior energia, isto é, a orbital *LUMO* (*lowest unoccupied molecular orbital*). As moléculas excitadas, por sua vez, podem perder energia radiativa parcialmente quando os elétrons passam do estado excitado para o estado fundamental. Este fenómeno resulta na emissão de luz, e é designado de luminescência. A luminescência pode ser classificada consoante a fonte de excitação como demonstrado na Tabela 1. ^[8]

Tabela 1. Classificação do tipo de luminescência conforme a fonte de excitação. Fonte: Roger (2018).

Tipo de luminescência	Fonte de excitação
Fotoluminescência	Fótons
Eletroluminescência	Campo elétrico
Bioluminescência	Processo biológico.

A fotoluminescência é um processo onde a espécie é excitada pela absorção de um fóton e esta perde parte da energia absorvida sob a forma radiativa, com origem na luminescência. A fotoluminescência pode manifestar-se de duas formas, fluorescência e fosforescência, de acordo com a duração da emissão de luz. ^[8]

A fluorescência distingue-se da fosforescência na transição de energia eletrónica, onde na fluorescência não ocorre a mudança de spin de elétrons, o que provoca uma vida curta dos elétrons ($<10^{-5}$ s) no estado excitado de fluorescência. Na fosforescência, ocorre a alteração no spin do elétron e, conseqüentemente, apresenta uma vida útil mais longa do estado excitado (de segundos a minutos). Com o intuito de perceber as diferenças entre a fluorescência e a fosforescência, é necessário conhecer o spin do elétron e as diferenças entre os estados singleto e tripleto. ^[9]

O princípio de exclusão de Pauli afirma que dois elétrons num átomo não podem ter os mesmos quatro números quânticos e apenas dois elétrons podem ocupar cada orbital onde devem ter estados de spin distintos, ou seja, emparelhamento de spin. Dado ao emparelhamento de spin, a maior parte das moléculas não exibe um campo magnético e é diamagnética. Nas moléculas diamagnéticas, os elétrons não são atraídos ou repelidos pelo campo elétrico estático.

Os radicais livres são paramagnéticos uma vez que apresentam elétrons não emparelhados, ou seja, possuem momentos magnéticos que são atraídos para o campo magnético.

O estado singleto é quando todos os spins de elétrons são paralelos no estado eletrônico molecular e os níveis de energia eletrônica não se dividem quando a molécula é sujeita a um campo magnético. Um estado singleto ou um estado tripleto pode formar-se quando o elétron é excitado para um nível de energia mais elevado. No estado excitado do singleto, o elétron é promovido na mesma orientação de spin do estado fundamental (emparelhado), ao passo que no estado excitado tripleto, o elétron apresenta a mesma orientação de spin (paralela) à do outro elétron não emparelhado. [9]

A Figura 3 ilustra as diferenças de spin do estado fundamental singleto para os estados singletos e tripletos excitados. [9]

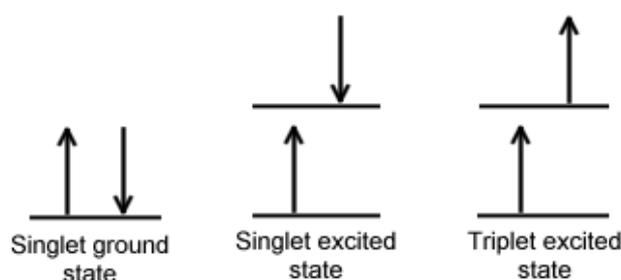


Figura 3. Representação dos spins dos elétrons do estado fundamental para o estado excitado singleto e tripleto. Fonte: Chemistry LibreTexts.

O processo de formação e desativação dos estados excitados dos átomos e moléculas é normalmente representado pelo diagrama de Jablonski, Figura 4. [8] Nesta representação, as energias relativas dos estados envolvidos assim como os processos de desativação radiativos e não radiativos estão descritos. [10]

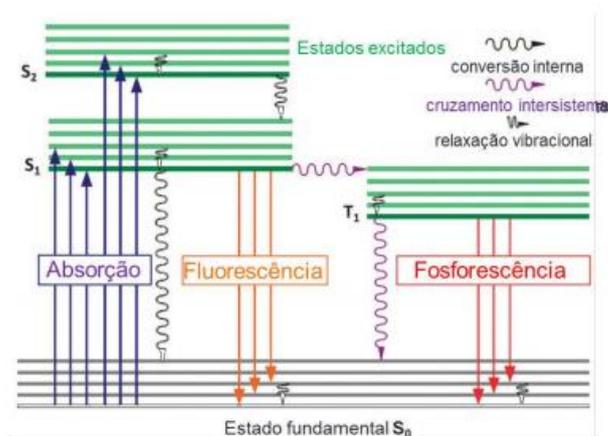


Figura 4. Esquema simplificado do Diagrama de Jablonski. Fonte: Roger (2018).

Concentradores Solares Luminescentes, *LSCs*

Os concentradores solares luminescentes, *LSCs*, foram primeiramente propostos por Weber e Lambe, em 1976. Estes concentradores apresentam um meio luminescente onde a radiação solar incidente é absorvida e, posteriormente, recolhida via reflexão interna total, *TIR*, visando melhorar a eficiência energética fotovoltaica acoplada a células, retendo a luz incidente no dispositivo. ^[11]

Os *LSCs*, Figura 5, ^[12] correspondem a dispositivos óticos, sem imagem, com o objetivo de captar a luz solar numa pequena área de células solares. A implementação deste dispositivo tem como vantagem a substituição duma maior área de células solares caras necessárias para a constituição de um painel fotovoltaico de placa plana padrão. Desta forma, assegura-se um decréscimo dos custos do equipamento devido à área ocupada por estes dispositivos e também da energia solar. Os *LSCs* permitem ainda recolher a radiação solar tanto direta como a difusa, fenómeno designado de reflexão interna total (*TIR*). Assim, não é necessário proceder a um rastreio e, por consequência, potencia a diminuição dos custos, tornando os *LSCs* excelentes alternativas para a produção de energia eléctrica. Para além disso, a utilização de *LSCs* apresenta aplicações em iluminação natural, conversão térmica e sistemas térmicos-fotovoltaicos híbridos que permitem a produção de eletricidade e a extração do calor gerado pela placa de *LSC*. ^[13]

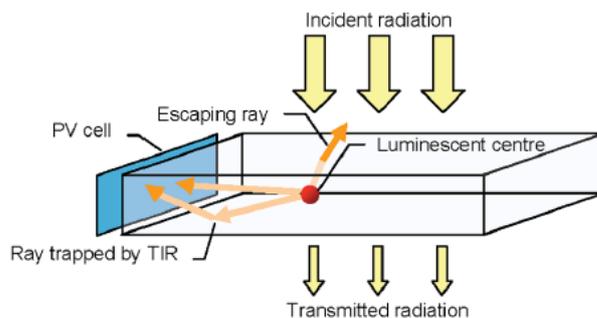


Figura 5. Representação do funcionamento de um concentrador solar luminescente, *LSC*. Fonte: Fara (2013).

Tipicamente, um *LSC* apresenta uma matriz polimérica dopada com um material luminescente, com a função de guia de onda, com células solares combinadas opticamente nas bordas da matriz. O material luminescente absorve a luz incidente e emite-a com alta eficiência quântica de tal maneira que a luz emitida fica capturada na matriz e viaja para as margens, onde as células solares capturam essa radiação. De salientar que a luminescência é um processo de emissão de luz por um material, que não é dependente da sua temperatura, sendo que a fotoluminescência é o processo no qual um concentrador solar luminescente funciona. ^[6]

Um concentrador solar luminescente apresenta como principais princípios, a captura de luz, o guia ótico e o centro luminescente.

Captura de Luz

A luz quando atinge a superfície de um *LSC* pode ser refletida ou transmitida para o concentrador solar luminescente. Este dispositivo é um guia de ondas dielétrico, que apresenta um índice de refração maior do que o índice de refração da sua vizinhança, o ar. Por isso, a luz é refratada para o *LSC* num ângulo mais próximo da superfície normal, de acordo com a *Lei de Snell*.^[12]

Um concentrador solar luminescente típico é constituído por vidro ou poli(metacrilato de metilo), *PMMA*, que apresenta um índice de refração de 1,5, resultando num coeficiente médio de reflexão de 4% para a luz com incidência normal.^[12]

A eficiência da captura de luz (η_{capt}) é descrita como a razão entre fótons absorvidos pelos centros luminescentes e os fótons incidentes. A eficiência da captura de luz é, assim, sensível ao espectro da irradiação incidente, sendo que no *LSC*, é uma quantidade externa.^[13]

Guia de ondas

O guia de ondas consiste numa propriedade puramente interna do concentrador solar luminescente. Neste caso, a eficiência ($\eta_{waveguide}$) traduz a razão entre os fótons guiados para as extremidades do concentrador solar luminescente e os fótons absorvidos. A captura da luz num guia de ondas exige uma mudança na direção da radiação, dado que esta entra num guia de ondas planar e também a deixa devido à simetria dos caminhos da luz. Esta mudança é conseguida pela absorção e, posteriormente, pela emissão de luz pelos centros luminescentes do guia de ondas.^[13]

Centros luminescentes

Assumindo que é desprezável o efeito da multiplicação de fótons, um centro luminescente ideal para um *LSC* deve apresentar um rendimento quântico (QY) de 1 e uma forte absorção numa gama alargada do espectro solar. Por outro lado, o centro luminescente deve possuir um espectro de emissão bastante restrito, compatível com as células solares agrupadas ao concentrador solar luminescente e, ainda, ser foto-estável durante o tempo de vida do *LSC*.^{[12],[14],[15]}

Normalmente, os centros luminescentes escolhidos pertencem a corantes orgânicos, contudo estes apresentam como desvantagens a baixa estabilidade, baixo alcance espectral e ainda a significativa auto-absorção.^[12]

Neste sentido, propõe-se como centro luminescente, um complexo de európio, que será apresentado adiante.

De seguida, são apresentadas algumas características dos componentes utilizados no estudo efetuado nesta dissertação. Inicia-se então pela matriz, o *PMMA*, e, posteriormente pelo complexo de európio.

PMMA

O poli (metacrilato de metilo), *PMMA*, conhecido por vidro acrílico, é um polímero, cuja principal propriedade física é a transparência. Esta propriedade é aplicada em diversificadas áreas como a medicina, engenharia de computação, cosméticos e indústria automóvel. [16],[17]

O *PMMA*, Figura 6, [18] é um polímero sintético, produzido a partir do seu monómero, metacrilato de metilo, *MMA*, Figura 2, e de um iniciador radicalar, como o *AIBN*, azobisisobutironitrilo. [19],[20]

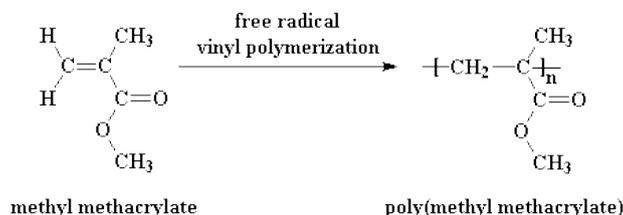


Figura 6. Polimerização do monómero de MMA para a formação de PMMA. Fonte: Polymer science learning center.

A sua síntese inicia-se com a formação de radicais livres através da decomposição térmica ou por fotólise na presença de iniciadores de radicais. Os radicais livres propagam-se e reagem com a ligação vinílica ($C=C$) do monómero para formar novos radicais, fase de propagação. O processo de propagação entre o monómero não reagido e os radicais livres do meio continua, o que permite o crescimento da cadeia polimérica. Este processo sucede-se progressivamente até à fase de terminação, na qual as cadeias radiculares podem sofrer uma dismutação ou uma combinação entre elas. Estes processos de terminação consistem numa junção do radical de uma cadeia com outro radical – combinação – ou interação um radical de uma cadeia com o carbono da outra cadeia polimérica, posicionado próximo do radical – dismutação. Todos estes processos de síntese estão resumidos na Figura 7. [19]

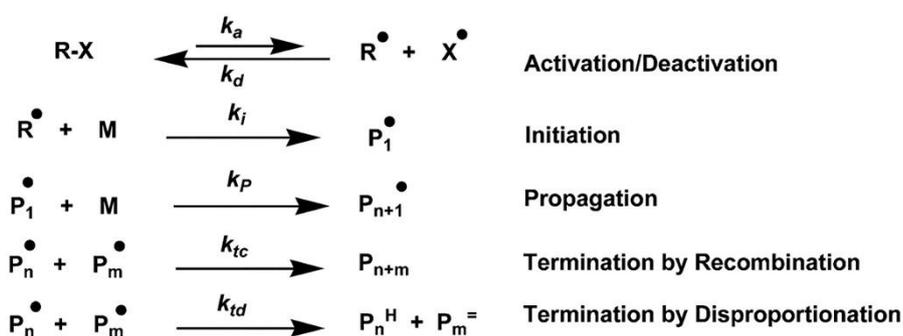


Figura 7. Mecanismo de polimerização do metacrilato de metilo. Fonte: Odian 2004.

O *PMMA* é produzido pela polimerização do *MMA* em suspensão, com produção de um material com peso molecular suficientemente baixo para permitir o processamento típico da fusão a partir de moldes por injeção, fundição, extrusão ou formação de vácuo e pressão. [21]

O *PMMA* é um polímero pertencente à família dos termoplásticos, caracterizados pela sua modificação estrutural por efeito da temperatura. Com o aquecimento do polímero, este acaba por se fundir, mas ao arrefecer, o polímero solidifica. [22]

Este polímero apresenta excelentes propriedades óticas, nomeadamente a transparência nas regiões do *NIR* e *UV*. É considerado quimicamente inerte, dado a sua elevada resistência química e possui uma boa estabilidade térmica e mecânica, ou seja, tem resistência ao impacto. Apresenta ainda resistência higroscópica e propriedades elétricas interessantes, como dador de eletrões. [22]

A escolha do acrílico para uma matriz polimérica, justificada pelas suas propriedades físico-químicas e mecânicas, representa uma alternativa relevante para a implementação de partículas inorgânicas microscópicas e nanoscópicas. A combinação das propriedades deste polímero com as das partículas inorgânicas, permite incorporá-los em diversificadas aplicações devido a características como a fotocondutividade, transferência de carga foto-induzida, fotoluminescência e propriedades mecânicas e magnéticas. [22]

Um aspeto importante para o estudo das energias entre as interações do polímero está relacionado com a posição dos grupos laterais, denominado de taticidade. Esta pode ser isotática, sindiotática e atática, Figura 8 [23]:

- Isotático: Os grupos constituintes estão ordenados da mesma forma.
- Sindiotático: Os substituintes apresentam-se ordenados alternadamente.
- Atático: Os grupos substituintes estão sem qualquer ordenamento. [23]

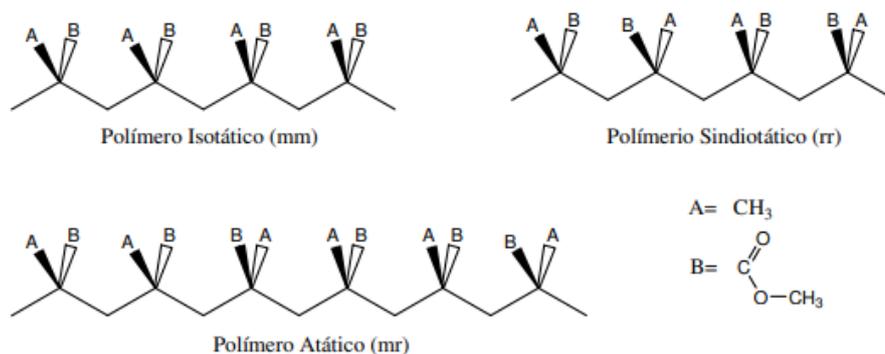


Figura 8. Possíveis taticidades do *PMMA*. Fonte: Fabri (2006).

Neste trabalho, pretendeu-se aproveitar um resíduo industrial, o vidro acrílico, onde é possível encontrar o polímero em estudo. As motivações para o reaproveitamento/reciclagem deste polímero derivam do facto do polímero não ser biodegradável e, por isso, não se decompõe naturalmente com o tempo, ocorrendo a sua acumulação no meio ambiente. Uma forma das indústrias diminuírem o impacto negativo dessa acumulação e é dar a esses materiais uma reutilização com a implementação do conceito de economia circular. [24]

Lantanídeos

Os lantanídeos, Figura 9, [25] são um conjunto de elementos também conhecidos por terras-raras, com números atômicos compreendidos entre 57 e 71. A designação de “terras” deriva dos elementos serem isolados através dos seus óxidos, ao passo que a designação “raras” deve-se à dificuldade inicial na separação de um mineral novo e incomum descoberto no final do século XVIII.

A tabela periódica completa é apresentada, com os elementos lantanídeos (números atômicos 57 a 71) destacados em uma faixa vermelha na base da tabela. Os elementos lantanídeos são: La (57), Ce (58), Pr (59), Nd (60), Pm (61), Sm (62), Eu (63), Gd (64), Tb (65), Dy (66), Ho (67), Er (68), Tm (69), Yb (70) e Lu (71).

Figura 9. Posição na tabela periódica dos lantanídeos. Fonte: Tabela Periódica Completa.

As propriedades químicas dos lantanídeos assemelham-se entre si, contudo é de notar algumas diferenças como consequência da contração lantanídica, isto é, do decréscimo progressivo dos raios iônicos com o aumento do número atômico. Os lantanídeos quando se encontram sobre a forma de iões estão maioritariamente no estado trivalente de oxidação (+3), uma vez que é o estado mais comum e o estado termodinamicamente mais estável. O estado de oxidação depende da configuração eletrónica, do balanço entre as energias de ionização, de ligação e de solvatação para o caso de soluções.

Devido à capacidade dos iões de lantanídeos terem grandes números de níveis de energia, estes oferecem emissões desde o infravermelho até ao ultravioleta, contudo muitas emissões ocorrem na região do visível.

Os iões de lantanídeos absorvem a radiação em bandas estreitas e bem definidas provenientes das transições *f-f*. Estas transições isoladas são proibidas pela regra de seleção para o espectro atômico, pois de acordo com essa regra apenas transições que são acompanhadas pela troca de equidade são permitidas como é o caso das transições *f-d*. As transições *f-f* apenas são permitidas quando a simetria do ião é removida devido ao campo cristalino que não expõe a simetria de inversão. A excitação direta do ião de lantanídeo não é favorável, dado à rápida relaxação térmica da energia de excitação quando se utiliza iões lantanídeos para sistemas luminescentes.

Essa relaxação não radiativa pode ocorrer pela interação de níveis eletrónicos do ião do lantanídeo com os modos vibracionais ressonantes do solvente. Quando o solvente apresenta grupos *OH* na coordenação do ião lantanídeo, ocorre uma eficiente relaxação não radiativa devido ao acoplamento ressonante dos estados vibracionais dos osciladores *OH*. [26]

Os lantanídeos mais usados como sondas espectroscópicas são os íons de *Eu (III)* e *Tb (III)*, nos quais os ligandos consistem em β -dicetonas, para além de serem os mais convenientes como sondas luminescentes para sistemas biológicos. [27]

Európio

O európio, Figura 10, é um dos elementos pertencentes à família dos lantanídeos e foi descoberto em 1980, por Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran. Pela obtenção de um concentrado de samário e gadolínio, verificaram que as linhas espectrais não correspondiam a nenhum dos dois elementos. Contudo a descoberta é creditada ao químico francês Eugène-Anatole Demarçay, que em 1986 desconfiou que as amostras de samário apresentavam contaminações por um elemento desconhecido. [28]



Figura 10. *Európio metálico.* Fonte: *Quimlab.*

A designação de “európio” consiste numa homenagem ao continente europeu. O íon európio apresenta alta luminescência na região do vermelho e a partir dos seus espectros de emissão é possível descobrir informações sobre o processo de transferência de energia. A transferência da energia do ligando para o íon de európio é muito eficiente, resultando numa luminescência muito intensa e, conseqüentemente, num alto rendimento quântico. [27], [28]

O európio é usado principalmente devido às suas características luminescentes. A excitação do átomo de európio por absorção de radiação ultravioleta pode resultar em transições de níveis de energia específicos dentro do átomo, o que provoca a emissão de radiação na faixa visível do espectro eletromagnético.

Na iluminação fluorescente, o európio para além de facultar o vermelho, também é capaz de dar o azul. Televisões a cores, ecrãs de computadores, lâmpadas fluorescentes são algumas das aplicações do európio, no quotidiano do ser humano. Também em aplicações médicas, cirúrgicas e bioquímicas, a luminescência do európio é preciosa. A incorporação deste lantanídeo em alguns polímeros é usada para a produção de lasers.

O európio é o elemento mais reativo da família das terras-raras e, como tal, atualmente encontra-se em estudo para a sua utilização em reatores nucleares. [29]

O európio é também usado na impressão de notas de euro. Emite vermelho sob a luz *UV* e, deste modo, as falsificações podem ser detetadas pela ausência do vermelho. [30]

Complexo Európio - β -dicetonas

Estudos realizados ao ião de európio isolado indicaram que a excitação direta deste elemento não permite obter um rendimento máximo em termos de luminescência, uma vez que os valores obtidos não eram tão altos como previsto teoricamente. Tal facto deve-se às transições energéticas $f-f$ de carácter proibido, que possibilitam a emissão de luz exceccionalmente num único elemento. Ao serem transições proibidas, após a absorção de energia, a emissão é atrasada e, por consequência, os tempos de decaimento aumentam. Para além disso, ocorrem perdas de energia e tal fenómeno justifica a diferença entre o rendimento teórico e o observado. [31]

Os complexos à base de lantanídeos, como o európio, funcionam por intermédio do efeito de antena, Figura 11, onde um cromóforo sensibilizador é usado como uma antena de captação de luz e subsequente transferência de energia do estado excitado preenchendo o estado excitado centrado no lantanídeo emissor. [32]

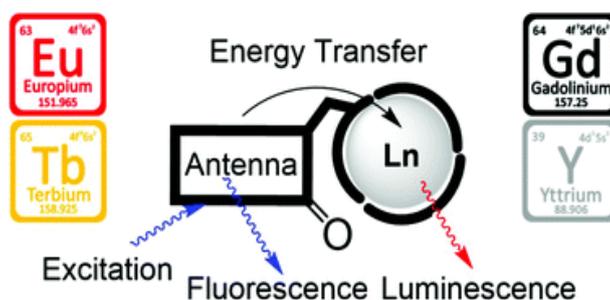


Figura 11. Esquema do funcionamento do efeito de antena. Fonte: Junker (2018).

Os processos de transferência de energia mais eficientes são os de energia não-radiativa. Em primeiro lugar, depois da absorção de energia pelo ligando, este transfere energia direta de um estado excitado singleto (S) para um estado excitado do ião lantanídeo, que emite fótons na sequência. Num outro mecanismo, após a absorção de energia pelo ligando, sucedem-se decaimentos não-radiativos destes estados excitados singletos (S) para um estado excitado tripleto (T) de energia mais baixa (cruzamento intersistema), com posterior transferência de energia para um estado excitado do ião de lantanídeo. Geralmente, o mecanismo onde a energia é transferida via estado tripleto é considerado mais eficiente uma vez que o tempo-de-vida do estado singleto é mais curto que o do estado tripleto, mas também porque o cruzamento singleto-tripeto é eficiente pela proximidade ao ião lantanídeo que contém um alto valor de acoplamento spin-órbita (“efeito do átomo pesado”). [33]

O complexo estudado para o desenvolvimento desta dissertação consiste no complexo $Eu(DBM)_3.Phen-CN$, que foi sintetizado, como será abordado posteriormente no Capítulo 3: Materiais e Procedimento Experimental. De seguida apresentam-se os métodos de aquecimento, usados neste trabalho, nomeadamente o aquecimento com micro-ondas e a comparação deste com o aquecimento convencional.

Método de aquecimento

Além de proceder ao reaproveitamento de um resíduo industrial e de estudar as características dos compostos a utilizar neste trabalho, é relevante ter em consideração os métodos de aquecimento para o processamento do polímero. Assim, recorreu-se ao aquecimento convencional e ao aquecimento com radiação micro-ondas, com o intuito de avaliar o efeito no tempo de dissolução do polímero no solvente *PEG*.

Aquecimento com micro-ondas, MO

A utilização da tecnologia de micro-ondas tem permitido o desenvolvimento de rotas de síntese mais eficientes, de modo a facilitar o acesso a substâncias com estruturas e propriedades de interesse científico e tecnológico, tendo em conta os princípios da química verde/sustentável. [34]

A radiação micro-ondas corresponde a ondas eletromagnéticas não ionizantes presentes na faixa de 300 MHz a 300 GHz, ou seja, situam-se entre as zonas do infravermelho e as zonas das ondas de rádio. Uma das aplicações deste tipo de radiação consiste no aquecimento de materiais. A descoberta desta aplicação ocorreu acidentalmente em 1945, pelo engenheiro Percy Spencer. Este engenheiro a trabalhar com radares apercebeu-se de que uma barra de chocolate se tinha derretido no seu bolso. [35]

O aquecimento por micro-ondas ou dielétrico apresenta dois princípios para a transformação de energia eletromagnética em energia térmica. O primeiro consiste na rotação de dipolo e relaciona-se com o alinhamento das moléculas, onde existem dipolos permanentes ou induzidos, com o campo elétrico aplicado. A remoção do campo permite que as moléculas voltem a um estado desalinhado e a energia absorvida para a orientação destes dipolos é dispersada na forma de calor. O aquecimento das moléculas é conseguido dado que o campo elétrico numa determinada frequência (2,45 GHz) oscila (mudança de sinal) $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo. [35]

O segundo princípio consiste na condução iónica, sendo o calor gerado através de perdas por fricção devido à migração de iões dissolvidos sob a ação de um campo eletromagnético. Estas perdas dependem do tamanho, carga, condutividade dos iões dissolvidos e a interação destes com o solvente. [35]

Na Figura 12, encontram-se representados esquematicamente os princípios de funcionamento de um forno de micro-ondas mencionados anteriormente, usando como exemplo o aquecimento da água.

[35]

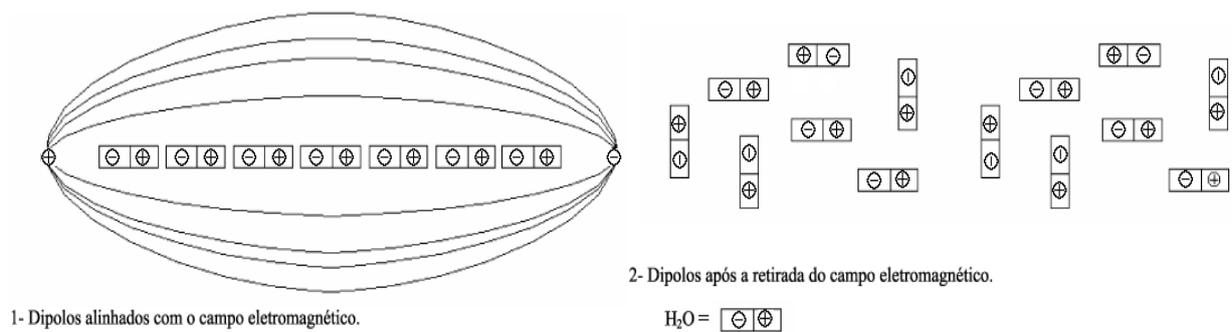


Figura 12. Princípio de funcionamento de um micro-ondas, com o exemplo da molécula de água. Fonte: Sanseverino (2002).

As substâncias apresentam comportamentos distintos, consoante a sua polaridade. Para o caso de moléculas polares, como a água e o etanol, a absorção de micro-ondas é boa, possibilitando um bom aquecimento. Contrariamente, as moléculas apolares ou as moléculas de dipolo nulo absorvem as micro-ondas fracamente, sendo um exemplo os hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos e substâncias como o clorofórmio. Normalmente, na construção dos vasos/reactores de micro-ondas recorre-se a material transparente ao micro-ondas, como o teflon e o vidro pyrex, contrariamente aos metais, que refletem no micro-ondas. [35]

A Figura 13 representa o efeito do aquecimento por micro-ondas nos diferentes materiais, onde o primeiro material consiste num material transparente ao micro-ondas e o segundo material, um material opaco, onde ocorre a reflexão da radiação. O terceiro material também é um material opaco de absorção mista, em que a matriz é um isolante com baixas perdas e a fase dispersa é composta por materiais com elevadas perdas dielétricas. [36]

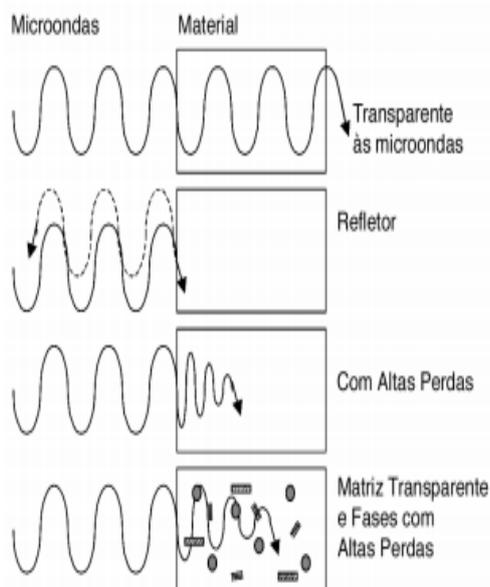


Figura 13. Aquecimento por micro-ondas pelos diferentes materiais. Fonte : Menezes (2007)

Em termos de instrumentação, o reator de micro-ondas pode ser do tipo multimodo ou monomodo, Figura 14. [37]

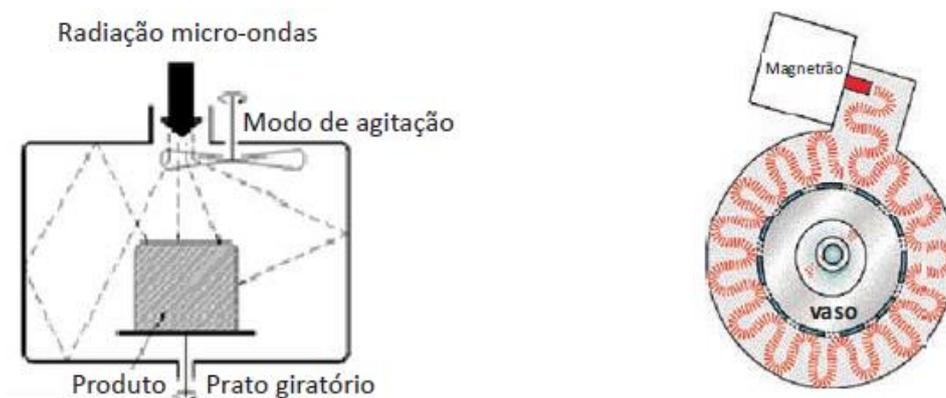


Figura 14. Reator de micro-ondas do tipo multimodo (lado direito) e reator de micro-ondas do tipo monomodo (lado esquerdo). Fonte: Silva (2012).

Em reatores multimodo, a radiação reflete-se nas paredes da cavidade larga do forno e um suporte rotativo (síntese paralela) permite distribuir o campo o mais homogêneo possível. Neste tipo de reatores, a energia é dispersa na cavidade e podem ser irradiados vários vasos em simultâneo. Para além disso, a potência disponível (1000 a 1400 W) é superior à potência disponível nos sistemas monomodo, geralmente entre 300 e 850W.

Como alternativa aos reatores multimodo, existem os reatores monomodo ou simples, com monitorização *online* de temperatura e pressão. Nestes, a radiação é focalizada diretamente no reator montado a uma distância fixa da fonte de radiação, o que permite um aquecimento mais homogêneo. Os reatores monomodo permitem atingir rapidamente temperaturas superiores ao ponto de ebulição do solvente. Consiste numa combinação de aquecimento rápido por micro-ondas com a tecnologia do vaso fechado, apesar de apenas ser irradiado um vaso de cada vez. [37]

Aquecimento com micro-ondas versus aquecimento convencional

Na Tabela 2, estão resumidas as vantagens e as desvantagens de cada um dos métodos de aquecimento mencionados anteriormente. [37],[38]

Tabela 2. Comparação dos métodos térmicos. Fonte: Silva (2017) e Silva (2012).

Convencional	Micro-ondas
	
A energia é transferida da fonte de energia externa através das paredes do recipiente e depois é dispersada na reação.	As paredes do recipiente da reação são transparentes ao efeito da radiação.
Método de aquecimento bastante lento	Melhor controlo dos parâmetros de reação, dado a monitorização dos mesmos em tempo real.
Perdas significativas de calor.	Baixa eficiência do magnetrão na conversão de energia elétrica em energia micro-ondas (50-60%)
Transferência de energia ineficiente.	Método de aquecimento bastante mais rápido.
Elevada inércia térmica.	Temperaturas acima do ponto de ebulição dos solventes.

O aquecimento pelo método convencional requer uma fonte de aquecimento externa, como por exemplo, uma manta elétrica ou uma placa de aquecimento e banho de óleo (parafina), ocorrendo a transferência de energia térmica por condução e convecção. A energia térmica é transferida numa primeira fase da placa de aquecimento para o balão que contém uma mistura reacional e, posteriormente, é dissipada para a solução/mistura a aquecer. Esta forma de aquecimento é um método lento e ineficiente de transferência de energia para uma mistura reacional, pois apresenta uma elevada inércia térmica (gradientes de temperatura), uma vez que depende dos processos de convecção e condução do calor e da condutividade térmica dos distintos materiais através dos quais a energia, sob a forma de calor, tem de penetrar, o que resulta muitas vezes numa temperatura do vaso de reação superior à temperatura da mistura de reação.^[39]

Por outro lado, o aquecimento com micro-ondas permite o aquecimento dos solventes acima do seu ponto de ebulição através da utilização de vasos fechados e sob pressão, permitindo assim reduzir os tempos de aquecimento, ou de reação, a obtenção de rendimentos mais elevados e reações mais “limpas”, facilitando, assim, os processos de purificação. Este aquecimento recorre a solventes de baixo ponto de ebulição em vasos fechados sob pressão e temperaturas elevadas, acima do ponto de ebulição do solvente. Contudo, apresenta como desvantagens a complexidade do cálculo do consumo de energia, pois nem toda a radiação gerada é absorvida pela mistura reacional e existem ainda limitações associadas à utilização de solventes apolares.^[37]

Química Computacional

A característica mais importante de uma molécula consiste na sua estrutura, ou seja, nas distâncias e ângulos de ligação entre os átomos. Uma forma de determinar a estrutura de uma molécula é através da química computacional. [40]

Por exemplo, as energias das orbitais moleculares *HOMO* e *LUMO*, são determinadas através de métodos da química quântica e têm atualmente grande importância para o desenvolvimento de novos materiais. Em especial, para estimar as propriedades ótico-eletrônicas e filtrar a base de dados das moléculas candidatas. [41]

Os fundamentos da química teórica foram construídos num período relativamente curto no início do século XX. A descoberta do núcleo por *Rutherford* em 1910 concluiu a identificação dos subpartículas constituintes de átomos e moléculas e pouco depois surge o tratamento de Bohr de órbitas eletrônicas em átomos, a “velha teoria quântica”.

De facto, torna-se complicado estender as órbitas de *Bohr* a uma situação poliatômica e o próximo avanço teve que aguardar o desenvolvimento da teoria das ondas da matéria e mecânica quântica associada no início dos anos 1920. Em 1926, Heisenberg desenvolve a mecânica das matrizes e *Schrödinger* propôs uma equação básica não-relativista das ondas que governava o movimento de núcleos e elétrons nas moléculas. A equação de *Schrödinger* pode ser simplificada sobre a forma da Equação 1. [42]

$$\hat{H} \times \Psi = E \times \Psi \quad (1)$$

A Equação de *Schrödinger* representa uma equação de valores próprios, onde \hat{H} representa o operador hamiltoniano; E e Ψ representam o valor próprio de energia e o estado próprio (função de onda), respetivamente. Esta equação é, na maioria das vezes, impossível de resolver numericamente devido à alta dimensionalidade da função de onda, Ψ , por esta ser uma função multivariável dependente da posição de cada eletrão no sistema.

A estrutura de equilíbrio de uma molécula corresponde ao arranjo geométrico dos átomos com a menor energia. Na teoria, deve ser possível minimizar a energia do sistema em relação a variações nos parâmetros geométricos. Para tal, são necessárias as derivadas de energia, pelo menos, o gradiente, mas de preferência, também as segundas derivadas, o Hessiano. [40]

Deste modo, os modelos computacionais mais viáveis para estruturas eletrônicas tornam-se muito importantes para as simulações práticas. [43]

Os métodos para o estudo da estrutura eletrônica e das propriedades de materiais podem ser semi-empíricos (ou parametrizados) ou de primeiros princípios. Os métodos semi-empíricos fornecem um valioso conhecimento para prever, possivelmente, tendências em propriedades.

Estes métodos envolvem um imenso número de aproximações e usam parâmetros determinados *a priori*, os quais podem ser ajustados, tanto aos dados experimentais, quanto aos resultados de cálculos mais sofisticados.

Os métodos *ab initio* – ou de primeiros princípios - permitem prever propriedades de matéria com maior precisão e, nestes, são usados, como “dados de entrada”, apenas os números atômicos dos átomos constituintes dos sistemas e, usualmente, algumas constantes universais, como a constante de Planck. [44]

Princípio Variacional

O princípio variacional serve de base a todos os cálculos modernos da estrutura molecular. O método variacional é uma forma mais sistemática de discutir a polaridade de uma ligação e de encontrar os coeficientes de uma combinação linear usada para construir as orbitais moleculares. Este método é definido como:

“Se uma função de onda arbitrária for usada para calcular a energia, o valor calculado nunca será menor que o da energia verdadeira.” [45]

Este princípio variacional permite que se proceda à variação dos coeficientes na função de onda hipotética até atingir a energia mais baixa, através do cálculo do valor esperado do Hamiltoniano para cada função de onda. [45]

Funções de Base

Uma função de base consiste numa função resultante da combinação linear de funções linearmente independentes. A utilização de funções de base serve para descrever orbitais atômicas ou moleculares. [46]

Um dos primeiros casos de funções de base bem-sucedidas, no sentido de simplificar a determinação das integrais de energia foram as funções de *Slater*. As orbitais *Slater* são funções de onda mono-eletrônicas definidas como a parte assintótica das soluções da equação de Schrödinger para os átomos hidrogenóides. [47], [48]

As funções de Slater são funções exponenciais, o que representa uma boa representação de orbitais atômicas. Contudo, não permitem uma resolução analítica e rápida dos integrais de dois elétrons de mais de um centro ou ainda integrais de atração nuclear de três centros. [46], [48]

A utilização de orbitais gaussianas permite calcular integrais moleculares de muitos centros com maior facilidade. Uma função gaussiana não representa bem uma orbital atômica, contrariamente a um conjunto de funções gaussianas. Contudo, estas orbitais não apresentam qualquer significado físico, nem uma justificação física para a sua utilização. [46], [47]

Os cálculos são feitos com base em orbitais gaussianas, como tal há uma relação entre estas orbitais e as orbitais de *Slater*. Então, as orbitais de *Slater* são resultado, aproximadamente, da combinação linear das orbitais gaussianas.^[47]

Nesta dissertação foram usadas como funções de base *STO-NG* e *6-311G***, relacionadas com o conjunto de bases de valência. As funções de base de *Slater*, *STO-NG*, em que *N* corresponde ao número de gaussianas usadas, *STO* significa *Slater-Type Orbital* (Orbital tipo-*Slater*) e *G* corresponde a *Gaussian* (gaussiana).^[47]

Os valores do conjunto de bases, *6-311G***, indicam que cada nível de energia interno é representado por 6 gaussianas e é um “triplo zeta”: as orbitais de valência são descritas por 3 conjuntos de gaussianas (3+1+1).^[48]

Métodos Aproximados de Cálculos

Nos cálculos efetuados nesta dissertação foi necessário considerar algumas aproximações, tais como a aproximação de *Born-Oppenheimer* e o pseudopotencial.

1. Aproximação de Born-Oppenheimer

Para a resolução das teorias estruturais atômicas, é imprescindível recorrer a considerações iniciais. A equação de *Schrödinger* pode ser resolvida exatamente para o átomo de hidrogénio, mas não apresenta uma solução exata para nenhuma molécula, uma vez que a molécula mais simples possui quatro partículas (dois núcleos e dois eletrões). Face a isto, considera-se a aproximação de *Born-Oppenheimer*, a qual admite que os núcleos apresentem movimentos relativamente lentos, podendo até ser considerados estacionários, ao passo que os eletrões se movimentam pelo campo dos núcleos.

Contrariamente às aproximações realizadas noutros cálculos, considera-se que esta aproximação é bastante boa para moléculas no estado fundamental.

Desta forma, o erro da hipótese de os núcleos apresentarem-se em estado estacionário é reduzido. Contudo, esta aproximação tem exceções para o caso de determinados estados excitados de moléculas poliatômicas.

A aproximação permite a fixação de uma determinada separação entre os núcleos numa molécula diatómica e, deste modo, resolve-se a equação de *Schrödinger* para os eletrões correspondentes a essa separação nuclear. Posteriormente, escolhe-se outra separação e repete-se os cálculos sucessivamente. Estes cálculos permitem estudar o efeito da energia da molécula face ao comprimento de ligação, nas moléculas poliatômicas, também face aos ângulos das ligações.^[45]

2. Pseudopotencial

O método de pseudopotencial é uma poderosa ferramenta no estudo de propriedades de átomos pesados e suas moléculas. [49]

Os elétrons de um átomo podem ser divididos em elétrons de um caroço interno e os elétrons de valência. O caroço interno é constituído pelos elétrons mais próximos do núcleo, que apresentam um forte potencial atrativo e tem pouca participação nas ligações químicas. Os elétrons de valência encontram-se fracamente ligados ao núcleo e, por isso, tem grande participação nas ligações químicas, determinando a maior parte das propriedades físicas de uma matéria.

Face a isto, os elétrons do caroço são eliminados e os elétrons de valência são descritos por uma pseudofunção de onda sem nodos. Com isto, ocorre a redução do custo computacional com a simplificação dos cálculos de estrutura eletrónica. [50]

3. Ciclo autoconsistente, *SCF*

O ciclo autoconsistente, do inglês, *Self-Consistent Field*, *SCF*, é um método para melhorar uma suposição inicial para as combinações lineares das orbitais atômicas (*LCAO*, do inglês) de modo a representar as orbitais moleculares. Esta suposição é refinada em ciclos sucessivos, até que a composição e a energia das orbitais moleculares não mais se alterem depois da repetição de um novo ciclo de cálculo. [51]

Modelos computacionais

Existem vários modelos computacionais disponíveis para o cálculo da estrutura eletrónica, contudo, nesta dissertação, esses cálculos foram realizados usando o modelo de Hartree-Fock, *HF*, e o método da teoria funcional de densidade, *DFT*.

1. Hartree-Fock, *HF*

O método de *Hartree-Fock*, *HF*, tem como finalidade substituir o problema de X elétrons, para os X problemas de um único elétron, com a interação dos núcleos e dos elétrons. *Hartree* definiu uma proposta original de modo a alcançar X equações mono-eletrónicas, com o uso de uma função de onda do sistema, descrita como o produto de funções de cada partícula presente no sistema, segundo a Equação 2. [52]

$$\Psi = a_1 \times \phi_1 + a_2 \times \phi_2 + a_3 \times \phi_3 + \dots \quad (2)$$

A representação da função de onda na forma de produto apresenta um problema. Este método considera o princípio de exclusão de *Pauli*, princípio segundo o qual uma orbital não pode ter mais do que dois elétrons.

Contudo, o método não considera a função da onda total antissimétrica quanto à troca de duas partículas para tratar apropriadamente o spin eletrônico. De modo a verificar a necessidade de inclusão do spin, *Fock* e *Slater* usaram uma função anti-simetrizada na teoria de *Hartree*.^[52]

Para o método *HF* ser utilizado, é necessário admitir um conjunto de aproximações, nomeadamente:

- Cada partícula está submetida ao campo médio criado pelas outras partículas (aproximação do campo médio).
- A função de onda do sistema é dada por um determinante de *Slater*, o que satisfaz o princípio antissimétrico.
- Cada orbital molecular é dado pela combinação linear de orbitais atômicas (*LCAO*, *Linear Combination of Atomic Orbitals*).
- A escolha matemática das orbitais atômicas.^{[47],[53]}

2. Teoria Funcional da Densidade, *DFT*

De acordo com a Teoria Funcional da Densidade, *DFT*, é possível descrever as propriedades do estado fundamental em termos da densidade de carga. Ao recorrer a esta teoria simplifica-se consideravelmente o problema - a densidade da carga é função de apenas uma variável espacial ao passo que a função de onda depende das coordenadas espaciais de todos os eletrões do sistema.^[54]

Este método focaliza-se na densidade eletrónica, ρ , em alternativa à função de onda, Ψ . O termo “funcional” indica uma função cuja variável independente é outra função. Neste caso, a energia de uma molécula que é uma função da função de densidade eletrónica, representada pela Equação 3.^[45]

$$E = f(\rho) \tag{3}$$

As vantagens desta teoria consistem num menor esforço computacional, com o consumo de menor tempo de computação e, em certos casos, nomeadamente complexos *d*-metálicos, uma melhor concordância com os valores experimentais que o conseguido por processos com base no método Hartree-Fock.^[45]

2.1. Teorema de Hohenberg-Kohn

O 1º teorema de *Hohenberg-Kohn* corresponde ao teorema onde os sistemas estacionários com muitas partículas podem ser caracterizados (totalmente) pela densidade do estado fundamental e quantidades restritamente relacionadas.

Por outras palavras, *Hohenberg* e *Kohn* defendiam a existência de uma correspondência evidente entre o potencial externo e a densidade de carga do estado fundamental.^{[54], [55]}

O 2º teorema de *Hohenberg-Kohn* indica que a energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional de energia, obtido pela densidade exata do estado fundamental. Qualquer outro valor de densidade conduz a uma energia superior à energia do estado fundamental.

Com base neste teorema pode ser possível a utilização do princípio variacional de modo a determinar a densidade do estado fundamental. ^{[50], [56]}

2.2. Método de híbrido *B3LYP*

Os métodos computacionais da teoria *DFT* não são capazes de modelar de forma precisa e confiável as energias de interação não-covalente.

Becke adota uma forma matemática com um comportamento assintótico correto a longa distância para a densidade de energia e incorpora ainda um parâmetro empírico onde o valor otimizado é ajustado às energias. Esse problema é enunciado por *Becke* como o produto da *DFT* não apresentar a física correta para modelar as interações fracas. A importância da resolução desse problema é de salientar, uma vez que as interações não-covalentes desempenham um papel central em muitas áreas da ciência. ^{[57], [58]}

O método *B3LYP* pertence à teoria funcional da densidade e consiste na abordagem mais utilizada dado a sua capacidade de prever com precisão estruturas moleculares e outras propriedades. Na sigla *B3LYP*, a letra *B* indica *Becke* e o termo de correlação *LYP* representa a correlação de *Lee, Yang e Parr* com três parâmetros empíricos escolhidos para otimizar a sua performance. ^{[57], [59]}

Nesta dissertação, a otimização de estruturas teve como base o método *B3LYP* com o conjunto de base *6-311G***, onde o símbolo “**” indica as funções de polarização em todos os átomos, que consistem em funções auxiliares. As funções auxiliares são funções, que tem em consideração as distorções da nuvem eletrônica, de modo a ser possível descrever mais adequadamente as propriedades moleculares e preservar as transferências de funções de base desenvolvidas em meios atômicos.

As funções de polarização também consistem em funções adicionais com momento angular distinto da base original. A inclusão de funções de polarização tende a aumentar significativamente o conjunto de base, especialmente em moléculas com elevado número de átomos. ^{[48], [59]}

Capítulo 3. Materiais e Métodos Experimental e Computacional

Reagentes e solventes

Os resíduos do processamento do vidro acrílico, devidamente purificados e designados por *PMMA residual*, foram cedidos gentilmente pela empresa nacional *Moldacril*®. Em contrapartida, o *PMMA comercial* usado como elemento comparativo é comprado na *Sigma-Aldrich*, com uma massa molecular média de aproximadamente 350 000 g/mol.

A síntese do complexo de európio *Eu(DBM)₃.Phen-CN* foi obtido a partir do sal *Eu(NO₃)₃.5H₂O*, *Phen-CN* (sintetizada pelo mestre António Ribeiro) e etanol (*Sigma-Aldrich* e *Merck Milipore*). Em relação ao *PEG 400*, este foi adquirido na *Merck Milipore* e a sua massa molecular média está compreendida entre 380 e 420 g/mol. Todos os solventes, diclorometano, clorofórmio e tetrahidrofurano são recuperados através de uma destilação de resíduos.

Procedimento Experimental

O trabalho experimental desenvolvido ao longo desta dissertação foi dividido em cinco etapas: a purificação do *PMMA*, a dissolução do *PMMA* usando distintos métodos de aquecimento, a incorporação do complexo no polímero e, por fim, todo o estudo teórico com base na química computacional.

Purificação do PMMA

Para efetuar a purificação do polímero de *PMMA* a partir dos resíduos do processamento do vidro acrílico, foi necessário, em primeiro lugar, escolher um solvente compatível com o polímero em causa. A escolha do solvente foi efetuada com base nos estudos reportados na literatura, nomeadamente no estudo publicado por Nsingi António ^[60] que indica que os melhores solventes para o processo de dissolução do *PMMA* são o clorofórmio e o diclorometano. Perante esta informação, foi realizado, o processo de purificação, segundo o procedimento descrito pelo mesmo autor. ^[60]

Os resíduos de vidro acrílico estão representados na Figura 15.



Figura 15. Resíduos de vidro acrílico à temperatura ambiente.

Numa primeira fase, foi medida uma quantidade equivalente a 3 colheres de resíduos de vidro acrílico para um gobelé, ao qual foram adicionados 50 mL de diclorometano. Esta mistura é agitada à temperatura ambiente até as partículas brancas, ilustradas na Figura 14, estarem completamente dissolvidas.

De modo a separar os resíduos sólidos da solução com o produto desejado foi efetuada uma filtração por vácuo. Por fim, foi necessário remover o solvente. Para tal, recorreu-se a uma destilação a pressão reduzida, usando um evaporador rotativo, após a qual, o produto desejado foi obtido nas paredes e no fundo do balão sobre a forma de filme.

Síntese do complexo de európio $Eu(DBM)_3.Phen-CN$

O complexo de európio, $Eu(DBM)_3.Phen-CN$, foi sintetizado em laboratório, pelo método convencional descrito na literatura, usando como reagentes de partida, o complexo comercial $Eu(NO_3)_3.5H_2O$, $DBM-H$ (*Sigma-Aldrich*) e $Phen-CN$.^{[61], [62]}

O sal de európio, $Eu(NO_3)_3.5H_2O$ e o ligando $Phen-CN$ foram dissolvidos em 5 mL de etanol, sob agitação à temperatura ambiente. De seguida, a solução do complexo comercial foi adicionada à solução de $Phen-CN$.

Num balão de fundo redondo foram colocadas 0,040 g de $DBM-H$ e 5 mL de etanol. Após a sua dissolução completa, foi adicionado uma quantidade reduzida de uma solução de hidróxido de sódio a 5 %. Esta adição deve ser efetuada até se observar alteração na cor da solução, sendo este o parâmetro correspondente à identificação da dicetona desprotonada.

Posteriormente, adicionou-se à solução etanólica de $Eu(NO_3)_3.Phen-CN$ a solução com a dicetona DBM desprotonada. Por fim, é adicionado uma grande quantidade de água destilada de modo a facilitar a precipitação do complexo e envelhece sem agitação à temperatura ambiente até evaporação completa do solvente.

Análise do comportamento do PMMA com os diferentes métodos de aquecimento

Nesta parte do trabalho, teve-se como objetivo comparar a eficiência dos métodos de aquecimento, convencional e por radiação micro-ondas, no processo de dissolução do $PMMA$ e, além disso, comparar o $PMMA$ residual com o $PMMA$ comercial.

O reator micro-ondas usado neste trabalho é um reator monomodo da *CEM Corporation*®, modelo *Discover*® *SP Microwave Synthesizer*. Para este estudo, prepararam-se diversas amostras tendo em consideração a capacidade do vaso do reator de micro-ondas.

Com o intuito de proceder a um processo mais sustentável, todos os ensaios realizados tiveram em vista a seleção de solventes verdes, como é o caso do polímero, polietileno glicol, PEG . Para este

trabalho, utilizou-se o *PEG 400* que consiste num polímero que à temperatura ambiente se encontra no estado líquido.

Para o reator de micro-ondas, mediram-se aproximadamente 10 mg de *PMMA* comercial e 5,00 mL de *PEG 400* e selecionou-se uma temperatura de 75 °C. Para além disso, foram introduzidas outras condições como a pressão, potência e o tempo de aquecimento, tal como descrito na Tabela 3

Tabela 3. Condições operacionais do micro-ondas usadas na dissolução do *PMMA* comercial e residual.

Temperatura	75 °C
Pressão	250 Pa
Potência	200 W
Tempo	1 h

Estes parâmetros são novamente introduzidos no sistema do micro-ondas até se verificar uma dissolução completa do *PMMA* em *PEG 400*.

Paralelamente a este método de aquecimento com micro-ondas, foi efetuado o aquecimento convencional. Neste tipo de aquecimento, foram medidas as mesmas quantidades de *PMMA* e de *PEG 400*. Para além disso, teve-se em conta o aquecimento à temperatura de 75 °C, até se observar uma dissolução completa do *PMMA*.

O mesmo procedimento foi seguido para o *PMMA* residual nas mesmas condições operacionais. Por fim, todas as observações foram registadas no Capítulo 4: Tratamento de dados e Análise Crítica.

Incorporação do complexo no PMMA

A incorporação do complexo no *PMMA* comercial, foi efetuada recorrendo-se novamente a solventes que permitem a dissolução completa do polímero. Nesta fase do trabalho recorreu-se ao tetrahidrofurano, *THF*.

Numa fase inicial, foram usadas 0,3004 g de *PMMA* comercial, ao qual foram adicionados 20 mL de *THF*, com agitação à temperatura ambiente durante 24 horas.

Posteriormente, mediu-se para um gobelé, 0,0226 g de *Eu(DBM)₃.Phen-CN* e 5 mL de *THF* com agitação à temperatura ambiente até dissolução completa.

Adicionou-se 1 mL da solução de *Eu(DBM)₃.Phen-CN* em *THF* à solução anteriormente preparada de *PMMA* comercial. Esta adição é facilitada com agitação à temperatura ambiente.

Por fim, é preparado o filme numa lamela, sob uma atmosfera de *DCM*, e é envelhecida sem agitação à temperatura ambiente.

Para o *PMMA* residual, mediu-se cerca de 0,3304 g de *PMMA* e adicionou-se 20 mL de THF com agitação à temperatura ambiente durante 24 horas. Recorrendo à solução do complexo preparada anteriormente, adicionou-se à solução de *PMMA* residual cerca de 0,5 mL da solução com o complexo de európio. E, finalmente, é preparado o filme numa lamela, sob uma atmosfera de *DCM*, e é envelhecida sem agitação à temperatura ambiente.

Técnicas de caracterização

Após a síntese do complexo, foi efetuada a sua caracterização, de modo a determinar as suas propriedades. Estes resultados são apresentados no Capítulo 4. Tratamento de Dados e Análise Crítica. Posteriormente, segue-se a incorporação deste complexo numa matriz, neste caso, a uma matriz polimérica.

Para caracterizar a incorporação do complexo no polímero, foi necessário realizar num primeiro passo, a caracterização do filme do *PMMA* comercial e do *PMMA* residual. Desta forma, os resultados obtidos servem também de elemento de comparação com os resultados da caracterização do complexo incorporado no polímero em estudo.

1.1. FTIR-ATR

Todos os espectros de FTIR-ATR foram obtidos usando um espectrofotómetro *Perkin Elmer FT-IR System Spectrum BX*, equipado com uma célula horizontal *Golden Gate ATR*. Em termos de parâmetros, usou-se 256 scans entre 4000-400 cm^{-1} , com uma resolução de 4,0 cm^{-1} .

1.2. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

Os espectros de absorção no *UV-Vis* foram registados num espectrofotómetro ultravioleta-visível, modelo *Cintra 303* de *GBC*. No registo do espectro do complexo de európio, *Eu(DBM)₃.Phen-CN*, utilizou-se uma solução de *THF* com concentração em torno de 10^{-5} mol/L.

1.3. Espectroscopia de fluorescência

Os espectros de emissão e excitação foram registados no espectrofluorímetro *JASCO* do tipo *FP-8600* com o acessório de sólidos.

Numa primeira fase, mediu-se o espectro de excitação do complexo, *Eu(DBM)₃.Phen-CN*, a um comprimento de emissão de 613 nm com um varrimento entre 220-600 nm. Seguiu-se a medição dos espectros de emissão com um comprimento de onda de excitação de 278 nm entre a gama de 298-720 nm. Para além deste espectro de emissão no comprimento de onda de excitação a 278, também foram

registados espectros a outros comprimentos de onda, com as respectivas gamas de varrimento. Esses comprimentos de onda encontram-se indicados na Tabela 4.

Tabela 4. Comprimentos de onda de excitação e o intervalo de varrimento para os espectros de emissão.

Comprimento de onda de excitação, nm	Varrimento de comprimentos de onda, nm
368	388-720
450	470-720
500	520-720

Para os filmes dos polímeros *PMMA* residual e *PMMA* comercial com o complexo de európio, teve-se em consideração as mesmas condições usadas para o *Eu(DBM)₃.Phen-CN* isolado. Desta forma, realizou-se um espectro de excitação com emissão a 613 nm, varrendo os comprimentos de onda entre 220 e 600 nm. Perante a análise deste espectro, para o filme com o *PMMA* comercial adquiriu-se o espectro de emissão a um comprimento de onda de excitação a 273 nm entre 293-720 nm. Posteriormente, fez-se um espectro de emissão a um comprimento de onda de excitação a 359 nm com um intervalo de varrimento entre 379-720 nm.

Para o *PMMA* residual, fez-se um espectro de emissão a um comprimento de onda de excitação a 276 nm com um intervalo de varrimento entre 296-720 nm. Posteriormente, fez-se um espectro de emissão a um comprimento de onda de excitação a 384 nm entre 404-720 nm.

Os espectros mencionados anteriormente são apresentados no Capítulo 4. Tratamento de Dados e Análise Crítica, onde serão posteriormente discutidos.

Cálculos de química computacional

Os cálculos *ab initio* mencionados ao longo desta dissertação, em especial na introdução, exigiram a utilização de distintos programas. A otimização das estruturas com recursos aos métodos de *Hartree-Fock*, *HF-3C*, e *B3LYP* foram calculados através da utilização do programa *ORCA*® num computador pessoal.

O *GAUSSIAN*® foi usado quer para determinar as frequências, com o intuito de identificar os mínimos de energia para uma estrutura otimizada, quer para determinar as energias relativas às orbitais *HOMO* e *LUMO*. Os cálculos foram efetuados com recurso ao cluster computacional *ARGUS*® da Universidade de Aveiro.

Capítulo 4. Tratamento de Dados e Análise Crítica

Numa perspetiva de abordar todas as observações e resultados finais da dissertação, assim como uma análise crítica dos mesmos, este capítulo é devidamente dividido nas etapas já descritas consoante o Capítulo 3.

Purificação do *PMMA*

Considerando como base um ensaio realizado para a purificação do polímero em estudo, onde se mediram num primeiro balão 2,460 g de resíduos industriais, e se obteve 2,184 g de *PMMA* residual, pode-se constatar uma eficiência no processo de purificação do polímero de cerca de 91 %.

Esta eficiência não é totalmente ideal devido a possíveis perdas durante o processo de purificação do *PMMA*. Tal deve-se ao facto de o solvente, *DCM*, ser um solvente bastante volátil e, conseqüentemente, o *PMMA* apresenta-se facilmente precipitado nas paredes do material, ocorrendo perdas ao efetuar a transferência da solução para os outros recipientes.

Uma outra etapa onde ocorre perda do polímero é na evaporação do solvente a pressão reduzida, onde se verifica o arrastamento de algum polímero pelo tubo do evaporador rotativo. Tal facto, pode dever-se ao tempo necessário para o processo de evaporação e à velocidade de rotação do balão durante a evaporação.

Comportamento do *PMMA* com os métodos de aquecimento

Antes de qualquer ensaio realizado no micro-ondas torna-se necessário determinar alguns parâmetros, como a temperatura e o tempo da dissolução. Assim, numa primeira etapa procede-se aos ensaios pelo método convencional. Inicialmente, o *PMMA* comercial medido e misturado com o *PEG* 400 é colocado numa placa de agitação sob aquecimento à temperatura de 75 °C. Interrompe-se este processo quando se verifica que o *PMMA* se encontra totalmente dissolvido. Esta observação foi registada após cerca de 24 horas.

Numa segunda etapa, realizaram-se os ensaios com o *PMMA* comercial, usando um reator micro-ondas, tal como descrito no capítulo anterior. O processo teve intervalos de arrefecimento, a cada uma hora, seguindo-se o posterior aquecimento nas mesmas condições que o ensaio anterior. O tempo registado para a dissolução completa de *PMMA* comercial em *PEG* 400 é de 2 horas.

Quando comparado com o método convencional, verifica-se uma redução de cerca de 22 horas, o que torna o processo muito mais rápido, visto que o aquecimento é mais eficiente, como já mencionado. O método convencional apresenta uma elevada inércia térmica, que são o resultado dos processos de convecção e de condução dos distintos materiais, pelos quais o calor tem de penetrar.

Contudo, após o tempo de dissolução, a solução de *PMMA* em *PEG 400* apresentava bolhas de ar, que foram eliminadas colocando o recipiente com a solução num banho de ultrassons durante 5 minutos. O resultado final deste ensaio encontra-se representado na Figura 16.



Figura 16. Resultado da dissolução de *PMMA* comercial em *PEG 400* usando o micro-ondas.

Para o caso do *PMMA* residual, também foram seguidos os mesmos procedimentos. É de realçar que o *PMMA* residual se encontra na forma de filme e, como tal, tentou-se reduzir o tamanho do filme de modo a facilitar o processo. Deste modo, não se conseguiu medir 10 mg de *PMMA* residual, então mediram-se cerca de 40 mg deste polímero.

Face ao método convencional, o tempo de dissolução registado consiste em cerca de 6 dias, processo bastante lento, sendo que a dissolução não foi completa. Assim, foi possível verificar duas fases, uma fase líquida e totalmente transparente e outra fase sólida fina e branca. Esta situação pode ser explicada pelo aumento da quantidade de polímero, assim como da presença de algum *DCM* no filme como resultado de sucessivas purificações.

No método de aquecimento por micro-ondas, o tempo registado é de 4 horas, para apresentar o mesmo aspeto. É de notar que durante o tempo de aquecimento, os períodos de arrefecimento chegaram a cerca de 30 minutos. O resultado observado após o aquecimento por micro-ondas é apresentado na Figura 17.



Figura 17. Resultado da dissolução de *PMMA* residual em *PEG 400* usando o micro-ondas.

Perante o processo de aquecimento pelo micro-ondas também não foi possível verificar uma dissolução completa, como se pode constatar pela Figura 17.

Uma alternativa consiste no acréscimo do tempo de residência ou da temperatura, com a redução dos tempos de arrefecimento. Neste sentido, é permitido aos materiais menores variações de temperaturas que podem influenciar as suas características, nomeadamente a morfologia/estrutura dos materiais, em função da cristalinidade.

Por outro lado, o tamanho do filme é um fator a ter em consideração. Partículas/filmes de menores dimensões podem influenciar o desempenho do aquecimento por micro-ondas. Desta forma, a diminuição do tamanho do filme permite facilitar o processo de absorção da radiação micro-ondas, resultando numa redução do tempo de dissolução.

Uma alteração do solvente pode ser uma alternativa a ponderar, caso nenhuma das opções mencionadas anteriormente seja exequível. É de lembrar que para o polímero comercial, pelos dois métodos de aquecimento, torna-se possível a dissolução do *PMMA* através do uso do *PEG 400* como solvente. [37]

Incorporação do complexo no *PMMA* comercial e residual

O *PMMA* comercial/residual dissolvido em *THF* é uma solução totalmente transparente. Foi observada uma dissolução do *PMMA* residual em *THF* mais rápida do que no caso do *PMMA* comercial.

Posteriormente, a dissolução do complexo de európio em *THF* foi instantânea, contudo, para permitir a homogeneidade da solução, esta foi agitada à temperatura ambiente. Foi observado que a solução se apresenta como um fluido muito pouco viscoso, o que pode ser um obstáculo para a formação do filme, quando era usado o *PMMA* comercial. O *PMMA* residual apresenta uma solução com maior viscosidade, contudo continua a ser em pouca viscosidade.

Seguidamente, uma parte desta solução foi depositada, com o auxílio de uma micropipeta, numa lamela de forma homogénea, sobre uma atmosfera de *DCM*. Na Figura 18 encontra-se os filmes de *PMMA* comercial com o complexo de európio e o filme de *PMMA* residual, em meio ambiente.

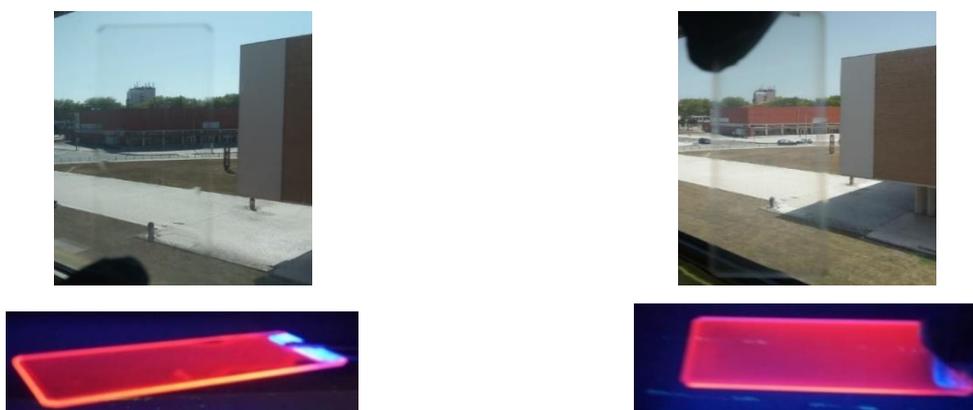


Figura 18. Filme do *PMMA* comercial com o complexo de európio (lado esquerdo) e filme do *PMMA* residual com o complexo de európio (lado direito). Parte inferior de cada figura, lâmpada UV a 365 nm.

Durante este processo, o solvente foi evaporado e ocorreu a formação de umas bolhas de ar. Este passo de evaporação traduziu-se num processo de evaporação lento e não uniforme, com a formação de um filme muito fino.

Uma hipótese de manter a homogeneidade consiste na implementação de técnicas de formação de filmes finos, como o *spin coating* e o *dip coating*.

O *spin coating*, Figura 19, [63] corresponde a um processo simples para a deposição rápida de revestimentos finos em substratos relativamente finos. O substrato a ser coberto é mantido por um dispositivo rotativo, geralmente usado com vácuo. A solução é dispensada na superfície e, por ação de rotação, a solução é espalhada e deixa para trás um revestimento muito uniforme do material escolhido na superfície do substrato. [64]

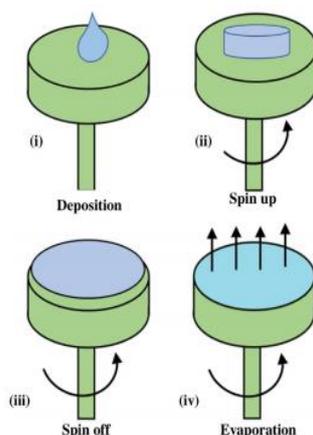


Figura 19. Técnica de *spin coating* num substrato. Fonte: Yilbas (2019)

O *dip coating* consiste na deposição de um filme líquido húmido por retirada de um substrato de um meio de revestimento líquido. O processo de formação do filme implica várias etapas técnicas, como descrito na Figura 20, [65] contudo os processos químicos e físicos subjacentes são principalmente sobrepostos. Inicia-se com a imersão do substrato, um filme líquido coerente é arrastado na retirada do substrato do fluido de revestimento. Posteriormente, ocorre a secagem de consolidação acompanhado por reações químicas e, por fim, procede-se à cura de sinterização. [65]

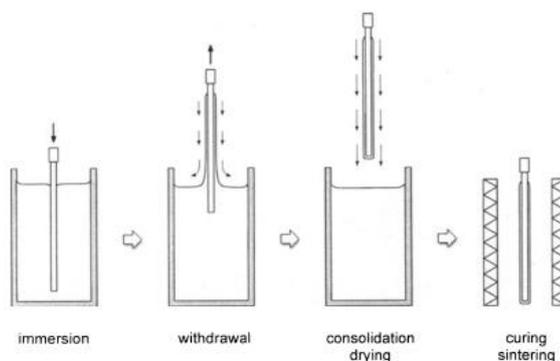


Figura 20. Técnica de *dip coating*. Fonte: Puetz (2004)

A etapa de consolidação consiste na transição sol-gel real com processos concomitantes de drenagem, evaporação e hidrólise. Em termos práticos, aparentemente observa-se uma linha de secagem em retrocesso que se move para baixo com linhas de interferência paralelas coloridas, deixando para trás o filme de gel consolidado. Face à evaporação e ao arrefecimento resultante,

forma-se um fluxo laminar descendente de vapores sobre a superfície do filme húmido, o que resulta num melhoramento da secagem e mantendo o teor de água praticamente constante. Nesta deposição, qualquer turbulência ou variação da atmosfera contribui inevitavelmente para a não homogeneidade nas propriedades do filme. [65]

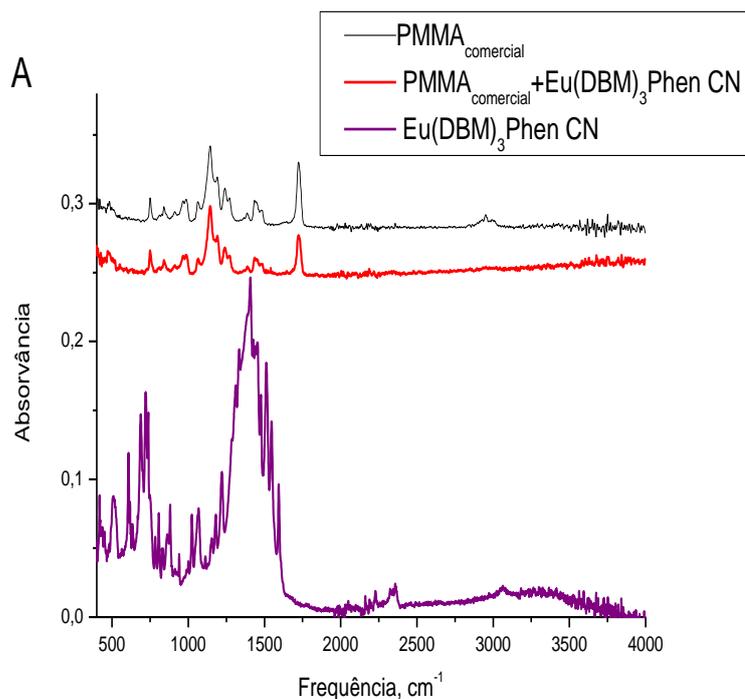
Deste modo, como forma de minimizar o tempo de evaporação do solvente e de conferir homogeneidade ao filme pretendido, deveria ser estudado o efeito destas técnicas de formação de um filme, face ao procedimento abordado na presente dissertação.

Caraterização do *PMMA* com o complexo de európio

Nesta etapa, é realizada a caraterização estrutural para estudar as propriedades do *PMMA* comercial, do *PMMA* residual, do complexo *Eu(DBM)₃.Phen-CN*, do filme de *PMMA* comercial + *Eu(DBM)₃.Phen-CN* e do filme de *PMMA* residual + *Eu(DBM)₃.Phen-CN*.

FTIR-ATR

Os espetros de *FTIR-ATR* do complexo isolado, do *PMMA* residual e *PMMA* comercial e do complexo dopado nas matrizes foram registados na região espectral 4000-400 cm^{-1} de forma a entender a miscibilidade do complexo na matriz polimérica, Figura 21.



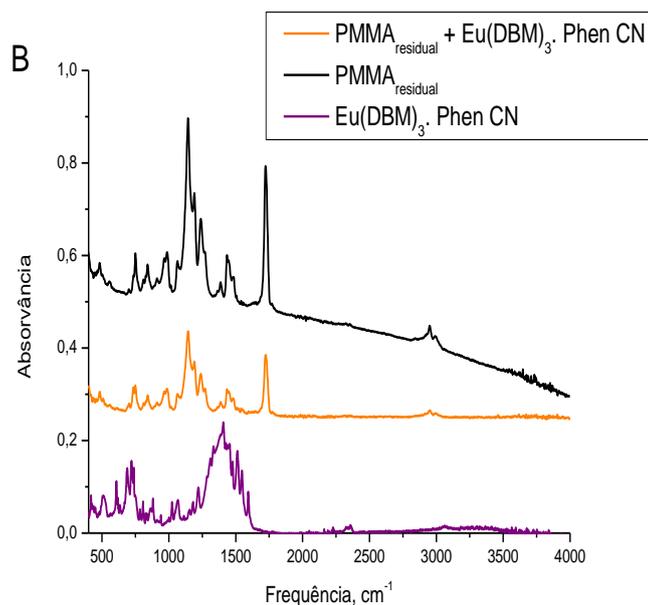


Figura 21. FTIR-ATR do PMMA comercial com o $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{Phen-CN}$ (A) e FTIR-ATR do PMMA residual com o $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{Phen-CN}$ (B)

Com recurso à literatura, ^{[66],[67]} é possível identificar bandas características do *PMMA* nomeadamente a elongação simétrica $n_s(\text{C-O-C})$, deformação $d(\text{O-CH}_3)$, elongação simétrica $n_s(\text{CH}_3)$ e elongação assimétrica $n_{as}(\text{O-CH}_2)$, que ocorrem a 984, 1144, 1437 e 2943 cm^{-1} , respetivamente. O *PMMA* sendo um éster polimérico saturado origina uma banda intensa e fina a 1726 cm^{-1} atribuída à elongação do grupo carbonilo $d(\text{C=O})$.

Pela comparação dos vários espetros pode-se observar que as bandas atribuídas ao *PMMA* são desviadas para maiores valores de frequência mostrando desta forma a influência das moléculas dos ligandos no microambiente do hospedeiro *PMMA* (comercial e residual) e a interação mútua entre estes.

Espetroscopia de absorção eletrónica na região do UV-Vis

A Figura 22 mostra que o máximo de absorção molecular do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{Phen-CN}$ no hospedeiro de *PMMA* localiza-se na região dos 345 nm com uma ampla banda de absorção de 310 a 389 nm. Esta banda de absorção, localiza-se próximo do extremo da zona do visível (400 nm). Também é de realçar que a presença de um hospedeiro de *PMMA* não influencia a banda de absorção máxima, significativamente.

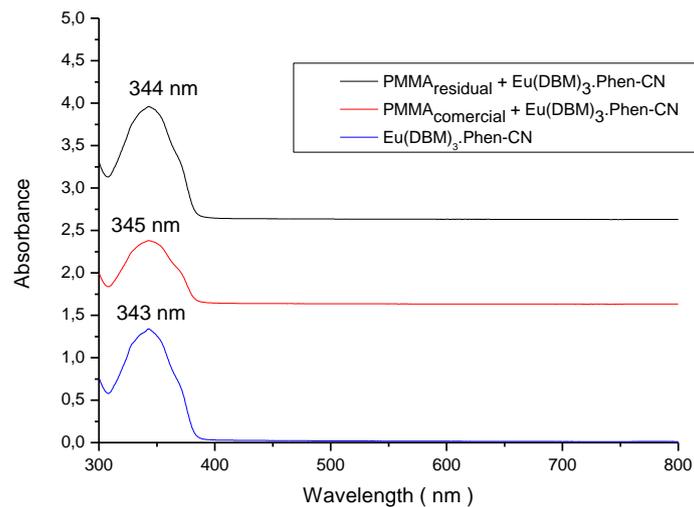


Figura 22. UV-Vis das soluções em THF do $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{Phen-CN}$ e do PMMA comercial e residual com o $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{Phen-CN}$.

Espetroscopia de emissão e excitação

As propriedades fotoluminescentes do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{Phen-CN}$ isolado e dopado na matriz PMMA foram estudadas através de espectroscopia de emissão e excitação. O espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{Phen-CN}$ mostra as linhas características das transições do estado excitado D_0 do íon Eu^{3+} quando excitado a 278 nm com um varrimento entre 298-720 nm (Figura 23, A/B). O espectro de excitação com complexo monitorado na linha de emissão de transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (613 nm) num varrimento entre 220-600 nm é formado por uma banda muito larga com várias componentes sendo identificáveis dois máximos centrados a 278 nm e 368 nm. As bandas em torno de 470 e 530 nm atribuídas a linhas intra-4f do íon Eu^{3+} embora identificáveis são praticamente negligenciáveis, o que indica uma transferência de energia via singlete ou tripleto dos ligandos para o Eu^{3+} eficiente.

De notar que os restantes espectros de emissão do complexo de európio com excitação a outros comprimentos de onda encontram-se no Anexo A.

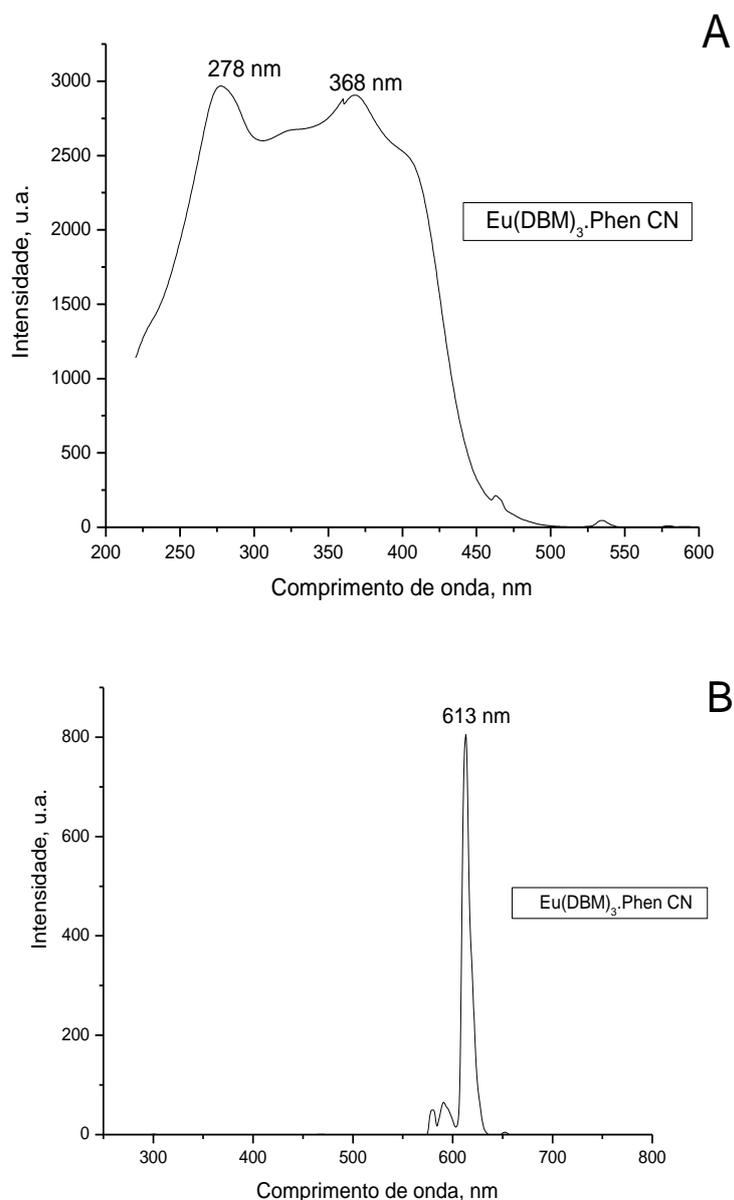


Figura 23. Espectro de excitação do complexo de európio no comprimento de onda de emissão de 613 nm (A) e espectro de emissão do complexo com excitação a 278 nm (B).

Comparando o espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{Phen-CN}$ com o das matrizes *PMMA* dopadas (Figura 24, A/B/C) verifica-se um deslocamento para maiores comprimentos de onda do máximo a 368 nm que passa para 359 nm (*PMMA* comercial) e 384 nm (*PMMA* residual) devido à incorporação do complexo nas matrizes. Este facto pode ser atribuído a interações entre o $\text{Eu}(\text{DBM})_3 \cdot \text{Phen-CN}$ e a matriz *PMMA* (tal como observado por *FTIR-ATR*). Adicionalmente, a não observação das linhas intra- $4f^6$ do ião Eu^{3+} no espectro de excitação das matrizes *PMMA* comercial e residual sugere que ambas as matrizes *PMMA* contribuem para aumentar o processo de sensibilização do ião Eu^{3+} .

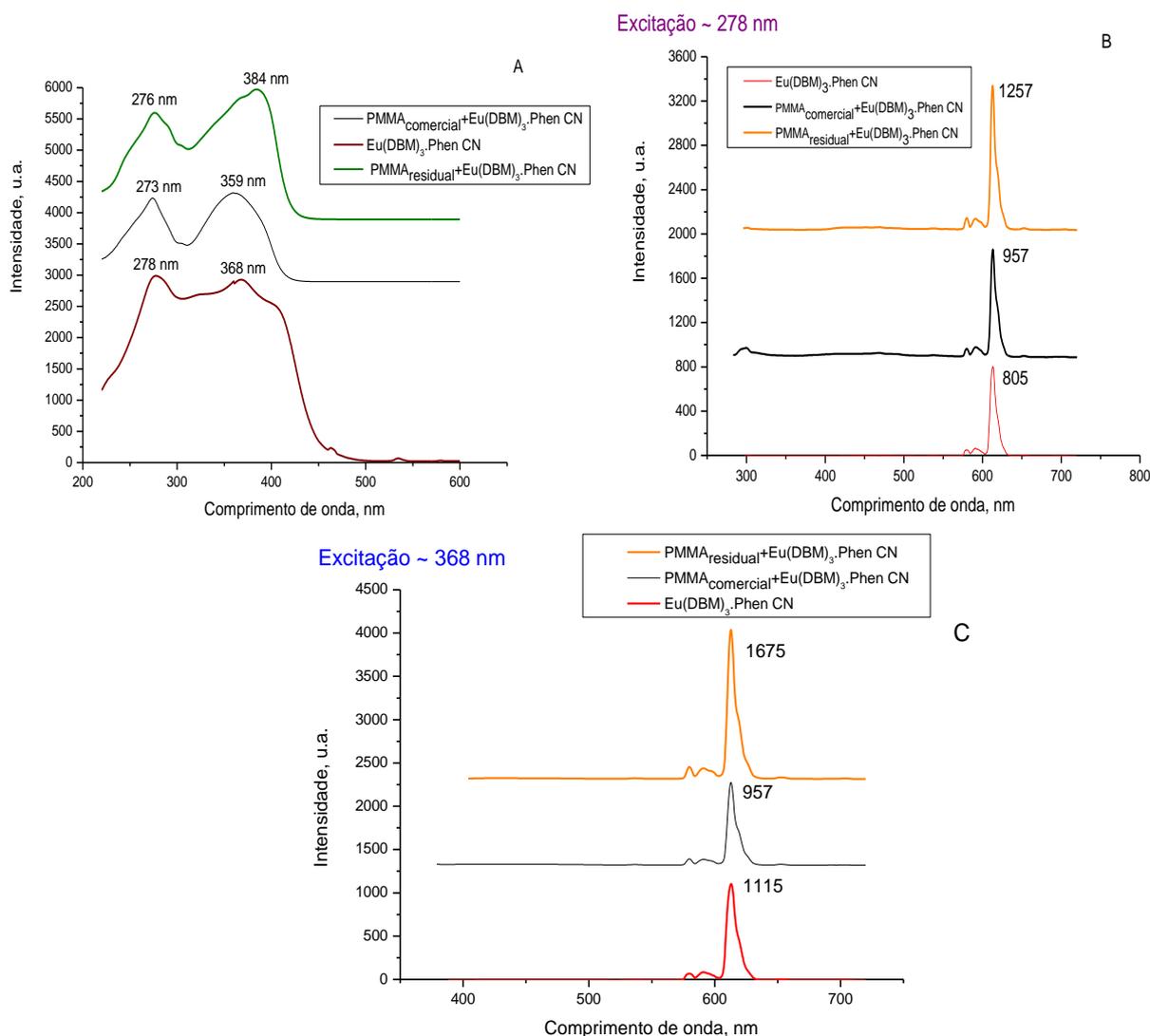


Figura 24. Espectro de excitação com emissão a 613 nm do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{Phen-CN}$ e dos polímeros com o complexo (A) e espectros de emissão com excitação nos respetivos comprimentos de onda (B e C).

Adicionalmente, a comparação dos vários espectros de emissão obtidos para o complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{Phen-CN}$ e matrizes PMMA a diferentes comprimentos de onda, nomeadamente 278 nm e 368 nm (Figura 24, A/B/C), permite distinguir as diferentes matrizes em termos de fluorescência. De facto, observa-se uma alteração na intensidade de fluorescência do Eu^{3+} a 613 nm quando o complexo é incorporado nas matrizes, sendo que com o PMMA residual verifica-se um aumento significativo.

Neste contexto, é de realçar que a incorporação do complexo $\text{Eu}(\text{DBM})_3\cdot\text{Phen-CN}$ particularmente na matriz PMMA residual permitiu a obtenção de um material fotoluminescente mais eficiente para aplicação em LSC . Foi observado, não só, uma maior sensibilização do ião Eu^{3+} , bem como o deslocamento do espectro de excitação para maiores comprimentos de onda.

Cálculos de química computacional

Nesta fase do trabalho foi determinada a energia mínima das várias geometrias num eixo tridimensional (xyz) quando otimizadas. As coordenadas dessas geometrias encontram-se representadas no Anexo C. Na Tabela 5 apresentam-se as energias otimizadas para cada uma das estruturas do sistema em função do método usado.

Tabela 5. Energias otimizadas de cada molécula consoante o método utilizado.

Moléculas	Método	Energias, E_h
<i>Phen-CN</i>	<i>B3LYP 6-311G**</i>	-663,61
<i>DBM</i>	<i>B3LYP 6-311G**</i>	-728,46
<i>DBM</i>	<i>HF-3c TightSCF</i>	-719,41
<i>Eu(DBM)₃.Phen-CN</i>	<i>HF-3c TightSCF</i>	-3522,47
<i>PMMA atático</i>	<i>B3LYP 6-311G**</i>	-1077,60
<i>PMMA heterotático</i>	<i>B3LYP 6-311G**</i>	-1077,61
<i>PMMA isotático</i>	<i>B3LYP 6-311G**</i>	-1077,60

A Figura 25 representa a estrutura otimizada do complexo em estudo com os devidos ligandos.

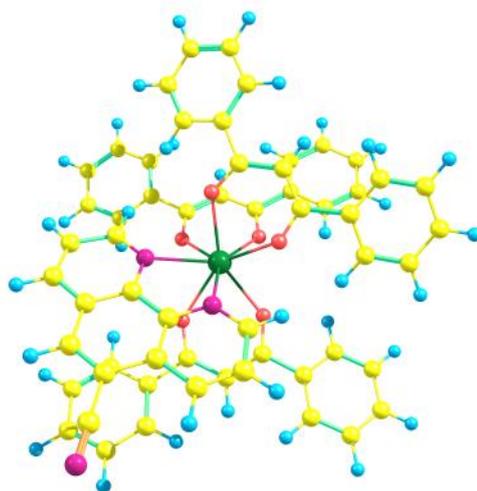


Figura 25. Geometria otimizada do complexo *Eu(DBM)₃.Phen-CN*.

No estudo do hospedeiro *PMMA*, teve-se em atenção a posição dos respetivos grupos laterais, denominada de taticidade. Este parâmetro é bastante importante dado que a posição dos grupos funcionais influencia a geometria da estrutura.

De modo a verificar-se se existe a substituição do ligando *Phen-CN* pelo *PMMA*, otimizou-se o complexo de európio, $Eu(DBM)_3 \cdot Phen-CN$ com o *PMMA* na posição do ligando *Phen-CN*, Figura 26.

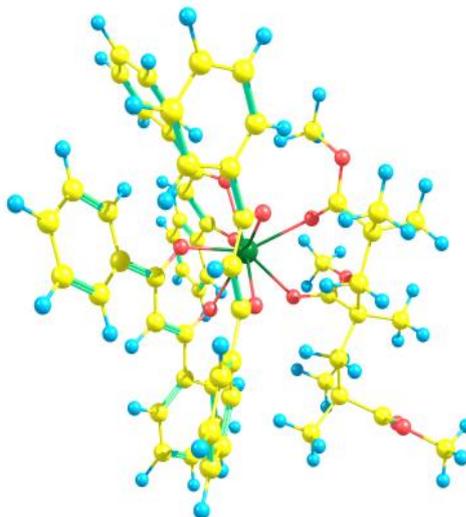


Figura 26. $Eu(DBM)_3 \cdot Phen-CN$ com a substituição do polímero na posição do ligando *Phen-CN*.

Após a realização do cálculo pelo método *HF-3c TightSCF* calculou-se a energia de ativação – a diferença das energias entre os produtos e os reagentes. (Equação 5).



$$E = \sum E_{produtos} - \sum E_{reagentes} \quad (4)$$

Deste modo, na Tabela 6 está indicada a energia de reação de substituição do ligando *Phen-CN* neutro pelo *PMMA*, para a equação química descrita (I).

Tabela 6. Energia de reação de substituição do ligando *Phen-CN* neutro pelo *PMMA*.

Molécula	Energia final	Energia reação de substituição
	Eh	kJ/mol
<i>Complexo + PMMA</i>	-3931,60	1,28E+04
<i>Complexo</i>	-3522,47	
<i>PMMA heterotático</i>	-1077,61	
<i>Phen-CN</i>	-663,61	

Assim, a energia de reação de substituição do ligando *Phen-CN* pelo *PMMA* mostra que a reação é desfavorecida dado que esta apresenta um valor positivo. Uma reação atravessa um estado de maior energia, ou seja, o estado de transição ou complexo ativado. Como tal, o tempo para a formação deste complexo traduz a velocidade da reação e, desse modo, a energia de ativação é determinante.

A energia de reação de substituição, neste caso de estudo, é alta, logo o complexo ativado é formado mais lentamente e, por consequência, mais lenta é a formação de produtos. [45]

Após a otimização da geometria, foi realizado o cálculo de frequências de cada molécula do meio reacional, pelo programa *Gaussian*. Através das frequências é possível identificar os extremos, máximos ou mínimos, e determinar qual o mínimo absoluto de energia, para um dado meio reacional. Desta forma, é possível confirmar se corresponde ao mínimo de energia do complexo de európio. Posteriormente, calculou-se as orbitais *HOMO* e *LUMO* do complexo de európio, ilustradas pela Figura 27.

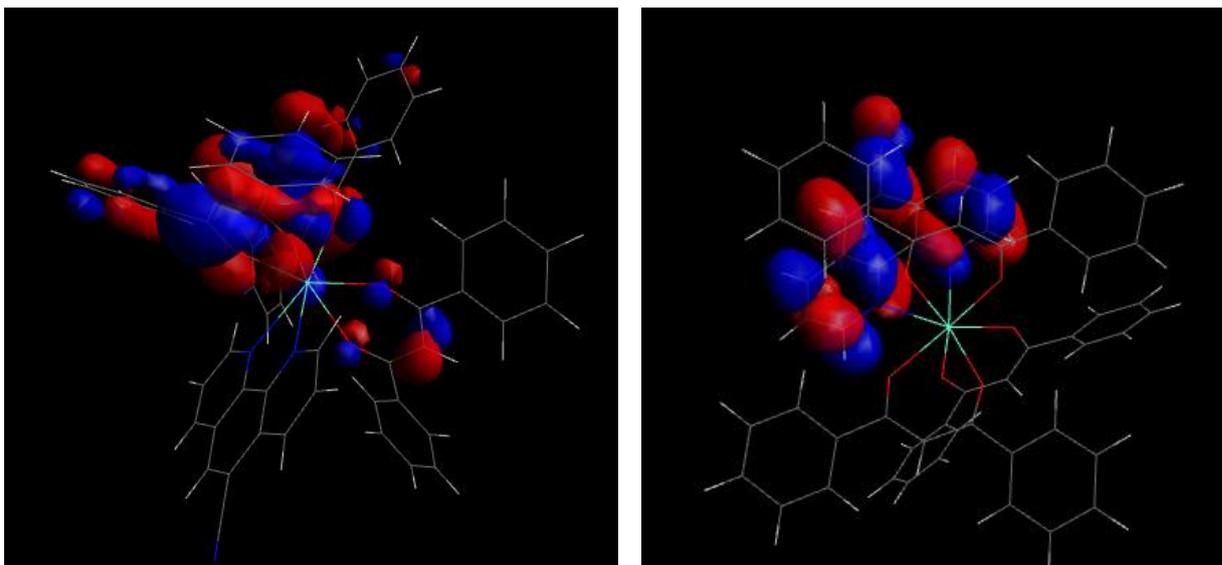


Figura 27. Representação das orbitais *HOMO* (lado esquerdo) e das orbitais *LUMO* (lado direito).

O cálculo das orbitais *HOMO* e *LUMO*, ilustradas pela Figura 27, permitiu associar a orbital *HOMO* ao ligando de *DBM*, ao passo que a orbital *LUMO* encontra-se relacionada com a *Phen-CN*. Isto significa que quando se promove um elétron na orbital ocupada (*HOMO*) mais alta para a primeira orbital vazia, verifica-se uma alteração do ligando *DBM* para a *Phen-CN*.

Capítulo 5. Conclusão e Perspetivas Futuras

Conclusão

Neste trabalho, foram desenvolvidos novos materiais para aplicação em concentradores solares luminescentes, tendo em consideração alguns princípios da química verde.

Desta forma, foi usado um resíduo industrial de forma a poder reaproveitar o polímero em estudo. Assim, foi possível efetuar um processo de purificação de *PMMA* a partir de um resíduo industrial com uma eficiência de 91%.

A dissolução do *PMMA*, comercial ou residual, em *PEG 400* envolve um aquecimento, sendo que, neste trabalho, foi efetuada a comparação entre o processo de aquecimento convencional e o processo de aquecimento por micro-ondas. Verificou-se que a utilização do aquecimento por micro-ondas leva a uma significativa diminuição no tempo de dissolução do polímero. Contudo, quando foi efetuado o ensaio com o *PMMA* residual, não se obteve uma dissolução completa, o que pode exigir, por um lado, um aumento do tempo de dissolução, da temperatura ou, por outro lado, uma mais eficiente trituração do polímero.

A incorporação do complexo de európio sintetizado numa das matrizes de *PMMA* consistiu numa etapa onde se visualizaram algumas diferenças consoante os tipos de *PMMA*. A análise da luminescência mostrou um deslocamento no comprimento de onda de maior excitação e ainda mostrou variações da intensidade de emissão entre ambos os materiais desenvolvidos.

Em termos de cálculos teóricos, estudou-se o efeito da substituição do grupo *Phen-CN* pelo *PMMA*. Assim, foi possível verificar que a substituição do grupo pelo polímero não é favorecida pela energia da reação. Posteriormente, procedeu-se ao cálculo das orbitais *HOMO* e *LUMO* do complexo de európio. Assim, demonstrou-se que a transferência de um eletrão da orbital *HOMO*, associado à *DBM*, para a orbital *LUMO*, associado ao *Phen-CN*.

Perspetivas Futuras

Numa primeira análise do trabalho, é necessário aumentar a eficiência da purificação, no sentido de diminuir o risco de perdas do produto pretendido. Desta forma, prevê-se uma diminuição do número de etapas durante todo o processo de purificação, assim como melhorar as transferências entre etapas do processo. Para além disso, deve-se ter um cuidado reforçado face à evaporação do solvente, para permitir um filme transparente.

Em futuros ensaios de aquecimento por micro-ondas, deve-se ter em consideração diversos fatores, entre os quais, o tamanho dos fragmentos de *PMMA*, o tempo de residência, a temperatura e os períodos de arrefecimento. Além disso, deve-se realizar ensaios com outros solventes de modo a analisar a interação dos solventes com o polímero com o objetivo de produzir um filme com melhores propriedades.

Na incorporação do complexo na matriz de *PMMA* deve-se optar por um solvente verde, como o *PEG* ou a água, assim como concretizar ensaios de aquecimento com o micro-ondas, de modo a ter em atenção os princípios da química sustentável.

Para a formação de filmes deve-se optar por um processo de evaporação do solvente mais uniforme, com a utilização de técnicas que mantenham a homogeneidade do filme. Desta forma, as técnicas que podem ser interessantes são o *spin coating* e o *dip coating*, abordados anteriormente.

No seguimento dos princípios da química verde, sugere-se uma substituição da matriz polimérica de *PMMA* por uma matriz polimérica mais renovável, como a carboximetilcelulose, *CMC*. Neste sentido, diminuir-se o impacto ambiental e, permitia ainda, estudar a contribuição de matrizes “mais amigas” do ambiente para um concentrador solar luminescente, *LSC*.

Torna-se relevante efetuar um estudo mais avançado para entender melhor como o material desenvolvido neste trabalho pode estar incorporado num concentrador solar luminescente, como por exemplo, o estudo da luminescência em estado transiente ou o estudo da fotodegradação do material.

Por fim, também é de salientar que os cálculos teóricos deveriam ser mais sofisticados, ou seja, deveria ser utilizados modelos mais rigorosos e sofisticados.

Bibliografia

- [1] “O que é a economia circular?-Economia Circular.” [Online]. Available: <https://eco.nomia.pt/pt/economia-circular/estrategias>. [Accessed: 07-Feb-2020].
- [2] S. F. H. Correia, “Organic-inorganic hybrid materials for green photonics : luminescent solar concentrators,” Tese de doutoramento em Física, Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 2017.
- [3] J. S. Batchelder, A. . H. Zewail, and T. Cole, “Luminescent solar concentrators: theory of operation and techniques for performance evaluation,” *Appl. Opt.*, vol. 18, no. 18, pp. 3090–3110, 1979.
- [4] F. A. Ferreira, “Propriedades estruturais e eletrônicas responsáveis pela cor de pigmentos inorgânicos,” Projeto de licenciatura em Química, Universidade Federal de São João del-Rei, 2016.
- [5] “12 principles of Green Chemistry - GreenCentre Canada.” [Online]. Available: <https://www.greencentrecanada.com/green-chemistry/the-12-principles-of-green-engineering/>. [Accessed: 07-Feb-2020].
- [6] IEA, “Solar - fuels 6 technologies.” [Online]. Available: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/solar>. [Accessed: 14-May-2020].
- [7] C. L. A. Dias, “Modelos de avaliação de desempenho de diferentes tecnologias de geração fotovoltaica: estudo de caso para a região dos Lagos,” tese de doutoramento em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.
- [8] R. K. Braun, “Síntese e caracterização fotofísica de benzocalcogenodiazolas sililadas,” Projeto tecnológico em Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.
- [9] Chemistry LibreTexts, “Fluorescence and phosphorescence.” [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Fluorescence_and_Phosphorescence](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Electronic_Spectroscopy/Fluorescence_and_Phosphorescence). [Accessed: 19-May-2020].
- [10] L. R. Cal, “Síntese de bisporfirinas contendo o espaçador 2,2'-bipiridina: modelos na elaboração de sensores luminescentes de íons metálicos,” Dissertação de mestrado em

Química, Universidade de São Paulo, 2008.

- [11] Y. You, X. Tong, W. Wang, J. Sun, X. Niu, and Z. Wang, “Eco-friendly colloidal quantum dot-based luminescent solar concentrators,” *Adv. Sci.*, vol. 6, no. 9, pp. 1–24, 2019.
- [12] L. Fara and M. Yamaguchi, *Advanced solar cell materials , technology , modeling and simulation*, 1st Editio. United States of America,: Hershey, Pa: Engineering Science Reference, 2013.
- [13] B. C. Rowan, L. R. Wilson, and B. S. Richards, “Advanced material concepts for luminescent solar concentrators,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 14, no. 5, pp. 1312–1322, 2008.
- [14] M. G. Debijs and P. P. C. Verbunt, “Thirty years of luminescent solar concentrator research: Solar energy for the built environment,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 12–35, 2012.
- [15] Y. Li, J. Olsen, K. Nunez-Ortega, and W. J. Dong, “A structurally modified perylene dye for efficient luminescent solar concentrators,” *Sol. Energy*, vol. 136, pp. 668–674, 2016.
- [16] M. Ruy, K. Monsorens, and R. Weber, “Análise das propriedades físicas do polimetilmetacrilato (PMMA) por ação da radiação ultravioleta (UV),” in *IX Encontro Técnico de Materiais e Química*, 2017.
- [17] E. B. Mano and L. C. Mendes, “Introdução a polímeros,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 44, no. 1, p. 172, 2003.
- [18] Polymer science learning center, “PMMA - polymer science learning center.” [Online]. Available: <https://pslc.ws/macrog/pmma.htm>. [Accessed: 12-Feb-2020].
- [19] G. Odiam, *Principles of polymerization*, Fourth Edi. John Wiley & Sons, 2004.
- [20] R. J. Young and P. A. Lovell, *Introduction to polymers*, Second Edi. Springer-Science+Bussiness Media, B.V., 1991.
- [21] C. A. Harper and E. M. Petrie, *Plastics materials and processes - a concise encyclopedia*, vol. 20, no. 4. Wiley, 2004.
- [22] R. P. M. de Maria, “Síntese e caracterização elétrica de blendas e compósitos de PMMA/PEG e PMMA/PEG/-Na₂WO₄.2H₂O,” Tese de doutoramento em Química, Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte, 2015.

- [23] F. Fabri, “Polimerização de metacrilato de metila utilizando um complexo dicetimínico de samário (III) como catalisador,” Dissertação de mestrado em Química, Departamento de Química Inorgânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- [24] “PMMA recycling | acrylic recycling - plastic expert.” [Online]. Available: <https://www.plasticexpert.co.uk/plastic-recycling/pmma-acrylic-recycling/>. [Accessed: 10-Feb-2020].
- [25] Tabela Periódica Completa, “Lantanídeos.” [Online]. Available: <https://www.tabelaperiodicacompleta.com/lantanideos/>. [Accessed: 17-May-2020].
- [26] L. D. S. Teixeira, “Estudos das propriedades ópticas dos complexos európio tetraciclina e suas aplicações na detecção de lipoproteínas,” Dissertação de mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2010.
- [27] T. S. Martins and P. C. Isolani, “Terras raras: aplicações industriais e biológicas,” *Quim. Nova*, vol. 28, no. 1, pp. 111–117, 2005.
- [28] Tabela Periódica Completa, “Európio (Eu).” [Online]. Available: <https://www.tabelaperiodicacompleta.com/elemento-quimico/europio/>. [Accessed: 18-May-2020].
- [29] F. A. Ferreira and M. Nascimento, *Terras raras: aplicações atuais e reciclagem*, CETEM/MCTI. 2013.
- [30] Royal Society of Chemistry, “Europium-element information, properties and uses.” [Online]. Available: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/63/europium>. [Accessed: 18-May-2020].
- [31] M. N. R. Felício, “Desenvolvimento de complexos de Eu e Tb com aplicação imagiológica e terapêutica no cancro,” Dissertação de mestrado em Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2013.
- [32] A. K. R. Junker, L. R. Hill, A. L. Thompson, S. Faulkner, and T. J. Sørensen, “Shining light on the antenna chromophore in lanthanide based dyes,” *Dalt. Trans.*, vol. 47, no. 14, pp. 4794–4803, 2018.
- [33] A. C. Roma, “Técnicas computacionais aplicadas a complexos de lantanídeos luminescentes,”

Dissertação de mestrado em Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 2004.

- [34] M. M. Sá, L. Meier, L. G. Dutra, and T. B. Bisol, “The microwave reactor at MESO-Lab/UFSC: four years accelerating reactions, breakthroughs and opportunities,” *Rev. Virtual Química*, vol. 2, no. 3, pp. 165–177, 2010.
- [35] A. M. Sanseverino, “Microondas em síntese orgânica,” *Quim. Nova*, vol. 25, no. 4, pp. 660–667, 2002.
- [36] R. R. Menezes, P. M. Souto, and R. H. G. A. Kiminami, “Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais,” *Cerâmica*, vol. 53, no. 325, pp. 1–10, 2007.
- [37] A. M. G. Silva, J. Pinto, V. L. M. Silva, and C. Queirós, “Avanços na síntese química: síntese assistida por micro-ondas,” *Química*, vol. 125, pp. 61–68, 2012.
- [38] V. L. M. Silva, L. M. N. B. F. Santos, and A. M. S. Silva, “Ohmic heating: an emerging concept in organic synthesis,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 23, no. 33, pp. 7853–7865, 2017.
- [39] C. L. Porto, “Utilização de microondas em síntese orgânica,” Projeto de final de licenciatura em Química, Universidade Federal de Pelotas, 2004.
- [40] C.-Y. Wong, J. Shui-ip Lo, and S.-Y. Lo, “Additional background material on the nobel prize in physics 1998,” *Joy Search Knowl.*, pp. 9–20, 1999.
- [41] F. Pereira, K. Xiao, D. A. R. S. Latino, C. Wu, Q. Zhang, and J. Aires-De-Sousa, “Machine learning methods to predict density functional theory B3LYP energies of HOMO and LUMO orbitals,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 57, no. 1, pp. 11–21, 2016.
- [42] J. A. Pople, “Nobel lecture: quantum chemical models,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, no. 5, pp. 1267–1274, 1999.
- [43] G. Bao, G. Hu, and D. Liu, “Numerical solution of the kohn-sham equation by finite element methods with an adaptive mesh redistribution technique,” *J. Sci. Comput.*, vol. 55, no. 2, pp. 372–391, 2013.
- [44] A. B. Klautau, “Cálculos ab initio da estrutura eletrônica e propriedades magnéticas de sistemas metálicos bidimensionais,” Tese de doutoramento em Física, Universidade de São Paulo, 2000.

- [45] P. Atkins and J. de Paula, *Atkins físico-química*, 8 ed., LTC. 2008.
- [46] C. B. Schneider, “Estudo das propriedades fotofísicas de um copolímero com blocos fluoreno-vinileno-fenileno e fluoreno-benzotiadiazol,” Dissertação de mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, 2014.
- [47] D. D. E. A. Giacomolli, “Funções que aproximam expoentes ótimos de orbitais tipo-Slater de átomos em moléculas,” Dissertação de mestrado em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- [48] N. H. Morgon and R. Custódio, “Funções de base: o ajuste variacional,” *Rev. Chemkeys*, no. 2, pp. 1–11, 2018.
- [49] A. J. S. Oliveira, “Estudos de diferentes pseudopotenciais de norma conservada em cálculo de espalhamento de elétrons por molécula,” Tese de doutoramento em Física, Universidade Estadual de Campinas, 1997.
- [50] C. P. da Silva, “Computação de alto desempenho com placas gráficas para acelerar o processamento da teoria do funcional da densidade,” Dissertação de mestrado em Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2010.
- [51] M. Weller, T. Overton, J. Rourke, and F. Armstrong, *Química inorgânica*, 6ª Edição, Bookman Ed. .
- [52] W. B. da Silva, “Propriedades eletrônicas e estruturais das bases púricas e pirimídicas do DNA em meio aquoso,” Projeto de Licenciatura em Física, Faculdade de Física da Universidade Federal de Uberlândia, 2004.
- [53] R. Sure and S. Grimme, “Corrected small basis set Hartree-Fock method for large systems,” *J. Comput. Chem.*, vol. 34, no. 19, pp. 1672–1685, 2013.
- [54] P. A. J. C. Fonseca, “Cálculos DFT em nitretos magnéticos,” Dissertação de mestrado em Física, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 2013.
- [55] E. Engel and R. M. Dreizler, *Density functional theory: an advanced course*, Springer S. 2011.
- [56] J. A. A. de S. Reis, “Introdução à teoria do funcional da densidade dependente do tempo,” Projeto de licenciatura em Física, Departamento de Física, Universidade Federal do

Maranhão, 2015.

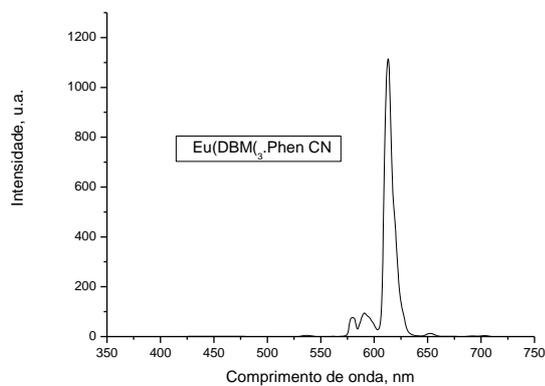
- [57] E. Torres and G. A. Dilabio, “A (nearly) universally applicable method for modeling noncovalent interactions using B3LYP,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 13, pp. 1738–1744, 2012.
- [58] C. J. Cramer, *Essentials of computational chemistry: theories and models*, 2^a Edition. John Wiley & Sons, 2004.
- [59] A. O. Ortolan, “Apostila de práticas de química computacional,” Projeto de licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, 2014.
- [60] N. N. António, “Estudo dos mecanismos de despolimerização térmica do poli (metacrilato de metilo): escolha de solventes compatíveis com PMMA,” Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2007.
- [61] R. G. Charles and A. Perrotto, “Rare earth dibenzoylmethides preparation dehydration and thermal stability,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 26, no. June 1963, pp. 373–376, 1964.
- [62] L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson, and J. C. Caris, “Synthesis and fluorescence of some trivalent lanthanide complexes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, no. 23, pp. 5117–5125, 1964.
- [63] B. S. Yilbas, A. Al-Sharafi, and H. Ali, “Surfaces for self-cleaning,” in *Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility*, 2019, pp. 45–98.
- [64] D. P. Birnie, “Spin coating technique,” in *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, Springer, Ed. Boston, MA, 2004, pp. 49–55.
- [65] M. A. Aegerter and J. Puetz, “Dip coating technique,” in *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, Springer, Ed. Boston, MA, 2004, pp. 37–48.
- [66] S. Licoccia, M. Trombetta, D. Capitani, N. Proietti, P. Romagnoli, and M. L. Di Vona, “ATR-FTIR and NMR spectroscopic studies on the structure of polymeric gel electrolytes for biomedical applications,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, no. 13, pp. 4670–4675, 2005.
- [67] P. A. Tanner, B. Yan, and H. Zhang, “Preparation and luminescence properties of sol-gel hybrid materials incorporated with europium complexes,” *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 17, pp. 4325–4328, 2000.

Anexos

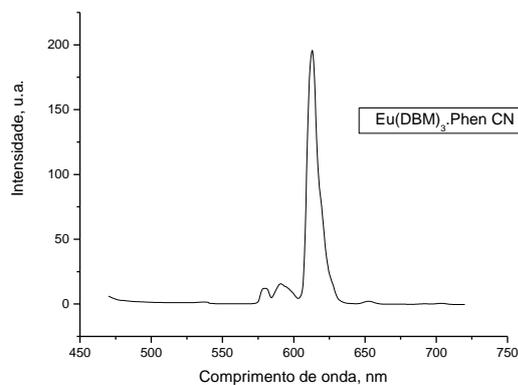
Anexo A. Espectros da caracterização do complexo de európio

Espetros de Fluorescência

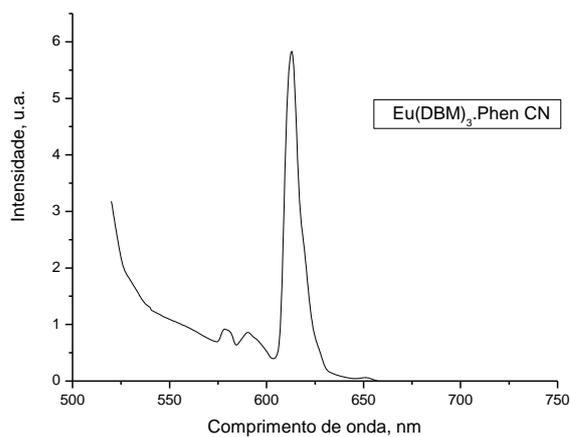
1. Espectro de emissão do complexo de európio excitado a 368 nm



2. Espectro de emissão do complexo de európio excitado a 450 nm



3. Espectro de emissão do complexo de európio excitado a 500 nm

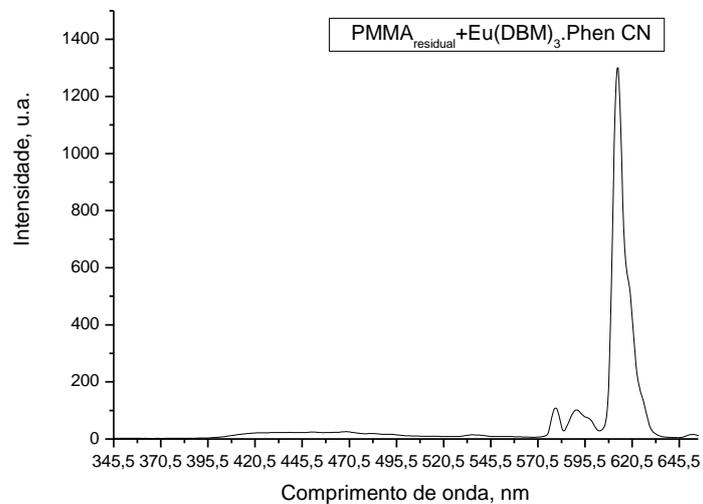


Anexo B. Espectros da caracterização do polímero com o complexo de európio

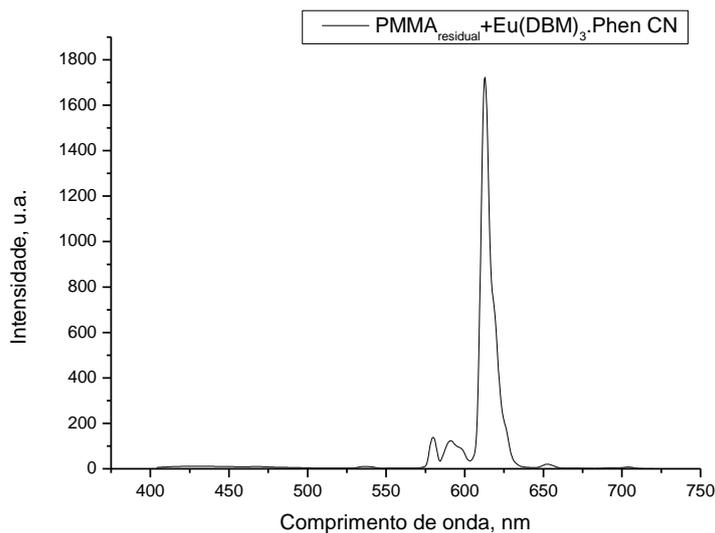
Espetros de Fluorescência

1. *PMMA* residual

Espectro de emissão do *PMMA* residual com o complexo de európio excitado a 276 nm

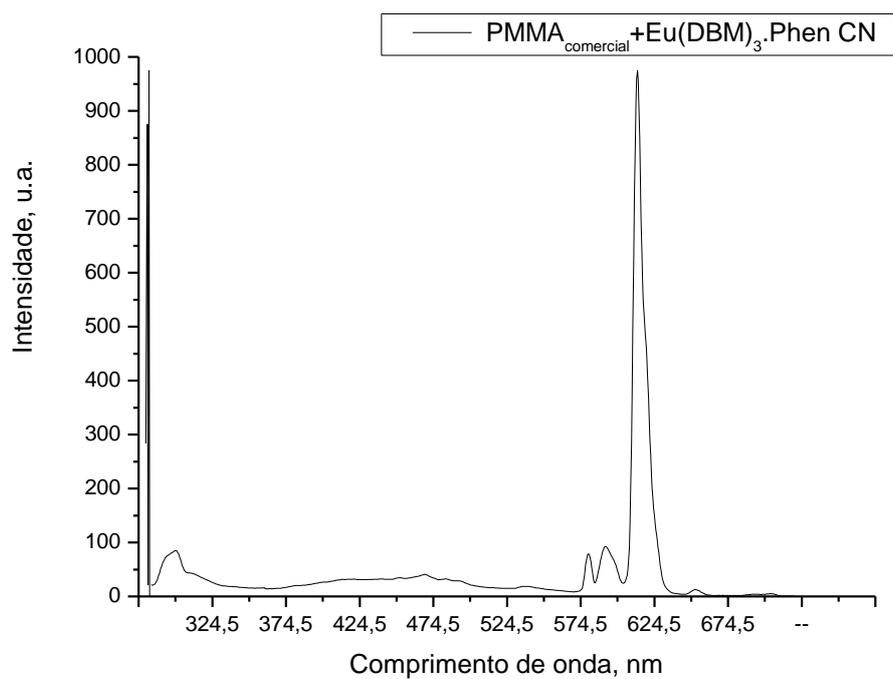


Espectro de emissão do *PMMA* residual com o complexo de európio excitado a 384 nm

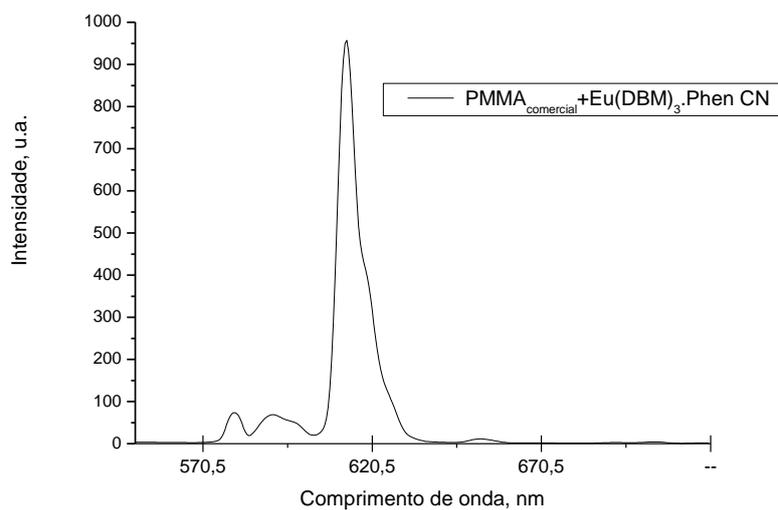


2. *PMMA* comercial

Espectro de emissão do *PMMA* comercial com o complexo de európio excitado a 273 nm



Espetro de emissão do *PMMA* comercial com o complexo de európio excitado a 359 nm



Anexo C. Coordenadas otimizadas dos compostos

Coordenadas otimizadas do ligando DBM

Átomo	Método <i>B3LYP 6-311G**</i>			Método <i>HF-3c TightSCF</i>		
	x	y	z	x	y	z
O	-0,446207	1,879307	-1,469381	-0,516334	1,891117	-1,435138
O	-1,940841	-0,714033	-1,236242	-1,933171	-0,695138	-1,253139
C	-1,348359	2,049282	-2,303391	-1,390356	2,047992	-2,286370
C	-2,373931	1,138082	-2,682791	-2,418658	1,156259	-2,703963
C	-2,587030	-0,157777	2,137123	-2,587343	-0,136830	-2,132611
H	-2,998812	1,433587	3,513622	-3,048534	1,445129	-3,503955
C	-1,342529	3,406832	-3,029369	-1,359425	3,419650	-3,030331
C	-2,457852	3,992236	-3,643154	-2,427908	3,959948	-3,735333
C	-0,144704	4,133803	-3,023179	-0,180385	4,154223	-2,946378
C	-2,375306	5,249505	-4,241767	-2,316250	5,200425	-4,352360
H	-3,408104	3,470382	-3,629039	-3,355509	3,415568	-3,794465
C	-0,051630	5,382147	-3,630962	-0,058186	5,388518	-3,564479
H	0,696998	3,684646	-2,508343	0,626979	3,720587	-2,373019
C	-1,169219	5,949143	-4,245840	-1,130732	5,916397	-4,273964
H	-3,258268	5,686815	-4,699787	-3,155538	5,608400	-4,892268
H	0,892268	5,920992	-3,619801	0,864913	5,941272	-3,493920
H	-1,104239	6,927860	-4,711625	-1,043972	6,876533	-4,755136
C	-3,750423	-0,977012	-2,732692	-3,766438	-0,973546	-2,720579
C	-4,767745	-0,471298	-3,553716	-4,837037	-0,441169	-3,428356
C	-3,805584	-2,335504	-2,392469	-3,743290	-2,344863	-2,484340
C	-5,789478	-1,293955	-4,027901	-5,854785	-1,262315	-3,899497
H	-4,775108	0,579640	-3,815757	-4,883145	0,620589	-3,603877
C	-4,818250	-3,163571	-2,867208	-4,750201	-3,171651	-2,956450
H	-3,025493	-2,701368	-1,734052	-2,910398	-2,728824	-1,912051
C	-5,818611	-2,646870	-3,691798	-5,812864	2,629728	-3,670266
H	-6,569109	-0,874743	-4,658644	-6,681113	-0,833861	-4,443514
H	-4,832545	-4,214510	-2,590752	-4,713054	-4,232847	-2,769076
H	-6,613262	-3,287732	-4,062864	-6,600642	-3,265950	-4,038431

*Coordenadas otimizadas do ligando PHEN-CN pelo método B3LYP 6-311G***

<i>Átomo</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>N</i>	0,626380	2,150126	1,404160
<i>N</i>	-1,894790	1,047840	1,495422
<i>C</i>	1,830831	2,690539	1,365145
<i>C</i>	2,203418	3,846057	2,079478
<i>C</i>	1,258614	4,453462	2,873126
<i>C</i>	-0,040129	3,903922	2,942617
<i>C</i>	-1,060971	4,489368	3,748923
<i>C</i>	-2,315562	3,947876	3,802221
<i>C</i>	-2,642795	2,763520	3,038405
<i>C</i>	-3,925294	2,177541	3,061022
<i>C</i>	-4,161109	1,050110	2,307578
<i>C</i>	-3,105536	0,523960	1,540422
<i>C</i>	-1,647450	2,153557	2,227108
<i>C</i>	-0,310519	2,736326	2,176372
<i>H</i>	2,557601	2,188086	0,730810
<i>H</i>	3,210436	4,237293	1,997454
<i>H</i>	1,493761	5,346107	3,443384
<i>H</i>	-0,831677	5,378203	4,325740
<i>H</i>	-4,708342	2,618629	3,667605
<i>H</i>	-5,133656	0,572427	2,300281
<i>H</i>	-3,262574	-0,367108	0,937100
<i>C</i>	-3,317221	4,557235	4,621527
<i>N</i>	-4,138529	5,036849	5,278367

Coordenadas otimizadas do complexo de európio pelo método HF-3c TightSCF

Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
Eu	0,032620	0,096628	-0,180059	C	5,891560	-2,183267	3,145815
O	-0,642000	1,930449	-1,402708	H	5,254654	-4,022863	4,044609
O	-1,786073	-0,466738	-1,457068	H	6,222782	-0,303355	2,161293
O	2,044231	0,570177	-1,141501	H	6,921697	-2,300365	3,449495
O	0,810883	-1,787166	1,172084	C	-1,301839	-3,847095	1,381373
O	1,535505	-0,527352	1,454008	C	-1,032905	-5,031524	2,054817
O	-0,932825	-1,537384	1,098579	C	-2,417360	-3,762787	0,556210
C	-1,761550	2,347596	-1,790106	C	-1,874715	-6,124637	1,900885
C	-2,857683	1,531196	-2,109169	H	-0,173801	-5,102860	2,703074
C	-2,766151	0,131000	-1,955729	C	-3,254473	-4,854831	0,391202
C	3,090351	-0,119973	-1,266132	H	-2,600037	-2,600037	-2,600037
C	3,142145	-1,519538	-1,332888	C	-2,982555	-6,039554	1,066249
C	1,957140	-2,283582	-1,279696	H	-1,665578	-7,042743	2,428910
C	1,813557	-1,682054	1,870018	H	-4,112184	-4,783187	-0,260950
C	0,927426	-2,774563	1,870019	H	-3,631855	-6,894091	0,943018
C	-0,408332	-2,622441	1,455893	C	2,022979	-3,798259	-1,317846
H	-3,734796	1,964111	-2,528160	C	3,215797	-4,509029	-1,268018
H	4,080357	-2,002502	-1,465641	C	0,815036	-4,486624	-1,339221
H	1,277337	-3,736732	2,157679	C	3,198230	-5,896777	-1,242546
C	-1,916154	3,857049	-1,856976	H	4,159215	-3,988532	-1,235813
C	-3,158145	4,477329	-1,792727	C	0,792235	-5,871847	-1,310887
C	-0,763585	4,631627	-1,884139	H	-0,100668	-3,912452	-1,364915
C	-3,246389	5,861440	-1,757569	C	1,988151	-6,579425	-1,262992
H	-4,055325	3,880800	-1,744959	H	4,127186	-6,444803	-1,200408
C	-0,846887	6,015976	-1,859808	H	-0,152018	-6,395810	-1,317421
H	0,192950	4,127528	-1,917456	H	1,977349	-7,659438	-1,237622
C	-2,090558	6,632530	-1,793997	C	4,389832	0,664984	-1,326437
H	-4,213054	6,339197	-1,693432	C	5,617142	0,100039	-1,002007
H	0,052749	6,612135	-1,886967	C	4,322626	2,011163	-1,665781
H	-2,160914	7,710430	-1,766723	C	6,768270	0,875150	-1,021817
C	-3,932226	-0,745683	2,374695	H	5,673302	-0,937135	-0,710615
C	-5,215918	-0,251625	-2,569938	C	5,471588	2,786846	-1,696427

Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
C	-3,688832	-2,106212	-2,524567	N	-1,855786	1,262594	1,086444
C	-6,248573	-1,113051	-2,913455	C	1,899080	2,701504	0,957421
H	-5,417584	0,799852	-2,442956	C	2,217079	4,071994	1,165315
C	-4,716210	-2,969127	-2,874382	C	1,200694	4,955578	1,397227
H	-2,682207	-2,468537	-2,362423	C	-0,134395	4,479196	1,446457
C	-5,999819	-2,471493	-3,068328	C	-1,267965	5,350259	1,654619
H	-7,246128	-0,726527	3,059033	C	-2,520702	4,854348	1,688537
H	-4,518302	-4,023920	-2,994846	C	-2,768658	3,432751	1,527321
H	-6,804640	-3,140175	-3,338212	C	-4,064765	2,860628	1,568840
C	3,236853	-1,892311	2,357928	C	-4,206815	1,513354	1,387163
C	3,631681	-3,009808	3,083550	C	-3,048469	0,729097	1,131702
C	4,176447	-0,918869	2,040498	C	-1,692878	2,586453	1,296087
C	4,954596	-3,153875	3,478577	C	-0,346436	3,119173	1,248954
H	2,910239	-3,765758	3,349503	H	2,673162	1,973144	0,733342
C	5,500301	-1,061190	2,424741	H	3,249017	4,391701	1,120345
H	3,850592	-0,056215	1,480269	H	1,392212	6,011787	1,541081
H	3,355689	2,431731	-1,906183	H	-1,091778	6,412801	1,768985
C	6,697985	2,217764	-1,372936	H	-4,922058	3,500185	1,742974
H	7,718347	0,433272	-0,761103	H	-5,178360	1,038922	1,414690
H	5,414082	3,829544	-1,970347	H	-3,112876	-0,341830	0,949875
H	7,595497	2,818969	-1,391523	C	-3,660173	5,741508	1,861404
N	0,666829	2,264328	0,997385	N	-4,553934	6,431341	1,987812

Coordenadas otimizadas do PMMA

PMMA isostático: método B3LYP 6-311G**

Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
C	-1,521557	-1,458476	-3,612303	C	0,671058	-0,518274	-2,953719
H	-1,094258	-2,444221	-3,425886	O	1,258755	-1,571614	-3,032647
H	-2,595046	-1,490087	-3,403783	O	1,287782	0,674194	-3,054959
C	-0,842576	-0,390722	-2,723025	C	2,724050	0,634619	-3,184980
C	-1,209630	-0,754845	-1,238663	H	3,162985	0,264940	-2,258031
H	-1,225117	-1,843540	-1,165126	H	3,013014	-0,008783	-4,016820
H	-2,243434	-0,416137	-1,106103	H	3,024993	1,663941	-3,368759
C	-0,397158	-0,236518	-0,000816	C	0,989890	-0,907758	0,003028
C	-1,214115	-0,750461	1,235880	O	2,046221	-0,315050	0,004375
H	-1,229611	-1,839403	1,165881	O	0,891490	-2,242555	0,004855
H	-2,247372	-0,411976	1,098779	C	2,130014	-2,977291	0,008023
C	-0,851935	-0,381429	2,720290	H	2,704044	-2,737016	-0,887425
H	-1,390721	-1,224282	-4,673153	H	2,699180	-2,737433	0,906705
C	-1,384274	0,993881	-3,130771	H	1,840709	-4,026098	0,006947
H	-2,471673	1,005475	-3,007372	C	0,660939	-0,507794	2,956356
H	-0,965533	1,807300	1,807300	O	1,248930	-1,560514	3,040622
H	-1,163948	1,198076	-4,181522	O	1,276980	0,685321	3,056412
C	-0,215828	1,287222	-0,003311	C	2,712866	0,646197	3,190755
H	0,346434	1,610087	-0,877594	H	2,999051	0,010398	4,029447
H	-1,190132	1,783356	-0,006993	H	3,154830	0,267731	2,268742
H	0,341833	1,613923	0,872447	H	3,013662	1,677014	3,366010
C	-1,395238	1,004570	3,121276	C	-1,533614	-1,446250	3,610883
H	-1,177666	1,213125	4,171735	H	-1,104711	-2,432312	3,429833
H	-0,975559	1,815874	2,531548	H	-1,407280	-1,207893	4,671348
H	-2,482339	1,014995	2,995162	H	-2,606189	-1,479641	3,398082

PMMA heterotático: método B3LYP 6-311G**

Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
C	-1,627170	-0,956906	-3,674566	C	0,717831	-1,222456	-2,869170
H	-1,895378	-1,982199	-3,416575	O	1,805892	-0,782231	-3,157837
H	-2,528708	-0,338718	-3,637473	O	0,483702	-2,532708	-2,669304
C	-0,561343	-0,385723	-2,704907	C	1,640572	-3,389883	-2,676175
C	-1,139434	-0,552986	-1,261263	H	2,192783	-3,281756	-3,610963
H	-1,232744	-1,628025	-1,094529	H	2,284859	-3,136609	-1,833141
H	-2,157288	-0,149549	-1,280065	H	1,252911	-4,401277	-2,571515
C	-0,459057	0,067228	0,016580	C	1,043259	-0,242403	-0,043619
C	-1,079089	-0,732802	1,207389	O	1,505096	-1,355896	0,066555
H	-0,715637	-1,759339	1,116276	O	1,799287	0,845989	-0,266270
H	-2,160339	-0,760285	1,051254	C	3,214148	0,611650	-0,438576
C	-0,833233	-0,298493	2,682393	H	3,617256	0,077312	0,422463
H	-1,258380	-0,949715	-4,704283	H	3,378119	0,033317	-1,348079
C	-0,256041	1,065897	-3,106597	H	3,659878	1,600194	-0,523182
H	-1,145961	1,686645	-2,974134	C	-1,584209	0,986061	3,055854
H	0,561720	1,486929	-2,523921	O	-1,118403	1,918077	3,664318
H	0,036648	1,109080	-4,158214	O	-2,884248	0,942185	2,677199
C	-0,765286	1,571492	0,128018	C	-3,681839	2,078265	3,055644
H	-0,403397	2,128243	-0,732434	H	-3,686511	2,198607	4,140172
H	-1,847504	1,712824	0,195553	H	-3,290433	2,989233	2,600051
H	-0,308847	2,016092	1,012578	H	-4,684205	1,866377	2,688522
C	-1,425770	-1,416251	3,582874	C	0,653938	-0,123191	3,026992
H	-0,873095	-2,346133	3,424377	H	1,108009	0,703774	2,478652
H	-1,342239	-1,149674	4,640453	H	0,772568	0,096971	4,089422
H	-2,478595	-1,593463	3,354842	H	1,202088	-1,037362	2,790838

PMMA atáctico: método *B3LYP 6-311G***

Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
C	-1,53648	-1,295406	-3,635469	C	0,771066	-0,89167	-2,933492
H	-1,42718	-2,356011	-3,399035	O	1,190587	-1,98159	-2,626543
H	-2,58958	-1,018104	-3,535637	O	1,521774	0,020375	-3,588359
C	-0,67117	-0,423317	-2,686707	C	2,864685	-0,390406	-3,906448
C	-1,09107	-0,79503	-1,233921	H	3,424598	-0,603938	2,994593
H	-0,79187	-1,835314	-1,086256	H	2,852327	-1,283985	-4,532636
H	-2,18315	-0,760561	-1,191587	H	3,306169	0,44894	-4,440347
C	-0,56265	0,013734	-0,000065	C	-1,268702	1,378621	-0,003353
C	-1,09247	-0,789719	1,236583	O	-2,46927	1,516537	-0,004005
H	-0,79477	-1,830989	1,092902	O	-0,41865	2,429324	-0,005844
H	-2,18448	-0,753793	1,193836	C	-1,03487	3,730207	-0,009229
C	-0,67215	-0,412809	2,687749	H	-1,65473	3,856365	-0,898582
H	-1,24428	-1,143397	-4,679143	H	-1,65703	3,860012	0,877988
C	-0,89256	1,056167	-3,040419	H	-0,21171	4,441648	-0,009687
H	-1,92995	1,330389	-2,832854	C	0,769262	-0,882370	2,936715
H	-0,23987	1,720594	-2,474342	O	1,188297	-1,972892	2,63126
H	-0,69664	1,230163	-4,100041	O	1,519667	0,029393	3,592362
C	0,968933	0,126775	0,000331	C	2,861527	-0,382585	3,913316
H	1,330269	0,668018	-0,875063	H	2,847013	-1,275487	4,540427
H	1,329887	0,670572	0,874317	H	3,422850	-0,597748	3,002715
H	1,415071	-0,869093	0,002015	H	3,303001	0,456826	4,447126
C	-0,89122	1,068486	3,035372	C	-1,538788	-1,279516	3,640299
H	-0,69417	1,246765	4,094037	H	-1,431133	-2,341335	3,408513
H	-0,238302	1,729721	2,465827	H	-1,246371	-1,123304	4,683292
H	-1,92846	1,343062	2,827414	H	-2,591485	-1,001136	3,539264

Coordenadas otimizadas do complexo com a substituição do grupo PHEN-CN pelo PMMA heterotático pelo método HF-3c TightSCF

Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
Eu	-0,348340	0,714809	0,505736	H	-5,359566	-1,811656	-4,868151
O	-0,893898	2,448107	-0,910728	H	-4,342897	-3,928322	-1,285290
O	-2,369003	0,292872	-0,488353	H	-5,512709	-3,841259	-3,471939
O	1,118844	1,118844	-0,640368	C	3,098245	-1,853425	2,009931
O	0,027393	-1,003584	-0,924782	C	3,568431	-3,119041	2,339128
O	1,337060	-0,310701	1,716006	C	4,003994	-0,820937	1,804266
O	-1,183176	-1,134393	1,682396	C	4,932792	-3,345767	2,454425
C	-1,288286	2,344476	-2,100600	H	2,876949	-3,928332	2,510548
C	-2,094298	1,300150	-2,599203	C	5,367585	-1,041923	1,910581
C	-2,593913	0,319062	-1,725552	H	3,617143	0,151832	1,546781
C	2,513257	0,361181	-1,020788	C	5,834113	-2,310066	2,236625
C	2,349762	-1,003673	-1,341285	H	5,293816	-4,329989	2,712012
C	1,081624	-1,596428	-1,273705	H	6,059957	-0,231862	1,734311
C	1,626555	-1,530634	1,835054	H	6,895811	-2,491817	2,320832
C	0,689068	-2,573035	1,789604	C	-1,658819	-3,442309	1,544293
C	-0,686073	-2,286904	1,672048	C	-1,274541	-4,657330	0,992683
H	-2,324856	1,261970	-3,638044	C	-2,982657	-3,241152	1,917683
H	3,184461	-1,583247	-1,657249	C	-2,210434	-5,668092	0,817977
H	1,008067	-3,586054	-3,051725	H	-0,255416	-4,804045	0,668172
C	-0,827872	3,431743	-3,051725	C	-3,916494	-4,252581	1,757195
C	-1,523663	3,759593	-4,208148	H	-3,265170	-2,282117	2,326957
C	0,337790	4,116170	-2,728271	C	-3,529451	-5,468872	1,204455
C	-1,054991	4,768114	-5,038590	H	-1,910413	-6,604947	0,373034
H	-2,436005	3,238273	-4,452801	H	-4,942875	-4,094055	2,051818
C	0,815245	5,116447	-3,561998	H	-4,256830	-6,256081	1,069306
H	0,859860	3,838523	-1,821120	C	0,928174	-3,062662	-1,621937
C	0,116337	5,443930	-4,718436	C	1,956379	-3,975051	-1,422097
H	-1,600771	5,026834	-5,933293	C	-0,306497	-3,501752	-2,082703
H	1,727151	5,638494	-3,313890	C	1,749495	-5,321525	-1,686358
H	0,483240	6,224666	-5,368678	H	2,905860	-3,636486	-1,035864

Átomo	x	y	z	Átomo	x	y	z
C	-3,449857	-0,811724	-2,261651	C	-0,511098	-4,844629	-2,362964
C	-4,102463	-0,763899	-3,486817	H	-1,102501	-2,780503	-2,208323
C	-3,549940	-1,950975	-1,471350	C	0,518032	-5,756593	-2,162474
C	-4,848945	-1,852073	-3,917921	H	2,545291	-6,031368	-1,519093
H	-4,036244	0,121022	-4,100285	H	-1,473055	-5,177750	-2,723236
C	-4,284541	-3,044190	-1,903031	H	0,360219	-6,804573	-2,370174
H	-3,027920	-1,966515	-0,524634	C	3,899300	0,980381	-1,077075
C	-4,936927	-2,993815	-3,129687	C	4,992057	0,357637	-1,666107
C	4,063944	2,214384	-0,459206	C	4,563053	2,426943	3,474026
C	6,240675	0,963737	-1,630387	H	4,453817	2,094584	2,447972
H	4,874978	-0,596075	-2,155844	H	5,370574	3,148679	3,518213
C	5,309568	2,819774	-0,413887	H	4,813763	1,573780	4,094123
H	3,194056	2,676155	-0,012635	C	-2,302565	0,880360	3,222980
C	6,402411	2,191572	-1,000599	O	-1,860520	1,458781	2,244763
H	7,087104	0,477393	-2,091531	O	-3,536832	0,380363	3,245539
H	5,430498	3,774274	0,075875	C	-4,318166	0,478925	2,042617
H	7,376283	2,658163	-0,969180	H	-4,564809	1,527861	1,836096
C	-1,749108	-0,747667	5,055130	H	-3,763920	0,069654	1,187098
H	-1,255839	-1,431336	4,372240	H	-5,233754	-0,091535	2,219507
H	-1,312803	-0,860198	6,040494	C	0,175384	2,948410	2,872201
C	-1,560364	0,721221	4,580245	O	0,516995	2,545322	1,772558
C	-0,024301	0,930407	4,438774	O	-0,636831	3,997677	3,010780
H	0,313019	0,268551	3,649340	C	-1,104970	4,624566	1,804658
H	0,406754	0,559953	5,360274	H	-0,258639	5,009061	1,221253
C	0,670521	2,315689	4,200895	H	-1,659074	3,909642	1,184131
C	2,170377	1,936146	3,989066	H	-1,755940	5,447477	2,112453
H	2,229533	1,386637	3,057118	C	3,492160	3,645389	5,365796
H	2,454842	1,258806	4,783650	O	3,598070	4,810879	5,646160
C	3,227287	3,070458	3,947098	O	3,646239	2,655213	6,295845
H	-2,802268	-0,996181	5,103962	C	3,939216	3,086927	7,623708
C	-2,271166	1,664155	5,590433	H	4,875105	3,657667	7,659583
H	-1,725986	1,670138	6,526707	H	3,135175	3,717171	8,022800
H	-2,337495	2,677423	5,213886	H	4,037683	2,187769	8,239222

<i>Átomo</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Átomo</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
<i>H</i>	-3,276056	1,298906	5,772763	<i>C</i>	2,878207	4,244241	3,006260
<i>C</i>	0,483186	3,288329	5,385603	<i>H</i>	1,982418	4,761499	3,323583
<i>H</i>	-0,552598	3,557406	5,520780	<i>H</i>	3,691602	4,960351	3,005781
<i>H</i>	0,845857	2,815760	6,290667	<i>H</i>	2,736927	3,87425	1,997267
<i>H</i>	1,038985	4,202280	5,224620				