

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Alan Fernando Yoshiaki Matsushita

**DESENVOLVIMENTO DE SONDAS
BASEADAS EM SISTEMAS
POLIELETRÓLITO/IÕES LANTANÍDEOS**

**Tese no âmbito do Doutoramento em Química, ramo de especialização em
Química Macromolecular, orientada pelo Professor Doutor Artur José
Monteiro Valente e pelo Professor Doutor Alberto António Caria Canelas Pais
e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e
Tecnologia da Universidade de Coimbra.**

Dezembro de 2019

Departamento de Química

DESENVOLVIMENTO DE SONDAS BASEADAS EM SISTEMAS POLIELETRÓLITO/IÕES LANTANÍDEOS

Alan Fernando Yoshiaki Matsushita

Tese no âmbito do Doutoramento em Química, ramo de especialização em Química Macromolecular, orientada pelo Professor Doutor Artur José Monteiro Valente e pelo Professor Doutor Alberto António Caria Canelas Pais e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Dezembro de 2019



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

A Deus por tornar tudo isso possível.
À minha esposa Jéssica por todo apoio
concedido desde o início dessa jornada.
Aos meus pais e familiares.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelas oportunidades que possibilitaram a realização deste doutoramento.

À minha esposa Jéssica da Silva Gaudêncio, que sempre me incentivou e apoiou e principalmente pela paciência em aguentar ouvir histórias e discutir sobre os lantanídeos.

Aos meus pais Fernando e Marlene, que sempre me incentivaram e apoiaram mesmo estando longe.

Ao professor Doutor Artur José Monteiro Valente pelo apoio desde o primeiro contacto, pela orientação, pelas opiniões, oportunidades e todos ensinamentos que foram sempre construtivos.

Ao professor Doutor Alberto António Caria Canelas Pais pela orientação, sugestões e exemplo de profissionalismo.

À professora Doutora Maria José Tapia Estevez (Universidad de Burgos – España), por auxiliarme com as análises de fluorescência resolvida no tempo, pelos momentos de discussão, pela contribuição no trabalho e todos os ensinamentos.

A todos os professores do Departamento de Química da Universidade de Coimbra que contribuíram com a minha formação e conseqüentemente com a realização desta pesquisa.

A todos colegas e amigos da Universidade de Coimbra que de alguma maneira contribuíram.

A todos os familiares do Brasil que ficaram longe por esses quatro longos anos.

Ao Centro de Química da Universidade de Coimbra.

À Universidade de Coimbra.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela

bolsa de Doutorado Pleno, atribuída através do Programa Ciências sem Fronteiras (Processo nº 249241/2013-7).

Muito Obrigado!

Resumo

Neste trabalho foram estudadas as interações entre o polieletrólito aniônico poli(acrilato de sódio) e íons lantanídeos trivalentes, európio(III) e térbio(III), para formar compósitos luminescentes. Para tal, foi construído um diagrama de fases para a mistura íão-polímero, mostrando que para altas razões molares entre ([PSA]/[Ln(III)]), diferentes transições de fase podem ocorrer. Essas transições de fase foram avaliadas através de estudos reológicos e análises de luminescência e os compósitos foram caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas e microscópicas, sendo também estudado o efeito da razão molar. A partir deste ponto, uma razão molar específica dos compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA foi escolhida para avaliar as propriedades como sensor em relação a diferentes catiões e aniões. Verificou-se que a forte luminescência destes compósitos é afetada fortemente pela presença de íons Cu^{2+} e, portanto, testes de seletividade e sensibilidade foram realizados por ambos os compósitos que apresentaram resultados promissores. Com o objetivo de melhorar e modular as propriedades luminescentes, foram sintetizados novos compósitos com a molécula de fenantrolina (Phen), PSA e os íons lantanídeos. Os resultados mostraram que a presença da molécula de Phen no compósito atua como antena, transferindo a energia recebida para o íão central e conseqüentemente melhorando as propriedades luminescentes dos mesmos. Por meio das técnicas espectroscópicas FTIR, fluorescência, UV-Vis, EDS e técnicas microscópicas tais como SEM, foi constatado que quando presentes misturas de íons európio(III) e térbio(III) no compósito, ocorre um processo de transferência de energia, permitindo a obtenção de uma gama de cores de emissão. Por fim, como o compósito Eu(PSA)Phen apresentou as melhores propriedades espectroscópicas, também foi testado como um possível sensor de íons. Os resultados para este teste mostraram um perfil similar ao encontrado para o Eu(III)/PSA, porém com mecanismos de supressão distintos e melhores valores de limites de detecção.

PALAVRAS-CHAVE: íons lantanídeos, terras raras, luminescência, sensor, polímero.

Abstract

In this work, the interactions between the anionic polyelectrolyte poly(sodium acrylate) and trivalent lanthanide ions, europium (III) and terbium (III), were studied in the formation of luminescent composites. For that, a phase diagram for the ion-polymer mixture was constructed showing that for different molar ratios between ([PSA]/[Ln(III)]), different phase transitions may occur. These phase transitions were evaluated through rheological and luminescence studies, and the composites were characterized by different spectroscopic and microscopic techniques. From this point, a specific molar ratio of Eu(III)/PSA and Tb (III)/PSA composites was chosen to evaluate the sensory properties with respect to different cations and anions. It was observed that the strong luminescence of these composites is strongly affected by the presence of Cu^{2+} ions, and therefore selectivity and sensitivity tests were performed by both composites that presented promising results. In order to improve and modulate luminescent properties, new composites were synthesized with phenanthroline (Phen), PSA and lanthanide ions. The results showed that the presence of the Phen molecule in the composite acts as an antenna, transferring the received energy to the central ion and consequently improving the luminescent properties. Through the use of spectroscopic techniques FTIR, fluorescence, UV-Vis, EDS and microscopic techniques such as SEM, it was found that in the presence of mixtures of europium(III) and terbium(III) ions in the composition of the same composite, occurs a energy transfer process and therefore allows obtaining a range of emission colors. Finally, due the fact that the Eu(PSA)Phen composite displayed the best luminescent properties, it was also tested as a possible ion sensor. The results for this test showed a similar profile to that found for Eu(III)/PSA, but with different suppression mechanisms and better (lower) values for the detection limits.

KEYWORDS: lanthanide ions, rare earth, luminescence, sensor, polymer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tabela periódica (adaptado de [15]).	3
Figura 2. Abundância relativa de elementos na crosta terrestre (adaptado de [18]).	4
Figura 3. Raios iônicos de íons lantanídeos com número de coordenação seis (adaptado de [22]).	6
Figura 4. Digrama dos níveis de energia dos lantanídeos [25].	7
Figura 5. Diagrama esquemático da supressão da luminescência do Eu^{3+} através do solvente.	8
Figura 6. (A) Diagrama parcial de energia ($4f^6$), com a magnitude relativa da repulsão eletrônica (termos), acoplamento spin-orbital (níveis) e efeito do campo ligante (sub-níveis). As setas para baixo indicam os estados excitados 5D_0 e 5D_1 de onde a luminescência ocorre (adaptado de [32]). (B) Representação das transições eletrônicas do Eu^{3+} (adaptado de [33]).	9
Figura 7. (A) Diagrama parcial de energia ($4f^7$), com a magnitude relativa da repulsão eletrônica (termos), acoplamento spin-orbital (níveis) e efeito do campo ligante (sub-níveis). As setas para baixo indicam os estados excitados 5D_3 e 5D_4 de onde a luminescência ocorre. (B) Representação das transições eletrônicas do Tb^{3+} (adaptado de [33]).	11
Figura 8. Ilustração do efeito antena (adaptado de [40]).	13
Figura 9. Ilustração do efeito antena para luminescência de lantanídeos através do diagrama de Jablonski adaptado. Abs – absorção, Fl – fluorescência, Fosf – fosforescência, L – luminescência, CIT – cruzamento intersistema, TE – transferência de energia, TR – transferência de energia de retorno, NR – desativação não-radiativa, 1S – primeiro estado singleto excitado, 3T – estado tripleto excitado mais baixo, f^* - estado excitado f emissivo (adaptado de [12]).	14
Figura 10. Representação esquemática das estruturas poliméricas tipo 1, 2 e 3 (adaptado de [48]).	16
Figura 11. Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ [54].	17
Figura 12. Diagrama de cromaticidade CIE, coordenadas xy ilustrando as cores do espectro visível [54].	18
Figura 13. Representação esquemática de sensores de complexos de lantanídeos luminescentes: Classe A (a) que funcionam através da coordenação direta com lantanídeo, envolvendo (1) o deslocamento de moléculas de água coordenadas, ou (2) o deslocamento de uma porção de antena coordenada, Classe B (b), que geralmente funcionam via interação não covalente do analito com (3) a antena ou (4) estrutura ligando, ou um mecanismo baseado em reação envolvendo (5) sequestro de um íon metálico que suprime a luminescência do complexo, ou ainda (6) a geração de antenas por uma reação de formação ou quebra de ligação covalente mediada pelo analito [40].	19
Figura 14. Representação de um monômero de poli(acrilato de sódio).	22
Figura 15. Representação de uma molécula de fenantrolina.	22
Figura 16. Incidência de um feixe de raios X sobre um plano cristalino.	28
Figura 17. Representação esquemática de dois tipos de espectrofotômetros de UV-Vis (adaptado de [83]).	30
Figura 18. Espectro eletromagnético e a relação entre as diferentes radiações eletromagnéticas.	31
Figura 19. Diagrama esquemático de um espectrofotômetro por transformada de Fourier [86].	33

Figura 20. Ilustração da configuração de um elemento ATR com uma amostra. (Adaptado de [89]).	33
Figura 21. Compósitos luminescentes iluminados com uma lâmpada UV.....	35
Figura 22. Diagrama de Jablonski; IC = conversão interna; ISC = cruzamento intersistema. (adaptado de [97]).	35
Figura 23. Comparação entre a supressão estática (A) e a supressão dinâmica (B) em função do aumento de temperatura (adaptado de [94]).	38
Figura 24. Esquema representativo dum espectrofluorímetro convencional (adaptado de [100]).	39
Figura 25. Representação esquemática dum coluna de um microscópio eletrónico de varrimento e respetiva consola de controlo (adaptado de [104]).	43
Figura 26. Geometrias de cones e pratos usados em reómetros (adaptado de [114])	46
Figura 27. Representação de um sistema de análise termogravimétrica TGA (adaptado de [116])	47
Figura 28. Diagrama de fases dos sistemas mistos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA, com diferentes razões molares, a 25 °C.	50
Figura 29. Fotografias das soluções mistas Eu(III)/PSA para diferentes razões molares (MR). $MR=[PSA]/[Eu^{3+}]$ e $[PSA]=0.0225 \text{ mol L}^{-1}$. (A) $MR=0.35$ (S), (B) $MR=0.32$ (T), (C) $MR=0.3$ (G), (D) $MR=0.28$ (GF), e (E) $MR=0.25$ (DF).	50
Figura 30. Dependência do módulo de armazenamento G' (símbolos sólidos) e o módulo de dissipação G'' (símbolos abertos) em função da frequência para o Eu(III)/PSA. Efeito da concentração inicial de PSA, sendo: (A) $[PSA]=15 \text{ mM}$, (B) $[PSA]=17.5 \text{ mM}$, (C) $[PSA]=20 \text{ mM}$ e (D) $[PSA]=22.5 \text{ mM}$, a 25 °C.	51
Figura 31. Dependência do módulo de armazenamento G' (símbolos sólidos) e o módulo de dissipação G'' (símbolos abertos) em função da frequência para as soluções e Tb(III)/PSA. Efeito da concentração inicial de PSA, sendo: (A) $[PSA]=15 \text{ mM}$, (B) $[PSA]=17.5 \text{ mM}$, (C) $[PSA]=20 \text{ mM}$ e (D) $[PSA]=22.5 \text{ mM}$, com diferentes concentrações de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, a 25 °C.	52
Figura 32. Espetro de excitação do $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (A) e $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ (B) na ausência e presença de $[PSA] 17.5 \text{ mM}$ ($\lambda_{em} = 616 \text{ nm}$ e 544 nm respectivamente), a 25 °C.	54
Figura 33. Espetros de emissão de fluorescência para os compósitos Ln(III)/PSA ($[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$) e sua correspondente dependência da intensidade no comprimento de onda máximo de emissão nas diferentes concentrações de Ln(III). (A-B) $EuCl_3 \cdot 6H_2O$, $\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$; (C-D) $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, $\lambda_{exc} = 369 \text{ nm}$. As linhas tracejadas indicam a intensidade de emissão de uma solução aquosa dos respectivos iões lantanídeos na ausência de PSA, a 25 °C.	55
Figura 34. Modos de coordenação possíveis para complexos lantanídeos-ácido carboxílico [140]. (RE = íão terra-rara)	57
Figura 35. Fotografias de géis de Eu(III)/PSA (painel esquerdo) e Tb(III)/PSA (painel direito), antes (A,C) e depois (B,D) da liofilização, sob radiação UV (365 nm). a 25 °C. $[Ln^{3+}] = 0.065 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$.	58
Figura 36. Espetro FTIR do: (A) PSA; (B) gel Eu(III)/PSA ($[Eu^{3+}] = 0.065M$, $[PSA] = 0.0175M$); (C) gel Tb(III)/PSA ($[Tb^{3+}] = 0.065M$, $[PSA] = 0.0175M$).	59

Figura 37. Micrografias de SEM de (A) PSA, e géis liofilizados de (B) Eu(III)/PSA e (C) Tb(III)/PSA. $[Ln^{3+}] = 0.065 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$. Ampliação 1000x.	60
Figura 38. Micrografia SEM de géis liofilizados de Eu(III)/PSA (A) e respectivo espectro EDS (B), e micrografia SEM de géis de Tb(III)/PSA (C) e seus respectivos espectros EDS obtidos em diferentes regiões da amostra (D) e (E).	61
Figura 39. Mapas elementares de géis liofilizados de Eu(III)/PSA. $[Eu^{3+}] = 0.065 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$	62
Figura 40. Mapas elementares de géis liofilizados de Tb(III)/PSA. $[Tb^{3+}] = 0.065 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$	62
Figura 41. Termogramas (A) e correspondentes DTGs (B) de PSA e géis de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA.	63
Figura 42. (A, C) Variação no módulo elástico, G' (formas sólidas), e viscoso, G'' (formas vazias), em função da tensão aplicada, a frequência constante (1 Hz) de géis de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA respectivamente, com diferentes razões molares Ln(III):PSA. (B, D) Dependência de G' e G'' em função da frequência aplicada para géis de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA respectivamente, a 25 °C.	64
Figura 43. Espectros de emissão de luminescência para os compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA e dependência da intensidade de emissão a 616 e 545 nm, respectivamente, em função da razão molar. (A-B) Géis de Eu(III)/PSA formados com diferentes razões molares, $\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$; (C-D) géis de Tb(III)/PSA formados com diferentes razões molares, $\lambda_{exc} = 369 \text{ nm}$	65
Figura 44. Espectros de emissão dos géis compósitos de PSA (22.5 mM) e $EuCl_3 \cdot 6H_2O$, 0.075 mol.L^{-1} (A) e $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, 0.075 mol.L^{-1} (B) a diferentes temperaturas. Dependência da intensidade de emissão dos géis com a temperatura para os géis Eu(III)/PSA (C) e Tb(III)/PSA (D). (λ_{ex} de 395 nm e 369 nm, respectivamente).	67
Figura 45. Difratoograma de raios X de amostras liofilizadas de PSA, Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA. $[Ln^{3+}] = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$, a 25 °C.	70
Figura 46. Micrografia SEM do compósito liofilizado Eu(III)/PSA. $[Eu^{3+}] = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$. Ampliação 5000x.	70
Figura 47. Micrografia SEM dos compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA e respectivos espectros de EDS. $[Ln^{3+}] = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$, a 25 °C.	71
Figura 48. Mapas elementares do compósito Eu(III)/PSA. $[Eu^{3+}] = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$, a 25 °C.	72
Figura 49. Mapas elementares do compósito Tb(III)/PSA. $[Tb^{3+}] = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$, a 25 °C.	72
Figura 50. Curvas de decaimento radiativo do nível emissor 5D_0 do Eu(III). (A) $EuCl_3$ em H_2O e $EuCl_3$ em D_2O ; (B) Eu(III)PSA em H_2O e Eu(III)/PSA em D_2O . ($[EuCl_3] = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Eu^{3+}] = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$), a 25 °C.	73
Figura 51. Curvas de decaimento radiativo do nível emissor 5D_4 do Tb(III). (A) $TbCl_3$ em H_2O e $TbCl_3$ em D_2O ; (B) Tb(III)PSA em H_2O e Tb(III)/PSA em D_2O . ($[TbCl_3] = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Tb^{3+}] = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$, $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$), a 25 °C.	74

Figura 52. Representação esquemática das estruturas dos compósitos de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA.	76
Figura 53. Espectros de excitação (linha preta) e de emissão (linhas vermelha e verde) de: Eu(III)/PSA (A) e Tb(III)/PSA (B), em solução aquosa, a pH 7.2. Os espectros de emissão foram obtidos com λ_{exc} de 395 nm e 273 nm para o Eu(III)/PSA e o Tb(III)/PSA, respectivamente, a 25 °C.	76
Figura 54. (A) Espectros de emissão do Eu(III)/PSA na ausência e presença de diferentes íons metálicos (3.33 mM) e (B) efeito da eficiência de supressão de íons metálicos na emissão de fluorescência (λ_{em} 616 nm) do complexo Eu(III)/PSA, em solução aquosa, a 25 °C.	78
Figura 55. (A) Espectros de emissão do Tb(III)/PSA na ausência e presença de diferentes íons metálicos (3.33 mM) e (B) efeito da eficiência de supressão de íons metálicos na emissão de fluorescência (λ_{em} 545 nm) do complexo Tb(III)/PSA, em solução aquosa, a 25 °C.	79
Figura 56. Fotografia ilustrativa das mudanças de cores, por emissão de fluorescência, do Eu(III)/PSA (vermelho) e Tb(III)/PSA (verde) na presença de diferentes íons metálicos (3.33 mM), sob luz UV (365 nm), em solução aquosa.	80
Figura 57. (A) Espectros de emissão do Eu(III)/PSA na ausência e presença de diferentes aniões (3.33 mM) e (B) efeito dos diferentes aniões na eficiência da supressão de fluorescência do compósito, (λ_{em} 616 nm), a 25 °C.	81
Figura 58. (A) Espectros de emissão do Tb(III)/PSA na ausência e presença de diferentes aniões (3.33 mM) e (B) efeito dos diferentes aniões na eficiência da supressão de fluorescência do compósito, (λ_{em} 545 nm), a 25 °C.	81
Figura 59. Fotografia ilustrativa das mudanças de cores, por emissão de fluorescência, do Eu(III)/PSA (vermelho) e Tb(III)/PSA (verde) na presença de diferentes aniões (3.33 mM), sob luz UV (365 nm), em solução aquosa.	82
Figura 60. Comparação da supressão da fluorescência de Eu(III)/PSA a 616 nm (A) e de Tb(III)/PSA a 545 nm (B), e os respectivos espectros de emissão (<i>inset</i>) dos compósitos na presença de diferentes metais em solução aquosa, a 25 °C.	83
Figura 61. Espectros de emissão de fluorescência com do Eu(III)/PSA em diferentes tempos de interação com diferentes concentrações de Cu ²⁺ (A) 0.065 mM, (B) 2 mM, (C) 4 mM a 616 nm e a respetiva comparação da intensidade em função do tempo (D), a 25 °C.	84
Figura 62. Espectros de emissão de fluorescência com do Tb(III)/PSA em diferentes tempos de interação com diferentes concentrações de Cu ²⁺ : (A) 0.1 mM, (B) 0.5 mM e (C) 1 mM, a 545 nm. O gráfico (D) apresenta a dependência da intensidade de emissão a $\lambda=545$ nm em função do tempo, a 25 °C.	85
Figura 63. Efeito da variação do pH na intensidade de emissão do (A) Eu(III)/PSA (a 616 nm) e (B) Tb (III)/PSA (a 545 nm), na ausência (preto) e na presença (vermelho e verde) de Cu ²⁺ (3.33 mM), a 25 °C.	86
Figura 64. Espectros de emissão do (A) Eu(III)/PSA e (B) intensidade da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ (616 nm) do Eu(III)/PSA e eficiência da supressão em função da concentração de Cu ²⁺ , a 25 °C.	87

Figura 65. Espectros de emissão do Eu(III)/PSA (A), e o correspondente gráfico de Stern-Volmer (B), a 25 °C.....	88
Figura 66. Espectros de emissão do (A) Eu(III)/PSA, (B) e intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (616 nm) do Eu(III)/PSA e eficiência da supressão em função da concentração de Cu^{2+} , à temperatura de 50 °C.	88
Figura 67. Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do Eu(III)/PSA por Cu^{2+} a diferentes temperaturas.....	89
Figura 68. Espectro de emissão do (A) Tb(III)/PSA, (B) e intensidade da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm) do Tb(III)/PSA e eficiência da supressão em função de diferentes concentrações de Cu^{2+} a temperatura de 25 °C.....	90
Figura 69. Espectro de emissão do Tb(III)/PSA (A), e o correspondente gráfico de S-V (B), a 25 °C.	91
Figura 70. Espectros de emissão do (A) Tb(III)/PSA e (B) intensidades da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm) do Tb(III)/PSA e correspondentes eficiências da supressão em função da concentração de Cu^{2+} , a 50 °C.....	91
Figura 71. Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do Tb(III)/PSA por Cu^{2+} em diferentes temperaturas.....	92
Figura 72. Espectros de excitação (A) e emissão (B) de fluorescência para o ($[EuCl_3] = 0.026 \text{ mol.L}^{-1}$) na presença de diferentes concentrações de Cu^{2+} . ($\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 616 \text{ nm}$).....	93
Figura 73. Curvas de decaimento radiativo do nível emissor 5D_0 do íon európio(III) ($[EuCl_3] = 0.026 \text{ mol.L}^{-1}$) na presença de diferentes concentrações de Cu^{2+} , a 25 °C.....	94
Figura 74. Espectros de excitação (A) e emissão (B) de fluorescência do cloreto de térbio(III) (0.026 mol.L^{-1}) na presença de diferentes concentrações de Cu^{2+} ($\lambda_{exc} = 273 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 545 \text{ nm}$), a 25 °C.	94
Figura 75. Curvas de decaimento radiativo do nível emissor 5D_4 do íon térbio(III) ($[TbCl_3] = 0.026 \text{ mol.L}^{-1}$) na presença de diferentes concentrações de Cu^{2+} , a 25 °C.....	95
Figura 76. Curvas de decaimento radiativo do (A) Eu(III)/PSA no nível emissor 5D_0 do Eu(III) e (B) do Tb(III)/PSA no nível emissor 5D_4 do Tb(III), na presença de diferentes concentrações de Cu^{2+} , a 25 °C.	96
Figura 77. Gráfico de S-V dos tempos de vida do Eu(III)/PSA e do Tb(III)/PSA, a 25 °C. $[Ln^{3+}] = 0.026 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0116 \text{ mol.L}^{-1}$	97
Figura 78. Efeito da presença de diferentes cátions (M) nos espectros de absorção UV-vis de (A) Eu(III)/PSA e (B) Tb(III)/PSA, a 25 °C.....	97
Figura 79. Micrografias de microscopia eletrônica de varrimento de (A) Eu(III)/PSA, (B) Tb(III)/PSA antes da interação Cu^{2+} e (C) Eu(III)/PSA, (D) Tb(III)/PSA após contato com Cu^{2+} . Ampliação 500x.	98
Figura 80. Micrografia de SEM (A) e espectros de EDS e mapas elementares de amostras previamente liofilizadas de Eu(III)/PSA após contato com Cu^{2+} (B), a 25 °C.....	100
Figura 81. Micrografia de SEM (A) e espectros de EDX e mapas elementares de amostras previamente liofilizadas de Tb(III)/PSA após contato com Cu^{2+} (B), a 25 °C.....	100

Figura 82. Espectros de emissão de fluorescência de soluções de Tb(III)/PSA (A), e o correspondente gráfico de S-V (B), a 25 °C. $[Tb^{3+}] = 0.026 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0116 \text{ mol.L}^{-1}$	101
Figura 83. Curvas de decaimento radiativo do nível emissor 5D_4 do íon térbio(III) de Tb(III)/PSA na presença de diferentes concentrações de NO_2^-	102
Figura 84. Gráfico de S-V dos tempos de vida do Tb(III)/PSA, a 25 °C. $[Tb^{3+}] = 0.026 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0116 \text{ mol.L}^{-1}$	103
Figura 85. Representação esquemática das estruturas de Eu(PSA)Phen, Tb(PSA)Phen e Eu,Tb(PSA)Phen.....	105
Figura 86. Espectros de FTIR do PSA, Phen, Eu(PSA)Phen, Tb(PSA)Phen e Eu,Tb(PSA)Phen. ...	106
Figura 87. Espectros de reflectância difusa por UV-vis do: (A) PSA, Phen e compósitos Ln(PSA)Phen previamente liofilizados; e (B) ampliação do espectro de reflectância na região entre 350 e 500 nm. 107	107
Figura 88. Micrografias de SEM de amostras liofilizadas de: (a) Eu(PSA)Phen, (b) Tb(PSA)Phen e (c) Eu,Tb(PSA)Phen. Ampliação de 1000×.....	107
Figura 89. Mapas elementares de amostras liofilizadas de Eu,Tb(PSA)Phen. ($[Tb^{3+}] = 0.025 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Eu^{3+}] = 0.025 \text{ mol.L}^{-1}$, $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[Phen] = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$), a 25 °C.....	108
Figura 90. Termogramas (A) e correspondentes DTGs (B) de PSA, Phen, Eu(PSA)Phen, Tb(PSA)Phen e Eu,Tb(PSA)Phen.	109
Figura 91. Espectros de excitação e de emissão de (A,B) Eu(PSA)Phen e (C,D) Tb(PSA)Phen. ($\lambda_{em} = 616 \text{ nm}$ e 544 nm , respectivamente e $\lambda_{exc} = 348 \text{ nm}$), a 25 °C.	110
Figura 92. (A) Espectro de excitação do compósito Eu(PSA)Phen na presença de diferentes concentrações de Tb^{3+} ($\lambda_{em} 616 \text{ nm}$) e (B) relação da intensidade de emissão, a 487 nm, em função da concentração de Tb^{3+} , a 25 °C.....	111
Figura 93. (A) Espectro de excitação do compósito Tb(PSA)Phen na presença de diferentes concentrações de Eu^{3+} ($\lambda_{em} 545 \text{ nm}$) e (B) relação da intensidade de emissão, a 487 nm, em função da concentração de Eu^{3+} , a 25 °C.....	112
Figura 94. Espectro de emissão de (A) $Eu_{x,y}Tb_y(PSA)Phen$ ($x = 0 - 10 \text{ mM}$), ($y = 50 \text{ mM}$), comprimento de onda de excitação a 348 nm e (B) variação das intensidades de emissão a 545 nm e a 616 nm, em função da concentração do Eu(III).	113
Figura 95. Efeito da concentração de Eu^{3+} na eficiência da transferência de energia do Tb^{3+}	113
Figura 96. Diagrama esquemático dos níveis de energia e transferência de energia da Phen, Eu^{3+} e Tb^{3+}	114
Figura 97. Espectro de emissão dos compósitos com diferentes razões molares de Eu^{3+}/Tb^{3+} , coordenadas no diagrama de cromaticidade CIE e fotografias das amostras sob iluminação UV... 117	117
Figura 98. Curvas de decaimento radiativo do nível emissor 5D_0 do íon európio(III) do 119	119
Figura 99. Espectro de emissão do (A) Eu(PSA)Phen e (B) comparação da eficiência de supressão (616 nm) com diferentes íons metálicos em solução aquosa.	121
Figura 100. Fotografia de soluções aquosas de Eu(PSA)Phen contendo diferentes íons metálicos, aquando irradiadas com radiação UV (365 nm).	122

Figura 101. Espectro de emissão do (A) Eu(PSA)Phen na presença de diferentes aniões e (B) comparação da eficiência de supressão (616 nm) sob as mesmas condições.	122
Figura 102. Comparação da supressão da fluorescência de Eu(PSA)Phen, a 616 nm, na preseça de Cu(II) e em soluções contendo diferentes iões metálicos, sob as mesmas condições. <i>Inset</i> : respectivos espectros emissão de fluorescência.	123
Figura 103. Tempos de reação na intensidade de emissão de soluções aquosas de Eu(PSA)Phen, contendo um sal de Cu(II), a diferentes concentrações. $\lambda_{em} = 616$ nm, a 25 °C.	124
Figura 104. Espectro de emissão do Eu(PSA)Phen (A) e intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (616 nm) e eficiência da supressão (B), em função de diferentes concentrações de Cu^{2+} , à temperatura de 25 °C.	125
Figura 105. Espectro de emissão do Eu(PSA)Phen (A) e intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (616 nm) e eficiência da supressão (B), em função de diferentes concentrações de Cu^{2+} , à temperatura de 50 °C.	125
Figura 106. Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do Eu(PSA)Phen por Cu^{2+} a diferentes temperaturas.	126
Figura 107. Espectro de emissão do Eu(PSA)Phen em função da concentração de Cu(II), e correspondente gráfico de S-V (616 nm), a 25 °C.	127
Figura 108. Espectros de excitação (A) e de emissão (B) de fluorescência do EuPhen na presença de diferentes concentrações de Cu^{2+} . ($\lambda_{exc} = 348$ nm; $\lambda_{em} = 616$ nm), a 25 °C.	127
Figura 109. Curvas de decaimento radiativo do EuPhen no nível emissor 5D_0 do Eu(III) na ausência (preto) e presença (vermelho) de Cu^{2+} , a 25 °C.	128
Figura 110. Curvas de decaimento radiativo do Eu(PSA)Phen no nível emissor 5D_0 do Eu(III) na presença de diferentes concentrações de Cu^{2+} , a 25 °C.	129
Figura 111. Gráfico de S-V dos tempos de vida do Eu(PSA)Phen, a 25 °C.	130
Figura 112. Curvas de decaimento radiativo do nível emissor 5D_0 do ião európio(III) do 131	131
Figura 113. (A) Micrografia de SEM e (B) espectro de EDS e mapas elementares de amostras previamente liofilizadas de Eu(PSA)Phen após contato com Cu^{2+}	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Configuração electrónica dos lantanídeos e seus iões comuns.	5
Tabela 2. Transições observadas em espectros de luminescência de compostos de Eu^{3+} (adaptado de [32]).	10
Tabela 3. Transições observadas em espectros de luminescência de compostos de Tb^{3+} (adaptado de [32]).	12
Tabela 4. Tempos de vida do EuCl_3 , TbCl_3 e dos compósitos Eu(III)/PSA ($0.04 \text{ mol.L}^{-1} / 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$) e Tb(III)/PSA ($0.04 \text{ mol.L}^{-1} / 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$), em diferentes solventes e número de moléculas de H_2O coordenadas para as diferentes soluções.	75
Tabela 5. Valores de tempo de vida obtidos para os compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA , $[\text{Ln}^{3+}] = 0.026 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{PSA}] = 0.0116 \text{ mol.L}^{-1}$; em função da concentração de Cu^{2+}	96
Tabela 6. Composição das amostras, coordenadas de cromaticidade, <i>Commission International de L'Eclairage</i> (CIE), e temperatura de cor correlacionada (CCT).	115
Tabela 7. Tempos de vida e parâmetros relacionados do Eu(PSA)Phen em diferentes solventes . .	120
Tabela 8. Tempo de vida, τ , do compósito Eu(PSA)Phen , após contacto com soluções de Cu^{2+} , a diferentes concentrações.	130
Tabela 9. Tempos de vida em diferentes solventes e número de moléculas de H_2O coordenadas para o Eu(PSA)Phen na presença de Cu^{2+}	132
Tabela 10. Comparação dos valores de K_{SV} para iões Cu^{2+} nesse trabalho e alguns compostos já descritos na literatura para sensoriamento de Cu^{2+}	134

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	iv
Resumo	1
Abstract.....	2
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Aspectos Gerais	1
1.2 Lantanídeos/Terras Raras.....	2
1.3 Propriedades espectroscópicas dos lantanídeos	6
1.4 Európio	9
1.5 Térbio	11
1.6 Efeito Antena.....	12
1.7 Compostos de lantanídeos	14
1.8 Interações Polímero-Lantanídeo	15
1.9 Diagrama de Cromaticidade	17
1.10 Sensores baseados em iões lantanídeos.....	18
1.11 Motivação.....	21
2. OBJETIVOS.....	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1 Materiais.....	25
3.2 Parte Experimental.....	25
3.2.1 Síntese e caracterização dos compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA.....	25
3.2.2 Estudo da interferência de catiões e aniões nas propriedades luminescentes do Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA.....	26
3.2.3 Síntese, caracterização e propriedades dos compósitos Eu(PSA)Phen, Tb(PSA)Phen e EuTb(PSA)Phen	27
3.2.4 Estudo da interferência de catiões e aniões nas propriedades luminescentes do Eu(PSA)Phen	27
3.3 Técnicas Experimentais	27
3.3.1 Difração de raios X (XRD).....	27
3.3.2 Espectroscopia de absorção UV-Vis	29
3.3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	31
3.3.4 Espectroscopia de Fluorescência Estacionária.....	34
3.3.5 Fluorescência resolvida no tempo.....	40

3.3.6	Microscopia eletrônica de varrimento e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (SEM-EDS)	42
3.3.7	Reologia	44
3.3.8	Termogravimetria (TG)	46
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1.	Síntese e caracterização dos compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA	49
4.1.1.	Diagrama de fases Ln(III)/PSA.....	49
4.1.2.	Transições de fase	50
4.1.3.	Caracterização de géis compósitos baseados em Ln(III)/PSA.....	58
4.1.4.	Reologia e Luminescência.....	63
4.1.5.	Sinopse.....	67
4.2.	Estudo da interferência de cátions e aniões nas propriedades luminescentes de materiais de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA	69
4.2.1.	Caracterização estrutural dos compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA	69
4.2.2.	Emissão de fluorescência dos compósitos Eu(III)PSA e Tb(III)/PSA na presença de diferentes iões metálicos.....	77
4.2.3.	Seletividade dos compósitos Eu(III)PSA e Tb(III)/PSA por Cu ²⁺	80
4.2.4.	Efeito do tempo e do pH nas propriedades dos compósitos Eu(III)PSA e Tb(III)/PSA com Cu ²⁺ 83	
4.2.5.	Capacidade de detecção dos compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA a Cu ²⁺	86
4.2.6.	Sobre o mecanismo de supressão da luminescência por Cu ²⁺	92
4.2.7.	Capacidade de detecção do compósito Tb(III)/PSA a nitritos	101
4.2.8.	Sinopse.....	103
4.3.	Compósitos quaternários de Eu,Tb(PSA)Phen.....	104
4.3.1.	Estrutura e morfologia do compósito de Eu,Tb(PSA)Phen.....	104
4.3.2.	Propriedades luminescentes dos iões Eu ³⁺ e Tb ³⁺ nos compósitos de (PSA)Phen109	
4.3.3.	Sinopse.....	117
4.4.	Efeito da interferência de cátions e aniões nas propriedades luminescentes do Eu(PSA)Phen	119
4.4.1.	Hidratação do complexo de Eu(PSA)Phen	119

4.4.2.	Efeito de diferentes iões metálicos na emissão de fluorescência do compósito Eu(PSA)Phen	120
4.4.3.	Seletividade do compósito Eu(PSA)Phen por Cu^{2+}	122
4.4.4.	Efeito do tempo na propriedade dos compósitos Eu(PSA)Phen e Tb(PSA)Phen com Cu^{2+} 123	
4.4.5.	Capacidade de deteção do compósito Eu(PSA)Phen a Cu^{2+}	124
4.4.6.	Sobre o mecanismo de supressão de luminescência do Eu(PSA)Phen por Cu^{2+} ..	127
4.4.7.	Comparação entre os diferentes compósitos: Eu(III)/PSA, Tb(III)/PSA e Eu(PSA)Phen	133
4.4.8.	Sinopse	134
5.	CONCLUSÕES	136
6.	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	138
7.	REFERÊNCIAS	139

1. INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos Gerais

O rápido desenvolvimento de novas tecnologias conduz a uma melhoria nos padrões de vida atuais. No entanto, tal desenvolvimento nos processos de industrialização vem acompanhado, não raras as vezes, da descarga de elementos que podem ser nocivos à natureza e à saúde humana [1]. A contaminação do meio ambiente por metais pesados tem crescido exponencialmente, sendo um dos maiores fatores para a poluição ambiental no mundo, especialmente em países em desenvolvimento [2]. Os elementos chumbo, cobre, cádmio, níquel e crómio são considerados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) os metais pesados mais tóxicos para a saúde humana [3]. Em geral, a toxicidade dos iões dos metais pesados resulta da interação química destes com as proteínas celulares, enzimas e membranas. Os efeitos nocivos dos metais em seres humanos podem ser de diferentes graus, dependendo da sua natureza química, concentração e solubilidade, podendo afetar desde o sistema respiratório até ao sistema nervoso [4]. Os iões Cu^{2+} , por exemplo, desempenham um papel fundamental numa variedade de processos químicos, bioquímicos e ambientais. A deficiência de cobre nos seres humanos pode ser prejudicial e é um dos causadores da anemia; no entanto, o seu excesso pode ter outros efeitos como dislexia, hipoglicemia, vômitos, depressão, e a doença de Alzheimer [5–7]. Como tal, a deteção e o monitorização de metais pesados, em diferentes meios, é de extrema importância pois, além do facto de serem nocivos à saúde, podem-se bioacumular na cadeia alimentar, tornando difícil a sua deteção [8].

Neste contexto, materiais responsivos têm sido amplamente estudados, apresentando inúmeras aplicações, entre as quais, serem usados como sensores. Um sensor químico pode ser resumidamente definido como um dispositivo que converte uma informação química num sinal analítico detectável. Essa informação química pode ser proveniente do ambiente químico ou de uma reação/interação química ou física do sistema [9]. Sendo assim, uma deteção rápida, seletiva e *in situ* de iões de metais pesados tem recebido grande atenção nas pesquisas recentes. Sensores óticos, em particular os sensores fluorescentes, possuem propriedades muito atrativas para este tipo de aplicação, como, por exemplo, a sua simplicidade na preparação de amostras, possibilidade de análise visual, alta sensibilidade, rápidas respostas e podem não requerer equipamentos sofisticados [10].

Contudo, para que um sensor fluorescente seja viável, o material deve possuir uma alta estabilidade química e térmica, não deve ser sensível ao ambiente em que se encontra e deve responder ao analito [11].

A investigação envolvendo novos compósitos à base de iões lantanídeos são motivadas pelas propriedades ópticas e espectroscópicas que estes possuem que os tornam bastante atrativos em termos da produção de sensores e de novos materiais luminescentes. A principal estratégia de modulação das propriedades dos sensores baseados em iões lantanídeos, assenta no conhecimento dos mecanismos de interação do analito com a estrutura do compósito. Seguindo este princípio, neste trabalho foram estudados novos compósitos à base de polímero, ligandos orgânicos e iões lantanídeos. A ideia principal consiste na produção de diferentes compósitos com propriedades luminescentes e estruturais distintas e sensíveis a diferentes analitos que podem ser aplicadas a diferentes meios e matrizes, através da substituição de diferentes ligandos, alteração na razão molar dos iões lantanídeos e do efeito da presença ou ausência de diferentes espécies iónicas.

1.2 Lantanídeos/Terras Raras

Em 1794 o cientista finlandês Johan Gadolin isolou uma amostra de óxido de ítrio de um mineral desconhecido. Décadas mais tarde, em 1843, Carl Gustav Mossander, um químico sueco, conseguiu isolar o elemento ítrio e dois novos “óxidos” denominados então de térbio e érbio. Como consequência destas descobertas, vários outros lantanídeos foram descobertos e isolados, dentre os quais podemos citar: praseodímio, neodímio, cério e lantânio. Apesar destas descobertas, só em 1859, após Kirchhoff e Bunsen terem introduzido o espectroscópio, os referidos elementos foram devidamente caracterizados e os lantanídeos remanescentes descobertos e isolados [12,13].

Atualmente os lantanídeos são um conjunto de elementos localizados no sexto período da tabela periódica (Figura 1); este grupo possui 15 elementos que vão do lantânio ($Z=57$) até ao lutécio ($Z=71$). A tabela periódica predispõe os elementos em ordem numérica do seu respectivo número atómico, e dessa forma os lantanídeos encontram-se entre o bário ($Z=56$) e o háfnio ($Z=72$). Essa longa série de elementos tem propriedades semelhantes entre si pelo que os primeiros autores das tabelas periódicas agruparam todos os lantanídeos num único ponto e, portanto, a separação destes elementos estava

relacionada com as semelhanças de propriedades que apresentavam no sentido horizontal e não vertical, como em outros elementos [14].

Tabela Periódica dos Elementos (IUPAC)

1 1 H hydrogen 1.0078, 1.0082	2 4 He helium 4.0026											13 5 B boron 10.81 [10.806, 10.821]	14 6 C carbon 12.011 [12.009, 12.012]	15 7 N nitrogen 14.007 [14.006, 14.008]	16 8 O oxygen 15.999 [15.996, 15.999]	17 9 F fluorine 18.998 [18.996, 18.998]	18 10 Ne neon 20.180
3 3 Li lithium 6.941 [6.938, 6.967]	4 9 Be beryllium 9.0122											13 13 Al aluminum 26.981 [26.980, 26.982]	14 14 Si silicon 28.086 [28.085, 28.088]	15 15 P phosphorus 30.974 [30.972, 30.976]	16 16 S sulfur 32.06 [32.059, 32.071]	17 17 Cl chlorine 35.45 [35.446, 35.457]	18 18 Ar argon 39.948
11 11 Na sodium 22.990	12 12 Mg magnesium 24.305 [24.304, 24.307]	3 21 Sc scandium 44.956	4 22 Ti titanium 47.867	5 23 V vanadium 50.942	6 24 Cr chromium 51.996	7 25 Mn manganese 54.938	8 26 Fe iron 55.845(2)	9 27 Co cobalt 58.933	10 28 Ni nickel 58.693	11 29 Cu copper 63.546(3)	12 30 Zn zinc 65.38(2)	31 31 Ga gallium 69.723	32 32 Ge germanium 72.630(6)	33 33 As arsenic 74.922	34 34 Se selenium 78.971(8)	35 35 Br bromine 79.904(1)	36 36 Kr krypton 83.796(2)
19 19 K potassium 39.098	20 20 Ca calcium 40.078(4)	39 39 Y yttrium 88.906	40 40 Zr zirconium 91.224(2)	41 41 Nb niobium 92.906	42 42 Mo molybdenum 95.94	43 43 Tc technetium 98.906	44 44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 45 Rh rhodium 102.91	46 46 Pd palladium 106.42	47 47 Ag silver 107.87	48 48 Cd cadmium 112.41	49 49 In indium 114.82	50 50 Sn tin 118.71	51 51 Sb antimony 121.76	52 52 Te tellurium 127.60(3)	53 53 I iodine 126.90	54 54 Xe xenon 131.29
55 55 Cs caesium 132.91	56 56 Ba barium 137.33	57-71 lanthanoids	72 72 Hf hafnium 178.49(2)	73 73 Ta tantalum 180.96	74 74 W tungsten 183.84	75 75 Re rhenium 186.21	76 76 Os osmium 190.23(3)	77 77 Ir iridium 192.22	78 78 Pt platinum 195.08	79 79 Au gold 196.97	80 80 Hg mercury 200.59	81 81 Tl thallium 204.38 [204.38, 204.38]	82 82 Pb lead 207.2	83 83 Bi bismuth 208.98	84 84 Po polonium	85 85 At astatine	86 86 Rn radon
87 87 Fr francium	88 88 Ra radium	89-103 actinoids	104 104 Rf rutherfordium	105 105 Db dubnium	106 106 Sg seaborgium	107 107 Bh bohrium	108 108 Hs hassium	109 109 Mt meitnerium	110 110 Ds darmstadtium	111 111 Rg roentgenium	112 112 Cn copernicium	113 113 Nh nihonium	114 114 Fl flerovium	115 115 Mc moscovium	116 116 Lv livermorium	117 117 Ts tennessine	118 118 Og oganesson
57 57 La lanthanum 138.91	58 58 Ce cerium 140.12	59 59 Pr praseodymium 140.91	60 60 Nd neodymium 144.24	61 61 Pm promethium	62 62 Sm samarium 150.36(2)	63 63 Eu europium 151.96	64 64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 65 Tb terbium 158.93	66 66 Dy dysprosium 162.50	67 67 Ho holmium 164.93	68 68 Er erbium 167.26	69 69 Tm thulium 168.93	70 70 Yb ytterbium 173.05	71 71 Lu lutetium 174.97			
89 89 Ac actinium 227.04	90 90 Th thorium 232.04	91 91 Pa protactinium 231.04	92 92 U uranium 238.03	93 93 Np neptunium	94 94 Pu plutonium	95 95 Am americium	96 96 Cm curium	97 97 Bk berkelium	98 98 Cf californium	99 99 Es einsteinium	100 100 Fm fermium	101 101 Md mendelevium	102 102 No nobelium	103 103 Lr lawrencium			

Figura 1. Tabela periódica (adaptado de [15]).

Quando os lantanídeos foram descobertos denominaram-se como “grupo do cério” ou “terras leves” (do lantânio até ao európio) e o “grupo do ítrio” ou “terras pesadas”, que continha desde o gadolínio até ao lutécio, incluindo o ítrio que, apesar de ter um número atômico muito menor, possui um raio iônico similar e é geralmente encontrado nos mesmos minérios [16]. No final do século XVIII o termo Terra Rara foi atribuído a estes elementos por dois motivos: o termo “Terra” foi utilizado por se tratar de uma denominação comum para um metal oxidado, enquanto o termo “Raro” foi usado textualmente. Adicionalmente, o termo foi utilizado devido à grande dificuldade de separação dos metais. Apesar da designação, estes elementos não são raros; por exemplo, o túlio ($Z=69$) que é um dos elementos menos abundantes de entre os lantanídeos é ainda mais abundante que a prata (ver Figura 2). Assim, para evitar maiores confusões, este grupo de elementos foi classificado como lantanídeos [17]. Segundo as recomendações da IUPAC, usa-se o termo “lantanídeos” quando nos referimos ao conjunto dos elementos desde o lantânio até ao lutécio e “terras raras” quando se incluem os elementos escândio e ítrio que, apesar de apresentarem menor número atômico e consequentemente estrutura eletrônica diferente, possuem propriedades químicas semelhantes aos primeiros, o que justifica sua inclusão na classe dos Terras Raras [17].

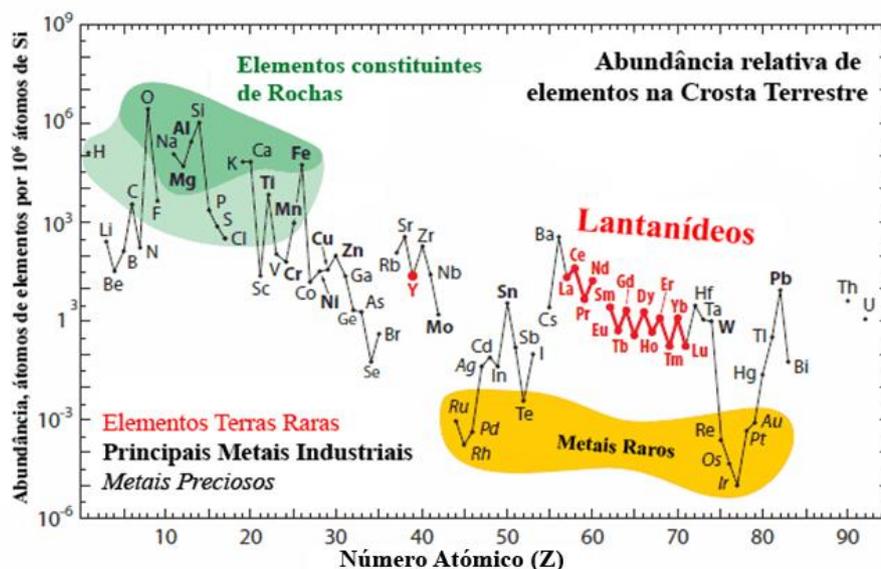


Figura 2. Abundância relativa de elementos na crosta terrestre (adaptado de [18]).

Seguindo a tabela periódica, a partir do elemento lantânio todos os outros presentes no grupo dos lantanídeos apresentam a orbital $4f$ parcial ou completamente ocupada, com exceção do lantânio em que a subcamada $5d$ tem menor energia que a $4f$ o que lhe confere uma configuração $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$ (Tabela 1) [19].

Com o aumento do número atômico, os orbitais $4f$ tendem a contrair-se e a manter-se mais estáveis do que as orbitais $5d$. A tendência a partir do Ce é a que a camada $4f$ seja preenchida, e esse comportamento se estende até o európio $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$. A partir dessa configuração a subcamada f está semipreenchida e devido à sua estabilidade o próximo elétron é adicionado à orbital $5d$, e portanto o gadolínio possui configuração $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$. Porém, a partir do térbio $[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$, o padrão é retomado, e apenas no lutécio em que subcamada $4f$ está totalmente preenchida o elétron ocupa novamente o orbital $5d$, resultando na configuração $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$ [19]. Todos os lantanídeos podem apresentar o estado de oxidação +3. No entanto, alguns também apresentam os estados +2 e +4, geralmente quando possuem a configuração eletrônica no nível f vazio, semipreenchido ou totalmente preenchido [16,20].

Tabela 1. Configuração electrónica dos lantanídeos e seus iões comuns.

Elemento	Config. Electrónica	Ln ³⁺	Ln ⁴⁺	Ln ²⁺
57La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]		
58Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	[Xe]	
59Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ¹	
60Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	[Xe] 4f ²	[Xe] 4f ⁴
61Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴		
62Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵		[Xe] 4f ⁶
63Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶		[Xe] 4f ⁷
64Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷		
65Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ⁷	
66Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸	[Xe] 4f ¹⁰
67Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰		
68Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹		
69Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²		[Xe] 4f ¹³
70Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³		[Xe] 4f ¹⁴
71Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴		

O efeito de campo eléctrico do núcleo sobre as orbitais *f* é diminuto pelo efeito de blindagem das orbitais preenchidas. Dessa forma, o campo eletrostático em complexos contendo iões lantanídeos, induzido por ligandos de coordenação, causa apenas pequenas perturbações nos níveis electrónicos 4*f*. Isto faz com que a geometria de coordenação seja dependente dos efeitos estéreos dos ligandos e, devido a tal, é comum encontrarmos uma variedade de geometrias em complexos de lantanídeos e altos números de coordenação, variando de seis a doze átomos [19–21].

Outro efeito observado com o preenchimento das orbitais 4*f* está relacionado com os raios iónicos. Com o aumento da carga nuclear efetiva, observa-se uma diminuição de até 20% no raio iónico dos lantanídeos do La³⁺ ao Lu³⁺. Este efeito é conhecido como contracção lantanídica, e justifica a diminuição dos raios atómicos e iónicos com o aumento do número atómico (Figura 3)[22].

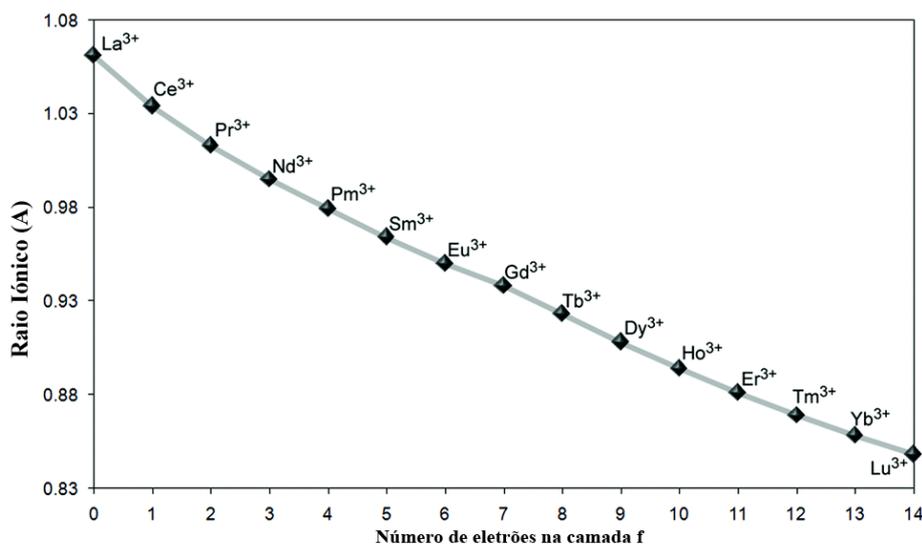


Figura 3. Raios iônicos de íons lantanídeos com número de coordenação seis (adaptado de [22]).

Segundo o princípio de Pearson, um ácido duro tem uma maior pré-disposição a se ligar com uma base dura, e de acordo com o conceito de Pearson, os lantanídeos podem ser classificados como ácidos duros, coordenando-se preferencialmente com bases duras, que possuem elevada eletronegatividade e baixa polarizabilidade. [23,24].

1.3 Propriedades espectroscópicas dos lantanídeos

Como citado anteriormente, a fraca blindagem da camada f sobre o núcleo fazem com que as orbitais $4f$ sofram uma influência mínima do seu ambiente de coordenação. Portanto, o espectro de energia é pouco influenciado pelo hospedeiro, ao contrário do observado em orbitais d de elementos de transição. Um outro facto a considerar, relativamente aos lantanídeos, é a ocorrência duma gama elevada de níveis de energia (Figura 4), proporcionando emissões desde a região do ultravioleta até ao infravermelho, o que proporciona diversas aplicações [25].

Conseqüentemente, os espectros de emissão dos íons lantanídeos apresentam linhas de emissão nas regiões desde o UV (Gd^{3+}), visível (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+}) até ao infravermelho próximo (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}). Essas linhas de emissão são correspondentes às transições $f-f$ e são estreitas devido à blindagem das orbitais $4f$, não sofrendo influência do ambiente químico.[12,28].

Entretanto, nem todas as transições eletrônicas dão origem a emissões na região do visível. Por exemplo, as transições $4f \rightarrow 5d$ dão origem a largas bandas de emissão devido ao desdobramento pelo campo ligante em redor do íon. Essas transições são mais comuns nos elementos cério e praseodímio. Os compostos que apresentam uma luminescência mais intensa e característica na região do visível são o európio e térbio. Por este facto, muitas pesquisas são realizadas com estes compostos havendo, conseqüentemente, um número elevado de estudos publicados [29].

A excitação direta de um íon lantanídeo geralmente não é adequada, primeiramente pela baixa absorvidade molar dos lantanídeos como já citado, e também por causa da rápida relaxação térmica da energia de excitação. Essa relaxação chamada de “não radiativa” pode estar associada com a interação dos níveis eletrônicos do metal com modos vibracionais ressonantes do solvente. Assim, a energia de excitação pode ser dissipada através de grupos vibrônicos (Figura 5) [30,31]. A supressão da luminescência pela desativação do estado excitado em forma de energia vibracional através das moléculas de solvente pode ser facilmente minimizada pelos ligandos que excluem moléculas de água da esfera de coordenação do metal, entre outros modos.

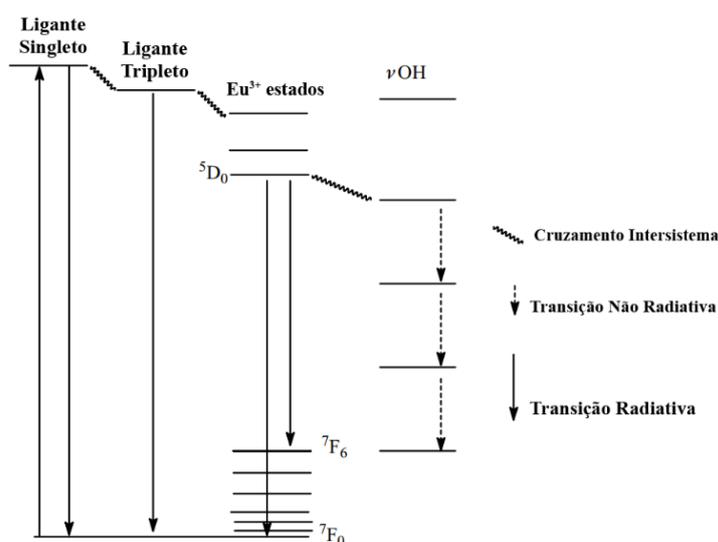


Figura 5. Diagrama esquemático da supressão da luminescência do Eu^{3+} através do solvente.

1.4 Európio

O európio é um lantanídeo com número atômico $Z=63$; o seu estado de oxidação mais comum é o trivalente (Eu^{3+}), podendo, porém, ser encontrado na forma divalente (Eu^{2+}). O íon trivalente Eu^{3+} , exibe uma intensa fotoluminescência na região do vermelho sob radiação UV com um espectro de emissão bem definido com linhas estreitas que podem ser utilizadas como uma sonda local para investigar o ambiente de coordenação ao redor do íon. O Eu^{3+} possui configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$, com 6 electrões na camada $4f$ que estão fortemente blindados pelas camadas $5s^2$ e $5p^6$, como já citado, e a degeneração da configuração $4f^6$ é motivada por várias perturbações que ocorrem no íon Eu^{3+} como, por exemplo, repulsão eletrônica, acoplamento spin-orbital e efeito do campo ligante (Figura 6).

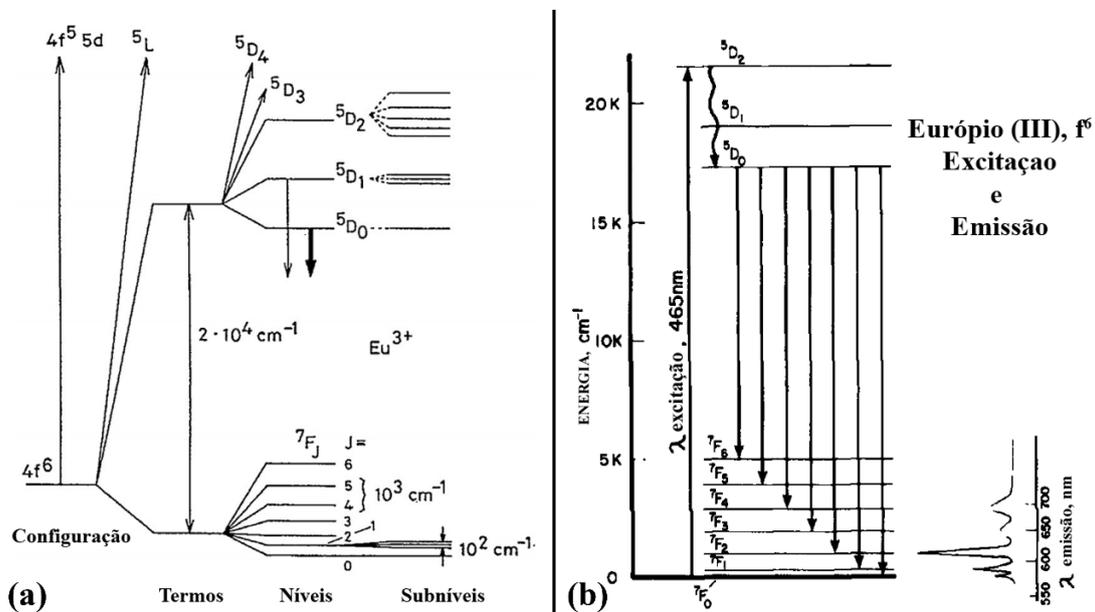


Figura 6. (A) Diagrama parcial de energia ($4f^6$), com a magnitude relativa da repulsão eletrônica (termos), acoplamento spin-orbital (níveis) e efeito do campo ligante (subníveis). As setas para baixo indicam os estados excitados $5D_0$ e $5D_1$ de onde a luminescência ocorre (adaptado de [32]). (B) Representação das transições eletrônicas do Eu^{3+} (adaptado de [33]).

A repulsão eletrônica resulta da interação eletrostática entre os diferentes electrões na camada $4f$, o acoplamento spin-orbital resulta da interação entre o momento magnético de spin do electrão e o campo magnético criado pelo movimento do electrão ao redor do núcleo e o efeito do campo do ligante é causado pela interação dos electrões $4f$ com os electrões dos ligandos [32]. A luminescência do Eu^{3+} é proveniente do decaimento de

energia radiativa do estado excitado para o estado fundamental. Portanto, as bandas de emissão são originadas por transições intraconfiguracionais, nomeadamente: $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ (em que $j = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6), geralmente as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ possuem intensidades muito baixas e não são observadas no espectro de emissão. A transição considerada mais importante é a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ que é hipersensível, apresentando, dessa forma, sensibilidade em função da simetria ao redor do ião Eu^{3+} [34]. Em contrapartida, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ possui caráter dipolar magnético - tais transições são permitidas pela regra de seleção de Laporte. No entanto, as suas intensidades são inferiores e independentes do ambiente de coordenação. A tabela 2 apresenta uma visão geral das principais transições observadas em compostos que contém Eu^{3+} .

Tabela 2. Transições observadas em espectros de luminescência de compostos de Eu^{3+} (adaptado de [32]).

Transição	Região (nm)	Tipo de Dipolo	Intensidade	Observações
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	570-585	DEI	Fraca	Ausente em compostos de alta simetria.
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	585-600	DM	Forte	Intensidade independente do ambiente.
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	610-630	DEI	Fraca a Forte	Transição hipersensível, fortemente sensível ao ambiente.
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	640-660	DEI	Fraca	Transição proibida.
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	680-710	DEI	Média a Forte	Sensível ao ambiente, mas não é hipersensível.

DEI: Dipolo magnético induzido.

DM: Dipolo magnético.

É importante ressaltar que devido à estrutura dos níveis de energia do ião európio, a sua emissão na região do visível é muito importante pois possibilita a sua utilização em

diversas áreas como, por exemplo, sondas espectroscópicas, sensores, e fósforo emissores, [35–37].

1.5 Térbio

O térbio é um lantanídeo com número atômico $Z=65$ e o seu estado de oxidação mais comum é o trivalente (Tb^{3+}). O ião trivalente Tb^{3+} , exibe uma intensa fotoluminescência na região do verde sob radiação UV, proveniente das transições do estado excitado 5D_4 para o estado fundamental 7F_j onde ($j=6-0$), sendo a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ a mais forte e a responsável pela coloração verde observada.

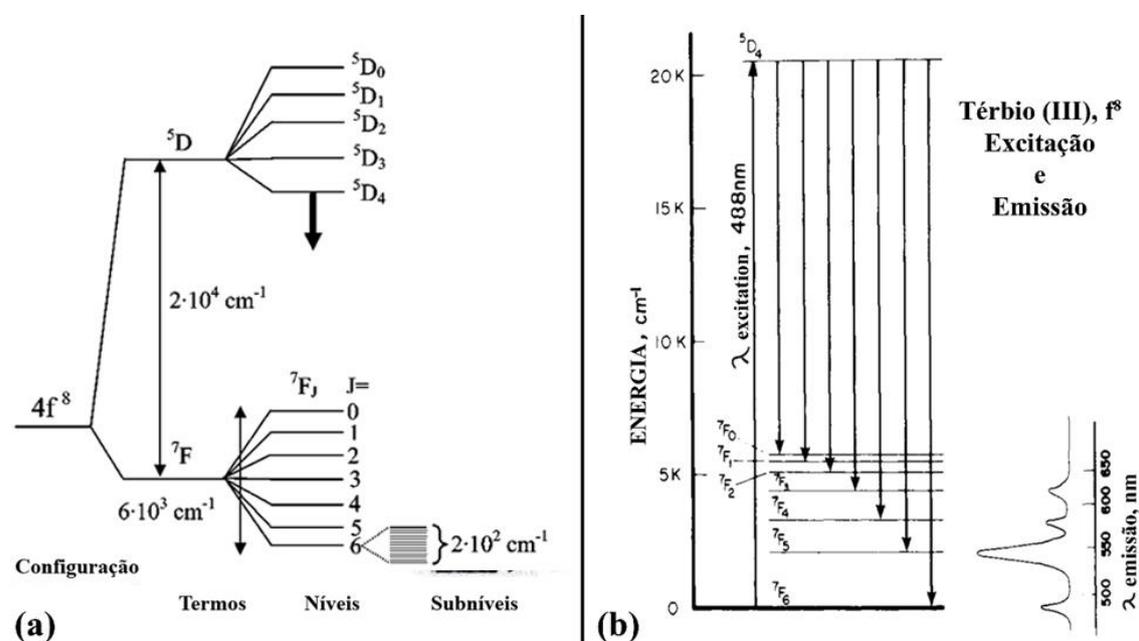


Figura 7. (A) Diagrama parcial de energia ($4f^8$), com a magnitude relativa da repulsão eletrônica (termos), acoplamento spin-orbital (níveis) e efeito do campo ligante (subníveis). As setas para baixo indicam os estados excitados 5D_3 e 5D_4 de onde a luminescência ocorre. (B) Representação das transições eletrônicas do Tb^{3+} (adaptado de [33]).

Na tabela 3 estão representadas algumas características das transições observadas no espectro de emissão de compostos de Tb^{3+} .

Tabela 3. Transições observadas em espectros de luminescência de compostos de Tb^{3+} (adaptado de [32]).

Transição	Região (nm)	Intensidade	Observações
$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	480-505	Média a Forte	Sensível ao ambiente.
$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	535-555	Muito Forte	Transição de alta intensidade, geralmente utilizada como sonda.
$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	580-600	Média a Forte	Sensível ao ambiente.
$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	615-625	Média	
$^5D_4 \rightarrow ^7F_2$	640-655	Fraca	Sensível ao ambiente.

Em suma o Tb^{3+} apresenta uma maior diferença entre o nível emissor e os níveis fundamentais em relação ao Eu^{3+} . Consequentemente, devido à alta degenerescência dos estados fundamentais e excitados do Tb^{3+} , não é possível analisar a estrutura do complexo com térbio [38]. No caso do Eu^{3+} , o estado fundamental 7F_0 não é degenerado, portanto as transições fornecem informações diretas do estado excitado.

1.6 Efeito Antena

As forças de dipolo provenientes das transições $f-f$ são pequenas, uma excitação direta nos níveis $4f$ dos lantanídeos não é tão eficiente para alcançar uma forte emissão do material luminescente. Entretanto, uma boa alternativa para melhorar a emissão dos lantanídeos é através do efeito antena. O termo “antena” foi utilizado pela primeira vez em 1990, para designar a sequência envolvendo a absorção de fótons (pelo ligando), transferência de energia e emissão do íon lantanídeo em complexos luminescentes [39]. Em outras palavras, o íon lantanídeo luminescente deve estar ligado a uma matriz ou ambiente orgânico que seja um bom absorvedor de energia, a energia então é transferida do estado excitado para o íon luminescente que emite sua luz característica [28]. O efeito antena em lantanídeos e ligandos orgânicos está ilustrado na Figura 8.

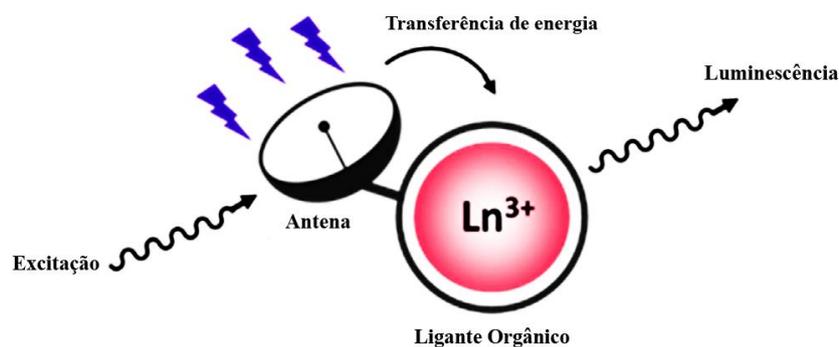


Figura 8. Ilustração do efeito antena (adaptado de [40]).

Para que ocorra um processo de sensibilização efetiva através do efeito antena o ligando orgânico utilizado para tal deve cumprir alguns requisitos, dentre eles, possuir um alto coeficiente de extinção molar, para que os processos de absorção, transferência de energia e emissão possuam um alto rendimento; os níveis de energia do estado tripleto do ligando antena deve ser aproximadamente 2000 cm^{-1} maior que os níveis de energia emissivos do lantanídeo para que ocorra uma efetiva transferência de energia para os estados luminescentes do lantanídeo [41]. Se o ligando possuir uma energia muito superior à do íon central, a transferência de energia irá ocorrer em níveis eletrônicos de maior energia, aumentando assim a probabilidade de decair de forma não radiativa ao nível emissor que acarreta maiores perdas de energia [42].

A transferência de energia também pode ser ilustrada através do diagrama de Jablonski, Figura 9.

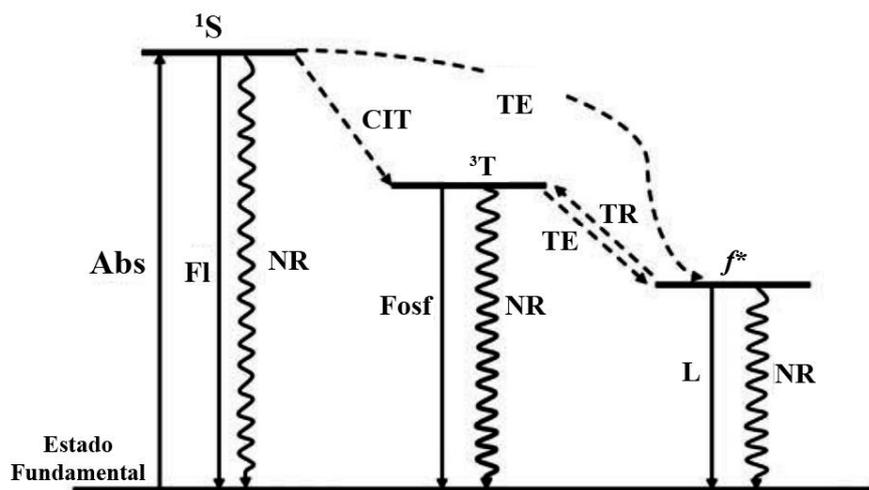


Figura 9. Ilustração do efeito antena para luminescência de lantanídeos através do diagrama de Jablonski adaptado. Abs – absorção, Fl – fluorescência, Fosf – fosforescência, L – luminescência, CIT – cruzamento intersistema, TE – transferência de energia, TR – transferência de energia de retorno, NR – desativação não-radiativa, 1S – primeiro estado singleto excitado, 3T – estado tripleto excitado mais baixo, f^* - estado excitado f emissivo (adaptado de [12]).

A partir da absorção de um fóton pelo ligando, o estado singleto passa a ser ocupado e este pode decair por meio da conversão interna para um nível vibracional excitado. A população do estado tripleto 3T pode transferir energia para o estado excitado emissivo do íon lantanídeo f^* ; se este estado possuir uma energia similar ao estado tripleto, a transferência inversa de energia pode também ocorrer. O estado excitado singleto de um ligando também pode transferir energia diretamente para o íon lantanídeo, porém devido a pequena duração deste estado esse processo não é eficiente e dificilmente ocorre [12,41].

1.7 Compostos de lantanídeos

De acordo com a teoria de Alfred Werner as interações entre um metal e um ligando num composto (ou complexo) podem assumir dois tipos de valência, a primária, sendo essa a que representa o estado de oxidação do íon metálico, e a valência secundária que está relacionada com aquilo que conhecemos como número de coordenação, ou esfera de coordenação e possui direcionalidade geométrica [43].

Um composto de lantanídeo, devido ao baixo grau de covalência, pode ser muito bem descrito com uma abordagem supramolecular, em que os íons e ligandos mantêm

essencialmente suas propriedades [44]. Dessa forma, estes complexos podem dar origem a uma ampla classe de materiais que podem possuir diversas aplicações, devido às diferentes propriedades que estes materiais podem possuir. Essa ampla variedade de propriedades está relacionada diretamente com a ampla variedade de moléculas que podem ser utilizadas como ligandos nestes compostos. Consequentemente as propriedades químicas e físicas dos compostos formados serão determinadas pela natureza da ligação, do ligando e da orientação do ligando ao redor do íon metálico, e em outras palavras, as propriedades espectroscópicas obtidas através de compostos à base de lantanídeos são dependentes do ambiente químico, e a variação do mesmo pode possibilitar uma análise mais profunda das propriedades.

Os lantanídeos são considerados como ácidos duros de Pearson, portanto tendem a ligar-se mais adequadamente com ligandos carregados negativamente ou seja, bases duras, como por exemplo, moléculas que possuam grupos amino, carboxilato, éster, hidroxilo, dentre outros [24,45]. Ligandos polidentados são preferidos pelos lantanídeos, proporcionando um alto número de coordenação que pode variar de 6 a 12. Geralmente o que se procura através da síntese de novos complexos é intensificar as propriedades dos lantanídeos, portanto, európio e térbio são os mais estudados quando se desenvolvem materiais fluorescentes.

1.8 Interações Polímero-Lantanídeo

Uma classe de materiais híbridos oriundos da interação entre metais e polímeros são designados como “metalopolímeros”. Esses materiais podem aproveitar as propriedades de ambos os compostos, por exemplo, no caso do metal, propriedades de catálise, óptica, electrónica, e no caso dos polímeros, sua flexibilidade, fácil processamento, baixo peso molecular, entre outros. Essas propriedades rendem uma gama extensa de aplicações para esses novos materiais, como por exemplo, na área de materiais emissores de luz, sensores ópticos, etc [46,47]. Segundo Wolf, o metal pode-se ligar ao esqueleto do polímero de três formas distintas, designadas por tipo 1, tipo 2 e tipo 3, onde o centro metálico está ligado ao polímero através de um vinculador orgânico (tipo 1), covalentemente ligado à cadeia do polímero (tipo 2) e diretamente incorporado na cadeia polimérica (tipo 3), como representado na Figura 10 [48].

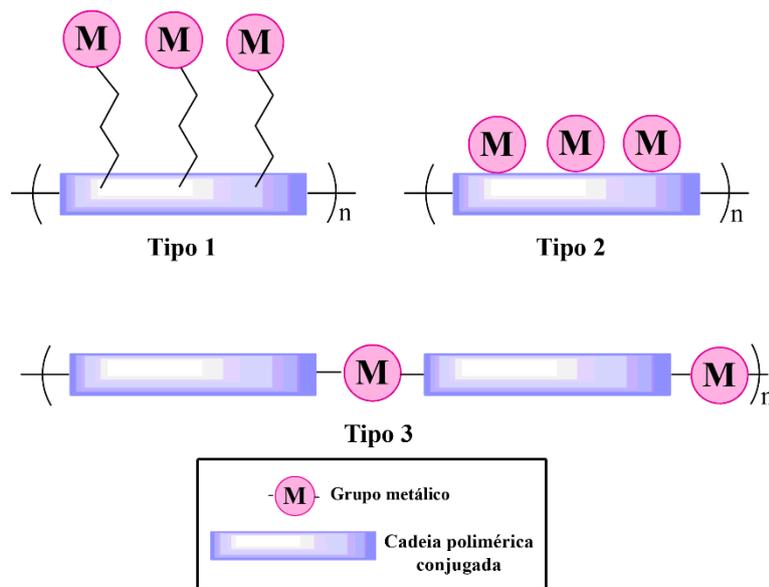


Figura 10. Representação esquemática das estruturas poliméricas tipo 1, 2 e 3 (adaptado de [48]).

A grande vantagem da utilização destes materiais híbridos é que todas as propriedades do metal utilizado, nesse caso, as propriedades dos lantanídeos podem ser aproveitadas no esqueleto de um polímero que pode ser facilmente processável. Esse tipo de interação também pode dar origem ao que conhecemos como “metalogéis”. Um metalogel pode ser definido como um gel supramolecular que contém um metal ou um complexo metálico em sua estrutura sólida [49]. Tipicamente, um gel supramolecular consiste em uma estrutura tridimensional altamente anisotrópica em solução, sendo formado por uma grande quantidade de líquido e uma pequena quantidade sólida (gelificador). Portanto, as moléculas do solvente são imobilizadas dentro da matriz tridimensional formada a partir de interações que podem ser físicas (interações não covalentes, coordenação metálica, ligação de hidrogénio, interações hidrofóbicas, etc) ou químicas (interações covalentes) [50].

De maneira geral, géis considerados físicos são matrizes sensíveis a estímulos externos como a temperatura, ambiente químico, estímulos mecânicos, etc, enquanto que géis químicos são redes mais fortes e podem ser personalizadas. A força da interação de coordenação metal-ligando encontra-se entre a correspondente à ligação covalente e a de interações não covalentes, e portanto os géis baseados nesse tipo de interação podem exibir propriedades de géis químicos e físicos, dependendo da situação [51]. Quando polímeros e

iões metálicos são dispostos em solução, há a possibilidade da formação de basicamente três tipos de agregados, a saber: (1) estruturas metal-orgânicas (*Metal-organic frameworks*) - agregados cristalinos altamente ordenados com ordem de longo e curto alcance; (2) polímeros de coordenação amorfa (*coordination polymers*) - agregados sem ordem de curto ou longo alcance; e (3) géis, formados por agregados intermediários com ordem de curto alcance, mas sem ordem de longo alcance [51,52].

1.9 Diagrama de Cromaticidade

O sistema visual dos seres humanos pode ser utilizado como um sistema sensorial devido a percepção e visão de diferentes cores. No entanto, quando tratamos da ciência das cores, é muito difícil perceber e quantificar cores exatas devido à imprecisão do olho humano. Portanto, a partir de 1931 a Comissão Internacional de l'Eclairage (CIE) definiu um sistema colorimétrico padrão para representação de cor através de um diagrama tridimensional e, nesse sistema, qualquer cor no espectro visível pode ser descrita. Os vetores cartesianos deste diagrama são derivados de estímulos espectrais $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ que são componentes monocromáticas que podem combinar-se para formar o espectro visível (Figura 11) [53].

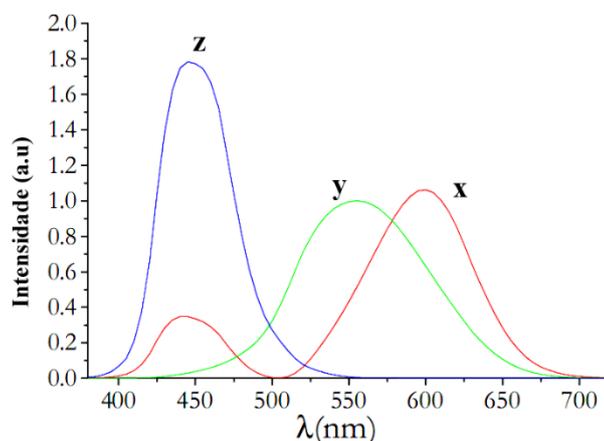


Figura 11. Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ [54].

Assim, as coordenadas x , y e z das cores CIE, podem ser descritas por

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde, x , y e z são calculados através da integração sob as respectivas curvas de toda a região do espectro visível,

$$X = \int \phi(\lambda)x(\lambda)d(\lambda), Y = \int \phi(\lambda)y(\lambda)d(\lambda), Z = \int \phi(\lambda)z(\lambda)d(\lambda) \quad (\text{Eq. 2})$$

sendo $\phi(\lambda)$ correspondente à curva de emissão fotoluminescente. Para a representação num diagrama, o eixo dos z pode ser excluído, uma vez que pode ser obtido a partir de x e y . Sendo assim o diagrama de cromaticidade CIE é expresso numa representação bidimensional sobre um plano x, y que pode representar todas as cores do espectro visível. Os complexos de lantanídeos possuem cores geralmente bem definidas, e a transferência de energia entre lantanídeos pode gerar emissões em diversos comprimentos de onda [54,55].

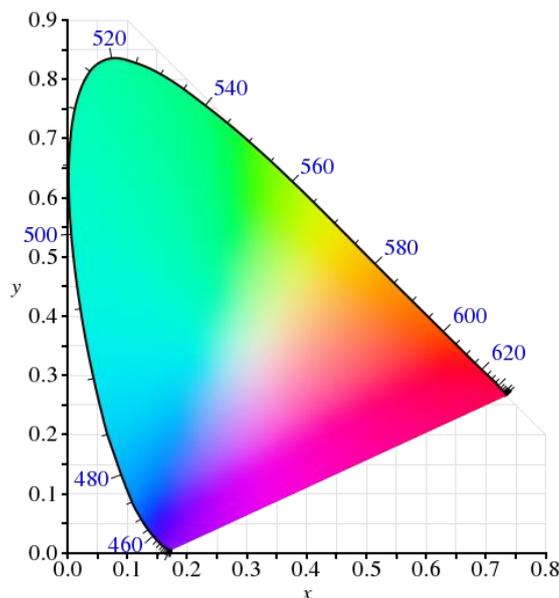


Figura 12. Diagrama de cromaticidade CIE, coordenadas xy ilustrando as cores do espectro visível [54].

1.10 Sensores baseados em iões lantanídeos

O campo dos quimiossensores é muito amplo e em termos gerais podemos categorizar os sensores baseados em iões lantanídeos como sensores ópticos, pois através das suas propriedades ópticas é possível fazer a deteção de determinados analitos. Os sensores ópticos possuem vantagens em relação a outros tipos de sensores devido à alta

sensibilidade, resposta rápida e facilidade de uso e preparo de amostras. Dentre os sensores ópticos, os sensores luminescentes recebem grande atenção pois podem dar uma rápida resposta colorimétrica a determinado estímulo como consequência direta de mudanças características de sua absorção ou emissão [56,57]. Para que um sensor luminescente seja considerado bom, precisa ter alguns requisitos: responder a um analito em determinada área com uma boa sensibilidade; ser insensível ao ambiente de teste; e possuir uma boa estabilidade química e física, para que seja utilizado em diferentes ambientes.

Existem vários tipos de interações entre um analito e complexos de lantanídeos que resultam numa mudança da luminescência, esses complexos podem ser didaticamente categorizados como aqueles que a mudança espectral envolve a coordenação direta do analito com o lantanídeo (Classe A) e aqueles que não envolvem coordenação com o lantanídeo (Classe B) (Figura 13).

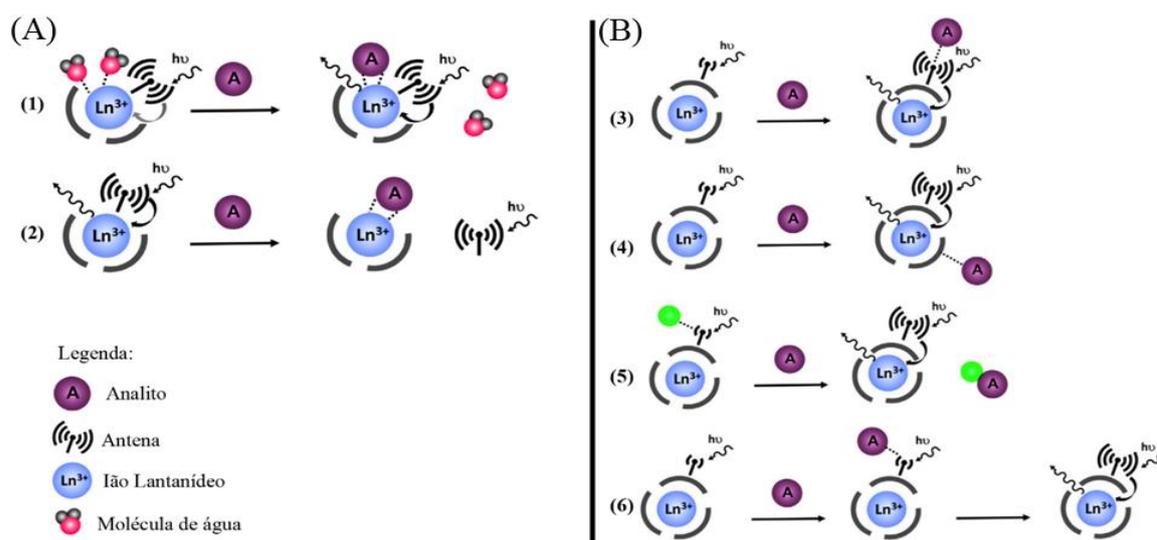


Figura 13. Representação esquemática de sensores de complexos de lantanídeos luminescentes: Classe A (a) que funcionam através da coordenação direta com lantanídeo, envolvendo (1) o deslocamento de moléculas de água coordenadas, ou (2) o deslocamento de uma porção de antena coordenada, Classe B (b), que geralmente funcionam via interação não covalente do analito com (3) a antena ou (4) estrutura ligando, ou um mecanismo baseado em reação envolvendo (5) sequestro de um íon metálico que suprime a luminescência do complexo, ou ainda (6) a geração de antenas por uma reação de formação ou quebra de ligação covalente mediada pelo analito [40].

Os complexos Classe A podem atuar de duas formas, a primeira através da interação do analito removendo moléculas de água coordenadas e em uma outra situação em que o

analito pode remover parte da antenna, afetando assim a luminescência do complexo. Para os complexos Classe B, a detecção do analito pode envolver uma interação não coordenativa com a antenna (Figura 13 (B-3)) ou partes da estrutura do ligando (Figura 13 (B-4)), podem ainda implicar o sequestro de um supressor (pode ser um íon metálico) da antenna ou ligando (Figura 13 (B-5)), ou a geração ou destruição de uma antenna a partir de uma reação química (Figura 13 (B-6)) [40].

Todos estes tipos de interações podem resultar em reações do estado excitado, rearranjos moleculares, transferência de energia e supressão da luminescência por colisões estáticas ou dinâmicas. Na literatura são relatados diversos estudos em relação ao desenvolvimento de novos potenciais sensores com base em íons lantanídeos. Por exemplo, Chen et al. [58] desenvolveram um polímero de coordenação de európio com o ligando 4'-(4-carboxiphenil)-2,2':6',2''-terpiridina através do método solvotermal para detecção de Fe^{3+} , o complexo cristalino apresentou boa resposta da supressão da fluorescência apenas para o Fe^{3+} . O mecanismo descrito envolveu uma fraca interação de íons Fe^{3+} com grupos livres da terpiridina que reduz a eficiência da transferência de energia do ligando para o Eu^{3+} resultando na supressão da fluorescência. Tang et al. [59] sintetizaram um complexo de európio com o ligando ácido 2,6-piridinadicarboxílico e encapsularam em uma matriz de titânio, e esse complexo apresentou forte supressão da fluorescência quando na presença do íon Cu^{2+} devido a interação com grupos piridina; o tempo de vida do complexo diminuiu linearmente com a adição de cobre o que indica uma interação ocorrendo no estado excitado relacionado com a transferência de energia para o Cu^{2+} . Zhao et al. [60] desenvolveram estruturas metalorgânicas de térbio (*Metal organic frameworks*) para a detecção de SO_4^{2-} e CH_3Hg^+ , no qual a presença de SO_4^{2-} aumenta a intensidade de fluorescência do complexo enquanto o CH_3Hg^+ exerce o efeito contrário. O mecanismo para o aumento da fluorescência através de SO_4^{2-} é explicado pelo facto do grupo ser uma base dura e conseqüentemente possuir uma forte interação com lantanídeos (ácidos duros), resultando numa menor quantidade de moléculas de água coordenadas ao íon metálico. Estas podem levar a uma supressão da fluorescência e, por outro lado, a molécula CH_3Hg^+ ligada ao complexo leva a uma alta oscilação do grupo C-H, e portanto a fluorescência é suprimida.

De maneira geral, as propriedades como sensores dos compósitos baseados em centros metálicos de lantanídeo podem ser moduladas conforme o seu ambiente químico,

propriedades e estruturas dos ligandos, donde resulta que o desenvolvimento de novos sensores ainda é um tema de grande interesse.

Em contrapartida, existem alguns estudos relacionados com a interacção entre polieletrólitos e catiões metálicos, dentre eles os iões lantanídeos. Tapia et al. [61] descreveram a interação de catiões lantanídeos (Ce^{3+} e Tb^{3+}) em solução aquosa com o polieletrólito poli(vinil sulfato de sódio) - PVS. Neste estudo foi evidenciada a ocorrência de ligações específicas dos catiões com o PVS, sugerindo-se que se a complexação diminui o número de coordenação do catião com moléculas de água, ocorre transferência de energia entre Ce^{3+} e Tb^{3+} , podendo assim estimar as distâncias entre os catiões nas cadeias poliméricas e ainda obter informações a respeito da conformação do polímero. Qi et al. [62] estudaram o comportamento da complexação entre iões lantanídeos e o polieletrólito poli(ácido acrílico) - PAA. Nesse trabalho os autores concluíram que com o aumento do pH a complexação entre iões lantanídeos e o PAA aumenta devido ao facto de que este, em meio básico, apresenta mais grupos COO^- que interagem fortemente com iões lantanídeos. Também observaram, através de medidas de luminescência, que para que ocorra a complexação entre iões lantanídeos e PAA, o pH da solução deve ser superior a 2.5, valor a que a ionização do PAA é cerca de 2%. Outros estudos relatam a interacção entre polieletrólitos, surfactantes e iões lantanídeos, apresentando diferentes focos, como por exemplo, processos de agregação de surfactantes, transferência de energia, entre outros. Porém, a aplicação desses compostos como sensores químicos para deteção de iões metálicos ainda é pouco relatada na literatura [63–66].

1.11 Motivação

O poli(acrilato de sódio) (PSA) é uma macromolécula sintética preparada através da polimerização radicalar do acrilato de sódio (Figura 14). Em solução aquosa é um polianião de cadeia linear longa que possui grupos negativos devido aos grupos COO^- . Uma cadeia de PSA pode proporcionar muitos grupos carboxilatos que estão entre os ligandos mais adequados para os iões lantanídeos e, dessa forma, estudos envolvendo o PSA e iões lantanídeos podem ajudar na interpretação do comportamento de polímeros e moléculas contendo grupos de ácido carboxílico, tais como os polissacárideos, substâncias húmicas e proteínas [67]. O PSA é higroscópico e muito solúvel em água e geralmente é usado como agente dispersante, quelante e floculante.

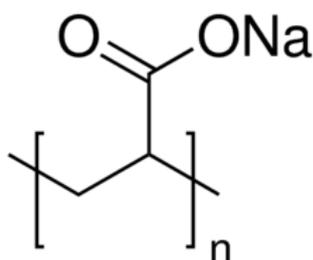


Figura 14. Representação de um monómero de poli(acrilato de sódio).

O PSA é muito utilizado em compósitos para a produção de hidrogéis super absorventes, basicamente por possuir um alto grau de intumescência, o que lhe confere uma gama de aplicações distintas para estes materiais [68,69]. Devido a tais propriedades como alta interação com íons lantanídeos, alta solubilidade em água, grupos livres para interação com diferentes íons e possibilidade de formação de géis, o PSA foi escolhido para ser estudado como possível matriz polimérica para construções de sensores luminescentes.

A fenantrolina (Phen) é um composto orgânico heterocíclico que pode atuar como um ligando quelante bidentado para metais. A fenantrolina possui dois átomos de nitrogénio aromáticos que estão posicionados de maneira a interagir fortemente com íons metálicos (Figura 15).

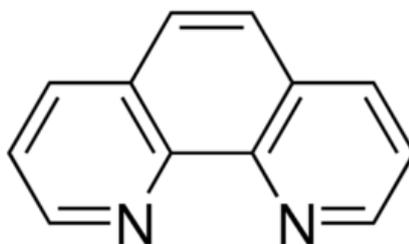


Figura 15. Representação de uma molécula de fenantrolina.

A natureza da ligação entre a fenantrolina e um centro metálico é caracterizada pela baixa energia de orbitais π^* deslocalizadas, dessa forma aumentando as possibilidades de modificação das propriedades ópticas, elétricas e físico-químicas [70]. É portanto relativamente comum a utilização da fenantrolina como uma antena com o objetivo de aumentar a eficiência de luminescência dos lantanídeos [71,72]. A utilização da fenantrolina e do PSA como ligandos baseou-se principalmente nos seguintes fatores: os anéis heterocíclicos da fenantrolina podem atuar como uma antena ligada aos íons lantanídeos e os átomos de nitrogénio podem interatuar com os íons metálicos. Além disso,

a presença da fenantrolina no compósito pode permitir a sua solubilização em solventes apolares devido às características hidrofóbicas desta molécula [73].

Como anteriormente referido, há poucos estudos na literatura que envolvam o desenvolvimento de sensores luminescentes utilizando uma cadeia polimérica como matriz. Portanto, o objetivo central desta tese é melhor compreender as interações entre os polielectrólitos e lantanídeos e como essas propriedades são moduladas à medida em que o ambiente de coordenação é alterado, a influência de outros ligandos e o sensoriamento de espécies iónicas. Na secção 4.1, utilizando um conjunto de diferentes técnicas descritas ao longo da tese, foi possível caracterizar o sistema polielectrólito/ião lantanídeo tanto em relação com a a formação de géis através de técnicas reológicas como em relação às suas propriedades morfológicas e espectroscópicas, nomeadamente as propriedades luminescentes. As interações estudadas basearam-se nos iões európio e térbio, devido às suas intensas propriedades luminescentes. Na secção 4.2 o sistema polielectrólito/lantanídeo foi estudado com ênfase nas suas propriedades responsivas em relação a catiões e aniões e o mecanismo de interação entre os compostos foi discutido. A partir deste ponto, na secção 4.3 a molécula de fenantrolina foi introduzida ao sistema polielectrólito/lantanídeo com o objetivo de aumentar a intensidade da luminescência do compósito através do efeito antena, e nesta secção foram investigados a transferência de energia entre Tb^{3+} e Eu^{3+} bem como suas propriedades responsivas. Na secção 4.4 estudou-se a eficiência sensorial relativamente a iões metálicos do novo compósito obtido $Eu(PSA)Phen$ com base no efeito antena. Cada estudo em particular foi importante para uma melhor compreensão dos mecanismos de sensoriamento envolvidos que, dessa forma, pode contribuir para o desenvolvimento de novos sensores mais eficientes que sejam capazes de atuar em diferentes meios. Por fim, na secção 5 as principais conclusões estão reunidas.

2. OBJETIVOS

Este trabalho possui como objetivo geral estudar o efeito de íons lantanídeos (Eu^{3+} e Tb^{3+}) no polieletrólito aniônico (PSA), avaliar a resposta deste compósito a diferentes estímulos externos, introduzir moléculas antena no sistema polieletrólito/lantanídeo e avaliar a modulação das propriedades luminescentes e sensoriais em função da mudança de ambiente de coordenação bem como apontar as vantagens e desvantagens de cada tipo de sistema.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Sintetizar e caracterizar os compósitos lantanídeo/PSA, lantanídeo/(PSA)Phen e através de medidas espectroscópicas, microscópicas e reológicas;
- Avaliar a interação dos diferentes sistemas com diferentes estímulos externos;
- Estudar a aplicação dos diferentes sistemas como sensores químicos e compreender o mecanismo de interação de cada compósito;
- Desenvolver sensores luminescentes em papel.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Todos os produtos químicos são comercialmente disponíveis e utilizados sem purificação adicional. Foram adquiridos da *Sigma-Aldrich* (Alemanha) os reagentes cloreto de európio hexahidratado ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto de térbio hexahidratado ($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 1,10 fenantrolina (Phen), hidróxido de alumínio hidratado ($\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cloreto de cério heptahidratado ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), cloreto de cromo hexahidratado ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloreto de cobre dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tiocianato de mercúrio ($\text{Hg}(\text{SCN})_2$), cloreto de potássio (KCl), cloreto de sódio (NaCl), acetato de sódio (NaCH_3COO), hidróxido de sódio (NaOH), brometo de sódio (NaBr), cianeto de sódio (NaCN), fluoreto de sódio (NaF), nitrato de níquel hexahidratado ($\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), cloreto de zinco (ZnCl_2) e o poli(acrilato de sódio) (PSA) $M_w = 2.100$. Acetato de sódio (NaCH_3COO) e nitrato de magnésio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), foram adquiridos da Fluka, cloreto de alumínio anidro (AlCl_3), nitrito de sódio (NaNO_2) e tiocianato de potássio (KSCN) foram adquiridos da Merck. Água *Milli-Q* foi utilizada em todas as experiências.

3.2 Parte Experimental

3.2.1 Síntese e caracterização dos compósitos

Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA

Soluções padrão de PSA, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram obtidas adicionando-se quantidades apropriadas dos reagentes em água *milli-Q*, o pH da solução de PSA foi ajustado para 8 pela adição de NaOH $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; as soluções dos íons trivalentes foram utilizadas sem ajuste de pH ($\text{pH} \approx 5.5$). As medidas de pH foram realizadas utilizando um medidor de pH PHM 240 com um eletrodo conjugado Ingold U457-K7. Para seleção do valor de pH utilizado nas experiências, o valor de pK_a do PAA ($\text{pK}_a = 4.5$) e a solubilidade dos hidróxidos de Eu(III) e Tb(III) foram levadas em consideração, isto é, neste pH a percentagem de PSA hidrolisado é menor que 0.02% e os íons metálicos são encontrados principalmente como $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$ e $\text{Tb}(\text{OH})^{2+}$. Assim sendo, o estudo da interação entre a solução aquosa de PSA e Ln^{3+} foi realizada misturando diferentes concentrações dos

reagentes, em que a solução de PSA foi colocada sob agitação e a solução dos lantanídeos com diferentes concentrações listadas nos resultados, foi gotejada lentamente. Com tais diferentes concentrações foram observadas mudanças de fases nas soluções, as quais foram representadas num diagrama de fases que serviu como base para o estudo da interação através de diferentes técnicas.

3.2.2 Estudo da interferência de cátions e aniões nas propriedades luminescentes do Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA

Os compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA foram preparados com o objetivo de estudar as propriedades luminescentes. Para isso, colocou-se uma solução aquosa de PSA $0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$ sob agitação e então gotejou-se lentamente uma solução 0.04 mol.L^{-1} de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O mesmo procedimento foi realizado com $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A concentração escolhida foi definida através do diagrama de fases e será discutida nos resultados. Para investigar a capacidade de detecção e seletividade dos compósitos a diferentes iões metálicos, soluções iniciais de vários metais foram preparadas em água *Milli-Q*. A mesma concentração (3.33 mM) de iões metálicos (Al^{3+} , Ca^{2+} , Ce^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) foi adicionada separadamente a uma solução aquosa dos compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA para estudos sensoriais. A solução resultante foi submetida a ultrassons por 30 minutos e ficou sob agitação durante 1 hora, e então o espectro de emissão das soluções foi obtido. Os testes realizados com o cátion Cu^{2+} foram os que apresentaram melhores resultados, tendo sido, portanto, posteriormente estudados como potenciais sensores. Através da adição gradual de diferentes quantidades de Cu^{2+} ao Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA o limite de detecção e a constante de supressão da fluorescência (K_{SV}) puderam ser calculados. Além disso, experiências de competição também foram realizadas para validar a seletividade de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA para iões metálicos bem como a influência de aniões. Para o estudo do efeito do pH, realizou-se o ajuste do pH com NaOH e HCl 0.1 mol.L^{-1} , seguido da adição Cu^{2+} , que nas concentrações estudadas não interferiram no pH final. Relacionou-se o efeito do tempo de reação pela adição de Cu^{2+} e a obtenção do espectro de emissão de luminescência em diferentes intervalos de tempo.

3.2.3 Síntese, caracterização e propriedades dos compósitos Eu(PSA)Phen, Tb(PSA)Phen e EuTb(PSA)Phen

Para a síntese dos compósitos contendo PSA e Phen, inicialmente foram misturadas soluções de PSA $0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$ e Phen 0.05 mol.L^{-1} e deixou-se sob agitação a temperatura ambiente (25° C) durante 30 minutos. A concentração escolhida para a Phen foi baseada na concentração utilizada de Ln^{3+} para que se obtivesse a estequiometria 1:1. Em seguida, na solução contendo o PSA e Phen, adicionou-se gota a gota soluções de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentração, 0.05 mol.L^{-1} , após o qual procedeu-se à agitação por ultrassons (ca. 30 minutos) e agitação magnética (1 hora). Realizou-se também um estudo adicionando-se diferentes concentrações de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ no mesmo sistema. Este estudo foi realizado com o objetivo de investigar a interação entre os lantanídeos e a transferência de energia, obtendo-se diferentes gamas de cores proveniente da emissão da luminescência e a possibilidade de modular essa propriedade.

3.2.4 Estudo da interferência de cátions e aniões nas propriedades luminescentes do Eu(PSA)Phen

O compósito obtido na Secção 3.2.1 Eu(PSA)Phen foi estudado e caracterizado em relação as suas propriedades luminescentes. Os mesmos testes sensorais relatados na secção 3.2.2 foram realizados com os compósitos Eu(PSA)Phen.

3.3 Técnicas Experimentais

Nesta secção pretende-se descrever os materiais e técnicas experimentais com os respectivos métodos inerentes utilizados para a caracterização de todos os sistemas estudados bem como seus fundamentos.

3.3.1 Difração de raios X (XRD)

A técnica de difração de raios X é um dos métodos mais importantes para o estudo e determinação estrutural de materiais inorgânicos cristalinos. A difração de raios X é

baseada na interferência construtiva de raios X monocromáticos com uma determinada amostra cristalina, quando um feixe de raios X é refletido por dois planos subsequentes ocorre o fenômeno da difração. Por outras palavras, podemos dizer que a interação entre os raios incidentes e uma amostra irá gerar difração apenas nas direções de espalhamento que satisfazem a lei de Bragg, descrita como

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

onde, θ é o ângulo medido entre o feixe e a amostra, λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a distância entre os planos de átomos e n a ordem de difração. Na Figura 16 está representada um esquema da difração de raios X [26,74].

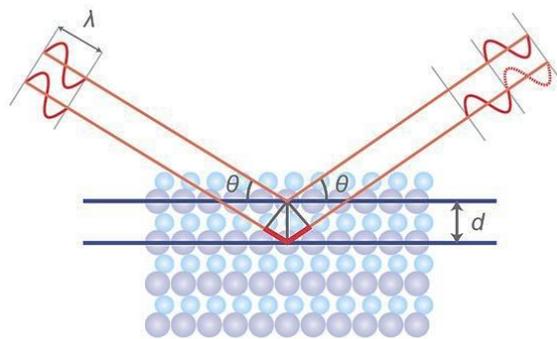


Figura 16. Incidência de um feixe de raios X sobre um plano cristalino.

A intensidade da difração é dependente da estrutura dos cristais e das propriedades dos átomos constituintes, pois a facilidade de espalhar raios X depende da quantidade de elétrons que cada átomo possui e da sua posição na célula unitária. Através do padrão de difração de raios X é muito fácil indentificar amostras cristalinas, pois cada composto possui um conjunto único de espaçamentos d , dessa forma pode ser considerado como uma impressão digital química e a sua indentificação é facilitada pois geralmente é comparada com um enorme banco de dados de padrões já conhecidos [26,74].

A utilização desta técnica é muito comum para a identificação de materiais, determinação de pureza, determinação de tamanho de cristalito, identificação e análise de estruturas, etc. No campo dos sensores baseados em complexos cristalinos de lantanídeos é muito aplicada principalmente para determinação e avaliação da rede após o contato do complexo com determinados analitos. A técnica também pode ser utilizada de forma

indireta para avaliar a ocorrência de reações e interações químicas, no caso de haver um produto ou semi-produto cristalino [75–78].

A formação dos compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA foram analisadas por difração de raios X. Os difratogramas foram obtidos com as amostras liofilizadas destes compósitos nas respectivas concentrações: $[Ln^{3+}] = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$ (referentes à fase translúcida), usando um difratômetro X-Ray Diffractometer Rigaku Ultima IV, com as seguintes condições experimentais: radiação Cu- α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) na faixa de 5° a 120° a uma velocidade de varrimento de $2\theta/\text{min}$ e resolução de 0.02θ . As amostras foram liofilizadas em m liofilizador FreeZone 4.5 Liter Benchtop – Labconco.

3.3.2 Espectroscopia de absorção UV-Vis

A espectroscopia na região UV-Vis do espectro eletromagnético utiliza basicamente fótons na faixa do ultravioleta próximo, visível e do infravermelho próximo que interagem com as moléculas provocando transições eletrônicas. Essa técnica é amplamente utilizada na caracterização de materiais devido as suas vantagens, como por exemplo, baixo custo, técnica espectroscópica quantitativa, robustez, etc [79,80]. Nesta técnica é essencial utilizar um branco da amostra com objetivo de minimizar efeitos provenientes da reflexão, espalhamento e absorção pelo solvente, e dessa forma é possível obter a transmitância da solução bem como a absorção pelo soluto, portanto, a quantidade de luz absorvida e a quantidade de luz transmitida estão relacionadas com a espessura e a concentração da amostra. A lei conhecida como Lei de Lambert-Beer (ou Beer-Lambert) relaciona esses parâmetros através da equação

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon bc \quad (\text{Eq. 3})$$

sendo A a absorvância, I_0 a intensidade da radiação monocromática incidente na amostra, I a intensidade da radiação que emerge da amostra. ϵ é a absortividade molar que possui valor característico para cada espécie absorvente, b é o caminho ótico e c é a concentração da molécula absorvente [81].

Um espectrofotômetro UV-Vis é constituído por uma fonte de luz, um monocromador e um detector. A luz é separada (dispersa) em seus comprimentos de onda constituintes por um monocromador, a fonte de luz geralmente é uma lâmpada de deutério para a região UV e uma lâmpada de tungstênio (halogênio-tungstênio) para a região visível

que produzem luz contínua geralmente na faixa espectral de 190 a 900 nm. Os espectrofotômetros também podem ser diferenciados em feixe único ou feixe duplo. A diferença é que em instrumentos de feixe único, utiliza-se a cuvete de referência e a cuvete de medição uma após a outra no caminho do feixe, enquanto que em instrumento de feixe duplo, o feixe de luz primário é dividido e direcionado ao longo de dois caminhos que atravessam alternadamente a referência e a cuvete de medição. Depois que ambos os feixes foram reorientados a luz de intensidade variável cai no detector, que gera um sinal de tensão alternada. A Figura 17 ilustra o esquema dos dois tipos de espectrofotômetro UV-Vis [82].

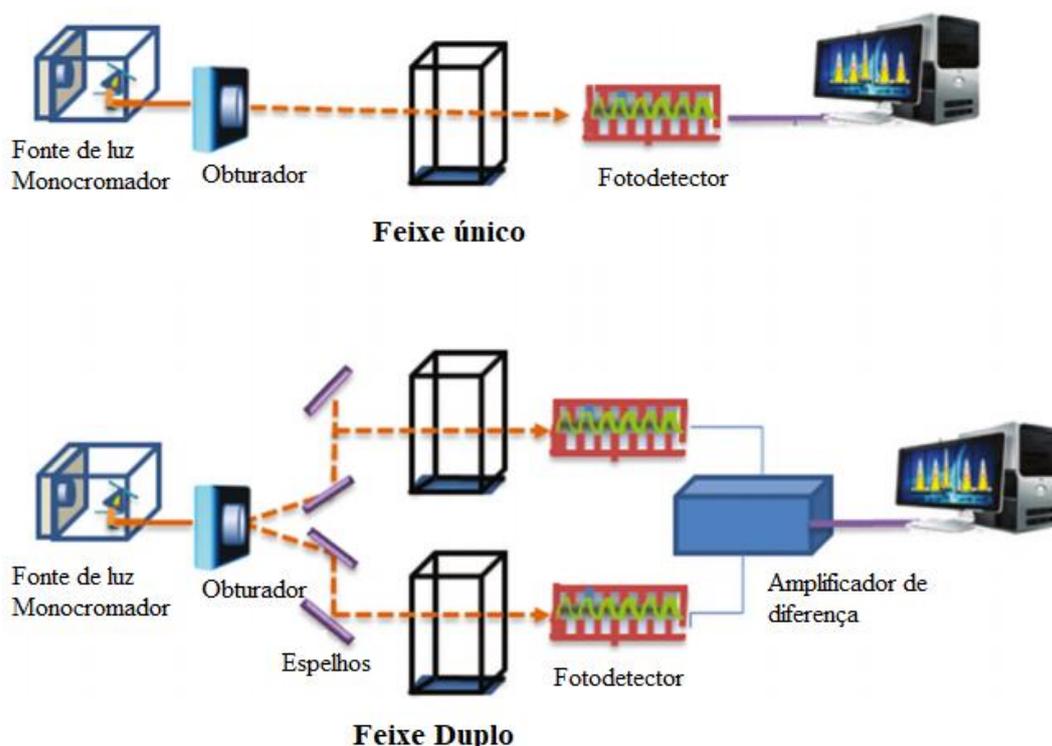


Figura 17. Representação esquemática de dois tipos de espectrofotômetros de UV-Vis (adaptado de [83]).

As bandas de absorção características dos elementos terras-raras na região do UV-Vis correspondem as transições dos elétrons na camada 4f, contudo, a espectroscopia UV-Vis dificilmente é utilizada para determinação de lantanídeos devido a baixa absorção molar das espécies. Em contrapartida, nos complexos de lantanídeos a espectroscopia UV-Vis é geralmente aplicada para evidenciar a coordenação entre os lantanídeos e o ligandos cromóforos com o objetivo de obter o efeito antena. No caso específico de sensores baseados em sistemas que envolvem a coordenação com íons lantanídeos, a espectroscopia

UV-Vis é extremamente útil para compreender o mecanismo de supressão de luminescência, uma vez que pode haver uma competição entre a absorção do analito com o sensor, ou a formação de um novo composto que absorve a radiação no mesmo comprimento de onda de excitação [84,85].

Os espectros UV-Vis dos compósitos foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu 2450 na faixa de 200 - 800 nm em uma cuvete de quartzo com caminho óptico de 10 mm.

3.3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma das técnicas mais versáteis utilizada para caracterização de materiais. É uma técnica muito simples em termos de preparação de amostras, e pode ser utilizada de diferentes formas. A sua versatilidade está ligada com o facto de que todas as amostras que possuem ligações químicas absorvem em diferentes frequências de radiação eletromagnética, especificamente na região do infravermelho que compreende as regiões com comprimento de onda maior que a luz visível (> 800nm) mas menor que as microondas (< 1 mm) [86].

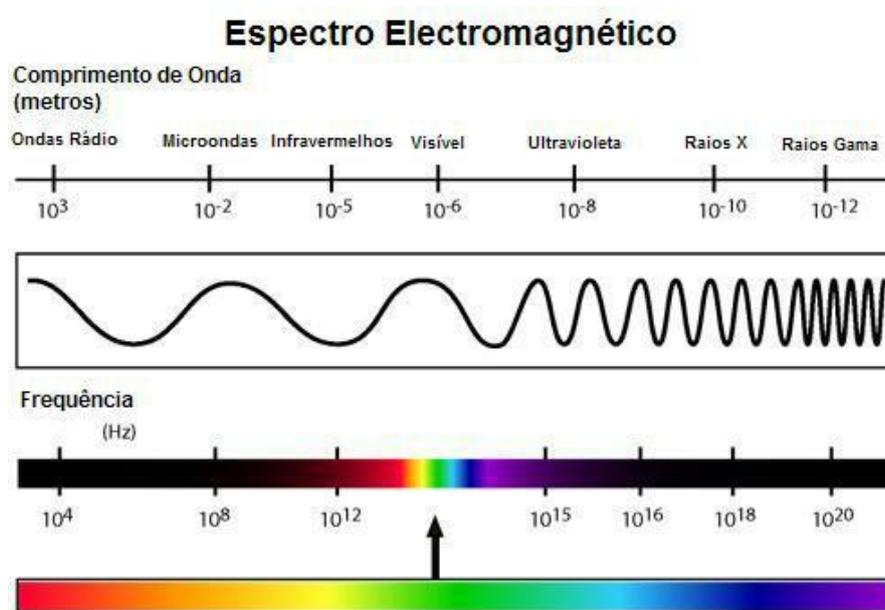


Figura 18. Espectro eletromagnético e a relação entre as diferentes radiações eletromagnéticas.

Existem muitas vantagens da utilização desta técnica, citando-se que é praticamente universal, ou seja, qualquer tipo de amostras pode ser analisada, como por exemplo, sólidos, líquidos, gases, pós, polímeros, orgânicos, inorgânicos, materiais biológicos, substâncias puras e misturas, etc. As informações obtidas a partir do espectro de infravermelho dão informações valiosas acerca da estrutura e concentração das moléculas; é uma técnica rápida e de fácil manuseio com baixo custo; e é altamente sensível, sendo uma pequena quantidade de amostra suficiente para realizar a análise [87].

A espectroscopia de infravermelho é utilizada na região vibracional que inclui radiação entre os comprimentos de onda (λ) 2.5 e 25 μm . Em química, no entanto, é mais comum utilizar-se a grandeza número de onda ($\bar{\nu}$) para descrever a radiação eletromagnética na região do infravermelho, pois o número de onda sendo o recíproco do comprimento de onda, é conseqüentemente proporcional a energia, de acordo com:

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} \quad (\text{Eq. 4})$$

Sendo assim, a técnica de infravermelho é baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula, e essas vibrações estão relacionadas com a perturbação proveniente das radiações infravermelho desde 400 a 4000 cm^{-1} que correspondem a alterações de energia da ordem de 8 a 40 kJ/mol, suficientes para produzir vibrações de alongação e deformação angular de ligações nas moléculas. Porém, nem todas as ligações absorvem energia no infravermelho, pois apenas ligações que possuem momento de dipolo que muda com o tempo são capazes de absorver essa radiação e também quanto maior for essa mudança de dipolo, maior será a intensidade da banda [86,88].

Existem basicamente dois tipos espectrofotômetros de infravermelho: os instrumentos dispersivos e os de transformada de Fourier (FT). A única diferença na resposta dos dois instrumentos é em relação ao tempo de aquisição do espectro, e apesar dos espectrofotômetros dispersivos terem sido muito utilizados nas décadas passadas, atualmente são raramente utilizados devido aos instrumentos de transformada de Fourier facilitarem a obtenção e velocidade de espectros de infravermelho. Basicamente, num espectrofotômetro de transformada de Fourier, o traçado do caminho óptico irá produzir um padrão (interferograma), que é um sinal que contém todas as frequências que formam o espectro infravermelho e através de uma operação matemática conhecida como transformada de Fourier, é possível separar as frequências das absorções individuais

contidas no interferograma, dessa forma, obtendo-se o espectro de infravermelho (Figura 19) [86].

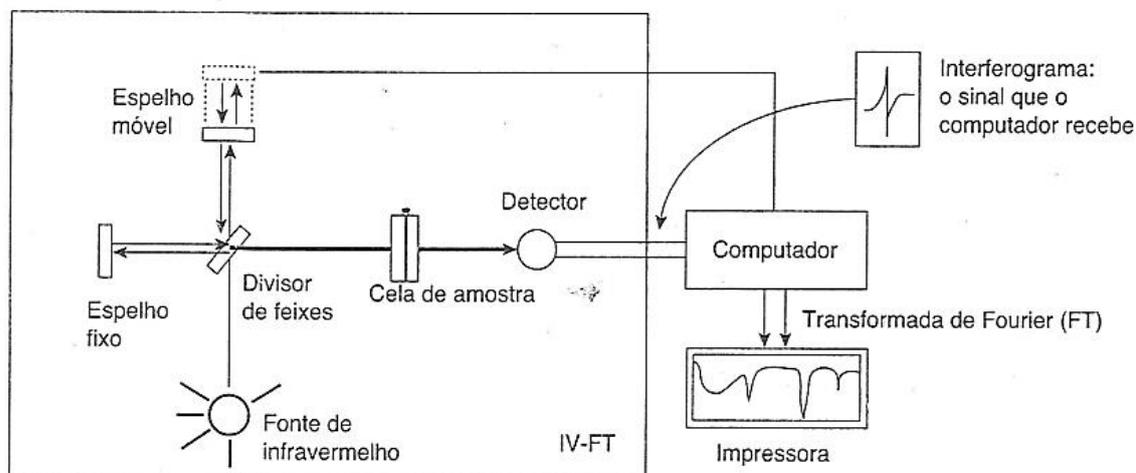


Figura 19. Diagrama esquemático de um espectrofotômetro por transformada de Fourier [86].

Os equipamentos de infravermelho equipados com ATR (*Attenuated Total Reflection*), permitem que as amostras sejam analisadas exatamente no estado em que se encontram, esse recurso é de extrema importância no caso de estudo de células e materiais biológicos. Equipamentos com ATR utilizam uma técnica de reflexão interna total resultando em uma onda evanescente, como na Figura 20.

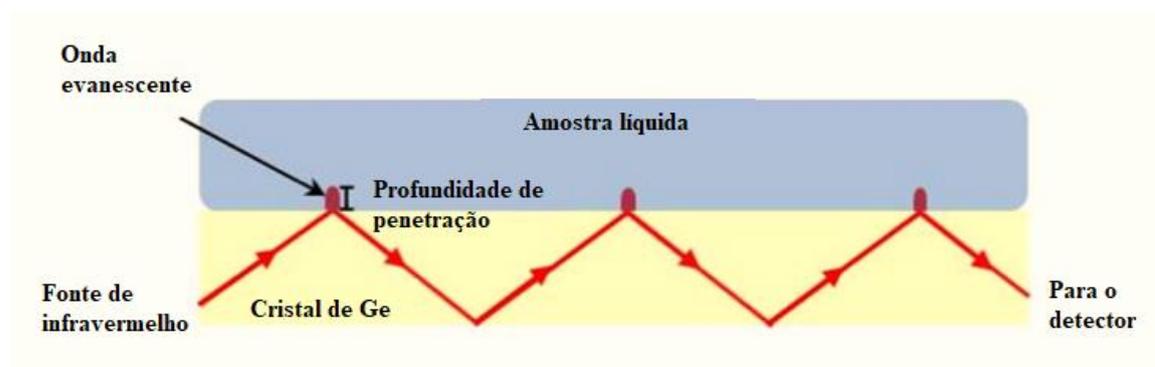


Figura 20. Ilustração da configuração de um elemento ATR com uma amostra. (Adaptado de [89]).

O funcionamento básico de um espectrofotômetro equipado com ATR é baseado em um feixe de luz IR que atravessa o cristal ATR (um cristal Ge) em um determinado ângulo, que reflete a superfície interna em contato com a amostra. Esse feixe é submetido a uma reflexão interna total e conseqüentemente é refletido várias vezes dentro do cristal.

Esta reflexão forma uma onda evanescente que se estende na amostra. Como a onda evanescente decai exponencialmente com a distância da interface, a profundidade de penetração será uma fração do seu comprimento de onda. Dessa forma, se uma amostra estiver em contato próximo com o elemento ATR, a onda evanescente perderá energia em frequências idênticas à absorbância da amostra. O feixe resultante pode ser usado para gerar o espectro de absorção da amostra, assim podendo medir de maneira direta o espectro IR. A grande vantagem desta técnica está relacionada com a variedade de amostras com que se pode trabalhar, facilidade na realização das experiências e o baixo custo do equipamento [89].

A técnica de espectroscopia de infravermelho pode conceder informações úteis em relação à interação entre metais e ligandos, como por exemplo, a vibração de grupos C=O, C-O, C=N, entre outras, que podem sofrer alterações com a presença de um íon lantanídeo coordenado, bem como o aparecimento de bandas específicas O-M em regiões de número de onda abaixo de 1000 cm^{-1} [90–92]. Os espectros de ATR-FTIR dos compósitos na fase gel foram obtidos à temperatura ambiente, no modo transmissão, em um espectrofotômetro Varian Cary 630. Os espectros foram obtidos com número de onda variando de 4000 a 400 cm^{-1} com uma média de 64 varrimentos e resolução espectral de 2 cm^{-1} . Utilizaram-se amostras de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA com concentração, $[\text{Ln}^{3+}] = 0.065\text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{PSA}] = 0.0175\text{ mol.L}^{-1}$ liofilizadas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.4 Espectroscopia de Fluorescência Estacionária

O conceito da palavra fluorescência pode ser entendido como a luz emitida por um átomo ou molécula subsequente à absorção de energia eletromagnética por este(a), mas este conceito pode ser dividido em duas categorias dependendo da natureza do estado excitado, sendo a fluorescência e a fosforescência. A fluorescência basicamente ocorre a partir de uma transição de espécies excitadas a partir do estado excitado singleto para o estado fundamental que emite um fóton. Por outro lado, a fosforescência aparece quando ocorre a transição entre estados excitados tripleto, no qual o sentido do spin do elétron no estado excitado sofre uma inversão, e portanto as transições para o estado fundamental são proibidas e as taxas de emissão são da ordem de $10^3 - 10^0\text{ s}^{-1}$, dessa forma sendo possível observá-la na ordem de milisegundos a segundos [93,94]. A Figura 21 ilustra o fenômeno da fluorescência nos compósitos de Eu e Tb respectivamente.



Figura 21. Compósitos luminescentes iluminados com uma lâmpada UV.

O fenômeno da fluorescência foi observado pela primeira vez por Sir John Frederick William Herschel em 1845, e atualmente é uma técnica extremamente útil para investigação e compreensão de processos moleculares, dessa forma, possui uma alta gama de aplicabilidade desde o estudo de reações que ocorrem em uma escala de tempo de nanosegundos até o desenvolvimento de novos sensores químicos e biológicos [93,95]. Os espectros de fluorescência geralmente são apresentados como espectros de emissão, em que apresenta a intensidade de fluorescência emitida em função do comprimento de onda (nanômetros).

Com o objetivo de compreender melhor a absorção e as várias formas de emissão de energia, em 1933 Aleksander Jablonski propôs um diagrama de energia para descrever o fenômeno da luminescência de vários compostos orgânicos. Atualmente esse diagrama é conhecido como Diagrama de Jablonski, e geralmente é utilizado para discutir a absorção e emissão da luz, bem como ilustrar processos que ocorrem em estados excitados [96]. O diagrama de Jablonski pode ser apresentado de diferentes formas, uma destas formas está ilustrada na Figura 22.

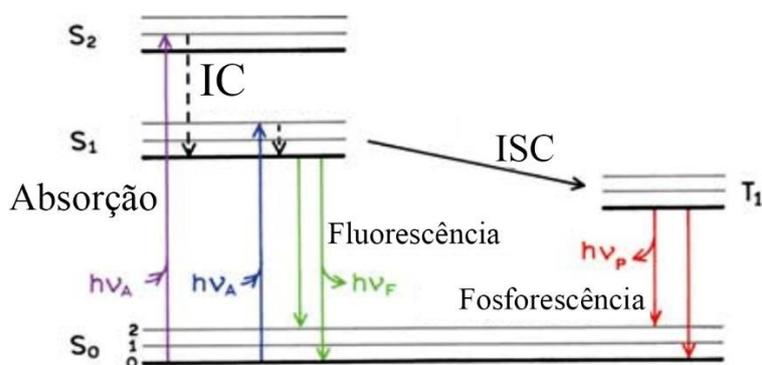


Figura 22. Diagrama de Jablonski; IC = conversão interna; ISC = cruzamento intersistema. (adaptado de [97]).

Os diagramas de Jablonski são fundamentais para a descrição dos processos envolvidos na absorção e emissão da luz, como por exemplo, a absorção de um fóton, conversão interna, cruzamento intersistema, fosforescência, transições tripleto, fluorescência, processos de supressão, etc. No diagrama da Figura 22, podemos observar os estados eletrônicos singletos, fundamental, primeiro e o segundo (S_0 , S_1 e S_2 respectivamente) e dentro destes níveis podem existir um conjunto de níveis energéticos vibracionais. As linhas verticais ilustram a absorção da luz que ocorrem em tempo da ordem de 10^{-15} s, após o processo de absorção um fluoróforo é excitado para algum nível vibracional mais alto de seus estados singletos S_1 e S_2 e a partir deste ponto, vários processos podem ocorrer. Algumas moléculas podem relaxar rapidamente para o nível vibracional mais baixo de S_1 num processo que é denominado de “conversão interna” e ocorre geralmente na ordem de 10^{-12} s; este processo não afeta a fluorescência pois a vida útil da fluorescência é próxima a 10^{-8} s, portanto o processo de fluorescência ocorre a partir de um estado excitado vibracionalmente equilibrado. Já o processo da fosforescência ocorre quando temos um evento chamado de cruzamento intersistema (*Intersystem crossing*) que é uma transição não radiativa entre dois níveis vibracionais da mesma energia que pertencem a estados eletrônicos com diferentes multiplicidades e, sendo assim, as emissões a partir destes estados T_1 são denominadas fosforescência, que possuem energias menores quando comparadas com a fluorescência. Em suma, podemos assumir que o espectro de emissão de fluorescência de uma molécula é independente do comprimento de onda de excitação, isto se deve ao facto de que quando um fluoróforo é excitado, o excesso de energia é dissipado rapidamente (10^{-12} s), levando o mesmo para o nível vibracional mais baixo de S_1 [94,96].

Outras características importantes relativas ao fluoróforo são o tempo de vida e o rendimento quântico. De uma maneira simples o rendimento quântico indica a relação entre os fótons emitidos e os fótons absorvidos, enquanto que o tempo de vida da fluorescência determina o tempo característico do processo em que a população das moléculas excitadas geradas no momento da excitação decaiam através das transições radiativas e não-radiativas para o estado fundamental [94,97]. Essas características citadas podem ser importantes para a caracterização de um sensor fluorescente e como método para avaliar os mecanismos envolvidos, porém a principal característica a ser quantificada quando busca-se trabalhar com um sensor fluorescente é a supressão da fluorescência. De maneira geral, a supressão da fluorescência se refere a qualquer processo que diminua a intensidade

de fluorescência de um fluoróforo. Existem vários processos e interações moleculares que podem acarretar essa diminuição, dentre elas, supressão colisional, supressão dinâmica, formação de complexos, reações no estado excitado, transferência de energia, e outros. De maneira geral, os processos podem ser classificados como supressão dinâmica (em que ocorre a interação do estado excitado do fluoróforo) e supressão estática (formação de complexos não fluorescentes). Portanto, a intensidade de fluorescência é medida em função da concentração do agente supressor e dessa forma, o fluoróforo atua como um indicador da presença do agente supressor. Para o caso de supressão dinâmica a diminuição da intensidade de fluorescência pode ser descrita através da equação de Stern-Volmer

$$\frac{I_0}{I} = \frac{F_0}{F} = 1 + K[Q] = 1 + k_q\tau_0[Q] \quad (\text{Eq. 5})$$

onde, I_0 e I são as intensidades de fluorescência na ausência e presença do supressor, K é a constante de supressão ou constante de Stern-Volmer, $[Q]$ é a concentração do supressor, k_q é a constante de supressão bi molecular e τ_0 e τ são os tempos de vida do estado excitado do fluoróforo na ausência e presença do supressor. Assim no processo de supressão dinâmica, como a colisão do fluoróforo com o supressor ocorre no estado excitado, o tempo de vida do estado excitado também é alterado, e como esse processo depende da difusão, a viscosidade e temperatura influenciam diretamente a supressão da fluorescência, aumentando a eficiência com o aumento da temperatura [98,99].

Por outro lado, a supressão estática pode ser descrita como:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_s[Q] \quad (\text{Eq. 6})$$

Neste caso, K_s representa a constante de supressão que pode ser definida como sendo igual a constante de associação do fluoróforo com o supressor. Na supressão estática, o tempo de vida do estado excitado não é alterado na presença do supressor, isto ocorre pois apenas uma porção do fluoróforo é complexada, dessa forma as moléculas de fluoróforo não complexadas permanecem sem alteração. A variação da temperatura neste caso não deve influenciar o efeito de supressão, apenas se houver casos que a temperatura afete a estabilidade do complexo formado [94,98,99]. A Figura 23 apresenta uma comparação entre a supressão dinâmica e estática.

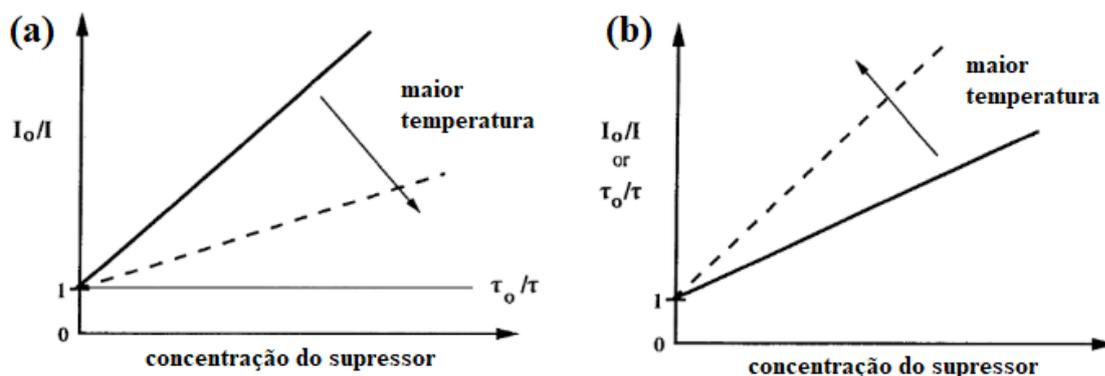


Figura 23. Comparação entre a supressão estática (A) e a supressão dinâmica (B) em função do aumento de temperatura (adaptado de [94]).

Um espectrofluorímetro moderno é representado na Figura 24 e ilustra os principais componentes e a forma geral do equipamento. As lâmpadas de deutério e tungstênio geralmente utilizadas em espectroscopia de absorção não são utilizadas nos espectrofluorímetros porque são fontes de fótons relativamente fracas. Sendo assim, é mais comum os equipamentos estarem equipados com lâmpadas do tipo arco de xénon, arco de xenon-mercúrio, lasers, diodos de lasers, etc. Dentre estas lâmpadas, a de arco de xenon é a mais comum em instrumentos comerciais, devido à ampla faixa que produz radiação desde o ultravioleta até ao infravermelho [96].

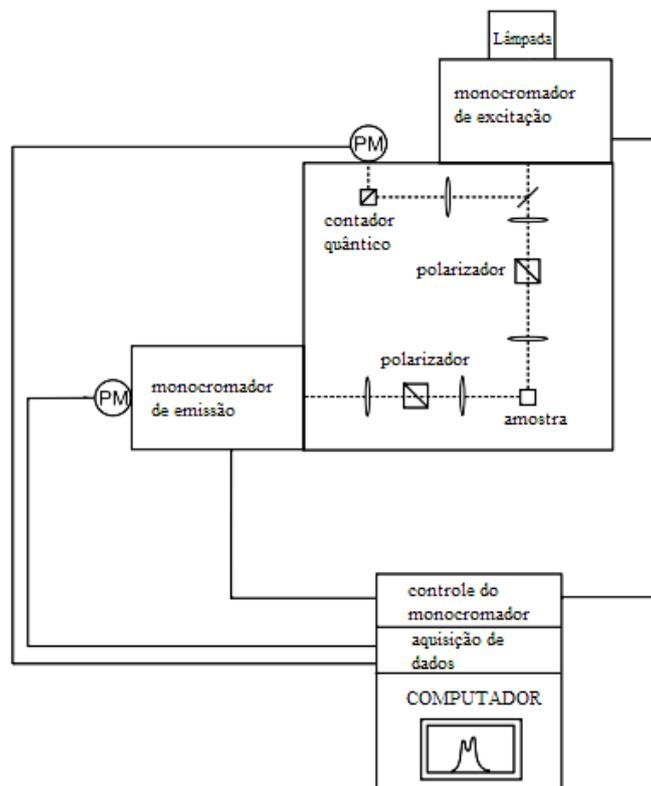


Figura 24. Esquema representativo dum espectrofluorímetro convencional (adaptado de [100]).

Num espectrofluorímetro, o monocromador é usado para selecionar o comprimento de onda de excitação. Este é, geralmente, um filtro de interferência que pode isolar comprimentos de onda com a resolução de alguns nanómetros. Em seguida, a radiação pode passar por um polarizador para selecionar um plano de polarização e, finalmente, incidir na amostra. A fluorescência é quantificada em um ângulo reto em relação ao feixe incidente e detetada e os dados armazenados num computador. O arranjo experimental de 90° do feixe incidente, relativamente à radiação de emissão, tem como objetivo minimizar a extensão da luz de excitação que passa para o lado da deteção. De referir que em amostras com alguma turbidez, a emissão da amostra pode sofrer interferências da dispersão da luz incidente [96,100].

Para as análises de luminescência foram usados os compósitos de PSA/Ln³⁺ na fase gel. E os contendo Phen na fase translúcida. Foram preparadas soluções de forma a que a concentração dos lantanídeos fosse igual a 65 mM e do PSA 17.5 mM. Nos restantes compósitos as concentrações da Phen e lantanídeos foram mantidas constantes e iguais a 50 mM, e a concentração do PSA é igual à atrás descrita.

Os espectros de fotoluminescência no estado estacionário foram obtidos através dum espectrofluorímetro Horiba Fluoromax-4[®], equipado com uma lâmpada de xénon de 150W, numa configuração de ângulo recto. Para os compósitos de európio (III), os espectros de excitação foram obtidos usando uma gama de comprimento de onda de 250 a 500 nm tendo a análise quantitativa sido baseada na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com emissão em 616 nm. Os espectros de emissão foram obtidos na região de 550 a 750 nm, com excitação a diferentes comprimentos de onda, dependendo dos compósitos: a 395 nm para o Eu(III)/PSA e a 348 nm e para o Eu(PSA)Phen. Para os compósitos de térbio (III), os espectros de excitação foram obtidos, tendo-se considerado a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ usando a gama de comprimento de onda de excitação de 250 a 500 nm com emissão a 545 nm. Os espectros de emissão foram obtidos na região de 450 – 650 nm com excitação a 369 nm e 273 nm respectivamente. Foram utilizadas, em todas as análises, fendas de excitação e emissão de 0.5 e 1 nm, respectivamente.

Os rendimentos quânticos de fluorescência foram obtidos no estado sólido (pó) das amostras de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA ($[Ln^{3+}] = 0.065 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$) e das amostras de Eu(PSA)Phen e Tb(PSA)Phen, através do método absoluto utilizando um espectrofotómetro Hamamatsu Quantaurus QY *absolute photoluminescence quantum yield* modelo C11347 (esfera integradora). Os sólidos foram obtidos na fase gel de compósitos Ln^{3+}/PSA e os contendo Phen na fase translúcida, a partir da liofilização a -20 °C.

3.3.5 Fluorescência resolvida no tempo

Quando as medidas de fluorescência são realizadas com uma fonte de luz e uma deteção contínua no tempo, são denominadas medidas de fluorescência no estado estacionário. Esta é a forma comum de medição de fluorescência, na qual a amostra é irradiada com um feixe de luz contínuo, sendo o espectro de emissão obtido. Já as medidas de fluorescência que são denominadas “resolvida no tempo” são utilizadas para medir a intensidade e o tempo de decaimento da fluorescência. Para tal, a amostra é exposta a um pulso de luz que possui uma largura inferior ao tempo do decaimento da amostra (que é medida e registada em uma escala de tempo de nanosegundos, ou inferior). Nesses períodos de tempo, extremamente curtos, muitos eventos podem acontecer como, por exemplo, a movimentação de moléculas, colisões, diferentes tipos de reações e interações. Assim, a

natureza do decaimento de fluorescência pode revelar detalhes sobre o microambiente do fluoróforo. Por isso, a técnica de fluorescência resolvida no tempo tem sido muito utilizada para a compreensão de mecanismos de moléculas fluorescentes que atuam como sensores químicos e biológicos [85,94,101].

Geralmente, o decaimento de moléculas a partir do estado excitado é independente da concentração do fluoróforo. Por conseguinte, as moléculas podem emitir luz independentemente umas das outras. Quando tal acontece, o tempo de vida de fluorescência de uma molécula é o inverso da fração do tempo de vida da desocupação do primeiro estado excitado singlete S_1 que regressam ao estado S_0 através de processos radiativos, não radiativos e cruzamento intersistema [102]. A taxa de desocupação no caso de um decaimento monoexponencial pode ser descrito como

$$[{}^1A^*] = [{}^1A^*]_0 e^{-t/\tau_F} \quad (\text{Eq. 7})$$

onde, $[{}^1A^*]$ e $[{}^1A^*]_0$ são as concentrações das moléculas nos estados excitados no tempo t e $t=0$, respectivamente e τ_F é o tempo de vida do estado excitado S_1 . O tempo de vida do estado excitado é definido pela média de tempo que a molécula dispende para regressar ao estado fundamental [102]. O tempo de vida de fluorescência pode ser definido como

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad (\text{Eq. 8})$$

sendo Γ a taxa emissiva do fluoróforo e k_{nr} a taxa de decaimento não radiativo para S_0 .

A análise do tempo de vida de fluorescência é relevante no desenvolvimento de sensores, pois baseia a deteção na diferença da média do tempo de vida entre as formas do sensor ligadas e livres de analito. Portanto, o sensoriamento através do tempo de vida pode basear-se na modulação do tempo de vida por um supressor que atua através dum mecanismo difusional (supressor dinâmico) ou, também, através da formação de uma nova molécula com um tempo de vida distinto. O grande interesse por esta técnica relaciona-se com a propriedade do tempo de vida de fluorescência não depender da concentração do fluoróforo, e a dispersão da luz não interferir nas medidas (i.e., a luz difratada não interfere com o decaimento fluorescente observado) [101].

A preparação das amostras para a análise do tempo de vida de fluorescência das amostras seguiu procedimentos similares aos citados na secção 3.3.4. De uma forma

sumária, os compósitos $\text{Ln}^{3+}/\text{PSA}$ e contendo Phen, foram preparados de forma a manter a $[\text{PSA}] = 17.5 \text{ mM}$. No caso dos primeiros, a concentração dos lantanídeos foi igual a 65 mM, enquanto no caso dos compósitos com Phen foram usadas as seguintes concentrações: $[\text{Ln}^{3+}] = 50 \text{ mM}$ e $[\text{Phen}] = 50 \text{ mM}$.

As medidas de fotoluminescência resolvida no tempo foram efectuadas utilizando um fluorímetro FLS 980 (Edinburgh Instruments, U.K.), no modo *Multi-channel scaling* (MCS). As curvas de decaimento de fluorescência foram obtidas por excitação dos compósitos de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA a 395 nm e 270 nm, respectivamente. O comprimento de onda de excitação utilizado para o Eu(PSA)Phen foi, 348 nm. A avaliação do decaimento de emissão foi efectuado usando as funções de decaimento mono e biexponencial, através do *software* de análise de dados Origin 8.0

3.3.6 Microscopia eletrónica de varrimento e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (SEM-EDS)

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) é uma técnica que permite a observação e caracterização topográfica e tridimensional da superfície de materiais orgânicos e inorgânicos, com imagens de alta resolução numa escala nanométrica. O esquema simplificado dum equipamento instrumental de um microscópio eletrónico de varrimento é apresentado na Figura 25. Duma forma básica, a detecção baseia-se na utilização dum feixe de eletrões de alta energia para a obtenção duma variedade de sinais na superfície do analito. O feixe de eletrões é gerado por uma “arma de eletrões” (*electron gun*), que tem como principal objetivo fornecer um feixe estável de eletrões com energia modulável. A produção do referido feixe de eletrões, em microscópios convencionais, pode ser conseguido através da utilização de filamentos de tungsténio ou LaB_6 , sendo que as fontes de emissão mais modernas são as de campo frio, térmico ou Schottky. A coluna do SEM é composta por um conjunto de lentes que controlam o caminho dos eletrões. A emissão de eletrões ocorre a uma energia entre 0.1 e 30 keV, sendo que os microscópios mais recentes conseguem produzir feixes de eletrões com um tamanho menor do que 10 nm de diâmetro suficiente para obter imagens com elevada resolução. A interação do feixe de eletrões com a amostra pode atingir uma profundidade de 1 μm , o que é suficiente para

gerar a reflexão dos sinais usados para formar imagem. O processo envolvido baseia-se nas quantidades de energia cinética que caracterizam estes eletrões e que posteriormente dissipam, através das interações eletrão-amostra, como resultado da desaceleração dos eletrões incidentes na amostra [103,104].

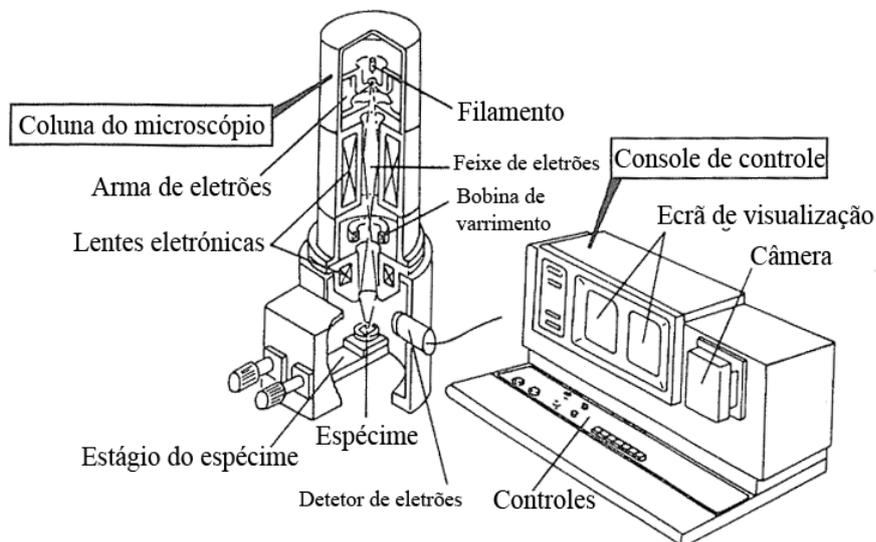


Figura 25. Representação esquemática duma coluna de um microscópio eletrônico de varrimento e respetiva consola de controlo (adaptado de [104]).

O feixe de eletrões em contacto com a amostra produz a emissão de eletrões secundários (SE) de baixa energia (<50 eV), eletrões retro espalhados (BSEs), emissão de luz (catodoluminescência), emissão característica de raios X e aquecimento. Num SEM convencional, um detector de eletrões secundários é utilizado para a obtenção de imagens. Os eletrões retro-espalhados são refletidos por espalhamento elástico e a intensidade desse sinal pode estar relacionada com o número atómico da amostra, enquanto que os raios X característicos são utilizados para análise elemental onde é possível identificar a composição dos elementos de uma amostra. Esses raios X característicos são emitidos quando ocorre a interação do feixe com os átomos da amostra. A utilização do sinal de energia característica para fins de análise elemental é comumente denominada de microanálise de raios X e o seu acrónimo mais utilizado é EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) [105].

Em conjunto com o EDS, os mapas de análise elemental por raios X, conhecidos como *elemental maps*, podem permitir uma avaliação mais detalhada das relações espaciais dos elementos constituintes duma microestrutura. O mapeamento de raios X foi evoluindo ao longo do desenvolvimento e atualmente as cores são utilizadas como uma ferramenta

para distinguir e combinar informações a respeito da composição elementar de uma mesma área. O mapeamento elementar é uma ótima ferramenta para avaliar a homogeneidade, a composição de superfícies e, também, em que circunstâncias a superfície das amostras não evidencia uma uniformidade composicional [106]. A microanálise de raios X, bem como a análise de SEM, são consideradas análises não destrutivas; dessa forma, o material pode ser analisado repetidas vezes sem haver perdas da amostra.

Para a análise de SEM, utilizaram-se amostras na fase gel de Eu(III)/PSA, Tb(III)/PSA e na fase translúcida de Eu(PSA)Phen, Tb(PSA)Phen e Eu,Tb(PSA)Phen. Os compósitos foram preparados de forma a obter o gel (ou a fase translúcida) com razões molares [PSA]/[Ln³⁺] variando de 0.43 a 0.25, e mantendo a [Phen] = 0.05 mol.L⁻¹. Estas amostras foram previamente liofilizadas a -20 °C e revestidas por pulverização catódica com uma fina camada de ouro. As micrografias de microscopia eletrônica de varrimento de alta resolução (HR-SEM) foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varrimento *ZEISS Merlin*, operando sob vácuo a 2 kV. A análise elementar em secções microscópicas dos compósitos foi realizada por espectroscopia de energia dispersiva - Oxford Instruments.

3.3.7 Reologia

O termo “reologia” está relacionado com o estudo do fluxo e da deformação da matéria. A sua origem ocorreu com a observação de comportamentos “anormais” de substâncias conhecidas e a dificuldade de explicar tais fatos com as terminologias definidas como “sólido” ou “líquido”. Dessa forma, a descrição das propriedades reológicas dos materiais foi necessária, além de novos métodos para medir e caracterizar propriedades de materiais reais quantitativamente [107,108]. Alguns conceitos importantes dentro da reologia são: a elasticidade, definida como a capacidade de um material armazenar a energia de deformação aplicada e também como a capacidade do material retornar a sua forma original depois de ser deformado e viscosidade, a capacidade do material em resistir ao fluxo e reflete a dissipação de energia deformacional através do fluxo. Através da uma força aplicada, todos os materiais irão responder exibindo um comportamento elástico ou viscoso. Contudo, eles podem ainda apresentar ambos os comportamentos e, nesse caso, são definidos como materiais viscoelásticos [109].

De uma forma geral, os materiais poliméricos (sólidos, líquidos, fundidos) podem ser considerados como materiais viscoelásticos, pois possuem simultaneamente respostas características de materiais viscosos, bem como características de materiais elásticos. Essa é, por exemplo, uma propriedade característica de materiais de elevado peso molecular. Os polímeros são materiais constituídos por moléculas de elevado peso molecular e as características intrínsecas de cada polímero irão influenciar no seu comportamento reológico [110]. As técnicas reológicas podem ajudar a compreender as propriedades mecânicas dos materiais e relacioná-las com a organização molecular. A força deformacional aplicada em uma amostra em medições reológicas é denominada de tensão (força por unidade de área). Dois principais grupos de testes reológicos podem ser utilizados: rotacionais e oscilatórios. Os ensaios dinâmicos oscilatórios envolvem a aplicação de uma tensão (deformação) sinusoidal de pequena amplitude, permitindo que as propriedades elásticas e viscosas da amostra sejam medidas simultaneamente, i.e., o módulo elástico (ou de armazenamento), G' e o módulo viscoso (ou de dissipação), G'' . A soma dos dois módulos corresponde ao módulo de cisalhamento complexo G^* [111]. As propriedades de G' e G'' são sensíveis a alterações no peso molecular de polímeros, distribuição de peso molecular e ramificações, podendo assim serem utilizadas para analisar interações entre fases e mudanças morfológicas. A relação dos parâmetros G' e G'' também fornece informações sobre o comportamento viscoelástico do material. Quando $G' > G''$ temos um comportamento predominante do tipo sólido, enquanto para $G'' > G'$ a nossa amostra apresenta um comportamento do tipo líquido. Por outras palavras, quanto mais sólida for a amostra ($G' > G''$), mais energia é necessária para que o material flua [110,112]. As medidas de reologia oscilatória podem fornecer indicadores sobre quando e em que circunstâncias um material é um gel e também o seu ponto crítico, que é o ponto em que o material muda o seu comportamento de sólido viscoelástico para líquido viscoelástico, ou vice-versa. Portanto a reologia oscilatória é considerada uma poderosa ferramenta de caracterização, pois variando a tensão aplicada e a sua frequência, uma ampla gama de comportamentos pode ser estudada [111].

Existem vários tipos de reômetros rotativos, e para a escolha da instrumentação deve-se considerar o material a ser analisado. No caso de materiais poliméricos (e materiais viscoelásticos) o reómetro mais adequado é baseado num disco circular (prato) e um cone de pequeno ângulo. A Figura 26 ilustra várias geometrias de cones e pratos usados em medições comuns. As geometrias cone e prato são montadas num eixo de simetria comum

sendo a amostra inserida entre eles. Neste método um dos elementos sofre rotação (parte superior) enquanto o outro é mantido estacionário [113].

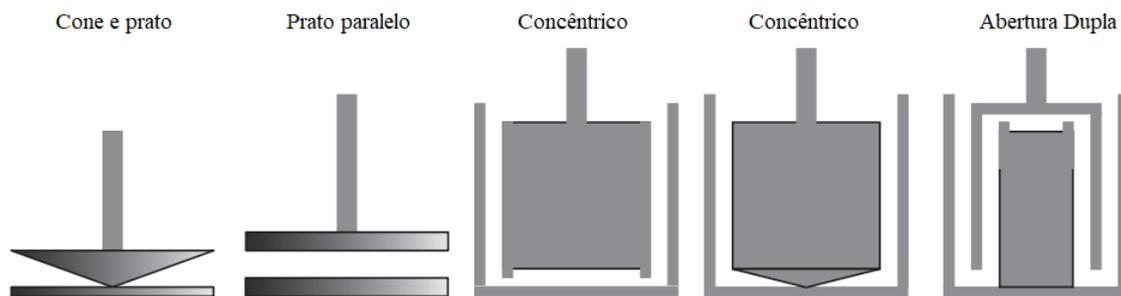


Figura 26. Geometrias de cones e pratos usados em reômetros (adaptado de [114])

As geometrias de cone e prato têm algumas vantagens, pois garantem um fluxo muito preciso e uniforme em toda a amostra, e a quantidade de amostra necessária à análise é baixa e, não menos importante, a acessibilidade à superfície para a colocação da amostra e limpeza é grande. Apesar das vantagens acima citadas, o uso com amostras com taxa de cisalhamento baixas pode ser afetado devido à dificuldade de se estabelecer e manter um espaçamento preciso entre o cone e a placa. Contudo, para amostras poliméricas e materiais elásticos, esta é, provavelmente, a melhor opção [113,114].

As medidas reológicas dos compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA foram estudadas com diferentes razões molares $[PSA]/[Ln^{3+}]$, em que constatou-se diferentes fases formadas. Para tais foi usado um reômetro Thermo Scientific HAAKE MARS III com sistema de cone-placa (Ti, 35mm, 1°) a 20°C. As propriedades reológicas foram analisadas por medidas oscilatórias. Um varrimento de tensão (1-100 Pa), a uma frequência fixa (1 Hz), foi inicialmente realizado para permitir a seleção de um valor de tensão correspondente à região viscoelástica linear. As medidas oscilatórias foram, em seguida, realizadas na gama de frequência (0.01 - 10 Hz).

3.3.8 Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica (TGA) consiste num método térmico que envolve a medida da perda da massa de uma amostra em função da temperatura ou tempo. Existem diferentes modos de utilização desta técnica. Um outro fator importante a considerar é o tipo de atmosfera utilizada. Esta pode ser oxidante, reativa ou inerte, conforme se utilizem gases como oxigénio, argón, hélio ou nitrogénio. Os resultados obtidos são geralmente

visualizados como a perda de massa em função da temperatura. A curva de TGA pode então ser utilizada para cálculos de mudança de massa que estão normalmente com transições de fase ou processos de degradação [115].

A configuração típica de um sistema de análise termogravimétrica é apresentada na Figura 27. Basicamente, o sistema é formado por uma eletrobalança que pode detectar massas inferiores a 0.1 μg , um forno que alcança temperaturas superiores a 2000 $^{\circ}\text{C}$, com uma velocidade de aquecimento regulável de 0.1 a 300 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

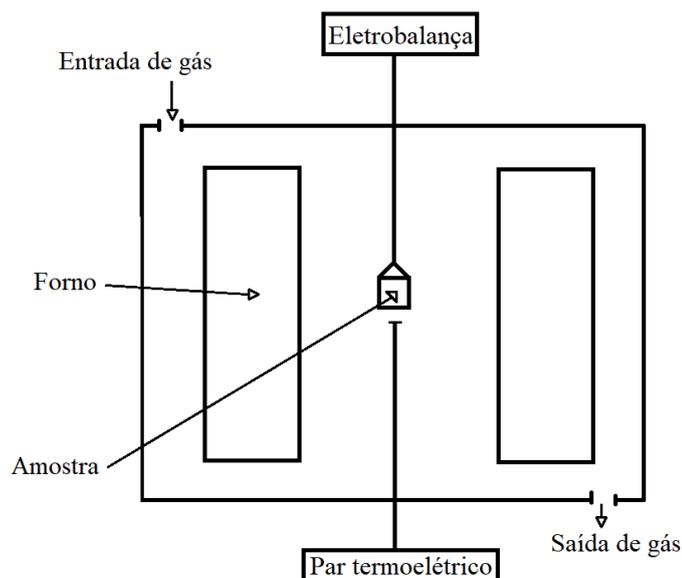


Figura 27. Representação de um sistema de análise termogravimétrica TGA (adaptado de [116])

Um polímero possui curvas de análise termogravimétrica características, pois é expectável que cada material apresente um padrão único de reações e perdas de massa a temperaturas específicas. Essas perdas de massa incluem compostos voláteis, umidade absorvida, solventes residuais, produtos de reação de cisão de cadeia, entre outras. Esses processos podem ser caracterizados por TGA e são úteis para conhecer a estabilidade térmica relativa de um grupo de polímeros. [116,117]. A presença de metais em redes poliméricas pode afetar profundamente a estabilidade térmica do composto. Tais efeitos têm relação com a forma como o metal interatua com o polímero. Ou seja, a presença do metal poderá aumentar a estruturação do polímero, o que resulta num aumento da temperatura de degradação, ou em sentido contrário promover a formação de estruturas com menores energias de ligação [118]. Portanto, a análise termogravimétrica é uma poderosa técnica que nos pode conceder informações importantes relativamente ao

desenvolvimento de sensores que envolvem polímeros para a detecção de diferentes espécies.

Para a obtenção dos termogramas utilizaram-se amostras de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA, na fase gel, sendo as concentrações dos lantanídeos e polielectrólito iguais a 0.065 mol.L⁻¹ e 0.0175 mol.L⁻¹, respectivamente. As amostras do gel foram previamente liofilizadas a - 20 °C. Os géis liofilizados foram transferidos para cadinhos de alumina e os termogramas foram obtidos utilizando um analisador termogravimétrico TG 209 F3 TarsusR (Netzsch Instruments). As amostras foram aquecidas de 30°C a 900°C, a uma velocidade aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera inerte de N₂ (com um fluxo de 20 ml min⁻¹).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese e caracterização dos compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA

4.1.1. Diagrama de fases Ln(III)/PSA

O estudo das interações entre poli(acrilato de sódio) (PSA) e íons lantanídeos (Ln^{3+}) em solução aquosa foi efetuado para melhor compreensão das interações envolvidas e das possíveis mudanças de fase que podem ocorrer, em virtude de interações eletrostáticas ou outras. Assim, procedeu-se, inicialmente, ao estudo do respetivo diagrama de fases (Figura 28). A análise detalhada dos diagramas da Figura 28 mostra a existência duma zona bem definida com várias transições de fase para concentrações de PSA inferiores a 15 mM, o aumento na concentração de Eu^{3+} (ou Tb^{3+}) promove uma separação de duas fases (DF; (b) para concentrações superiores de PSA ($[\text{PSA}] \geq 15$ mM), e dependendo da concentração de Ln^{3+} , cinco diferentes fases bem definidas podem ser observadas; (c) em geral, quando a concentração de PSA aumenta, a concentração de íons lantanídeos necessária para que ocorra a transição de fase é, também, superior; e (d) o comportamento das soluções contendo Eu^{3+} e Tb^{3+} é praticamente idêntico, com transições de fase ocorrendo para as mesmas razões molares $\text{Ln}^{3+}:\text{PSA}$. Tentando aprofundar o que está descrito no item (b), podemos observar (Figuras 28 e 29) que a adição contínua de Ln^{3+} ao PSA conduz a uma transição de fase que, inicialmente, corresponde à formação de uma fase turva (T) (uma região estreita representada com pontos cinzentos), seguido da gelificação da solução (G). A gelificação pode ser facilmente avaliada pelo método do tubo de ensaio invertido (*vide* Figura 29c). Posteriormente, com a contínua adição de íons lantanídeos o efeito inverso é promovido, levando à formação de um gel fraco (GF) (retratada com pontos azuis), seguindo-se a separação em duas fases bem distintas (pontos semi-preenchidos).

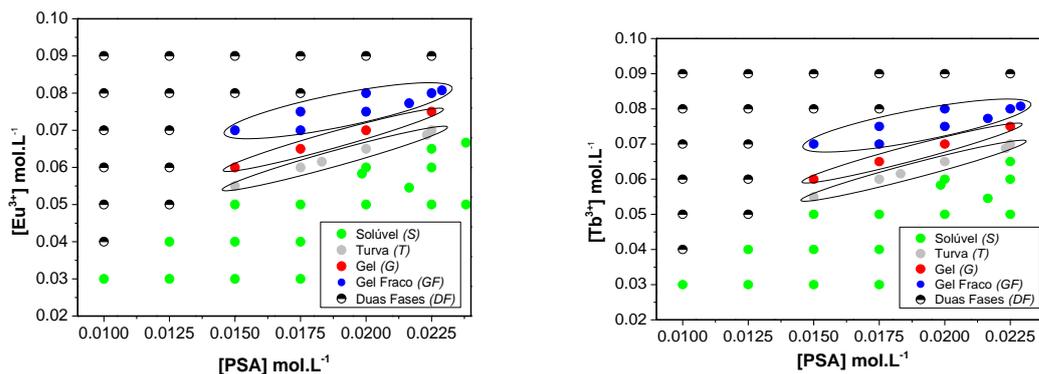


Figura 28. Diagrama de fases dos sistemas mistos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA, com diferentes razões molares, a 25 °C.



Figura 29. Fotografias das soluções mistas Eu(III)/PSA para diferentes razões molares (MR). $MR=[PSA]/[Eu^{3+}]$ e $[PSA]=0.0225 \text{ mol L}^{-1}$. (A) $MR=0.35$ (S), (B) $MR=0.32$ (T), (C) $MR=0.3$ (G), (D) $MR=0.28$ (GF), e (E) $MR=0.25$ (DF).

4.1.2. Transições de fase

O estudo detalhado das transições de fases é de primordial importância para compreender os processos envolvidos na interação entre o polímero e os íons lantanídeos.

Pode ser observado a olho nu que, numa estreita faixa da razão molares (onde, $MR=[PSA]/[Ln^{3+}]$), ocorrem quatro transições de fases. De forma a melhor entendermos as referidas transições, foram efetuadas análises reológicas e luminescentes, que serão discutidas nesta secção.

A variação dos módulos elástico G' e viscoso G'' com a frequência oscilatória fornece informações relevantes sobre a natureza viscoelástica do sistema. As medidas de varrimento da frequência oscilatória foram realizadas sob tensão constante (1 Pa). Como podemos observar na Figura 30, as soluções de Eu(III)/PSA que contém menores

concentrações de Eu^{3+} , correspondem à região turva (T) na Figura 29 (pontos cinzas), e o módulo viscoso G'' é superior ao módulo elástico G' , confirmando um comportamento típico de um líquido viscoso [119,120]. É importante notar que o módulo elástico (G') tende a aumentar com o aumento da frequência, em todos os casos da região turva. Esse aumento pode ser justificado pela ocorrência de um processo de relaxação induzida pelas interações entre os íons lantanídeos e a estrutura polimérica [119,121].

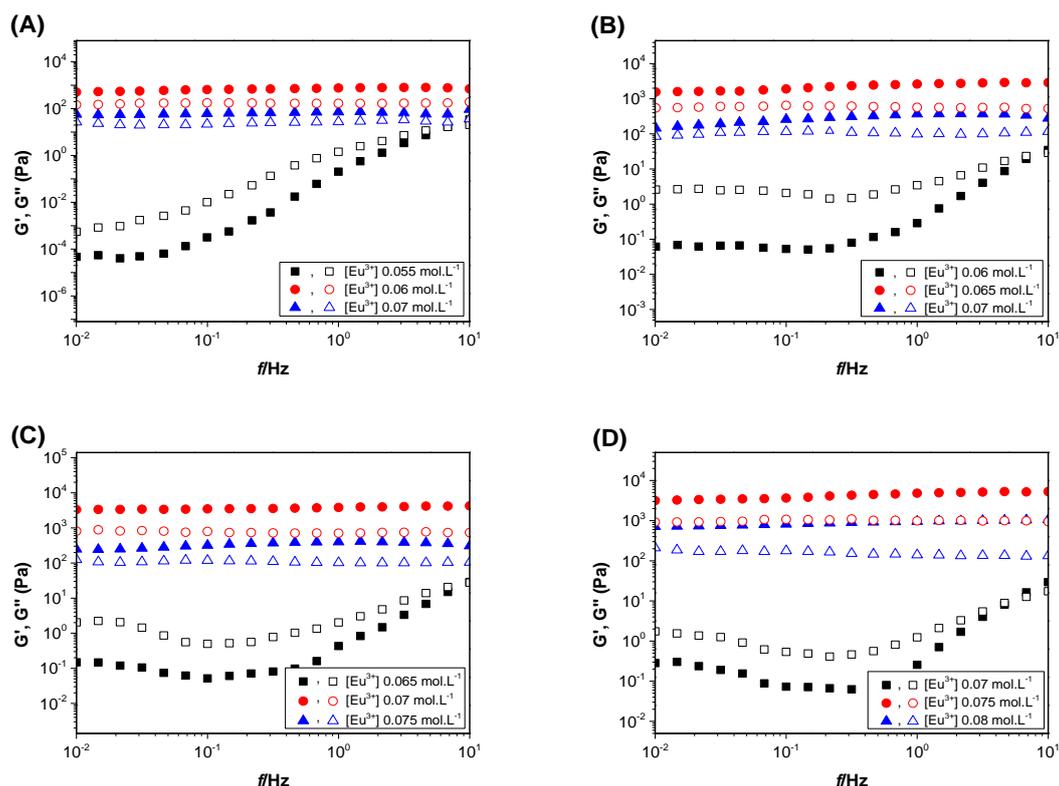


Figura 30. Dependência do módulo de armazenamento G' (símbolos sólidos) e o módulo de dissipação G'' (símbolos abertos) em função da frequência para o Eu(III)/PSA . Efeito da concentração inicial de PSA, sendo: (A) $[\text{PSA}]=15$ mM, (B) $[\text{PSA}]=17.5$ mM, (C) $[\text{PSA}]=20$ mM e (D) $[\text{PSA}]=22.5$ mM, a 25 °C.

Com um aumento inicial da concentração de íons Eu(III) , o módulo de elasticidade G' torna-se maior do que o módulo de perda G'' , indicando que essas formulações possuem um comportamento semelhante a um gel (pontos vermelhos). Comparando os testes de varrimento dos géis obtidos para diferentes concentrações iniciais de PSA (Figura 30), podemos concluir que se dá uma diminuição nas características elásticas quando há um maior aumento na concentração de Eu(III) , uma vez que o valor de G' diminui quando há a formação de um gel fraco (pontos azuis). Isso indica que, na formação da fase gel (pontos

vermelhos), o gel é mais estruturado. No entanto, com o aumento da concentração de íons trivalentes o referido gel torna-se mais fraco. Tal está de acordo com as observações das regiões demarcadas como gel e gel fraco descritas anteriormente. Outro ponto relevante está relacionado com o facto de nas fases gel e gel fraco (pontos vermelhos e azuis, respectivamente) existir apenas uma pequena dependência dos valores de G' e G'' em função da frequência. Este facto pode ser explicado pelo processo de relaxação se tornar mais lento devido à ocorrência de mais interações entre os íons trivalentes e a cadeia polimérica de PSA [119].

Um comportamento reológico similar (isto é, as três fases diferentes também foram confirmadas por medições de varrimento de frequência) foi encontrado para sistemas contendo Tb(III), - Figura 31.

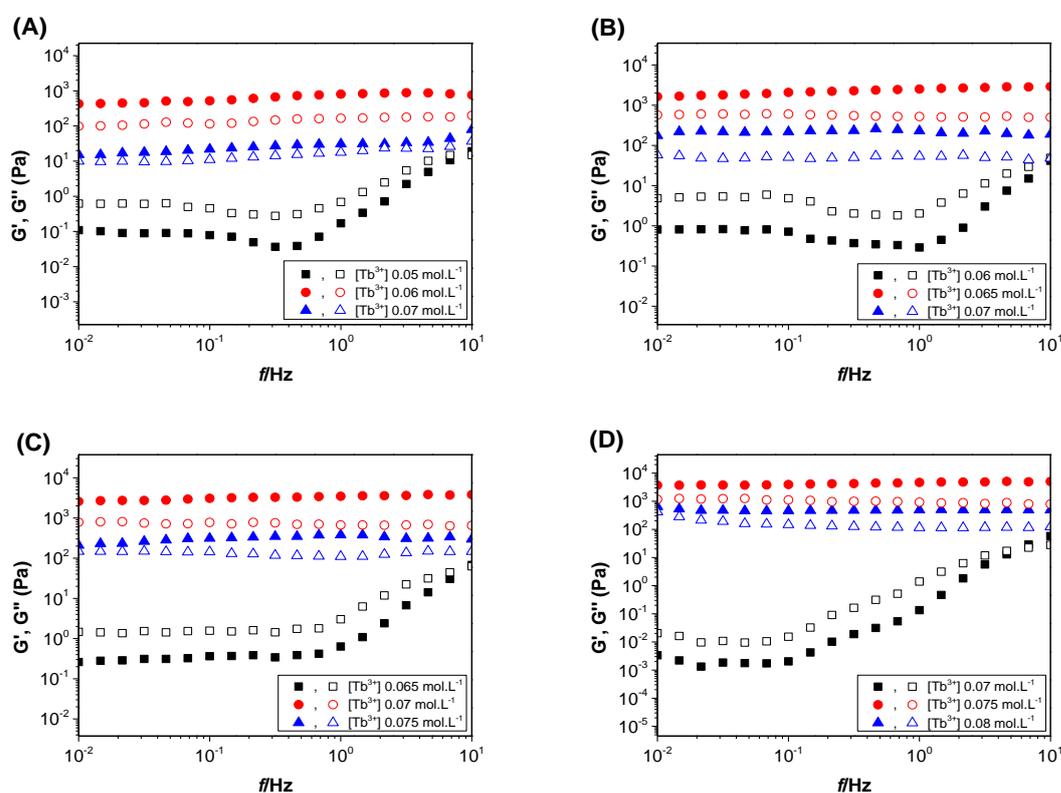


Figura 31. Dependência do módulo de armazenamento G' (símbolos sólidos) e o módulo de dissipação G'' (símbolos abertos) em função da frequência para as soluções e Tb(III)/PSA. Efeito da concentração inicial de PSA, sendo: (A) [PSA]=15 mM, (B) [PSA]=17.5 mM, (C) [PSA]=20 mM e (D) [PSA]=22.5 mM, com diferentes concentrações de $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, a 25 °C.

Comparando o comportamento reológico dos sistemas Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA podemos ver dois perfis muito semelhantes para os valores de G' e G'' , bem como na formação das diferentes fases. Este comportamento reológico sugere que a interação dos íons trivalentes Eu^{3+} e Tb^{3+} com o PSA ocorra de forma semelhante, justificado por ambos os catiões possuírem carga trivalente

Os íons lantanídeos fotoativos, tais como o Eu^{3+} e o Tb^{3+} , apresentam uma luminescência bem definida resultante das transições $f-f$. Esta propriedade é de grande importância para uma avaliação das interações entre esses íons e, por exemplo, agentes quelantes [122,123], uma vez que eles podem fornecer informações sobre o ambiente de coordenação [124].

Com o objetivo de avaliar o efeito da razão molar PSA/Ln(III) nas propriedades luminescentes dos íons lantanídeos, em solução aquosa, foram inicialmente obtidos os espectros de excitação de fluorescência, de forma a verificar inicialmente a dependência da região de excitação da adição (concentração) do PSA (Figura 32). Os espectros de excitação foram obtidos pela monitorização das principais transições do Eu(III) e Tb(III) a 616 nm e 545 nm respectivamente. Os picos de excitação do Eu(III) a 362, 367, 377 e 395 nm são atribuídas às transições ${}^4\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$ e ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{L}_7$, respectivamente. Por outro lado, os picos de excitação do Tb(III) observados a 358, 369 e 377 nm correspondem às transições ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_9$, ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{L}_{10}$ e ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_6$, respectivamente [125,126].

Da análise da Figura 32 podemos concluir que não há alteração significativa nos espectros de excitação e, conseqüentemente, os comprimentos de onda de excitação foram mantidos nos 395 e 369 nm para os compósitos de Eu(III) e Tb(III), respectivamente [64,65].

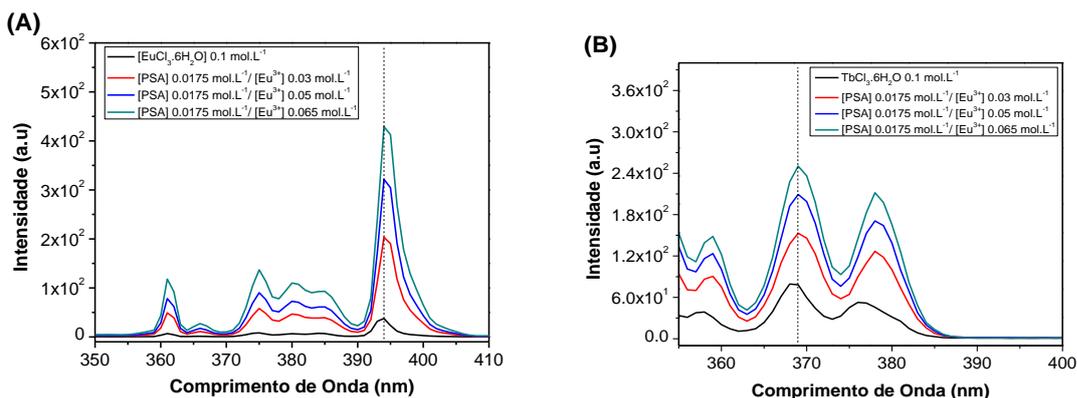


Figura 32. Espectro de excitação do $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A) e $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (B) na ausência e presença de [PSA] 17.5 mM ($\lambda_{\text{cm}} = 616$ nm e 544 nm respectivamente), a 25 °C.

A Figura 33 apresenta a dependência da emissão de fluorescência, dos compósitos mistos Ln(III)/PSA, da concentração de Ln(III) (considerando uma ampla gama de concentrações, de forma a conter as diferentes fases observadas na Figura 28). Numa primeira abordagem, podemos observar que o espectro de emissão, para ambos os sistemas, são similares aos observados para as soluções aquosas do Eu(III) e Tb(III) na concentração 0.01 mol.L⁻¹ na ausência do PSA [127]. Por outras palavras, nos sistemas baseados em Eu(III)/PSA, podem ser identificadas cinco diferentes bandas a 580, 590, 616, 652 e 689 nm, relacionadas com as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0,1,2,3,4$, respetivamente), enquanto que para os sistemas Tb(III)/PSA as bandas de emissão a 487, 545, 584 e 620 nm correspondem à desativação dos estados excitados do Tb^{3+} : $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=6,5,4,3$, respetivamente) [128].

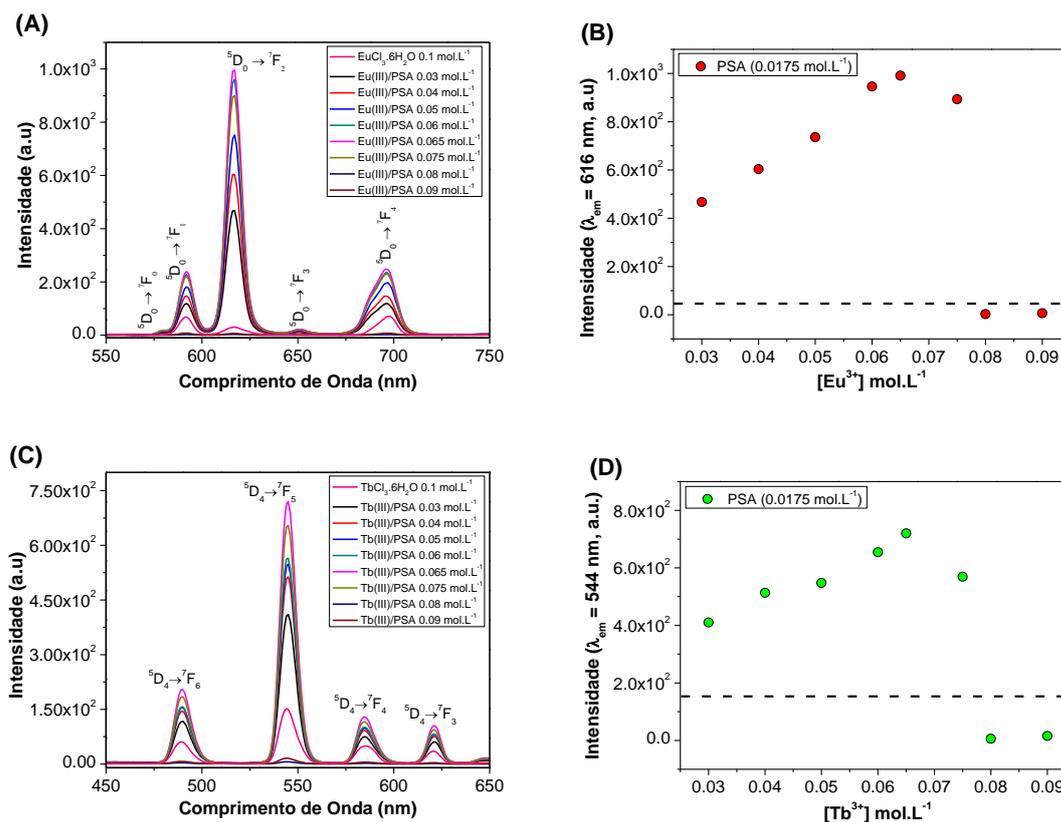


Figura 33. Espectros de emissão de fluorescência para os compostos Ln(III)/PSA ($[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$) e sua correspondente dependência da intensidade no comprimento de onda máximo de emissão nas diferentes concentrações de Ln(III). (A-B) $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$; (C-D) $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\lambda_{\text{exc}} = 369 \text{ nm}$. As linhas tracejadas indicam a intensidade de emissão de uma solução aquosa dos respectivos íons lantanídeos na ausência de PSA, a 25°C .

Analisando os sistemas contendo Eu(III) (Figura 33 A e B), é possível notar que, na presença de PSA, a emissão de luminescência é mais intensa que a solução aquosa de Eu(III). Os baixos coeficientes de absorção molar para os lantanídeos são bem conhecidos, o que explica a baixa intensidade de emissão das respectivas soluções aquosas [61]; contudo, a maior intensidade de emissão observada na presença do PSA sugere a ligação de Eu(III) a os grupos carboxilatos do PSA. Esta interação ocorre com a diminuição no número de moléculas de água coordenadas ao íon lantanídeo. Uma vez que moléculas de água coordenadas ao lantanídeo diminuem a emissão da luminescência, devido à desativação do estado excitado por vibração [63,123,129], a interação com o polielectrólito conduz a um aumento da intensidade de emissão. Comparando o espectro de emissão do $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com o Eu(III)/PSA, é possível ainda observar que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ também observada

em soluções contendo PSA. O fator de assimetria [130], a razão da intensidade integrada das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, são maiores que 1 para solução aquosa de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e menor que 1 para Eu(III)/PSA , mostrando que neste último caso, os íons Eu(III) se encontram num ambiente de coordenação assimétrica [131]. Os rendimentos quânticos de fluorescência (Φ) de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA , na fase gel, foram determinados e são iguais a 9.7% e 17.3%, respectivamente. A diferença obtida nos valores de Φ podem indicar que o Eu(III) no Eu(III)/PSA se encontra num ambiente que apresenta maiores perdas não radiativas [132].

A partir de uma análise mais detalhada da Figura 33, pode-se observar que a intensidade de emissão de fluorescência (I) é dependente da concentração de Eu(III) . Inicialmente ocorre uma variação linear da dependência da I em função da $[\text{Eu(III)}]$ (S); para $[\text{Eu(III)}]$ superiores a 0.05M o declive da dependência de $I=f([\text{Eu(III)}])$ aumenta, até que um máximo na fase gel (G) é alcançado para uma $MR=0.27$. Para razões molares menores (GF e DF), a supressão da intensidade de emissão do Eu(III) é significativa, e sua causa pode ser devido à repulsão eletrostática entre Eu(III) e Eu(III)/PSA [133].

Essa dependência da intensidade de emissão de luminescência com o MR está de acordo com os resultados obtidos através de medições reológicas, assim como com o diagrama de fases. O aumento da emissão de luminescência é desencadeado pela interação entre os íons Eu^{3+} e os grupos carboxilatos do PSA; resultados similares podem ser encontrados na literatura para a interação entre íons Eu(III) e grupos quelatos [134], ou poliamino carboxilatos [38,135]. É importante notar também que a estequiometria de interação máxima (correspondente à fase gel) ocorre para 1:3.7 (Eu(III):PSA). Uma vez que o número de unidades de monómeros repetidas por cadeia é 22, conforme o peso molecular do polímero que foi utilizado, a concentração de acrilato de sódio (SA), na concentração máxima de interação, é igual a 0.385 M, a qual corresponde a uma razão molar $[\text{SA}]/[\text{Eu(III)}] \approx 6$. Essa razão molar é superior à correspondente neutralização de carga dos lantanídeos (+3). Uma possível explicação está relacionada com a disponibilidade de grupos carboxilato para complexar com Ln(III) ; devido ao impedimento estereoquímico dos grupos carboxilato das cadeias de PSA, o número de grupos carboxilatos efetivos disponíveis para coordenar com Ln(III) é menor que o número total de grupos carboxílicos disponíveis [136]. Resultados semelhantes foram também encontrados para sistemas envolvendo íons lantanídeos e, por exemplo, surfactantes

aniônicos [137,138]. Para tais sistemas foi demonstrado que a estequiometria máxima de interação correspondia a uma estequiometria de ca. 4:1 (iões trivalentes: dodecil sulfato) devido a uma mudança estrutural permitindo um melhor empacotamento do dodecil sulfato ao redor dos iões metálicos formando estruturas lamelares [64,139]. De facto, os grupos carboxilatos podem coordenar-se com metais de diferentes formas, levando assim os lantanídeos a possuírem número de coordenação superiores a 6 [52,62].

Os diferentes modos de coordenação e o elevado número de coordenação podem ocorrer por diferentes motivos, de entre eles podemos indicar: os iões lantanídeos atuam como ácidos fortes de Lewis, são oxofílicos e requerem altos números de coordenação, e não apresentam preferência de geometria de coordenação. Os iões Ln^{3+} podem coordenar-se com até oito grupos carboxilatos e moléculas de solvente, em particular aquelas contendo átomos oxigénio (por exemplo, água) com geometrias irregulares de coordenação. Devido à ausência de geometria definida, os átomos de coordenação podem aproximar-se dos iões Ln^{3+} em qualquer direção, tornando possível diferentes modos de coordenação: monodentados, bidentados, tridentados ou quelantes. A Figura 34 apresenta alguns possíveis modos de coordenação de iões Ln(III) [140].

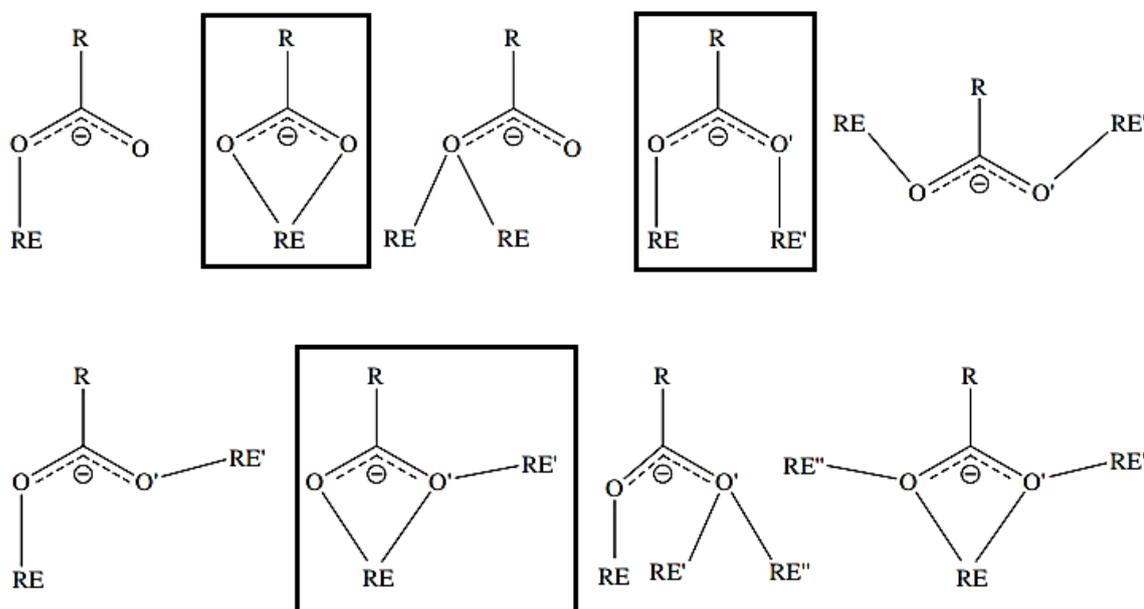


Figura 34. Modos de coordenação possíveis para complexos lantanídeos-ácido carboxílico [140]. (RE = ião terra-rara)

Uma outra questão relevante está relacionada com a diminuição do comportamento elástico dos géis observado com a diminuição da intensidade da luminescência, para

soluções Ln(III)/PSA, na presença de um excesso de íons Ln^{3+} . Foi demonstrado, usando simulações de Monte Carlo, que em misturas polião-ião lantanídeo, na presença de um excesso de íons trivalentes, os poliões sofrem uma modificação conformacional, através duma expansão das cadeias, semelhante à formação dum gel fraco, e consequente dissociação de íons trivalentes [141]. Por outras palavras, a fase “gel” é caracterizada pela ocorrência duma maior quantidade de interações Ln^{3+} – PSA favoráveis; contudo, se houver um excesso de Ln^{3+} , o gel expandir-se-á, formando duas fases, e a intensidade de emissão de luminescência diminui, na sequência da maior hidratação dos íons Ln^{3+} .

O comportamento de Tb(III) na presença de PSA é bastante semelhante ao observado e discutido para Eu(III), devido a natureza semelhante dos íons. Por conta disso consideramos que os mesmos processos possam ocorrer.

4.1.3. Caracterização de géis compósitos baseados em Ln(III)/PSA

Na sequência dos estudos anteriores verificou-se que os compósitos de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA na fase de gel ou liofilizado apresentam uma emissão de luminescência bem definida na zona do vermelho e do verde, respetivamente (Figura 35). Tal comportamento possibilita um potencial de aplicações destes materiais. Neste sentido, as fases gel foram caracterizadas de forma mais aprofundada, sendo os resultados a seguir apresentados e discutidos.

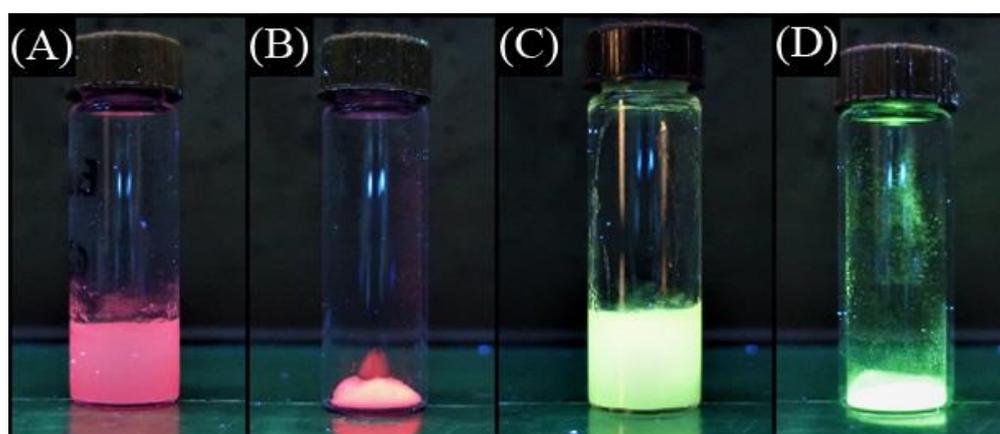


Figura 35. Fotografias de géis de Eu(III)/PSA (painel esquerdo) e Tb(III)/PSA (painel direito), antes (A,C) e depois (B,D) da liofilização, sob radiação UV (365 nm). a 25 °C. $[\text{Ln}^{3+}] = 0.065 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{PSA}] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$.

A ligação do Eu^{3+} e Tb^{3+} às cadeias do poli(acrilato de sódio) foram confirmadas através de análises de FTIR (Figura 36). O PSA apresenta uma banda centrada a 2952 cm^{-1} relativa ao alongamento da ligação metilénica das cadeias alquílicas. A análise das bandas relacionadas com os grupos carbonilo e a ligação C-O dos grupos carboxílicos é particularmente útil, devido à sua posição, para uma avaliação da interação com os iões lantanídeos. A banda do alongamento assimétrico do grupo carbonilo localizada a 1550 cm^{-1} apresenta-se deslocada no espectro dos géis Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA . Os dois picos observados no espectro do PSA em 1453 cm^{-1} e 1407 cm^{-1} referem-se ao alongamento assimétrico e simétrico da ligação C-O no grupo carboxílico, respectivamente. Após a ligação de coordenação, o primeiro modo vibracional torna-se um ombro, enquanto o segundo apresenta um deslocamento para números de onda superiores, em consequência do aumento de ordem do modo vibracional. As alterações no número de onda dos modos vibracionais sugerem a coordenação entre os iões lantanídeos e o PSA via grupos carboxilato [133,142–144].

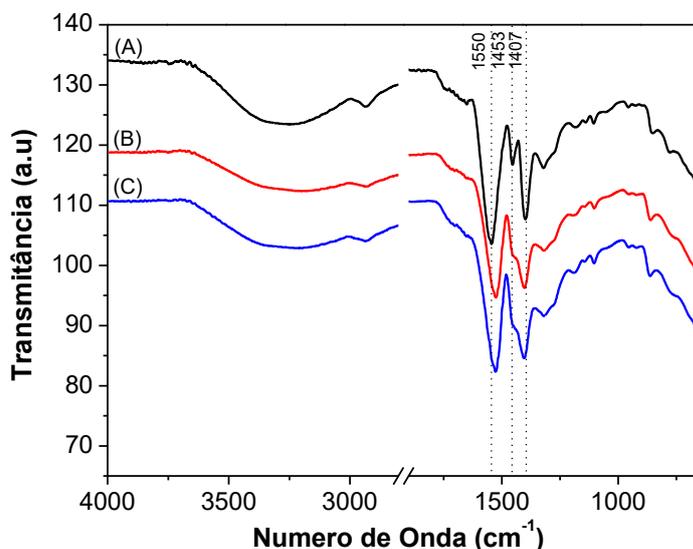


Figura 36. Espectro FTIR do: (A) PSA; (B) gel Eu(III)/PSA ($[\text{Eu}^{3+}] = 0.065\text{M}$, $[\text{PSA}] = 0.0175\text{M}$); (C) gel Tb(III)/PSA ($[\text{Tb}^{3+}] = 0.065\text{M}$, $[\text{PSA}] = 0.0175\text{M}$).

A confirmação da presença de Eu(III) e Tb(III) nos géis foi adicionalmente confirmada por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (SEM-EDS). A partir da análise das micrografias de SEM (Figura 37), pode-se concluir que os géis liofilizados apresentam uma superfície lisa e sem traços característicos.

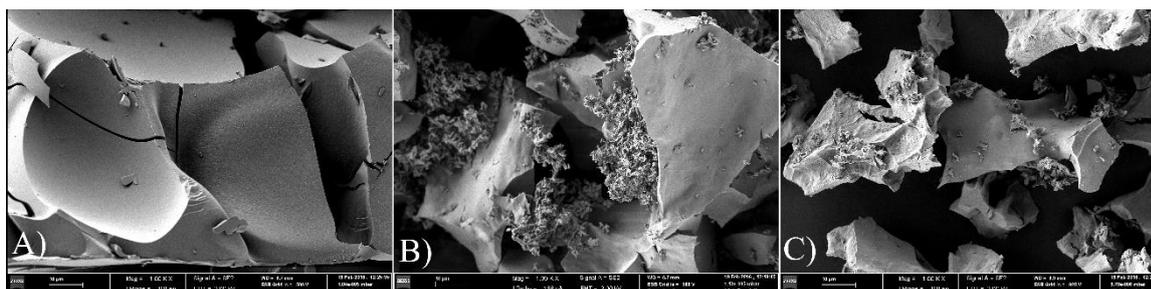


Figura 37. Micrografias de SEM de (A) PSA, e géis liofilizados de (B) Eu(III)/PSA e (C) Tb(III)/PSA. $[Ln^{3+}] = 0.065 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$. Ampliação 1000x.

Os espectros de EDS, por sua vez, foram obtidos numa região da superfície de aparência homogénea (Figura 38). As análises de EDS foram importantes para analisar e identificar diferentes estruturas observadas. A quantidade de Eu(III) e Tb(III) no gel é aproximadamente 28% e 23% (massa/massa), respectivamente.

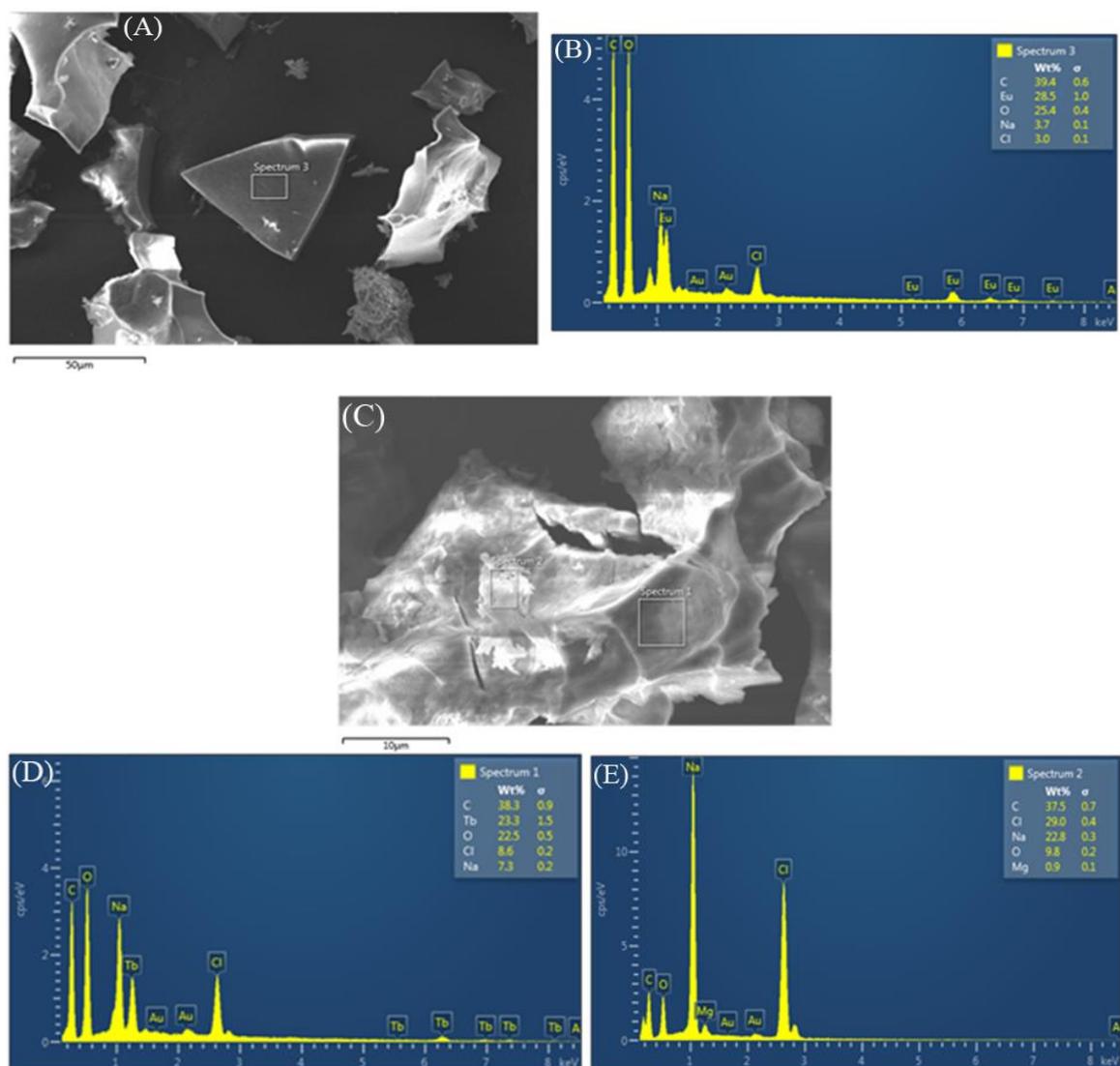


Figura 38. Micrografia SEM de géis liofilizados de Eu(III)/PSA (A) e respectivo espectro EDS (B), e micrografia SEM de géis de Tb(III)/PSA (C) e seus respectivos espectros EDS obtidos em diferentes regiões da amostra (D) e (E).

A diferença observada em relação à quantidade de Ln(III) presente nos géis Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA pode estar relacionada com a área de amostra analisada, pois ambos os géis foram sintetizados nas mesmas condições e concentrações. Além disso, os mapas elementares dos géis apresentaram uma distribuição uniforme e homogênea para ambos os compósitos (Figura 39 e 40). É ainda de realçar a identificação de estruturas cristalinas de NaCl depositadas na superfície dos géis. Tal é justificado pela formação de sal de cloreto de sódio, em consequência da interação dos contra-íons

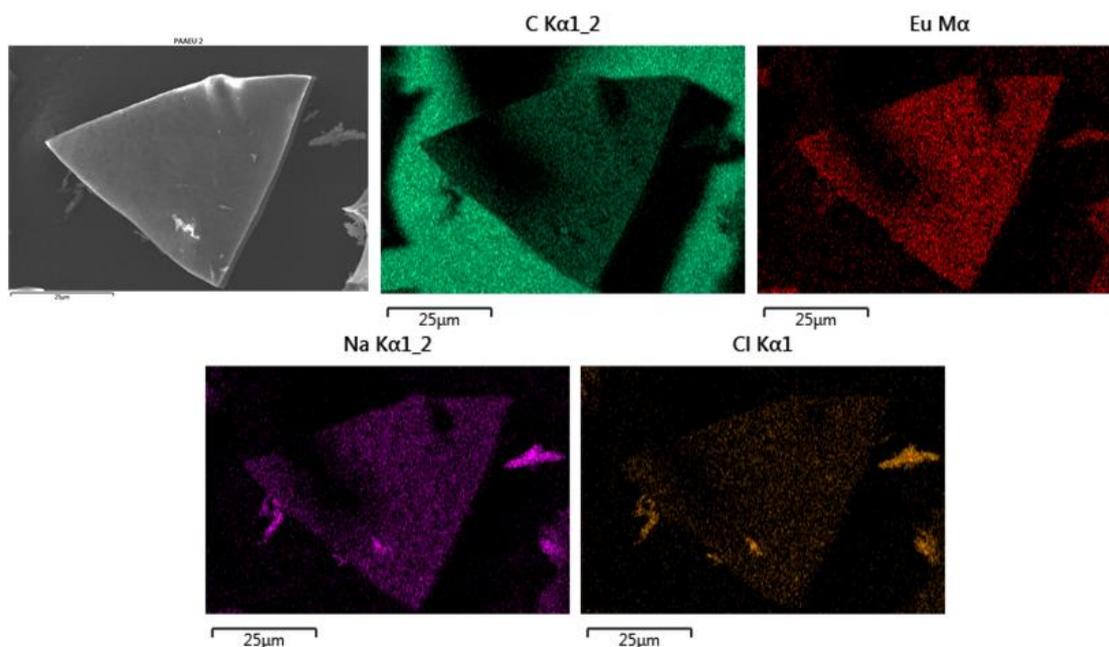


Figura 39. Mapas elementares de géis liofilizados de Eu(III)/PSA. $[Eu^{3+}] = 0.065 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$.

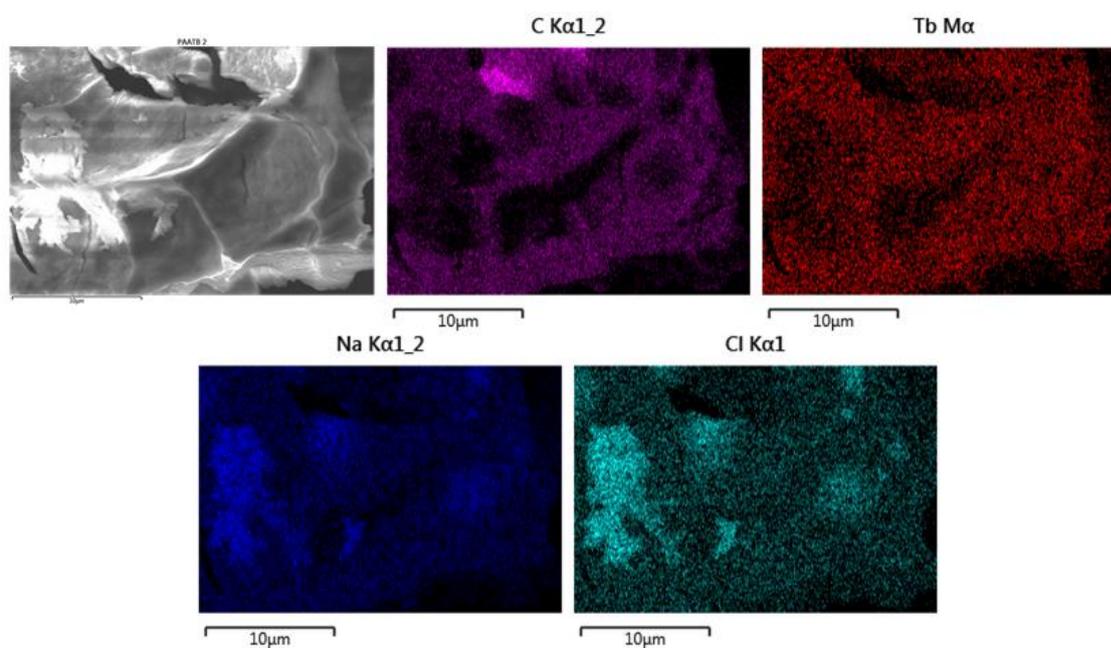


Figura 40. Mapas elementares de géis liofilizados de Tb(III)/PSA. $[Tb^{3+}] = 0.065 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$.

O efeito da coordenação Ln(III)/PSA na estabilidade térmica dos géis foi avaliado por análise termogravimétrica (TGA, Figura 41). A temperatura do máximo de degradação (T_{max}) foi calculada como sendo aquela à qual corresponde um mínimo na curva de DTG.

O PSA apresenta, na gama de temperaturas estudada, três etapas de degradação com valores de T_{max} a 61, 351 e 426 °C. Esses diferentes estágios são caracterizados pela perda de água e subsequente libertação de pequenos fragmentos de cadeia de poli(acrilato de sódio) formados pela cisão de cadeia [145,146]. É interessante observar que, após a complexação com os iões Ln(III), a T_{max} correspondente à desidratação da amostra aumenta para 99 e 108 °C, enquanto a temperatura máxima de degradação (correspondentes à 3ª etapa de degradação) também aumenta para 435 e 445 °C, para os géis de Eu(III) e Tb(III), respectivamente. O aumento significativo na T_{max} de ambas as transições indica um aumento na estabilidade das cadeias poliméricas. Como discutido anteriormente, este comportamento pode ser justificado por um aumento no efeito de ligação cruzada determinado pelos iões do lantanídeo. De salientar ainda a ocorrência duma transição adicional a $T_{max} = 554$ °C para Eu (III)/PSA, para a qual ainda não encontramos justificação. Uma vez que a percentagem de perda de massa da etapa de degradação principal do gel de Tb(III) (aproximadamente 33%) é semelhante à perda cumulativa de massa das segunda e terceira transições para o gel contendo Eu(III), pode supor-se que, neste último caso, a densidade da complexação não é semelhante em todo o gel, apresentando regiões com diferentes graus de ordem estrutural.

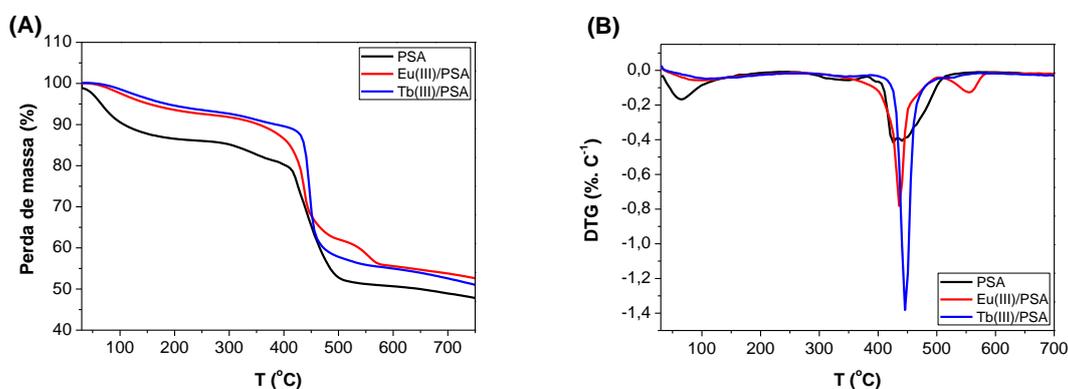


Figura 41. Termogramas (A) e correspondentes DTGs (B) de PSA e géis de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA.

4.1.4. Reologia e Luminescência

As propriedades reológicas dos géis foram também investigadas (ver Figura 42). O varrimento da tensão de cisalhamento indica que há uma dependência fraca do módulo de armazenamento G' e do módulo de dissipação G'' na tensão aplicada, até ao valor da tensão de escoamento, com G' diminuindo e o gel começando a fluir. Para os géis de Eu(III)/PSA

(Figura 42 A), a resistência mecânica aumenta com o aumento da concentração de PSA, com o G' a aumentar de 347 Pa para 818 Pa e G'' de 79 Pa para 260 Pa. A mesma dependência da concentração de PSA na tensão de escoamento é também observada; ou seja, quanto maior a concentração de PSA na formação do gel, maior a tensão de escoamento.

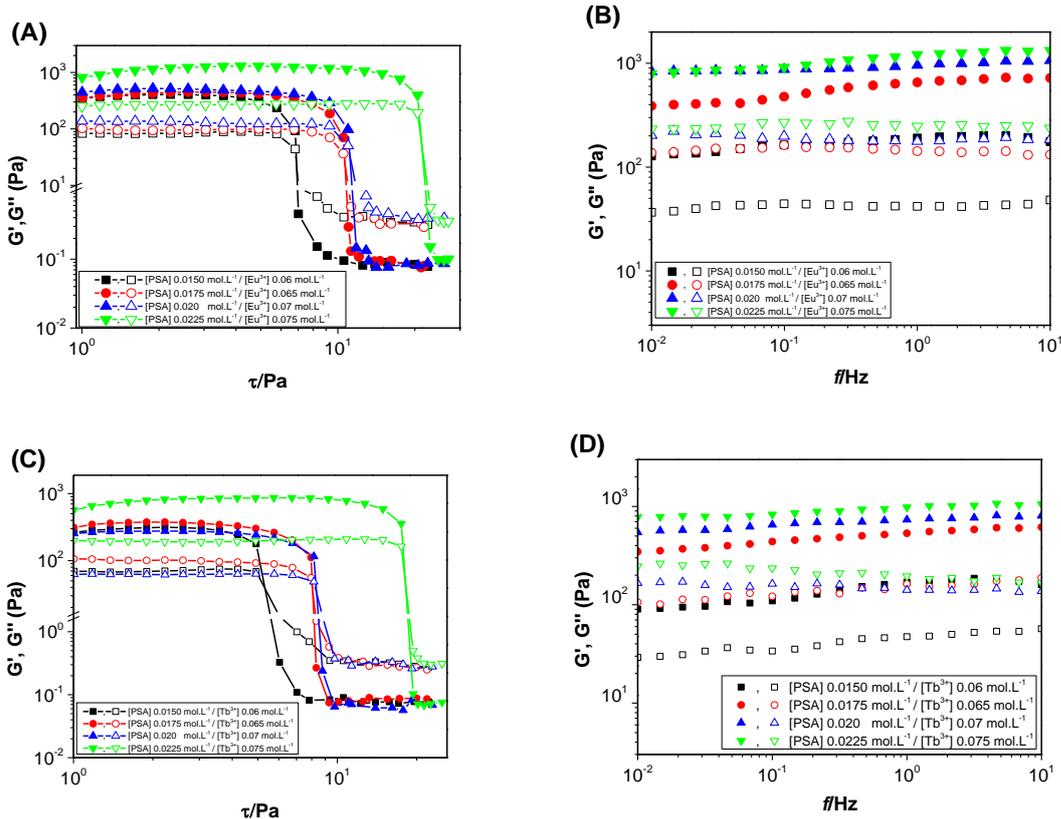


Figura 42. (A, C) Variação no módulo elástico, G' (formas sólidas), e viscoso, G'' (formas vazias), em função da tensão aplicada, a frequência constante (1 Hz) de géis de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA respectivamente, com diferentes razões molares Ln(III):PSA. (B, D) Dependência de G' e G'' em função da frequência aplicada para géis de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA respectivamente, a 25 °C.

A dependência de G' e G'' na frequência (Figura 42 B e D) proporciona informações relevantes sobre a estrutura do gel. A relação dos módulos G' e G'' em função da frequência pode ser usada para determinar a diferença entre redes transientes resultantes do entrelaçamento da cadeia, de materiais reticulados covalentemente e de géis físicos [120]. Como resulta da discussão anterior, os géis de Eu(III)/PSA exibem um comportamento reológico do tipo sólido, com um módulo de armazenamento

predominando sobre o módulo de dissipação na frequência imposta. Como pode ser observado na Figura 42, foram obtidos resultados reológicos semelhantes para os géis de Tb(III)/PSA, indicando que a natureza do íon metálico influencia as propriedades do gel. A emissão de luminescência dos compósitos de Ln(III)/PSA, na região de formação do gel, foi posteriormente estudada de forma a compreender de que forma a complexação afeta o comportamento fotofísico dos íons lantanídeo. Os respectivos espectros são apresentados na Figura 43. De referir que os géis foram preparados numa faixa estreita de *MR* (0.25 a 0.3), de acordo com a informação descrita no diagrama de fases da Figura 28. Da análise das Figuras 43, podemos verificar que a intensidade de emissão aumenta com o aumento da razão molar, independentemente dos íons lantanídeo constituintes dos géis. Uma vez que tal aumento é promovido pela modificação das concentrações quer de Ln(III), quer de PSA, é de realçar que a variação de intensidade observada apresenta uma maior dependência da concentração de PSA. Tendo em consideração a discussão realizada na Secção 4.1.2 pode-se considerar a hipótese que, aumentando a quantidade de PSA, a quantidade de grupos carboxilato disponíveis para interatuar com os íons trivalentes aumenta e, conseqüentemente, o compósito torna-se mais emissivo.

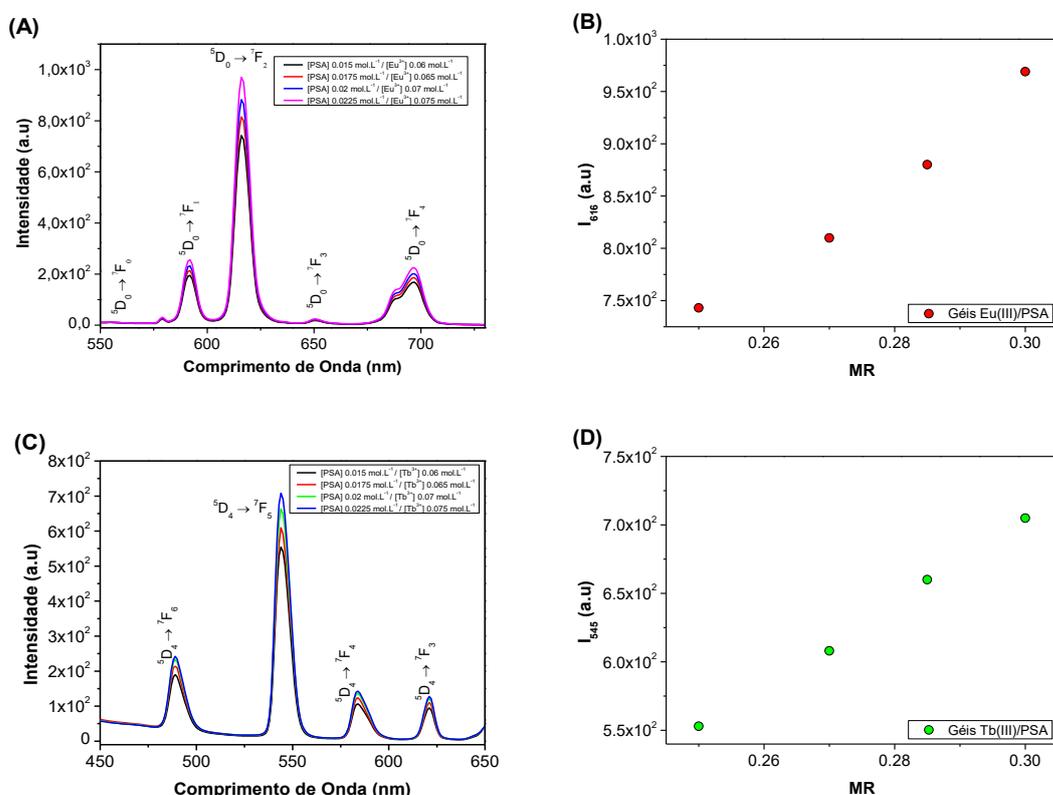


Figura 43. Espectros de emissão de luminescência para os compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA e dependência da intensidade de emissão a 616 e 545 nm, respetivamente, em

função da razão molar. (A-B) Géis de Eu(III)/PSA formados com diferentes razões molares, $\lambda_{exc} = 395$ nm; (C-D) géis de Tb(III)/PSA formados com diferentes razões molares, $\lambda_{exc} = 369$ nm.

O conhecimento da estabilidade térmica e fotoquímica dos compósitos à base de lantanídeos é muito importante para aplicações práticas, uma vez que tais complexos podem ser usados e.g., como sondas luminescentes termosensíveis [147–149]. Neste contexto, o efeito da temperatura (entre 20° C e 60° C) na emissão de fluorescência dos géis foi analisado (Figura 44). Em geral, um aumento na temperatura leva a uma diminuição na intensidade de emissão de luminescência em ambos os géis. A supressão térmica é, no entanto, mais significativa para géis baseados em Tb(III) do que para os géis baseados em Eu(III). De fato, a 60 °C, a supressão de emissão de Eu(III)/PSA é apenas 7% inferior à encontrada a 20 °C. No entanto, para os géis Tb(III)/PSA observa-se um decréscimo de cerca de 28% na intensidade de luminescência, quando a temperatura aumenta para 60 °C. É interessante verificar que resultados semelhantes são encontrados na literatura [131,150]. O mecanismo de supressão térmica dos sistemas baseados em iões lantanídeo foi recentemente discutido por Hatanaka et al. [151]. De forma resumida, os referidos autores argumentam que, ao aumentar a temperatura, a probabilidade da transferência de energia de excitação entre o ligando e o ião lantanídeo ocorrer de forma inversa também aumenta (em caso de um compósito ligado a uma antena), aumentando também o número de transições não radiativas e, conseqüentemente, a luminescência diminui [152]. Tendo em consideração que os iões lantanídeo apresentam uma baixa estabilidade térmica (um aumento até 50 °C pode levar a uma diminuição na emissão de intensidade de cerca de 70% [147]), podemos concluir que a ligação promovida pelo PSA promove um aumento na estabilidade luminescente destes iões.

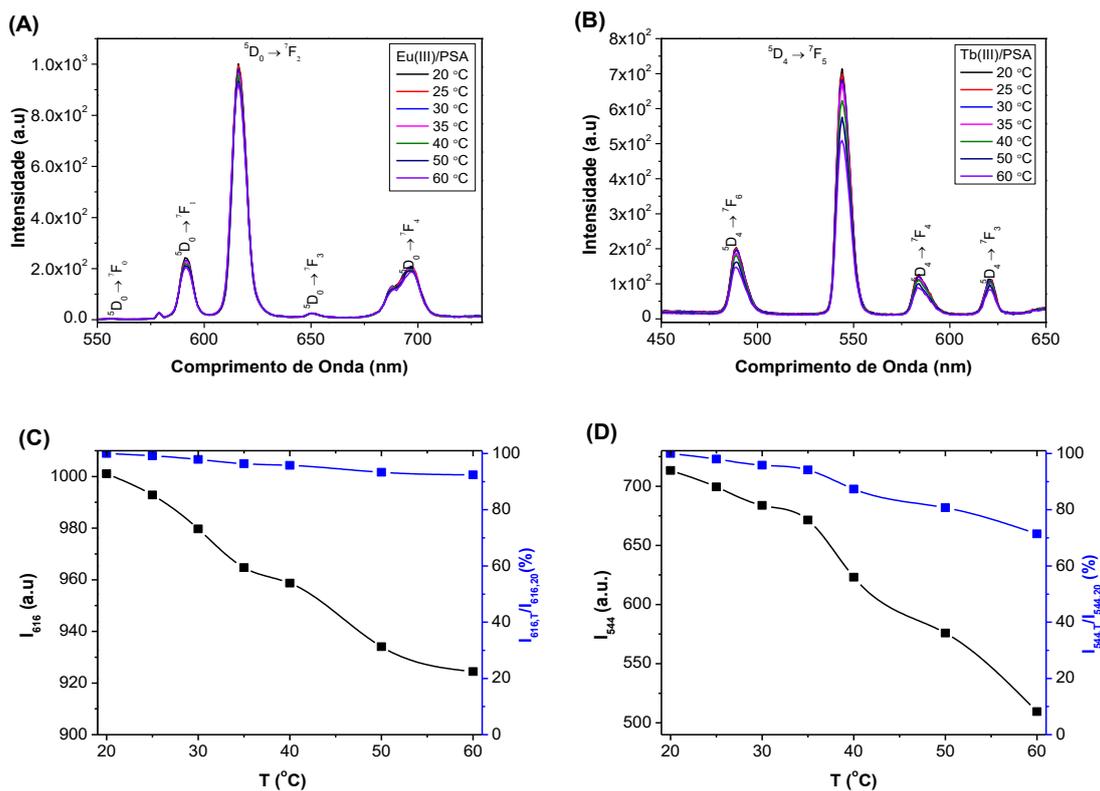


Figura 44. Espectros de emissão dos géis compósitos de PSA (22.5 mM) e $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (A) e $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (B) a diferentes temperaturas. Dependência da intensidade de emissão dos géis com a temperatura para os géis Eu(III)/PSA (C) e Tb(III)/PSA (D). (λ_{ex} de 395 nm e 369 nm, respectivamente).

Podemos concluir que uma vez que os géis Tb(III)/PSA apresentam uma maior dependência da intensidade de emissão em função da temperatura, tal poderá ser usado no desenvolvimento de uma possível sonda de temperatura.

4.1.5. Sinopse

Nesta secção descrevemos as interações entre poli(acrilato de sódio) e dois diferentes sais de iões lantanídeo: o cloreto de európio e o cloreto de térbio. O estudo baseou-se na análise de medidas de reologia e de espectroscopia de luminescência. Foi observado que numa gama estreita de razões molares ($MR = [\text{PSA}]/[\text{Ln(III)}]$), em torno de 0.3 ± 0.05), quatro diferentes transições de fase são observadas. Considerando a concentração de PSA constante e aumentando a concentração de Ln(III) , observa-se um aumento da intensidade de emissão de fluorescência quando ocorre formação de uma fase de gel. Tal aumento é mais significativo para compostos contendo Eu(III) do que para

aqueles constituídos por Tb(III) (2000% e 700%, respectivamente). Estes valores sugerem que o mecanismo de ligação entre os íons Ln(III) e os grupos carboxilatos, do PSA, envolve a perda de moléculas de água de coordenação dos íons lantanídeo. A interação entre esses íons e o poli(acrilato de sódio) foi ainda verificada por FTIR, SEM-EDS e TGA; a partir desta última técnica, é de realçar que a estabilidade térmica do gel compósito aumenta significativamente quando comparado com a do PSA, indicando a formação dum complexo mais organizado/estruturado, quando comparado com o polímero correspondente. É interessante destacar ainda que a intensidade máxima de emissão é observada para uma estequiometria de interação de 6:1 (acrilato de sódio:Ln(III)). Uma possível justificação, para tal valor, pode ser a indisponibilidade de alguns grupos carboxilato, provavelmente devido a impedimento estérico, em se complexar com os íons trivalentes. Para razões molares inferiores a 0.3, a estrutura do gel é destruída e ocorre a formação de um gel fraco (caracterizado por uma diminuição do comportamento elástico) seguindo-se, com o consecutivo aumento da MR, a ocorrência da separação de fases. Este comportamento é explicado por uma expansão da cadeia polimérica seguida pela libertação de íons trivalentes, o que está de acordo com a diminuição acentuada na intensidade da emissão de luminescência das amostras. Relativamente ao efeito da temperatura nas propriedades luminescentes dos géis verificou-se que embora a intensidade de emissão de ambos os géis sejam dependentes da temperatura, o sistema Tb(III)/PSA é aquele em que tal dependência é mais significativa, ao ponto de se poder considerar este sistema candidato ao desenvolvimento duma sonda de temperatura. Dada a potencial relevância destes novos materiais compósitos para diferentes aplicações práticas, a resposta luminescente destes materiais, na presença de diferentes catiões e aniões foi estudada e será apresentada e discutida na secção seguinte.

4.2. Estudo da interferência de cátions e aniões nas propriedades luminescentes de materiais de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA

4.2.1. Caracterização estrutural dos compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA

Com o objetivo de estudar a capacidade sensora dos compósitos de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA, foi selecionada uma composição correspondente à fase solúvel dos compósitos: $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[Ln(III)] = 0.026 \text{ mol.L}^{-1}$ (ver diagrama de fases da Figura 28). Estas concentrações específicas foram selecionadas pelos seguintes motivos: correspondem à fase em que os compósitos são solúveis em água; a concentração utilizada de Ln(III) permite que se adicione uma maior concentração de iões, sem ocorrer transições de fase; e uma solução é a fase mais credível para a determinação quantitativa dos componentes (por exemplo, nas fases turva ou gel pode haver dispersão de luz e alteração na conformação do gel que afeta diretamente as propriedades luminescentes). Assim, a fase solúvel apresenta-se como a melhor alternativa para o estudo do efeito da presença de diferentes espécies iónicas em solução.

Na Figura 45 estão apresentados os difratogramas de raios X do PSA, e dos compósitos liofilizados de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA. Verifica-se a presença de apenas um pico disperso, em formato de ombro, para o PSA indicando que este apresenta uma estrutura amorfa [153]. Pelo contrário, os compósitos de Eu(III)/PSA e de Tb(III)/PSA apresentam uma série de picos de difração a $2\theta = 27.4, 31.5, 42.4, 56.5, 63.3, 75.4$ e 83.9 . Esses picos são atribuídos aos planos (111), (200), (220), (400), (420) e (422) da estrutura de NaCl [154]. Este facto corrobora, embora indiretamente, a interação dos iões lantanídeos com a cadeia de PSA, uma vez que a formação de NaCl é uma consequência da libertação de contra iões em solução. A presença de NaCl é também observada por SEM na superfície dos compósitos. A análise morfológica da Figura 46 permite verificar que os compósitos apresentam um revestimento de cristais atribuídos anteriormente ao NaCl. Um facto interessante a se notar é a ausência de picos que correspondam à estrutura cristalina do EuCl_3 e/ou do TbCl_3 , novamente evidenciando que houve uma interação e não apenas uma simples dopagem.

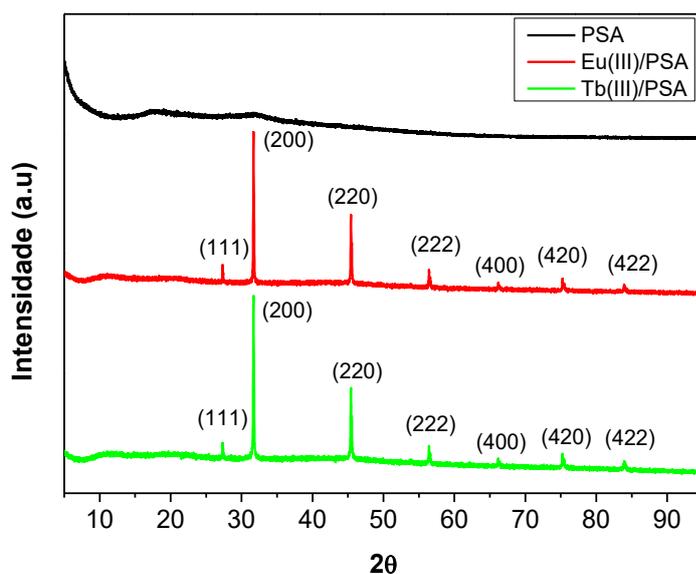


Figura 45. Difratoograma de raios X de amostras liofilizadas de PSA, Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA. $[Ln^{3+}] = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$, a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

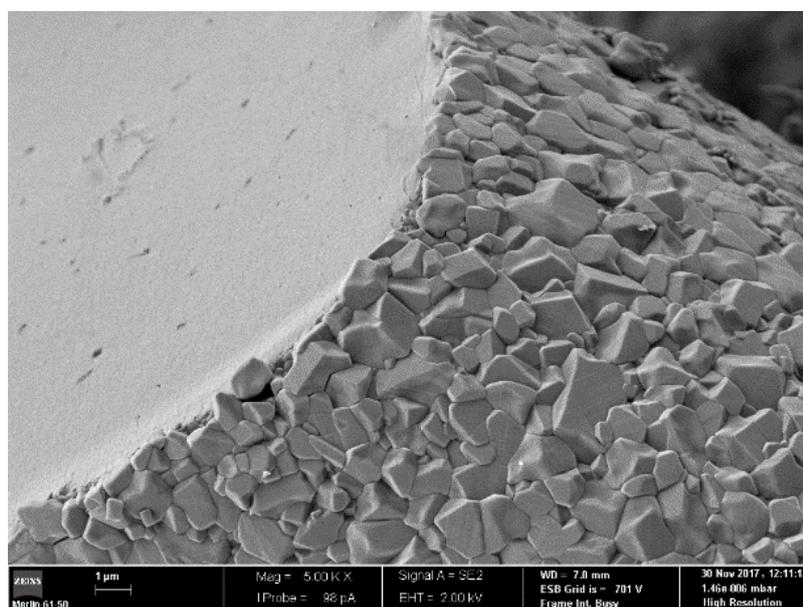


Figura 46. Micrografia SEM do composto liofilizado Eu(III)/PSA. $[Eu^{3+}] = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$. Ampliação 5000x.

É possível notar através da análise elemental que a percentagem relativa em peso dos lantanídeos, nos compostos em estudo, é de aproximadamente 10% (Figura 47). Essa percentagem é inferior à existente nos compostos em fase gel estudados na secção anterior.

Podemos também supor que esses compósitos apresentam uma maior disponibilidade de grupos carboxilatos livres para interagir com diferentes espécies.

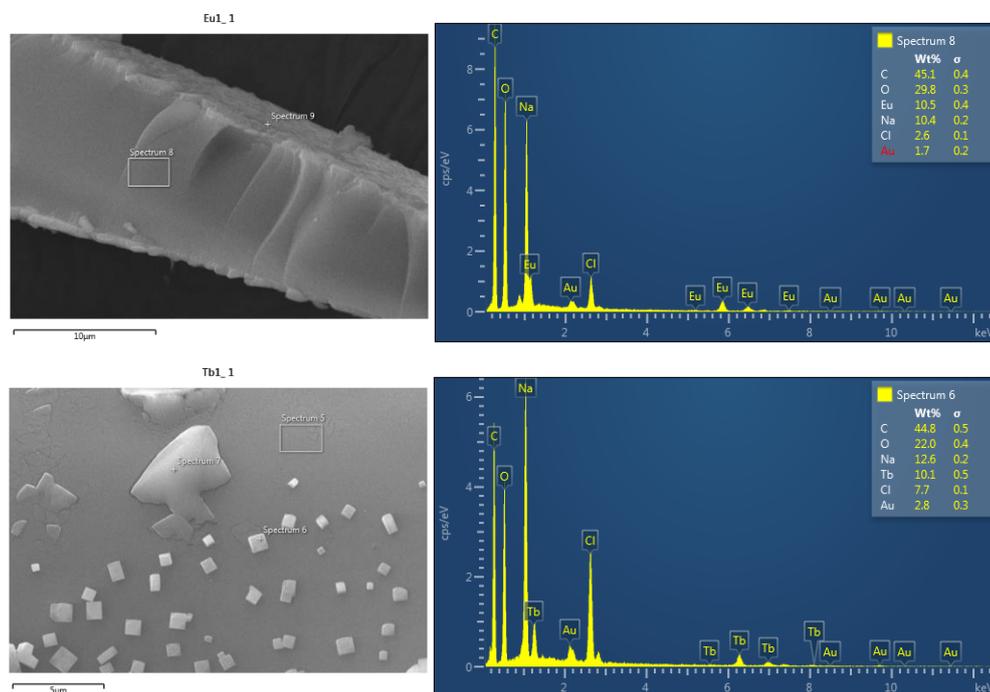


Figura 47. Micrografia SEM dos compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA e respectivos espectros de EDS. $[Ln^{3+}] = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$, a 25 °C.

As análises do mapeamento elemental dos compósitos de Eu(III)/PSA e de Tb(III)/PSA (Figuras 48 e 49, respetivamente) revelam uma distribuição uniforme dos lantanídeos através do polímero coberto por uma camada cristalina de NaCl. Esta informação é significativa por comprovar a homogeneidade da interacção dos iões lantanídeo com a estrutura polimérica do poli(acrilato de sódio).

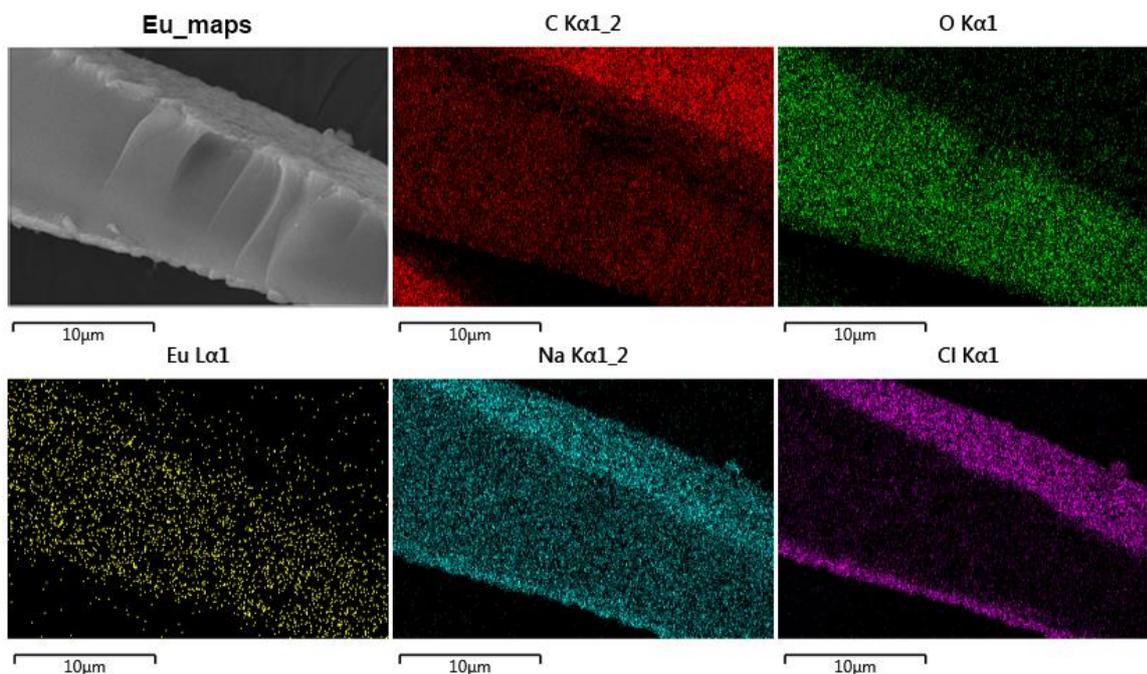


Figura 48. Mapas elementares do compósito Eu(III)/PSA. $[Eu^{3+}] = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

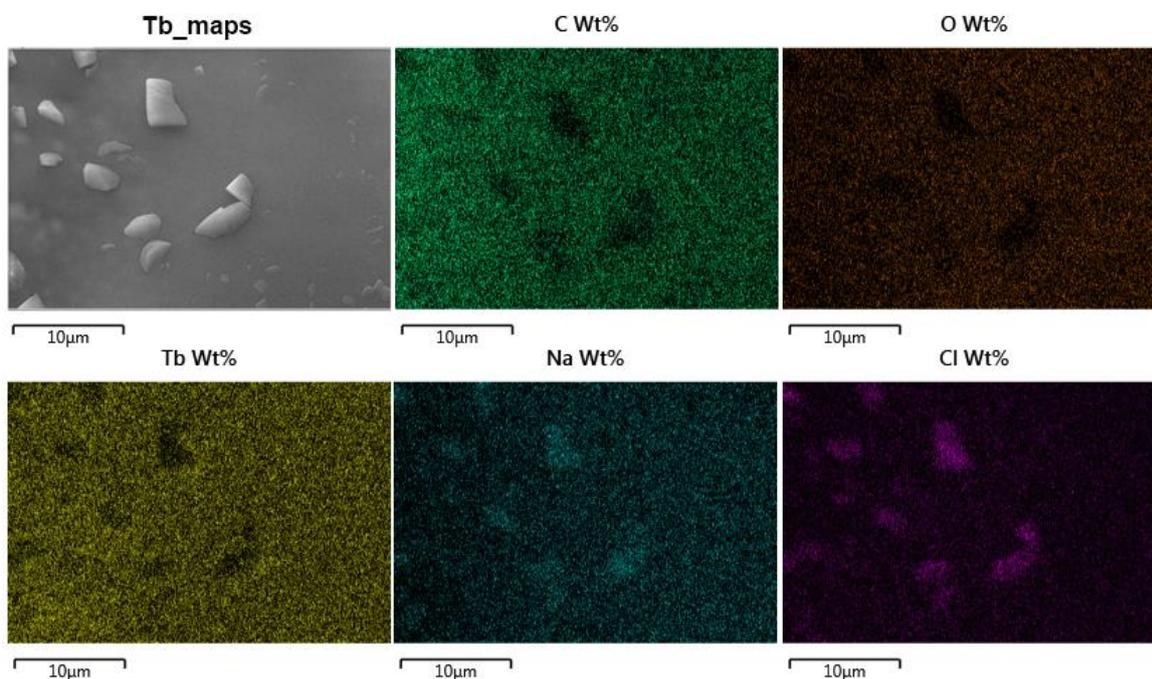


Figura 49. Mapas elementares do compósito Tb(III)/PSA. $[Tb^{3+}] = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Com o objetivo de aprofundarmos o conhecimento sobre a interação do PSA com os lantanídeos nestes compósitos, procedemos ao estudo do decaimento de luminescência dos íons lantanídeo, nos compósitos, em diferentes condições. Os tempos de vida dos íons

európio e térbio são muito sensíveis ao seu ambiente químico. Tal permite que seja possível estimar o número de moléculas de água coordenadas aos íons. O método do efeito da deuteração no decaimento da fluorescência dos íons lantanídeo é conhecido e fornece uma boa alternativa para a determinação do número de águas coordenadas aos metais [33,123]. As moléculas de H₂O são eficientes em relaxar energia do estado excitado por vias não radiativas. Por outro lado, moléculas de D₂O não são eficientes na desativação do estado excitado. Estudos anteriores indicam que a taxa de desativação do estado excitado por osciladores OH é diretamente proporcional ao número de osciladores OH na primeira esfera de coordenação [33]. Conseqüentemente, a constante de decaimento exponencial é proporcional ao número de moléculas de H₂O coordenadas [33,155]. Portanto, através da diferença entre o inverso do tempo de vida k , obtidos em H₂O e em D₂O, é possível determinar o número de moléculas de água coordenadas. Para tal, obtiveram-se as curvas de decaimento (Figura 50) para as amostras de EuCl₃ em H₂O e em D₂O ([Eu(III)]=0.026 M), e Eu(III)/PSA em H₂O e em D₂O. O mesmo foi repetido para as amostras contendo o íon térbio nas mesmas concentrações (Figura 51).

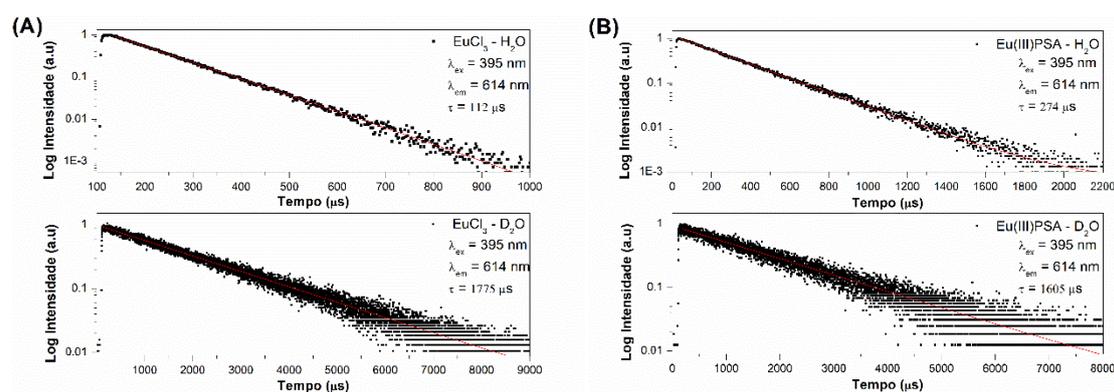


Figura 50. Curvas de decaimento radiativo do nível emissor ⁵D₀ do Eu(III). (A) EuCl₃ em H₂O e EuCl₃ em D₂O; (B) Eu(III)PSA em H₂O e Eu(III)/PSA em D₂O. ([EuCl₃] = 0.04 mol.L⁻¹, [Eu³⁺] = 0.04 mol.L⁻¹ e [PSA] = 0.0175 mol.L⁻¹), a 25 °C.

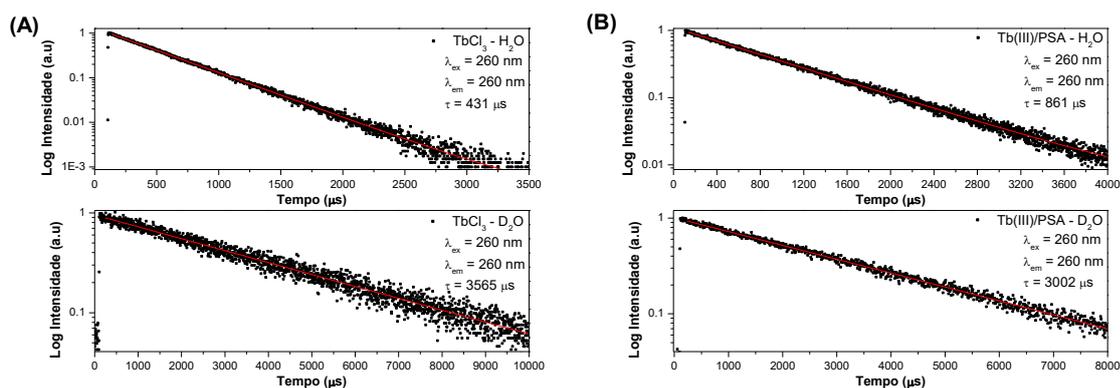


Figura 51. Curvas de decaimento radiativo do nível emissor 5D_4 do Tb(III). (A) $TbCl_3$ em H_2O e $TbCl_3$ em D_2O ; (B) $Tb(III)PSA$ em H_2O e $Tb(III)/PSA$ em D_2O . ($[TbCl_3] = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Tb^{3+}] = 0.04 \text{ mol.L}^{-1}$, $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os tempos de vida de decaimento radiativo dos compósitos de Eu(III) e Tb(III) foram obtidos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sob excitação a 395 nm e 260 nm , respectivamente, com as emissões fixadas nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ para o Eu(III) e Tb(III), respectivamente. Em ambos os casos, uma função monoexponencial apresenta um bom ajuste aos dados experimentais, indicando a presença de apenas um mecanismo emissor. Os correspondentes tempos de vida foram calculados pela equação (7), e os valores encontram-se sumariados na Tabela 4.

Tabela 4. Tempos de vida do EuCl_3 , TbCl_3 e dos compósitos Eu(III)/PSA ($0.04 \text{ mol.L}^{-1} / 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$) e Tb(III)/PSA ($0.04 \text{ mol.L}^{-1} / 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$), em diferentes solventes e número de moléculas de H_2O coordenadas para as diferentes soluções.

Amostra	Solvente	Tempo de vida (μs)	k (ms^{-1})	Δk (ms^{-1})	n
EuCl_3	H_2O	112	8.92	8.37	8
EuCl_3	D_2O	1775	0.56		
Eu(III)/PSA	H_2O	274	3.65	3.03	3
Eu(III)/PSA	D_2O	1605	0.64		
TbCl_3	H_2O	431	2.32	2.03	8
TbCl_3	D_2O	3565	0.28		
Tb(III)/PSA	H_2O	861	1.16	0.83	3
Tb(III)/PSA	D_2O	3002	0.33		

n é o número de moléculas de água coordenada; k é uma constante obtida através do inverso do tempo de vida em ms^{-1} e Δk é a diferença entre os valores de k nos diferentes solventes.

Com base nos resultados obtidos podemos concluir que o PSA, na concentração estudada, consegue remover até cinco moléculas de H_2O na primeira esfera de coordenação do íon lantanídeo, corroborando os resultados de emissão de luminescência previamente discutidos. Por outras palavras, o PSA interage eletrostaticamente com os íons Ln(III) , reduzindo o número de águas de coordenação de ambas as espécies, inibindo parcialmente o efeito de supressão da luminescência dos compósitos formados [133]. Com base na discussão anterior, propomos que a complexação dos íons lantanídeo com o PSA ocorre como esquematicamente representada na Figura 52.

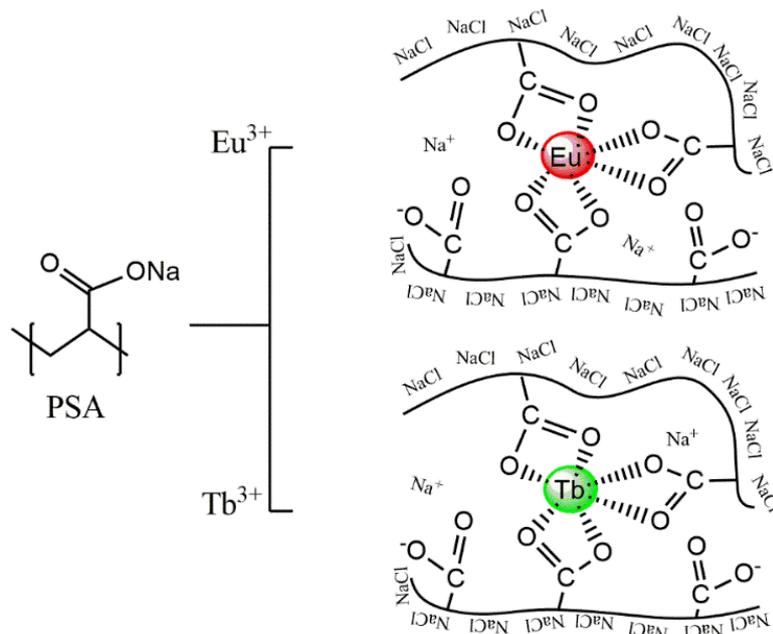


Figura 52. Representação esquemática das estruturas dos compostos de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA.

Os espectros de excitação dos compostos foram obtidos (Figura 53) utilizando um comprimento de onda de emissão característico a 616 nm para o Eu(III)/PSA e 545 nm para o Tb(III)/PSA, tendo exibido várias bandas de excitação já descritas anteriormente (Secção 4.1). As bandas de maior intensidade foram obtidas a 273 nm (transição $^4F_7 \rightarrow ^4F_6^5D_1$) e 395 nm (transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$) para o Tb(III)/PSA e Eu(III)/PSA, respectivamente [125,156].

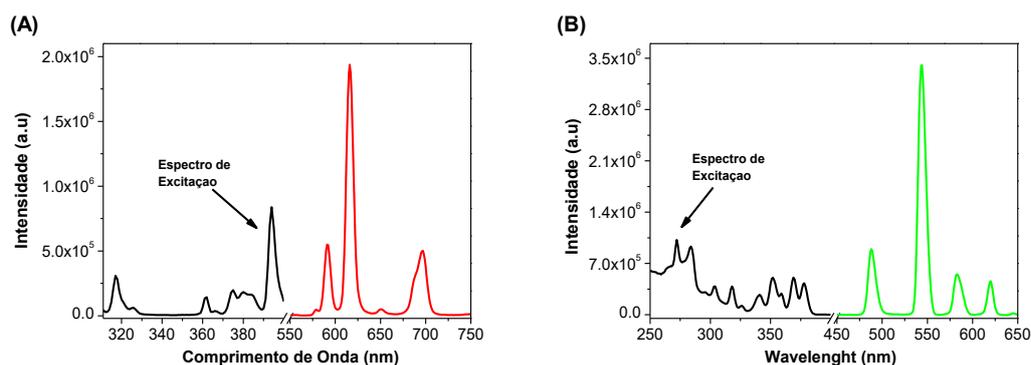


Figura 53. Espectros de excitação (linha preta) e de emissão (linhas vermelha e verde) de: Eu(III)/PSA (A) e Tb(III)/PSA (B), em solução aquosa, a pH 7.2. Os espectros de emissão foram obtidos com λ_{exc} de 395 nm e 273 nm para o Eu(III)/PSA e o Tb(III)/PSA, respectivamente, a 25 °C.

O espectro de emissão do Eu(III)/PSA, quando excitado a 395 nm, apresenta bandas intensas a 593, 616, 652 e 694 nm. Essas bandas podem ser atribuídos às transições características $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) do íon Eu(III). A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é uma transição de dipolo magnético que corresponde a uma fraca banda de emissão a ca. de 593 nm, sendo menos sensível ao ambiente de coordenação. Assim, quando os íons Eu(III) ocupam centros de não-inversão, a transição de dipolo elétrico $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é dominante, promovendo a emissão radiação no vermelho. Se compararmos as intensidades correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, podemos obter uma razão de intensidades $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ de aproximadamente 3.4, o que sugere que o Eu(III) ocupa centros de não-inversão [58,59]. De forma similar, o Tb(III)/PSA apresenta quatro bandas de emissão a 490, 545, 585 e 623 nm, que podem ser descritas pelas seguintes transições do Tb(III): $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6 - 3$). A transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ocorre via transição elétrica induzida por dipolo, caracterizada por uma intensa emissão a 545 nm e é mais sensível ao ambiente de coordenação [78,157]. Devido às maiores intensidades de emissão observadas e à sensibilidade ao meio, as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Eu(III) e Tb(III), respectivamente, foram escolhidas para a avaliação da capacidade dos compósitos atuarem como sondas.

4.2.2. Emissão de fluorescência dos compósitos Eu(III)PSA e Tb(III)/PSA na presença de diferentes íons metálicos

Nos compósitos de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA existem grupos carboxilatos que podem ser usados em sensores de fotoluminescência para detectar íons metálicos específicos em diferentes meios. Para investigar a capacidade destes materiais em detectar diferentes catiões, um conjunto de experiências foram realizadas com amostras em solução aquosa. Os espectros de emissão de fluorescência das diferentes soluções foram obtidos em solução aquosa devido à solubilidade dos compósitos e a pH de aproximadamente 7.2. O valor de pH foi escolhido tendo em consideração um compromisso entre o pKa do PSA e a hidrólise de sais de Eu(III) e de Tb(III) [62]. Os espectros de emissão de Eu(III)/PSA e de Tb(III)/PSA foram obtidos em soluções contendo sais de diferentes catiões Al^{3+} , Ca^{2+} , Ce^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} . A concentração dos catiões foi mantida constante e igual a 3.33 mM. Na preparação das soluções foram usados sais de nitrato, cloreto e tiocianato. Os resultados apresentados na Figura 54, para o sistema

Eu(III)/PSA, indicam que a intensidade de luminescência dos compósitos é bastante dependente do tipo de íon metálico.

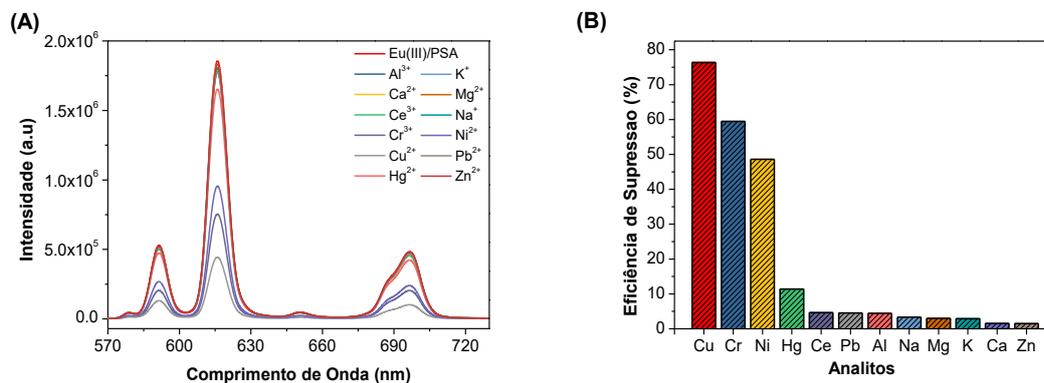


Figura 54. (A) Espectros de emissão do Eu(III)/PSA na ausência e presença de diferentes íons metálicos (3.33 mM) e (B) efeito da eficiência de supressão de íons metálicos na emissão de fluorescência (λ_{em} 616 nm) do complexo Eu(III)/PSA, em solução aquosa, a 25 °C.

Da análise da Figura 54, podemos concluir que diferentes metais apresentam diferentes graus de supressão da luminescência da emissão do complexo de Eu(III)/PSA. Contudo, os íons Cu^{2+} são aqueles que induzem a uma supressão de luminescência mais significativa (>70%), sendo possível observar, sob luz UV, a mudança de cor emitida de de vermelho para um vermelho ténue. No que diz respeito à presença de outros íons metálicos a diferença de cor, nas mesmas condições, não houve um efeito tão pronunciado na intensidade de luminescência do Eu(III)/PSA, embora, íons tais como Cr^{3+} e Ni^{2+} também apresentaram uma supressão de emissão considerável, sendo, 60% e 50% respectivamente.

Os resultados obtidos com Tb(III)/PSA foram os mais significativos, observando-se 99% de supressão da luminescência. Em particular, para os íons Cu^{2+} , a intensidade de luminescência foi completamente suprimida em comparação com o Tb(III)/PSA puro, como pode ser observado na Figura 55.

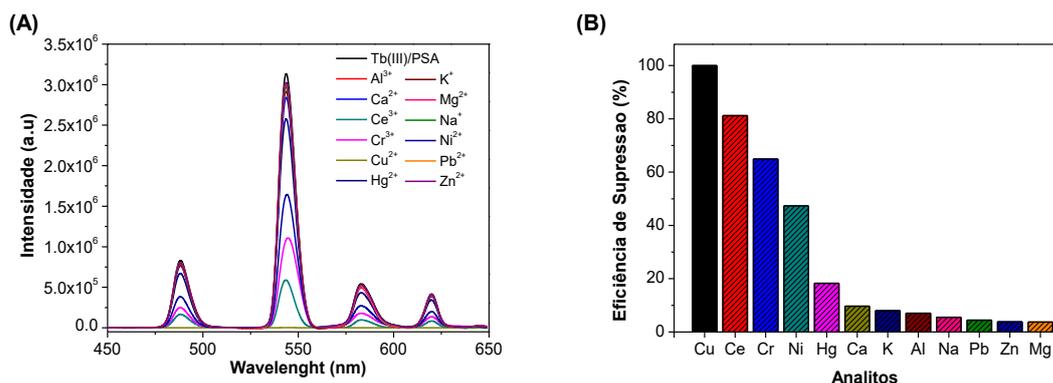


Figura 55. (A) Espectros de emissão do Tb(III)/PSA na ausência e presença de diferentes íons metálicos (3.33 mM) e (B) efeito da eficiência de supressão de íons metálicos na emissão de fluorescência (λ_{em} 545 nm) do complexo Tb(III)/PSA, em solução aquosa, a 25 °C.

É possível notar que a dependência da supressão em relação aos íons se altera do complexo de Eu(III) para o complexo de Tb(III). No caso do Tb(III)/PSA um outro íon que apresenta uma significativa supressão é o Ce³⁺. Diversos estudos na literatura relatam processos de transferência de energia entre o Ce³⁺ e Tb³⁺ e portanto, consideramos que o efeito de supressão observado pode estar relacionado a este facto [158–160].

No entanto, e tal como havia ocorrido com o Eu(III), a emissão de radiação verde proveniente do Tb(III)/PSA apresenta uma mudança drástica, para quase incolor, na presença de Cu²⁺, como se pode observar na Figura 56.



Figura 56. Fotografia ilustrativa das mudanças de cores, por emissão de fluorescência, do Eu(III)/PSA (vermelho) e Tb(III)/PSA (verde) na presença de diferentes íons metálicos (3.33 mM), sob luz UV (365 nm), em solução aquosa.

Da análise das figuras anteriores, podemos dizer que a maior supressão de luminescência foi observada quando na presença de íons Cu^{2+} , sugerindo que os compósitos podem constituir materiais promissores para a detecção. Comparando os compósitos de Eu(III)/PSA e de Tb(III)/PSA, notou-se que na presença de Cu^{2+} a intensidade de luminescência do composto Eu(III)/PSA foi suprimida em aproximadamente 76% enquanto no Tb(III)/PSA a emissão de luminescência foi quase totalmente extinta (99.9%). Isto sugere que o Tb(III)/PSA possui maior resposta a íons Cu^{2+} . Este comportamento será discutido em termos do mecanismo de supressão. Em geral, os íons metálicos de transição apresentam características luminescentes mais significativas do que os íons de metais alcalinos e metais alcalinos terrosos. O efeito advém da existência de electrões não-emparelhados em orbitais d nos metais de transição, em contraste com a configuração eletrónica de orbitais preenchidos fechadas de catiões metálicos dos grupos I e II [78,161].

4.2.3. Seletividade dos compósitos Eu(III)PSA e Tb(III)/PSA por Cu^{2+}

Para avaliar a capacidade dos compósitos de Eu(III)/PSA e de Tb(III)/PSA em detectar íons Cu^{2+} , na presença de interferentes, os efeitos de outros íons metálicos, coexistentes em solução aquosa, na respectiva intensidade de luminescência foram examinados, nas mesmas condições experimentais das referidas anteriormente. Inicialmente, pretendeu-se indagar a possível influência dos aniões presentes nos sais na supressão da luminescência dos compósitos. Para tal, sais de sódio dos Br^- , Cl^- , CN^- , F^- , NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- (OAc^-), OH^- e SCN^- (Figura 57). Os resultados indicaram que, independentemente do tipo de anião, não houve alteração significativa na intensidade de emissão de luminescência de Eu(III)/PSA, demonstrando que a natureza desses aniões é negligenciável na detecção de íons Cu^{2+} .

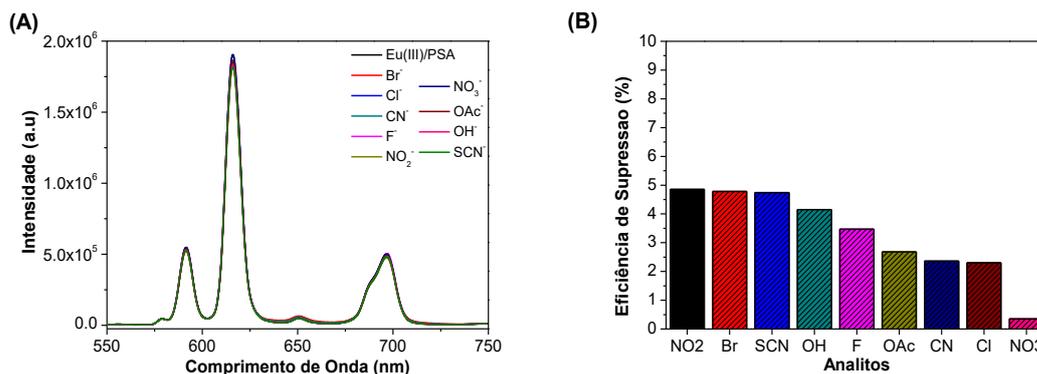


Figura 57. (A) Espectros de emissão do Eu(III)/PSA na ausência e presença de diferentes aniões (3.33 mM) e (B) efeito dos diferentes aniões na eficiência da supressão de fluorescência do compósito, (λ_{em} 616 nm), a 25 °C.

Ao contrário do que foi observado para o Eu(III)/PSA, o compósito de Tb(III)/PSA apresentou uma resposta significativa à presença do anião nitrito, tendo-se observado uma eficiência de supressão de aproximadamente 75% (Figura 58). Este comportamento pode ser justificado pela transferência de energia de Tb³⁺ para NO₂⁻ [160]. Entretanto, a supressão por NO₂⁻ não influencia os resultados obtidos com os catiões, uma vez que o ião nitrito não foi utilizado como contra-íon nas análises efectuadas e discutidas na secção anterior. De notar que a resposta da emissão de luminescência do Tb(III)/PSA à presença do ião nitrito será estudada nas secções seguintes.

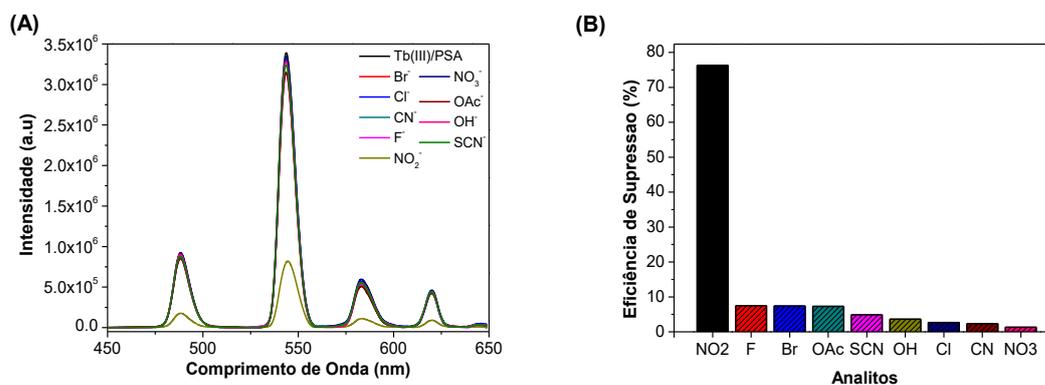


Figura 58. (A) Espectros de emissão do Tb(III)/PSA na ausência e presença de diferentes aniões (3.33 mM) e (B) efeito dos diferentes aniões na eficiência da supressão de fluorescência do compósito, (λ_{em} 545 nm), a 25 °C.

A Figura 59 apresenta as cores de emissão do Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA na presença de diferentes aniões aquando da incidência de radiação ultravioleta de comprimento de onda de 365 nm.



Figura 59. Fotografia ilustrativa das mudanças de cores, por emissão de fluorescência, do Eu(III)/PSA (vermelho) e Tb(III)/PSA (verde) na presença de diferentes aniões (3.33 mM), sob luz UV (365 nm), em solução aquosa.

A detecção seletiva e a interferência de outros íons metálicos concorrentes em relação ao Cu^{2+} em solução foram estudadas através da utilização de soluções contendo simultaneamente uma variedade de íons metálicos. A concentração dos diferentes metais, em solução aquosa, é de ca. 3.33 mM. Nota-se que mesmo na presença dos diferentes íons metálicos, o que poderia induzir a uma competição na interação com os complexos de Ln(III)/PSA, a intensidade de emissão de ambos os compósitos foi drasticamente suprimida (Figura 60). Os resultados indicam que a detecção de Cu^{2+} é fracamente perturbada pela coexistência de íons em solução, confirmando que os compósitos podem detectar seletivamente Cu^{2+} , mesmo na presença de outros íons metálicos potencialmente concorrentes e, portanto, podem atuar como sensores de íons de Cu^{2+} .

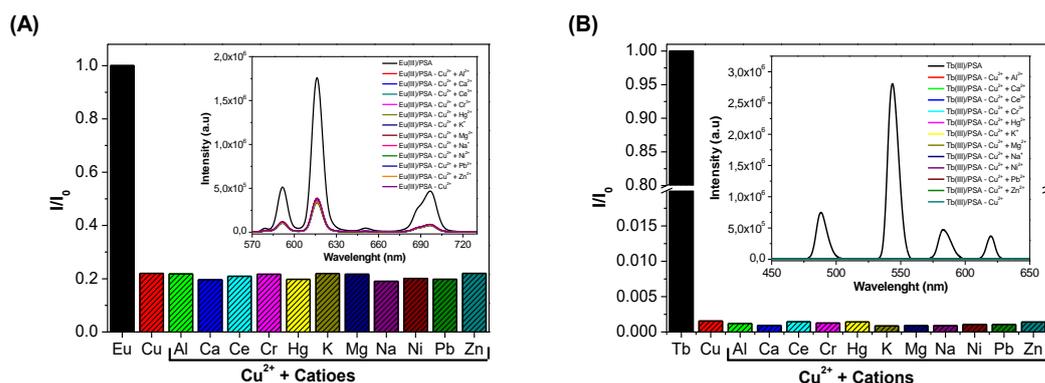


Figura 60. Comparação da supressão da fluorescência de Eu(III)/PSA a 616 nm (A) e de Tb(III)/PSA a 545 nm (B), e os respectivos espectros de emissão (*inset*) dos compósitos na presença de diferentes metais em solução aquosa, a 25 °C.

4.2.4. Efeito do tempo e do pH nas propriedades dos compósitos Eu(III)PSA e Tb(III)/PSA com Cu²⁺

Com o objetivo de obter informação adicional sobre a interação dos respectivos compósitos e o íon Cu²⁺, procedeu-se ao estudo da cinética da emissão de luminescência. As Figuras 61 e 62 apresentam os espectros de emissão de fluorescência e as respectivas cinéticas, para sistemas com três diferentes concentrações de Cu²⁺. Observa-se que o valor máximo de supressão de fluorescência é alcançado rapidamente para ambos os compósitos, independente da concentração de Cu²⁺.

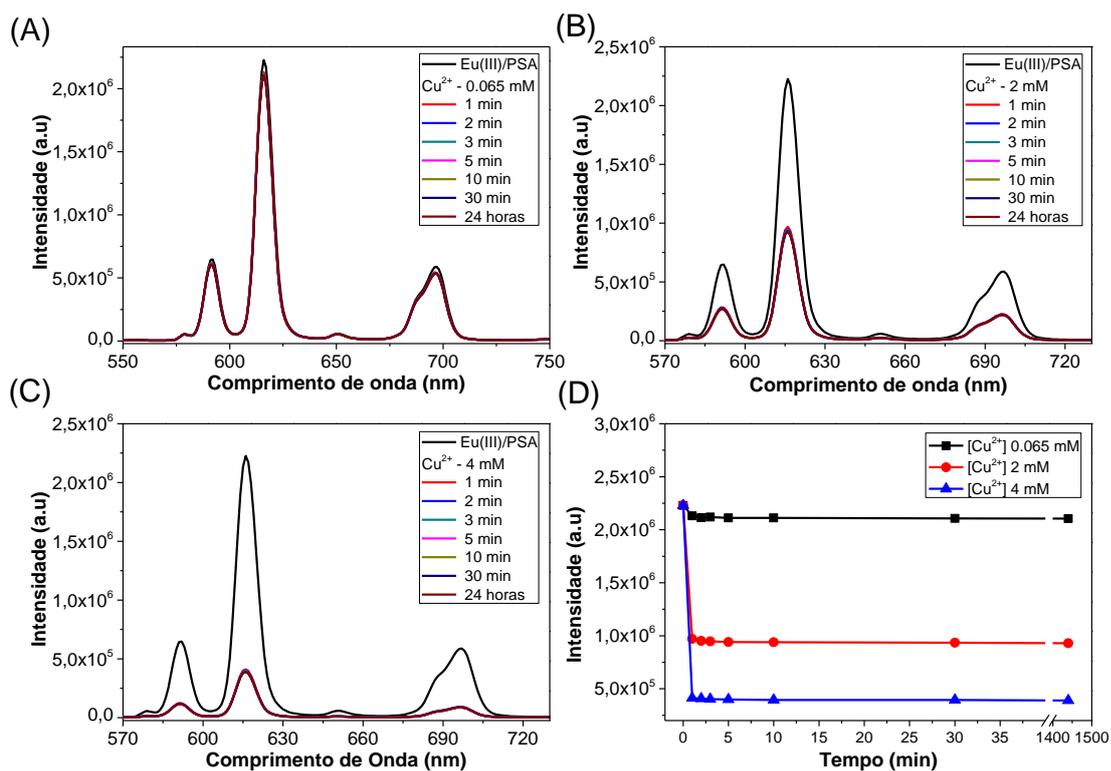


Figura 61. Espectros de emissão de fluorescência com do Eu(III)/PSA em diferentes tempos de interação com diferentes concentrações de Cu²⁺ (A) 0.065 mM, (B) 2 mM, (C) 4 mM a 616 nm e a respectiva comparação da intensidade em função do tempo (D), a 25 °C.

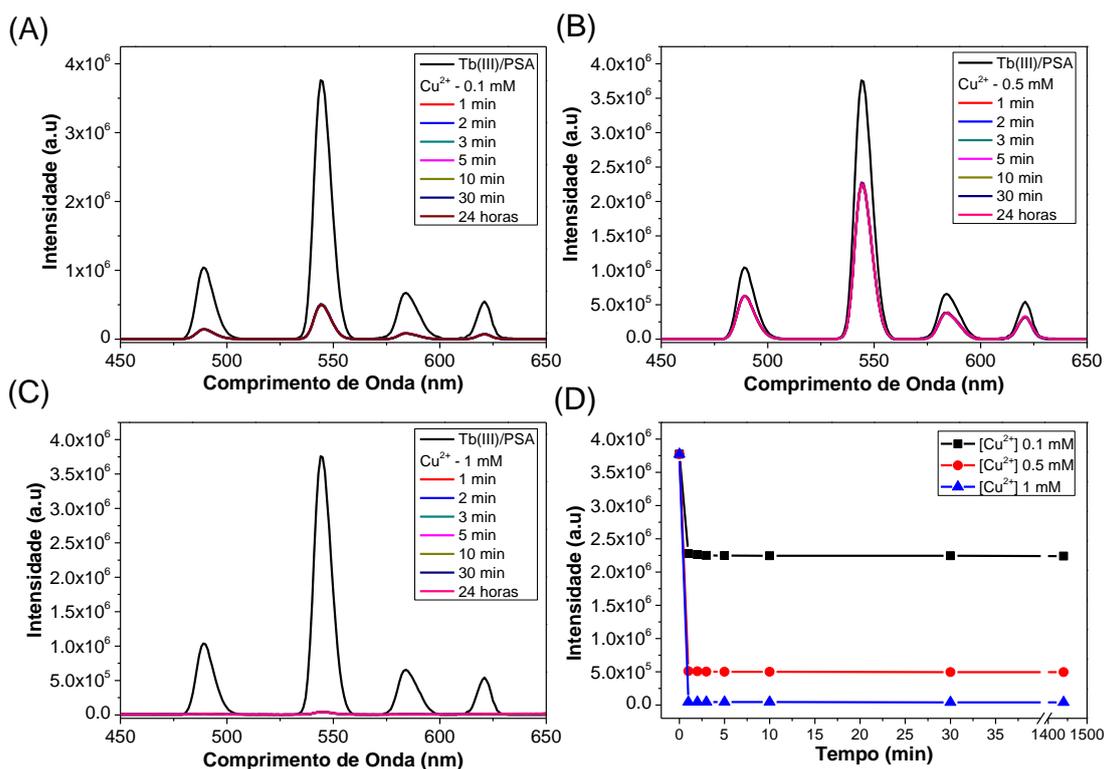


Figura 62. Espectros de emissão de fluorescência com do Tb(III)/PSA em diferentes tempos de interação com diferentes concentrações de Cu²⁺: (A) 0.1 mM, (B) 0.5 mM e (C) 1 mM, a 545 nm. O gráfico (D) apresenta a dependência da intensidade de emissão a λ=545 nm em função do tempo, a 25 °C.

Da análise das figuras anteriores podemos concluir que a interação dos iões Cu²⁺ com os compósitos é um processo rápido (inferior a 1 minuto), conduzindo a uma supressão de emissão de luminescência independente do tempo [161]. Como foi referido anteriormente, o pH pode ter um efeito relevante nas propriedades dos sistemas em estudo, através da hidrólise quer dos catiões quer do polielectrólito. Neste sentido, o efeito do pH na deteção dos iões metálicos foi investigado tendo-se, para isso, considerado soluções com diferentes valores de pH (a uma concentração constante do Cu²⁺ (3.33 mM)). Como se pode observar na Figura 63, a deteção de Cu²⁺ por Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA apresentou-se estável numa gama significativa de pH (5 - 11), indicando que os compósitos possuem características que permitem aplicações potenciais na deteção de Cu²⁺, em diferentes condições ambientais e fisiológicas.

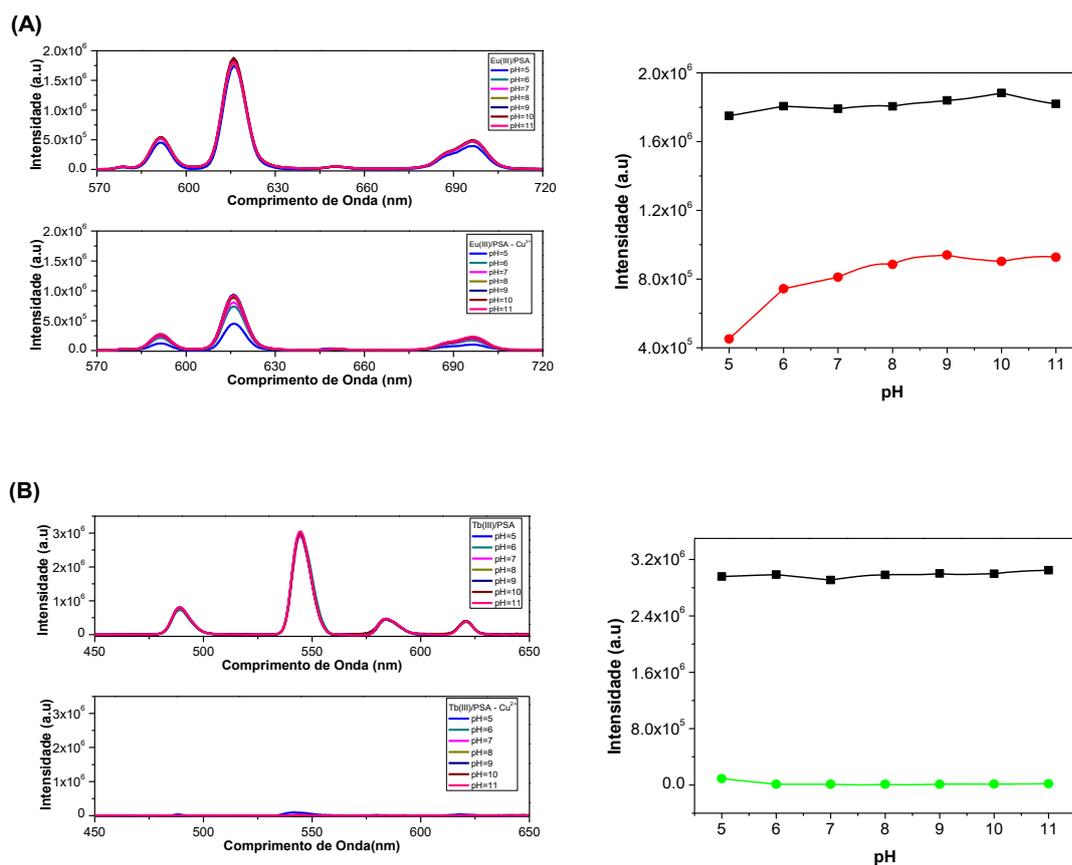


Figura 63. Efeito da variação do pH na intensidade de emissão do (A) Eu(III)/PSA (a 616 nm) e (B) Tb(III)/PSA (a 545 nm), na ausência (preto) e na presença (vermelho e verde) de Cu^{2+} (3.33 mM), a 25 °C.

4.2.5. Capacidade de detecção dos compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA a Cu^{2+}

A sensibilidade é um parâmetro importante na avaliação do desempenho de um material para a detecção de quantidades vestigiais de analito. Para examinar detalhadamente a capacidade de detecção dos compósitos, em relação ao íon Cu^{2+} , realizaram-se estudos de intensidade de luminescência em função de concentrações crescentes de soluções aquosas de Cu^{2+} (0.33 mM – 3.33 mM), à temperatura de 25°C. A Figura 64 apresenta os resultados para o sistema Eu(III)/PSA. A intensidade da emissão de fluorescência do complexo de Eu(III), observada a 616 nm, foi diminuindo gradualmente com o aumento da concentração de Cu^{2+} .

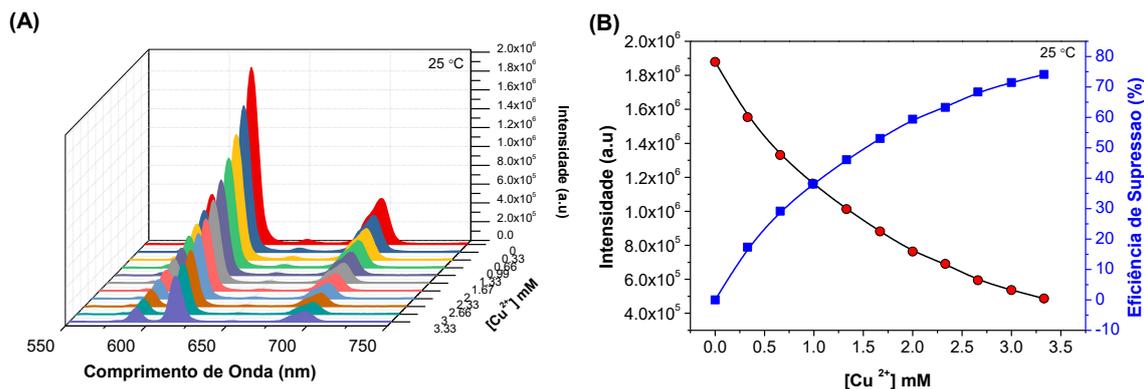


Figura 64. Espectros de emissão do (A) Eu(III)/PSA e (B) intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (616 nm) do Eu(III)/PSA e eficiência da supressão em função da concentração de Cu^{2+} , a 25 °C.

Da análise dos dados experimentais pode concluir-se que, para a menor concentração de Cu^{2+} analisada (0.33 mM), a eficiência de supressão da fluorescência é de 13% (tendo a eficiência de supressão, em percentagem, sido determinada através da expressão: $(I_0 - I)/I_0 \times 100$, onde I_0 é o máximo da intensidade de luminescência sem a presença de Cu^{2+} e I é a intensidade de luminescência, no mesmo comprimento de onda, após contato com Cu^{2+}). No entanto, com o aumento em uma ordem de grandeza da concentração de Cu^{2+} (3.5 mM), a eficiência de supressão aumenta para aproximadamente 76%. Como consequência da interação do Cu^{2+} com o compósito, a luminescência do Eu(III)/PSA é significativamente reduzida sob luz UV (365 nm). A relação entre a intensidade de luminescência e a concentração de Cu^{2+} apresenta um perfil exponencial, facto que pode indicar a presença simultânea de supressão estática e dinâmica [58,162]. Na Figura 65, um ajuste linear ($R^2 = 0.990$) de I_0/I em função da concentração de Cu^{2+} foi obtido para uma gama de concentrações inferiores (i.e., de 0 a 1 mM), confirmando a dependência linear da supressão da luminescência com a concentração de Cu^{2+} nesta faixa de concentração.

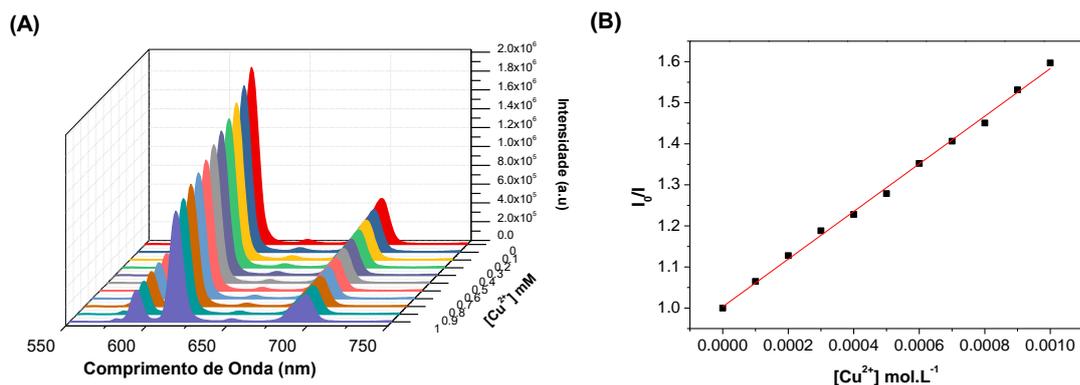


Figura 65. Espectros de emissão do Eu(III)/PSA (A), e o correspondente gráfico de Stern-Volmer (B), a 25 °C.

Os mecanismos de supressão podem ser distinguidos em função da sua dependência da temperatura ou viscosidade. Assim, uma vez que a supressão dinâmica depende de processos de difusão, é expectável que um aumento de temperatura resulte em uma maior difusão e, conseqüentemente, as constantes de supressão também aumentem. De forma oposta, as constantes de supressão estática tendem a diminuir com o aumento da temperatura, pois ocorre uma diminuição na estabilidade de complexos [163,164]. Com o objetivo de podermos ter uma melhor compreensão acerca do mecanismo de supressão, um estudo semelhante ao atrás descrito foi realizado à temperatura de 50 °C, sendo que os resultados se encontram apresentados na Figura 66.

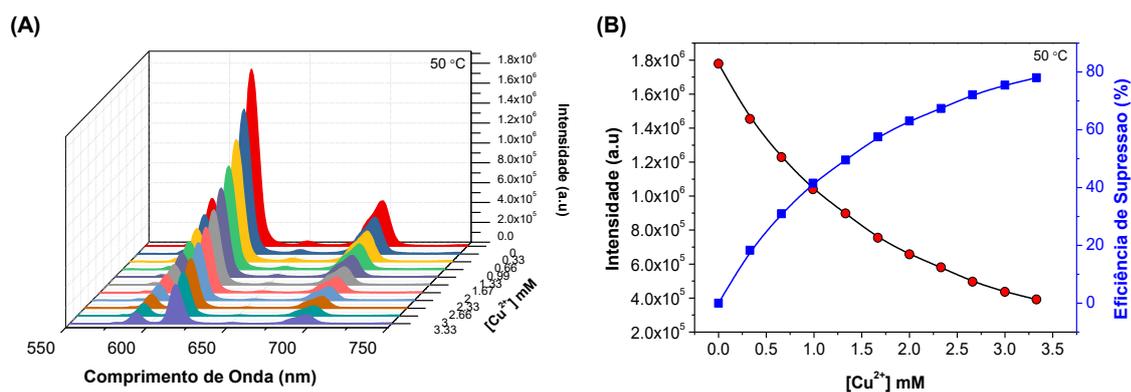


Figura 66. Espectros de emissão do (A) Eu(III)/PSA, (B) e intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (616 nm) do Eu(III)/PSA e eficiência da supressão em função da concentração de Cu^{2+} , à temperatura de 50 °C.

Da análise das intensidades de emissão normalizadas do Eu(III)/PSA, na presença de Cu^{2+} , a diferentes temperaturas, podemos verificar que o aumento da temperatura apenas afecta ligeiramente o perfil de Stern-Volmer (Figura 67).

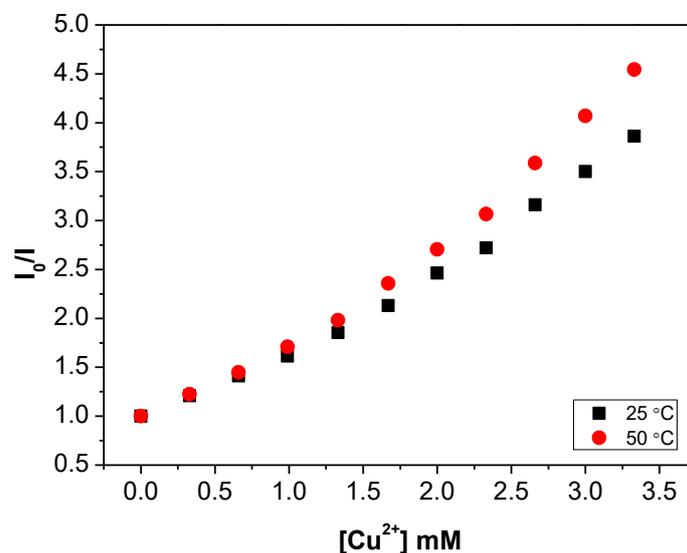


Figura 67. Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do Eu(III)/PSA por Cu^{2+} a diferentes temperaturas.

Verifica-se pois que o gráfico de Stern-Volmer (S-V) apresenta um perfil não-linear com desvios positivos na presença de maiores concentrações do supressor. Esse perfil não-linear pode ser justificado pela ocorrência de supressão devido à existência simultânea dos mecanismos estático e dinâmico [164,165]. No entanto, a diferença dos perfis com a variação da temperatura, em particular para as maiores concentrações de Cu^{2+} , sugere que o processo de supressão da fluorescência possui uma contribuição mais significativa do mecanismo de supressão dinâmica [166]. Através dos dados experimentais da supressão de luminescência do complexo de Eu(III) em função da concentração de Cu^{2+} , para concentrações inferiores a 1 mM (Figura 65), é possível proceder à quantificação da constante de S-V através da equação

$$I_0/I = 1 + K_{SV}[Q]$$

onde I_0 e I são as intensidades de luminescência do composto antes e depois da incorporação do catião metálico, respectivamente, K_{SV} é a constante de supressão e $[Q]$ é concentração do supressor. De acordo com essa equação, foi obtido o seguinte valor de K_{SV} para o sistema Eu(III)/PSA é igual, $K_{SV} = 580 (\pm 10) \text{ M}^{-1}$. O limite de deteção (LOD) para os iões Cu^{2+} , determinado através da equação $3\sigma/k$ (onde σ é o desvio padrão e $k = K_{SV}$), é igual a $3.06 \times 10^{-5} \text{ M}$ (que corresponde a um valor de 1.94 ppm de Cu^{2+}).

Portanto, podemos concluir que o sistema Eu(III)/PSA apresenta um bom limite de detecção para íons Cu^{2+} .

O composto Tb(III)/PSA apresentou um maior limite de detecção para íons Cu^{2+} em relação ao Eu(III)/PSA (0.22 ppm). De forma idêntica, a sensibilidade do composto foi avaliada através do estudo da intensidade de luminescência do composto em função da concentração de Cu^{2+} . O espectro de emissão de fluorescência encontra-se na Figura 68. Podemos observar que a intensidade de luminescência, a 545 nm, foi drasticamente diminuída como resultado do aumento gradual da concentração de íons Cu^{2+} .

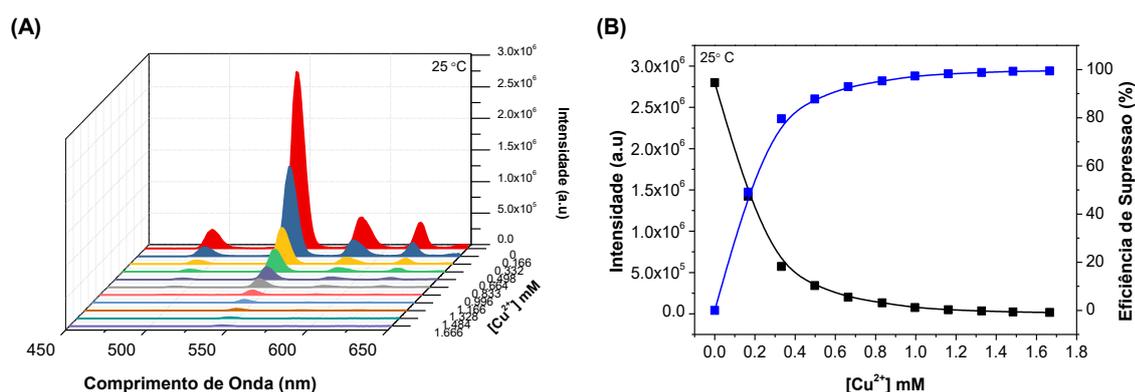


Figura 68. Espectro de emissão do (A) Tb(III)/PSA, (B) e intensidade da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 nm) do Tb(III)/PSA e eficiência da supressão em função de diferentes concentrações de Cu^{2+} a temperatura de 25 °C.

À temperatura de 25 °C e a uma menor concentração de Cu^{2+} , 0.166 mM, a eficiência de supressão excede 45%, enquanto para uma maior concentração de Cu^{2+} , 1.33 mM, a luminescência do Tb(III)/PSA é praticamente extinta e, conseqüentemente, a sua luminescência verde é também significativamente reduzida quando exposta a radiação UV. A Figura 68 (B) apresenta a intensidade da transição $^5\text{D}_4 - ^7\text{F}_5$ e a eficiência de supressão do complexo na gama de concentração de Cu^{2+} entre 0 – 1.66 mM. Uma análise posterior mostrou que há uma boa correlação linear entre a eficiência de supressão e a quantidade de Cu^{2+} adicionada para menores concentrações do íon metálico. Por outras palavras, o ajuste dum equação linear aos dados experimentais de $I_0/I=f([\text{Cu}^{2+}])$ (Figura 69) conduz a um coeficiente de determinação de 0.998, confirmando novamente tal dependência linear na gama de concentração estudada.

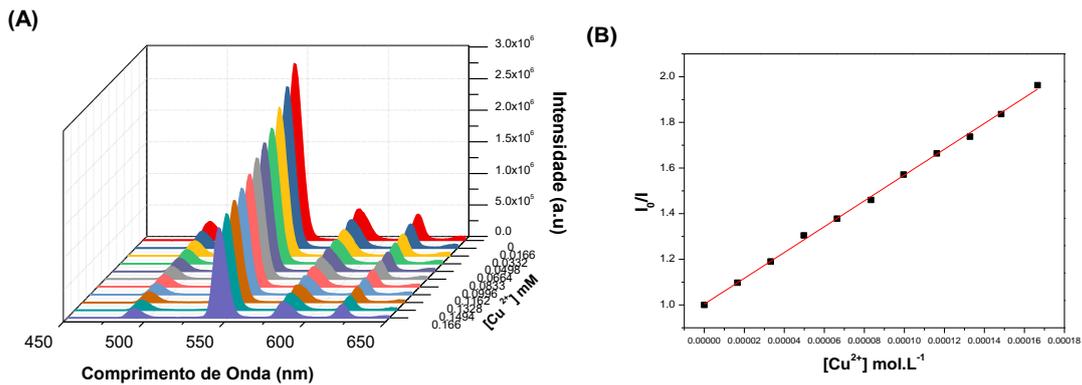


Figura 69. Espectro de emissão do Tb(III)/PSA (A), e o correspondente gráfico de S-V (B), a 25 °C.

Avaliou-se também o efeito da temperatura no Tb(III)/PSA e os resultados obtidos são apresentados na Figura 70.

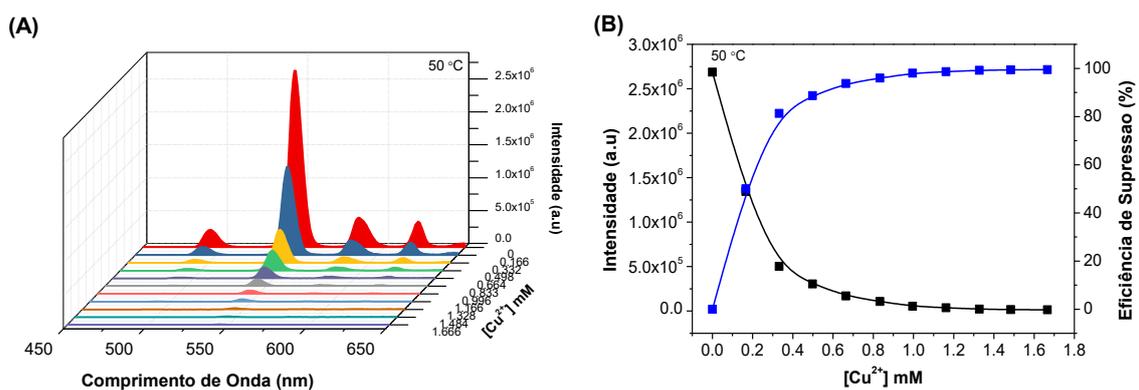


Figura 70. Espectros de emissão do (A) Tb(III)/PSA e (B) intensidades da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm) do Tb(III)/PSA e correspondentes eficiências da supressão em função da concentração de Cu²⁺, a 50 °C.

Para efeito de comparação, a supressão de luminescência foi quantitativamente tratada através da equação de S-V - Figura 71.

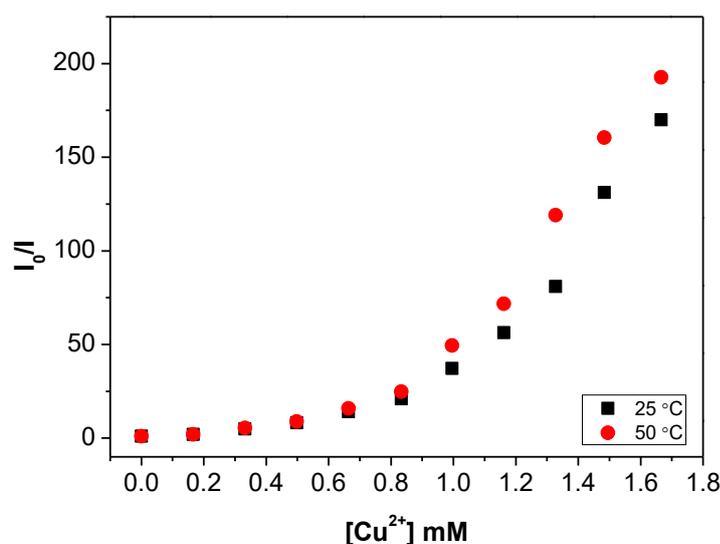


Figura 71. Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do Tb(III)/PSA por Cu²⁺ em diferentes temperaturas.

De forma semelhante, observa-se um perfil não linear que pode indicar a presença simultânea da supressão estática e dinâmica. Porém, é interessante notar um perfil diferenciado daquele encontrado para o Eu(III)/PSA. Seguindo até uma concentração de 0.66 mM de Cu²⁺, a variação no valor de I_0/I para as diferentes temperaturas é pequeno e aumenta à medida em que aumenta a concentração de Cu²⁺. Os valores de K_{SV} obtidos para a supressão do Cu²⁺ em ambos os compósitos podem ser considerados relativamente elevados e indicam que ambos possuem grande potencial para aplicação como sensores de íons Cu²⁺.

4.2.6. Sobre o mecanismo de supressão da luminescência por Cu²⁺

De forma a melhor compreender o mecanismo de supressão de luminescência dos materiais compósitos na presença de Cu²⁺, começamos por estudar o efeito da interação dos íons lantanídeos em solução aquosa (EuCl₃ e TbCl₃) na presença de uma elevada concentração de íons Cu²⁺. Na Figura 72 encontram-se os espectros de excitação e emissão do EuCl₃ (0.026 mol.L⁻¹) na presença de diferentes concentrações de Cu²⁺.

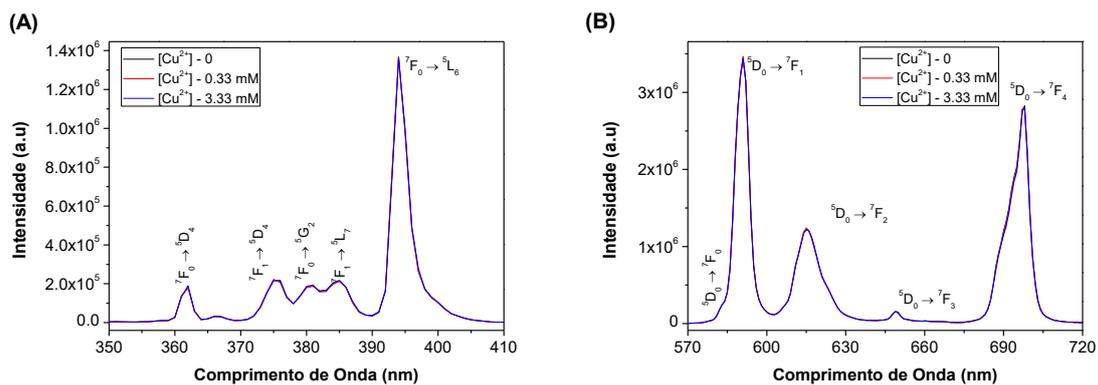


Figura 72. Espectros de excitação (A) e emissão (B) de fluorescência para o $([\text{EuCl}_3] = 0.026 \text{ mol.L}^{-1})$ na presença de diferentes concentrações de Cu^{2+} . ($\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$).

Da análise da Figura 72, podemos notar que em ambos os espectros (excitação e emissão) não há diferença na intensidade e/ou forma dos espectros na presença de íons Cu^{2+} . Vale a pena ressaltar que a concentração máxima de Cu^{2+} estudada (3.33 mM) causou uma supressão de quase 80% da intensidade de luminescência do Eu(III)/PSA . Portanto, pode concluir-se que a presença do PSA possui um papel fundamental na interação do Cu^{2+} com o Eu(III)/PSA .

Para aprofundar a interpretação mecanicista da natureza da supressão da luminescência observada, procedeu-se a estudos envolvendo a técnica de fluorescência resolvida no tempo. De uma forma geral, o processo de supressão estática apenas remove uma fração dos fluoróforos da observação (uma vez que estes não apresentam fluorescência); sendo assim, a fração não complexada não é perturbada e o tempo de vida é igual a τ_0 . Conseqüentemente, para uma supressão estática $\tau_0/\tau = 1$ e, de forma análoga, para uma supressão dinâmica: $I_0/I = \tau_0/\tau$ [93].

Estudou-se, portanto, o tempo de vida do EuCl_3 na presença de diferentes concentrações de Cu^{2+} , e os resultados obtidos para as curvas de decaimento encontram-se na Figura 73.

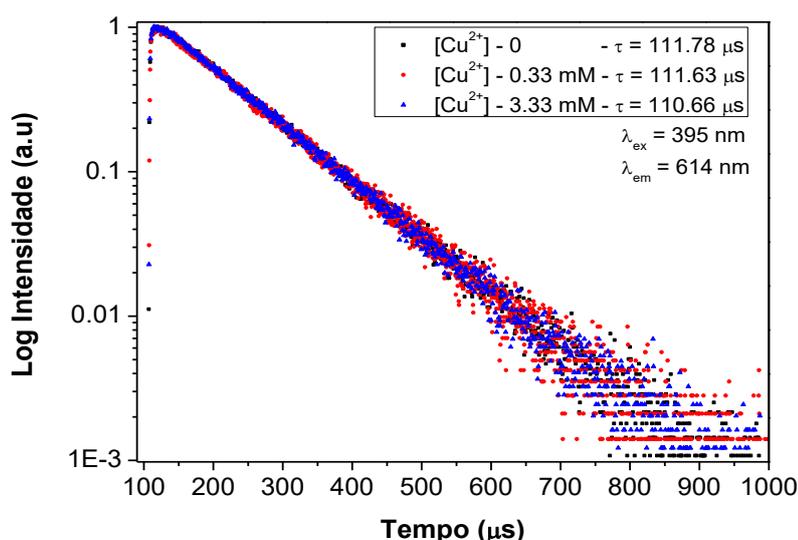


Figura 73. Curvas de decaimento radiativo do nível emissor 5D_0 do íon európio(III) ($[\text{EuCl}_3] = 0.026 \text{ mol.L}^{-1}$) na presença de diferentes concentrações de Cu^{2+} , a 25°C .

Podemos concluir, da análise dos resultados apresentados nessa Figura, que a presença de dos íons Cu^{2+} não conduz a uma mudança considerável no tempo de vida do EuCl_3 . Tal sugere que o estado excitado do Eu(III) não é afetado pelos íons Cu^{2+} , o que se reflete na ausência de supressão da luminescência [164,167]. Um resultado análogo foi obtido nas análises com TbCl_3 (Figura 74).

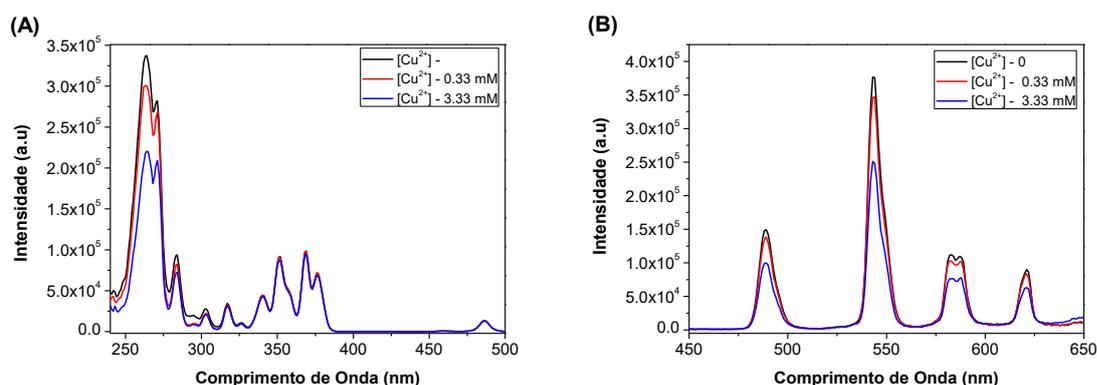


Figura 74. Espectros de excitação (A) e emissão (B) de fluorescência do cloreto de térbio(III) (0.026 mol.L^{-1}) na presença de diferentes concentrações de Cu^{2+} ($\lambda_{\text{exc}} = 273 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$), a 25°C .

No caso do térbio, contudo, é possível notar uma ligeira diminuição na intensidade do espectro de excitação e também na intensidade máxima do espectro de emissão. Para

avaliar a natureza dessa supressão, obtiveram-se os respectivos tempos de vida com base nas curvas de decaimento. Os resultados são apresentados na Figura 75.

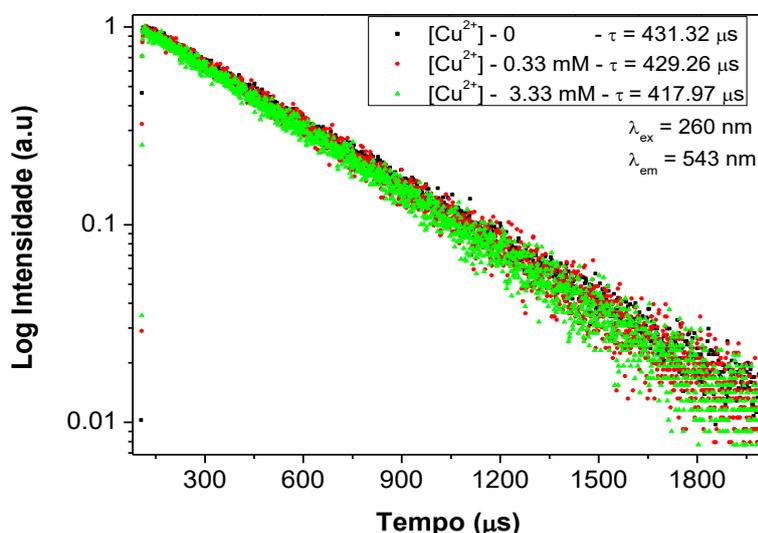


Figura 75. Curvas de decaimento radiativo do nível emissor 5D_4 do íon térbio(III) ($[TbCl_3] = 0.026$ mol.L $^{-1}$) na presença de diferentes concentrações de Cu^{2+} , a 25 °C.

Com uma maior concentração de íons Cu^{2+} (3.33 mM), o tempo de vida do $TbCl_3$ diminuiu aproximadamente 3% (431 $\mu s \rightarrow$ 417 μs), o que, apesar de ser um valor pouco expressivo, indica que houve uma interação entre o estado excitado do $Tb(III)$ e o Cu^{2+} . Estes resultados comprovam que a cadeia de PSA tem um papel importante no processo da supressão de luminescência a partir dos íons Cu^{2+} , pois na presença da cadeia polimérica o fator de supressão é muito mais elevado. Dessa forma, pode sugerir-se que o reconhecimento dos íons Cu^{2+} está diretamente relacionado com a interação entre os íons Cu^{2+} e os grupos carboxilatos da cadeia de PSA, ou ainda, como no caso do $TbCl_3$, pode surgir uma fraca interação com moléculas de águas.[157].

O efeito da concentração de Cu^{2+} no tempo de vida dos compósitos $Eu(III)/PSA$ e $Tb(III)/PSA$ foi também avaliado e as curvas de decaimento encontram-se representadas na Figura 76.

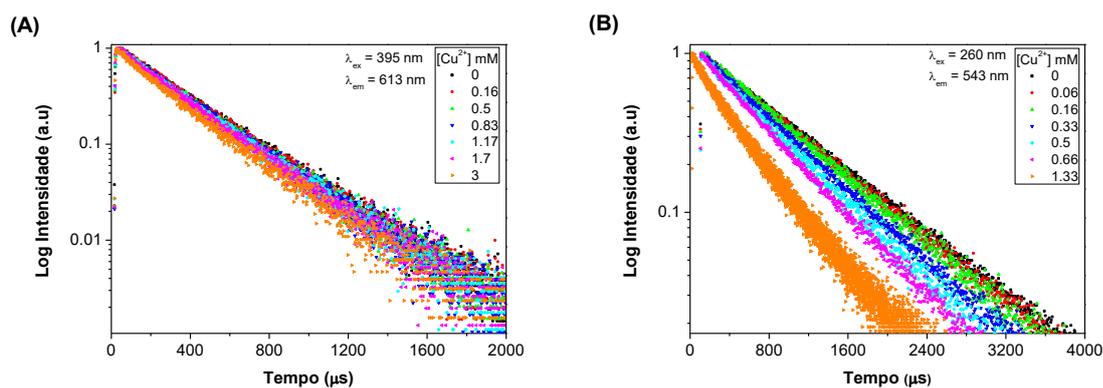


Figura 76. Curvas de decaimento radiativo do (A) Eu(III)/PSA no nível emissor 5D_0 do Eu(III) e (B) do Tb(III)/PSA no nível emissor 5D_4 do Tb(III), na presença de diferentes concentrações de Cu^{2+} , a 25 °C.

Os tempos de vida apresentados na Tabela 5 foram obtidos através do ajuste duma equação de decaimento monoexponencial (eq. 7) aos dados experimentais do Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA.

Tabela 5. Valores de tempo de vida obtidos para os compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA, $[Ln^{3+}] = 0.026 \text{ mol.L}^{-1}$; $[PSA] = 0.0116 \text{ mol.L}^{-1}$; em função da concentração de Cu^{2+} .

Eu(III)/PSA		Tb(III)/PSA	
$[Cu^{2+}] \text{ mM}$	Tempo de vida (μs)	$[Cu^{2+}] \text{ mM}$	Tempo de vida (μs)
0	312	0	886
0.167	309	0.06	853
0.5	304	0.16	802
0.83	300	0.33	757
1.17	296	0.5	700
1.7	289	0.6	658
3	275	1.3	502

Nota-se que o tempo de vida de fluorescência dos compósitos diminui drasticamente com o aumento da concentração de Cu^{2+} , e tal diminuição confirma a

existência de processos onde os estados excitados dos compostos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA interatuam com Cu^{2+} [162,167]. Através do gráfico de S-V (Figura 77), com base nos resultados de tempo de vida, foi possível estimar a parcela da constante de supressão dinâmica.

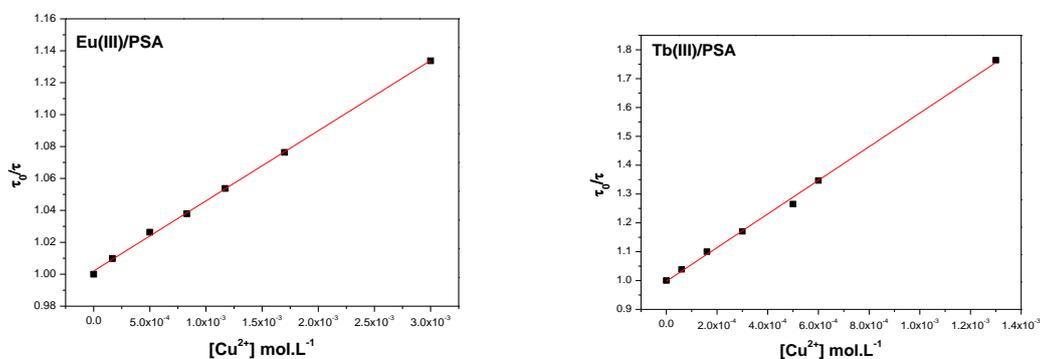


Figura 77. Gráfico de S-V dos tempos de vida do Eu(III)/PSA e do Tb(III)/PSA, a 25 °C. $[\text{Ln}^{3+}] = 0.026 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{PSA}] = 0.0116 \text{ mol.L}^{-1}$.

Os valores das constantes de supressão dinâmica ($K_{SV(\text{dinâmico})}$) para o Eu(III)/PSA e para o Tb(III)/PSA foram de $43 \pm 0.5 \text{ M}^{-1}$ e $583 \pm 11 \text{ M}^{-1}$, respectivamente. Comparando-se os valores das constantes de supressão através da intensidade de luminescência (Figuras 65 e 69), com os obtidos com o tempo de vida, podemos concluir que a supressão estática é o mecanismo predominante (na faixa de concentração estudada) pois, de acordo com a equação de S-V, se apenas a supressão dinâmica estiver presente presume-se um decréscimo equivalente da intensidade de fluorescência e tempo de vida, ou seja, $I_0/I = \tau_0/\tau$. Para melhor compreender este processo, obtiveram-se os espectros de absorção UV-vis de uma suspensão de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA na presença de diferentes cátions (Figura 78).

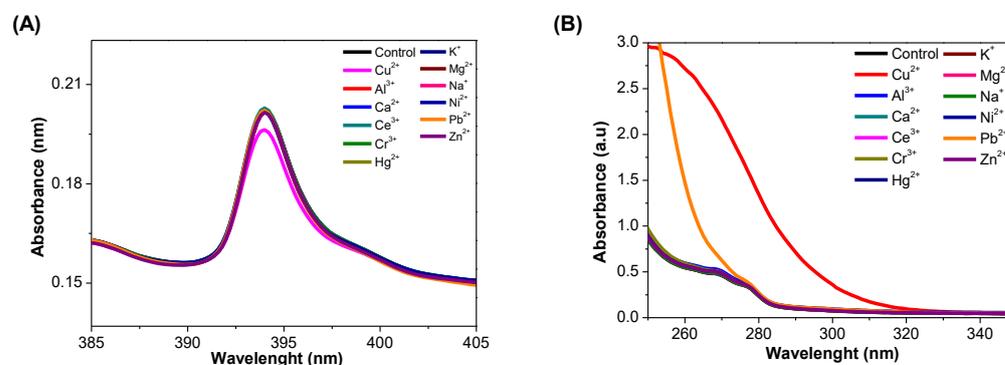


Figura 78. Efeito da presença de diferentes cátions (M) nos espectros de absorção UV-vis de (A) Eu(III)/PSA e (B) Tb(III)/PSA, a 25 °C.

Da análise da Figura 78 podemos observar a ocorrência de uma forte absorção, na gama de 240 a 300 nm, nos espectros das soluções contendo Cu^{2+} ; a banda em análise pode ser justificada pela formação de um novo composto (Cu/PSA) não fluorescente que absorve nessa região. Como resultado da sobreposição entre o espectro de excitação de Tb(III)/PSA e o espectro de absorção da solução contendo Cu^{2+} , a excitação de Tb(III)/PSA é significativamente reduzida devido a uma absorção competitiva entre Cu^{2+} e Tb(III)/PSA. Este facto explica o perfil não-linear do gráfico de S-V caracterizado pela presença da supressão estática e dinâmica [85,168]. O composto de Eu(III)/PSA foi excitado a 395 nm e, portanto, a supressão da luminescência através de Cu^{2+} foi ligeiramente menor.

Tendo como objetivo investigar a morfologia e estrutura dos compostos contendo Cu^{2+} , procedeu-se à análise por microscopia electrónica de varrimento. As micrografias apresentadas na Figura 79 indicam que a estrutura superficial mantém a sua integridade e o efeito de supressão de luminescência não é resultado do colapso da estrutura do material.

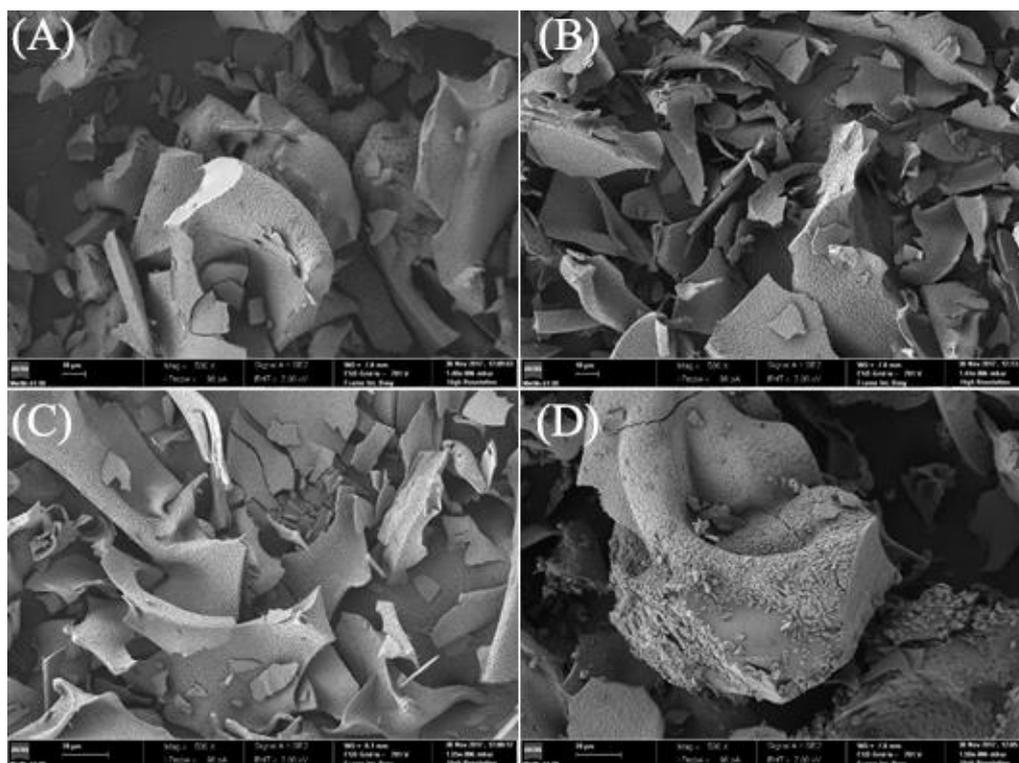


Figura 79. Micrografias de microscopia electrónica de varrimento de (A) Eu(III)/PSA, (B) Tb(III)/PSA antes da interação Cu^{2+} e (C) Eu(III)/PSA, (D) Tb(III)/PSA após contato com Cu^{2+} . Ampliação 500x.

Podemos ainda observar a presença de pequenas estruturas cristalinas na superfície dos compósitos, que pode ser atribuído à ocorrência de NaCl, formado como o produto de reação, retido apenas na superfície dos compósitos e, por esse fato, não interferindo nas análises de luminescência. Tal hipótese é comprovada através da análise de EDS (Figura 80). Os espectros de EDS obtidos após o contato dos compósitos com o sal de Cu^{2+} apresentam a presença de cobre, o que evidencia a presença de Cu^{2+} na estrutura polimérica do compósito. Por meio destes factos, podemos sugerir que o mecanismo de redução luminescente é induzido por iões metálicos e pode ser proposto que os iões de Cu^{2+} interatuam com potenciais sítios básicos de Lewis, neste caso os grupos carboxilato de Ln(III)/PSA. A característica paramagnética do Cu^{2+} também contribui para a extinção da emissão de luminescência devido à ocorrência do cruzamento intersistema, de modo que as transições do estado excitado para os estados fundamentais dos lantanídeos foram reduzidas [157,169–172].

Para suportar as hipóteses discutidas, mapas de EDS foram obtidos de forma a confirmar a interação e presença de Cu^{2+} com os compósitos, assim como a presença de outros elementos. Neste sentido, da análise das Figuras 80 e 81 podemos confirmar que os cristais observados à superfície são de NaCl. Adicionalmente, podemos verificar que na região onde estes não são revestidos com cristais de NaCl, há uma elevada percentagem de Cu^{2+} nos compósitos, apresentando uma distribuição homogénea na mesma região que o Eu e o Tb (Figuras 80 e 81). A partir dos mapas elementares, podemos ainda concluir que os compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA apresentam interações simultâneas com os iões lantanídeos e iões Cu^{2+} , desta forma os iões Cu^{2+} não substituem os lantanídeos da cadeia PSA. A superfície dos compósitos é caracterizada por um alto teor de oxigénio, disponibilizando locais de interação com o Cu^{2+} e outros iões metálicos.

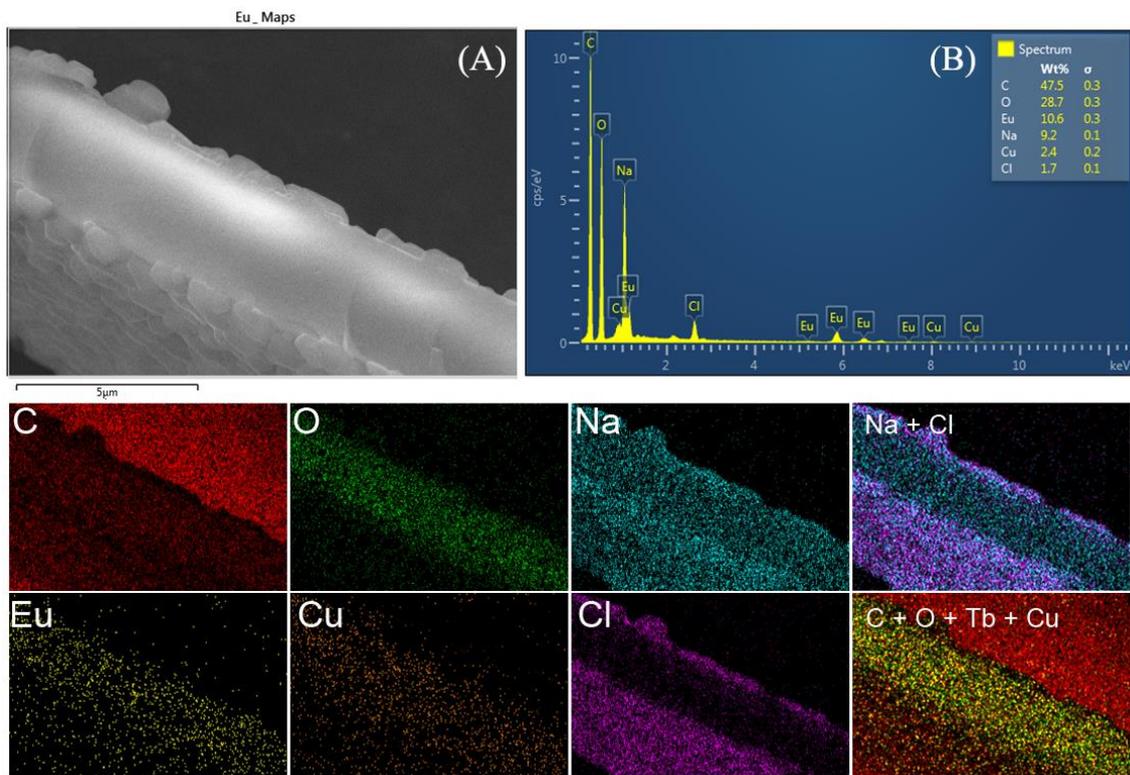


Figura 80. Micrografia de SEM (A) e espectros de EDS e mapas elementares de amostras previamente liofilizadas de Eu(III)/PSA após contato com Cu^{2+} (B), a 25 °C.

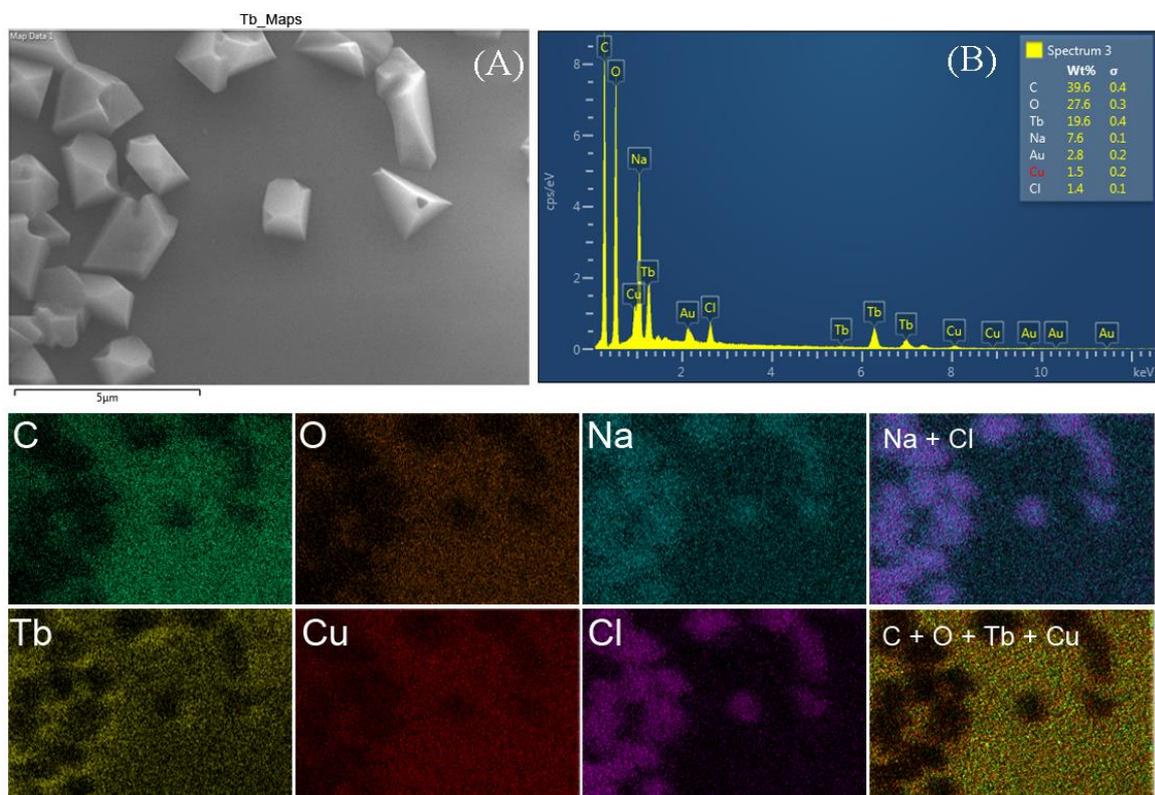


Figura 81. Micrografia de SEM (A) e espectros de EDX e mapas elementares de amostras previamente liofilizadas de Tb(III)/PSA após contato com Cu^{2+} (B), a 25 °C.

A diferença na sensibilidade ao íon Cu^{2+} de dois compósitos (Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA) pode ser explicada pelo fato de que o Tb(III)/PSA apresenta um processo adicional que contribui para a extinção da luminescência. Os processos de supressão podem ainda ocorrer através da desativação dos estados excitados pelos íons Cu^{2+} , sobreposição entre o espectro de excitação de Tb(III)/PSA e a formação de novos compósitos não luminescentes [79,86,156]. Este fato explica o maior limite de detecção ao Cu^{2+} observada pela Tb(III)/PSA, uma vez que para o Eu(III)/PSA não há sobreposição do comprimento de onda da banda de excitação com a banda de absorção de Cu^{2+} ou Cu/PSA .

4.2.7. Capacidade de detecção do compósito Tb(III)/PSA a nitritos

Como foi relatado na Seção 4.2.3, o compósito Tb(III)/PSA apresentou uma resposta específica a íons nitrito. Com a adição gradual de pequenos volumes de NO_2^- a intensidade da emissão de luminescência diminuiu com o aumento da concentração de NO_2^- (Figura 82). Essa dependência apresenta uma excelente correlação linear ($R^2 = 0.996$), para uma gama de concentrações de NO_2^- de 0 – 0.16 mM. Por outro lado, a equação de Stern-Volmer foi ajustada aos dados experimentais, permitindo obter um valor de K_{SV} igual a 2282 M^{-1} e um limite de detecção de $5.86 \mu\text{M}$ (0.40 ppm).

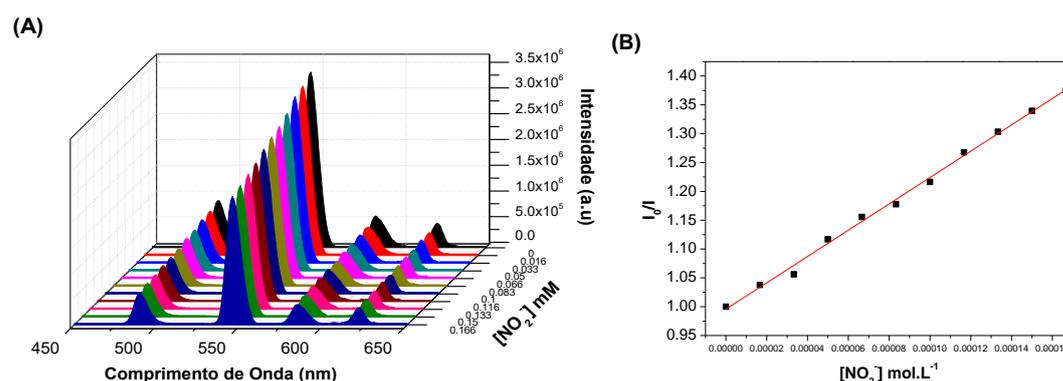


Figura 82. Espectros de emissão de fluorescência de soluções de Tb(III)/PSA (A), e o correspondente gráfico de S-V (B), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. $[\text{Tb}^{3+}] = 0.026 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{PSA}] = 0.0116 \text{ mol.L}^{-1}$.

O mecanismo de supressão de luminescência por íons NO_2^- já é bem conhecido na literatura e pode ser atribuído à transferência de energia do Tb^{3+} para o NO_2^- , na sequência

da interação entre estes. O nível de energia 5D_4 do Tb^{3+} é estimado em aproximadamente 20500 cm^{-1} . Essa energia é próxima dos níveis de energia T_1 do NO_2^- (18958 cm^{-1}) e, portanto, o processo de transferência de energia é favorável [173–175]. Para confirmar essa interação, os tempos de vida de fluorescência do $Tb(III)/PSA$ na presença de diferentes concentrações de NO_2^- foram obtidos e encontram-se representados na Figura 83.

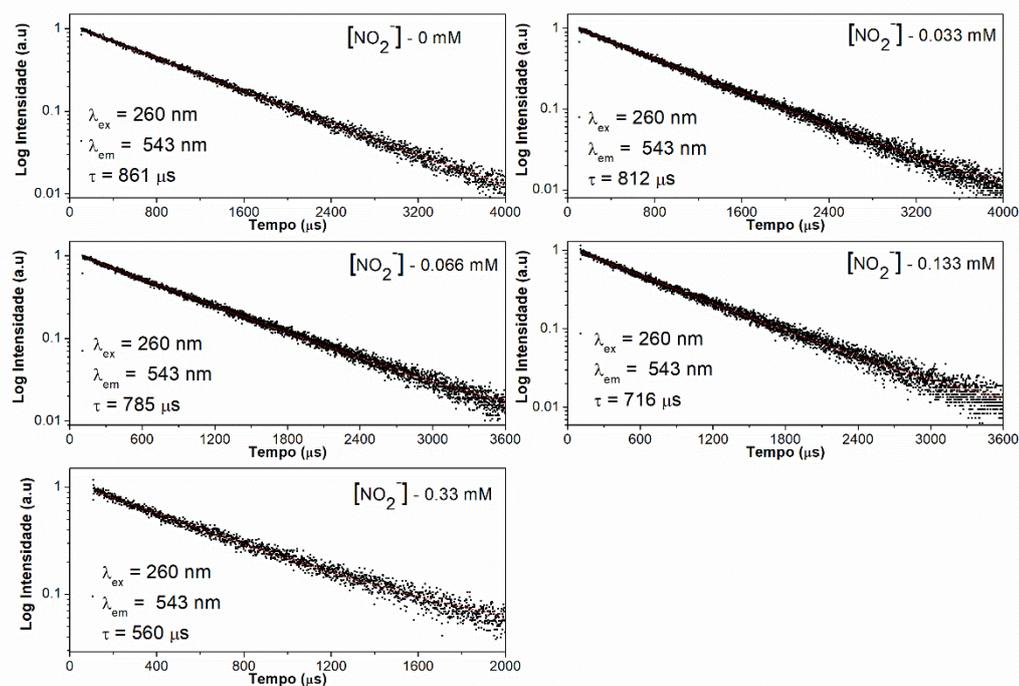


Figura 83. Curvas de decaimento radiativo do nível emissor 5D_4 do íon térbio(III) de $Tb(III)/PSA$ na presença de diferentes concentrações de NO_2^- .

Com base nos valores de tempo de vida obtidos, obteve-se o correspondente gráfico de S-V (Figura 84).

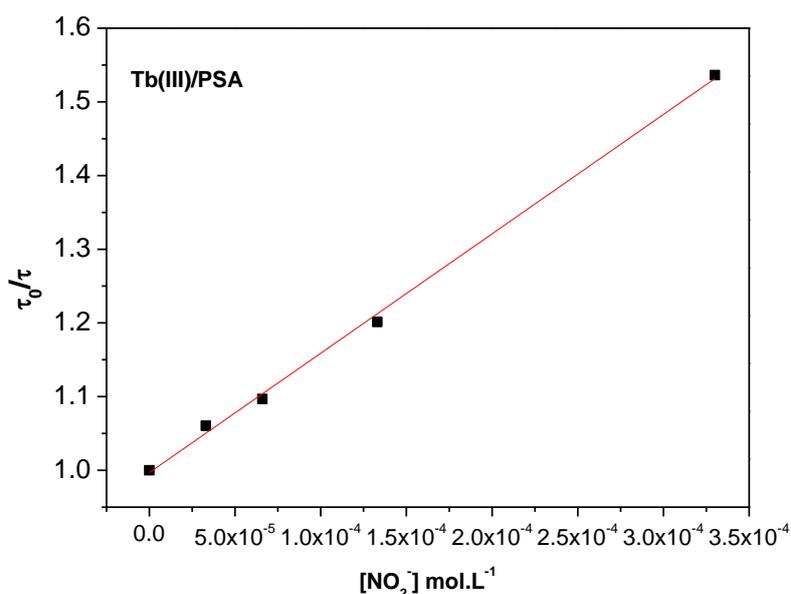


Figura 84. Gráfico de S-V dos tempos de vida do Tb(III)/PSA, a 25 °C. [Tb³⁺] = 0.026 mol.L⁻¹ e [PSA] = 0.0116 mol.L⁻¹.

É interessante notar que o valor do $K_{SV(\text{dinâmico})}$ obtido ($1620 \pm 38 \text{ M}^{-1}$) indica que mais de 75% da supressão ocorre por um mecanismo dinâmico. Sendo assim, podemos sugerir que o processo de supressão da fluorescência é regido principalmente por uma supressão dinâmica, o que corrobora o mecanismo proposto acima.

4.2.8. Sinopse

Dois compósitos luminescentes de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA foram preparados e exibiram uma seletividade aos íons Cu²⁺ superior a vários outros íons metálicos. Estudos de luminescência demonstraram que os compósitos são solúveis em água, e apresentaram uma resposta rápida à presença de Cu²⁺ numa gama grande de pH (5 – 11). Os compósitos de Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA apresentaram limites de detecção ao Cu²⁺ de 1.94 e 0.22 ppm, respectivamente. O Tb(III)/PSA apresentou um maior limite de detecção devido à sobreposição da absorção do compósito Cu/PSA com o comprimento de onda de excitação do Tb(III)/PSA. Além disso, a análise SEM mostrou que os íons Cu²⁺ não substituíram os íons lantanídeos na cadeia PSA.

4.3. Compósitos quaternários de Eu,Tb(PSA)Phen

4.3.1. Estrutura e morfologia do compósito de Eu,Tb(PSA)Phen

Compósitos baseados em interações entre iões de lantanídeos e ligandos orgânicos exibem bandas de emissão estreitas características com elevados rendimentos quânticos, devido à sensibilização dos lantanídeos pelos ligandos coordenados. Este tipo de compósitos tem recebido considerável atenção devido às suas aplicações em diferentes materiais. Tendo como base os factos de que os compósitos de térbio e európio emitem a distintos comprimentos de onda, pretende-se estudar se a presença simultânea de ambos os iões no compósito poderá levar à modelação de comprimento de onda de emissão. Dessa forma, os compósitos foram preparados com diferentes concentrações de európio e térbio, o PSA foi utilizado como um ligando polimérico enquanto a fenantrolina (Phen) atuou como um co-ligando. Os iões Eu^{3+} e Tb^{3+} atuaram como centros metálicos. Os compósitos obtidos são solúveis em água e em diferentes solventes tais como etanol e a acetona. Desta forma podemos antecipar que estes compósitos podem ser utilizados de diferentes formas: soluções aquosas, revestimentos em filmes finos, pó, etc. Devido aos modos de interação entre a cadeia polimérica e os iões lantanídeos (como já discutido na secção 4.1), não é possível definir uma estrutura precisa dos compósitos obtidos. No entanto, de acordo com alguns estudos anteriores e com base na química de coordenação, o ambiente de coordenação das terras raras, bem como a sua composição principal, a estrutura pode ser prevista. Baseando-se na razão molar que foi usada dos iões e ligandos, podemos sugerir uma interação molar entre iões lantanídeos e a Phen de 1:1 e de iões lantanídeos e grupos carboxilato de PSA de 1:2. As possíveis estruturas dos compósitos Ln(PSA)Phen encontram-se representadas na Figura 85.

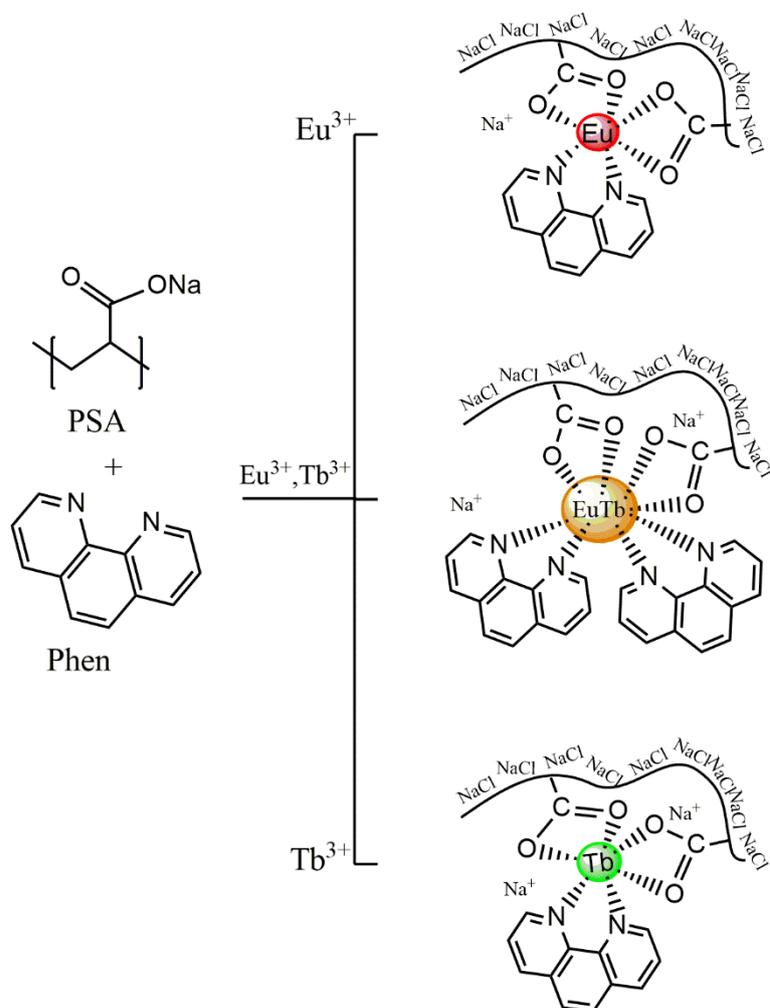


Figura 85. Representação esquemática das estruturas de Eu(PSA)Phen, Tb(PSA)Phen e Eu,Tb(PSA)Phen.

A Figura 86 apresenta os espectros de FTIR das amostras de Ln(PSA)Phen e seus respectivos precursores. O espectro de Phen apresenta dois picos a 842 cm^{-1} e 732 cm^{-1} que correspondem à vibração de flexão da ligação C-H, e dois picos a 1500 cm^{-1} e 1414 cm^{-1} atribuídos às vibrações de alongamento das ligações C=N e C-N, respectivamente [176–178]. Nos espectros correspondentes aos compostos Ln(PSA)Phen, esses picos apresentam-se ligeiramente desviados e um novo pico aparece a 421 cm^{-1} que pode ser atribuído ao alongamento da ligação Ln(III)-N. Isto pode sugerir a coordenação dos átomos de nitrogênio da molécula de Phen com os centros metálicos (Eu^{3+} e Tb^{3+}) [179]. O espectro do PSA apresentou dois picos principais a 1555 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} que podem ser atribuídos aos alongamentos simétrico e assimétrico, respectivamente, da ligação carbonilo dos grupo $-\text{COO}^-$. Após a interação com os lantanídeos, a banda a 1400 cm^{-1} torna-se um ombro e o pico em 1555 cm^{-1} é ligeiramente deslocado para 1540 cm^{-1} , indicando que os íons

lantânídeos estão ligados ao oxigénio das cadeias de PSA [178,180]. Com base na discussão anterior, podemos sugerir que o PSA e o Phen estão simultaneamente coordenados com os centros metálicos lantânídeos.

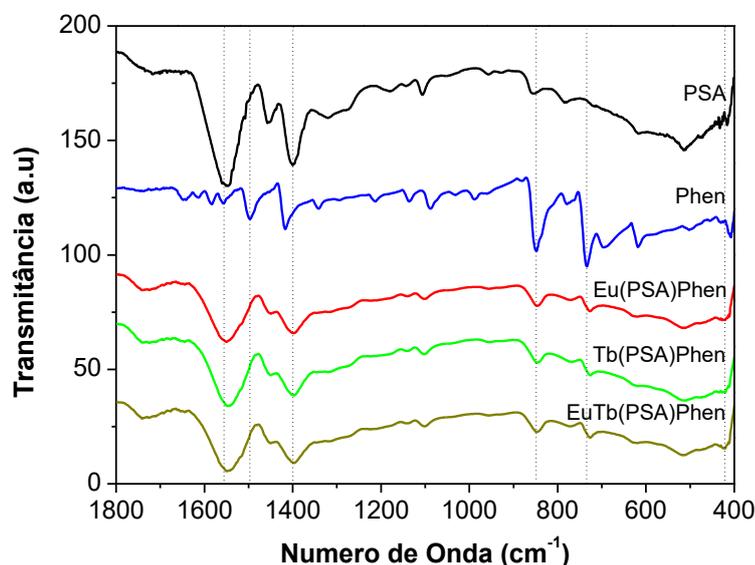


Figura 86. Espectros de FTIR do PSA, Phen, Eu(PSA)Phen, Tb(PSA)Phen e Eu,Tb(PSA)Phen.

Os espectros de absorção de reflectância difusa UV-vis dos compósitos Ln(PSA)Phen e os respetivos precursores são apresentados na Figura 87. As bandas de absorção da Phen ocorrem em 256 e 340 nm e podem ser atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel benzénico da Phen [181–183]. O espectro do PSA apresenta uma banda de absorção a aproximadamente 270 nm devido à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo carboxilato [184]. Similarmente, os compósitos Eu(PSA)Phen, Tb(PSA)Phen e Eu,Tb(PSA)Phen são caracterizados por uma banda larga localizada entre 300 e 350 nm; comparando-se com o espectro da Phen, notamos um pequeno deslocamento para o vermelho, justificado pela interação entre os grupos carboxilatos do PSA e os átomos de nitrogénio do Phen com os iões lantânídeos. Estas interações podem promover um aumento no grau de conjugação de eletrões no sistema, consubstanciado pela ocorrência do desvio para o vermelho no espectro de UV-Vis [185]. Além disso, é possível observar as pequenas absorções características dos iões lantânídeos (Figura 87 B). No entanto, como os seus coeficientes de absorção molar são extremamente baixos, as bandas de absorção não são muito intensas e, consequentemente, o ligando tem maior capacidade de absorver energia e posteriormente transferi-lo para o ião metálico.

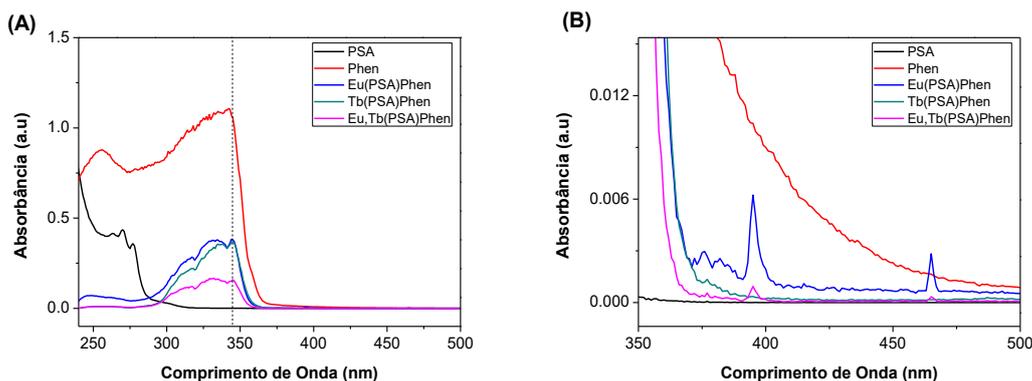


Figura 87. Espectros de reflectância difusa por UV-vis do: (A) PSA, Phen e compósitos Ln(PSA)Phen previamente liofilizados; e (B) ampliação do espectro de reflectância na região entre 350 e 500 nm.

A morfologia das amostras liofilizadas é apresentada por imagens SEM na Figura 88. As micrografias de Ln(PSA)Phen exibem morfologias heterogêneas e porosas. A análise da Figura 88(a) também mostra que a superfície do polímero é revestida por uma fina camada de cristais.



Figura 88. Micrografias de SEM de amostras liofilizadas de: (a) Eu(PSA)Phen, (b) Tb(PSA)Phen e (c) Eu,Tb(PSA)Phen. Ampliação de 1000 \times .

A presença de lantanídeos nos compósitos foi confirmada pela análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). O mapeamento elemental do compósito Eu,Tb(PSA)Phen (Figura 89) mostra uma distribuição homogênea do európio e térbio no compósito, e a fina camada de cristais foi identificada como sendo de NaCl, o que é espetável devido à libertação de contra-íons do PSA e dos sais de Eu^{3+} e Tb^{3+} . Observa-se claramente que o térbio e európio ocupam a mesma região e há uma alta homogeneidade de distribuição, destacando uma possível interação simultânea entre os dois íons e a cadeia polimérica.

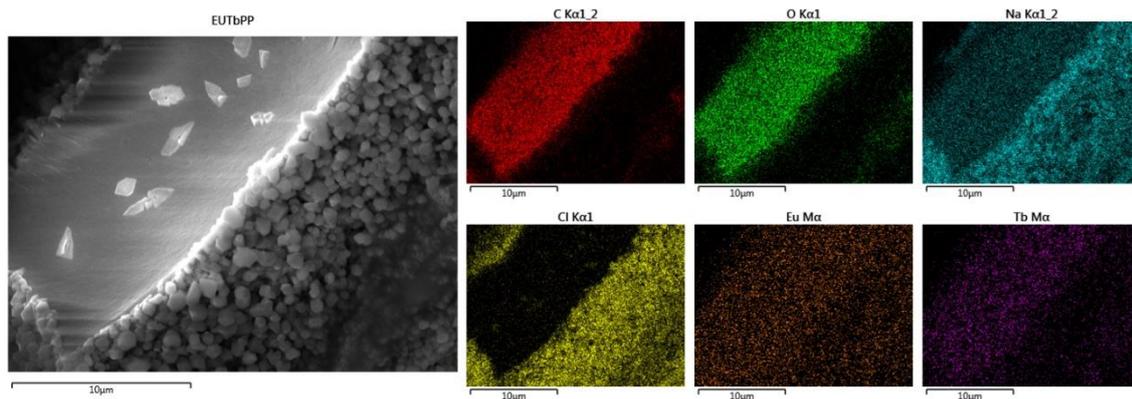


Figura 89. Mapas elementares de amostras liofilizadas de Eu,Tb(PSA)Phen. ($[Tb^{3+}] = 0.025 \text{ mol.L}^{-1}$, $[Eu^{3+}] = 0.025 \text{ mol.L}^{-1}$, $[PSA] = 0.0175 \text{ mol.L}^{-1}$ e $[Phen] = 0.05 \text{ mol.L}^{-1}$), a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Com o objetivo de obter informações adicionais da estabilidade térmica dos compósitos, procedeu-se à caracterização dos compósitos por análise termogravimétrica (TGA). A Figura 90 mostra os termogramas e as curvas de DTG correspondentes para o Eu(PSA)Phen, o Tb(PSA)Phen, e o Eu,Tb(PSA)Phen; o PSA puro e a Phen foram usados como amostras referência. Até aos $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a Phen apresentou duas etapas de degradação com temperaturas máximas (T_{max}) a 94 e $282 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Estas transições são atribuídas à dessorção de água e à degradação da molécula de Phen [186]. O PSA apresentou três etapas de degradação com valores de T_{max} a 61 , 351 e $426 \text{ }^{\circ}\text{C}$, que podem ser justificadas pela perda de água e a libertação de pequenos fragmentos da cadeia gerados por cisão da cadeia [145,180]. As curvas de TGA para diferentes composições de compósitos são bastante semelhantes; por exemplo: a temperatura de perda de água ocorre a $74 \text{ }^{\circ}\text{C}$, seguindo dois passos de degradação com valores de T_{max} a 267 e $324 \text{ }^{\circ}\text{C}$; o primeiro pode ser atribuído pela clivagem das moléculas de Phen nos compósitos e o segundo corresponde às degradações de pequenos fragmentos de cadeias poliméricas [179]. A principal temperatura de degradação atribuída ao PSA ($426 \text{ }^{\circ}\text{C}$) é desviada para temperaturas inferiores na formação dos compósitos Ln(PSA)Phen. Portanto, a adição de iões metálicos e Phen interfere no arranjo e estabilidade das cadeias poliméricas. No estudo anterior (Secção 4.1.3.) observámos que a interação entre iões lantanídeos e o PSA pode promover um aumento na T_{max} degradação do polímero; tendo isto em consideração, podemos concluir que o Phen tem um efeito significativo na desestabilização estrutural do compósito, diminuindo a sua estabilidade térmica [180].

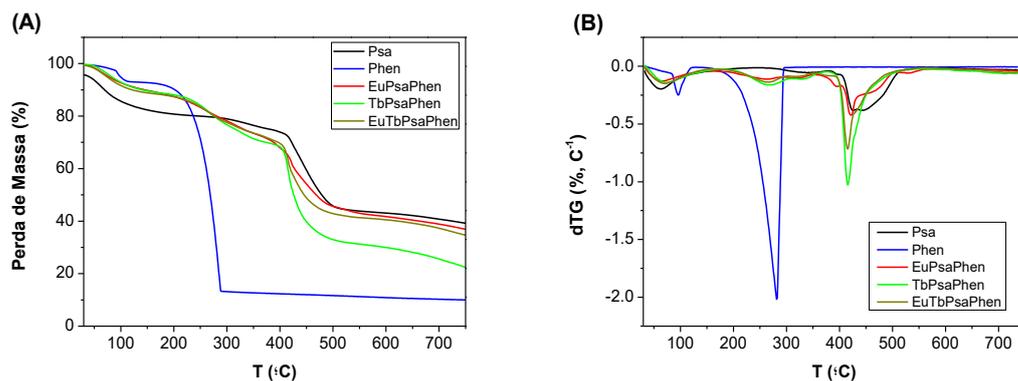


Figura 90. Termogramas (A) e correspondentes DTGs (B) de PSA, Phen, Eu(PSA)Phen, Tb(PSA)Phen e Eu,Tb(PSA)Phen.

4.3.2. Propriedades luminescentes dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} nos compósitos de (PSA)Phen

A Figura 91 apresenta os espectros de excitação e emissão dos compósitos de Ln(PSA)Phen. O espectro de excitação do Eu(PSA)Phen (Figura 91 (A)) foi obtido monitorizando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em 616 nm, tendo exibido uma banda larga a ≈ 348 nm, que pode ser atribuída à transferência de energia entre o ligando Phen e o Eu^{3+} ; outros picos foram observados com menor intensidade ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$) a 380nm, ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$) a 395 nm, ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$) a 415 nm e ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$) a 464 nm e estão relacionados com as transições eletrônicas do íon Eu^{3+} [187]. Sob excitação a 348 nm, a solução de Eu(PSA)Phen exibe um espectro de emissão de fluorescência caracterizado pelas bandas de emissão a 579, 592, 616, 650 e 696 nm, atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0,1,2,3,4$) do íon Eu^{3+} . A transição de dipolo elétrico $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, característica da emissão vermelha (616 nm), e que corresponde ao pico dominante, apresenta uma intensidade muitas vezes superior à do pico da transição de dipolo magnético $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ a 592 nm. Isto sugere que os íons Eu^{3+} se encontram num ambiente de coordenação assimétrico, tal como o encontrado para o Eu(III)/PSA (Secção 4.1). O espectro de excitação de fluorescência do Tb(PSA)Phen, $\lambda_{\text{em}} = 545$ nm (Figura 91 (C)), é caracterizado também por uma banda larga a ≈ 348 nm, atribuída à transferência de energia do ligando Phen para o íon central (Tb^{3+}); os restantes picos menos intensos são atribuídos às transições eletrônicas do Tb^{3+} ($^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{L}_{10}$) a 369 nm, ($^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$) a 378 nm e ($^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{D}_4$) a 487 nm [188]. O espectro de emissão do Tb(PSA)Phen quando excitado a 348 nm (Figura 82 (D)), apresenta quatro picos de emissão: 488, 545, 583 e 620 nm; todos eles se encontram relacionados com a desativação do estado excitado

do Tb^{3+} , ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 6,5,4,3$), respectivamente [180]. Em ambos os casos, quer para o $Eu(PSA)Phen$ quer para o $Tb(PSA)Phen$, podemos verificar que as transições $f-f$ características do Eu^{3+} e do Tb^{3+} nos espectros de excitação apresentam menor intensidade do que a banda centrada a 348 nm. Esta evidência indica que os ligandos desempenham um papel eficiente como antena para compósitos de lantanídeos. Os rendimentos quânticos Φ obtidos foram de 42.1% para o $Eu(PSA)Phen$ e 18.1% para o $Tb(PSA)Phen$. O baixo valor de Φ para o compósito de térbio(III) pode ser justificado com a *back energy transfer* do térbio para o Phen, uma vez que seus níveis energéticos são próximos [164,189].

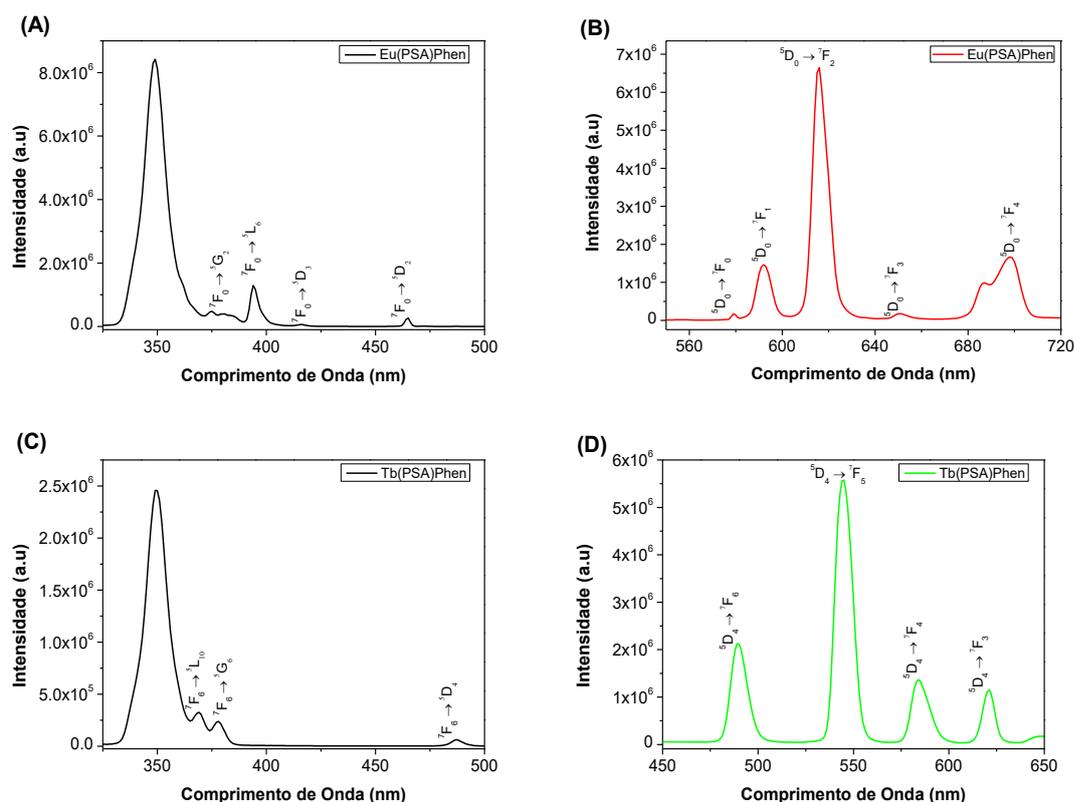


Figura 91. Espectros de excitação e de emissão de (A,B) $Eu(PSA)Phen$ e (C,D) $Tb(PSA)Phen$. ($\lambda_{em} = 616$ nm e 544 nm, respectivamente e $\lambda_{exc} = 348$ nm), a 25 °C.

As propriedades ópticas e de transferência de energia foram investigadas para o compósito de $Eu,Tb(PSA)Phen$. Os espectros de excitação fotoluminescente de $Eu,Tb(PSA)Phen$ foram obtidos e analisados. Na Figura 92 são apresentados os espectros de excitação de $Eu(PSA)Phen$, obtidos a 616 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) na presença de diferentes concentrações de Tb^{3+} , enquanto na Figura 93 se representa o espectro de excitação do $Tb(PSA)Phen$, obtido a um comprimento de onda de emissão de 545 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$), na presença de diferentes concentrações de Eu^{3+} . O espectro de excitação do $Eu(PSA)Phen$

(Figura 92), como já foi descrito, consiste em uma banda larga a 348 nm (efeito antena) e vários picos relacionados com as transições do Eu^{3+} . Contudo, é notável que através do aumento na concentração de Tb^{3+} , podemos observar o pico de excitação do Tb^{3+} a 487 nm (${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$). Esta evidência indica que a transferência de energia ocorre do Tb^{3+} para o Eu^{3+} , no composto Eu,Tb(PSA)Phen , uma vez que as linhas de excitação do Tb^{3+} aparecem no espectro de excitação monitorizado a 616 nm [190]. Por outras palavras, podemos afirmar que a emissão a 616 nm pode ser obtida através de uma excitação de uma transição característica do Tb^{3+} . Por outro lado, na Figura 93, analisando a transição ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} (que é a mais proeminente), quando a concentração de Eu^{3+} no sistema aumenta, há uma notável variação de intensidades nas transições do Tb^{3+} , o que corrobora o mecanismo do processo de transferência de energia do Tb^{3+} para o Eu^{3+} . Vale a pena salientar que não existem bandas relacionados com as transições de Eu^{3+} nos espectros de excitação monitorizados a 545 nm; isso sugere a irreversibilidade do processo de transferência de energia. Portanto, a presença de íons Tb^{3+} pode promover a transferência de energia para Eu^{3+} , sendo que o composto na matriz polimérica apresenta uma contribuição de duas rotas distintas de transferência de energia de excitação; ou seja, antena $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Estas propriedades tornam o composto de Eu,Tb(PSA)Phen um excelente candidato para um material polimérico com emissão ajustável de cor [191].

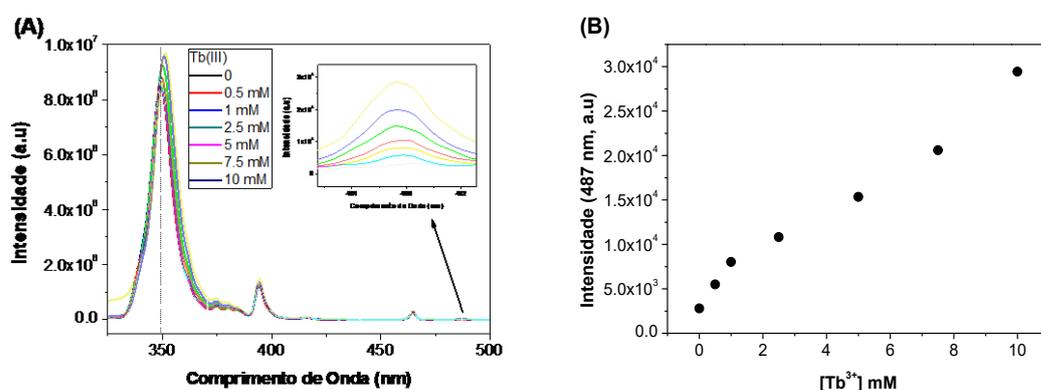


Figura 92. (A) Espectro de excitação do composto Eu(PSA)Phen na presença de diferentes concentrações de Tb^{3+} (λ_{em} 616 nm) e (B) relação da intensidade de emissão, a 487 nm, em função da concentração de Tb^{3+} , a 25 °C.

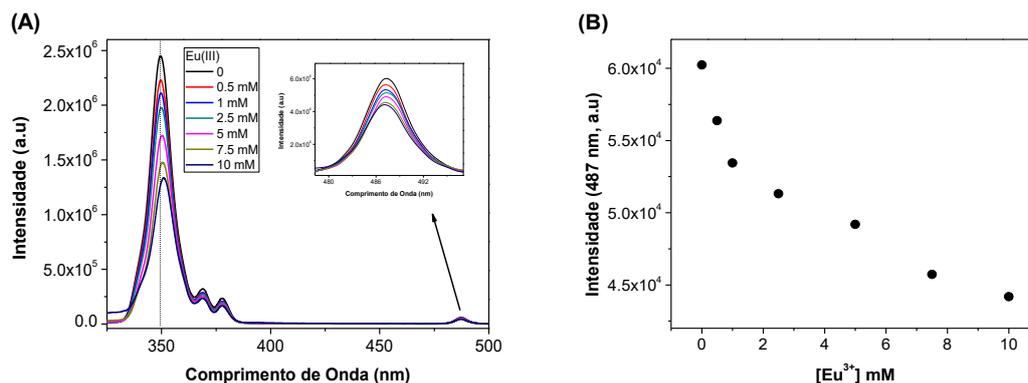


Figura 93. (A) Espectro de excitação do compósito Tb(PSA)Phen na presença de diferentes concentrações de Eu^{3+} ($\lambda_{\text{em}} 545 \text{ nm}$) e (B) relação da intensidade de emissão, a 487 nm, em função da concentração de Eu^{3+} , a 25 °C.

Outro ponto interessante observado a partir da análise dos espectros das Figuras 92 e 93 é a ocorrência de uma banda larga relacionada com o efeito de antena dos ligandos nos espectros de excitação. Na Figura 92, com o aumento da concentração de Tb^{3+} , a intensidade máxima da banda larga aumenta; na Figura 93 observa-se o oposto com o aumento da concentração de Eu^{3+} . Mais uma vez, tal evidência está de acordo com a hipótese de que a transferência de energia ocorre no sentido ($\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$). Uma possível justificação para tal facto pode ser que o processo de transferência de energia parece favorecer a intensidade da banda de excitação (Figura 92) ou, por outro lado, contribuir para a sua extinção (Figura 93), uma vez que a energia que seria usada para excitar os iões Tb^{3+} é transferida para os iões Eu^{3+} . Essas bandas largas apresentam também uma alteração no comprimento de onda de intensidade máxima quando há maiores concentrações de iões Ln^{3+} , provavelmente devido à coordenação dos ligandos aos iões lantanídeos centrais [55]. Para se ter uma visão mais aprofundada do processo de transferência de energia entre o Tb^{3+} e Eu^{3+} , em compósitos de $\text{Eu}_x\text{Tb}_y(\text{PSA})\text{Phen}$ ($x=0-10 \text{ mM}$, $y=50\text{mM}$). Como seria expectável as emissões características de Eu^{3+} e Tb^{3+} são observadas. Com o aumento da concentração de Eu^{3+} , a intensidade de emissão de Tb^{3+} a 545 nm diminui gradualmente enquanto a intensidade de Eu^{3+} a 616 nm aumenta. Isto está de acordo com a discussão anterior [192].

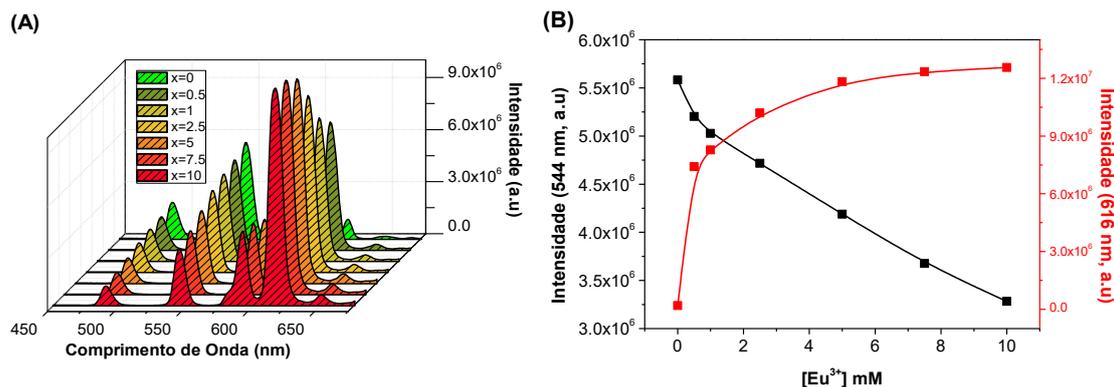


Figura 94. Espectro de emissão de (A) $\text{Eu}_x\text{Tb}_y(\text{PSA})\text{Phen}$ ($x = 0 - 10$ mM), ($y = 50$ mM), comprimento de onda de excitação a 348 nm e (B) variação das intensidades de emissão a 545 nm e a 616 nm, em função da concentração do $\text{Eu}(\text{III})$.

A eficiência de transferência de energia (η_{ET}) do doador (neste caso o Tb^{3+}) para o receptor (Eu^{3+}) pode ser quantificada através da equação 9 [193].

$$(\eta_{\text{ET}}) = 1 - \frac{\tau}{\tau_0} \quad (9)$$

onde, τ e τ_0 são os tempos de vida de fluorescência do Tb^{3+} na presença e na ausência do Eu^{3+} , respectivamente. A η_{ET} também pode ser calculada através da área de integração dos picos de Tb^{3+} , usando uma equação similar à equação 9 [194].

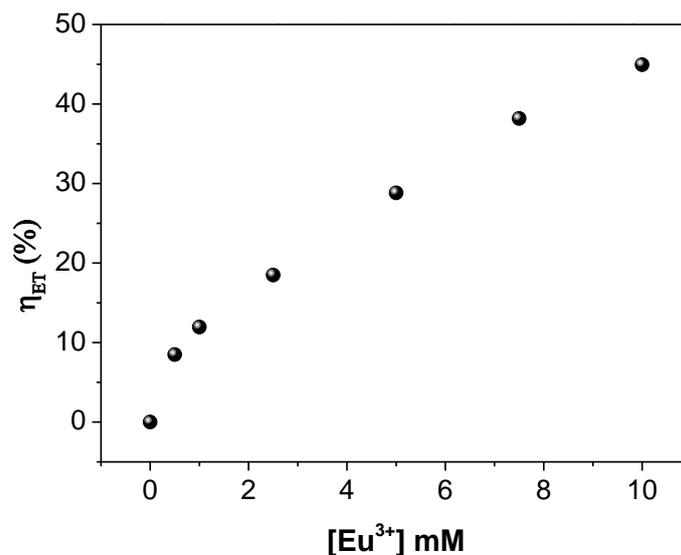


Figura 95. Efeito da concentração de Eu^{3+} na eficiência da transferência de energia do Tb^{3+} .

A partir da análise da Figura 95, podemos concluir que a η_{ET} aumenta significativamente com a presença de Eu^{3+} (de 0 para 1 mM), seguindo-se um aumento linear da η_{ET} versus $[\text{Eu}^{3+}]$, a que corresponde um declive 3.85 % mM^{-1} e uma ordenada na origem de ca. 8%. Tal tendência pode ser explicada devido à presença concomitante de Eu^{3+} e Tb^{3+} nas cadeias poliméricas, assumindo que o principal caminho para transferência de energia envolve um mecanismo dipolo-dipolo [55].

A Figura 96 descreve um diagrama esquemático do processo de transferência de energia. As possíveis rotas ocorrem via transferência da energia absorvida da antena do estado tripleto para os diferentes níveis de energia de Tb^{3+} e Eu^{3+} . Consequentemente, os eletrões decaem por relaxamento não-radiativo para um estado de menor energia (para o Tb^{3+} : $^5\text{D}_4$), seguindo-se um decaimento para os estados fundamentais, com a resultante emissão de Tb^{3+} . Outra via possível envolve uma transferência do estado $^5\text{D}_4$ para os níveis excitados de Eu^{3+} , através de relaxamento cruzado [191,194,195]. O processo de transferência de energia do Tb^{3+} para Eu^{3+} é permitido devido ao nível de energia de ressonância do Eu^{3+} ($^5\text{D}_0$, $17\,500\text{ cm}^{-1}$) que é menor que o Tb^{3+} ($^5\text{D}_4$, $20\,400\text{ cm}^{-1}$), sendo portanto o processo transferência de energia favorável [196,197].

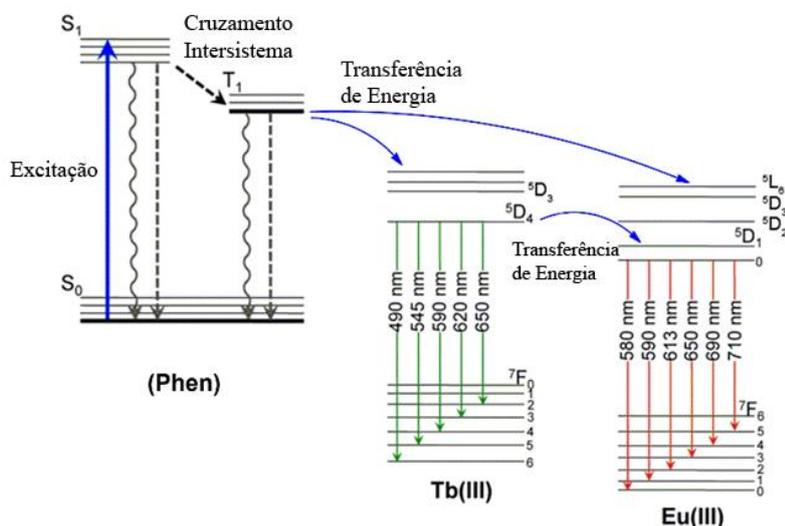


Figura 96. Diagrama esquemático dos níveis de energia e transferência de energia da Phen, Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Uma vez que os complexos são constituídos por $\text{Eu}(\text{III})$ e $\text{Tb}(\text{III})$ será interessante indagar sobre a possibilidade de modificar, de forma controlada, as propriedades fotoluminescentes do referido complexo, através da presença de diferentes razões molares

das espécies lantanídeas na matriz hospedeira [198]. De forma a alcançar esse objectivo, os diferentes complexos foram caracterizados através da intensidade da radiação luminescente, cor da radiação luminescente e temperatura de cor (CCT). Uma série de complexos de $\text{Eu}_x\text{Tb}_y(\text{PSA})\text{Phen}$ foi preparada e os espectros de emissão de luminescência obtidos (Figura 97). A Tabela 6 resume as diferentes propriedades dos complexos.

Tabela 6. Composição das amostras, coordenadas de cromaticidade, *Commission International de L'Eclairage* (CIE), e temperatura de cor correlacionada (CCT).

Sample	[Eu ³⁺] mM	[Tb ³⁺] mM	CIE (x,y)	CCT (K)
1	25	0	0.64, 0.34	2697
2	22.5	2.5	0.63, 0.35	2314
3	20	5	0.62, 0.35	2203
4	17.5	7.5	0.61, 0.36	2042
5	15	10	0.60, 0.37	1862
6	12.5	12.5	0.59, 0.37	1733
7	10	15	0.58, 0.38	1713
8	7.5	17.5	0.57, 0.39	1720
9	5	20	0.55, 0.40	1849
10	2.5	22.5	0.51, 0.43	2170
11	2	23	0.50, 0.44	2328
12	1.5	23.5	0.49, 0.44	2498
13	1	24	0.48, 0.45	2608
14	0.5	24.5	0.47, 0.47	2984
15	0	25	0.34, 0.55	5369

Da análise da Tabela 6 podemos concluir que a variação nas concentrações de lantanídeos apresenta um significativo efeito nas propriedades luminescentes dos diferentes complexos. Os espectros de emissão, obtidos com um comprimento de onda de excitação de 348 nm, consistem basicamente nos picos de emissão de Eu^{3+} e Tb^{3+} . Como consequência do processo de transferência de energia e aumentando a razão molar $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, a intensidade relativa da emissão de Tb^{3+} diminui enquanto as emissões de Eu^{3+} aumentam. Neste sentido a cor resultante da fotoluminescência pode ser ajustada desde o vermelho ao verde, passando pelo vermelho-alaranjado e amarelo, através do ajuste da razão molar $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ [55,199]. O diagrama de cromaticidade CIE correspondente é apresentado na Figura 97. Da análise desta figura podemos observar um perfil de luminescência multicolorido quando as amostras são excitadas por uma radiação monocromática. Da análise da Figura 97 podemos ainda concluir que há uma prevalência na luminescência vermelha causada pelo Eu^{3+} , mesmo para concentrações altas de Tb^{3+} . As fotografias correspondentes de compósitos sob luz UV são apresentadas na Figura 97 e indicam que estes compósitos podem ser materiais poliméricos emissores de luz promissores, na região de 450 a 750 nm, verificando-se ainda a possibilidade de alteração do comprimento de onda de excitação de forma a obter diferentes propriedades de fotoluminescência [195].

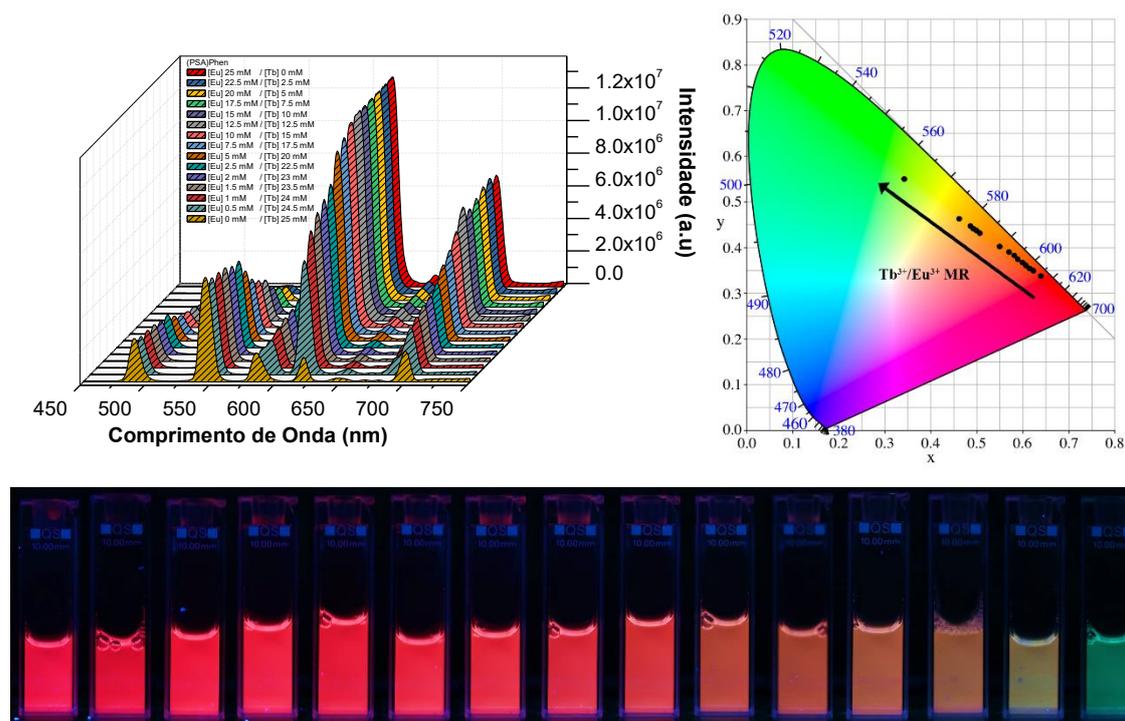


Figura 97. Espectro de emissão dos compostos com diferentes razões molares de $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, coordenadas no diagrama de cromaticidade CIE e fotografias das amostras sob iluminação UV.

Os resultados apresentados nesta secção demonstram que novos compostos de lantanídeos podem ser sintetizados, utilizando diferentes razões molares de $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$, de forma a permitir a obtenção de polímeros luminescentes multicoloridos.

4.3.3. Sinopse

Em resumo, foram sintetizados compostos de $\text{Eu}(\text{PSA})\text{Phen}$, $\text{Tb}(\text{PSA})\text{Phen}$ e uma série de compostos contendo simultaneamente európio e térbio, $\text{Eu,Tb}(\text{PSA})\text{Phen}$, com diferentes razões molares. Os compostos apresentaram boas características fotoluminescentes baseadas em transições eletrónicas do Eu^{3+} e do Tb^{3+} . Aquando excitados a 348 nm, os compostos binários $\text{Eu,Tb}(\text{PSA})\text{Phen}$ apresentaram tanto a emissão verde característica do Tb^{3+} quanto a emissão vermelha que caracteriza o Eu^{3+} . Estudos de excitação e de emissão fotoluminescente dos complexos de $\text{Eu,Tb}(\text{PSA})\text{Phen}$ indicaram que a emissão de Tb^{3+} é fortemente suprimida na presença do Eu^{3+} devido a um mecanismo de transferência de energia. Assim, a emissão de Eu^{3+} é bastante sensibilizada pelo Tb^{3+} . A eficiência da transferência de energia obtida foi de até 46%, na gama de concentrações estudadas. Demonstrou-se ainda que a cor dos compostos binários $\text{Eu,Tb}(\text{PSA})\text{Phen}$ pode

ser ajustada numa gama cromática, que inclui verde, amarelo, laranja e vermelho, por modificação da razão molar $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ usando, contudo, um único comprimento de onda de excitação. Além disso, os compósitos apresentaram uma excelente estabilidade térmica. Assim, os novos compósitos desenvolvidos podem ser potencialmente usados em uma ampla gama de aplicações que envolvem compostos luminescentes.

4.4. Efeito da interferência de catiões e aniões nas propriedades luminescentes do Eu(PSA)Phen

4.4.1. Hidratação do complexo de Eu(PSA)Phen

Na Secção 4.3, o estudo das propriedades fotoluminescentes do compósito de Eu(PSA)Phen vieram comprovar o potencial de aplicação destes materiais. Assim, este compósito foi escolhido de forma a que se pudesse aprofundar a sua caracterização e, conseqüentemente, aferir a possibilidade de os complexos atuarem como sensores de iões metálicos. Tal baseia-se no princípio da ocorrência de transferência de energia da antena para o Eu^{3+} e o seu maior rendimento quântico de fluorescência. Uma vez que este compósito apresenta uma composição diferente do Eu(III)/PSA, procedeu-se, novamente, ao estudo do decaimento radiativo em diferentes condições, com o objetivo de se obter informação sobre o número de moléculas coordenadas ao ião európio(III). O procedimento realizado foi o mesmo da Secção 4.2.1, tendo sido o comprimento de onda de excitação utilizado de 348 nm, de forma a garantir a excitação do compósito através da antena. As resultantes curvas de decaimento para o Eu(PSA)Phen em H_2O e D_2O encontram-se representadas na Figura 98.

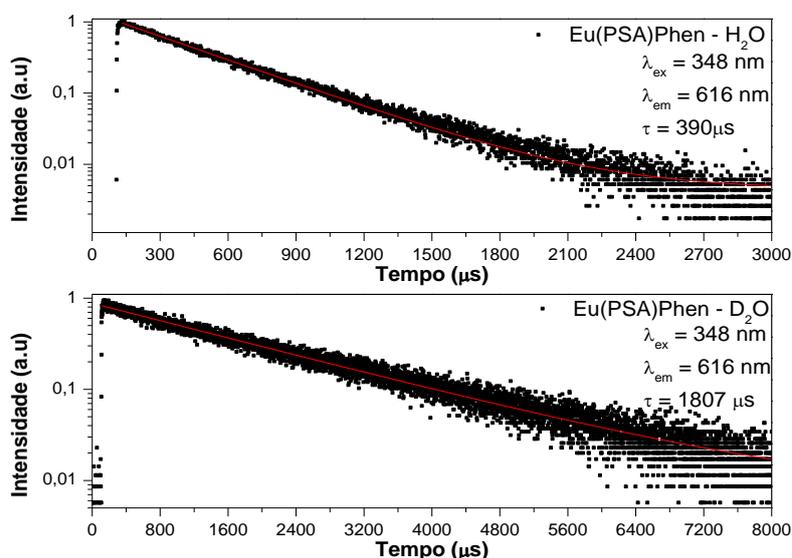


Figura 98. Curvas de decaimento radiativo do nível emissor $^5\text{D}_0$ do ião európio(III) do compósito Eu(PSA)Phen em H_2O e em D_2O , a 25 °C.

As curvas de decaimento para o Eu(PSA)Phen são caracterizadas por um decaimento monoexponencial e os correspondentes tempos de vida, em cada meio, foram calculados através da equação (7). Os dados obtidos bem como o número de moléculas de água que coordenam o íon Eu(III) no composto Eu(PSA)Phen estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7. Tempos de vida e parâmetros relacionados do Eu(PSA)Phen em diferentes solventes .

Compósito	Solvente	Tempo de vida (μs)	k (ms^{-1})	Δk (ms^{-1})	n	Δn
Eu(PSA)Phen	H ₂ O	390	2.56	2.01	2.07	6.53
Eu(PSA)Phen	D ₂ O	1807	0.55			

n é o número de moléculas de água coordenada; Δn é a variação do número de moléculas de água; k é uma constante obtida através do inverso do tempo de vida em ms^{-1} e Δk é a diferença entre os valores de k nos diferentes solventes.

O valor do tempo de vida obtido para o Eu(PSA)Phen em H₂O é superior ao obtido para o Eu(III)/PSA (274 μs) e, conseqüentemente, maior que o obtido para EuCl₃ (112 μs). Este facto pode indicar a eficiência da molécula de Phen em atuar como antena, uma vez que neste composto a concentração de PSA é ligeiramente inferior à usada no composto de Eu(III)/PSA. O número de moléculas de água coordenadas ao íon európio foi calculado, sendo aproximadamente igual a 2, número inferior ao encontrado para o Eu(III)/PSA (≈ 3) e, conseqüentemente, muito menor do que o obtido para o EuCl₃ (≈ 8). Com base nestes resultados, podemos concluir que o alto rendimento quântico do Eu(PSA)Phen provém da existência da transferência de energia da Phen e do elevado número de moléculas de H₂O que foram substituídos pela interação com o Phen e PSA. Este mecanismo vem provar que as perdas de energia diminuem por vias não radiativas.

4.4.2. Efeito de diferentes iões metálicos na emissão de fluorescência do composto Eu(PSA)Phen

A resposta do composto de Eu(PSA)Phen à presença de diferentes iões metálicos Al³⁺, Ca²⁺, Ce³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺, em solução aquosa, é apresentada na Figura 99. É importante realçar que, no presente estudo, a concentração dos

iões metálicos é inferior à usada nos estudos descritos na Secção 4.2. Tal justifica-se pela maior intensidade de emissão de luminescência dos presentes compósitos. A gama de concentrações utilizadas permitiu uma resposta luminescente do complexo aos diferentes cátions, que se veio a demonstrar excelente.

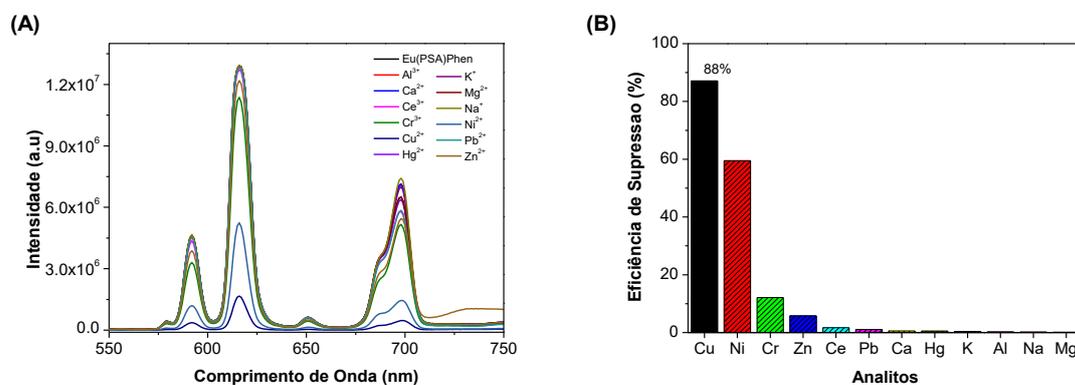


Figura 99. Espectro de emissão do (A) Eu(PSA)Phen e (B) comparação da eficiência de supressão (616 nm) com diferentes iões metálicos em solução aquosa.

Analisando as respostas do compósito de Eu(PSA)Phen aos iões metálicos (Figura 99), verifica-se, de forma idêntica aos complexos analisados anteriormente, que há uma resposta mais significativa da supressão da luminescência na presença de iões Cu^{2+} . Porém, de forma geral, o perfil da eficiência de supressão é similar ao encontrado para os compósitos Eu(III)/PSA, sendo os iões que promovem uma maior supressão de luminescência dos compósitos contendo Eu^{3+} são o Cu^{2+} , o Cr^{3+} e o Ni^{2+} . Após o contato de Eu(PSA)Phen com 1 mM de Cu^{2+} , a emissão da luminescência diminuiu aproximadamente 88%. Este resultado indica um perfil similar de supressão ao encontrado para Eu(III)/PSA, ao contrário do observado para o Tb(III)/PSA (Secção 4.2). Tal facto pode ser explicado pelo efeito antena promovido pela molécula de Phen no compósito, que induz um aumento na intensidade de luminescência e, conseqüentemente, na sensibilidade dos compósitos. Porém, pode sugerir-se também que o processo de supressão da luminescência ocorre através das interações ião-PSA, uma vez que a presença de Phen não altera, de modo significativo, a ordem da eficiência de supressão de luminescência originada pelos diferentes iões. Este facto pode também ser explicado pela condições e concentrações usadas, pois a cadeia polimérica do PSA disponibiliza grupos carboxilato livres que atuam como bases de Lewis e podem interatuar mais facilmente com os iões livres em solução, do que as moléculas de Phen que se encontram ligadas aos lantanídeos [200]. Na Figura 100 são apresentadas as fotografias do Eu(PSA)Phen na presença de diferentes iões metálicos, de concentração 1 mM, sob iluminação UV (365 nm).

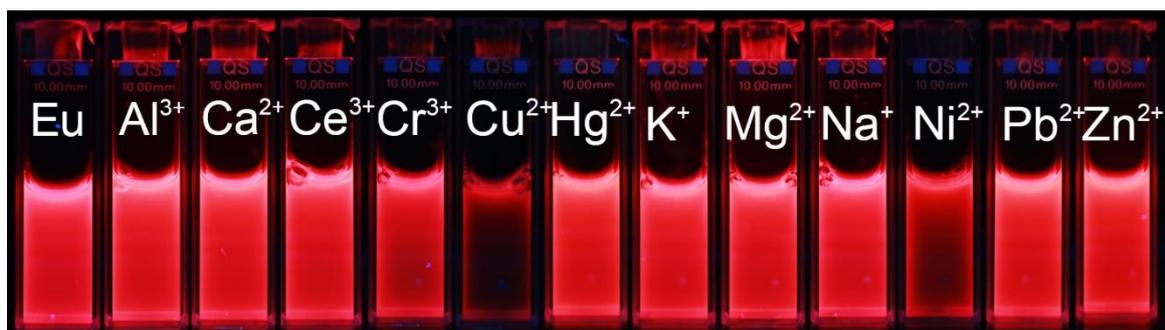


Figura 100. Fotografia de soluções aquosas de Eu(PSA)Phen contendo diferentes íons metálicos, quando irradiadas com radiação UV (365 nm).

4.4.3. Seletividade do composto Eu(PSA)Phen por Cu²⁺

Na sequência dos estudos discutidos na secção anterior, analisou-se o efeito de sais de Cu(II), i.e., o efeito de diferentes aniões, nas propriedades luminescentes do Eu(PSA)Phen. Na Figura 101 encontram-se os espectros de emissão do Eu(PSA)Phen na presença de um conjunto significativo de diferentes aniões.

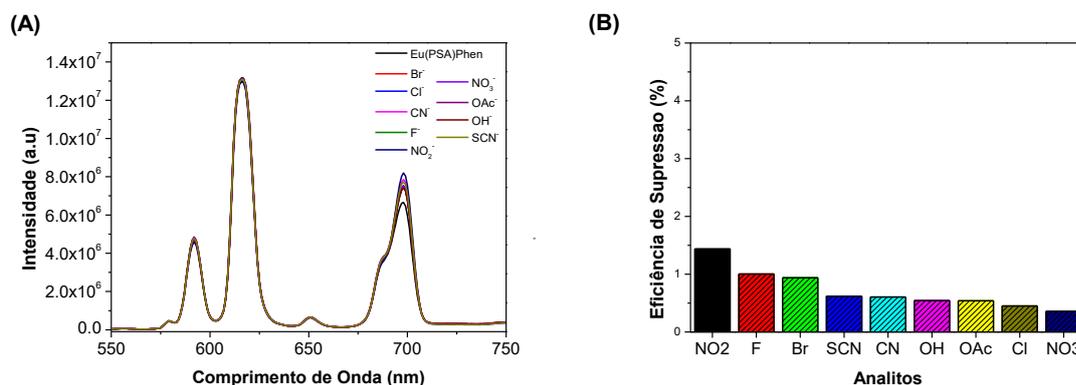


Figura 101. Espectro de emissão do (A) Eu(PSA)Phen na presença de diferentes aniões e (B) comparação da eficiência de supressão (616 nm) sob as mesmas condições.

Da análise dos dados, podemos notar a ocorrência dum perfil similar aos compostos estudados na secção 4.2. Por outras palavras, a emissão de luminescência do Eu(PSA)Phen não é significativamente afetado pela presença de nenhum dos aniões usados (a eficiência de supressão de luminescência é inferior a 2%). Vale a pena realçar que nas experiências de supressão realizadas com os diferentes catiões não há interferência por parte dos aniões. Adicionalmente também se estudou a resposta seletiva do Eu(PSA)Phen para com o Cu²⁺, em soluções contendo simultaneamente diferentes íons metálicos. Os resultados encontram-se representados na Figura 102.

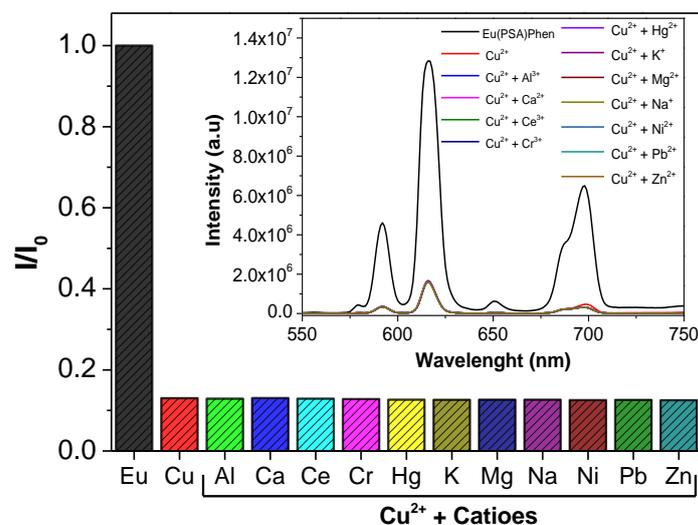


Figura 102. Comparação da supressão da fluorescência de Eu(PSA)Phen, a 616 nm, na presença de Cu(II) e em soluções contendo diferentes íons metálicos, sob as mesmas condições. *Inset*: respectivos espectros emissão de fluorescência.

Como pode ser observado na Figura 102, as intensidades de luminescência do Eu(PSA)Phen não é praticamente afetada pela presença simultânea de diferentes cátions; ou seja, mesmo na presença de outras espécies catiónicas coexistentes, o composto de Eu(PSA)Phen apresenta uma elevada seletividade para a detecção de íons Cu²⁺.

4.4.4. Efeito do tempo na propriedade dos compósitos Eu(PSA)Phen e Tb(PSA)Phen com Cu²⁺

No desenvolvimento de sondas ou outras aplicações práticas, a cinética de interação e de resposta é um fator importante. Neste sentido, a cinética de interação entre os compósitos de Eu(PSA)Phen e íons Cu²⁺ foi estudada. Na Figura 103 são apresentados os respectivos espectros de emissão dos compósitos na presença de diferentes concentrações de Cu²⁺ e obtidos a diferentes intervalos de tempo. Numa abordagem geral, o estudo cinético indica que as interações entre os cátions e os compósitos ocorre de forma rápida (< 1 minuto) e, portanto, pode concluir-se que a sonda pode ser utilizada de forma simples e célere na detecção do Cu²⁺.

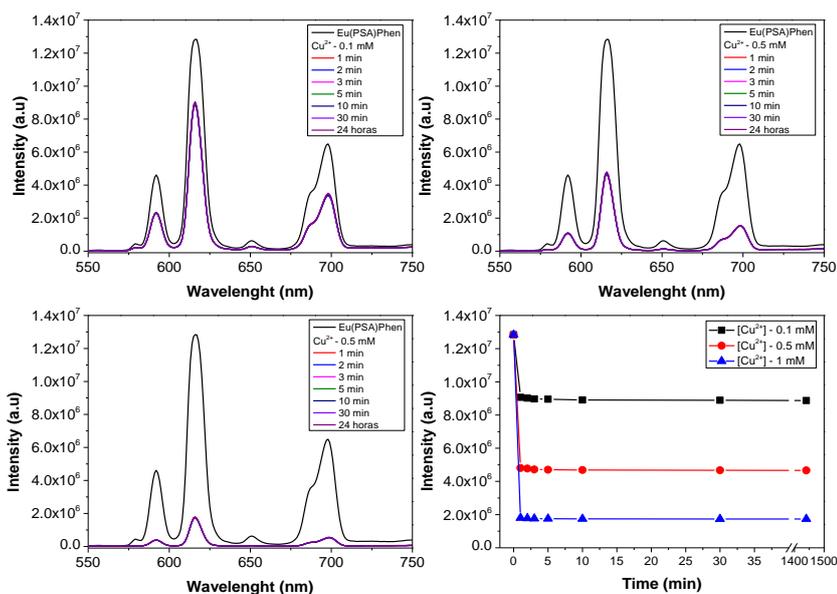


Figura 103. Tempos de reação na intensidade de emissão de soluções aquosas de Eu(PSA)Phen, contendo um sal de Cu(II), a diferentes concentrações. $\lambda_{em} = 616$ nm, a 25 °C.

4.4.5. Capacidade de detecção do composto Eu(PSA)Phen a Cu^{2+}

Para avaliar a capacidade de detecção do Eu(PSA)Phen, foram realizados estudos da intensidade de fluorescência com diferentes concentrações de Cu^{2+} (0.1 mM – 1 mM). Os estudos foram realizados a duas temperaturas diferentes (25 °C e 50 °C) com o objetivo de obter mais informações em relação ao mecanismo de interação. Os espectros de emissão de luminescência (ou fluorescência) e os correspondentes valores de eficiência de supressão, para o Eu(PSA)Phen, encontra-se nas Figuras 104 e 105 para as diferentes temperaturas, respectivamente.

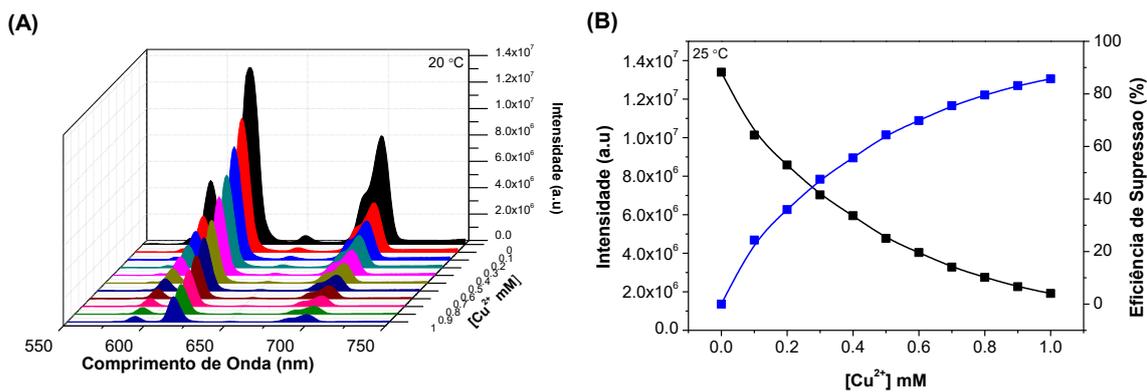


Figura 104. Espectro de emissão do Eu(PSA)Phen (A) e intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (616 nm) e eficiência da supressão (B), em função de diferentes concentrações de Cu^{2+} , à temperatura de 25 °C.

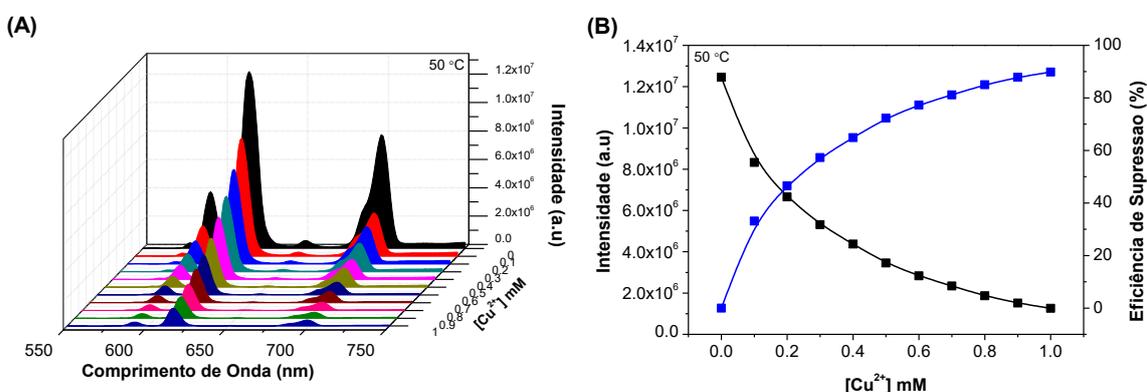


Figura 105. Espectro de emissão do Eu(PSA)Phen (A) e intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (616 nm) e eficiência da supressão (B), em função de diferentes concentrações de Cu^{2+} , à temperatura de 50 °C.

Da observação das figuras anteriores podemos notar a ocorrência duma significativa dependência da intensidade emissão de luminescência com a concentração de iões Cu^{2+} . Em ambas as temperaturas ocorre uma diminuição gradual da intensidade de emissão com o aumento da concentração de Cu^{2+} . Para a concentração de Cu^{2+} igual a 1 mM a intensidade de emissão apresenta uma supressão de aproximadamente 88%. Em comparação com o composto Eu(III)/PSA estudado anteriormente, a supressão de luminescência do complexo é maior para uma menor concentração de Cu(II). Tal pode ser justificado pelo fato da adição da molécula de Phen, que atua como antena, poder contribuir para a melhoria das propriedades sensoriais do complexo. De forma a melhor entendermos o mecanismo de supressão, o gráfico de S-V foi elaborado (Figura 106).

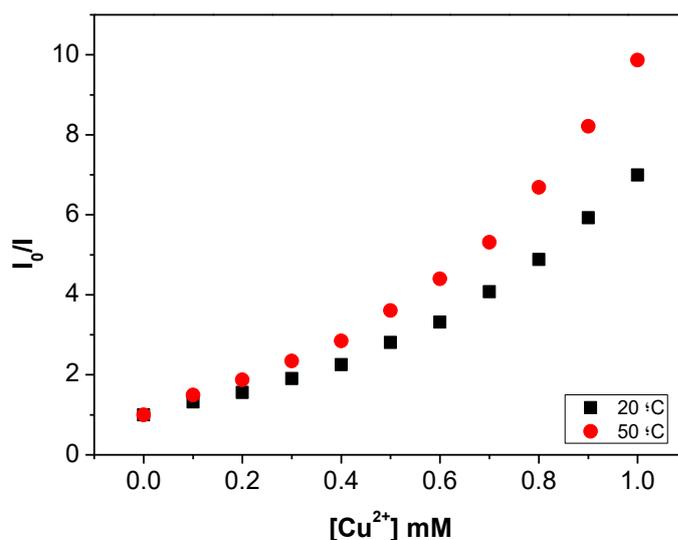


Figura 106. Gráfico de Stern-Volmer para a supressão do Eu(PSA)Phen por Cu²⁺ a diferentes temperaturas.

Como já foi discutido anteriormente, quando se observa um aumento na constante de supressão com o aumento da temperatura (i.e., maiores valores de I_0/I com o aumento da temperatura), significa que o mecanismo de supressão envolve um processo dinâmico, pois com o aumento da temperatura aumentam-se os processos de difusão. Consequentemente, a supressão do Eu(PSA)Phen é regida por processos dinâmicos, ou seja, interações que ocorrem no estado excitado.

Uma correlação linear pode ser obtida entre a concentração de Cu²⁺ e a intensidade de emissão luminescência do Eu(PSA)Phen na faixa de 0 – 0.4 mM de Cu²⁺ (Figura 107). O ajuste da equação de S-V aos dados experimentais permite a obtenção duma K_{sv} igual a 3084 M⁻¹, para um coeficiente de determinação igual a 0.997. Pode ainda calcular-se o limite de detecção do Cu²⁺, obtido a partir da equação $3\sigma/k$ (onde σ é o desvio padrão e $k = K_{sv}$) é igual a 1.383×10^{-5} M (0.87 ppm). Portanto, o composto Eu(PSA)Phen apresenta uma excelente resposta a iões Cu²⁺, superior à obtida pelo Eu(III)/PSA.

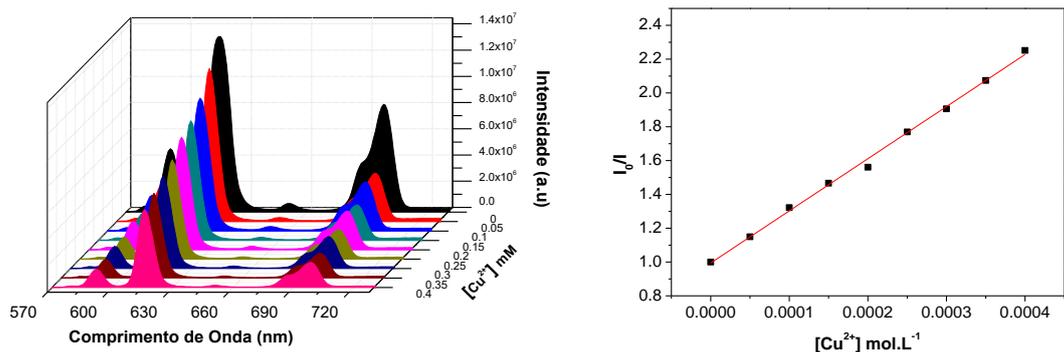


Figura 107. Espectro de emissão do Eu(PSA)Phen em função da concentração de Cu(II), e correspondente gráfico de S-V (616 nm), a 25 °C.

4.4.6. Sobre o mecanismo de supressão de luminescência do Eu(PSA)Phen por Cu²⁺

Na Secção 4.2.6 evidenciou-se o papel fundamental que a cadeia polimérica do PSA possui no processo de supressão da luminescência do Eu(III)/PSA. Portanto, a primeira etapa, para a compreensão do processo de supressão da luminescência do Eu(PSA)Phen por íons Cu²⁺, consiste no estudo do comportamento de uma solução contendo apenas Eu³⁺ e Phen na ausência e presença de íons Cu²⁺. Essa etapa é relevante para entendermos a interação individual entre Cu²⁺ e a Phen. Na Figura 108 estão apresentados os espectros de excitação e de emissão de uma solução contendo ([Eu³⁺]=0.026 mol.L⁻¹) e ([Phen]=0.026 mol.L⁻¹) na presença de diferentes concentrações de Cu²⁺.

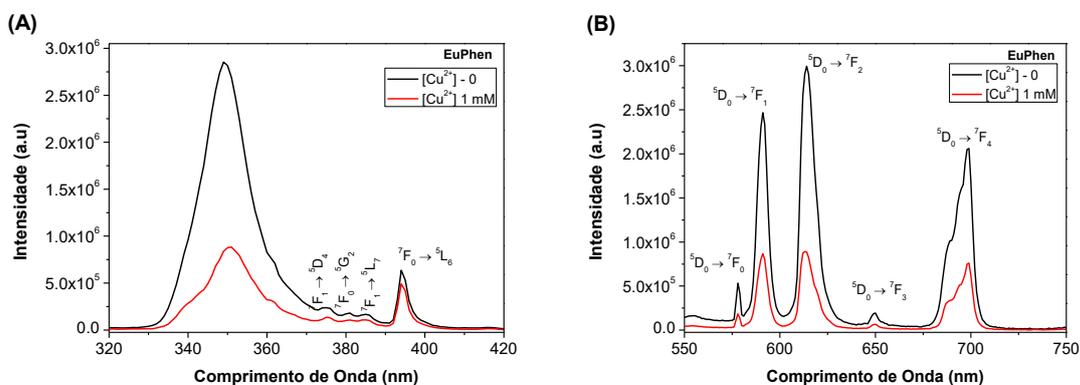


Figura 108. Espectros de excitação (A) e de emissão (B) de fluorescência do EuPhen na presença de diferentes concentrações de Cu²⁺. ($\lambda_{exc} = 348 \text{ nm}$; $\lambda_{em} = 616 \text{ nm}$), a 25 °C.

Podemos verificar, da análise dos espectros da Figura 108, que a presença de Cu^{2+} afeta drasticamente a intensidade da banda localizada a 348 nm do espectro de excitação. Essa banda é originada pelo efeito antena da molécula de Phen. Este resultado indica que a presença de Cu^{2+} em solução pode afetar a transferência de energia entre a molécula de Phen e os íons Eu(III) . Através do espectro de emissão do EuPhen na presença de Cu^{2+} essa interpretação é confirmada. Numa primeira análise, podemos observar que, em geral, a intensidade das bandas de emissão diminuem com quantidades crescentes de Cu(II) . Porém, um ponto chave a merecer a nossa atenção, é a intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ que diminui, de forma mais significativa, na presença de Cu^{2+} . A razão entre as intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ do EuPhen na presença de Cu^{2+} é aproximadamente 1, o que indica que os íons európio encontram-se em um ambiente de coordenação simétrica [130,131]. Esse comportamento assemelha-se ao EuCl_3 em solução, o que sugere que os íons Cu^{2+} podem substituir o európio na molécula de Phen.

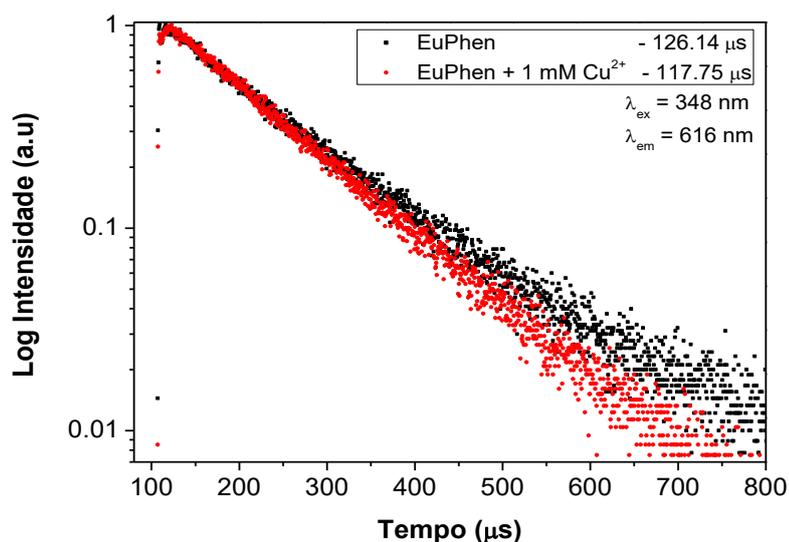


Figura 109. Curvas de decaimento radiativo do EuPhen no nível emissor $^5\text{D}_0$ do Eu(III) na ausência (preto) e presença (vermelho) de Cu^{2+} , a 25 °C.

Os decaimentos de intensidade do EuPhen na ausência e presença de íons Cu^{2+} apresentaram um perfil monoexponencial e os valores de tempos de vida obtidos confirmam os resultados observados nos espectros de excitação e emissão. Por outras palavras a presença de íons Cu(II) resulta numa diminuição dos tempos de vida do complexo de 126.14 μs para 117.75 μs .

Na figura 110, encontram-se decaimentos para o composto Eu(PSA)Phen na presença de diferentes concentrações de Cu^{2+} , o qual foi monitorizado sob excitação a 348 nm e emissão a 616 nm.

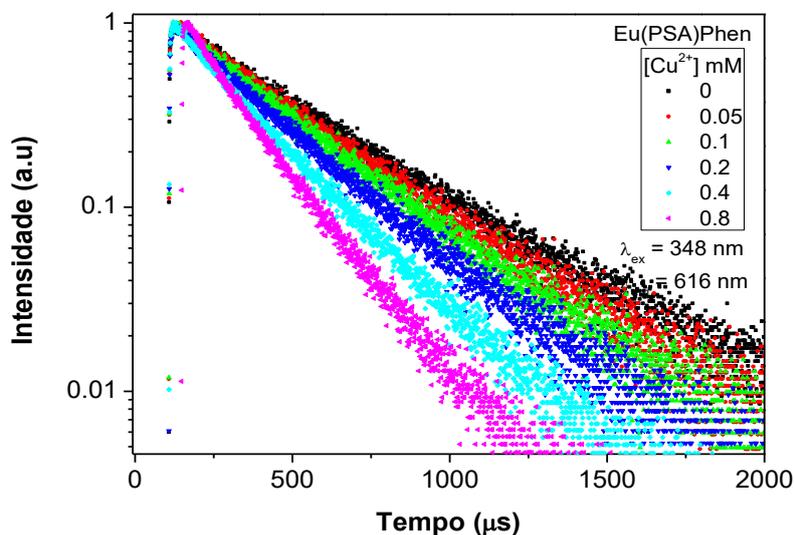


Figura 110. Curvas de decaimento radiativo do Eu(PSA)Phen no nível emissor $^5\text{D}_0$ do Eu(III) na presença de diferentes concentrações de Cu^{2+} , a 25 °C.

Da análise da Figura 110, e dos resultados daí obtidos (Tabela 8), podemos concluir que, em todos os casos, se observa um decaimento com perfil monoexponencial e ocorre uma diminuição do tempo de vida do Eu(PSA)Phen com o aumento da concentração de Cu^{2+} . De forma a analisar a dependência dos tempos de vida com a concentração do Cu(II) o respetivo gráfico de S-V foi obtido (Figura 111).

Tabela 8. Tempo de vida, τ , do composto Eu(PSA)Phen, após contacto com soluções de Cu^{2+} , a diferentes concentrações.

Amostra	$[\text{Cu}^{2+}]$ mM	τ (μs)
Eu(PSA)Phen	0	390
Eu(PSA)Phen	0.05	351
Eu(PSA)Phen	0.1	327
Eu(PSA)Phen	0.2	287
Eu(PSA)Phen	0.4	232
Eu(PSA)Phen	0.8	170

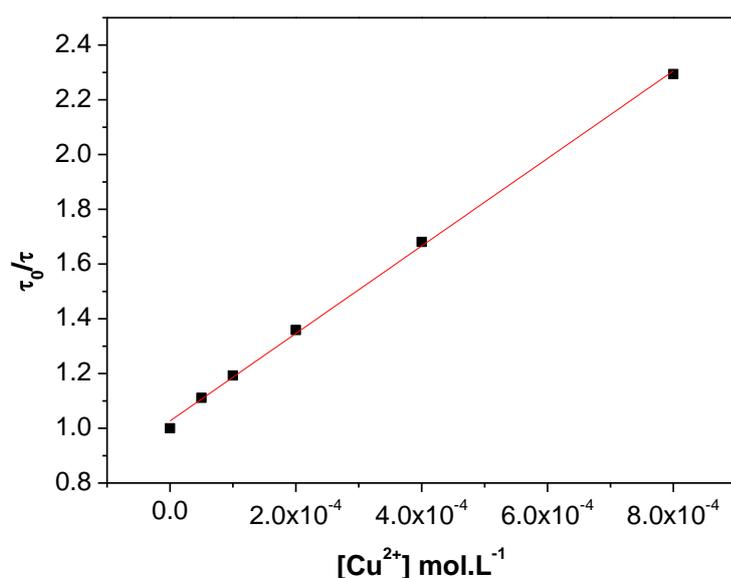


Figura 111. Gráfico de S-V dos tempos de vida do Eu(PSA)Phen, a 25 °C.

Através da análise da Figura 111 podemos verificar que é possível ajustar uma equação linear aos dados experimentais, na gama de concentrações de 0 – 0.8 mM de Cu^{2+} , o que indica uma constante contribuição de uma supressão dinâmica que pode ser expressa por: $K_{SV,\text{dinâmico}} = 1598 \pm 26 \text{ M}^{-1}$. Comparando esta constante, com a constante obtida pelos dados de emissão de fluorescência (Figura 107), onde $K_{SV} = 3084 \pm 54 \text{ M}^{-1}$, podemos concluir que a supressão dinâmica corresponde praticamente a metade do processo de supressão global, pois, o valor de K_{SV} obtido para o ajuste de I_0/I é afetado por ambos os

mecanismos de supressão, estático e dinâmico. Este resultado corrobora os dados de tempo de vida de EuPhen na presença de Cu^{2+} , de forma a que a transferência de energia entre a molécula de Phen pode ser afetada pela presença do Cu^{2+} . A presença da cadeia polimérica do PSA também tem um papel fundamental, aproximando o supressor (Cu^{2+}) da antena e dificultando, dessa forma, a transferência de energia.

Os estudos com EuPhen mostraram que os iões Cu^{2+} podem substituir o Eu^{3+} no complexo com o Phen. No entanto, no compósito de Eu(PSA)Phen, há vários sítios de ligação (grupos carboxilatos) nas cadeias de PSA que atuam como base de Lewis e podem interatuar mais facilmente com os iões Cu^{2+} , como já foi discutido com os compósitos de Eu(III)/PSA e de Tb(III)/PSA. Para complementar esta análise, realizou-se um estudo do número de hidratação associado ao ião európio(III) no compósito de Eu(PSA)Phen, em diferentes condições, na presença de Cu^{2+} . O decaimento da luminescência do európio(III) foi realizado em H_2O e D_2O , na presença de Cu^{2+} (Figura 112).

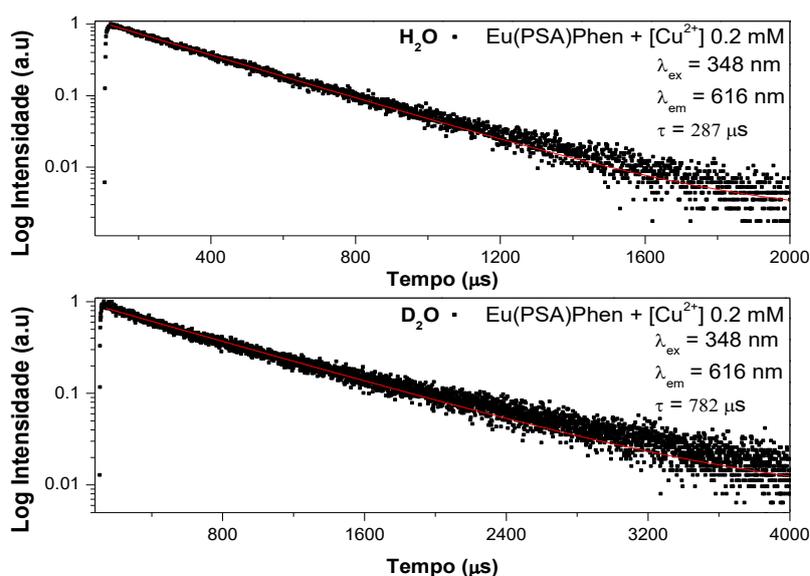


Figura 112. Curvas de decaimento radiativo do nível emissor $^5\text{D}_0$ do ião európio(III) do compósito Eu(PSA)Phen em H_2O e D_2O na presença de Cu^{2+} , a 25°C .

Dos dados experimentais apresentados na Figura 112 e dos dados de ajuste resumidos na Tabela 9, podemos verificar que os decaimentos seguem um perfil monoexponencial.

Tabela 9. Tempos de vida em diferentes solventes e número de moléculas de H₂O coordenadas para o Eu(PSA)Phen na presença de Cu²⁺.

Amostra	Solvente	[Cu ²⁺] mM	Tempo de vida (μ s)	k (ms ⁻¹)	Δk (ms ⁻¹)	n
Eu(PSA)Phen	H ₂ O	0.2	287	3.48	2.20	2.26
Eu(PSA)Phen	D ₂ O	0.2	782	1.28		

n é o número de moléculas de água coordenada; k é uma constante obtida através do inverso do tempo de vida em ms⁻¹ e Δk é a diferença entre os valores de k nos diferentes solventes.

Este estudo demonstrou que mesmo na presença de uma concentração razoável de Cu²⁺, a hidratação dos íons európio(III) no composto Eu(PSA)Phen se mantém praticamente constante, com aproximadamente duas moléculas de H₂O coordenadas. Desta forma, e embora indiretamente, este resultado sugere-nos que aquando da presença de PSA e Phen no composto, os íons Cu²⁺ não substituem o európio(III) na molécula de Phen. Porém, de forma semelhante, a presença de Cu²⁺ no composto afeta diretamente a transferência de energia do ligando para o Eu(III) [201,202].

Por fim, análises de EDS e o mapeamento elemental do Eu(PSA)Phen na presença de 0.4 mM de Cu²⁺, revelaram uma distribuição uniforme quer para o Eu(III) quer para o Cu²⁺ no composto, o que o corrobora a discussão acima realizada.

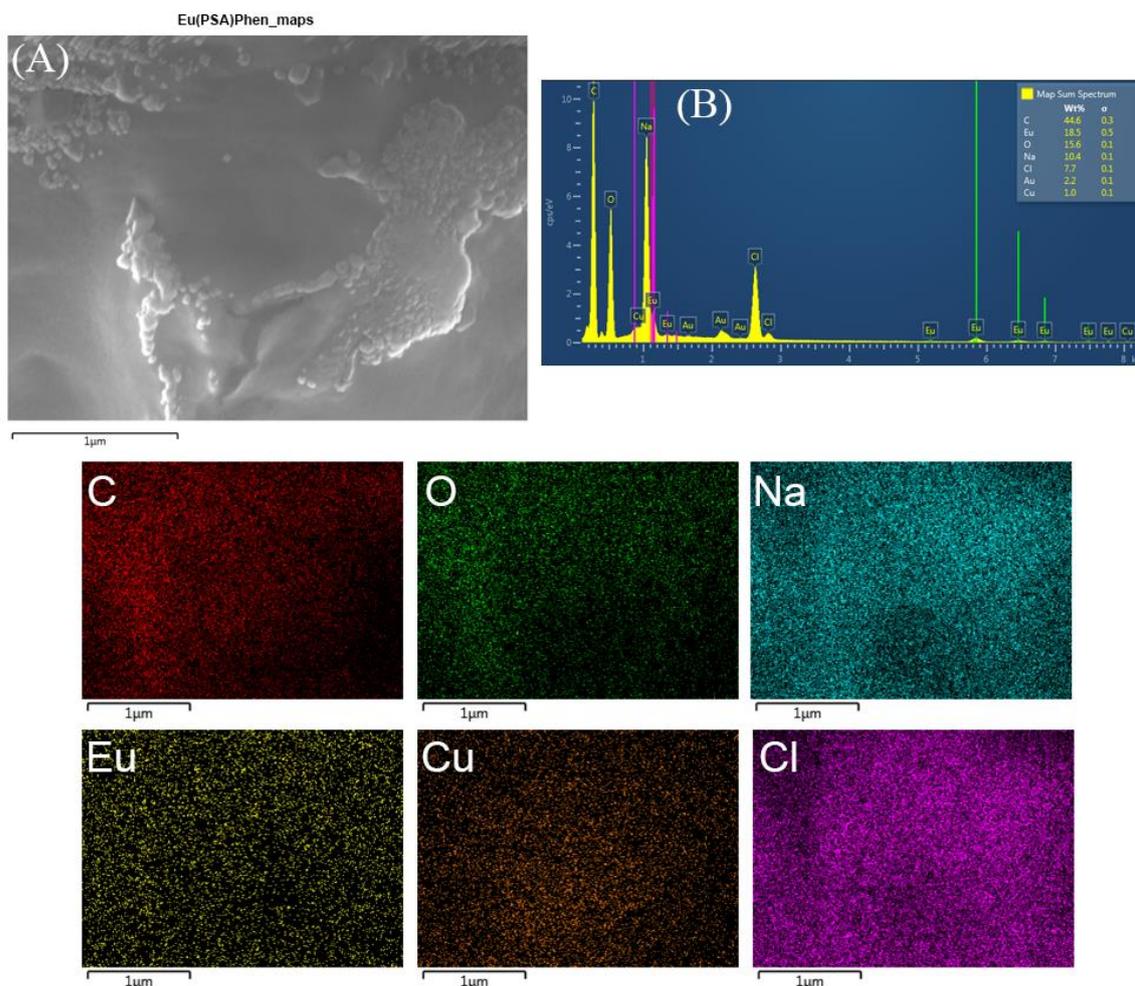


Figura 113. (A) Micrografia de SEM e (B) espectro de EDS e mapas elementares de amostras previamente liofilizadas de Eu(PSA)Phen após contato com Cu^{2+} .

4.4.7. Comparação entre os diferentes compósitos: Eu(III)/PSA, Tb(III)/PSA e Eu(PSA)Phen

Os compósitos de Eu(PSA)Phen apresentam um perfil de supressão de luminescência diferente do de Eu(III)/PSA, com maiores limites de deteção, e próximo ao encontrado para o Tb(III)/PSA. Este facto está diretamente relacionado com o mecanismo de supressão dos compósitos na presença de iões Cu^{2+} . Comparando o Eu(PSA)Phen com o Eu(III)/PSA, verifica-se que o primeiro apresentou um limite de deteção maior, facto que pode ser explicado pela presença da molécula de Phen, que aumenta a intensidade de fluorescência bem como o seu rendimento quântico. Outro ponto a realçar é que a transferência de energia do ligando para o Eu^{3+} pode ser atenuada pela presença de Cu^{2+} no compósito. Por outro lado, o compósito de Tb(III)/PSA apresentou resultados de deteção

semelhantes ao Eu(PSA)Phen, facto que também pode ser explicado pelas diferentes vias de supressão discutidas.

A Tabela 10, apresenta uma comparação dos valores de K_{SV} para compostos descritos na literatura e os obtidos neste trabalho.

Tabela 10. Comparação dos valores de K_{SV} para iões Cu^{2+} nesse trabalho e alguns compostos já descritos na literatura para sensoriamento de Cu^{2+} .

Material Luminescente	K_{SV} (M^{-1})	Referência
[Eu(pdc) _{1.5} (dmf)]·(DMF) _{0.5} (H ₂ O) _{0.5}	89	[203]
Eu(III)/PSA	580	Esse trabalho (Secção 4.2)
Eu(PSA)Phen	3084	Esse trabalho (Secção 4.4)
{[Eu ₂ (abtc) _{1.5} (H ₂ O) ₃ (DMA)].H ₂ O.DMA} _n	529	[5]
{[Eu(HL)(L)(H ₂ O) ₂] ₂ H ₂ O} _n	116	[171]
{[Eu(L)(ox) _{0.5} (H ₂ O) ₂] ₂ H ₂ O} _n	2074	[204]
Tb(III)/PSA	5655	Esse trabalho (Secção 4.2)
Tb-SA	6298	[205]

Da análise da tabela 10, podemos concluir que os compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA (em especial o último), possuem ótimos valores de K_{SV} em comparação com outros sistemas já relatados na literatura. É de se notar que o compósito Eu(PSA)Phen apresentou um valor consideravelmente maior em relação ao Eu(III)/PSA, o que indica que a molécula de Phen, além de atuar como antena nesse sistema, ainda é capaz de aumentar capacidade de deteção de iões Cu^{2+} .

4.4.8. Sinopse

Nesta secção estudou-se a resposta luminescente do compósito Eu(PSA)Phen a diferentes iões metálicos e aniões. O Eu(PSA)Phen apresentou uma alta sensibilidade e seletividade a iões Cu^{2+} com perfil similar ao compósito estudado de Eu(III)/PSA. A molécula de Phen consegue transferir energia ao ião európio(III) aumentando, dessa forma, a intensidade de luminescência e o rendimento quântico do compósito. Através de estudos da hidratação do ião európio(III) constatou-se que, no compósito, apenas duas moléculas de H₂O estão coordenadas ao mesmo; este valor manteve-se constante mesmo após o contato com iões Cu^{2+} . Este facto indica que o processo de supressão não envolveu a

substituição do európio(III) na molécula de Phen. O mecanismo de supressão mostrou que ocorrem ambos processos: estático e dinâmico, e através de medidas do tempo de vida do composto, na presença de Cu^{2+} , tornou-se evidente que o processo dinâmico representa aproximadamente 50% do processo de supressão global. Em resumo, o composto apresentou bons resultados e mostrou que a molécula de Phen é capaz de aumentar a capacidade de sensoriamento de iões Cu^{2+} .

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi estudada a interação entre um polímero poli(acrilato de sódio) e os íons lantanídeos európio(III) e térbio(III), os quais foram devidamente caracterizados e descritos como Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA. Por meio de diferentes técnicas espectroscópicas, reológicas e microscópicas, constatou-se a formação inicial de diferentes transições de fases que passavam desde uma fase translúcida, turva, formação de gel e a formação de duas fases. Essas transições foram descritas como dependentes da razão molar entre [PSA]/[Ln(III)], devido principalmente ao maior número de interações entre grupos carboxilatos do PSA e os respectivos íons metálicos trivalentes. Os compósitos Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA que apresentaram maior emissão de fluorescência correspondiam a fase gel, em que possivelmente um maior número de interação entre PSA e Ln(III) ocorre, porém, a formação da fase gel em razões molares inferiores a 0.3 originou um gel estruturalmente mais fraco como consequência da diminuição do comportamento elástico. Estes compósitos ainda foram submetidos a testes com a variação da temperatura, em que, demonstraram uma alta estabilidade térmica e sendo compatível com aplicações práticas. Uma determinada razão molar de tais compósitos foi escolhida para ser estudada na presença de diferentes cátions e aniões. Esta razão molar foi escolhida de tal forma que, houvesse grupos carboxilatos livres para interagir com outras espécies positivamente carregadas e, da mesma maneira, não ocorresse o processo de gelificação. Através de estudos de decaimento radiativo em diferentes meios (H₂O e D₂O) determinou-se o número de moléculas de água coordenadas nos respectivos compósitos, os valores obtidos foram de aproximadamente 3, o que corroborou com o aumento da fluorescência, devido ao caráter supressor das moléculas de água. Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA exibiram uma sensibilidade e seletividade aos íons Cu²⁺ superior a vários outros íons metálicos e apresentaram uma resposta rápida ao Cu²⁺ dentro de uma faixa de pH estendida. Os valores de limite de detecção obtidos foram de 1.94 e 0.22 ppm, para o Eu(III)/PSA e Tb(III)/PSA respectivamente, e o mecanismo de supressão possuiu componentes estáticas e dinâmicas, que foram determinadas a partir da equação de Stern-Volmer. Na terceira etapa deste trabalho, estudou-se o efeito da molécula de Phen nesses sistemas. Os compósitos obtidos para o európio(III) e térbio(III) foram denominados Eu(PSA)Phen e Tb(PSA)Phen, e através de análises de luminescência, evidenciou-se o efeito antena proveniente da molécula de Phen. A partir destes, sintetizou-se uma série de compósitos mistos Eu,Tb(PSA)Phen com diferentes razões molares. Tais compósitos apresentaram boas características fotoluminescentes baseadas em transições nas eletrônicas dos respectivos

iões e sob excitação de 348 nm (antena), os compostos binários Eu,Tb(PSA)Phen mostraram tanto a emissão verde (térbio(III)) quanto a emissão vermelha (európio(III)) nos espectros fotoluminescentes. Um estudo mais aprofundado revelou que a emissão de térbio(III) é fortemente extinta na presença do európio(III) devido a um processo de transferência de energia que alcançou até 46% na faixa de concentrações estudadas. Portanto neste estudo constatou-se que a coloração dos compósitos binários Eu,Tb(PSA)Phen pode ser ajustada de verde, de amarelo para laranja e vermelho, alterando a razão molar de Eu(III)/Tb(III) por um único comprimento de onda de excitação. Devido a novas características luminescentes dos compósitos, podemos considerar que estes também podem ser utilizados como dispositivos moleculares conversores de luz, com emissões com coloração modulável. Por fim, o último estudo demonstrou a capacidade de sensoriamento do compósito Eu(PSA)Phen. Este foi escolhido devido ao maior rendimento quântico obtido. Similarmente ao encontrado para o Eu(III)/PSA, o Eu(PSA)Phen apresentou uma alta sensibilidade e seletividade a iões Cu^{2+} . Devido ao processo de transferência de energia do ligando para o ião európio(III), a intensidade de luminescência e o rendimento quântico do compósito foram ligeiramente superiores. Com base nos estudos da hidratação do ião európio(III), constatou-se que neste, apenas duas moléculas de H_2O estão coordenadas ao mesmo, sendo assim, o ião central sofre um menor efeito de supressão proveniente das moléculas de H_2O . Ainda após o contacto com iões Cu^{2+} o número de moléculas de H_2O coordenadas se manteve constante, sugerindo que o processo de supressão não envolveu a substituição do európio(III) na molécula de Phen ou do PSA. O mecanismo de supressão mostrou que ocorrem ambos processos, estático e dinâmico, e através de medidas do tempo de vida do compósito na presença de Cu^{2+} , os valores de limite de detecção foram razoavelmente superiores ao encontrado para o Eu(III)/PSA. Em suma, os resultados experimentais apontam um novo método para um monitoramento simples e confiável de iões que podem ser tóxicos ao meio ambiente. O método também permite a detecção em diferentes meios, ampla faixa de pH e diferentes comprimentos de onda de excitação que podem causar fototoxicidade por excitação em bio-amostras vivas sensíveis à luz UV. Finalmente os compósitos também apresentaram propriedades luminescentes excelentes, o que permitem com que possam ser utilizados em uma ampla gama de aplicações.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Os estudos realizados neste trabalho produziram resultados interessantes a cerca dos sistemas iões lantanídeos / polielectrólitos, e a investigação de sistemas similares pode ser um tema com bastante interesse, como por exemplo:

- Estudar o efeito de diferentes polielectrólitos aniónicos na presença de iões lantanídeos.
- Verificar a modularidade de sensoriamento com base na mudança dos ligandos.
- Estudar o efeito de diferentes moléculas para utilização como antena.
- Estudar o efeito da razão molar entre o polielectrólito e molécula antena.
- Estudar o efeito da transferência de energia entre iões metálicos em diferentes matrizes.
- Estudar o efeito de nanopartículas metálicas nas propriedades dos iões lantanídeos.

7. REFERÊNCIAS

- [1] A.T. Jan, M. Azam, K. Siddiqui, A. Ali, I. Choi, Q.M.R. Haq, Heavy metals and human health: Mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants, *Int. J. Mol. Sci.* 16 (2015) 29592–29630. doi:10.3390/ijms161226183.
- [2] L. Angelovicova, D. Fazekasova, Contamination of the Soil and Water Environment by Heavy Metals in the Former Mining Area of Rudnany (Slovakia), *Soil Water Res.* 9 (2014) 18–24.
- [3] A. Waheed, M. Mansha, N. Ullah, M. Mansha, N. Ullah, *SC*, (2018). doi:10.1016/j.trac.2018.04.012.This.
- [4] M. Mahurpawar, Effects of heavy metals on human health, 0530 (2015).
- [5] P.Y. Du, W. Gu, X. Liu, Multifunctional Three-Dimensional Europium Metal-Organic Framework for Luminescence Sensing of Benzaldehyde and Cu²⁺ and Selective Capture of Dye Molecules, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 7826–7828. doi:10.1021/acs.inorgchem.6b01385.
- [6] N. Aksuner, E. Henden, I. Yilmaz, A. Cukurovali, A highly sensitive and selective fluorescent sensor for the determination of copper(II) based on a schiff base, *Dye. Pigment.* 83 (2009) 211–217. doi:10.1016/j.dyepig.2009.04.012.
- [7] L. Kumar, N. Mergu, A. Kumar, V. Kumar, *Sensors and Actuators B: Chemical* A novel optical sensor for copper ions based on phthalocyanine tetrasulfonic acid, 212 (2015) 389–394.
- [8] N.A. Azmi, S.C. Low, for Heavy Metal Detection, (2016). doi:10.1016/j.jwpe.2016.04.004.
- [9] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, *Chemical Sensors Definitions and Classification*, *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 1247–1250.
- [10] F. Firdaus, A. Farhi, M. Shakir, M. Faraz, A. Farhi, M. Faraz, Author 's Accepted Manuscript, (2018).
- [11] Y. Zhang, S. Yuan, G. Day, X. Wang, X. Yang, H.-C. Zhou, Luminescent sensors based on metal-organic frameworks, *Coord. Chem. Rev.* (2017). doi:10.1016/j.ccr.2017.06.007.
- [12] A. de Bettencourt-Dias, Introduction to Lanthanide Ion Luminescence, in: A. de Bettencourt-Dias (Ed.), *Lumin. Lanthan. Ions Coord. Compd. Nanomater.*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, United Kingdom, 2014. doi:10.1002/9781118682760.
- [13] L. Tansjö, Carl Gustaf Mosander and His Research on Rare Earths, in: C.H. Evans (Ed.), *EPISODES FROM Hist. RARE EARTH Elem.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1996: pp. 33–54. doi:10.1007/978-94-009-0287-9.
- [14] M. Tolentino, D. De Química, U. Federal, D.S. Carlos, C.P. São, C. Sp, Alguns aspectos históricos da classificação periódica dos elementos químicos, *Quim. Nova.* 20 (1997).
- [15] Periodic Table of Elements, (2016). <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/> (accessed July 31, 2018).
- [16] N.N. Greenwood, *Chemistry of the elements* N.N. Greenwood and A. Earnshaw., 2nd ed, Oxford Butterworth-Heinemann 1997, New York, 1997.
- [17] V. Zepf, Rare Earth Elements: What and Where They Are, in: *Rare Earth Elem.*, 2013: pp. 11–39. doi:10.1007/978-3-642-35458-8_2.
- [18] K.A. Gschneidner Jr, The Rare Earth Crisis - The Supply/Demand Situation for 2010 - 2015, *Mater. Matters.* 6 (2011) 32–37.
- [19] N.M. Edelstein, *Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy*, 1980. doi:10.1002/0470010088.
- [20] B.R. JUDD, Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Phys. Rev.* 197 (1962).
- [21] G. Vicentini, L.B. Zinner, J. Zukerman-Schpector, K. Zinner, Luminescence and structure of europium compounds, *Coord. Chem. Rev.* 196 (2000) 353–382. doi:10.1016/S0010-8545(99)00220-9.
- [22] F. Artizzu, F. Quochi, A. Serpe, E. Sessini, P. Deplano, Tailoring functionality through synthetic strategy in heterolanthanide assemblies, *Inorg. Chem. Front.* 2 (2015) 213–222. doi:10.1039/c4qi00188e.

- [23] T.S. Martins, C. Isolani, I. De Química, U.D.S. Paulo, S.P. Sp, *Divulgação*, 28 (2005) 111–117.
- [24] R.G. Pearson, Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles, *J. Chem. Educ.* 45 (1968) 581. doi:10.1021/ed045p581.
- [25] W.T. Carnall, K. Rajnak, S. Rana, + I + I, 60439 (1989) 3443–3457.
- [26] P.W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, 2010. doi:978-0-19-926463-6.
- [27] L. Smentek, Judd-Ofelt theory: past, present and future, 101 (2003) 893–897. doi:10.1080/0026897021000046717.
- [28] J.-C.G. Bünzli, S. V. Eliseeva, Lanthanide Luminescence, in: 2010: pp. 1–45. doi:10.1007/4243_2010_3.
- [29] C.S. Francisco, Complexos de lantanídeos contendo ligantes organofosforados como matrizes para materiais Orientadora : Elizabeth Berwerth Stucchi Araraquara, (2009).
- [30] H. Maas, A. Currao, G. Calzaferrri, Encapsulated lanthanides as luminescent materials, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 41 (2002) 2495–2497. doi:10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2495::AID-ANIE2495>3.0.CO;2-G.
- [31] S. Couto, C. M. C. M.; Conceição, M.; Montenegro, B. S. M.; Reis, Complexação da Tetraciclina da oxitetraciclina e da clortetraciclina com o catião cobre (II). Estudo Potenciométrico, *Quim. Nova.* 23 (2000) 457–460.
- [32] K. Binnemans, Interpretation of europium (III) spectra, 295 (2015) 1–45. doi:10.1016/j.ccr.2015.02.015.
- [33] W.D. Horrocks, D.R. Sudnick, Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 334–340. doi:10.1021/ja00496a010.
- [34] M. Shi, M. Pan, F. Su, F. Wu, P. Han, D. Hao, H. Wang, Enhanced two-photon absorption of hypersensitive transitions induced by coordination field in europium(III) complex, *J. Lumin.* 132 (2012) 398–402. doi:10.1016/j.jlumin.2011.09.026.
- [35] J. Claude G. Bünzli, The europium(III) ion as spectroscopic probe in bioinorganic chemistry, *Inorganica Chim. Acta.* 139 (1987) 219–222. doi:10.1016/S0020-1693(00)84084-0.
- [36] S.S. Voznesenskiy, A.A. Sergeev, A.G. Mirochnik, A.A. Leonov, N.V. Petrochenkova, A.S. Shishov, T.B. Emelina, Y.N. Kulchin, Specific features of europium tris-benzoylacetate sensor response to gaseous ammonia, *Sensors Actuators B Chem.* 246 (2017) 46–52. doi:10.1016/j.snb.2017.02.034.
- [37] D.R. Taikar, Synthesis and luminescence property of SrY₂O₄:M (M = Eu³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺, Ce³⁺, Bi³⁺) phosphors, *J. Lumin.* 204 (2018) 24–29. doi:10.1016/j.jlumin.2018.07.040.
- [38] M. Li, P.R. Selvin, Luminescent Polyaminocarboxylate Chelates of Terbium and Europium: The Effect of Chelate Structure, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 8132–8138. doi:10.1021/ja00136a010.
- [39] J.M. Lehn, Perspectives in supramolecular chemistry - From molecular recognition towards molecular information processing and self-organization, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1304–1319. doi:10.1002/anie.199013041.
- [40] M.L. Aulsebrook, B. Graham, M.R. Grace, K.L. Tuck, Lanthanide complexes for luminescence-based sensing of low molecular weight analytes, *Coord. Chem. Rev.* (2018). doi:10.1016/j.ccr.2017.11.018.
- [41] H. D.S.J. Kalyani, N. T.; Swart, Principles and Applications of Light Emitting Diodes (OLEDs), Woodhead Publishing, 2017.
- [42] M. Latvaa, H. Takalob, V. Mukkala, C. Matachescuc, J.C. Rodriguez-ubisd, J. Kankarea, Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield, *J. Luminescence.* 75 (1997) 149–169.
- [43] L.M. Santos, L.E. Sarto, G.F. Bozza, E.T. De Almeida, Química de coordenação: Um sonho audacioso de Alfred Werner, *Rev. Virtual Quim.* 6 (2014) 1260–1281. doi:10.5935/1984-6835.20140083.
- [44] N. Sabbatini, A. Mecati, M. Guardigli, V. Balzani, J.M. Lehn, R. Zeissel, R. Ungaro, Lanthanide luminescence in supramolecular species, *J. Lumin.* 48-49 (1991) 463–468.

- doi:10.1016/0022-2313(91)90170-Z.
- [45] S. Quici, C. Scalera, M. Cavazzini, G. Accorsi, M. Bolognesi, L. Armelao, G. Bottaro, Highly photoluminescent silica layers doped with efficient Eu(III) and Tb(III) antenna complexes, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2941–2949. doi:10.1021/cm9006074.
- [46] G.R. Whittell, I. Manners, Metallopolymers: New multifunctional materials, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3439–3468. doi:10.1002/adma.200702876.
- [47] J.-C. Eloi, L. Chabanne, G.R. Whittell, I. Manners, Metallopolymers with emerging applications, *Mater. Today.* 11 (2008) 28–36. doi:10.1016/S1369-7021(08)70054-3.
- [48] M.O. Wolf, Recent advances in conjugated transition metal-containing polymers and materials, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 16 (2006) 189–199. doi:10.1007/s10904-006-9049-4.
- [49] A. Gutierrez, S. Pascual, L. Fontaine, S. Piogé, L. Benyahia, The effect of metal ions on the viscoelastic properties of thermosensitive sol-to-gel reversible metallo-supramolecular hydrogels, *Polym. Chem.* 9 (2018) 2494–2504. doi:10.1039/c7py02118f.
- [50] Z. Yao, Z. Wang, Y. Yu, C. Zeng, K. Cao, Facile synthesis and properties of the chemoreversible and highly tunable metallo gels based on polydicyclopentadiene, *Polym. (United Kingdom)*. 119 (2017) 98–106. doi:10.1016/j.polymer.2017.05.018.
- [51] J. Zhang, C.Y. Su, Metal-organic gels: From discrete metallo gelators to coordination polymers, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 1373–1408. doi:10.1016/j.ccr.2013.01.005.
- [52] W.-J. Yu, X. Chen, J. Li, B. Li, T. Zhang, J. Tao, Lanthanide coordination polymers with hexa-carboxylate ligands derived from cyclotriphosphazene as bridging linkers: synthesis, thermal and luminescent properties, *CrystEngComm.* 15 (2013) 7732. doi:10.1039/c3ce41060a.
- [53] S.W. Hewett, D.J.S. Art, The C.I.E Colorimetric Standards and Their Use, in: *Trans. Opt. Soc.*, 1932: pp. 73–134.
- [54] W.D. ;A. R.C.S.. D.I.C.. B.S. Wright, A Re-Determination of the trichromatic coefficients of the spectral colours, in: *Trans. Opt. Soc.*, 1929: pp. 141–164.
- [55] X. Zhou, L. Chen, Z. Feng, S. Jiang, J. Lin, Y. Pang, L. Li, G. Xiang, Color tunable emission and low-temperature luminescent sensing of europium and terbium carboxylic acid complexes, *Inorganica Chim. Acta.* 469 (2018) 576–582. doi:10.1016/j.ica.2017.10.014.
- [56] Y. Xie, S. Ning, Y. Zhang, Z. Tang, S. Zhang, R. Tang, A 3D supramolecular network as highly selective and sensitive luminescent sensor for PO₄³⁻ and Cu²⁺ ions in aqueous media, *Dye. Pigment.* 150 (2018) 36–43. doi:10.1016/j.dyepig.2017.11.008.
- [57] H. Weng, B. Yan, A silver ion fabricated lanthanide complex as a luminescent sensor for aspartic acid, *Sensors Actuators, B Chem.* 253 (2017) 1006–1011. doi:10.1016/j.snb.2017.07.029.
- [58] C. Chen, X. Zhang, P. Gao, M. Hu, A water stable europium coordination polymer as fluorescent sensor for detecting Fe³⁺, CrO₄²⁻, and Cr₂O₇²⁻ ions, *J. Solid State Chem.* 258 (2018) 86–92. doi:10.1016/j.jssc.2017.10.004.
- [59] K. Tang, Q. Ma, Q. Zhan, Q. Wang, An intelligent copper(II) luminescent sensor using europium narrow emissions based on titania hybrid material, *Opt. Mater. (Amst)*. 36 (2014) 1520–1524. doi:10.1016/j.optmat.2014.04.017.
- [60] F. Zhao, X.Z. Wang, S.T. He, P.Z. Ma, W. Zhang, Y.C. Ma, S.J. Zhao, J. Sun, Highly sensitive bifunctional sensor of a dinuclear terbium complex, *Sensors Actuators, B Chem.* 270 (2018) 452–458. doi:10.1016/j.snb.2018.05.073.
- [61] M.J. Tapia, H.D. Burrows, Cation Polyelectrolyte Interactions in Aqueous Sodium Poly(vinyl sulfonate) as Seen by Ce³⁺ to Tb³⁺ Energy Transfer, *Langmuir.* 18 (2002) 1872–1876. doi:10.1021/la015613j.
- [62] X. Qi, Z. Wang, S. Ma, L. Wu, S. Yang, J. Xu, Complexation behavior of poly (acrylic acid) and lanthanide ions, *Polymer (Guildf)*. 55 (2014) 1183–1189. doi:10.1016/j.polymer.2014.01.051.
- [63] M.J. Tapia, H.D. Burrows, M.E.D.G. Azenha, M. Da Graça Miguel, A.A.C.C. Pais, J.M.G. Sarraguça, Cation association with sodium dodecyl sulfate micelles as seen by lanthanide luminescence, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 6966–6972. doi:10.1021/jp014083x.
- [64] R.F.P. Pereira, M.J. Tapia, A.J.M. Valente, R.C. Evans, H.D. Burrows, R.A. Carvalho, On

- the flocculation and re-dissolution of trivalent lanthanide metal ions by sodium dodecyl sulfate in aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 354 (2011) 670–676. doi:10.1016/j.jcis.2010.10.063.
- [65] A.J.M. Valente, H.D. Burrows, R.F. Pereira, A.C.F. Ribeiro, J.L.G.C. Pereira, V.M.M. Lobo, Effect of europium(III) chloride on the aggregation behavior of sodium dodecyl sulfate, *Langmuir*. 22 (2006) 5625–5629. doi:10.1021/la060285e.
- [66] R.F.P. Pereira, A.J.M. Valente, H.D. Burrows, V. de Zea Bermudez, R.A. Carvalho, R.A.E. Castro, Structural characterization of solid trivalent metal dodecyl sulfates: from aqueous solution to lamellar superstructures, *RSC Adv.* 3 (2013) 1420–1433. doi:10.1039/C2RA21906A.
- [67] M. Iwahashi, T. Katsuragi, Y. Tani, K. Tsutsumi, K. Kakiuchi, Mechanism for degradation of poly(sodium acrylate) by bacterial consortium no. L7-98, *J. Biosci. Bioeng.* 95 (2003) 483–487. doi:10.1016/S1389-1723(03)80049-X.
- [68] J. Zhang, M. Sun, L. Zhang, X. Xie, Water Absorbency of Poly (sodium acrylate) Superabsorbents Crosslinked with Modified Poly (ethylene glycol) s, (2003).
- [69] X. Ma, R. Wei, J. Cheng, J. Cai, J. Zhou, Synthesis and characterization of pectin/poly (sodium acrylate) hydrogels, *Carbohydr. Polym.* 86 (2011) 313–319. doi:10.1016/j.carbpol.2011.04.089.
- [70] Ö. Tamer, D. Avci, Y. Atalay, Synthesis, X-Ray crystal structure, photophysical characterization and nonlinear optical properties of the unique manganese complex with picolinate and 1,10 phenantroline: toward the designing of new high NLO response crystal, *J. Phys. Chem. Solids*. 99 (2016) 124–133. doi:10.1016/j.jpcs.2016.08.013.
- [71] I. V. Kalinovskaya, A.N. Zadorozhnaya, Luminescent properties of Europium(III) nitrate with 1,10-phenantroline and cinnamic acid in light – Transforming polymer materials, *J. Mol. Struct.* 1157 (2018) 14–18. doi:10.1016/j.molstruc.2017.11.035.
- [72] H. Gallardo, H.C. Braga, P. Tuzimoto, A. Bortoluzzi, C.A.M. Salla, I.H. Bechtold, J.S. Martins, C. Legnani, W. Gianini, Structure and OLED application of a new europium (III), *Inorganica Chimica Acta Synthesis*, 473 (2018) 75–82.
- [73] C. Bazzicalupi, A. Bencini, V. Fusi, C. Giorgi, P. Paoletti, B. Valtancoli, Lead complexation by novel phenanthroline-containing macrocycles, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1999) 393–400. doi:10.1039/a806800c.
- [74] A.A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, H.Y. Aboul-Enein, X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 45 (2015) 289–299. doi:10.1080/10408347.2014.949616.
- [75] P. Chavan, L.R. Naik, X-ray diffraction studies and dielectric properties of Ni doped Mg ferrites, *Vacuum*. 152 (2018) 47–49. doi:10.1016/j.vacuum.2018.03.007.
- [76] R.L. Kohale, S.J. Dhoble, Eu 2 + luminescence in SrCaP 2 O 7 pyrophosphate phosphor, 2012 (2013) 656–661. doi:10.1002/bio.2411.
- [77] B.V. Ratnam, M.K. Sahu, A.K. Vishwakarma, K. Jha, H.-J. Woo, K. Jang, M. Jayasimhadri, Optimization of synthesis technique and luminescent properties in Eu³⁺-activated NaCaPO₄ phosphor for solid state lighting applications, *J. Lumin.* 185 (2017) 99–105. doi:10.1016/j.jlumin.2017.01.006.
- [78] R.F. Bogale, Y. Chen, J. Ye, Y. Yang, A. Rauf, L. Duan, P. Tian, G. Ning, Highly selective and sensitive detection of 4-nitrophenol and Fe³⁺-ion based on a luminescent layered terbium (III) coordination polymer, *Sensors Actuators, B Chem.* 245 (2017) 171–178. doi:10.1016/j.snb.2017.01.177.
- [79] F.R.P. Rocha, L.S.G. Teixeira, ESTRATÉGIAS PARA AUMENTO DE SENSIBILIDADE EM ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS, *Quim. Nova*. 27 (2004) 807–812.
- [80] A.L. Galo, M.F. Colombo, Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa, *Quim. Nova*. 32 (2009) 689–702. doi:10.1590/S1984-82502009000100022.
- [81] B.J. Clark, T. Frost, M.A. Russel, Principles of spectrophotometric measurements with

- particular reference to the UV-visible region, in: *UV Spectrosc. Tech. Instrumentation*, Data Handl., 1st ed., Springer Netherlands, 1993: pp. 1–11.
- [82] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1992. doi:10.1007/978-3-642-77477-5.
- [83] M.R. Ganjali, F. Faridbod, V.K. Gupta, P. Norouzi, *Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods*, Elsevier, 2016. doi:10.1016/C2013-0-12953-4.
- [84] I. Malina, V. Kampars, S. Belyakov, Luminescence properties of 2-benzoyl-1,3-indandione based Eu 3+ ternary and tetrakis complexes and their polymer films, *Dye. Pigment.* 159 (2018) 655–665. doi:10.1016/j.dyepig.2018.07.003.
- [85] R. Feyisa Bogale, J. Ye, Y. Sun, T. Sun, S. Zhang, A. Rauf, C. Hang, P. Tian, G. Ning, Highly selective and sensitive detection of metal ions and nitroaromatic compounds by an anionic europium(III) coordination polymer, *Dalt. Trans.* 45 (2016) 11137–11144. doi:10.1039/C6DT01636G.
- [86] D.L. Paiva, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.R. Vyvyan, *Espectroscopia no Infravermelho*, in: *Introdução à Espectroscopia*, Tradução d, CENCAGE Learning, 2011.
- [87] B.C. Smith, *Fundamentals of FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY*, CRC Press, 2011.
- [88] B.H. Stuart, *Experimental Methods*, in: *Infrared Spectrosc. Fundam. Appl.*, John Wiley & Sons Ltd, 2005: pp. 15–44.
- [89] R. Minnes, M. Nissinmann, Y. Maizels, G. Gerlitz, A. Katzir, Y. Raichlin, Using Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infra-Red (ATR-FTIR) spectroscopy to distinguish between melanoma cells with a different metastatic potential, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–7. doi:10.1038/s41598-017-04678-6.
- [90] M.P. Dandekar, S.G. Itankar, S.B. Kondawar, D. V Nandanwar, P. Koinkar, Photoluminescent electrospun europium complex Eu (TTA) 3 phen embedded polymer blends nano fi bers, 85 (2018) 483–490.
- [91] R. Łyszczek, M. Gil, H. Głuchowska, B. Podkościelna, A. Lipke, P. Mergo, Hybrid materials based on PEGDMA matrix and europium(III) carboxylates -thermal and luminescent investigations, *Eur. Polym. J.* 106 (2018) 318–328. doi:10.1016/j.eurpolymj.2018.08.019.
- [92] M. Mondragón, G. Trujillo, I. Moggio, E. Arias, Luminescent polylactic acid and polysulfone electrospun fibers containing europium (III) complexes, *Eur. Polym. J.* 80 (2016) 126–133. doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.05.001.
- [93] D.M. Jameson, *Introduction to Fluorescence*, 1st Editio, CRC Press, 2014.
- [94] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, Boston, MA, 2006. doi:10.1007/978-0-387-46312-4.
- [95] S.M. Borisov, O.S. Wolfbeis, Temperature-Sensitive Europium (III) Probes and Their Use for Simultaneous Luminescent Sensing of Temperature and Oxygen Temperature-Sensitive Europium (III) Probes and Their Use for Simultaneous Luminescent Sensing of Temperature and Oxygen, *Anal. Chem.* 78 (2006) 5094–5101. doi:10.1021/ac060311d.
- [96] D.M. Jameson, J.C. Croney, P.D.J. Moens, [1] Fluorescence: Basic concepts, practical aspects, and some anecdotes, in: 2003: pp. 1–43. doi:10.1016/S0076-6879(03)60105-9.
- [97] N.S. Allen, *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, Wiley, 2010.
- [98] O.S. Wolfbeis, *Fluorescence Spectroscopy New Methods and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1993. doi:10.1007/978-3-642-77372-3.
- [99] M. Hof, R. Hutterer, V. Fidler, *Fluorescence Spectroscopy in Biology*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2005. doi:10.1007/b138383.
- [100] B. Valeur, *Principles of Steady-State and Time-Resolved Fluorometric Techniques*, in: *Mol. Fluoresc.*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, FRG, n.d.: pp. 155–199. doi:10.1002/3527600248.ch6.
- [101] A.P. Demchenko, *Introduction to Fluorescence Sensing*, Springer Science+ Business Media B.V., 2009. doi:https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9003-5.
- [102] B. Valeur, J.-C. Brochon, *New Trends in Fluorescence Spectroscopy: Applications to Chemical and Life Sciences*, 1st ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001. doi:10.1007/978-3-642-56853-4.

- [103] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, 2nd ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. doi:10.1007/978-3-540-38967-5.
- [104] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Third Edit, Springer US, 2003. doi:10.1007/978-1-4615-0215-9.
- [105] H. Schatten, *Scanning Electron Microscopy for the Life Sciences*, Cambridge University Press, Cambridge, 2012. doi:10.1017/CBO9781139018173.
- [106] K. Shimizu, T. Mitani, *New Horizons of Applied Scanning Electron Microscopy*, 1st ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. doi:10.1007/978-3-642-03160-1.
- [107] K. Walters, *An Introduction to Rheology*, First Edit, Elsevier Science Ltd, 1989.
- [108] A.Y. Malkin, *Rheology Fundamentals*, First Edit, ChemTec Publishing, 1994.
- [109] F.R. Eirich, *Rheology: Theory and Applications*, Academic Press, 1969.
- [110] R.E.S. Bretas, M. Avila, *Reologia de Polímeros Fundidos*, Edufscar, 2010.
- [111] J. De Vicente, *Rheology*, InTech, 2012.
- [112] H.H. Winter, M. Mours, *Neutron Spin Echo Spectroscopy Viscoelasticity Rheology*, 1st ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1997. doi:10.1007/3-540-68449-2.
- [113] J.M. Dealy, K.F. Wissbrun, *Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1990. doi:10.1007/978-94-009-2163-4.
- [114] I. Norton, F. Spyropoulos, P. Cox, *Practical Food Rheology: An Interpretive Approach*, Wiley-Blackwell, 2011.
- [115] P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Wiley-Blackwell, 2007.
- [116] B.H. Stuart, *Polymer Analysis, Analytical Techniques in Materials Conservation*, 2002.
- [117] J.D. Menczel, R.B. Prime, *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2009.
- [118] T.R. Crompton, *Thermal Stability of Polymers*, Smithers Rapra, 2012.
- [119] G. Ben Messaoud, L. Sánchez-González, L. Probst, S. Desobry, Influence of internal composition on physicochemical properties of alginate aqueous-core capsules, *J. Colloid Interface Sci.* 469 (2016) 120–128. doi:10.1016/j.jcis.2016.02.018.
- [120] V.C.F. Burgardt, L.C.B. Züge, G. de Bonna Sartor, N. Waszczynskij, J.L.M. Silveira, C.W.I. Haminiuk, The addition of carboxymethylcellulose in caseinomacropptide acid gels: Rheological, optical and microstructural characteristics, *Food Hydrocoll.* 49 (2015) 11–17. doi:10.1016/j.foodhyd.2015.03.005.
- [121] S. Leick, M. Kott, P. Degen, S. Henning, T. Päsler, D. Suter, H. Rehage, Mechanical properties of liquid-filled shellac composite capsules, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 2765–2773. doi:10.1039/C0CP01803A.
- [122] Q. Li, T. Li, J. Wu, Luminescence of Europium (III) and Terbium (III) Complexes Incorporated in Poly (Vinyl Pyrrolidone) Matrix, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 12293–12296. doi:10.1021/jp012922+.
- [123] D. Costa, H.D. Burrows, M. Da Graça Miguel, Changes in hydration of lanthanide ions on binding to DNA in aqueous solution, *Langmuir.* 21 (2005) 10492–10496. doi:10.1021/la051493u.
- [124] A. Ferrier, B. Tumino, P. Goldner, Variations in the oscillator strength of the $7F_0 \rightarrow 5D_0$ transition in $Eu^{3+}: Y_2SiO_5$ single crystals, *J. Lumin.* 170 (2016) 406–410. doi:10.1016/j.jlumin.2015.07.026.
- [125] M. Shwetha, B. Eraiah, Influence of europium (Eu 3+) ions on the optical properties of lithium zinc phosphate glasses Influence of europium (Eu 3+) ions on the optical properties of lithium zinc phosphate glasses, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* (2018). doi:10.1088/1757-899X/310/1/012033.
- [126] G.S.R. Raju, S. Buddhudu, Emission Spectra of Tb^{3+} : PVA Polymer Films, *Spectrosc. Lett.* (2006) 487–495. doi:10.1080/00387010600824736.
- [127] Q. Ma, Q. Wang, Lanthanide induced formation of novel luminescent alginate hydrogels and detection features, 133 (2015) 19–23.
- [128] Y. Liu, W. Kong, Z. Yang, M. Dai, L. Shi, D. Guo, Synthesis and Fluorescence Properties

- of Eu³⁺, Tb³⁺ Complexes with Schiff Base Derivatives, (2016) 567–576. doi:10.1007/s10895-015-1741-8.
- [129] D. Costa, M. Luiza Ramos, H.D. Burrows, M. Jos?? Tapia, M. da Gra??a Miguel, Using lanthanides as probes for polyelectrolyte-metal ion interactions. Hydration changes on binding of trivalent cations to nucleotides and nucleic acids, *Chem. Phys.* 352 (2008) 241–248. doi:10.1016/j.chemphys.2008.06.014.
- [130] L. Liu, H. Lu, H. Wang, Y. Bei, S. Feng, Luminescent organo-polysiloxanes containing complexed lanthanide ions, (2009) 429–433. doi:10.1002/aoc.1536.
- [131] V.A. Online, Y. Zuo, H. Lu, L. Xue, X. Wang, L. Ning, S. Feng, *Materials Chemistry C*, (2014) 2724–2734. doi:10.1039/c3tc32382j.
- [132] V.A. Online, *Materials Chemistry C*, (2014) 2724–2734. doi:10.1039/c3tc32382j.
- [133] Y. Wang, X. Xin, W. Li, C. Jia, L. Wang, J. Shen, G. Xu, Studies on the gel behavior and luminescence properties of biological surfactant sodium deoxycholate / rare-earth salts mixed systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, 431 (2014) 82–89.
- [134] Y. Qiao, Y. Lin, S. Zhang, J. Huang, Lanthanide-Containing Photoluminescent Materials : From Hybrid Hydrogel to Inorganic Nanotubes, *A European Journal*, (2011) 5180–5187. doi:10.1002/chem.201003255.
- [135] B.M. Trost, D.L. Vanvranken, A General Synthetic Strategy Toward Aminocyclopentitol Glycosidase Inhibitors - Application of Palladium Catalysis to the Synthesis of Allosamizoline and Mannostatin-A, *J Am Chem Soc.* 115 (1993) 444–458.
- [136] Y. Guo, X. Zhou, Q. Tang, H. Bao, G. Wang, P. Saha, A self-healable and easily recyclable supramolecular hydrogel electrolyte for flexible supercapacitors, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 8769–8776. doi:10.1039/C6TA01441K.
- [137] A.J.M. Valente, H.D. Burrows, R.F. Pereira, A.C.F. Ribeiro, J.L.G.C. Pereira, V.M.M. Lobo, Effect of europium(III) chloride on the aggregation behavior of sodium dodecyl sulfate, *Langmuir*. 22 (2006) 5625–5629. doi:10.1021/la060285e.
- [138] A.C.S. Neves, A.J.M. Valente, H.D. Burrows, A.C.F. Ribeiro, V.M.M. Lobo, Effect of terbium(III) chloride on the micellization properties of sodium decyl- and dodecyl-sulfate solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 306 (2007) 166–174. doi:10.1016/j.jcis.2006.10.061.
- [139] R.F.P. Pereira, A.J.M. Valente, H.D. Burrows, V. de Zea Bermudez, R.A. Carvalho, R.A.E. Castro, Structural characterization of solid trivalent metal dodecyl sulfates: from aqueous solution to lamellar superstructures, *RSC Adv.* 3 (2013) 1420–1433. doi:10.1039/C2RA21906A.
- [140] C. Huang, *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2010. doi:10.1002/9780470824870.
- [141] J.M.G. Sarraguça, M. Skepö, A.A.C.C. Pais, P. Linse, Structure of polyelectrolytes in 3:1 salt solutions, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 12621–12628. doi:10.1063/1.1625367.
- [142] V.A. Online, M. Hsiao, K. Lin, D. Liu, *Soft Matter for biomedical applications †*, (2013) 2458–2466. doi:10.1039/c2sm27610k.
- [143] D.A. Links, *RSC Advances Enhanced quantum efficiency for Dy³⁺ Emissions in water dispersible*, 2 (2012) 8269–8272. doi:10.1039/c2ra21113k.
- [144] Y. Gotoh, Y. Ohkoshi, M. Nagura, K. Akamatsu, S. Deki, Preparation and structure of copper nanoparticle/poly(acrylic acid) composite @lms, (2000). doi:10.1039/b003899g.
- [145] S. Dubinsky, G.S. Grader, G.E. Shter, M.S. Silverstein, Thermal degradation of poly(acrylic acid) containing copper nitrate, *Polym. Degrad. Stab.* 86 (2004) 171–178. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.04.009.
- [146] I.C. Mcneill, S.M.T. Sadeghi, Thermal Stability and Degradation Mechanisms of Poly (Acrylic Acid) and its Salts : Part 1 Poly (Acrylic Acid), 29 (1990) 233–246.
- [147] C. Tan, Q. Wang, Luminescent Cu²⁺ probes based on rare-earth (Eu³⁺ and Tb³⁺) emissive transparent cellulose hydrogels, *J. Fluoresc.* 22 (2012) 1581–1586. doi:10.1007/s10895-012-1098-1.
- [148] J. Yuasa, R. Mukai, Y. Hasegawa, T. Kawai, Ratiometric luminescence thermometry based on crystal-field alternation at the extremely narrow 5D₀ → 7F₂ transition band of europium(III), *Chem. Commun.* 50 (2014) 7937. doi:10.1039/c4cc00704b.
- [149] K. Miyata, Y. Konno, T. Nakanishi, A. Kobayashi, M. Kato, K. Fushimi, Y. Hasegawa,

- Chameleon luminophore for sensing temperatures: Control of metal-to-metal and energy back transfer in lanthanide coordination polymers, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 6413–6416. doi:10.1002/anie.201301448.
- [150] T.L. Yang, W.W. Qin, T L Yang 1 * & W W Qin 2 1, 45 (2006) 2035–2039.
- [151] M. Hatanaka, K. Morokuma, Exploring the reaction coordinates for f-f emission and quenching of lanthanide complexes - Thermosensitivity of terbium(III) luminescence, *J. Chem. Theory Comput.* 10 (2014) 4184–4188. doi:10.1021/ct500668n.
- [152] Q. Chen, J. Zuo, X. He, X. Mo, P. Tong, L. Zhang, Enhanced fluorescence of terbium with thiabendazole and application in determining trace amounts of terbium and thiabendazole, *Talanta*, 162 (2017) 540–546. doi:10.1016/j.talanta.2016.10.036
- [153] F. Dong, J. Wang, Y. Wang, S. Ren, Synthesis and humidity controlling properties of halloysite/poly(sodium acrylate-acrylamide) composite, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 11093. doi:10.1039/c2jm30401e.
- [154] T. Adachi, I. Shirota, J. Hayashi, O. Shimomura, Phase transitions of lanthanide monophosphides with NaCl-type structure at high pressures, *Phys. Lett. A.* 250 (1998) 389–393. doi:10.1016/S0375-9601(98)00840-8.
- [155] W.D. Horrocks, G.F. Schmidt, D.R. Sudnick, C. Kittrell, R.A. Bernheim, Laser-Induced Lanthanide Ion Luminescence Lifetime Measurements by Direct Excitation of Metal Ion Levels. A New Class of Structural Probe for Calcium-Binding Proteins and Nucleic Acids, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2378–2380. doi:10.1021/ja00449a079.
- [156] F. Fred, F.L. De Menezes, L. Lourenço, Supramolecular luminescent hydrogels based on b-amino acid and lanthanide ions obtained by self-assembled hydrothermal reactions, *New J. Chem.* (2014) 893–896. doi:10.1039/c3nj01560b.
- [157] W. Yang, J. Feng, H. Zhang, Facile and rapid fabrication of nanostructured lanthanide coordination polymers as selective luminescent probes in aqueous solution, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 6819. doi:10.1039/c2jm16344f.
- [158] C. Cao, A. Xie, H. Mi, J. Hyun, Solid state solutions of Ce – Tb – F and K – Ce – Tb – F : Synthesis , optical properties and energy transfer, 183 (2016) 69–73.
- [159] H.A.A.S. Ahmed, O.M. Ntwaeaborwa, R.E. Kroon, The energy transfer mechanism in Ce , Tb co-doped LaF₃ nanoparticles, 13 (2013) 1264–1268.
- [160] D. Chiriu, L. Stagi, C.M. Carbonaro, R. Corpino, P.C. Ricci, Energy transfer mechanism between Ce and Tb ions in sol-gel synthesized YSO crystals, *Mater. Chem. Phys.* 171 (2016) 201–207. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.01.006.
- [161] H. Jin, Y. Huang, J. Jian, A fluorescent zinc-pamoate coordination polymer for highly selective sensing of 2,4,6-trinitrophenol and Cu²⁺ ion, *Sensors Actuators B. Chem.* 206 (2015) 107–110. doi:10.1016/j.snb.2014.09.012.
- [162] F. Zhang, Y. Wang, T. Chu, Z. Wang, W. Li, Y. Yang, A facile fabrication of electrodeposited luminescent MOF thin films for selective and recyclable sensing of nitroaromatic explosives, *Analyst*. 141 (2016) 4502–4510. doi:10.1039/C6AN00840B.
- [163] R.N. Sharma, S.S. Pancholi, Protein binding interaction study of olmesartan medoxomil and its metabolite olmesartan by fluorescence spectroscopy, *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* 6 (2014) 726–729.
- [164] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer US, Boston, MA, 2006. doi:10.1007/978-0-387-46312-4.
- [165] N. Ghosh, R. Mondal, S. Mukherjee, Inverse Temperature Dependence in Static Quenching versus Calorimetric Exploration: Binding Interaction of Chloramphenicol to β -Lactoglobulin, *Langmuir*. 31 (2015) 8074–8080. doi:10.1021/acs.langmuir.5b02103.
- [166] A. Acta, M.A. Rashid, S. Nahidul, I. Rabbi, T. Sultana, Z. Sultan, Z. Sultan, Fluorescence Spectroscopic Study of Interaction between Olanzapine and Bovine Serum Albumin, *Pharm. Anal. Acta.* 6 (2015) 6–10. doi:10.4172/21532435.1000408.
- [167] H. Tan, Y. Zhang, Y. Chen, Detection of mercury ions (Hg²⁺) in urine using a terbium chelate fluorescent probe, *Sensors Actuators, B Chem.* 156 (2011) 120–125. doi:10.1016/j.snb.2011.03.081.

- [168] J. Du, X. Zhang, C. Li, J. Gao, J. Hou, A bi-functional luminescent Zn(II) -MOF for detection of nitroaromatic explosives and Fe³⁺ ions, *Sensors Actuators B*. 257 (2018) 207–213.
- [169] Z. Hao, X. Song, M. Zhu, X. Meng, S. Zhao, S. Su, W. Yang, S. Song, H. Zhang, One-dimensional channel-structured Eu-MOF for sensing small organic molecules and Cu²⁺ ion, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 11043. doi:10.1039/c3ta12270k.
- [170] Z. Hao, G. Yang, X. Song, M. Zhu, X. Meng, S. Zhao, S. Song, H. Zhang, A europium(III) based metal–organic framework: bifunctional properties related to sensing and electronic conductivity, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 237–244. doi:10.1039/C3TA13179C.
- [171] Y. Xiao, Y. Cui, Q. Zheng, S. Xiang, A microporous luminescent metal – organic framework for highly selective and sensitive sensing of Cu²⁺ in aqueous solution w, 56 (2010) 5503–5505. doi:10.1039/c0cc00148a.
- [172] R. Su, J. Gao, S. Deng, R. Zhang, Y. Zheng, Dual-target optical sensors assembled by lanthanide complex incorporated sol–gel-derived polymeric films, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 78 (2016) 606–612. doi:10.1007/s10971-016-3982-7.
- [173] Z. Zhou, Q. Wang, Two emissive cellulose hydrogels for detection of nitrite using terbium luminescence, *Sensors Actuators, B Chem.* 173 (2012) 833–838. doi:10.1016/j.snb.2012.07.117.
- [174] F. Tanaka, T. Ishibashi, M. Okamoto, Kinetics and mechanism for luminescence quenching of lanthanide ions by the nitrite ion in aqueous solution, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 74 (1993) 15–19. doi:10.1016/1010-6030(93)80146-Z.
- [175] F. Kokai, T. Azumi, Excitation Energy Dependence of the Phosphorescence to Fluorescence Quantum Yield Ratio of NaNO₂ Crystal. An Interplay between the Energy-Dependent Intersystem Crossing and Vibrational Relaxation, *J. Phys. Chem.* (1982) 177–181.
- [176] M. Guan, L. Gao, S. Wang, C. Huang, K. Wang, Syntheses and electroluminescent properties of two europium ternary complexes Eu(DBM)₃(PBO) and Eu(DBM)₃(PBT), *J. Lumin.* 127 (2007) 489–493. doi:10.1016/j.jlumin.2007.02.042.
- [177] J. Jiao, S. Gai, Y. Li, W. Shen, J. Tang, Y. Wang, L. Huang, J. Liu, W. Wang, L.A. Belfiore, NaYbF₄:Tb/Eu modified with organic antenna for improving performance of polymer solar cells, *Electrochim. Acta*. 260 (2018) 959–964. doi:10.1016/j.electacta.2017.12.077.
- [178] S. Wang, G. Xie, J. Zhang, S. Zhang, T. Li, Structure, thermal and luminescence properties of Eu/Tb(BA)₃phen/PAN fibers fabricated by electrospinning, *Opt. Mater. (Amst)*. 78 (2018) 445–451. doi:10.1016/j.optmat.2018.02.020.
- [179] D. Liu, Q. Shi, Z. Wang, Color-tunable heat-resistant polyaryletherketones co-coordinated with various rare earth ions, *Opt. Mater. (Amst)*. 34 (2012) 1815–1821. doi:10.1016/j.optmat.2012.05.004.
- [180] A.F.Y. Matsushita, C.M.C. Filho, M. Pineiro, A.A.C.C. Pais, A.J.M. Valente, Effect of Eu(III) and Tb(III) chloride on the gelification behavior of poly(sodium acrylate), *J. Mol. Liq.* 264 (2018) 205–214. doi:10.1016/j.molliq.2018.05.040.
- [181] X.L. Wang, B. Yan, Photofunctional binary and ternary Eu³⁺/Tb³⁺-hybrid materials with copolymer linkage methacrylic acid-vinyltrimethoxysilane and 1,10-phenanthroline, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 399 (2012) 18–24. doi:10.1016/j.colsurfa.2012.02.017.
- [182] D. Xu, X. Zhou, Q. Huang, J. Tian, H. Huang, Q. Wan, Y. Dai, Y. Wen, X. Zhang, Y. Wei, Facile fabrication of biodegradable lanthanide ions containing fluorescent polymeric nanoparticles: Characterization, optical properties and biological imaging, *Mater. Chem. Phys.* 207 (2018) 226–232. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.12.068.
- [183] S. Lu, J. Sun, Y. Wang, W. Yu, M. Sun, S. Cui, Preparation and properties of temperature sensitive paint based on Eu(DBM)₃ phen as probe molecule, *J. Rare Earths*. 36 (2018) 669–674. doi:10.1016/j.jre.2017.12.008.
- [184] Y. Wu, H. Hao, Q. Wu, Z. Gao, H. Xie, Preparation and luminescent properties of the novel polymer-rare earth complexes composed of Poly(ethylene-co-acrylic acid) and Europium ions, *Opt. Mater. (Amst)*. 80 (2018) 65–70. doi:10.1016/j.optmat.2018.04.040.
- [185] J. Zhang, L.X. Wang, L. Zhang, Y. Chen, Q.T. Zhang, Co-luminescence properties of

- terbium ions-benzoic acid-phen complexes doped with europium ions, *Rare Met.* 32 (2013) 599–604. doi:10.1007/s12598-013-0168-0.
- [186] T. Onodera, T. Mizukami, S. Suzuki, J. Kawaji, K. Yamaga, T. Yamamoto, Analysis of forming process of nitrogen-doped carbon catalyst derived from Fe 1,10-phenanthroline compound and its oxygen reduction reaction activity, *Catal. Commun.* 43 (2014) 66–71.
- [187] M. Li, Y. Wang, Y. Chen, S. Zhang, and gelatin, (2014) 1025–1030. doi:10.1039/c4pp00076e.
- [188] P. Taylor, G.S.R. Raju, S. Buddhudu, A.V. Rajulu, L.G. Devi, *Spectroscopy Letters : An International Journal for Rapid Communication Emission Spectra of Tb : PVA Polymer Films*, (n.d.) 37–41. doi:10.1080/00387010600824736.
- [189] L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini, E. Tondello, Design of luminescent lanthanide complexes : From molecules to highly efficient photo-emitting materials, 254 (2010) 487–505. doi:10.1016/j.ccr.2009.07.025.
- [190] Y. Luo, R. Yang, X. Zhang, B. Hu, S. Hu, L. Zhou, J. Yang, Shape-controllable hydrothermal synthesis of NaTbF₄:Eu³⁺ microcrystals with energy transfer from Tb to Eu and multicolor luminescence properties, *CrystEngComm.* 17 (2015) 7762–7771. doi:10.1039/c5ce01292a.
- [191] K. Thomas, D. Alexander, S. Sisira, S. Gopi, P.R. Biju, N. V. Unnikrishnan, C. Joseph, Energy transfer driven tunable emission of Tb/Eu co-doped lanthanum molybdate nanophosphors, *Opt. Mater. (Amst).* 80 (2018) 37–46. doi:10.1016/j.optmat.2018.04.010.
- [192] J. XIONG, Q. MENG, W. SUN, Luminescent properties and energy transfer mechanism from Tb³⁺ to Eu³⁺ in CaMoO₄:Tb³⁺,Eu³⁺ phosphors, *J. Rare Earths.* 34 (2016) 251–258. doi:10.1016/S1002-0721(16)60022-4.
- [193] P. Feng, X. Wang, Y. Zhao, D.C. Fang, X. Yang, Energy transfer between rare earths in layered rare-earth hydroxides, *RSC Adv.* 8 (2018) 3592–3598. doi:10.1039/c7ra12206c.
- [194] X. Zhang, J. Zhang, Y. Chen, M. Gong, Energy transfer and multicolor tunable emission in single-phase Tb³⁺, Eu³⁺-co-doped Sr₃La(PO₄)₃ phosphors, *Ceram. Int.* 42 (2016) 13919–13924. doi:10.1016/j.ceramint.2016.05.202.
- [195] Y. Jiang, Y. Liu, G. Liu, X. Dong, J. Wang, W. Yu, Q. Dong, Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of octahedral structured NaGd(MoO₄)₂:Eu³⁺/Tb³⁺ and tunable photoluminescent properties, *Opt. Mater. (Amst).* 36 (2014) 1865–1870. doi:10.1016/j.optmat.2014.03.043.
- [196] H. Jiu, L. Zhang, G. Liu, T. Fan, Fluorescence enhancement of samarium complex co-doped with terbium complex in a poly(methyl methacrylate) matrix, *J. Lumin.* 129 (2009) 317–319. doi:10.1016/j.jlumin.2008.10.015.
- [197] J. Han, J. Li, Sensitization and intra-molecular energy transfer of Eu³⁺ by Tb³⁺ in Eu-Tb binuclear complexes/PMMA, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 26 (2011) 398–402. doi:10.1007/s11595-011-0237-x.
- [198] D. Sofich, Y.L. Tushinova, R. Shendrik, B.G. Bazarov, S.G. Dorzhieva, O.D. Chimitova, J.G. Bazarova, Optical spectroscopy of molybdates with composition Ln₂Zr₃(MoO₄)₉(Ln: Eu, Tb), *Opt. Mater. (Amst).* 81 (2018) 71–77. doi:10.1016/j.optmat.2018.05.028.
- [199] Z. Leng, H. Xiong, L. Li, N. Zhang, Y. Liu, S. Gan, Facile controlled synthesis different morphologies of LuBO₃:Ln³⁺ (Ln = Eu, Tb) phosphors and tunable luminescent properties, *J. Alloys Compd.* 646 (2015) 632–638. doi:10.1016/j.jallcom.2015.06.162.
- [200] S.M. Harris, K. Srivastava, A.B. League, K.E. Ziebarth, V.C. Pierre, Achieving selectivity for copper over zinc with luminescent terbium probes bearing phenanthridine antennas, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 2202–2213. doi:10.1039/c7dt04203e.
- [201] S. Sarkar, M. Chatti, V.N.K.B. Adusumalli, V. Mahalingam, J. Accepted, Highly selective and sensitive detection of Cu²⁺ ions using Ce (III)/ Tb (III) -doped SrF₂ nanocrystals as fluorescent probe, (2015).
- [202] B.C. Barja, S.E. Bari, M.C. Marchi, F.L. Iglesias, M. Bernardi, *Sensors and Actuators B : Chemical Luminescent Eu (III) hybrid sensors for in situ copper detection*, 158 (2011) 214–222. doi:10.1016/j.snb.2011.06.006.

- [203] B. Chen, L. Wang, Y. Xiao, F.R. Fronczek, M. Xue, Y. Cui, G. Qian, A luminescent metal-organic framework with Lewis basic pyridyl sites for the sensing of metal ions, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 48 (2009) 500–503. doi:10.1002/anie.200805101.
- [204] Z. Sun, H. Li, G. Sun, J. Guo, Y. Ma, L. Li, Design and construction of lanthanide metal-organic frameworks through mixed-ligand strategy: Sensing property of acetone and Cu²⁺, *Inorganica Chim. Acta.* 469 (2018) 51–56. doi:10.1016/j.ica.2017.08.053.
- [205] Z. Wang, H. Liu, S. Wang, Z. Rao, Y. Yang, A luminescent Terbium-Succinate MOF thin film fabricated by electrodeposition for sensing of Cu²⁺ in aqueous environment, *Sensors Actuators, B Chem.* 220 (2015) 779–787. doi:10.1016/j.snb.2015.05.129.