

GUILHERME ARROYOS

POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO INFINITOS BASEADOS EM ÍONS
TERRAS-RARAS E PIRAZOL-3,5-DICARBOXILATO: PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS E LUMINESCENTES

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina Célia Galvão Frem

Araraquara
2022

A779p Arroyos, Guilherme
Polímeros de Coordenação Infinitos baseados em íons terras-raras e pirazol-3,5-dicarboxilato : propriedades estruturais, morfológicas e luminescentes / Guilherme Arroyos. -- Araraquara, 2022
175 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara
Orientadora: Regina Célia Galvão Frem

1. Polímeros de coordenação. 2. Nanotecnologia. 3. Lantanídeos. 4. Luminescência. 5. Marcadores bioquímicos. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

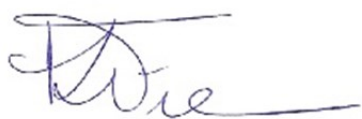
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Polímeros de Coordenação Infinitos Baseados em Íons Terras-Raras e Pirazol-3,5-Dicarboxilato: Propriedades Estruturais, Morfológicas e Luminescentes"

AUTOR: GUILHERME ARROYOS

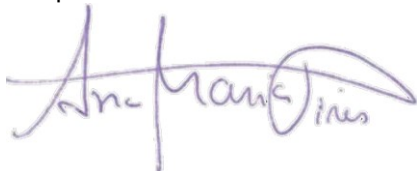
ORIENTADORA: REGINA CÉLIA GALVÃO FREM

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof.^a Dr.^a REGINA CÉLIA GALVÃO FREM (Participação Virtual)

Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Profa. Dra. ANA MARIA PIRES (Participação Virtual)

Departamento de Química e Bioquímica / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP - Presidente Prudente



Prof. Dr. HERMI FELINTO DE BRITO (Participação Virtual)

Departamento de Química Fundamental / Universidade de São Paulo - USP - São Paulo



Prof. Dr. ALDO JOSE GORGATTI ZARBIN (Participação Virtual)

Departamento de Química / Universidade Federal do Paraná - UFPR - Curitiba

Documento assinado digitalmente



SEVERINO ALVES JUNIOR

Data: 15/05/2022 10:33:00-0300

Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. SEVERINO ALVES JUNIOR (Participação Virtual)

Departamento de Química Fundamental / Centro de Ciências Exatas e da Natureza - UFPE - Recife

Araraquara, 11 de maio de 2022

DADOS CURRICULARES

GUILHERME ARROYOS

I – IDENTIFICAÇÃO

Nascimento: 26/04/1995

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Jaú – SP

Filiação:

Pai: Paulo Henrique Arroyos

Mãe: Levina Alves de Souza Arroyos

Nome em citações bibliográficas: Arroyos, G.; Arroyos, Guilherme.

Endereço profissional: Departamento de Química Analítica, Fisico-química e Inorgânica, Instituto de Química de Araraquara – Unesp. Rua Dr. Francisco Degni 55, CEP 14800-060, Araraquara-SP, Brasil. E-mail: guiarroyos@gmail.com.

II – FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 2018 - 2022 – Doutorado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - Unesp, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Química Analítica, Fisico-química e Inorgânica (Bolsista FAPESP 2018/09898-3).
- 2016 - 2018 – Mestrado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - Unesp, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Química Geral e Inorgânica (Bolsista CAPES).
- 2012 - 2015 – Graduação em Química Tecnológica, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - Unesp, Instituto de Química de Araraquara (Bolsista FAPESP 2013/11643-0).

III – FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- 2021 – Auxílio na disciplina “Redes Metalorgânicas” do programa de pós-graduação em Química. Supervisor: Prof^a. Dr^a. Regina Célia Galvão Frem, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - Unesp, Instituto de Química de Araraquara.

- 2019 – Diálogos sobre a Docência Universitária - PPD/FCF e PAADES, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Unesp, Faculdade de Ciências e Letras, Câmpus de Araraquara.
- 2019 – *School of Advanced Characterization Techniques*, Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, Instituto de Química.
- 2018 – 1ª Oficina de Formação Pedagógica – PAADES, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – Unesp, Faculdade de Ciências, Câmpus de Bauru.

IV – EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL E DIDÁTICA

- 2021 – Participação como colaborador na disciplina “Redes Metalorgânicas” do Programa de Pós-Graduação em Química. Docente responsável: Profª. Drª. Regina Célia Galvão Frem, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - Unesp, Instituto de Química de Araraquara.
- 2019 – Programa de Apoio à Docência no Ensino Superior (PAADES) na disciplina “Química Inorgânica Experimental” do curso de Engenharia Química. Supervisor: Prof. Dr. José Clayston Melo Pereira, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - Unesp, Instituto de Química de Araraquara.
- 2019 – Programa de Apoio à Docência no Ensino Superior (PAADES) na disciplina “Química Fundamental - Laboratório” do curso de Bacharelado em Química. Supervisora: Profª. Drª. Regina Célia Galvão Frem, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - Unesp, Instituto de Química de Araraquara.
- 2017 – Estágio de docência na disciplina “Química Fundamental Experimental” do curso de Bacharelado em Química. Supervisora: Profª. Drª. Regina Célia Galvão Frem, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - Unesp, Instituto de Química de Araraquara.

V – PRÊMIOS E TÍTULOS

- 2016 – Prêmio Lavoisier - Melhor Aluno do Curso Bacharelado em Química Tecnológica, CRQ-IV Região.

VI – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

VI.I. Livros e capítulos

- **ARROYOS, G.**; SILVA, C. M.; FREM, R. C. G. Design and Applications of Spherical Infinite Coordination Polymers (ICPS). In: Felipe de Almeida La Porta; Carlton A. Taft. (Eds.). **Emerging Research in Science and Engineering Based on Advanced Experimental and Computational Strategies**. Cham: Springer International Publishing, 2020, chap. 15, p. 391-411.
- FREM, R. C. G.; **ARROYOS, G.**; LUCENA, G. N.; FLOR, J. B. S.; FÁVARO, M. A.; COURA, M. F.; ALVES, R. C. The Amazing Chemistry of Metal-Organic Frameworks. In: LONGO, E.; LA PORTA, F. A. (Eds.). **Recent Advances in Complex Functional Materials: From Design to Application**. Berlin: Springer Internat. Publ., 2017, chap. 14, p. 339-369.

VI.II. Artigos completos em periódicos

- **ARROYOS, G.**; DA SILVA, C. M.; THEODOROVIEZ, L. B.; CAMPANELLA, J. E. M.; FREM, R. C. G. Insights on Luminescent Micro- and Nanospheres of Infinite Coordination Polymers. **Chem. Eur. J.**, v. 28, p. 1-19, 2022.
- QUIJIA, C. R.; ALVES, R. C.; HANCK-SILVA, G.; FREM, R. C. G.; ARROYOS, G.; CHORILLI, M. Metal-organic frameworks for diagnosis and therapy of infectious diseases. **Critical Reviews in Microbiology**, v. 48, p. 161-196, 2022.
- **ARROYOS, G.**; FREM, R. C. G. Luminescent Spherical Particles of Lanthanide-based Infinite Coordination Polymers with Tailorable Sizes. **CrystEngComm**, v. 22, p. 2439-2446, 2020. (Journal Cover)
- **ARROYOS, G.**; FREM, R. C. G. Rare earth phosphors based on spherical infinite coordination polymers. **New J. Chem.**, v. 42, p. 19070-19075, 2018.
- COURA, M. F.; **ARROYOS, G.**; CORREIA, L. C.; FREM, R. C. G. Como Obter Nanopartículas de Ouro Usando Suco de Limão?. **Quím. Nova**, v. 41, p. 533-539, 2018.
- FREM, R. C. G.; **ARROYOS, G.**; FLOR, J. B. S.; ALVES, R. C.; LUCENA, G. N.; SILVA, C. M.; COURA, M. F. MOFs (*Metal-Organic Frameworks*): Uma Fascinante Classe De Materiais Inorgânicos Porosos. **Quím. Nova**, v. 41, p. 1178-1191, 2018.
- LAHOUD, M. G.; MARQUES, L. F.; **ARROYOS, G.**; BRANDÃO, P.; FERREIRA, R. A. S.; CARLOS, L. D.; FREM, R. C. G. A novel near monochromatic red emissive

europium(III) metal-organic framework based on 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate: From synthesis to photoluminescence studies. **J. Solid State Chem.**, v. 253, p. 176-183, 2017.

- LAHOUD, M. G.; MUNIZ, E. C.; **ARROYOS, G.**; FÁVARO, M. A.; DAVOLOS, M. R.; D'VRIES, R. F.; ELLENA, J.; FREITAS, R. S.; ARRIGHIC, E.; FREM, R. C. G. Rare earth coordination dinuclear compounds constructed from 3,5-dicarboxypyrazolate and succinate intermetallic bridges. **New J. Chem.**, v. 40, p. 5338-5346, 2016.

VI.III. Trabalhos completos publicados em anais de congressos

- COURA, M. F.; **ARROYOS, G.**; FREM, R. C. G. Síntese de Nanopartículas de Ouro Utilizando Redutores Químicos Naturais. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2017, São Carlos. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**. São Paulo: Editora Blucher, 2017. p. 1497.

VII – PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

VII.I. Apresentações de poster

- **ARROYOS, G.**; FREM, R. C. G. Thermal Conversion of Infinite Coordination Polymer to Europium Doped Yttrium Oxide. **8º SIMPOSIO LATINOAMERICANO DE QUIMICA DE COORDINACIÓN Y ORGANOMETÁLICA (SILQCOM8)**, realizado virtualmente nos dias 10 e 11 de março de 2022.
- **ARROYOS, G.**; THEODOROVIEZ, L. B.; DA SILVA, C. M.; FREM, R. C. G. Fe³⁺ luminescent sensing in aqueous media using terbium(III)-based infinite coordination Polymer. **LatinXChem Twitter Conference 2021**, realizado virtualmente no dia 20 de setembro de 2021.
- THEODOROVIEZ, L. B.; **ARROYOS, G.**; DA SILVA, C. M.; DOTTI, L. A.; FREM, R. C. G. Functionalization of MOFs (Metal-Organic Frameworks) to extract heavy metals from water. **LatinXChem Twitter Conference 2021**, realizado virtualmente no dia 20 de setembro de 2021.
- **ARROYOS, G.**; FREM, R. C. G. Spherical particles of lanthanide-based infinite coordination polymers: synthesis, characterization and potential applications. **LatinXChem Twitter Conference 2020**, realizado virtualmente no dia 07 de setembro de 2020.

- FREM, R. C. G.; **ARROYOS, G.**; SILVA, C. M.; VERRUMA, O. F. Rare Earth-Based Coordination Polymers. **II Workshop Photonics National Institute for Science and Technology** (INFO 2020) realizado em Araraquara - SP no período de 12 a 15 de fevereiro de 2020.
- VERRUMA, O. F.; **ARROYOS, G.**; FREM, R. C. G. Co-doped lanthanide porous coordination solids as potential candidates for use in light emitting devices. **Sixth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials** (HYMA 2019) realizada em Sitges - Espanha no período de 11 a 15 de março de 2019.
- **ARROYOS, G.**; FREM, R. C. G. TERBIUM (III) BASED INFINITE COORDINATION POLYMER AND CARBOXYMETHYL CELLULOSE COMPOSITE MEMBRANES FOR LIGHT-EMITTING APPLICATIONS. **20th International Symposium on Intercalation Compounds** (ISIC 2019) realizado em Campinas – SP no período de 02 a 06 de junho de 2019.
- VERRUMA, O. F.; FREM, R. C. G.; **ARROYOS, G.** Estudo do efeito da dopagem de íons Sm^{3+} na luminescência de polímeros de coordenação baseados em Gd^{3+} . **XXXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP 1ª Fase** (XXXI CIC) realizado em Araraquara – SP no período de 17 e 18 de setembro de 2019.
- THEODOROVIEZ, L. B.; FREM, R. C. G.; **ARROYOS, G.**; SILVA, C. M. MOFs (*metal-organic frameworks*) para a extração de íon térbio(III) de soluções aquosas. **XXXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP 1ª Fase** (XXXI CIC) realizado em Araraquara – SP no período de 17 e 18 de setembro de 2019.
- **ARROYOS, G.**; FREM, R. C. G. Novel lanthanide infinite coordination polymers for light-emitting applications. **VI Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry** (VI LABIC 2018), **XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry** (BMIC 2018) e **VIII Brazilian Meeting on Rare Earths** (TR-2018) realizados em Fortaleza - CE no período de 24 a 28 de setembro de 2018.
- VERRUMA, O. F.; **ARROYOS, G.**; FREM, R. C. G. Obtenção de polímeros de coordenação de lantanídeos dopados para aplicação em luminescência. **XXX Congresso de Iniciação Científica da UNESP 1ª Fase** (XXX CIC) realizado em Araraquara – SP no período de 26 e 27 de setembro de 2018.
- **ARROYOS, G.**, FREM, R. C. G.; FLOR, J. B. S.; BIM, L. F. B.; CEBIM, M. A. New highly luminescent mixed coordination solid based on terbium (III) ion. **Fifth**

International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (HYMA 2017) realizado em Lisboa – Portugal no período de 6 a 10 de março de 2017.

- COURA, M. F., **ARROYOS, G.**; FREM, R. C. G. Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using Natural Reducing Agents. **46th World Chemistry Congress** (46th WCC), **40ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** (40ª RASBQ) e **IUPAC 49th General Assembly** (49th IUPAC), realizado em São Paulo - SP no período de 7 a 14 de julho de 2017.
- COURA, M. F., **ARROYOS, G.**; FREM, R. C. G. Síntese de nanopartículas de ouro utilizando redutores químicos naturais. **XXIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP 1ª Fase** (XXIX CIC) realizado em Araraquara – SP no período de 18 e 19 de setembro de 2017.
- **ARROYOS, G.**; MUNIZ, E. C.; CEBIM, M. A.; FREM, R. C. G. Composto de coordenação luminescente utilizando íon európio(III). **XXVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP 2ª Fase** (XXVII CIC) realizado em Atibaia – SP no período de 4 a 6 de novembro de 2015.
- **ARROYOS, G.**; MUNIZ, E. C.; CEBIM, M. A.; FREM, R. C. G. Composto de coordenação luminescente utilizando íon európio(III). **XXVII Congresso de Iniciação Científica da UNESP 1ª Fase** (XXVII CIC) realizado em Araraquara – SP no período de 17 e 18 de setembro de 2015.
- **ARROYOS, G.**; FREM, R. C. G.; CEBIM, M. A.; MUNIZ, E. C. Sólido de coordenação luminescente baseado no íon európio (III). **38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** (38ª RASBQ) realizada em Águas de Lindóia - SP no período de 25 a 28 de maio de 2015.
- **ARROYOS, G.**; FREM, R. C. G. Síntese e caracterização de MOFs (Metal Organic Frameworks) e nanoMOFs baseados no íon európio(III). **XXVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP 1ª Fase** (XXVI CIC) realizado em Araraquara – SP no período de 15 e 16 de outubro de 2014.

VII.II. Apresentações orais

- **ARROYOS, G.** Do Fogo à Nanotecnologia: Evolução dos Dispositivos Emissores de Luz. Apresentação oral ministrada virtualmente na 50ª Semana Da Química do IQ - UNESP Araraquara no dia 18 de setembro de 2020.

- **ARROYOS, G.**; FREM, R. C. G. Novel lanthanide infinite coordination polymers for light-emitting applications. Apresentação oral ministrada em Fortaleza - CE no período de 24 a 28 de setembro de 2018, durante o **VI Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry** (VI LABIC 2018), **XIX Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry** (BMIC 2018) e **VIII Brazilian Meeting on Rare Earths** (TR-2018).

VII.III. Comissão organizadora

- FREM, R. C. G.; FLOR, J. B. S.; **ARROYOS, G.**; SILVA, C. M. Comissão organizadora do curso "*Metal-Organic Frameworks* (MOFs): uma nova classe de materiais inorgânicos porosos" realizado durante a 1ª Escola de Verão em Química – IQ UNESP no período de 26 de fevereiro a 02 de março de 2018.

VII.IV. Avaliador

- Avaliador de trabalhos na 1ª fase do XXXII Congresso de Iniciação Científica da Unesp realizado virtualmente no período de 20 a 22 de outubro de 2020.
- Avaliador de trabalhos na 1ª fase do XXXI Congresso de Iniciação Científica da Unesp realizado em Araraquara - SP nos dias 17 e 18 de setembro de 2019.

VIII – ORIENTAÇÕES E SUPERVISÕES

- Supervisão científica do projeto de iniciação científica intitulado "Obtenção de polímeros de coordenação de lantanídeos dopados para aplicação em luminescência", desenvolvido pelo aluno Olavo Fiamencini Verruma (Processo FAPESP no. 2018/05882-5), no período de 08 de junho de 2018 a 08 de junho de 2019 junto à Unesp - Instituto de Química de Araraquara.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela minha vida e pela grande oportunidade que tive de realizar meus sonhos. Os últimos anos, especialmente por conta da pandemia de COVID-19, foram extremamente difíceis, mas com a graça dEle foi possível superar todos os desafios.

Agradeço aos meus pais, Paulo e Levina, pelo amor, carinho, apoio e suporte. Sem eles seria impossível ter chegado até onde cheguei!

Agradeço aos meus parentes e familiares, por sempre me apoiarem durante esta caminhada. Dedico esta tese em memória ao meu primo Wesley Whoterson Arroyos, que infelizmente não está mais conosco.

Agradeço a minha orientadora desde a iniciação científica, Regina. Sou muito grato por todos os momentos da vida acadêmica que passamos juntos, além da confiança depositada em mim. Com certeza, me lembrarei para sempre desta caminhada de 10 anos para construção dos conhecimentos que temos hoje, e que continuarão a ser construídos, afinal, a ciência não para!

Um grande agradecimento aos meus amigos e colegas de trabalho: Jonatas, Leonardo, Maria, Carla, Caroline, Lucas, Renata, Camila, Augusto, Isabela, Laís, Olavo, assim como todo o pessoal do grupo dos Organometálicos, pelos momentos que passamos dentro e fora do laboratório. A vida acadêmica não é nada fácil, e ter a amizade e apoio das pessoas com quem convivemos é essencial.

Agradeço aos professores e funcionários do Instituto de Química de Araraquara, por permitir que tenhamos um dos melhores cursos de graduação e pós-graduação em Química do Brasil. Em especial, um grande agradecimento ao técnico Rafael Romano Domeneguetti, por ter garantido o pleno funcionamento do laboratório durante todos estes anos. Sem o auxílio do Rafa, definitivamente não teria sido possível a execução deste trabalho.

Gostaria de agradecer a TODOS que fizeram parte da minha vida, de alguma forma. Todos que contribuíram de forma importante, tanto para a minha vida profissional quanto a pessoal.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa concedida, processo nº 2018/09898-3.

Ninguém consegue vencer sozinho... UM MUITO OBRIGADO A TODOS!

“Estou entre aqueles que acreditam que a ciência tem uma grande beleza”

Marie Curie

RESUMO

Polímeros de Coordenação Infinitos (*Infinite Coordination Polymers* – ICPs) são materiais nanoestruturados que podem ser categorizados como uma subclasse das Redes Metalorgânicas (*Metal-Organic Frameworks* – MOFs). Neste trabalho, uma série de ICPs baseados no ligante pirazol-3,5-dicarboxilato e no ânion malonato foi sintetizada usando água como solvente, e íons terras-raras trivalentes (Y^{3+} , La^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+}) como centros metálicos. Três rotas sintéticas foram investigadas: difusão em gel (compostos **Ln-Dif**), solvotérmica convencional (compostos **Ln-St**) e assistida por micro-ondas (compostos **Ln-M**). Foi possível observar partículas esféricas em todos os sistemas, com diâmetros maiores (300 – 500 μm) para a série de compostos **Ln-Dif**, seguidos por **Ln-St** (30 – 200 μm) e **Ln-M** (1,0 – 3,0 μm). A partir de estudos de microscopia eletrônica de varredura e transmissão, observou-se que o modo de organização das partículas com a formação de “ilhas cristalinas” ocorre independentemente da rota sintética. Para os compostos **Ln-M**, o tamanho diminuto dos nanodomínios (diâmetros de ~ 3 nm) pode ser relacionado ao alargamento dos picos observados nos padrões de DRX de pó. Com a combinação das técnicas de FTIR, análise elementar e $^1\text{HMRN}$ foi possível determinar a estrutura dessa série de compostos (isoestruturais) assim como o papel do ânion malonato como modulador de coordenação. As propriedades luminescentes foram investigadas nas amostras monometálicas (baseadas em Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}), bimetálicas ($\text{Y}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Gd}^{3+}:\text{Tm}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$) e trimetálica ($\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+}). As amostras monometálicas baseadas em Eu^{3+} e Tb^{3+} emitem via efeito antena, exibindo as transições intraconfiguracionais características desses íons. A amostra monometálica contendo Gd^{3+} foi utilizada para calcular o valor aproximado da energia do estado tripleto do ligante, que apresentou alta capacidade de sensibilizar o íon Tb^{3+} . A emissão de Eu^{3+} pode ser intensificada nas amostras bimetálicas $\text{Tb}:\text{Eu}$ devido à transferência de energia de Tb^{3+} para Eu^{3+} . Na amostra trimetálica, foi possível obter emissão de luz branca a partir do controle das porcentagens de Gd^{3+} , Dy^{3+} e Eu^{3+} . A segunda parte do projeto se baseou na investigação de aplicações para os materiais obtidos. Assim, a amostra monometálica baseada em íon Tb^{3+} (**Tb-M**) foi aplicada como sensor luminescente para íons Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ em água, a partir do mecanismo de supressão de emissão. As amostras bimetálicas contendo íon Tb^{3+} como matriz e Eu^{3+} como dopante (**Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** e **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M**) foram utilizadas na detecção de ácido dipicolínico (DPA), um importante biomarcador de esporos de *Bacillus anthracis* (bactéria causadora da doença antraz). A detecção de DPA foi também realizada em um extrato de *Bacillus subtilis* (organismo modelo). Em uma outra aplicação, a amostra baseada em Y^{3+} dopada com 5% de Eu^{3+} (**Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M**) foi submetida a um processo de calcinação (550 °C – temperatura significativamente mais baixa quando comparada aos métodos clássicos), onde foi possível obter micropartículas luminescentes de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ com a mesma forma esférica do material de origem. Por fim, investigou-se a potencialidade de utilização de polimetilmetacrilato (PMMA) como uma matriz polimérica para suporte das partículas de ICPs, visto que determinadas aplicações são inviáveis com os materiais na forma de pó. Foi possível obter filmes autossuportados, flexíveis e translúcidos, mantendo a propriedade de emissão dos ICPs e com boa permeabilidade de luz na região do visível.

Palavras-chave: Polímeros de coordenação. Nanotecnologia. Lantanídeos. Luminescência. Marcadores bioquímicos.

ABSTRACT

Infinite Coordination Polymers (ICPs) are nanostructured materials that can be categorized as a subclass of Metal-Organic Frameworks (MOFs). In this work, a series of ICPs based on the pyrazole-3,5-dicarboxylate linker and malonate anion was synthesized using water as solvent, and trivalent rare-earth ions (Y^{3+} , La^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+}) as metallic centers. Three synthetic routes were investigated: gel diffusion (**Ln-Dif** compounds), conventional solvothermal (**Ln-St** compounds), and microwave-assisted solvothermal (**Ln-M** compounds) syntheses. It was possible to observe spherical particles in all systems, with larger diameters (300 – 500 μm) for the **Ln-Dif** compound series, followed by **Ln-St** (30 – 200 μm) and **Ln-M** (1.0 – 3.0 μm). From scanning and transmission electron microscopy studies, it was observed that the particle organization happens with the formation of "crystal islands", which occurs independently of the synthetic route. For **Ln-M** series, the small size of these nanodomains (diameters $\sim$ 3 nm) can be related to the broadening of the peaks observed in the PXRD patterns. With the combination of FTIR, elemental analysis, and ^1H RMN techniques, it was possible to determine the structure of this series of compounds (isostructural) as well as the role of the malonate anion as a coordination modulator. The luminescent properties were investigated in monometallic (based on Eu^{3+} , Gd^{3+} , and Tb^{3+}), bimetallic ($\text{Y}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}^{3+}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{Gd}^{3+}:\text{Tm}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$) and trimetallic ($\text{Gd}^{3+}:\text{Eu}^{3+}$, Dy^{3+}) samples. The monometallic samples based on Eu^{3+} and Tb^{3+} emitted via antenna effect, exhibiting the characteristic intraconfigurational transitions from these ions. The monometallic sample containing Gd^{3+} was used to calculate the approximate value of the triplet state energy of the linker, which showed a high capacity to sensitize the Tb^{3+} ion. Eu^{3+} emission could be enhanced in the $\text{Tb}:\text{Eu}$ bimetallic samples due to energy transfer from Tb^{3+} to Eu^{3+} . In the trimetallic sample, it was possible to obtain white-light emission by carefully control of Gd^{3+} , Dy^{3+} and Eu^{3+} percentages. The second part of the project was based on the investigation of applications for the materials. Thus, the monometallic sample based on the Tb^{3+} ion (**Tb-M**) was proposed as a luminescent sensor for Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ions in water, using the emission suppression mechanism. Bimetallic samples containing Tb^{3+} ion as matrix and Eu^{3+} as dopant (**Tb_{0.95}:Eu_{0.05}-M** and **Tb_{0.8}:Eu_{0.2}-M**) were used to detect dipicolinic acid (DPA), which is an important biomarker of *Bacillus anthracis* spores (bacterium that causes anthrax disease). DPA detection was also performed on an extract of *Bacillus subtilis* (model organism). In another application, the sample based on Y^{3+} doped with 5% Eu^{3+} (**Y_{0.95}:Eu_{0.05}-M**) was subjected to a calcination process (550 $^{\circ}\text{C}$ – significantly lower temperature when compared to classical methods), where it was possible to obtain luminescent microparticles of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ with the same spherical shape as the source material. Finally, the potential of using polymethylmethacrylate (PMMA) as a polymeric matrix to support ICP particles was investigated, since certain applications are not feasible with the compounds in powder form. It was possible to obtain self-supporting, flexible, and translucent films, keeping the emission property of the ICPs and with good light permeability in the visible region.

Keywords: Coordination polymers. Nanotechnology. Lanthanides. Luminescence. Biochemical markers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da estrutura de polímeros de coordenação 1D (a), 2D (b) e 3D (c). Legenda: CM = centro metálico; L = ligante.	24
Figura 2. Crescimento de uma MOF com diferentes concentrações de um modulador de coordenação monodentado.	27
Figura 3. (A) - (D) Estudo do mecanismo de formação de ICPs esféricos por MEV (resolvido no tempo); (E) Mecanismo proposto para a formação de partículas de ICPs.	30
Figura 4. Imagem HRTEM de uma nanoesfera de ICP $\text{Ru(II)}[4,4'-(\text{COOH})_2\text{bipyridyl}(\text{bpy})]_3\cdot\text{Cl}_2\cdot\text{Gd}_{1,3}\cdot(\text{H}_2\text{O})_7$; as franjas de rede são destacadas em amarelo.	31
Figura 5. Diagrama de energia para Eu^{3+} indicando a hierarquia de desdobramentos dos níveis de energia promovida por repulsão coulômbica intereletrônica (termos ^{2S+1}L), acoplamento <i>spin</i> -órbita (termos $^{2S+1}L_J$) e efeitos de campo cristalino (níveis <i>Stark</i>).	34
Figura 6. Efeito antena em um composto de coordenação contendo íon Eu^{3+} . Representação esquemática (a) e em termos de níveis de energia (b) dos processos que podem ocorrer desde a absorção da radiação de excitação até a emissão.	35
Figura 7. Diagrama parcial de energia indicando as transições eletrônicas radiativas que podem ocorrer nos íons Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} e Tm^{3+}	36
Figura 8. Representação esquemática da produção de um dispositivo sensor a partir de uma MOF.	39
Figura 9. (A) Espectros de emissão de Sílica@EuCP indicando a supressão de luminescência causada por diferentes concentrações de íon Cu^{2+} ; (B) Imagem de microscopia de transmissão e representação esquemática da casca de EuCP sobre o núcleo de sílica; (C) Imagens de microscopia confocal e óptica (<i>Inset</i>) das microesferas de Sílica@EuCP ; (D) Mudanças na intensidade de luminescência de Sílica@EuCP após imersão em várias soluções de íons metálicos (5 mmol L^{-1}); (E) Fotografias de suspensões de Sílica@EuCP após imersão em várias soluções de íons metálicos sob irradiação UV.	42
Figura 10. Esquema de detecção ratiométrica de DPA na MOF de Tb:Eu-BTC . (a) Representação da transferência de energia (TE) do ligante BTC para os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} e do Tb^{3+} para o Eu^{3+} , resultando em emissão predominantemente vermelha; (b) Supressão total da TE do íon Tb^{3+} para o Eu^{3+} pelo DPA, resultando em emissão predominantemente verde.	43
Figura 11. Diagrama de cromaticidade do espaço de cores CIE 1931.	44
Figura 12. Diagrama de cromaticidade CIE para a amostra 1-Eu_{0,0855}Gd_{0,6285}Tb_{0,2860} variando o comprimento de onda de excitação de 350 a 400 nm. <i>Inset</i> : LED ultravioleta de 385 nm revestido com a amostra 1-Eu_{0,0855}Gd_{0,6285}Tb_{0,2860}	46
Figura 13. Estruturas do ligante ácido pirazol-3,5-dicarboxílico (a) e do modulador de coordenação ácido malônico (b).	50
Figura 14. Sistemas de difusão em gel no tubo em “U”, onde é possível observar as partículas de Eu-Dif (superior) e Tb-Dif (inferior).	52

Figura 15. Difrátogramas de raios X (método do pó) de Eu-Dif (vermelho escuro), Eu-St (vermelho), Eu-M (vermelho claro), Tb-Dif (verde escuro), Tb-St (verde), Tb-M (verde claro) e simulado a partir do número CCDC 614533.	62
Figura 16. Modos de coordenação dos ligantes pirazol-3,5-dicarboxilato e água no íon Tb ³⁺ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.	63
Figura 17. Estrutura polimérica bidimensional visualizada no plano cristalográfico <i>ac</i> , destacando o plano (100) (linha preta) na região interlamelar. Os íons Ln ³⁺ estão representados como poliedros turquesa, na geometria antiprisma quadrado distorcido.	64
Figura 18. Lamela visualizada no plano cristalográfico <i>ab</i> . Os íons Ln ³⁺ estão representados como poliedros turquesa, na geometria antiprisma quadrado distorcido.	64
Figura 19. Espectro de ¹ H RMN do composto Tb-M tal como sintetizado e digerido em DCI + DMSO-d ₆ . <i>Inset</i> : indicação dos sinais de hidrogênio nas moléculas de ácido pirazol-3,5-dicarboxilato (azul) e de ácido malônico (vermelho).	65
Figura 20. Espectro de ¹ H RMN do composto Tb-M depois do processo de ativação via troca de solvente com metanol, digerido em DCI + DMSO-d ₆ . <i>Inset</i> : indicação dos sinais de hidrogênio nas moléculas de ácido pirazol-3,5-dicarboxilato (azul) e de ácido malônico (vermelho).	66
Figura 21. Imagens MEV do composto Tb-M sintetizado em pH = 4,0 sem a adição do precursor ácido malônico.	67
Figura 22. Representação esquemática da presença do modulador malonato na superfície dos ICPs baseados em Eu ³⁺ (a) e Tb ³⁺ (b) em pH = 5,7.	69
Figura 23. Espectros FTIR das amostras baseadas em Eu ³⁺ (a) e Tb ³⁺ (b).	70
Figura 24. Curvas TG (preto) e DTA (tracejado vermelho) amostras baseadas em Eu ³⁺ (a-c) e Tb ³⁺ (d-f).	72
Figura 25. Imagens FEG-MEV de amostras Eu-Dif (a – partícula; b – ampliação da superfície da partícula apresentada em a), Eu-St (c – partícula; d – ampliação da superfície da partícula apresentada em c) e Eu-M (e – conjunto de partículas; f – ampliação da região apresentada em e).	73
Figura 26. Imagens FEG-MEV de amostras Tb-Dif (a – partícula; b – ampliação da superfície da partícula apresentada em a), Tb-St (c – partícula; d – ampliação da superfície da partícula apresentada em c) e Tb-M (e – conjunto de partículas; f – ampliação da visualização apresentada em e).	75
Figura 27. Imagem de HRTEM da borda de uma esfera de Tb-M , com algumas ilhas cristalinas contornadas em amarelo.	77
Figura 28. Imagens FEG-MEV da amostra Y-M (a) e Gd-M (b).	78
Figura 29. Espectros de excitação registrados à temperatura ambiente e normalizados das amostras baseadas em Eu ³⁺	79
Figura 30. Espectros de excitação registrados à temperatura ambiente e normalizados das amostras baseadas em Tb ³⁺	80
Figura 31. Espectros de emissão registrados à temperatura ambiente e normalizados das amostras baseadas em Tb ³⁺	81
Figura 32. Espectros de emissão registrados à temperatura ambiente e normalizados das amostras baseadas em Tb ³⁺	82

Figura 33. Espectro de fosforescência do ligante da amostra Gd-M ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) obtido a 77 K.	84
Figura 34. Diagramas de Jablonski que esquematizam o relaxamento do estado tripleto (T) para o estado fundamental (S_0) no ligante, os processos de transferência de energia (TE), processos não-radiativos (seta cinza) e as principais transições nos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} observadas nos espectros de emissão.	85
Figura 35. Espectros de emissão normalizados da amostra Tb-M ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) obtidos no estado sólido e em suspensão aquosa.	86
Figura 36. Espectros de excitação normalizados da amostra Tb-M ($\lambda_{\text{em}} = 546 \text{ nm}$) obtidos no estado sólido e em suspensão aquosa.	87
Figura 37. Curvas de decaimento normalizadas em escala logarítmica de Tb-M ($\lambda_{\text{em}} = 546 \text{ nm}$), obtidas em estado sólido e em suspensão aquosa.	89
Figura 38. Espectro de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = \text{laser } 980 \text{ nm}$) da amostra Gd_{0,99}Tm_{0,01}-M	90
Figura 39. Espectro de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) da amostra Y_{0,99}Tb_{0,01}-M	91
Figura 40. Espectros de emissão normalizados das amostras baseadas em Tb^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$).	93
Figura 41. Diagrama CIE 1931 obtido com o <i>software Spectra Lux</i> da Ponto Quântico ¹³⁸ exibindo as coordenadas correspondentes a cada amostra apresentada na Tabela 9.	95
Figura 42. Curvas de decaimento normalizadas em escala logarítmica ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) de a) $^5\text{D}_0$ ($\text{Eu}^{3+} - \lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$) e b) $^5\text{D}_4$ ($\text{Tb}^{3+} - \lambda_{\text{em}} = 546 \text{ nm}$), para as amostras Tb-M , Eu-M , Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M e Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M	96
Figura 43. Imagens de microscopia de fluorescência das amostras a) Tb-Dif ; b) Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-Dif ; c) Tb_{0,6}:Eu_{0,4}-Dif ; d) Eu-Dif sob excitação = 359 nm.	97
Figura 44. Espectro de excitação para o composto Gd_{0,979}:Dy_{0,020}:Eu_{0,001}-M	98
Figura 45. Espectro de emissão para o composto Gd_{0,979}:Dy_{0,020}:Eu_{0,001}-M , com as atribuições das transições correspondentes a cada íon.	99
Figura 46. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 obtido com o <i>software Spectra Lux</i> da Ponto Quântico ¹³⁸ indicando a coordenada referente ao composto Gd_{0,979}:Dy_{0,020}:Eu_{0,001}-M	100
Figura 47. Intensidades relativas da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} nos espectros de emissão da suspensão da amostra Tb-M ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$), antes (branco) e após exposição aos sais indicados (concentração dos íons = 1 mmol L^{-1}).	102
Figura 48. Espectros de absorção eletrônicos na região do UV-visível de soluções contendo 1 mmol L^{-1} de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	103
Figura 49. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) da suspensão da amostra Tb-M contendo 0 – 90 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} (fenda excitação = 2 nm, fenda emissão = 1 nm).	104
Figura 50. I_0/I versus concentração de íon Fe^{3+} para a faixa de concentrações entre 0 – 90 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os espectros de emissão foram coletados utilizando $\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$	105
Figura 51. Espectros FTIR da amostra Tb-M antes e após a exposição ao íon Fe^{3+}	106
Figura 52. Imagens FEG-MEV da amostra Tb-M antes (a) e após (b) exposição ao íon Fe^{3+} (ativada por lavagem com metanol).	107
Figura 53. Espectro de EDS da amostra Tb-M após exposição ao íon Fe^{3+} (ativado por lavagem com metanol).	107

Figura 54. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) da suspensão da amostra Tb-M contendo 0 – 90 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Cr^{3+} (fenda excitação = 2 nm, fenda emissão = 1 nm).....	109
Figura 55. I_0/I versus concentração de íon Cr^{3+} para a faixa de concentrações entre 0 – 90 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os espectros de emissão foram coletados utilizando $\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$	110
Figura 56. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) da suspensão da amostra Tb-M contendo 0 – 90 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} (fenda excitação = 2 nm, fenda emissão = 1 nm).....	111
Figura 57. I_0/I versus concentração de íon Cu^{2+} para a faixa de concentrações entre 0 – 90 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os espectros de emissão foram coletados utilizando $\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$	112
Figura 58. Espectros FTIR da amostra Tb-M antes e após a exposição ao íon Cu^{2+}	113
Figura 59. Imagens FEG-MEV da amostra Tb-M antes (a) e após (b) exposição ao íon Cu^{2+} (ativada por lavagem com metanol).	114
Figura 60. Espectro de EDS da amostra Tb-M após exposição ao íon Cu^{2+} (ativado por lavagem com metanol).	114
Figura 61. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) da suspensão da amostra Tb-M contendo 0 – 90 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (fenda excitação = 2 nm, fenda emissão = 1 nm).....	116
Figura 62. I_0/I versus concentração de íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ para a faixa de concentrações entre 0 – 90 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os espectros de emissão foram coletados utilizando $\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$	117
Figura 63. Razão entre as intensidades das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} (546 nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} (617 nm), I_{546}/I_{617} , dos espectros de emissão de suspensões da amostra Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$), antes (branco) e após exposição aos analitos indicados. BA = ácido benzoico, INA = ácido isonicotínico, Asp = ácido L-aspartico, Glu = ácido glutâmico, Ade = adenina, Ala = alanina, Cys = cisteína, Gly = glicina, Trp = triptofano e DPA = ácido dipicolínico. <i>Inset</i> : fotografias tiradas sob excitação UV 254 nm de uma cubeta de quartzo contendo suspensão de Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M , antes (a) e após (b) exposição ao DPA.....	119
Figura 64. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) da suspensão da amostra Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M contendo 0 – 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de DPA (fenda excitação = 2 nm, fenda emissão = 1 nm).....	120
Figura 65. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 obtido com o <i>software Spectra Lux</i> da Ponto Quântico ¹³⁸ de suspensões aquosas da amostra Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M contendo 0 – 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de DPA.	121
Figura 66. I_{546}/I_{617} da amostra Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M versus concentração de DPA para a faixa de concentrações entre 0 – 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os espectros de emissão foram coletados utilizando $\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$	122
Figura 67. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) da suspensão da amostra Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M contendo 0 – 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de DPA (fenda excitação = 2 nm, fenda emissão = 1 nm).....	123
Figura 68. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 obtido com o <i>software Spectra Lux</i> da Ponto Quântico ¹³⁸ de suspensões aquosas da amostra Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M contendo 0 – 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de DPA....	124
Figura 69. I_{546}/I_{617} da amostra Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M versus concentração de DPA para a faixa de concentrações entre 0 – 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os espectros de emissão foram coletados utilizando $\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$	125
Figura 70. Comparação entre as regressões lineares de I_{546}/I_{617} das amostras Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M (preto) e Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M (vermelho) versus concentração de DPA para a faixa de concentrações entre 0 – 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$	126

Figura 71. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) de suspensões aquosas da amostra Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M antes (branco) e após exposição a 500 μL de extrato de <i>B. subtilis</i> (fenda excitação = 2 nm, fenda emissão = 1 nm).....	127
Figura 72. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) de suspensões aquosas da amostra Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M antes (branco) e após exposição a 500 μL de extrato de <i>B. subtilis</i> (fenda excitação = 2 nm, fenda emissão = 1 nm).....	128
Figura 73. Curvas decaimento normalizadas em escala logarítmica ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) de $^5\text{D}_4$ (Tb³⁺ - $\lambda_{\text{em}} = 546 \text{ nm}$), para as amostras Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M antes (branco) e após exposição a 16 $\mu\text{mol L}^{-1}$ DPA.....	129
Figura 74. Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 546 \text{ nm}$) da amostra Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M dispersa em água ultrapura sem exposição ao DPA (a) e contendo 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ DPA (b) (fenda excitação = 2 nm, fenda emissão = 2 nm).	130
Figura 75. Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$) da amostra Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M dispersa em água ultrapura sem exposição ao DPA (a) e contendo 40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ DPA (b) (fenda excitação = 2 nm, fenda emissão = 2 nm).	131
Figura 76. Espectros FTIR das amostras Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M e Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M antes e após a exposição ao DPA, ativadas por lavagem com metanol.	132
Figura 77. Curvas TG (preto) e DTA (tracejado vermelho) amostras baseadas em Eu³⁺ (a-c) e Tb³⁺ (d-f).	133
Figura 78. Padrões de DRX de pó de Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M antes (azul) e após (vermelho) o processo de calcinação, e Y₂O₃ (preto) simulado a partir do número ICSD 23811.	135
Figura 79. Imagens FEG-MEV das partículas da amostra Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M (a); imagem aproximada de uma partícula (b).	136
Figura 80. Imagens FEG-MEV das partículas de Y₂O₃:Eu³⁺ obtidas após o processo de calcinação de Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M (a); imagens aproximadas de algumas partículas (b), (c), (d).	137
Figura 81. Imagens MEV das partículas de Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M antes (a), durante (b-e) e após (f) o processo de corte utilizando FIB.....	138
Figura 82. Imagens MEV das partículas de Y₂O₃:Eu³⁺ antes (a), durante (b-e) e após (f) o processo de corte utilizando FIB.....	139
Figura 83. Fotografias de microtubos contendo os compostos Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M e Y₂O₃:Eu³⁺ derivado da calcinação sob lâmpada UV 254 nm.	140
Figura 84. Espectro de emissão de Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M , $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ (fenda excitação = 3 nm, fenda emissão = 1 nm).	141
Figura 85. Espectro de emissão de Y₂O₃:Eu³⁺ obtido a partir da calcinação de Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M , $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ (fenda excitação = 1 nm, fenda emissão = 1 nm).	141
Figura 86. Espectro de excitação de Y₂O₃:Eu³⁺ obtido a partir da calcinação de Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M , $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$ (fenda excitação = 3 nm, fenda emissão = 2 nm).	142
Figura 87. Fotografias dos filmes compósitos. Aparência dos filmes sob luz artificial (a) e sob $\lambda_{\text{ex}} = 254 \text{ nm}$ (c-e). (b) PMMA + Tb-M ; (c) PMMA + Tb_{0,99}:Eu_{0,01}-M ; (d) PMMA + Tb_{0,98}:Eu_{0,02}-M ; (e) PMMA + Tb_{0,96}:Eu_{0,04}-M	143
Figura 88. Espectro eletrônico no UV-vis do filme contendo PMMA + Tb-M	144

Figura 89. Imagem de microscopia óptica do filme contendo PMMA + Tb-M .	145
---	-----

APÊNDICE A – FIGURAS E TABELAS COMPLEMENTARES

Figura A-1. Espectro de ^1H RMN do ácido pirazol-3,5-dicarboxílico em DMSO- d_6 .	164
Figura A-2. Espectro de ^1H RMN do ácido malônico em DMSO- d_6 .	164
Figura A-3. Espectros de FTIR do ácido pirazol-3,5-dicarboxílico (preto) e pirazol-3,5-dicarboxilato de sódio (vermelho).	165
Figura A-4. Espectros de FTIR do ácido malônico (preto) e malonato de sódio (vermelho).	165
Figura A-5. Distribuição dos diâmetros de partícula (38 partículas) para a amostra Eu-M .	166
Figura A-6. Distribuição dos diâmetros de partícula (44 partículas) para a amostra Tb-M .	166
Figura A-7. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 obtido com o <i>software Spectra Lux</i> da Ponto Quântico ¹³⁸ exibindo os pontos relacionados a cada coordenada apresentada na Tabela A-1.	167
Figura A-8. Curvas de decaimento das amostras baseadas em Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$). <i>Inset:</i> dados da regressão exponencial de primeira ordem.	168
Figura A-9. Curvas de decaimento das amostras baseadas em Tb^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 546 \text{ nm}$). <i>Inset:</i> dados da regressão exponencial de primeira ordem.	169
Figura A-10. Fotografias da amostra Tb-M antes (a) e após (b) exposição a solução de cloreto de ferro(III).	170
Figura A-11. Espectros FTIR da amostra Tb-M antes e após a exposição ao íon Cr^{3+} .	170
Figura A-12. Imagens FEG-MEV da amostra Tb-M antes (a) e após (b) exposição ao íon Cr^{3+} (ativada por lavagem com metanol).	171
Figura A-13. Espectro de EDS da amostra Tb-M após exposição ao íon Cr^{3+} (ativado por lavagem com metanol).	171
Figura A-14. Fotografias da amostra Tb-M antes (a) e após (b) exposição a solução de sulfato de cobre(II).	172
Figura A-15. Espectros FTIR da amostra Tb-M antes e após a exposição ao íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.	172
Figura A-16. Imagens FEG-MEV da amostra Tb-M antes (a) e após (b) exposição ao íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (ativada por lavagem com metanol).	173
Figura A-17. Espectro de EDS da amostra Tb-M após exposição ao íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (ativado por lavagem com metanol).	173
Figura A-18. Espectros FTIR de $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{-M}$ antes (azul) e após (vermelho) o processo de calcinação e de Y_2O_3 comercial (preto).	174

APÊNDICE B – EXPERIMENTOS COMPLEMENTARES

Figura B-1. Imagens FEG-MEV da amostra Tb-M(CTAB) .	175
---	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Regras utilizadas na nomenclatura dos compostos.....	49
Tabela 2. ICPs monometálicos sintetizados via síntese solvotérmica assistida por micro-ondas.....	50
Tabela 3. ICPs bimetálicos e trimetálicos sintetizados por rota solvotérmica assistida por micro-ondas.	53
Tabela 4. ICPs bimetálicos sintetizados por difusão em gel.	54
Tabela 5. Preparo das suspensões de Tb-M em microtubos para detecção dos íons Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	56
Tabela 6. Preparo das suspensões de Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M e Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M em microtubos para detecção de DPA.	57
Tabela 7. Porcentagens de CHN calculadas e obtidas experimentalmente para as amostras baseadas em Eu^{3+} e Tb^{3+}	68
Tabela 8. Dados das curvas TG/DTA referentes a cada amostra.....	71
Tabela 9. Coordenadas CIE 1931 (x, y) para os espectros de emissão de cada amostra, com $\lambda_{\text{ex}} = 272$ nm.	94
Tabela 10. Tabela comparativa entre os dados obtidos para a detecção de Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ utilizando a amostra Tb-M	118
Tabela 11. Dados analíticos de ICP-OES, indicando as quantidades de Y^{3+} e Eu^{3+} no composto $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (massa inicial = 4,7 mg) obtido a partir da calcinação de Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M	136

APÊNDICE A – FIGURAS E TABELAS COMPLEMENTARES

Tabela A-1. Coordenadas CIE 1931 (x, y) para cada amostra.	167
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ln – Lantanídeo

CP – *Coordination Polymer* ou polímero de coordenação

MOF – *Metal-organic Framework* ou rede metalorgânica

ICP – *Infinite Coordination Polymer* ou polímero de coordenação infinito

Ln-CP – *Lanthanide Coordination Polymer* ou polímero de coordenação baseado em íons lantanídeos

Ln-MOF – *Lanthanide Metal-Organic Framework* ou rede metalorgânica baseada em íons lantanídeos

Ln-ICP – *Lanthanide Infinite Coordination Polymer* ou polímero de coordenação infinito baseado em íons lantanídeos

SBU – *Secondary building unit* ou unidade de construção secundária

FEG-MEV – *Field Emission Gun – Scanning Electron Microscope* ou microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo de alta resolução

FIB – *Focused Ion Beam* ou feixe de íons focalizado

TG – *Thermogravimetry* ou termogravimétrica

DTA – *Differential thermal analysis* ou análise térmica diferencial

FTIR – *Fourier-transform infrared spectroscopy* ou espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

DPA – *Dipicolinic acid* ou ácido dipicolínico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	Polímeros de Coordenação e Redes Metalorgânicas	24
1.2	Polímeros de Coordenação Infinitos	28
1.3	Polímeros de Coordenação Baseados em Metais Terras-Raras	32
1.4	Aplicações de Polímeros de Coordenação Baseados em Terras-Raras	37
1.4.1	Sensores químicos luminescentes	37
1.4.1.1	Detecção de íons	41
1.4.1.2	Detecção de biomarcadores	42
1.4.2	Materiais emissores de luz	44
1.4.3	Uso de polímeros de coordenação como precursores (templates) para materiais inorgânicos	47
1.4.4	Filmes autossuportados baseados em polímeros de coordenação	47
2	OBJETIVOS	48
2.1	Gerais	48
2.2	Específicos	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1	Sínteses	49
3.1.1	Síntese de ICPs monometálicos	49
3.1.1.1	Síntese solvotérmica assistida por micro-ondas	50
3.1.1.2	Síntese solvotérmica convencional	51
3.1.1.3	Síntese por difusão em gel	51
3.1.2	Síntese de ICPs bimetálicos e trimetálicos	52
3.1.3	Ativação por troca de solvente	54
3.2	Detecção de substâncias químicas	54
3.2.1	Medidas de seletividade	54
3.2.2	Detecção dos íons Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	55
3.2.3	Detecção de DPA	56
3.2.3.1	Curva de calibração	56
3.2.3.2	Detecção de DPA em extrato de <i>Bacillus subtilis</i>	57
3.3	Uso do ICP $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{-M}$ como precursor para obtenção do óxido $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$	58
3.4	Preparo de filmes compósitos contendo o sistema de ICPs Ln-M e PMMA (polimetilmetacrilato)	58
3.5	Métodos Instrumentais	58
4	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA	62

4.1	Caracterização estrutural dos ICPs	62
4.2	Morfologia e tamanho das partículas dos ICPs	73
5	PROPRIEDADES ÓPTICAS	79
5.1	Compostos contendo apenas um íon Ln^{3+}	79
5.1.1	Tempos de vida do estado excitado	88
5.2	Compostos contendo dois ou mais íons terras-raras	89
5.2.1	Estudo parcial envolvendo emissão por mecanismo de up-conversion.....	89
5.2.2	Matrizes de Y^{3+} (Y-M)	90
5.2.3	Matrizes de Tb^{3+} dopadas com Eu^{3+} (Ln-M)	92
5.2.4	Matrizes de Tb^{3+} dopadas com Eu^{3+} (Ln-Dif)	96
5.2.5	Matriz trimetálica emissora de luz branca	97
6	ESTUDOS DE APLICAÇÕES.....	101
6.1	Sensoriamento químico	101
6.1.1	Deteção de íons metálicos com amostra monometálica (Tb-M)	101
6.1.1.1	Seletividade.....	101
6.1.1.2	Deteção de íon Fe^{3+}	103
6.1.1.3	Deteção de íon Cr^{3+}	108
6.1.1.4	Deteção de íons Cu^{2+}	111
6.1.1.5	Deteção de íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	115
6.1.2	Deteção ratiométrica de ácido dipicolínico (DPA) utilizando amostras bimetálicas (Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M e Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M).....	118
6.1.2.1	Seletividade.....	118
6.1.2.2	Curvas de calibração	119
6.1.2.3	Deteção de DPA em extrato de <i>Bacillus subtilis</i>	126
6.1.2.4	Propostas dos mecanismos de deteção de DPA	129
6.2	Uso do composto Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M como <i>template</i> para a formação do óxido dopado Y₂O₃:Eu³⁺	133
6.3	Filmes compósitos luminescentes autossuportados	143
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	146
	REFERÊNCIAS	149
	APÊNDICE A – FIGURAS E TABELAS COMPLEMENTARES	164
	APÊNDICE B – EXPERIMENTOS COMPLEMENTARES	175

1 INTRODUÇÃO

1.1 Polímeros de Coordenação e Redes Metalorgânicas

Os polímeros de coordenação são uma classe de compostos químicos formados essencialmente por unidades de repetição de centros metálicos e ligantes.¹ Estas estruturas podem se estender em uma, duas ou três dimensões.² Os centros metálicos podem apresentar um único íon ou um agregado de átomos (*cluster*).³ Já os ligantes podem ser de natureza inorgânica, orgânica ou híbrida (como os metaloligantes) e devem possuir múltiplos sítios de coordenação (dois, no mínimo)⁴ para que seja possível conectar um centro metálico a outro subsequente. A geometria de coordenação do íon metálico ou *cluster* e os números de pontos de coordenação presentes nos ligantes determinarão a estrutura apresentada pelo polímero. Uma representação esquemática da estrutura de polímeros de coordenação 1D, 2D e 3D está apresentada na Figura 1.

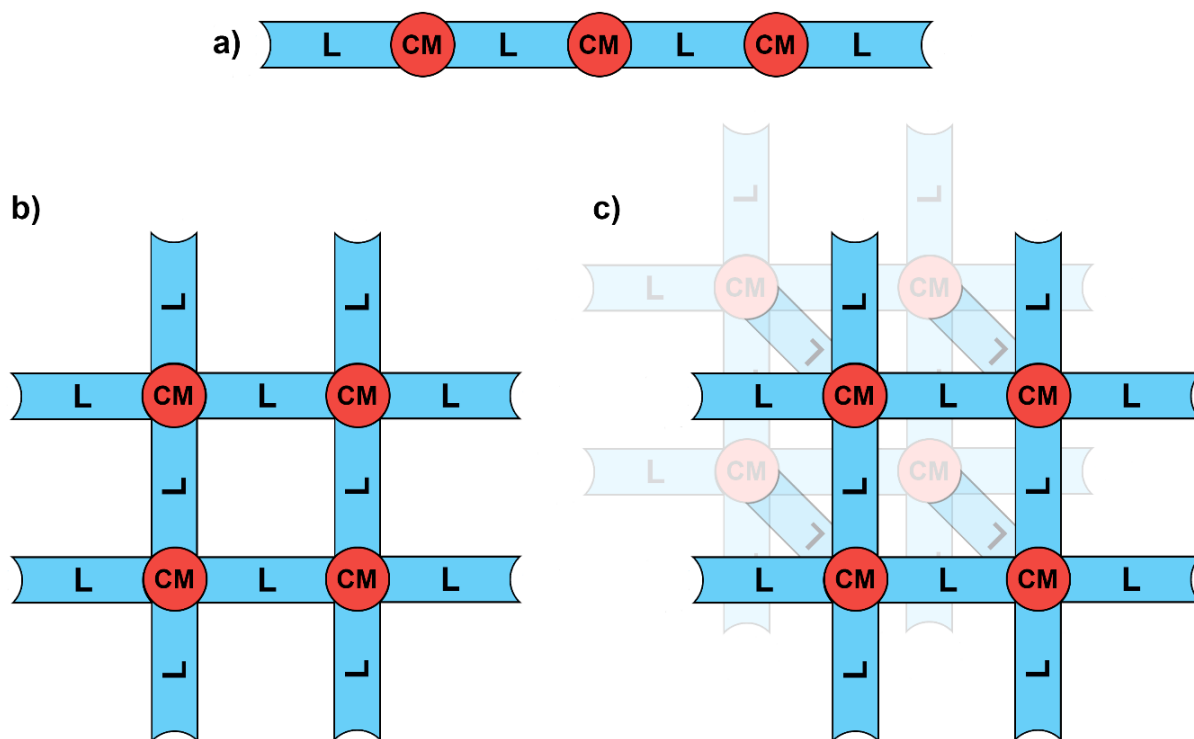


Figura 1. Representação esquemática da estrutura de polímeros de coordenação 1D (a), 2D (b) e 3D (c). Legenda: CM = centro metálico; L = ligante.

Fonte: Autor.

Observa-se nas Figuras 1 b) e 1 c) a presença de espaços vazios nas estruturas 2D e 3D. As redes metalorgânicas, mais conhecidas pela sigla MOFs (*Metal-Organic Frameworks*),⁵ podem ser definidas como polímeros de coordenação bi- ou tridimensionais com uma estrutura aberta contendo cavidades potencialmente vazias, segundo a recomendação da IUPAC.⁶ Assim como os demais polímeros de coordenação, as MOFs são (em sua grande maioria) sólidos sintéticos,⁷ sendo possível projetar estruturas que apresentem propriedades intrinsecamente relacionadas aos centros metálicos e ligantes que fazem parte de sua estrutura (princípio da química reticular).^{8–10} Diversas propriedades são comuns entre as MOFs, tais como: porosidade permanente, elevada área específica, alta cristalinidade, e alta estabilidade térmica (comparado aos compostos de coordenação de baixa nuclearidade).¹¹

Para a obtenção de MOFs, é necessária a utilização de ligantes orgânicos ou metalorgânicos com, no mínimo, dois pontos de coordenação, que atuem em ponte entre os centros metálicos.¹² De modo geral, parte-se de uma mistura do ligante em combinação com um sal metálico precursor em um solvente polar (água, dimetilformamida (DMF) ou dimetilsulfóxido (DMSO)) ou pouco polar (benzeno, tolueno, hexano). Em alguns casos, a polimerização é completada rapidamente após a adição dos precursores no meio reacional (precipitação direta). A ocorrência (ou não) de precipitação direta dependerá, principalmente, dos fatores termodinâmicos e cinéticos relacionados ao processo de coordenação entre os ligantes e íons metálicos. Sendo assim, a grande maioria das sínteses necessita de um estímulo externo para que ocorra a precipitação. Temperaturas na faixa de 60 – 200 °C são frequentemente utilizadas para fornecer a energia de ativação necessária para iniciar a coordenação, polimerização e nucleação.¹³ De forma geral, a síntese de MOFs se dá por mecanismo de auto-montagem. Sendo assim, a estrutura, tamanho e morfologia das partículas obtidas depende principalmente dos parâmetros sintéticos, tais como: concentração dos reagentes, temperatura, característica(s) do(s) solvente(s); valor do pH, presença de surfactante(s) ou aditivo(s).¹⁴ Existem diversos métodos de síntese relatados, tais como os solvotérmicos convencional (por convecção) e assistido por radiação micro-ondas, difusão, sonoquímico, eletroquímico e mecanoquímico.¹⁵ A escolha da rota sintética deve levar em conta a finalidade do composto obtido. O solvotérmico convencional, por exemplo, é frequentemente utilizado na obtenção de monocristais com tamanhos maiores que 100 µm, ideais para caracterização estrutural. Este

método demanda tempos de reação mais longos (em geral, de 1 a 7 dias), permitindo, assim, o crescimento dos cristais. Por outro lado, o método solvotérmico assistido por radiação micro-ondas possui a vantagem de ser mais rápido, resultando, porém, em partículas menores quando comparado ao solvotérmico convencional.¹⁶ Neste método, o aquecimento do meio reacional ocorre de maneira mais uniforme, permitindo a obtenção de fases mais puras e uma maior homogeneidade de forma e tamanho das partículas. Já no método de difusão, normalmente são utilizados tubos com o formato da letra “U” contendo um gel ou membrana separando as soluções de precursores metálicos e ligantes.^{17,18} Os reagentes entram contato lentamente por longos períodos (acima de 7 dias), o que permite o crescimento dos cristais.

Um dos desafios na síntese de polímeros de coordenação, de modo geral, é o controle do tamanho e da forma das partículas. Os parâmetros sintéticos como tempo, concentração dos reagentes, tipo de solvente, valor de pH e temperatura têm influência tanto na estrutura do polímero de coordenação quanto nas características das partículas obtidas. Para que seja possível modificar o tamanho e morfologia das partículas sem que ocorram alterações estruturais significativas, normalmente se utilizam aditivos na síntese. Estes aditivos interferem nos processos de coordenação, nucleação e crescimento, além de serem utilizados para impedir a agregação das partículas sintetizadas. Dentre os principais tipos de aditivos, podem-se citar os moduladores de coordenação.^{19–21} Grande parte dos moduladores utilizados são ácidos monodentados que competem com os demais ligantes pelos sítios de coordenação do metal ou *cluster*, direcionando, assim, o crescimento do cristal. Além disso, os moduladores podem perturbar o equilíbrio de desprotonação dos ligantes e, por isso, influenciam nos processos de nucleação e cristalização. De forma geral, os ligantes devem ser desprotonados antes do processo de coordenação com o íon metálico. Os moduladores, neste processo, também sofrem desprotonação. Assim, o processo de crescimento do cristal é dominado pela colisão entre os núcleos formados e as moléculas de ligantes solvatadas. Por fim, no processo de terminação do cristal, os ligantes e moduladores competem pelos locais de coordenação disponíveis nos centros metálicos, direcionando o crescimento em uma determinada direção.²² A Figura 2 ilustra os efeitos na síntese de uma MOF com a adição de diferentes concentrações de um modulador de coordenação monodentado.

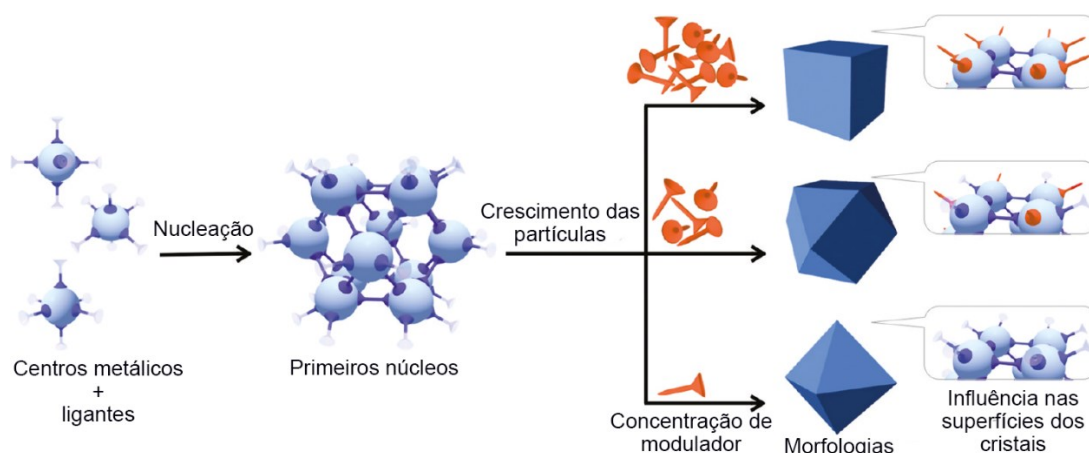


Figura 2. Crescimento de uma MOF com diferentes concentrações de um modulador de coordenação monodentado.

Fonte: Adaptado de 20.

Observa-se que, neste caso, o modulador de coordenação (sendo um ligante monodentado) impede a polimerização em determinadas direções na superfície do cristal. A estrutura cristalina e a topologia do material, no entanto, mantêm-se independente da concentração do modulador. O uso de moduladores na síntese de polímeros de coordenação pode, portanto, causar alterações na forma²³ ou no tamanho (diminuição^{24–26} ou aumento^{27,28}) das partículas, sem modificar a estrutura de maneira significativa. O fenômeno observado dependerá se o modulador atuará no processo de desprotonação do ligante (causando, normalmente, o aumento da partícula) ou como agente de terminação do cristal (causando a diminuição ou modificação na forma da partícula).

Devido às propriedades de porosidade permanente e elevada área específica, as MOFs são principalmente utilizadas no armazenamento de gases como hidrogênio, dióxido de carbono e metano.^{29–31} Por serem materiais relativamente termoestáveis, é possível reciclá-las diversas vezes após a adsorção de substâncias em seus poros, removendo-as por aquecimento a vácuo ou troca com solvente (processos de ativação).³² As MOFs também despertam interesse da comunidade científica devido às inúmeras possibilidades de funcionalização das estruturas, podendo encontrar potencial aplicação nas áreas de biomedicina,³³ sistemas de liberação de fármacos,³⁴ catálise heterogênea,³⁵ sensores³⁶ e optoeletrônica.³⁷

1.2 Polímeros de Coordenação Infinitos

Como apresentado anteriormente, as MOFs são essencialmente sólidos cristalinos devido à organização das unidades de repetição metálicas e orgânicas em suas estruturas. Sendo assim, a difração de raios X (DRX) de pó e de monocristais são as técnicas de caracterização mais utilizadas para elucidação estrutural.³⁸ Os difratogramas de raios X de pó de MOFs frequentemente apresentam picos bem definidos que podem ser indexados em fases cristalinas. Em alguns casos, no entanto, os difratogramas podem apresentar picos alargados,^{39–41} principalmente os sintetizados na forma de nanopartículas (*Nanoscale Coordination Polymers* – NCPs).^{42–44} Em nanocristalitos com diâmetros menores que 100 nm, os picos do difratograma de raios X podem sofrer efeitos de alargamento e supressão de intensidade. Estes fenômenos podem ser estudados utilizando a equação de Scherrer (Equação 1),⁴⁵ que relaciona o diâmetro do domínio cristalino com a largura à meia altura do pico de difração:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Equação 1

Onde:

- D é o diâmetro médio dos domínios cristalinos, que podem ser menores ou iguais ao diâmetro dos grãos, que por sua vez podem ser menores ou iguais ao diâmetro das partículas;
- K é um fator de forma adimensional, com valor próximo da unidade, mas que varia dependendo da morfologia do cristalito. O fator de forma tem um valor típico de aproximadamente 0,9 para partículas esféricas;
- λ é o comprimento de onda da radiação X;
- β é a largura à meia altura (*Full Width at Half Maximum* – FWHM) do pico em radianos, após correção da linha de base;
- θ é o ângulo de Bragg.

A equação de Scherrer é frequentemente utilizada para se obter tamanhos médios de cristalitos a partir de difratogramas de raios X.⁴⁵ No entanto, conforme indicado pelo fator D, esta equação nem sempre pode ser utilizada para determinar o diâmetro das partículas de um material, visto que uma partícula pode ser formada por

diversos grãos ou domínios cristalinos. Em alguns casos, polímeros de coordenação com diâmetros de partícula maiores que 1000 nm podem apresentar padrões de DRX (obtidos por técnicas convencionais) com picos alargados e baixa relação sinal-ruído. Nestes casos, as partículas são formadas por múltiplos nanodomínios cristalinos interconectados, mas orientados randomicamente. Quando estes compostos foram inicialmente relatados, os autores atribuíram o nome de polímeros de coordenação infinitos (*Infinite Coordination Polymers* – ICPs).^{46–48} A baixa intensidade e os picos alargados observados por técnicas convencionais de DRX indicava que a microestrutura não apresentava o grau de organização previsto para as MOFs clássicas, não sendo apropriada, portanto, a nomenclatura de MOFs. As partículas de ICPs, portanto, são frequentemente obtidas na forma de micro ou nanopartículas compostas por nanocristalitos desorganizados, evidenciando a razão pela qual estes materiais apresentam dificuldade na caracterização por DRX convencional.^{49–52} Este fato faz com que a caracterização estrutural de partículas de ICPs seja de maior complexidade em comparação às MOFs clássicas. Parte das propriedades dos ICPs são dependentes do tamanho e da forma das partículas (já foram relatadas na literatura a preparação de nano- e micropartículas esféricas, cúbicas, em formato de bastões, entre outras).⁴⁶ Frequentemente são relatadas partículas esféricas, sendo uma forma que minimiza a energia livre interfacial entre a superfície do material e o solvente utilizado na síntese. Um mecanismo de formação das partículas está representado na Figura 3, proposto a partir de um estudo de microscopia eletrônica de varredura em um ICP baseado em Zn^{2+} .^{46,53}

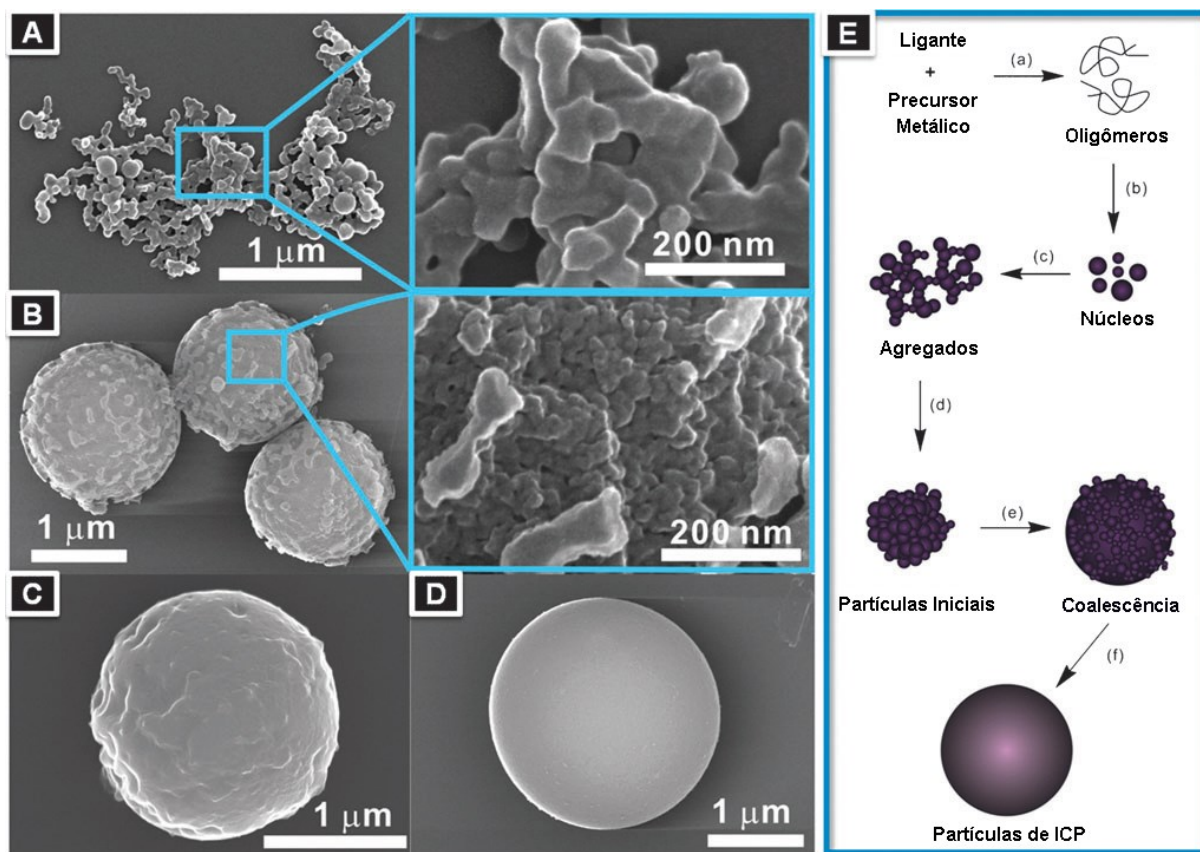


Figura 3. (A) - (D) Estudo do mecanismo de formação de ICPs esféricos por MEV (resolvido no tempo); (E) Mecanismo proposto para a formação de partículas de ICPs.

Fonte: Adaptada de 46.

Na solução precursora, os íons metálicos e ligantes orgânicos se unem formando os primeiros oligômeros, que irão definir a estrutura do polímero de coordenação (2D ou 3D).⁵⁴ Esses oligômeros se combinam para produção de núcleos (processo de nucleação), que por sua vez possuem domínios cristalográficos bem definidos. As superfícies dos núcleos muito provavelmente apresentam sítios abertos para ligação, permitindo o crescimento e polimerização via química de coordenação, formando agregados. Estas primeiras etapas são relativamente rápidas em meios com altas concentrações dos precursores. A concentração de ligantes e íons metálicos diminui ao longo do tempo, assim como a velocidade do processo de nucleação. Assim, o processo de crescimento secundário (coalescência) torna-se dominante, resultando em partículas esféricas de ICP com superfícies lisas. No entanto, a coalescência das sementes não é organizada, formando agregados com planos cristalográficos orientados em direções aleatórias (alta entropia).

Com um estudo de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), Yin e colaboradores puderam observar diferentes “ilhas cristalinas” na superfície de nanoesferas de ICP baseadas no íon gadolínio(III) em combinação com um metaloligante,⁵⁵ como apresentado na Figura 4.

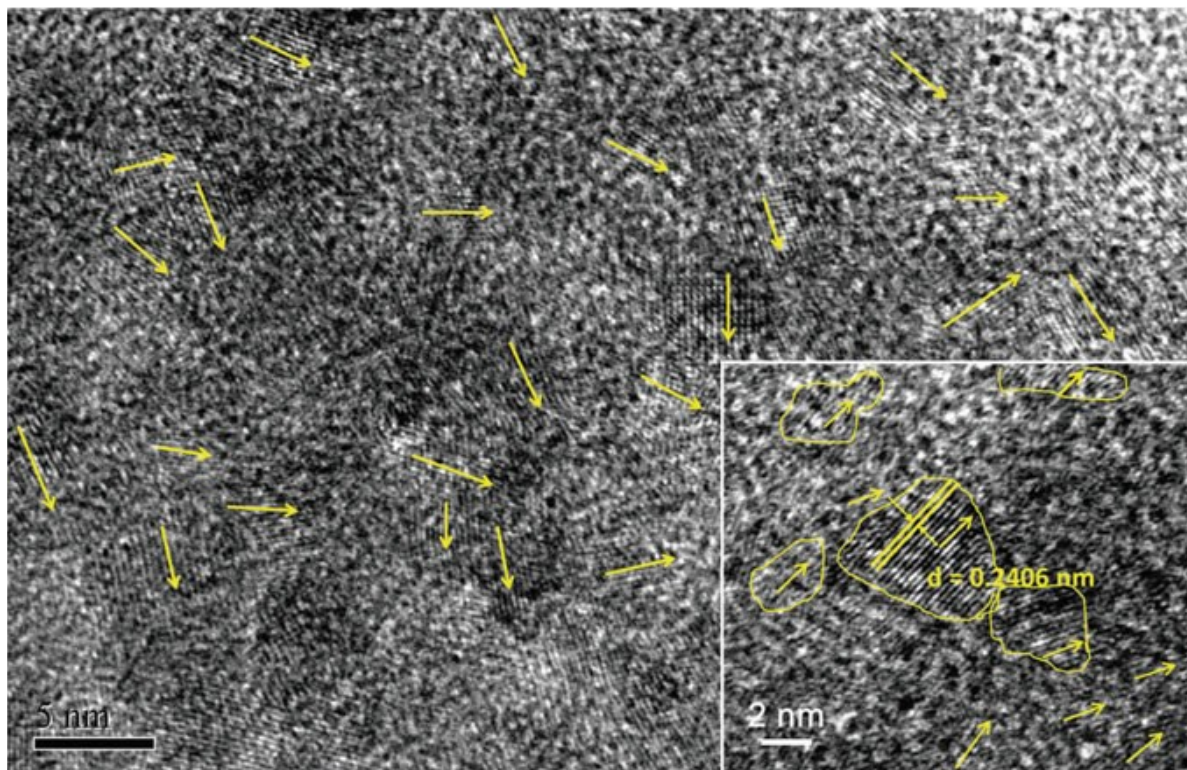


Figura 4. Imagem HRTEM de uma nanoesfera de ICP $\text{Ru(II)[4,4'-(COOH)}_2\text{bipyridyl(bpy)]}_3\cdot\text{Cl}_2\cdot\text{Gd}_{1,3}\cdot(\text{H}_2\text{O})_7$; as franjas de rede são destacadas em amarelo.

Fonte: 55.

As ilhas cristalinas observadas no HRTEM estão muito provavelmente relacionadas aos núcleos, que coalescem de forma aleatória para formar os agregados, conforme apresentado na Figura 3. Sendo assim, as partículas não crescem epitaxialmente, mas formam estruturas esféricas com tamanho autolimitado, adotando essa forma para minimizar a energia livre interfacial entre as superfícies das partículas e o solvente. As orientações aleatórias dos planos cristalográficos, assim como o tamanho reduzido de cada ilha cristalina, se correlacionam com o comportamento observado nos difratogramas de raios X de pó característicos destes materiais (picos alargados e baixa intensidade devido ao tamanho reduzido e ao fenômeno de espalhamento dos raios X). Como esta distribuição aleatória de domínios pode levar ao bloqueio dos poros, a área específica e porosidade dos ICPs

frequentemente apresentam valores mais baixos quando comparados aos de MOFs clássicas. Vale ressaltar que os materiais conhecidos como “MOFs amorfas” são compostos diferentes dos ICPs. Neste caso, micro- ou nanocristais de MOFs são submetidos a situações de estresse mecânico ou térmico, perdendo, assim, sua cristalinidade (ordenamento a curtas distâncias).⁵⁶

Por apresentarem a mesma estrutura das MOFs, os reagentes para a síntese de ICPs envolvem sais metálicos e ligantes orgânicos (ou metaloligantes) polidentados com sítios de coordenação distribuídos em ponte, dispersos em um solvente ou mistura de solventes.⁵⁷ A síntese de ICPs que apresentam partículas esféricas envolve dois principais métodos relatados: precipitação direta à temperatura ambiente ou aquecimento (síntese solvotérmica convencional^{58–61} ou assistida por micro-ondas⁶²). Em uma das primeiras referências sobre o tema, Mirkin e colaboradores relataram partículas esféricas de ICPs obtidas por precipitação direta, em 2005.³⁹ Para isto, solubilizaram um ligante organometálico (base de *Schiff* binaftil bis-metalotridentada funcionalizada com carboxilato - BMSB) e acetato de zinco(II) em piridina (solvente). Após a adição de um solvente pouco polar (éter dietílico ou pentano), ocorreu a formação espontânea de partículas de ICP esféricas a partir da ligação entre os grupos carboxilato do ligante e o íon zinco(II).

Os ICPs também podem apresentar propriedades de porosidade permanente e alta estabilidade térmica (comparados aos compostos de coordenação de baixa nuclearidade, podendo chegar até ~ 500 °C),⁶³ somadas às formas esféricas e tamanhos de partícula na escala micro- e nanométrica. Estas propriedades tornam estes materiais interessantes para aplicações em biomedicina,^{47,64} sensores,^{65,66} precursores para materiais inorgânicos^{67,68} e fotônica.^{61,69}

1.3 Polímeros de Coordenação Baseados em Metais Terras-Raras

Os polímeros de coordenação podem apresentar características específicas conferidas pelos metais ou ligantes em suas estruturas. Dentre os vários metais possíveis de serem utilizados, os terras-raras (Sc, Y e lantanídeos) se destacam por apresentarem propriedades únicas (catalíticas, luminescentes e magnéticas) e comportamento químico semelhante. Estas características podem ser aproveitadas em sólidos de coordenação, utilizando os íons terras-raras como centros metálicos da estrutura ou hóspedes nos poros (no caso de MOFs).⁷⁰

Dentre as propriedades supracitadas, a fotoluminescência originada de transições eletrônicas em íons lantanídeos trivalentes destaca-se por apresentar características espectroscópicas únicas, tais como, em sua maioria, grandes deslocamentos *Stokes* e longos tempos de vida do estado excitado (frequentemente maiores que 10^{-4} s).⁷¹ No caso específico dos íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}),^{72,73} as transições eletrônicas intraconfiguracionais $4f - 4f$ são o principal alvo dos estudos espectroscópicos. Dependendo do íon Ln^{3+} é possível obter emissão nas regiões do infravermelho (Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}), visível (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}) e ultravioleta (Gd^{3+}).⁷⁴

Os íons Ln^{3+} possuem configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^n$ e normalmente apresentam altos números de coordenação (6 – 12) quando combinados com ligantes que não ofereçam grande efeito estérico.⁷⁵ Os orbitais de valência $4f$ são pouco influenciados pelos ligantes (baixo efeito de campo cristalino) devido a blindagem dos orbitais externos preenchidos $5s^2$ e $5p^6$. Este efeito faz com que as transições $4f - 4f$ sejam pouco perturbadas pelo ambiente químico e, por isso, normalmente apresentam bandas de emissão estreitas (FWHM ~ 1 nm) com alta pureza de cor.⁷⁶ A perturbação na degenerescência dos orbitais $4f$ se dá em diferentes magnitudes, levando a uma hierarquia no desdobramento dos níveis de energia. Tomando como exemplo o íon Eu^{3+} ,⁷⁷ que apresenta a configuração de valência $4f^6$, observa-se um grande efeito da repulsão intereletrônica (termos ^{2S+1}L , onde S é o momento angular de spin total e L o momento angular orbital total), com uma ordem de grandeza espectroscópica de 10^4 cm^{-1} . O acoplamento *spin*-orbital (J), que pode ser definido como a interação do momento magnético de *spin* do elétron com seu movimento ao redor do núcleo, resulta em desdobramentos ($^{2S+1}L_J$) de energia da ordem de 10^3 cm^{-1} . Como citado anteriormente, os efeitos de campo cristalino (níveis Stark) são pouco expressivos em íons Ln^{3+} e, portanto, os desdobramentos ($2J + 1$) passam a ser da ordem de 10^2 cm^{-1} , dependendo principalmente da simetria do íon na rede. A Figura 5 apresenta um diagrama de energia simplificado para o íon Eu^{3+} .

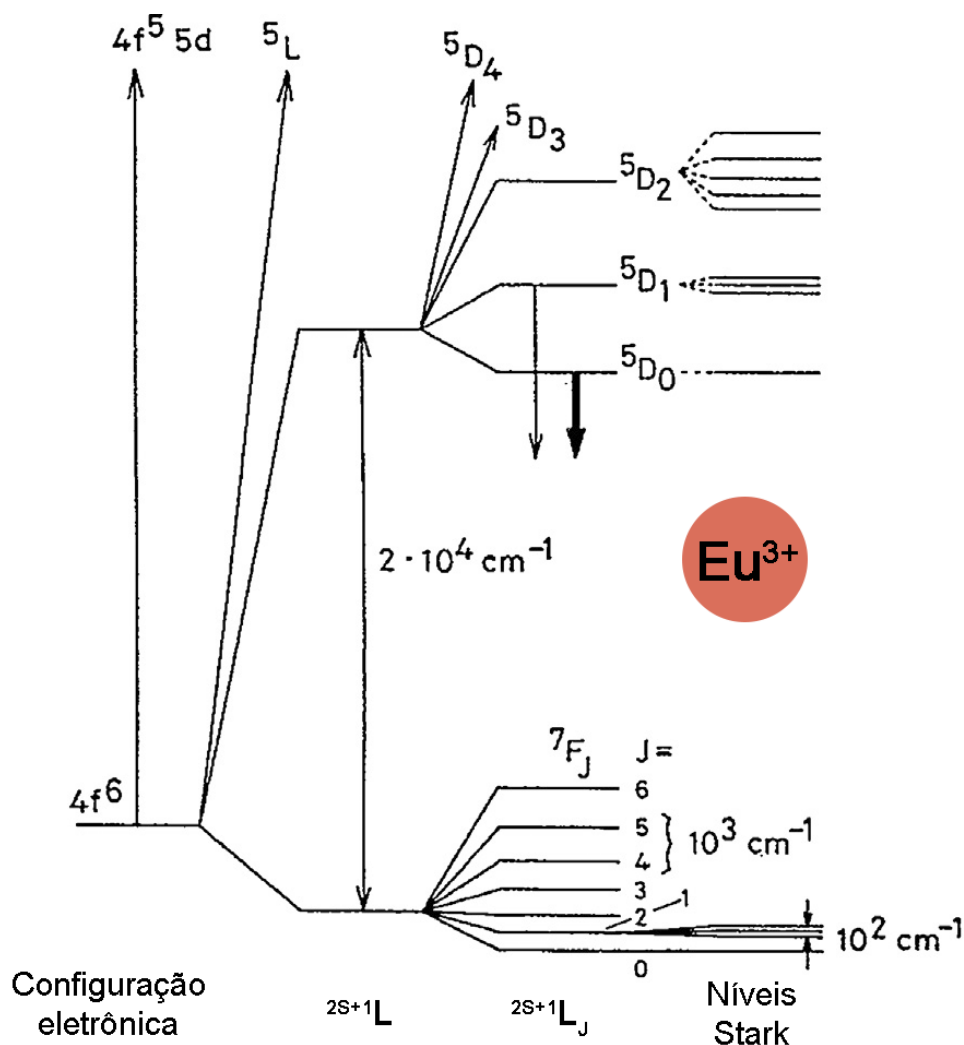


Figura 5. Diagrama de energia para Eu^{3+} indicando a hierarquia de desdobramentos dos níveis de energia promovida por repulsão coulômbica intereletrônica (termos $2S+1L$), acoplamento *spin*-órbita (termos $2S+1L_J$) e efeitos de campo cristalino (níveis *Stark*).

Fonte: Adaptado de 77.

No que diz respeito à excitação por radiação ultravioleta, observa-se que os íons Ln^{3+} possuem baixa absorvidade molar, visto que as transições $f - f$ são proibidas por regras de seleção de paridade ($\Delta L = \pm 1$) e, portanto, apresentam baixa probabilidade de ocorrência. A utilização de ligantes orgânicos como “antenas” para transferência de energia promove a população dos estados excitados dos Ln^{3+} , aumentando a probabilidade de transição. Para que essa transferência seja eficiente, a diferença de energia entre os estados excitados do ligante e do íon lantanídeo(III) deve estar entre $2500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ (para evitar retrotransferência e, consequentemente, perdas não-radiativas).⁷⁸ Tendo em vista os valores de energia, é possível projetar materiais com altos valores de rendimento e eficiência quântica.⁷⁹

Em compostos de coordenação onde a emissão é obtida por *down-shifting*, a luminescência pode ser intensificada com a transferência de energia promovida pelo ligante (de preferência, um eficiente absorvedor de radiação). O processo de absorção, transferência de energia e emissão é conhecido como efeito antena,^{80,81} exemplificado na Figura 6 para um composto de coordenação de Eu^{3+} .

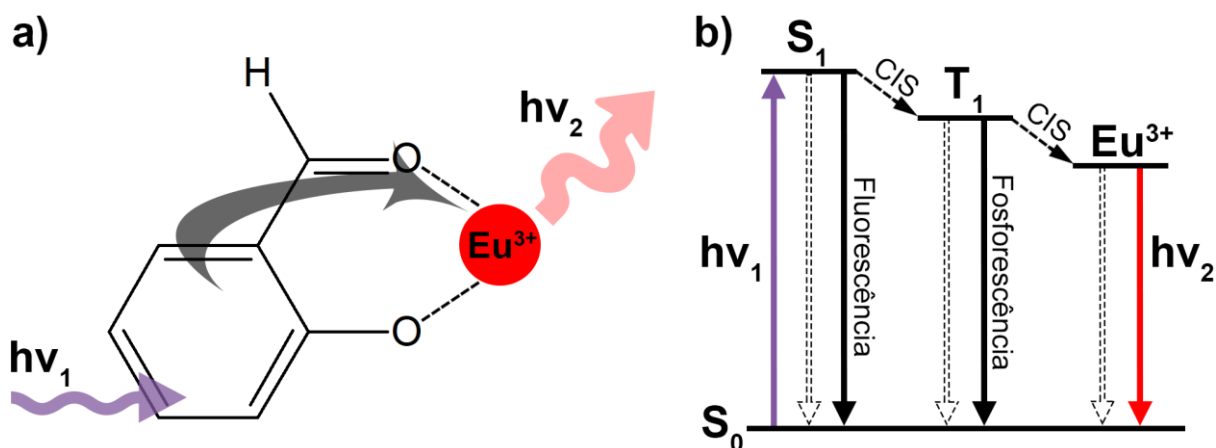


Figura 6. Efeito antena em um composto de coordenação contendo íon Eu^{3+} . Representação esquemática (a) e em termos de níveis de energia (b) dos processos que podem ocorrer desde a absorção da radiação de excitação até a emissão.

Fonte: Autor.

Neste caso, o ligante absorve radiação de alta energia ($h\nu_1$ – seta roxa), passando do estado fundamental (S_0) para o estado singleto excitado (S_1). O estado excitado é instável e pode perder energia por transições não-radiativas (setas tracejadas) ou radiativas, de duas principais formas: emitindo fótons por fluorescência, perdendo energia diretamente do estado excitado para o estado fundamental ($S_1 \rightarrow S_0$); transferindo energia para um estado tripleto excitado (T_1) via cruzamento intersistema (CIS). Os elétrons no estado T_1 , por sua vez, podem retornar para o estado fundamental, emitindo fótons por fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$, transição proibida pela regra de seleção de spin – apresenta maior tempo de vida no estado excitado). No entanto, devido à presença de íons európio(III) na estrutura com estados excitados de menor energia em relação ao T_1 do ligante, pode ocorrer uma transferência de energia intramolecular, promovendo a população dos níveis emissores de Eu^{3+} (há também a possibilidade de transferência de energia diretamente do estado S_1 do ligante para o estado emissor de Eu^{3+}). Os elétrons nestes níveis emissores perdem energia, retornando para o estado fundamental e emitindo fótons ($h\nu_2$). O efeito antena

é definido, portanto, como o fenômeno que envolve a absorção de radiação ultravioleta por um ligante (em geral, contendo anéis aromáticos), a transferência desta energia para o centro metálico e a emissão de fótons.

As principais transições intraconfiguracionais $4f-4f$ de íons Ln^{3+} se manifestam como emissão de luz em bandas finas, em diversos comprimentos de onda. A Figura 7 apresenta um diagrama de energia com as principais transições radiativas que podem ocorrer nos íons Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} e Tm^{3+} (íons que podem apresentar emissão na região visível do espectro eletromagnético).

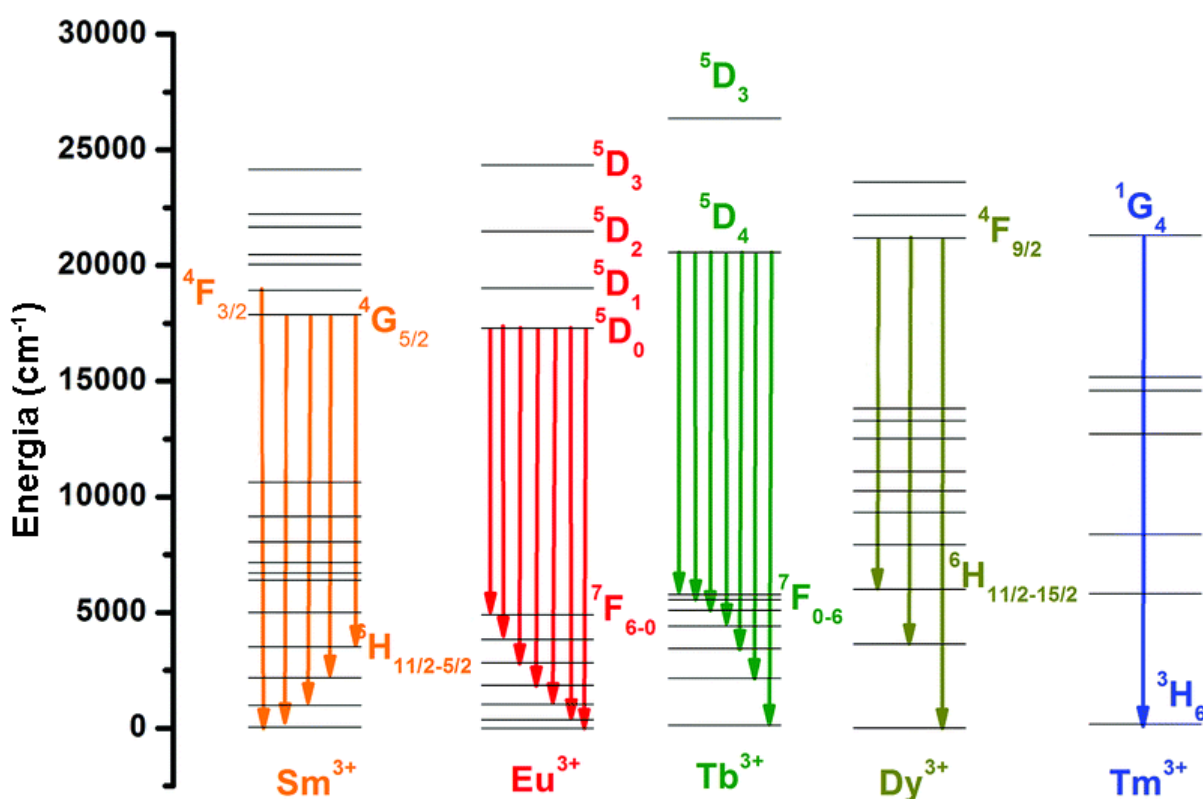


Figura 7. Diagrama parcial de energia indicando as transições eletrônicas radiativas que podem ocorrer nos íons Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} e Tm^{3+} .

Fonte: Adaptado de 74.

Mais especificamente em relação aos polímeros de coordenação contendo íons Ln^{3+} como vértices da estrutura (*lanthanide coordination polymers* – Ln-CPs), observam-se linhas espectrais mais alargadas quando comparadas aos espectros de emissão dos íons em outras matrizes. Isto se deve muito provavelmente ao fato de que a rede polimérica fornece uma condição para a formação de uma estrutura de bandas de níveis de energia, com ambientes químicos diferentes dependendo do sítio

onde se encontra o íon Ln^{3+} .⁸² A presença de defeitos, fônons e hóspedes nos poros, assim como efeitos da superfície das partículas, podem contribuir para o desdobramento dos níveis de energia dos Ln^{3+} , levando ao alargamento das linhas espectrais.

Os ligantes mais comuns utilizados na síntese de Ln-CPs possuem grupos carboxilatos ($-\text{COO}^-$), devido à facilidade de coordenação com Ln^{3+} por interações base dura – ácido duro de Lewis, segundo a teoria ácido-base de Pearson. Além disso, como já citado anteriormente, a utilização de ligantes aromáticos ou que apresentem outros tipos de ligações duplas conjugadas podem garantir uma eficiente absorção da radiação ultravioleta de excitação. Sendo assim, os ácidos e sais carboxílicos aromáticos são candidatos ideais para a síntese destes compostos.⁸³ Como estas moléculas possuem elétrons deslocalizados em orbitais π , muitas delas apresentam luminescência na região visível do espectro eletromagnético. Esta propriedade é mantida ou intensificada quando coordenado a um íon terra-rara não-emissor, como Y^{3+} , La^{3+} ou ainda Gd^{3+} (visto que o nível emissor $^6\text{P}_{7/2}$ do íon Gd^{3+} possui energia muito alta quando comparada ao T_1 de ligantes orgânicos comuns e o efeito antena não ocorre). Ln-CPs sintetizados com estes íons são frequentemente utilizados para calcular a energia de T_1 dos ligantes.⁸⁴

1.4 Aplicações de Polímeros de Coordenação Baseados em Terras-Raras

Polímeros de coordenação baseados em metais terras-raras possuem potencialidade de aplicação^{85,86} principalmente como sensores luminescentes de substâncias químicas.⁸⁷ Também podem ser utilizados para adsorção e separação de gases,⁸⁸ bioimageamento,⁸⁹ termômetros luminescentes,^{90,91} catalisadores,⁹² *templates* para obtenção de compostos inorgânicos,⁵¹ além do uso como emissores de luz.⁹³ Como os polímeros de coordenação são materiais sólidos normalmente obtidos na forma de pó ou monocristais, há um grande interesse no desenvolvimento de novas formas para processamento dos compostos, tais como filmes,^{94,95} compósitos⁹⁶ e géis.⁹⁷

1.4.1 Sensores químicos luminescentes

Para que um material seja utilizado como sensor, alguma propriedade deve sofrer alterações mensuráveis após um estímulo. No caso de polímeros de coordenação baseados em íons terras-raras, a principal propriedade utilizada como

parâmetro é a luminescência.⁹⁸ Como descrito anteriormente, em Ln-CPs, a emissão pode ser originada a partir de transições intraligante ($^1\pi^* \rightarrow ^1\pi$ ou $^3\pi^* \rightarrow ^1\pi$) ou das transições $4f - 4f$ do íon lantanídeo(III), ocorrendo preferencialmente nesse último caso através do efeito antena.⁶⁵ As propriedades de alguns polímeros de coordenação (como alta porosidade e possibilidade de funcionalização) somadas às propriedades ópticas características dos íons Ln^{3+} (como tempos de vida longos, na ordem de ms, alta pureza de cor de emissão e grandes deslocamentos *Stokes* ou pseudo-*Stokes*) tornam estes materiais plataformas ideais para sensores fotoluminescentes.⁸⁷ Para utilizar estes materiais para detecção de substâncias químicas, a intensidade ou a energia das bandas de emissão devem ser alteradas na presença do analito de interesse.⁹⁹ O efeito observado dependerá da espécie a ser detectada e da estrutura do polímero de coordenação. A presença de grupos funcionais na molécula do ligante orgânico, assim como a existência de solventes coordenados ou sítios não-coordenados no centro metálico, pode influenciar nas interações do polímero de coordenação com demais substâncias em contato com o material.¹⁰⁰ Estas interações podem ser de *Van der Waals*, ligações de hidrogênio ou ligações coordenadas/covalentes.¹⁰¹ A detecção baseada em fotoluminescência pode apresentar alta sensibilidade, tempos de resposta rápidos (na ordem de ms) e pode ser aplicada a diferentes analitos, tendo em vista os diversos mecanismos envolvidos nos processos de emissão de luz.¹⁰¹ Encontra-se relatada na literatura a detecção de cátions^{102,103} e ânions em solução,¹⁰⁴ compostos nitroaromáticos explosivos,¹⁰⁵ compostos orgânicos voláteis,^{100,106} pequenas moléculas,¹⁰⁷ proteínas,¹⁰⁸ antibióticos^{109,110} e pesticidas.¹¹¹

De modo geral, os sensores químicos baseados em polímeros de coordenação são utilizados para detectar analitos em fase gasosa/vapor ou em fase líquida (dispersos). Existem quatro principais parâmetros que devem ser considerados ao se propor um material sensor: seletividade, sensibilidade, limite de detecção e tempo de resposta.¹¹² A seletividade está relacionada à especificidade do sensor em relação a um determinado analito, ou seja, a capacidade do sensor de interagir com uma substância específica em relação a outras presentes no meio. A sensibilidade é o parâmetro que determina qual o mínimo incremento de concentração de analito é necessário para provocar uma perturbação na propriedade do sensor a ser medida. Já o limite de detecção é o menor valor de concentração do analito que pode ser detectada com precisão (reprodutibilidade) e exatidão, tendo relação direta com a

razão sinal/ruído da medida. Por fim, o tempo de resposta do sensor é o intervalo de tempo necessário para observar a alteração na propriedade do material após a ocorrência da perturbação. Este fator é importante principalmente nos casos em que o analito sofre degradação com o tempo.

Um esquema da produção de um dispositivo sensor a partir de uma MOF está representado na Figura 8.

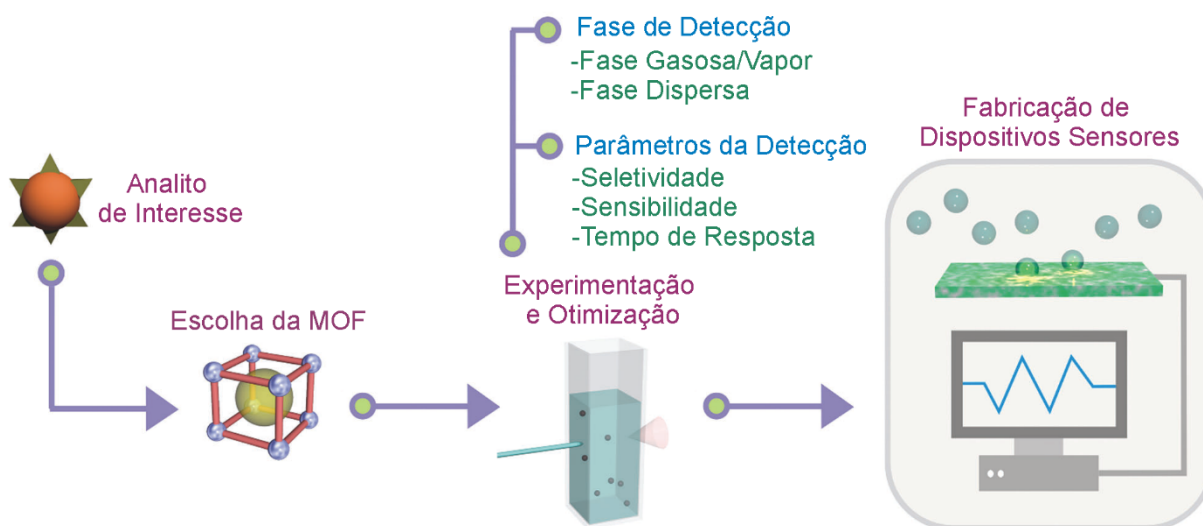


Figura 8. Representação esquemática da produção de um dispositivo sensor a partir de uma MOF.

Fonte: Adaptado de 112.

O uso de partículas micro- ou nanoesféricas de ICPs como sensores químicos em solução aquosa apresenta diversas vantagens em relação às MOFs clássicas.^{113,114} A forma esférica e tamanhos reduzidos conferem aos ICPs uma maior dispersibilidade e, conseqüentemente, leva à formação de suspensões mais estáveis.^{60,103} Isto permite eliminar o erro relacionado à sedimentação das partículas do sensor durante a detecção, o que pode ocasionar uma supressão da luminescência. Além disso, a maior superfície de contato diminui o tempo de resposta necessário para aquisição de uma medida.¹¹³

A grande maioria dos Ln-CPs contendo apenas um tipo de íon Ln^{3+} apresenta o fenômeno de aumento ou supressão (*enhancement* ou *quenching* em inglês, respectivamente) da intensidade de luminescência após exposição a um analito. De modo geral, as medidas se baseiam nos espectros de emissão com excitação fixada na região das transições intraligante, para aproveitar a intensificação de sinal que o efeito antena proporciona. Existem diversos mecanismos possíveis para alteração na

luminescência.^{115–117} Em alguns casos, o analito interage com a parte orgânica ou com os centros metálicos por interações intermoleculares ou covalentes, causando perturbações na nuvem eletrônica (nos orbitais moleculares) da matriz emissora (sensor). Estas perturbações podem alterar a população eletrônica dos estados excitados do íon lantanídeo(III), sendo observado um aumento ou uma supressão da intensidade de emissão.^{118,119} Uma outra possibilidade é o efeito competitivo de absorção da radiação de excitação entre o analito e o sensor, levando à supressão da luminescência.

As alterações na intensidade de uma banda de emissão podem ser mensuradas e correlacionadas com a concentração da substância a ser detectada utilizando a equação de *Stern-Volmer* (Equação 2):

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[A]$$

Equação 2

Onde:

- I e I_0 correspondem às intensidades máximas de uma banda de emissão do material em um comprimento de onda específico na presença e ausência do analito, respectivamente;
- K_{SV} representa a taxa de aumento ou supressão da luminescência;
- $[A]$ é a concentração do analito.

Com a variação da intensidade de emissão em função da quantidade do analito, é possível obter uma curva de calibração I_0/I versus concentração com comportamento, de modo geral, linear. O limite de detecção (*limit of detection*, LOD) pode ser calculado a partir do desvio padrão da curva (σ) e do fator K_{SV} (Equação 3):¹²⁰

$$LOD = \frac{3\sigma}{K_{SV}}$$

Equação 3

Alguns polímeros de coordenação podem ainda apresentar emissão do ligante combinada a do íon Ln^{3+} (quando o efeito antena não é tão eficiente) ou relacionada

a dois ou mais íons Ln^{3+} diferentes presentes na estrutura (materiais dopados bimetálicos ou trimetálicos).^{121,122} Dentro do contexto de sensores luminescentes multimetálicos, a presença de bandas de emissão com origem em mecanismos distintos dentro do mesmo material torna possível a utilização do método ratiométrico de detecção.¹²³ Neste método, se estabelecem razões entre as intensidades relacionadas a duas ou mais bandas de emissão diferentes. A detecção ratiométrica possui como principal vantagem a autocalibração do sensor, visto que a razão estabelecida independe dos valores absolutos de intensidade das bandas. Para que este método possa ser utilizado, no entanto, o analito deve interagir com o polímero de coordenação por um mecanismo específico, de modo que as bandas apresentem comportamentos distintos com o aumento da concentração.

1.4.1.1 Detecção de íons

Um dos principais tipos de analitos detectados por polímeros de coordenação luminescentes são íons presentes em solução. A detecção de cátions metálicos, por exemplo, é de extrema importância para controle de qualidade da água de rios, efluentes e represas, já que diversos metais apresentam alta toxicidade e capacidade de bioacumulação. Íons metálicos podem interagir com regiões de alta densidade eletrônica na estrutura do sensor, interferindo nos processos de transferência de energia.¹²⁴ Pode-se citar como exemplo a detecção de Cu^{2+} por um ICP baseado no íon Eu^{3+} e ácido isoftálico como ligante, relatada por Cho e colaboradores.¹²⁵ Este composto foi sintetizado sobre um núcleo de sílica (sílica@EuCP), tendo em vista que a interação do material com os analitos ocorre nas camadas mais superficiais da partícula. Os resultados indicaram que o composto era sensível à presença de Cu^{2+} , ocorrendo uma supressão da emissão. Esta supressão ocorre devido a interação do íon Cu^{2+} com uma base de Lewis presente na estrutura, neste caso sendo um dos oxigênios presente no grupo carboxilato do ligante. A Figura 9 apresenta os espectros de emissão, imagens de microscopia e uma visualização do efeito de supressão seletiva do íon Cu^{2+} para a amostra baseada em Eu^{3+} .

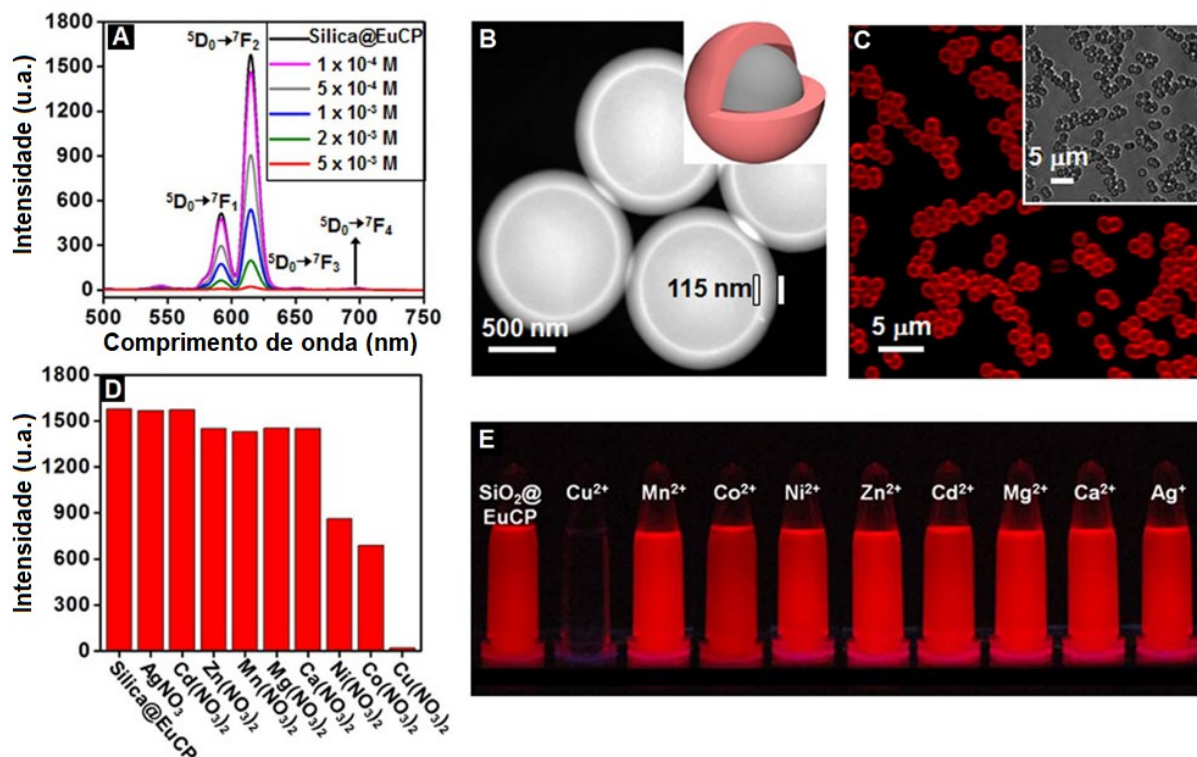


Figura 9. (A) Espectros de emissão de Sílica@EuCP indicando a supressão de luminescência causada por diferentes concentrações de íon Cu^{2+} ; (B) Imagem de microscopia de transmissão e representação esquemática da casca de EuCP sobre o núcleo de sílica; (C) Imagens de microscopia confocal e óptica (*Inset*) das microesferas de Sílica@EuCP; (D) Mudanças na intensidade de luminescência de Sílica@EuCP após imersão em várias soluções de íons metálicos (5 mmol L^{-1}); (E) Fotografias de suspensões de Sílica@EuCP após imersão em várias soluções de íons metálicos sob irradiação UV.

Fonte: Adaptado de 125.

Em relação a detecção de ânions, pode-se citar como exemplos F^- , PO_4^{3-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. O controle da concentração destas espécies em água é importante para evitar doenças (fluorose, no caso de F^- ; já $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ é potencialmente carcinogênico) ou processos de eutrofização (causado, em parte, devido ao excesso de PO_4^{3-} em rios e lagos).^{126–128} Quanto aos mecanismos de detecção, os ânions podem interagir com sítios de coordenação insaturados (*coordinative unsaturated sites - CUS*) ou substituir ligantes nos centros metálicos da estrutura dos polímeros de coordenação luminescentes, interferindo nos processos de transferência de energia.¹²⁹ Além disso, tanto cátions quanto ânions podem apresentar absorção de energia na mesma região de excitação do material, levando à supressão da emissão por efeito competitivo.¹²⁰

1.4.1.2 Detecção de biomarcadores

Um biomarcador é uma substância que indica a ocorrência de uma determinada função normal ou patológica de um organismo, ou uma resposta a um agente

farmacológico.^{130–134} Do ponto de vista patológico, a detecção destas moléculas se faz importante para que seja possível o diagnóstico e tratamento precoce. Dentre os polímeros de coordenação que podem detectar biomarcadores, pode-se citar como exemplo a MOF contendo o ligante 1,3,5-benzenotricarboxilato (BTC), íons Tb^{3+} como matriz e íons Eu^{3+} como dopantes (MOF **Tb:Eu-BTC**), sintetizada por Zhang e colaboradores.¹³⁵ Nesta MOF, ocorrem transferências de energia do ligante para os níveis $^5\text{D}_4$ (Tb^{3+}) e em seguida para os níveis $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_0$ (Eu^{3+}). Uma vez estes estados excitados populados, observa-se a emissão vermelha característica das transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} . O ácido 2,6-piridinodicarboxílico (ácido dipicolínico - DPA), que é um biomarcador para esporos de *Bacillus anthracis* (bactéria causadora da doença antraz), pode interromper esta transferência de energia substituindo moléculas de água coordenadas aos íons Tb^{3+} , como esquematizado na Figura 10. Este efeito causa a interrupção da transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, fazendo com que a cor de emissão do material mude gradualmente de vermelha para verde com o aumento da concentração de DPA. Sendo assim, uma relação ratiométrica linear semelhante a equação de Stern-Volmer pode ser estabelecida entre a razão de intensidades das transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Tb^{3+}) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}) (bandas mais intensas na maioria das MOFs contendo estes íons) e a concentração do analito.

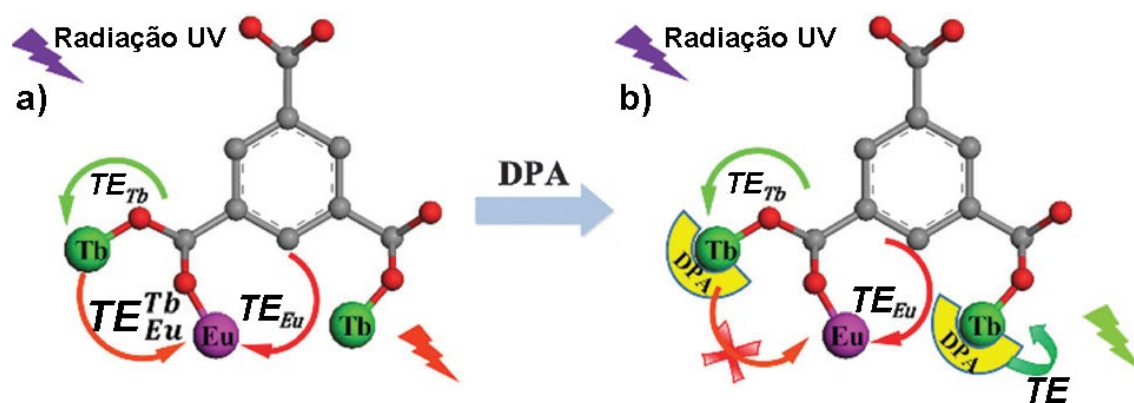


Figura 10. Esquema de detecção ratiométrica de DPA na MOF de **Tb:Eu-BTC**. (a) Representação da transferência de energia (TE) do ligante BTC para os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} e do Tb^{3+} para o Eu^{3+} , resultando em emissão predominantemente vermelha; (b) Supressão total da TE do íon Tb^{3+} para o Eu^{3+} pelo DPA, resultando em emissão predominantemente verde.

Fonte: Adaptado de 135.

1.4.2 Materiais emissores de luz

A propriedade de luminescência de polímeros de coordenação pode também ser aproveitada em dispositivos emissores de luz.¹³⁶ Um dos grandes interesses do setor industrial é a obtenção de materiais com emissão de luz branca, principalmente para uso em iluminação, seja em lâmpadas ou em telas de aparelhos eletrônicos.¹³⁷ Para que fosse possível relacionar matematicamente os comprimentos de onda com as cores observadas pelo olho humano, foram criados os espaços de cores e os diagramas de cromaticidade. No espaço de cores CIE 1931 (*Commission Internationale de l'Éclairage*), a luz branca ideal apresenta coordenadas no diagrama em (0,33, 0,33). Este diagrama de cromaticidade está apresentado na Figura 11.

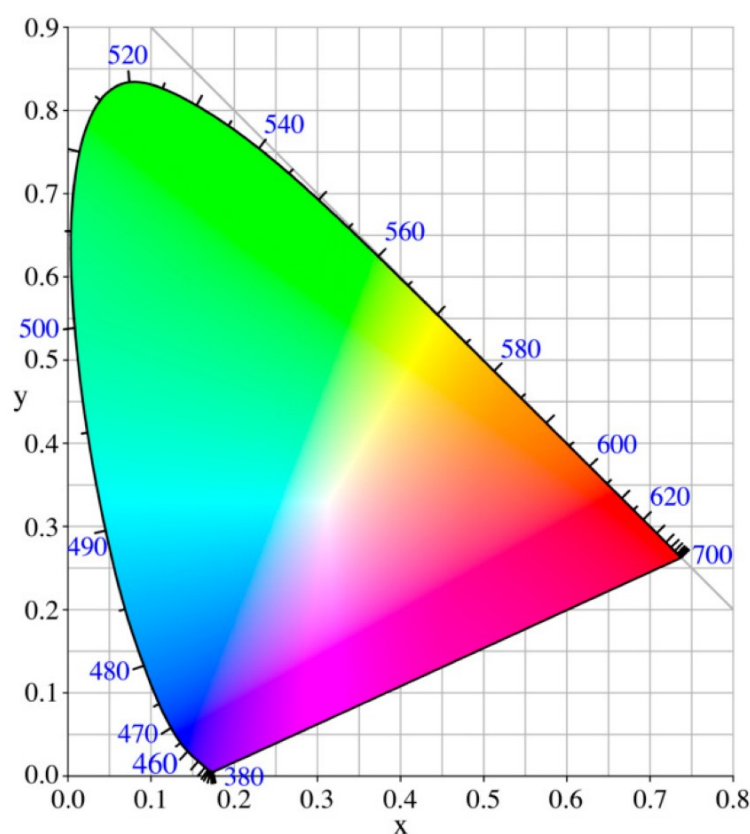


Figura 11. Diagrama de cromaticidade do espaço de cores CIE 1931.

Fonte: Obtido com o software *Spectra Lux* da Ponto Quântico.¹³⁸

Em materiais luminescentes, a luz branca artificial é frequentemente produzida a partir da combinação de duas (amarelo e azul – *yellow and blue* – YB) ou três (vermelho, verde e azul – *red, green, blue* – RGB) cores de emissão. Em polímeros de coordenação luminescentes, normalmente se utiliza a combinação da emissão do estado tripleto de ligantes aromáticos (que frequentemente apresentam uma banda

de emissão larga na faixa do azul/verde) juntamente com a emissão proveniente de íons metálicos d ou f .¹³⁹ Estes íons podem fazer parte da estrutura ou serem hóspedes no interior dos poros, no caso de MOFs. Mais especificamente em Ln-CPs, pode-se utilizar a dopagem de íons Ln^{3+} ativadores de forma precisa em matrizes contendo íons terra-rara não emissores (Y^{3+} , La^{3+} ou Gd^{3+}), a fim de se obter a cor de emissão desejada. Estas matrizes funcionam como “diluidores ópticos”, ou seja, impedindo que ocorra a supressão total da emissão do ligante a partir do mecanismo de efeito antena.¹⁴⁰

Uma das combinações mais frequentemente relatadas na literatura é a utilização de uma matriz de Gd^{3+} dopada com íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , conectados por ligantes que apresentem emissão na região do violeta/azul (400 – 450 nm). A similaridade entre os raios iônicos destes íons ($\text{Gd}^{3+} = 107,8$ pm, $\text{Eu}^{3+} = 108,7$ pm, $\text{Tb}^{3+} = 106,3$ pm) faz com que os materiais trimetálicos sejam isoestruturais aos compostos contendo apenas um íon, apresentando apenas pequenas modificações nas distâncias de ligação. O íon Gd^{3+} apresenta o nível emissor ${}^6\text{P}_{7/2}$ de alta energia, o que impossibilita a transferência via efeito antena, atuando assim como diluidor óptico. Pode-se citar como exemplo a Ln-MOF $\{[\text{Ln}_2(\text{BDPO})_{1.5}(\text{DMA})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}$, Eu^{3+} , Tb^{3+} ; $\text{H}_4\text{BDPO} = \text{N,N'}$ -bis(3,5-dicarboxifenil)-oxalamida; DMA = dimetilacetamida).¹⁴¹ A emissão de luz branca neste material foi alcançada na amostra contendo porcentagens molares = 62,85% de Gd^{3+} , 28,60% de Tb^{3+} e 8,55% de Eu^{3+} (amostra **1-Eu_{0,0855}Gd_{0,6285}Tb_{0,2860}**) com coordenadas no diagrama do espaço de cores CIE 1931 em (0,33, 0,34) utilizando excitação = 390 nm. A Figura 12 apresenta o diagrama de cromaticidade para esta amostra, indicando a possível sintonização de cores de emissão ao utilizar outros comprimentos de onda de excitação.

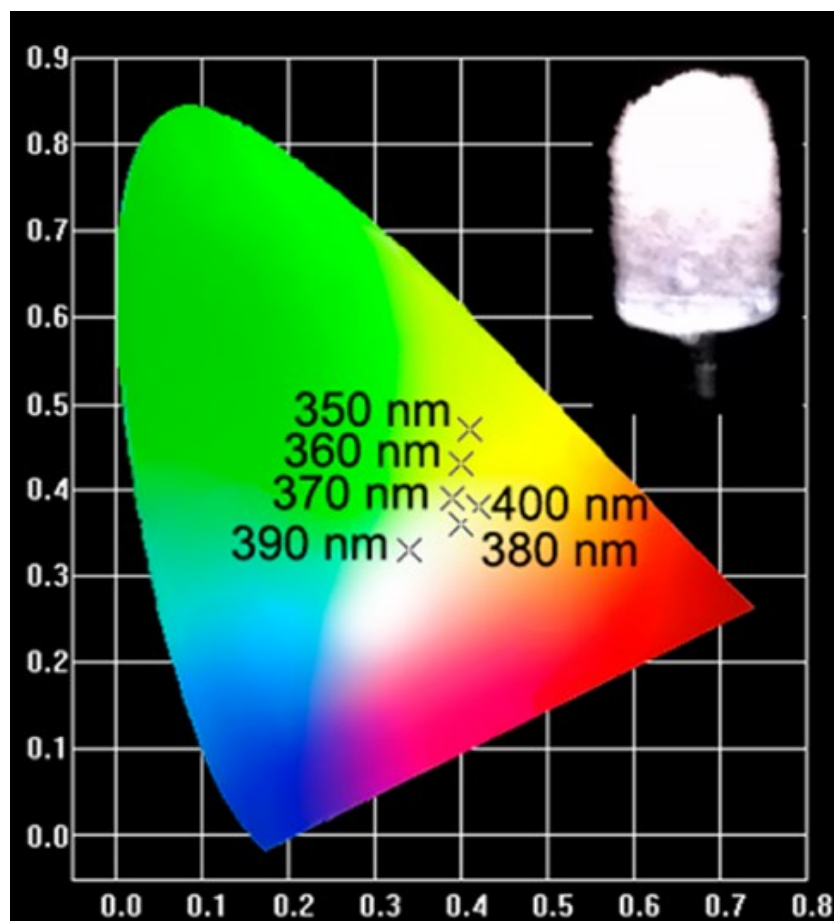


Figura 12. Diagrama de cromaticidade CIE para a amostra **1-Eu_{0,0855}Gd_{0,6285}Tb_{0,2860}** variando o comprimento de onda de excitação de 350 a 400 nm. *Inset:* LED ultravioleta de 385 nm revestido com a amostra **1-Eu_{0,0855}Gd_{0,6285}Tb_{0,2860}**.

Fonte: Adaptado de 141.

1.4.3 Uso de polímeros de coordenação como precursores (*templates*) para materiais inorgânicos

A estrutura e forma de partícula dos polímeros de coordenação podem ser aproveitadas para a obtenção de materiais inorgânicos a partir de transformações topotáticas. Tendo em vista a alta porosidade de MOFs e as diferentes morfologias de partícula de ICPs, uma das potenciais aplicações é a utilização destes materiais como precursores (ou *templates*) para materiais inorgânicos,^{51,142} tais como óxidos e sulfetos.^{67,143} Para isto, o polímero de coordenação é submetido a um processo de calcinação em altas temperaturas, com atmosfera controlada (ar, O₂, N₂, CO₂, argônio, etc.). A combustão dos componentes orgânicos da estrutura resulta em um material inorgânico (ou mistura), cuja composição dependerá dos precursores e da atmosfera utilizada.^{51,142,144} Esta aplicação, portanto, combina os conhecimentos de química reticular e síntese de polímeros de coordenação para obtenção de materiais inorgânicos com propriedades de interesse.

1.4.4 Filmes autossuportados baseados em polímeros de coordenação

Conforme discutido anteriormente, os polímeros de coordenação frequentemente são obtidos na forma de cristais ou pós. Isto dificulta o uso destes materiais na maioria das aplicações. Diversos estudos tem relatado maneiras de modelar os cristais e pós em filmes ou sólidos em macroescala.^{145–147} Uma das possibilidades inclui a incorporação do polímero de coordenação em outra substância diferente, formando um compósito, combinando as propriedades provenientes dos precursores.

Neste trabalho, o polimetilmetacrilato (PMMA) foi escolhido como o material para suporte dos polímeros de coordenação luminescentes. O PMMA apresenta excelentes propriedades mecânicas e ópticas, além de grande compatibilidade com MOFs e ICPs, sendo um material relativamente inerte e solúvel em solventes orgânicos (propanona, DMF, diclorometano, etc.).¹⁴⁸ De fato, este polímero orgânico apresenta uma grande janela de transparência na região visível do espectro eletromagnético, permitindo a observação da emissão proveniente do composto luminescente sem que haja supressão significativa.^{149,150}

2 OBJETIVOS

2.1 Gerais

O objetivo geral deste trabalho foi sintetizar, caracterizar e buscar aplicações para uma série de polímeros de coordenação infinitos baseados em íons terras-raras trivalentes, no ligante pirazol-3,5-dicarboxilato e no modulador de coordenação malonato, incluindo um estudo aprofundado das propriedades estruturais, morfológicas e luminescentes.

2.2 Específicos

- Sintetizar ICPs monometálicos utilizando os íons Y^{3+} , La^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} em combinação com o ligante carboxílico pirazol-3,5-dicarboxilato e o modulador de coordenação malonato;
- Sintetizar ICPs bimetálicos e trimetálicos utilizando como matrizes os íons Y^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , e como dopantes os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} e Tm^{3+} , em combinação com o ligante carboxílico pirazol-3,5-dicarboxilato e o modulador de coordenação malonato;
- Caracterizar os ICPs por difração de raios X de pó, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e análise térmica;
- Estudar a forma e o tamanho das partículas de ICPs por microscopia eletrônica de varredura e transmissão;
- Estudar as propriedades luminescentes dos compostos obtidos;
- Avaliar a potencialidade de utilização dos compostos luminescentes como sensores químicos para detecção de íons e moléculas;
- Avaliar a potencialidade de utilização dos ICPs como *templates* para obtenção de óxidos de terras-raras;
- Avaliar a potencialidade de incorporação dos ICPs luminescentes em filmes compósitos contendo polimetilmetacrilato (PMMA).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Sínteses

Todos os compostos químicos utilizados neste trabalho foram adquiridos da Sigma-Aldrich Brasil Ltda., sendo de grau analítico e utilizados sem purificação adicional (pureza: $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 99,99%; $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 99%; $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 99,99%; $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 99%; $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 99,9%; $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 99,99%). As amostras sintetizadas foram nomeadas conforme as regras apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Regras utilizadas na nomenclatura dos compostos.

Fonte: Autor.

<i>Terra-rara trivalente (TR^{3+}) precursor (matriz)</i>	<i>Presença de dopante (Ln^{3+}) e sua fração molar (X)</i>	<i>Método de síntese</i>
TR	:Ln_x	-M = assistida por micro-ondas
		-St = solvotérmica convencional
		-Dif = difusão em gel

Para exemplificar, uma amostra sintetizada por rota solvotérmica convencional, utilizando Eu^{3+} como precursor metálico sem dopagens ou aditivos foi nomeada **Eu-St**. Já uma amostra que foi sintetizada via micro-ondas a partir de Y^{3+} , dopada com 1% molar de Tb^{3+} foi nomeada **Y_{0,99}:Tb_{0,01}-M**.

3.1.1 Síntese de ICPs monometálicos

Foram realizadas sínteses de ICPs utilizando três diferentes metodologias: solvotérmico convencional, assistido por micro-ondas e difusão em gel. Para as sínteses, utilizou-se como precursor metálico o cloreto de terra-rara(III) hexahidratado, sendo estudados os íons Y^{3+} , La^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} . As quantidades adicionadas de cada componente foram pré-estabelecidas, sendo utilizados 0,1 mmol do precursor metálico, 0,1 mmol do ligante ácido pirazol-3,5-dicarboxílico e 0,2 mmol do modulador ácido malônico. As estruturas destas moléculas estão apresentadas na Figura 13.

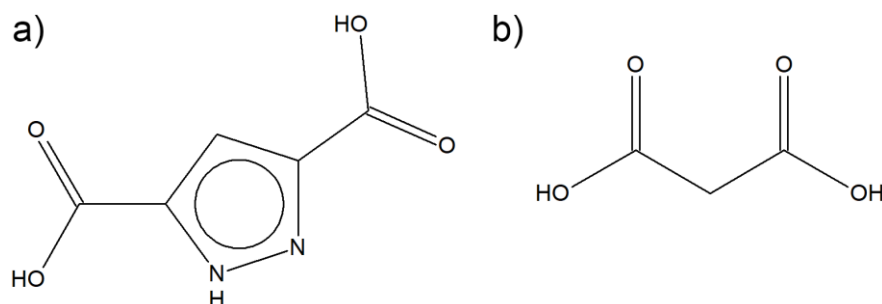


Figura 13. Estruturas do ligante ácido pirazol-3,5-dicarboxílico (a) e do modulador de coordenação ácido malônico (b).

Fonte: Autor.

3.1.1.1 Síntese solvotérmica assistida por micro-ondas

Para o método de micro-ondas, os precursores foram adicionados a 14 mL de água destilada, o pH foi ajustado para 4,0 utilizando solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e as respectivas soluções resultantes foram levadas ao ultrassom por 5 min. Os sistemas foram transferidos para um recipiente de vidro, que foi colocado em um reator de micro-ondas CEM Discover SP por 15 minutos a 150 °C, com potência de 299 W e pressão máxima de 2,0.10⁶ Pa. Ao fim de cada síntese foram obtidos pós brancos suspensos na solução de precursores, que foram centrifugados a 8000 rpm por 10 minutos, lavados com água e etanol e secos ao ar. Uma relação dos compostos sintetizados via rota assistida por micro-ondas está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. ICPs monometálicos sintetizados via síntese solvotérmica assistida por micro-ondas.

Fonte: Autor.

<i>Sal precursor</i>	<i>Aditivo</i>	<i>Amostra</i>	<i>Aparência da amostra</i>
YCl ₃ .6H ₂ O (0,1 mmol)	-	Y-M	Pó branco
LaCl ₃ .6H ₂ O (0,1 mmol)		La-M	Não houve formação
EuCl ₃ .6H ₂ O (0,1 mmol)		Eu-M	Pó branco com emissão vermelha sob $\lambda_{ex} = 254 \text{ nm}$
GdCl ₃ .6H ₂ O (0,1 mmol)		Gd-M	Pó branco
TbCl ₃ .6H ₂ O (0,1 mmol)		Tb-M	Pó branco com emissão verde sob $\lambda_{ex} = 254 \text{ nm}$
DyCl ₃ .6H ₂ O (0,1 mmol)		Dy-M	Pó branco

3.1.1.2 Síntese solvotérmica convencional

Para o método solvotérmico, o ligante ácido pirazol-3,5-dicarboxílico e o modulador de coordenação ácido malônico foram adicionados a 14 mL de água destilada, o pH foi ajustado para 4,0 utilizando solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e as respectivas soluções resultantes foram levadas ao ultrassom por 5 min. As misturas foram transferidas para copos de Teflon, que foram colocados em reatores de aço inoxidável. Os sistemas foram então levados para uma autoclave, que foi mantida a 150 °C por 3 dias. Após esse período, sólidos brancos foram obtidos para ambos os precursores de Eu³⁺ e Tb³⁺ (amostras **Eu-St** e **Tb-St**, respectivamente). Os pós foram filtrados, lavados com água e etanol e secos ao ar.

3.1.1.3 Síntese por difusão em gel

Para o método de difusão em gel, foi preparado um gel constituído por 0,100 g de pó de agarose em 5,0 mL de água (2%). A mistura foi aquecida até a agarose se dissolver completamente. O gel resultante foi então depositado em um tubo de vidro em forma de “U” e deixado em arrefecimento até a temperatura ambiente. O ligante ácido pirazol-3,5-dicarboxílico e o modulador de coordenação ácido malônico foram adicionados a 7,0 mL de água destilada e o pH foi ajustado para 4,0 usando solução de NaOH 1 mol L⁻¹. A solução resultante foi adicionada a um lado do tubo. No outro lado, foi adicionada uma solução de cloreto de európio(III) ou térbio(III) em 7,0 mL de água destilada. Os sistemas foram deixados sem perturbação, no escuro, por 2 semanas. Após esse período, partículas esféricas foram formadas na fase de gel (amostras **Eu-Dif** e **Tb-Dif** para Eu³⁺ e Tb³⁺, respectivamente), como pode ser observado na Figura 14. O gel foi redissolvido em água quente, as partículas foram filtradas, lavadas com água e etanol e secas ao ar.



Figura 14. Sistemas de difusão em gel no tubo em “U”, onde é possível observar as partículas de **Eu-Dif** (superior) e **Tb-Dif** (inferior).

Fonte: Autor.

3.1.2 Síntese de ICPs bimetálicos e trimetálicos

Para estas sínteses, foram utilizados os métodos solvotérmico assistido por micro-ondas e difusão em gel. Para ambos os métodos, os precursores foram adicionados a 14 mL de água destilada, o pH foi ajustado para 4,0 utilizando solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e em seguida a mistura foi levada ao ultrassom por 5 min. As quantidades de íons precursores e dopantes para cada amostra estão indicados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3. ICPs bimetálicos e trimetálicos sintetizados por rota solvotérmica assistida por micro-ondas.**Fonte:** Autor.

<i>Sal precursor</i>	<i>Dopante</i>		<i>Amostra</i>
TbCl ₃ .6H ₂ O (0,09975 mmol)	0,25% Eu ³⁺ (0,00025 mmol)		Tb_{0,9975}:Eu_{0,0025}-M
TbCl ₃ .6H ₂ O (0,0995 mmol)	0,5% Eu ³⁺ (0,0005 mmol)		Tb_{0,995}:Eu_{0,005}-M
TbCl ₃ .6H ₂ O (0,099 mmol)	1% Eu ³⁺ (0,001 mmol)		Tb_{0,99}:Eu_{0,01}-M
TbCl ₃ .6H ₂ O (0,0985 mmol)	1,5% Eu ³⁺ (0,0015 mmol)		Tb_{0,985}:Eu_{0,015}-M
TbCl ₃ .6H ₂ O (0,098 mmol)	2% Eu ³⁺ (0,002 mmol)		Tb_{0,98}:Eu_{0,02}-M
TbCl ₃ .6H ₂ O (0,0975 mmol)	2% Eu ³⁺ (0,0025 mmol)		Tb_{0,975}:Eu_{0,025}-M
TbCl ₃ .6H ₂ O (0,097 mmol)	3% Eu ³⁺ (0,003 mmol)		Tb_{0,97}:Eu_{0,03}-M
TbCl ₃ .6H ₂ O (0,096 mmol)	4% Eu ³⁺ (0,004 mmol)		Tb_{0,96}:Eu_{0,04}-M
TbCl ₃ .6H ₂ O (0,095 mmol)	5% Eu ³⁺ (0,005 mmol)		Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M
TbCl ₃ .6H ₂ O (0,08 mmol)	20% Eu ³⁺ (0,02 mmol)		Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M
YCl ₃ .6H ₂ O (0,099 mmol)	1% Tb ³⁺ (0,001 mmol)		Y_{0,99}:Tb_{0,01}-M
YCl ₃ .6H ₂ O (0,095 mmol)	5% Eu ³⁺ (0,005 mmol)		Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M
GdCl ₃ .6H ₂ O (0,099 mmol)	0,1% Tm ³⁺ (0,001 mmol)		Gd_{0,99}:Tm_{0,01}-M
GdCl ₃ .6H ₂ O (0,0979 mmol)	Eu ³⁺ (0,0001 mmol)	Dy ³⁺ (0,002 mmol)	Gd_{0,979}:Dy_{0,02}:Eu_{0,001}-M

Tabela 4. ICPs bimetálicos sintetizados por difusão em gel.**Fonte:** Autor.

<i>Sal precursor</i>	<i>Dopante</i>	<i>Amostra</i>
TbCl ₃ .6H ₂ O (0,08 mmol)	20% Eu ³⁺ (0,02 mmol)	Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-Dif
TbCl ₃ .6H ₂ O (0,06 mmol)	20% Eu ³⁺ (0,04 mmol)	Tb_{0,6}:Eu_{0,4}-Dif

As sínteses foram realizadas conforme descrito nas seções 3.1.1.1 e 3.1.1.3.

3.1.3 Ativação por troca de solvente

Visando a remoção de reagentes e demais contaminantes que podem ter permanecido nas amostras, realizou-se um processo de ativação por troca de solvente. O processo de ativação das amostras tal como sintetizadas foi realizado em um microtubo, partindo-se de 30 mg do ICP em contato com 2,0 mL de metanol, que foi trocado sucessivamente após 3 min, 30 min, 60 min e 24 h. A cada adição de metanol, o sistema foi agitado por 10 s em vórtex. Antes do processo de troca do metanol, o sistema foi centrifugado por 1 min a 8000 rpm e o sobrenadante era descartado. Ao fim de todo o processo, as amostras foram deixadas em dessecador sob vácuo até completa secagem.

3.2 Detecção de substâncias químicas

Após um estudo minucioso envolvendo o uso de diversas metodologias, estabeleceu-se neste trabalho um protocolo para as medidas de detecção descrito a seguir. Inicialmente, foram preparadas suspensões 0,5 mg mL⁻¹ de **Tb-M** (100% Tb³⁺), **Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** (5% Eu³⁺) e **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** (20% Eu³⁺) em H₂O ultrapura. Estas suspensões foram vigorosamente agitadas em vórtex e colocadas em banho ultrassom por 30 min e armazenadas em geladeira a 4 °C até a utilização.

3.2.1 Medidas de seletividade

Para as medidas de seletividade de íons, foi utilizada uma série de microtubos contendo 1,0 mL da suspensão de **Tb-M** (0,5 mg mL⁻¹) e 1,0 mL de solução dos sais NaCl, NaBr, CH₃COONa, Na₂SO₄, KCl, KI, MgCl₂, CaCl₂, BaCl₂, NaF, NaNO₃, MnCl₂, NiCl₂, CdCl₂, HgCl₂, CoCl₂, Zn(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, Pb(NO₃)₂, CuSO₄, K₂Cr₂O₇, Cr(NO₃)₃, FeCl₃, CrCl₃. A concentração dos analitos na mistura final era de 1 mmol L⁻¹.

Para as medidas de seletividade de ácido dipicolínico (DPA), foi utilizada uma série de microtubos contendo 1,0 mL da suspensão de **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** (0,5 mg mL⁻¹) e 1,0 mL de solução de diversas espécies químicas. As concentrações de ácido benzoico (BA), ácido isonicotínico (INA), ácido L-aspartico (Asp), ácido glutâmico (Glu) e DPA na mistura final eram de 0,5 mmol L⁻¹. As concentrações de adenina (Ade), alanina (Ala), cisteína (Cys), glicina (Gly) e triptofano (Trp) na mistura final eram de 10 mmol L⁻¹.

Os espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) de todas as suspensões foram coletados em cubetas de quartzo, utilizando um filtro de 399 nm em modo *front face* no Espectrofluorímetro *Horiba Jobin Yvon*, modelo *Fluorolog FL3-222*.

3.2.2 Detecção dos íons Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Soluções aquosas 1 mmol L⁻¹ de cloreto de ferro(III), cloreto de crômio(III), sulfato de cobre(II) e dicromato de potássio foram preparadas. Para cada medida, 1,0 mL da suspensão de **Tb-M** 0,5 mg mL⁻¹ previamente homogeneizada foi adicionada em um microtubo juntamente com alíquotas das soluções (totalizando 10 concentrações diferentes) contendo os analitos. Cada microtubo foi então completado com água ultrapura totalizando 2,0 mL. Os volumes utilizados estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5. Preparo das suspensões de **Tb-M** em microtubos para detecção dos íons Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Fonte: Autor.

Concentração ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Volume de suspensão de Tb-M $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ (mL)	Volume de solução de Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 1 mmol L^{-1} (mL)	Volume de água ultrapura (mL)
0 (branco)	1	0,00	1,00
10		0,02	0,98
20		0,04	0,96
30		0,06	0,94
40		0,08	0,92
50		0,10	0,90
60		0,12	0,88
70		0,14	0,86
80		0,16	0,84
90		0,18	0,82

As análises foram realizadas em triplicata, com três microtubos para cada concentração. Estes microtubos permaneceram em geladeira a 4°C até a realização dos experimentos. Os espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) das suspensões em cubeta de quartzo foram coletados utilizando um filtro de 399 nm em modo *front face* no Espectrofluorímetro *Horiba Jobin Yvon*, modelo *Fluorolog FL3-222*.

3.2.3 Detecção de DPA

3.2.3.1 Curva de calibração

Uma solução $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de DPA foi preparada. Para cada medida, $1,0 \text{ mL}$ da suspensão de **Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** (5% Eu^{3+}) ou **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** (20% Eu^{3+}) $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ previamente homogeneizada foi adicionada em um microtubo juntamente com diferentes alíquotas da solução de DPA. Cada microtubo foi então completado com água ultrapura totalizando $2,0 \text{ mL}$. Estes procedimentos estão descritos de forma resumida na Tabela 6. As medidas foram então realizadas da mesma maneira descrita na Seção 3.2.2.

Tabela 6. Preparo das suspensões de **Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** e **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** em microtubos para detecção de DPA.

Fonte: Autor.

Concentração de DPA ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Volume de suspensão de Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M ou Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M 0,5 mg mL ⁻¹ (mL)	Volume de solução de DPA 2.10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ (mL)	Volume de água ultrapura (mL)
0 (branco)	1	0,00	1,00
2		0,02	0,98
4		0,04	0,96
6		0,06	0,94
8		0,08	0,92
10		0,10	0,90
12		0,12	0,88
14		0,14	0,86
16		0,16	0,84
18		0,18	0,82

3.2.3.2 Detecção de DPA em extrato de *Bacillus subtilis*

Este estudo foi realizado em colaboração com o doutorando Jonatas Erick Maimoni Campanella, orientado pela Prof.^a Dr.^a Maria Célia Bertolini do Departamento de Bioquímica e Química Orgânica do Instituto de Química de Araraquara. Para realização deste experimento, foi utilizada uma linhagem selvagem de *B. subtilis* (linhagem 168, ATCC ® No. 23857TM) como um análogo não-patogênico de *B. anthracis*. As bactérias foram cultivadas em placas com meio Luria Bertani (LB) sólido (1% triptona, 1% NaCl, 0,5% extrato de levedo e 2% ágar) por 72 h/ 37 °C. Após este período, as colônias de bactérias foram coletadas com água ultrapura estéril e a suspensão resultante foi lavada por 5x com 10 mL de água estéril e centrifugada a 4000 rpm. As células de bactérias recuperadas (~ 0,45 g) foram ressuspensas em solução de alanina 10 mmol L⁻¹ (~ 5 mL) e deixadas sob suave agitação em banho de 70 °C para induzir o processo de esporulação.^{114,151} Após este período, as células foram centrifugadas e a solução filtrada com filtro Millex 0,22 μm para retirar *debris* celulares e esterilizar a solução.

O extrato resultante foi utilizado nas medidas de detecção com as amostras **Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** e **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M**. Os microtubos utilizados na detecção foram preparados utilizando 1,0 mL de suspensão de **Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** ou **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M**, 0,5

mL do extrato de *B. subtilis* e 0,5 mL de água ultrapura. As medidas foram realizadas em triplicata.

3.3 Uso do ICP $Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M$ como precursor para obtenção do óxido $Y_2O_3:Eu^{3+}$

A amostra $Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M$ foi calcinada sob temperatura de 550 °C durante 4h em um cadinho de porcelana, em uma mufla convencional. Após este período, a amostra resultante foi lavada com metanol para remover resíduos da combustão.

3.4 Preparo de filmes compósitos contendo o sistema de ICPs Ln-M e PMMA (polimetilmetacrilato)

Inicialmente, uma solução foi preparada dissolvendo-se 5,0 g de PMMA em 100 mL de dimetilformamida (DMF). Em seguida, 5,0 mg de algumas das amostras (**Tb-M**, **Tb_{0,995}:Eu_{0,005}-M**, **Tb_{0,99}:Eu_{0,01}-M**, **Tb_{0,96}:Eu_{0,04}-M**, **Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M**) foram dispersas em 2,0 mL da solução do polímero orgânico em um microtubo. As misturas foram então homogeneizadas em ultrassom por 15 minutos e agitadas em vórtex por 5 minutos. Em seguida, o conteúdo do tubo foi despejado em uma placa de Petri e colocado em uma estufa de secagem a 100 °C. Após 3h, foram obtidos filmes autossuportados, que foram posteriormente removidos da placa com uma espátula.

3.5 Métodos Instrumentais

- Reator para síntese micro-ondas

As sínteses foram realizadas no equipamento *CEM* modelo *Discover SP* instalado no Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica do Instituto de Química da Unesp de Araraquara.

- Estufa solvotérmica

Estufa com circulação da M.S.Mistura Equipamentos para Laboratórios instalada no Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica do Instituto de Química da Unesp de Araraquara. Possui programação de tempo para rampas de aquecimento e resfriamento.

- Microscopia óptica

Imagens de microscopia ópticas foram obtidas em um Microscópio da marca *LABOMED*, modelo *Lx-400p*, instalado no Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica do Instituto de Química da Unesp de Araraquara.

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As imagens de microscopia e espectros de energia dispersiva foram obtidos em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (FEG-MEV) da marca *JEOL*, modelo *JSM-7500F*, com software de operação *PC-SEM v 2,1,0,3*. O equipamento possui detectores de elétrons secundários, retroespalhados e análise química (*energy dispersive spectroscopy* – EDS) da marca *Thermo Scientific*, modelo *Ultra Dry*, com software de operação *NSS 2.3*. Durante a realização das medidas a pressão na câmara de análise se manteve entre 1,9 a $2,8 \cdot 10^{-4}$ Pa. As imagens foram obtidas sem nenhum tipo de recobrimento, com os materiais suportados em fita de carbono. Agradecemos ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

- Microscopia eletrônica de feixe duplo (FIB)

As imagens de microscopia utilizando feixe de íon focalizado (*focused ion beam* – FIB) foram obtidos em um microscópio eletrônico de varredura da marca *FEI* modelo *Helios Nanolab 600I*. Agradecemos ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do FIB.

- Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

Imagens de HRTEM foram obtidas utilizando um microscópio *FEI Tecnai G² F20* operando com uma energia de feixe de 200 kV, instalado no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar – São Carlos. Para esta análise, a amostra **Tb-M** foi dispersa em álcool isopropílico e mantida em banho de ultrassom por 10 minutos; em seguida, 1 µL dessa suspensão foi gotejada em uma grade de cobre (*TED PELLA*, ultrafino C Tipo A, malha 400) onde permaneceu até a secagem em temperatura ambiente.

- Análise Térmica

As medidas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas no equipamento *TA Instruments Q500*, instalado no Laboratório Multiusuários de Análises Químicas do Instituto de Química da Unesp de Araraquara, feitas sob atmosfera de ar sintético, com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

- Análise elementar e ICP-OES

As análises quantitativas dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio foram efetuadas no analisador automático da *Perkin-Elmer*, modelo 240, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da USP - São Paulo. Medidas de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) foram realizados no analisador *Spectro Arcos* pertencente ao mesmo instituto.

- Potencial Zeta

O potencial zeta de uma das amostras dispersa em solução aquosa de KCl 10⁻³ mol L⁻¹ (pH = 5,7) foi medido no analisador de potencial zeta *Malvern Zetasizer Nano ZS90* instalado no Instituto de Pesquisa em Bioenergia (IPBEN) da Unesp de Araraquara.

- Difração de raios X de pó

Difratogramas foram obtidos no equipamento multiusuários de Difração de Raios X, marca *SIEMENS*, modelo *D5000, DIFFRAC PLUS XRD Commander*, instalado no Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica do Instituto de Química da Unesp de Araraquara. Para a obtenção dos difratogramas foram utilizados: radiação CuK α (λ = 1,5406 Å); 2θ = 4° – 70°; Passo tempo = 0,05/1s. Agradecemos ao GFQM-IQ pelas medidas de DRX de pó.

- Espectroscopia eletrônica no UV-Vis

Espectros eletrônicos na região do UV-visível foram obtidos utilizando um espectrofotômetro *Lambda 1050* da *Perkin Elmer*, instalado no Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica do Instituto de Química da Unesp de Araraquara.

- Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros FTIR foram registrados no espectrofotômetro *NICOLET* modelo *SX-FT Impact 400*, na região de 4000 – 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , utilizando pastilha de KBr. Equipamento instalado no Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica do Instituto de Química da Unesp de Araraquara.

- Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de excitação e de emissão foram registrados no estado sólido e em suspensão utilizando um Espectrofluorímetro *Horiba Jobin Yvon*, modelo *Fluorolog FL3-222*, equipado com uma fotomultiplicadora *Hamamatsu R928* e lâmpada de Xe (450 W), instalado no Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica do Instituto de Química da Unesp de Araraquara. Os espectros corrigidos foram coletados em modo *front-face*, utilizando incremento = 0,5. Os sinais originados de efeitos de segunda ordem foram removidos utilizando filtros específicos e todos os espectros foram automaticamente corrigidos pelo equipamento. Para medidas de tempo de vida, foi utilizada uma lâmpada de Xe pulsada (150 W). Os espectros de emissão para estudo de mecanismo de *up-conversion* foram coletados à 45° em relação à excitação por um laser 980 nm com potência de 3500 W.

- Microscopia de Fluorescência

Imagens de microscopia de fluorescência foram obtidas no microscópio Zeiss AXIO Image.A2, instalado no Departamento de Bioquímica e Química Orgânica do Instituto de Química da Unesp de Araraquara.

- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ^1H RMN foram obtidos utilizando o espectrômetro *Bruker Avance III HD 600* instalado no Instituto de Química da Unesp de Araraquara. Os desvios químicos foram medidos em ppm a partir de TMS por picos residuais de solvente para ^1H . Para as medidas, 10 mg dos precursores orgânicos foram dissolvidos em 700 μL de dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6). Como os ICPs não são solúveis em nenhum solvente, 10 mg da amostra **Tb-M** tal como sintetizada e 10 mg de **Tb-M** após processo de ativação com metanol foram inicialmente digeridos utilizando 100 μL de ácido clorídrico deuterado (DCI) e a solução resultante foi dispersa em 600 μL de DMSO- d_6 .

4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

4.1 Caracterização estrutural dos ICPs

A Figura 15 apresenta os padrões de DRX de pó para as amostras baseadas em Eu^{3+} e Tb^{3+} sintetizadas via micro-ondas, solvotérmica e difusão em gel, assim como o padrão simulado para a estrutura indexada com número CCDC 614533.

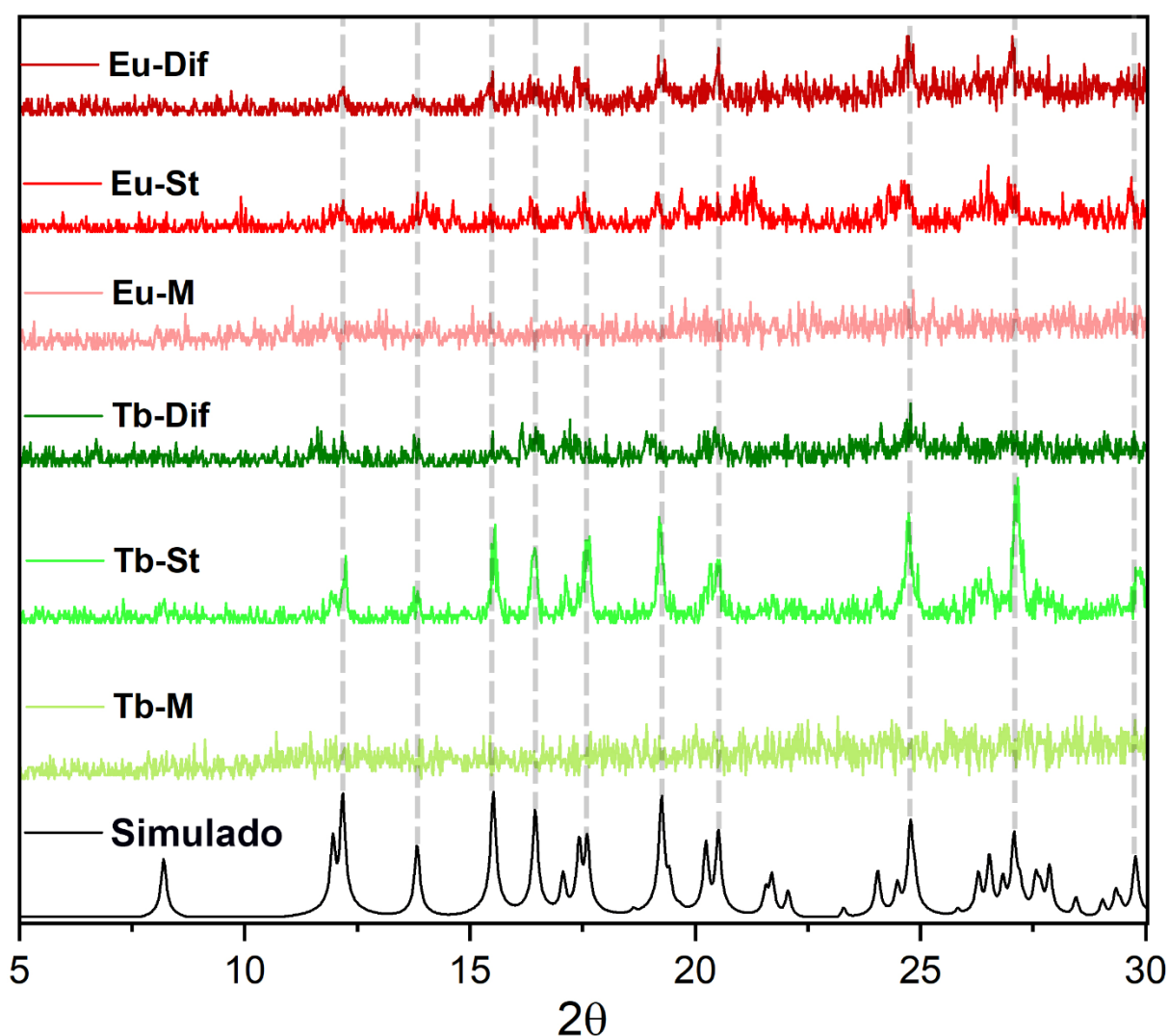


Figura 15. Difratogramas de raios X (método do pó) de **Eu-Dif** (vermelho escuro), **Eu-St** (vermelho), **Eu-M** (vermelho claro), **Tb-Dif** (verde escuro), **Tb-St** (verde), **Tb-M** (verde claro) e simulado a partir do número CCDC 614533.

Fonte: Autor.

Como frequentemente observado para ICPs, os compostos sintetizados via micro-ondas (**Tb-M**, **Eu-M**) exibiram padrões de DRX com picos alargados,

correspondente às fases nanocristalinas desordenadas. Alguns picos puderam ser identificados nos difratogramas das amostras **Eu-St**, **Eu-Dif**, **Tb-St** e **Tb-Dif** (fato esperado devido aos tempos de reação mais longos nos métodos solvotérmico e de difusão). Os picos foram indexados para uma fase monoclinica com o grupo espacial $P2_1/c$ (CCDC 614533), com uma estrutura bidimensional de lamelas formadas por íons lantanídeos(III) e ácido pirazol-3,5-dicarboxílico e H_2O como ligantes.¹⁵² Os íons Ln^{3+} na estrutura apresentam número de coordenação = 8, com geometria antiprisma quadrado distorcido (simetria D_{4d}). A fórmula mínima proposta para a família de compostos é $\{[Ln_2(\text{pirazol-3,5-dicarboxilato})_3(H_2O)_3].3H_2O\}_n$, sendo as amostras baseadas em Eu^{3+} e Tb^{3+} isoestruturais. O pico observado em $2\theta = 8,2$ representa o plano (100) na estrutura cristalina. Este plano encontra-se na região interlamelar, onde há a presença de interações fortes de ligação de hidrogênio assim como interações entre os oxigênios da H_2O e os íons Ln^{3+} adjacentes. É importante ressaltar que a estrutura descrita é uma proposta da organização do material, sendo que a estrutura real deve apresentar pequenas variações do ideal. Os modos de coordenação dos ligantes no Tb^{3+} estão apresentados na Figura 16 e representações da estrutura polimérica estão indicadas nas Figuras 17 e 18.

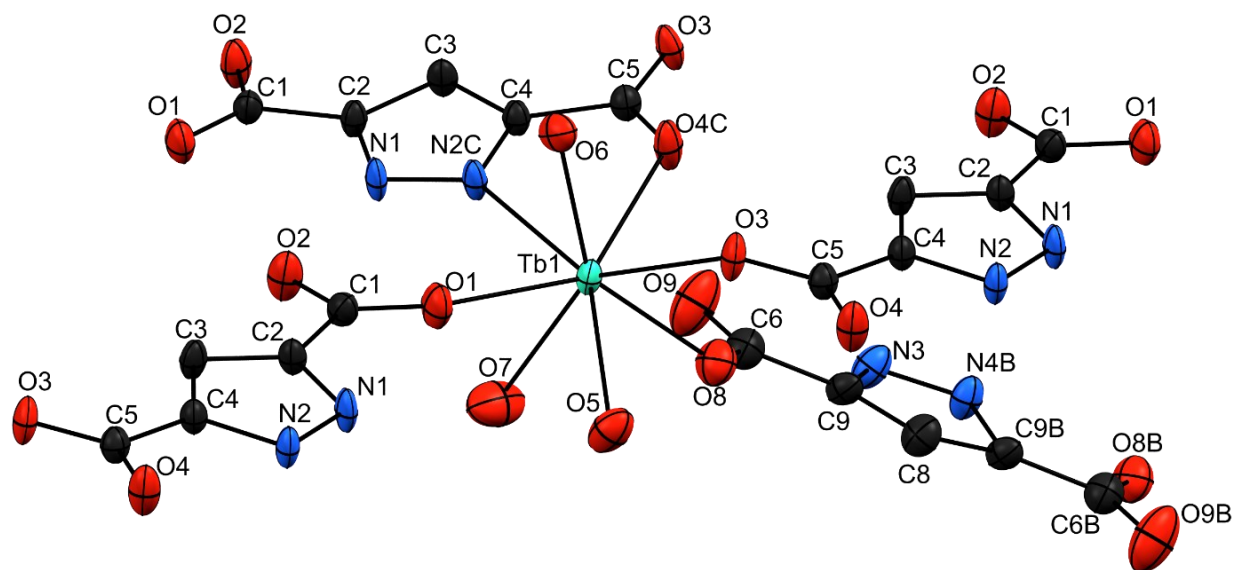


Figura 16. Modos de coordenação dos ligantes pirazol-3,5-dicarboxilato e água no íon Tb^{3+} . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Fonte: Imagem obtida utilizando o *software* CCDC Mercury 2020.2.0 (Build 290188).

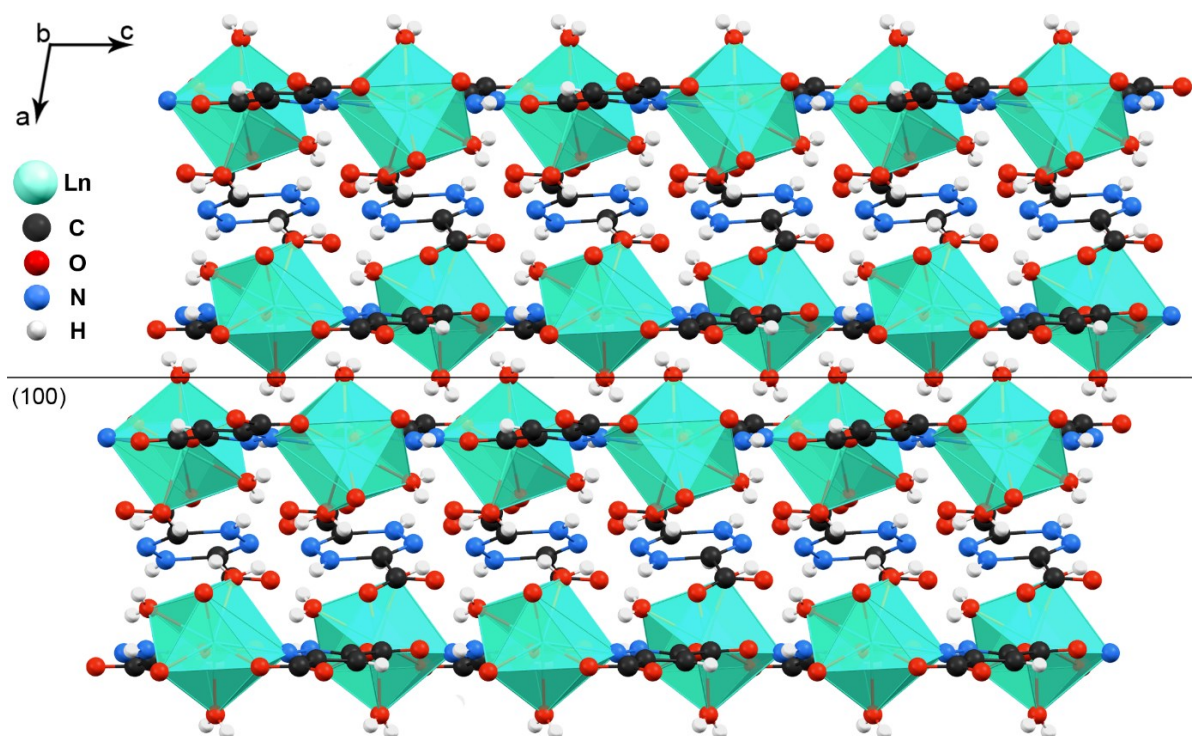


Figura 17. Estrutura polimérica bidimensional visualizada no plano cristalográfico *ac*, destacando o plano (100) (linha preta) na região interlamelar. Os íons Ln^{3+} estão representados como poliedros turquesa, na geometria antiprisma quadrado distorcido.

Fonte: Imagem obtida utilizando o *software* CCDC Mercury 2020.2.0 (Build 290188).

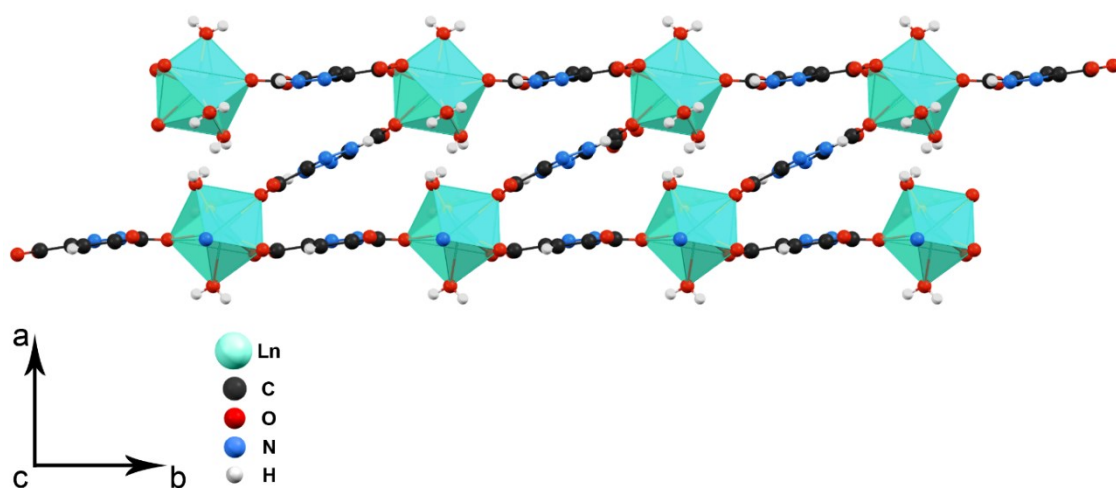


Figura 18. Lamela visualizada no plano cristalográfico *ab*. Os íons Ln^{3+} estão representados como poliedros turquesa, na geometria antiprisma quadrado distorcido.

Fonte: Imagem obtida utilizando o *software* CCDC Mercury 2020.2.0 (Build 290188).

Inicialmente, o ácido malônico foi adicionado no processo de síntese para atuar como um segundo ligante. No entanto, tendo em vista a ausência de malonato nas estruturas propostas, foram realizados experimentos de ^1H RMN para elucidar o papel

desta molécula na síntese dos materiais. As Figuras A-1 e A-2 apresentam os espectros obtidos para os precursores orgânicos livres. No espectro de ^1H RMN do ácido pirazol-3,5-dicarboxílico livre, os hidrogênios referentes a OH, NH e o aromático do anel pirazólico são observados em 13,02 ppm, 14,39 ppm e 7,10 ppm, respectivamente. No espectro de ^1H RMN do ácido malônico livre, os hidrogênios de OH e alifáticos (CH_2) geram sinais em 12,65 ppm e 3,25 ppm, respectivamente. Em ambos os espectros é possível observar o sinal característico do solvente DMSO em 2,51 ppm e um sinal relacionado à água em 3,39 ppm.

Como descrito anteriormente na Seção 3.5, a amostra **Tb-M** foi digerida utilizando ácido clorídrico deuterado, com o intuito de quebrar as ligações de coordenação entre os ácidos orgânicos e o íon Tb^{3+} . Como pode ser observado nas Figuras 19 e 20, foram obtidos dois espectros de ^1H RMN para a amostra **Tb-M**, um com o processo de digestão realizado no composto tal como sintetizado e outro após o processo de ativação via troca de solvente com metanol, respectivamente.

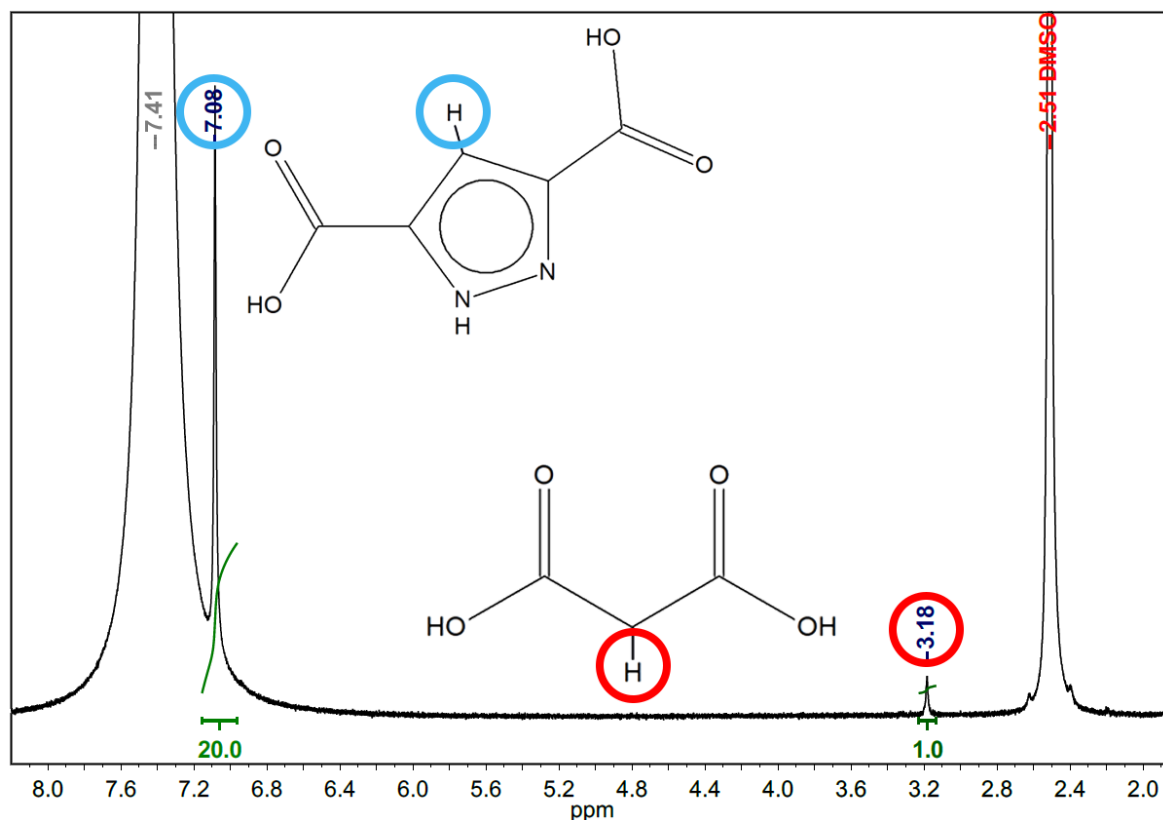


Figura 19. Espectro de ^1H RMN do composto **Tb-M** tal como sintetizado e digerido em DCI + DMSO- d_6 . *Inset*: indicação dos sinais de hidrogênio nas moléculas de ácido pirazol-3,5-dicarboxilato (azul) e de ácido malônico (vermelho).

Fonte: Autor.

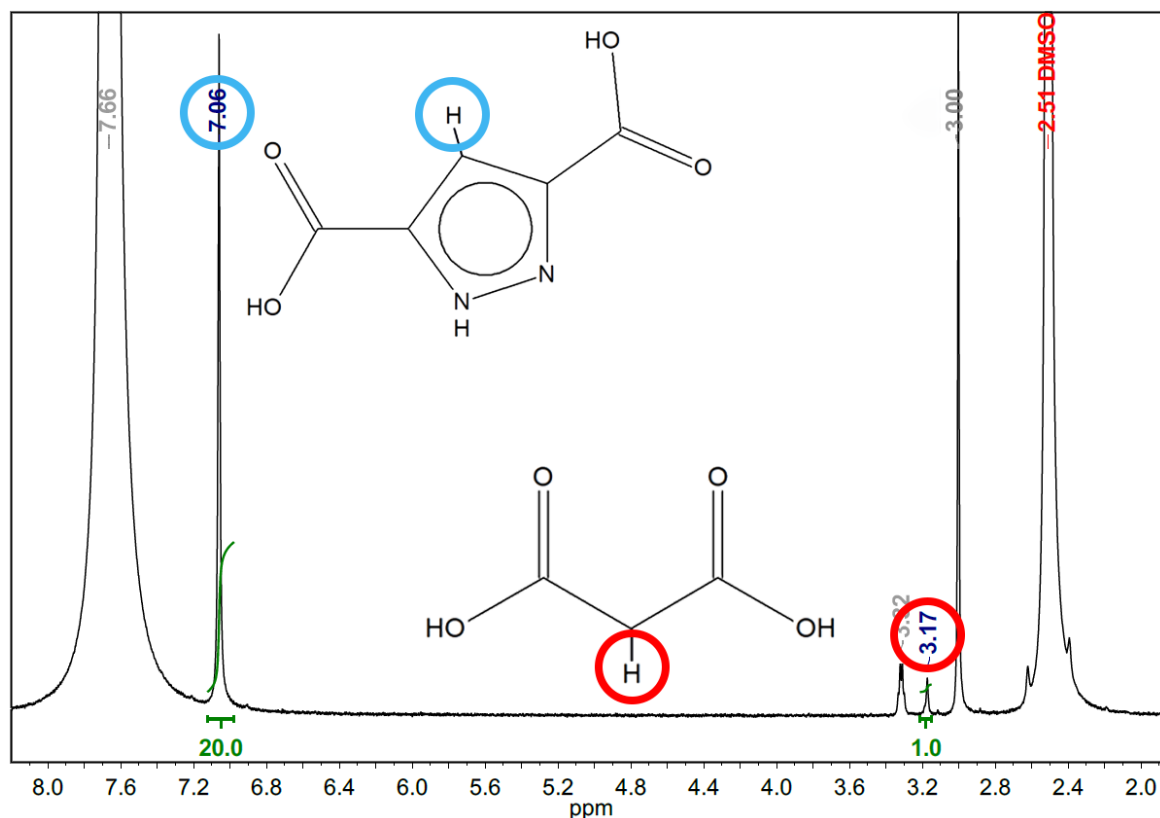


Figura 20. Espectro de ^1H RMN do composto **Tb-M** depois do processo de ativação via troca de solvente com metanol, digerido em DCl + DMSO-d_6 . *Inset*: indicação dos sinais de hidrogênio nas moléculas de ácido pirazol-3,5-dicarboxilato (azul) e de ácido malônico (vermelho).

Fonte: Autor.

No espectro da amostra **Tb-M** digerida tal como sintetizada (Figura 19), pode ser observado um sinal muito intenso e alargado em 7,41 ppm. Este pico está muito provavelmente relacionado à formação de um aquocomplexo de Tb^{3+} , uma vez que os solventes DCl e DMSO-d_6 contêm impurezas de H_2O e o pico característico de $\text{H}_2\text{O}/\text{HOD}$ ($\sim 3,32$ ppm) não é observado. Os sinais de interesse neste espectro aparecem em 7,08 ppm, atribuído ao hidrogênio aromático do pirazol-3,5-dicarboxilato e em 3,18 ppm, atribuído ao CH_2 do malonato. A integração destes sinais fornece uma proporção de 20:1, respectivamente, indicando que o pirazol-3,5-dicarboxilato é muito mais abundante que o malonato na estrutura, embora tenha sido adicionado na proporção molar de 1:2 no processo de síntese. Para observar se o ânion malonato estava realmente presente na estrutura e não apenas como um hóspede nos poros do material, o processo de ativação foi realizado com a troca de solvente por metanol. Em seguida, o espectro de ^1H RMN da amostra **Tb-M** ativada após digestão e colapso estrutural (Figura 20) apresenta picos característicos de metanol e água em 3,00 e

3,32 ppm, respectivamente. O sinal do aquocomplexo de Tb^{3+} é deslocado de 7,41 ppm para 7,66 ppm neste caso, provavelmente devido à troca de ligantes com metanol. O hidrogênio aromático característico do pirazol-3,5-dicarboxilato aparece como um sinal em 7,06 ppm e o sinal CH_2 do ânion malonato em 3,17 ppm. A integração desses sinais ainda fornece uma proporção de 20:1, respectivamente. Estes resultados indicam que o malonato está coordenado na estrutura, provavelmente atuando como um modulador de coordenação, em quantidade muito menor do que a do ligante pirazol-3,5-dicarboxilato. Vale ressaltar que os sinais dos hidrogênios carboxílico e NH do pirazol não estão presentes nos espectros das amostras de **Tb-M**, uma vez que os átomos de O e N estavam previamente coordenados com o íon Tb^{3+} e provavelmente são deuterados após a digestão da estrutura dos materiais com DCl.

Como o ácido malônico estava presente em uma quantidade muito menor no sistema, foi realizada uma tentativa de repetir as sínteses sem a adição deste precursor orgânico. Neste caso, verifica-se que não é possível aumentar o pH para 4,0 devido à formação de um precipitado gelatinoso em valores de pH superiores a 3,0, como pode ser observado na microscopia apresentada na Figura 21.

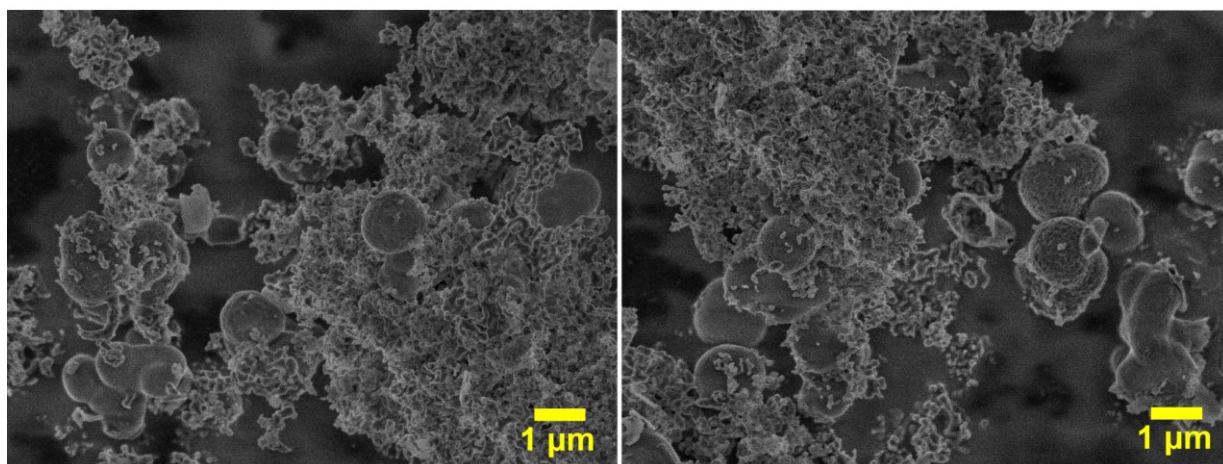


Figura 21. Imagens MEV do composto **Tb-M** sintetizado em pH = 4,0 sem a adição do precursor ácido malônico.

Fonte: Autor.

O precipitado gelatinoso apresentado na Figura 21 corresponde, muito provavelmente, ao hidróxido de Eu^{3+} ou Tb^{3+} ($\text{Eu}(\text{OH})_3$ ou $\text{Tb}(\text{OH})_3$). Na síntese realizada utilizando valores mais baixos de pH, como 2,0, obtém-se uma MOF

cristalina com a mesma estrutura relatada anteriormente (Figuras 16, 17 e 18). Conclui-se que o ácido malônico atua não apenas como um modulador de coordenação para a formação das partículas esféricas de ICP, mas também como um tampão para evitar precipitações de hidróxido durante o processo de síntese.

As porcentagens de C, H e N das amostras obtidas a partir da análise elementar estão indicadas na Tabela 7.

Tabela 7. Porcentagens de CHN calculadas e obtidas experimentalmente para as amostras baseadas em Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Fonte: Autor.

<i>Amostra</i>	<i>%C</i>	<i>%H</i>	<i>%N</i>
$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{Eu}_2\text{O}_{18}$ (calculado)	20,59	2,06	9,61
Eu-Dif	21,00	2,16	9,00
Eu-St	20,28	2,03	9,07
Eu-M	18,26	1,75	6,28
$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{Tb}_2\text{O}_{18}$ (calculado)	20,27	2,03	9,46
Tb-Dif	19,89	2,33	8,71
Tb-St	20,09	1,99	9,19
Tb-M	17,44	1,83	6,14

Observa-se na Tabela 7 que as amostras sintetizadas por rota assistida por micro-ondas (**Eu-M** e **Tb-M**) exibem porcentagens mais baixas de CHN em comparação com o calculado para a fórmula proposta, enquanto que as demais apresentam valores semelhantes. Isto pode ser explicado devido à presença do modulador malonato: uma vez que as partículas de **Eu-M** e **Tb-M** possuem diâmetros muito menores comparadas às demais amostras, e que os ânions malonato devem estar presentes na superfície das partículas, estes devem apresentar uma contribuição maior na massa total da série de compostos **Ln-M**.

Para confirmar a hipótese de que o ânion malonato deve estar presente na superfície das partículas, o potencial zeta foi medido para uma suspensão do composto **Tb-M** em solução aquosa de KCl $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 5,7), sendo igual a -6,38 mV. Sendo os valores de pK_{a1} e pK_{a2} para o ácido malônico = 2,85 e 5,05, respectivamente, o ânion malonato encontra-se com apenas um de seus dois carboxilatos desprotonados no pH de síntese da amostra **Tb-M** (4,0). Este fato sugere que o ânion malonato deve se comportar como um ácido monodentado, assim como

diversos moduladores de coordenação relatados na literatura.²¹ O valor negativo de potencial zeta indica que um dos carboxilatos do ânion malonato pode estar conectado à superfície das partículas. Uma representação esquemática da presença deste modulador nas partículas de ICP está apresentada na Figura 22.

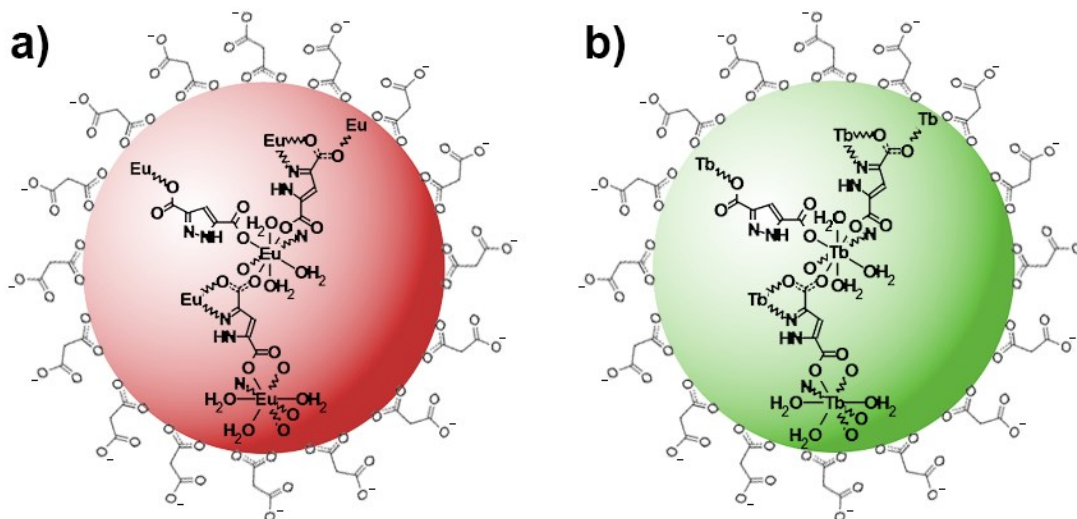


Figura 22. Representação esquemática da presença do modulador malonato na superfície dos ICPs baseados em Eu^{3+} (a) e Tb^{3+} (b) em pH = 5,7.

Fonte: Autor.

Em termos de força de coordenação do ligante, a presença de um anel aromático e átomos de nitrogênio contribui fortemente para a densidade eletrônica do ânion pirazol-3,5-dicarboxilato, sendo este, portanto, o ligante preferencial na coordenação dos íons lantanídeos(III). Visto que MOFs baseadas em íons terras-raras com ligantes mistos de pirazol-3,5-dicarboxilato e oxalato já foram relatadas pela literatura,^{153,154} o grupo CH_2 adicional presente no ânion malonato (em comparação ao oxalato) reduz sua acidez (sendo um doador de elétrons) e, portanto, a força de coordenação.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) das amostras estão apresentados na Figura 23. Espectros FTIR do ligante e modulador estão apresentados nas Figuras A-3 e A-4, respectivamente.

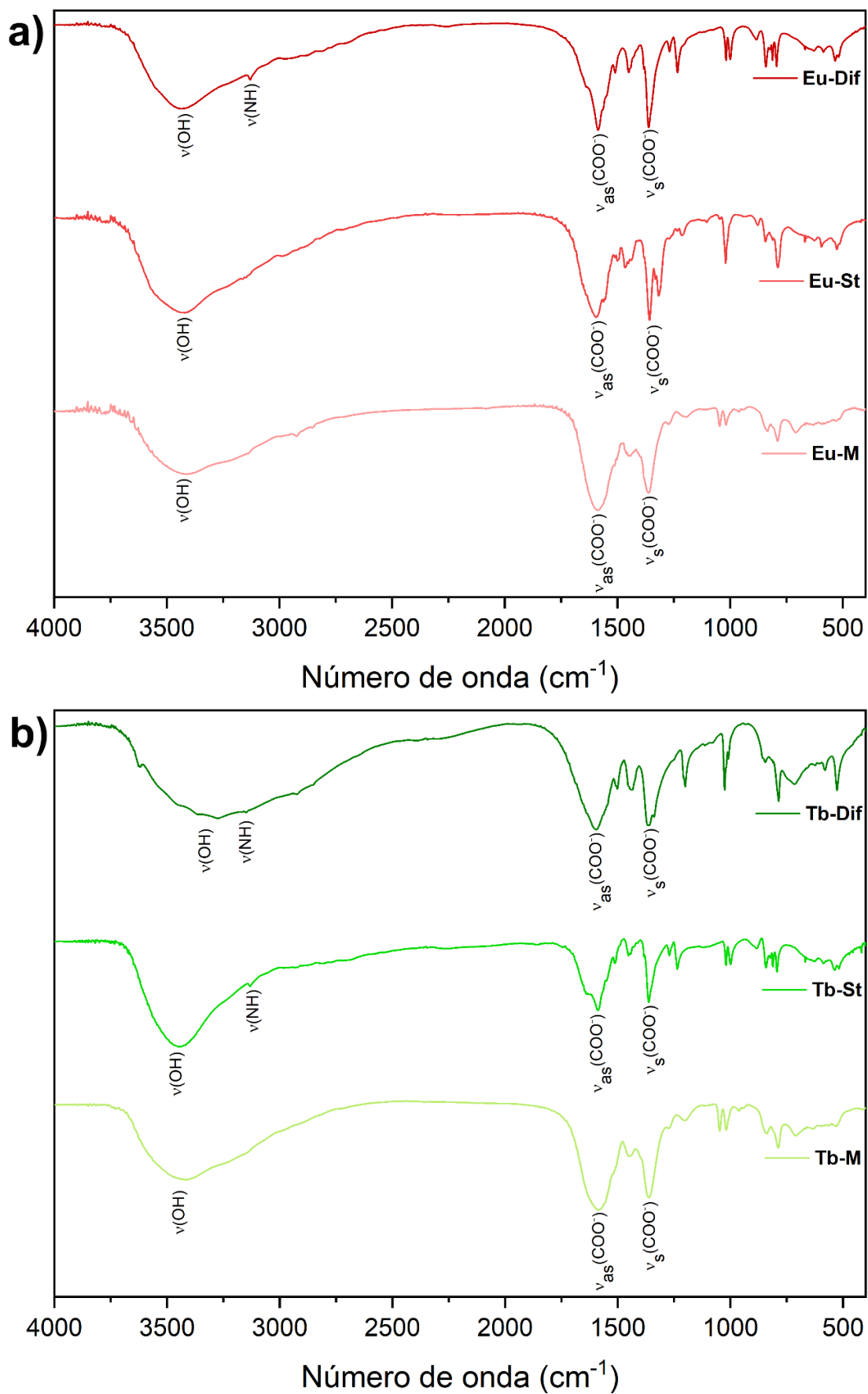


Figura 23. Espectros FTIR das amostras baseadas em Eu^{3+} (a) e Tb^{3+} (b).

Fonte: Autor.

Observa-se na Figura 23 que os espectros de todas amostras apresentam bandas correspondentes às vibrações de estiramento simétrico (ν_s) e antissimétrico (ν_{as}) de grupos carboxilato (em cm^{-1}): **Eu-Dif** ($\nu_{as} = 1587$ (s), $\nu_s = 1362$ (s)), **Eu-St** ($\nu_{as} = 1595$ (s), $\nu_s = 1358$ (s)), **Eu-M** ($\nu_{as} = 1588$ (s), $\nu_s = 1364$ (s)), **Tb-Dif** ($\nu_{as} = 1596$ (s), $\nu_s = 1360$ (s)), **Tb-St** ($\nu_{as} = 1589$ (s), $\nu_s = 1363$ (s)), **Tb-M** ($\nu_{as} = 1586$ (s), $\nu_s = 1362$ (s)). Os espectros também apresentam uma banda larga na região de $3700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, correspondendo a $\nu(\text{OH})$, relacionada à presença de moléculas de água coordenadas e de hidratação. Em algumas amostras (**Eu-Dif**, **Tb-St**, **Tb-Dif**), pode-se observar uma banda em 3133 cm^{-1} , correspondente ao modo vibracional $\nu(\text{NH})$. Algumas bandas são melhor resolvidas nas amostras mais cristalinas (**Eu-St** e **Tb-St**) em concordância com os dados de DRX de pó.

A termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) das amostras após o processo de ativação com troca de solvente por metanol foi realizada. Os dados das curvas TG e DTA estão apresentados na Tabela 8 e as curvas indicadas na Figura 24.

Tabela 8. Dados das curvas TG/DTA referentes a cada amostra.

Fonte: Autor.

<i>Amostra</i>	<i>T_{onset} (°C)</i>	<i>Pico endotérmico DTA (°C)</i>	<i>Pico exotérmico DTA (°C)</i>
Eu-Dif	401,2	169,6	419,4 465,7
Eu-St	417,9	187,5	420,2 474,4
Eu-M	425,1	111,3	488,6
Tb-Dif	417,8	167,7	487,9
Tb-St	418,7	212,2	509,4
Tb-M	425,1	-	496,8

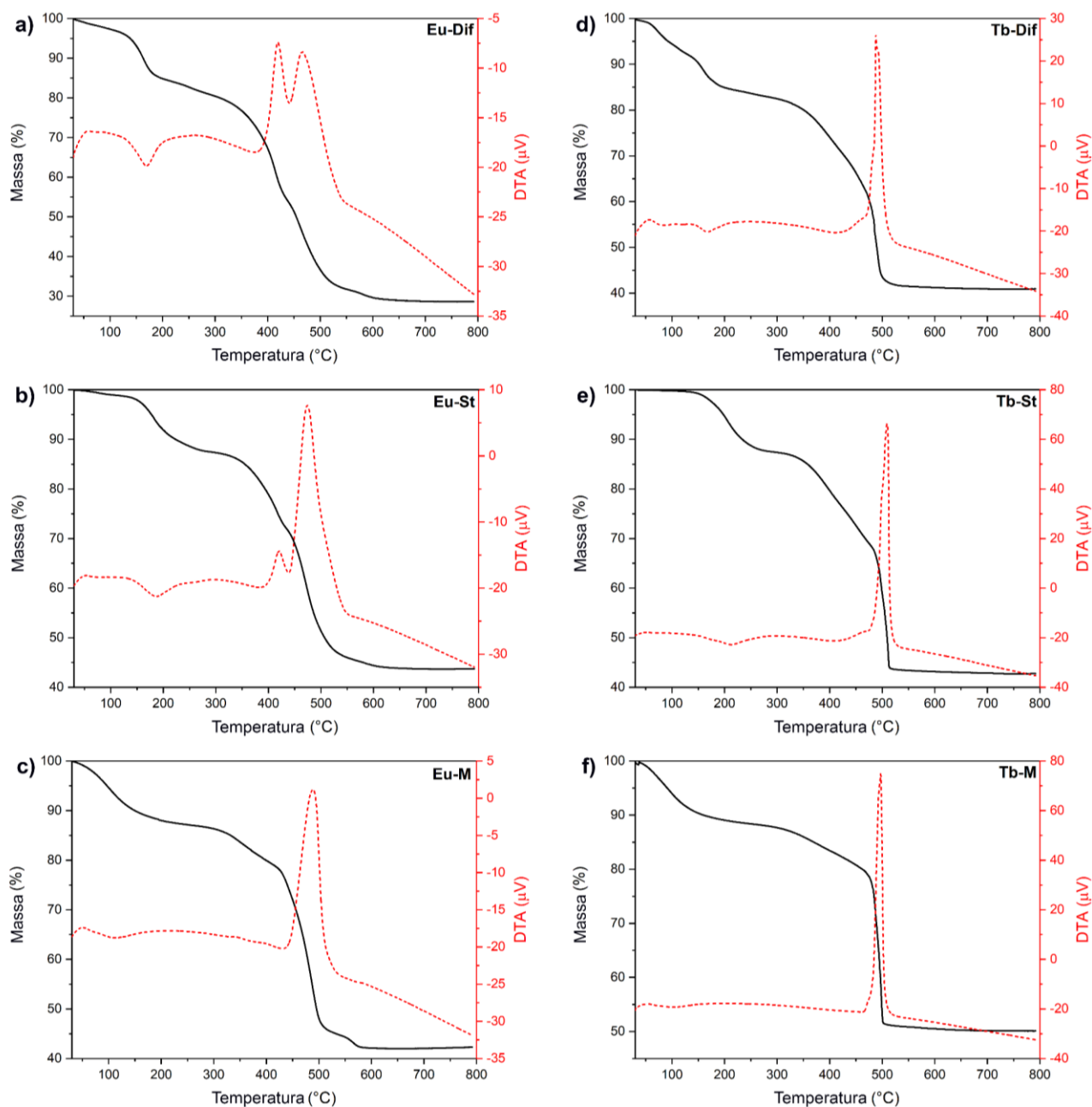


Figura 24. Curvas TG (preto) e DTA (tracejado vermelho) amostras baseadas em Eu^{3+} (a-c) e Tb^{3+} (d-f).

Fonte: Autor.

É possível observar nos dados da Tabela 8 e na Figura 24 que as estabilidades térmicas dos compostos (calculadas a partir da temperatura *onset*) estão em uma faixa de 410 – 490 °C. Para todas as amostras, uma perda de massa de ~ 5% entre 30 – 100 °C deve estar relacionada à liberação de moléculas de água de hidratação, enquanto que no intervalo de 100 – 355 °C, há a perda de ~ 20% de massa referente à saída de água coordenada. O processo continua com a subsequente combustão do ligante gerando o colapso total da estrutura em temperaturas próximas a 490 °C.

4.2 Morfologia e tamanho das partículas dos ICPs

Independentemente do íon lantanídeo(III) utilizado e/ou das rotas sintéticas, todos os compostos se organizam em partículas esféricas de alta homogeneidade. A Figura 25 apresenta imagens de FEG-MEV de **Eu-Dif**, **Eu-St** e **Eu-M**.

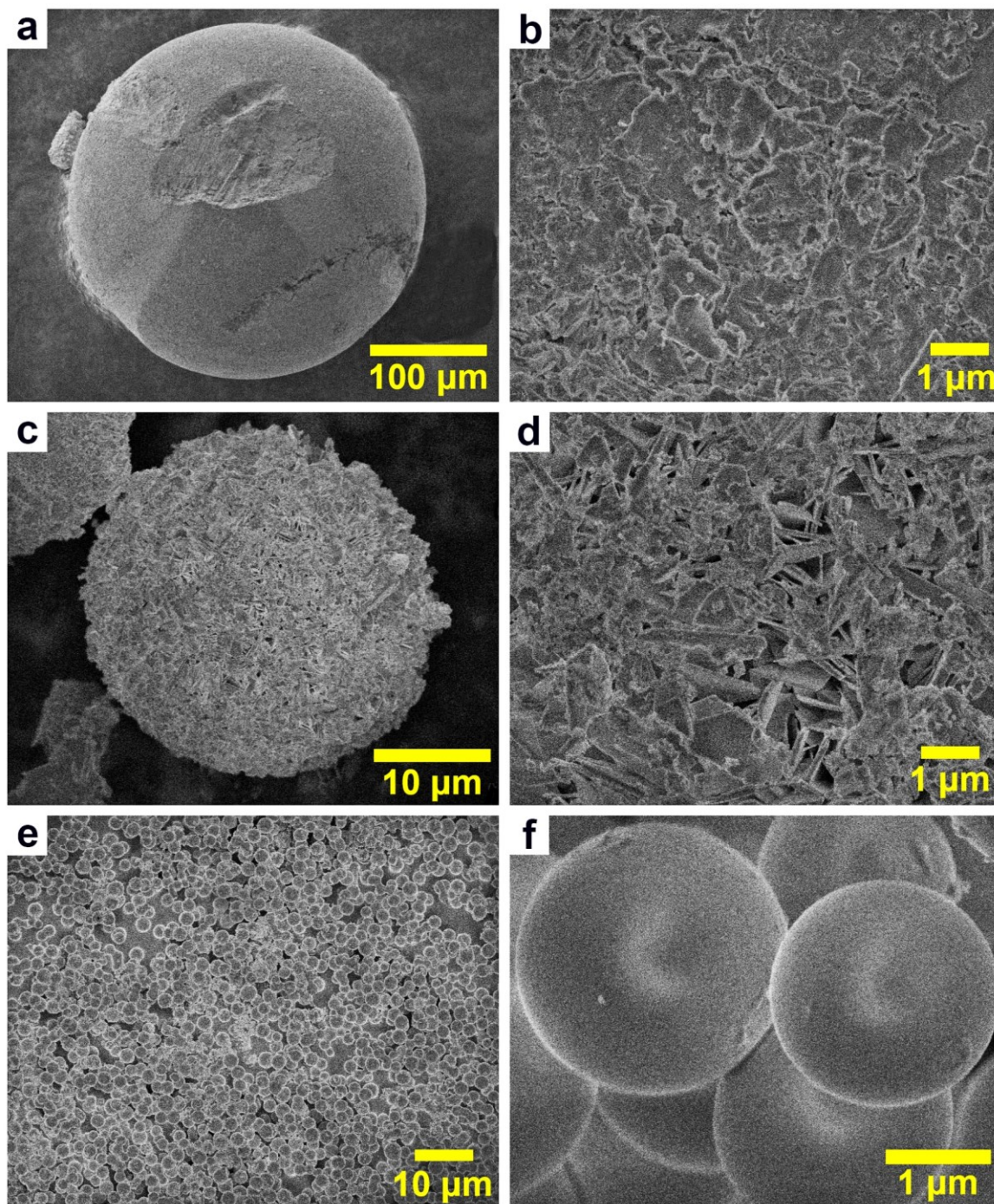


Figura 25. Imagens FEG-MEV de amostras **Eu-Dif** (a – partícula; b – ampliação da superfície da partícula apresentada em a), **Eu-St** (c – partícula; d – ampliação da superfície da partícula apresentada em c) e **Eu-M** (e – conjunto de partículas; f – ampliação da região apresentada em e).

Fonte: Autor.

A amostra **Eu-Dif** é composta por esferas com diâmetros variando de 300 – 400 μm . Como pode ser observado na Figura 25a, a superfície quebrada de uma esfera indica que as mesmas não são ocas. Uma visão mais próxima da superfície é mostrada na Figura 25b, onde é possível observar que partículas desordenadas formam a estrutura. Para a amostra **Eu-St**, partículas com diâmetros de 30 – 40 μm podem ser observadas na Figura 25c, com uma superfície mais rugosa em comparação a **Eu-Dif**. Na superfície apresentada na Figura 25d, pode-se observar que as esferas são compostas por pequenos cristalitos. Na amostra **Eu-M**, mostrada nas Figuras 25e e 25f, podem ser observadas as características microesferas de ICP com superfícies lisas. Os diâmetros neste caso variam de 1,4 – 3,0 μm .

A Figura 26 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras **Tb-Dif**, **Tb-St** e **Tb-M**.

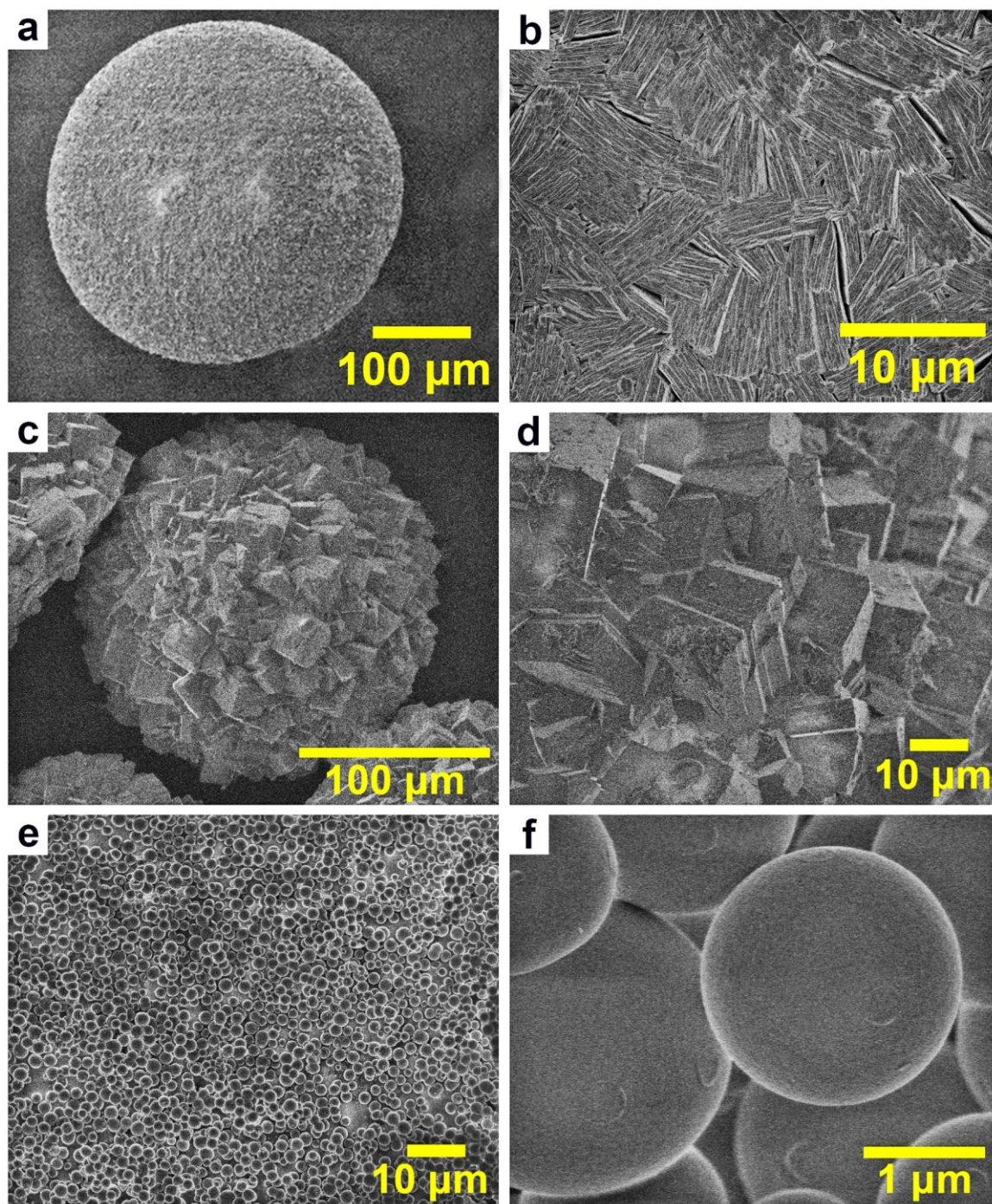


Figura 26. Imagens FEG-MEV de amostras **Tb-Dif** (a – partícula; b – ampliação da superfície da partícula apresentada em a), **Tb-St** (c – partícula; d – ampliação da superfície da partícula apresentada em c) e **Tb-M** (e – conjunto de partículas; f – ampliação da visualização apresentada em e).

Fonte: Autor.

As amostras baseadas em Tb^{3+} se comportam de maneira semelhante às amostras baseadas em Eu^{3+} , com algumas pequenas diferenças. Os diâmetros das partículas esféricas de **Tb-Dif** (Figura 26a) variam de 350 – 500 µm. Na Figura 26b, a superfície de uma esfera é observada, revelando que é formada por cristalitos

orientados randomicamente com tamanhos entre 4,0 – 9,0 μm . Na Figura 26c, podem ser observadas partículas da amostra **Tb-St**. As partículas apresentam ser maiores quando comparadas às da amostra **Eu-St**, com diâmetros variando de 150 – 200 μm . Na Figura 26d é possível observar a superfície das partículas, onde podem ser visualizados hábitos cristalinos cúbicos. Este resultado é compatível com o padrão de DRX de pó da amostra **Tb-St**, que apresentou ser a amostra mais cristalina. Por outro lado, a amostra **Tb-M**, observada nas Figuras 26e e 26f, é composta por microesferas com diâmetros que variam de 1,4 a 2,8 μm (semelhante à amostra **Eu-M**). Diagramas de distribuição dos diâmetros de partícula de **Eu-M** e **Tb-M** estão apresentados nas Figuras A-5 e A-6, respectivamente. Estes diâmetros podem ser diminuídos ($\sim 300 - 900 \text{ nm}$) ao se utilizar o surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) no processo de síntese, conforme discutido no Apêndice B-1.

A fim de investigar melhor a superfície das partículas de ICP, foram coletadas imagens TEM de alta resolução da amostra **Tb-M**. Uma das imagens de microscopia é apresentada na Figura 27.

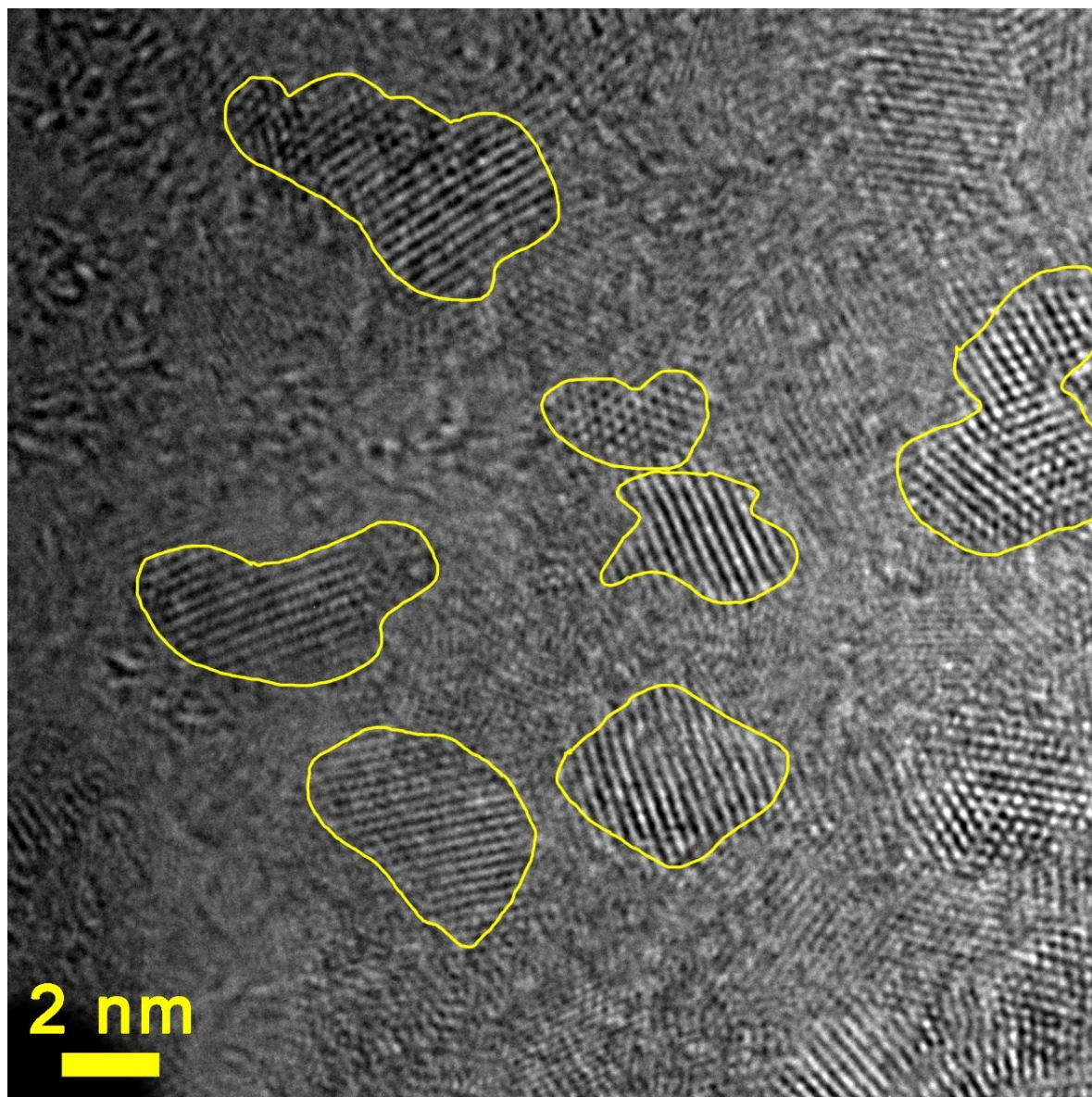


Figura 27. Imagem de HRTEM da borda de uma esfera de **Tb-M**, com algumas ilhas cristalinas contornadas em amarelo.

Fonte: Autor.

Observa-se na Figura 27 uma organização dos cristalitos em domínios com ~ 3 nm de diâmetro. Estes domínios podem ser chamados de “ilhas cristalinas”.⁵⁵ Observam-se também planos paralelos com franjas de aproximadamente 0,17 nm. A orientação de cada ilha cristalina é diferente da sua vizinha, contribuindo para o espalhamento dos raios X ao se realizar a técnica de DRX (contribuindo para a diminuição da intensidade e o alargamento dos picos de difração). Com estes resultados, postulou-se que o mecanismo para a formação das partículas é semelhante ao proposto por Mirkin e colaboradores (Figura 2).⁵³ Em valores de pH =

4,0, o ligante ácido pirazol-3,5-dicarboxílico é desprotonado, o que contribui para a rápida formação de múltiplos núcleos. Estes núcleos crescem dando origem às primeiras sementes. Estas sementes combinam-se em orientações aleatórias, explicando os domínios observados na superfície da amostra.

Amostras baseadas em gadolínio(III) e ítrio(III). As amostras baseadas nos íons Gd^{3+} (**Gd-M**) e Y^{3+} (**Y-M**) foram sintetizadas como indicado na Seção 3.1.1.1 e observadas por FEG-MEV. Os resultados estão indicados na Figura 28.

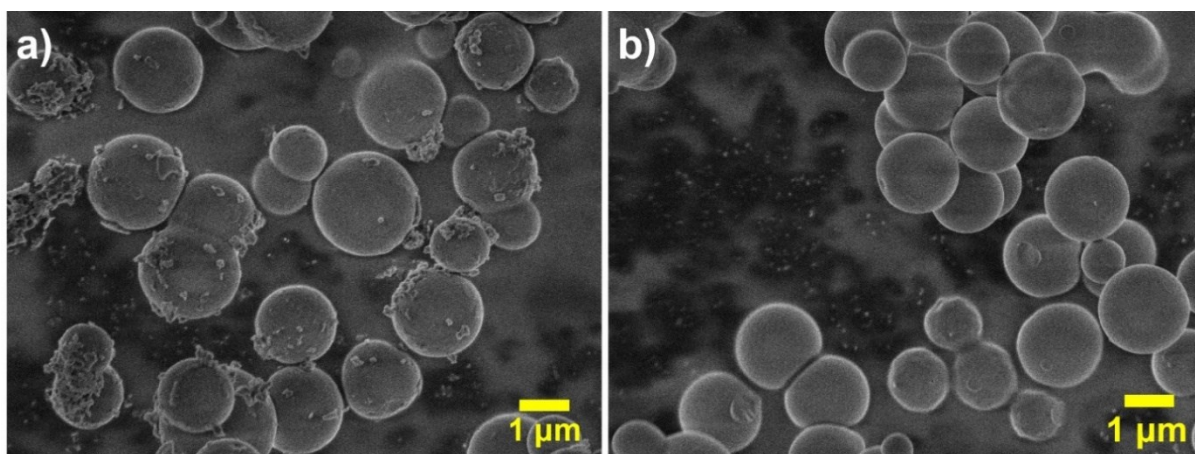


Figura 28. Imagens FEG-MEV da amostra **Y-M** (a) e **Gd-M** (b).

Fonte: Autor.

Observam-se, para as duas amostras, partículas esféricas com diâmetros variando entre 1,4 – 3,0 μm , com o mesmo comportamento apresentado pelas amostras **Eu-M** e **Tb-M**, tendo em vista que estes íons terras-raras trivalentes apresentam raios iônicos semelhantes ($\text{Y}^{3+} = 1,019 \text{ \AA}$; $\text{Eu}^{3+} = 1,066 \text{ \AA}$; $\text{Gd}^{3+} = 1,053 \text{ \AA}$; $\text{Tb}^{3+} = 1,040 \text{ \AA}$). Cabe ressaltar que, uma vez em posse deste resultado obtido, o trabalho prosseguiu no sentido de preparar compostos dopados a partir de matrizes não-emissoras (Y^{3+} e Gd^{3+}) com íons ativadores (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} e Tm^{3+}), como apresentado na seção seguinte.

5 PROPRIEDADES ÓPTICAS

5.1 Compostos contendo apenas um íon Ln^{3+}

Os compostos baseados em Eu^{3+} e Tb^{3+} exibem luminescência sob radiação UV. Os espectros de excitação e de emissão no estado sólido foram registrados à temperatura ambiente (fendas de excitação e emissão = 1 nm) e são apresentados nas Figuras 29 – 32.

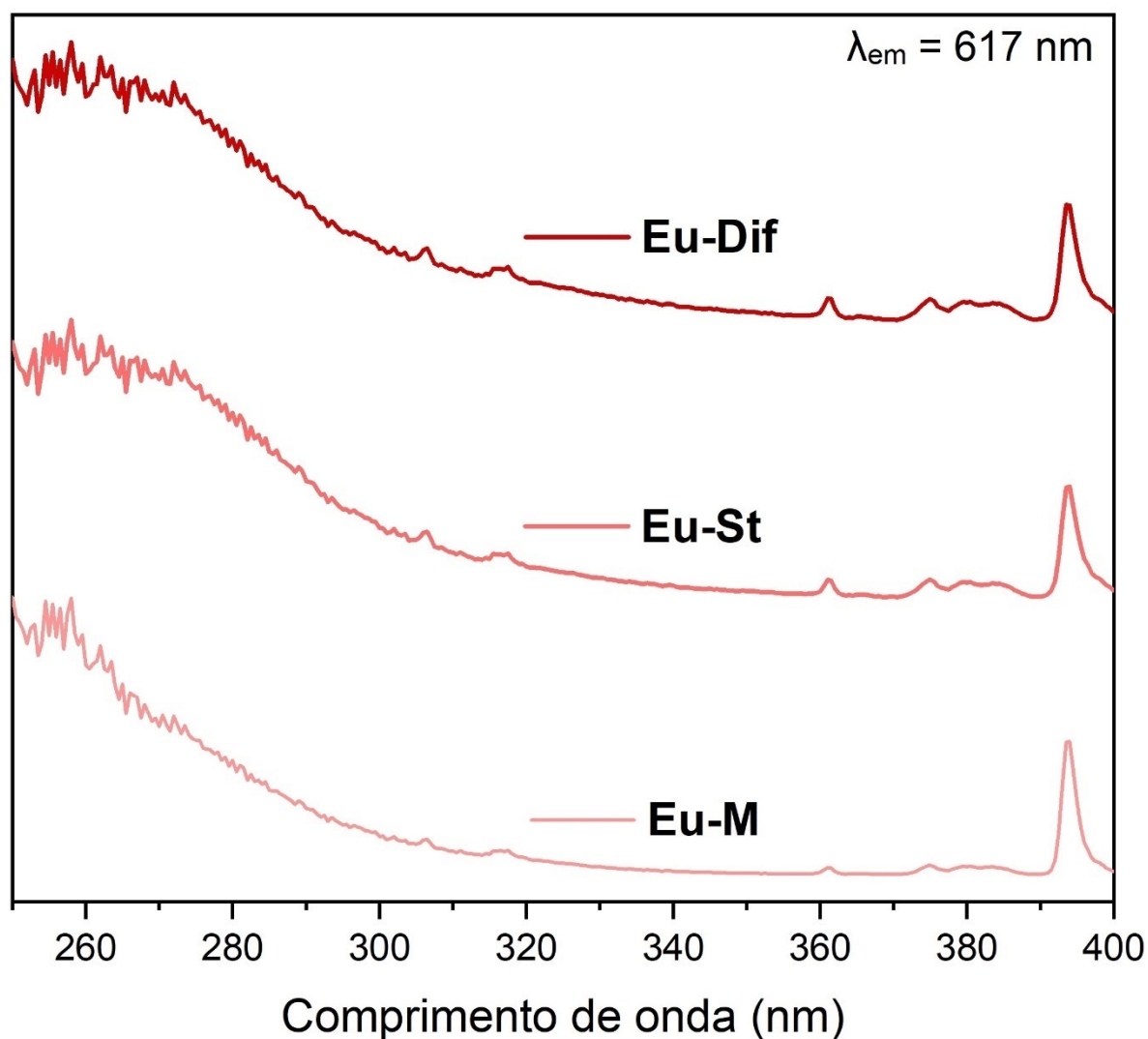


Figura 29. Espectros de excitação registrados à temperatura ambiente e normalizados das amostras baseadas em Eu^{3+} .

Fonte: Autor.

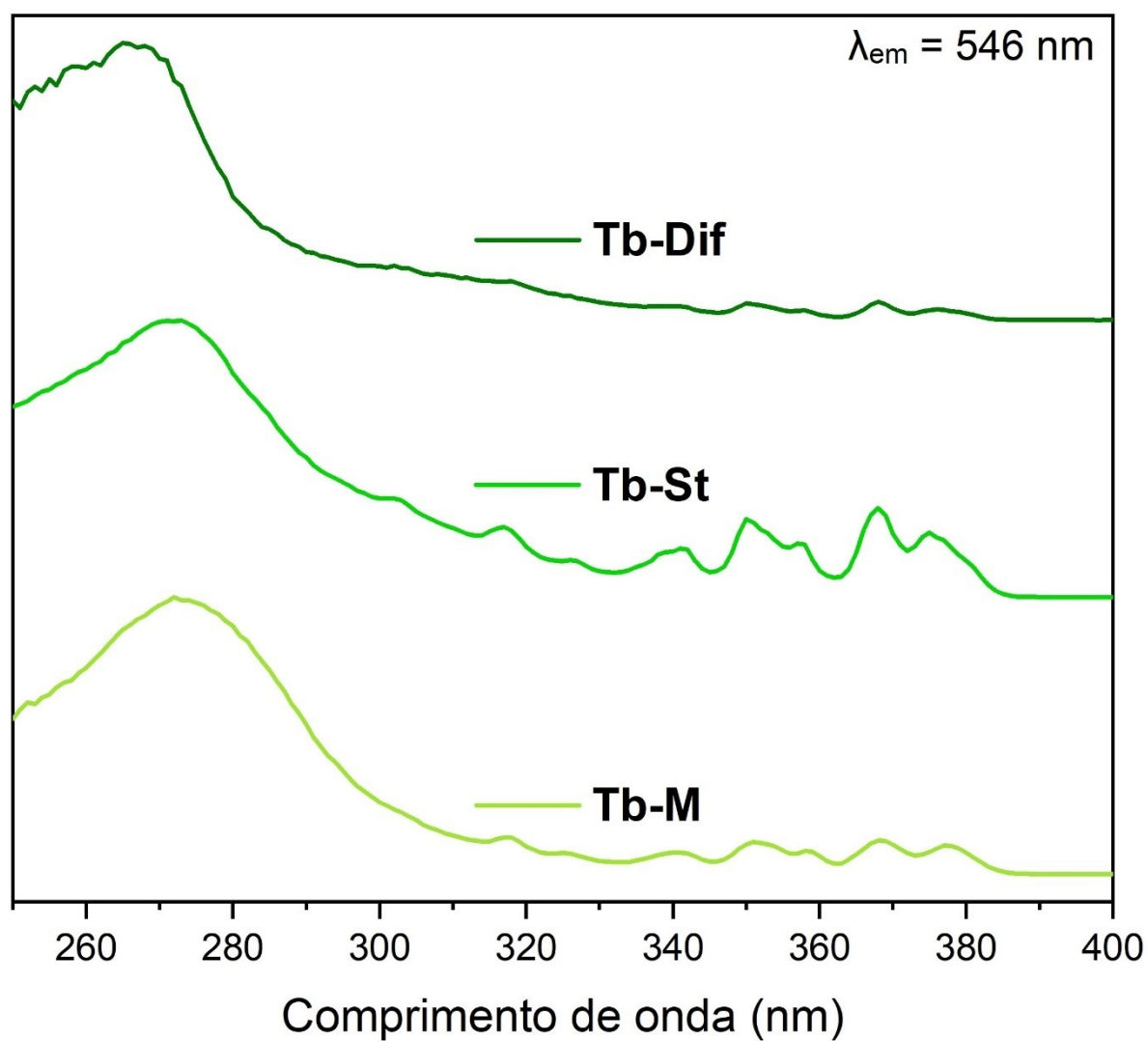


Figura 30. Espectros de excitação registrados à temperatura ambiente e normalizados das amostras baseadas em Tb^{3+} .

Fonte: Autor.

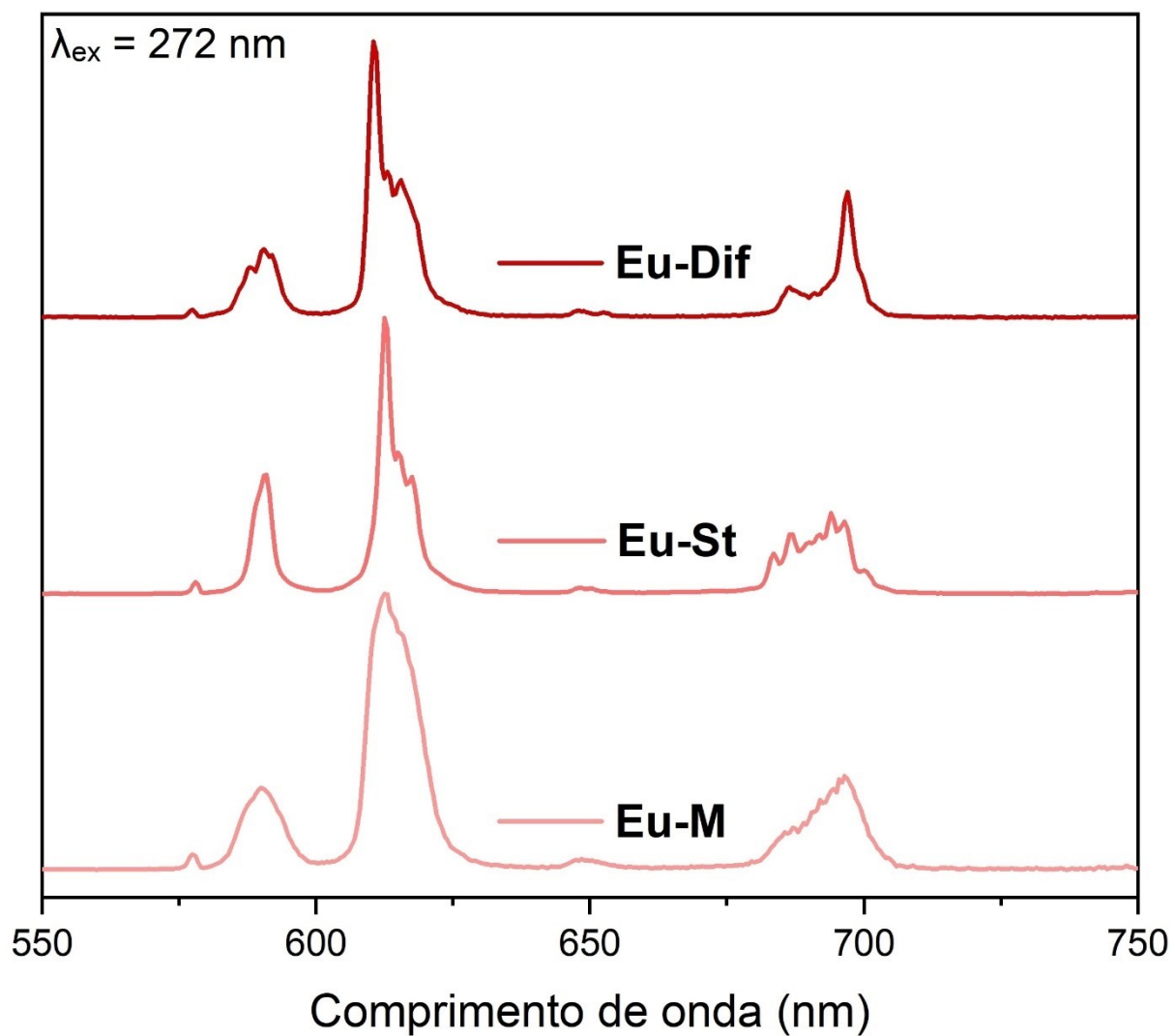


Figura 31. Espectros de emissão registrados à temperatura ambiente e normalizados das amostras baseadas em Tb^{3+} .

Fonte: Autor.

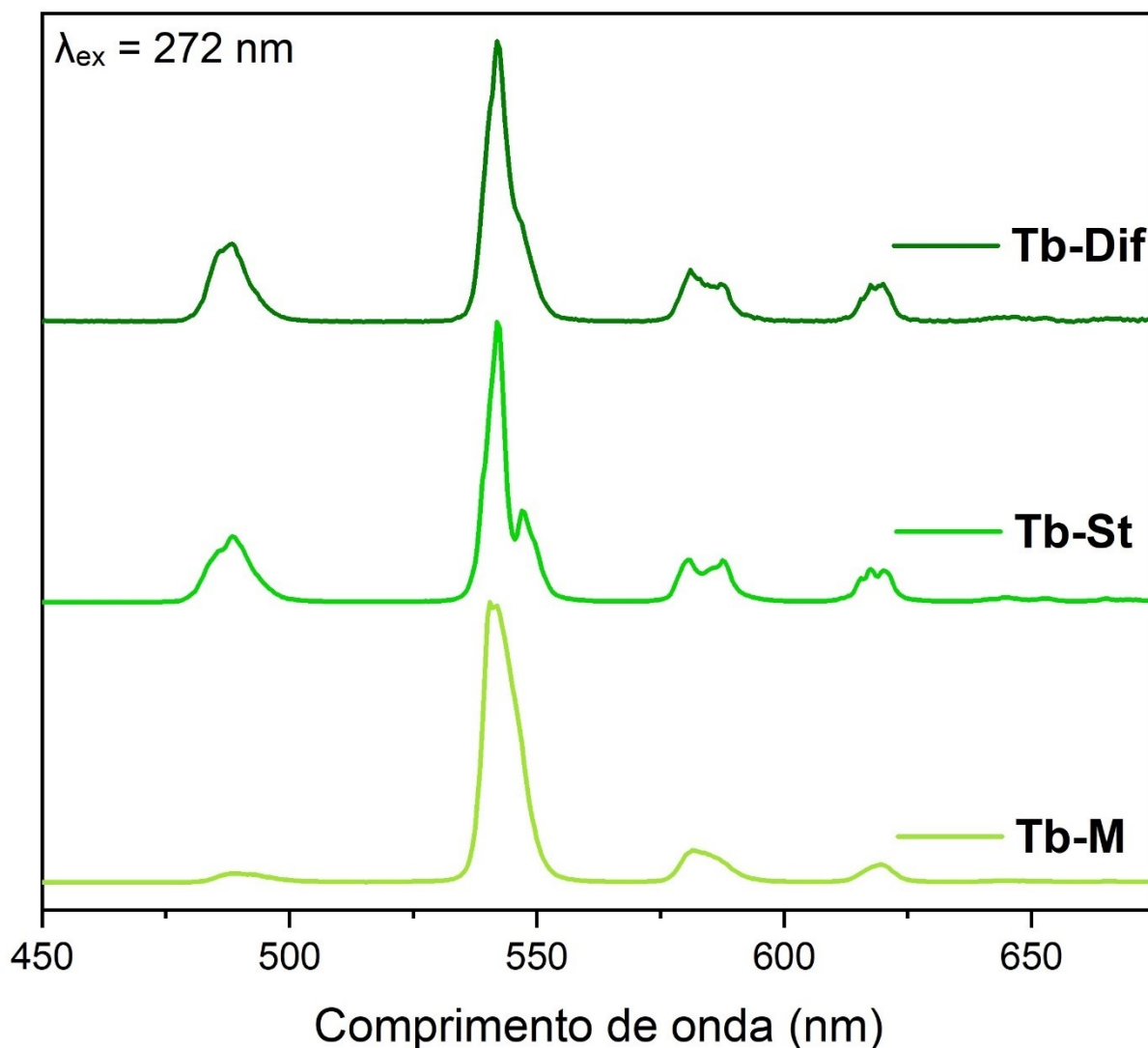


Figura 32. Espectros de emissão registrados à temperatura ambiente e normalizados das amostras baseadas em Tb^{3+} .

Fonte: Autor.

Nas Figuras 29 e 30, é possível observar em todos os espectros de excitação uma banda larga com máximo em 272 nm atribuída às transições intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$. Para as amostras baseadas em Eu^{3+} , a transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ com máximo em 394 nm é a mais intensa entre as transições $f-f$ e visível em todos os espectros. É interessante notar que a banda referente a transição intraligante é mais intensa nos compostos à base de Tb^{3+} , quase extinguindo as bandas correspondentes às transições intraconfiguracionais. Isso sugere que o ligante pirazólico pode sensibilizar o íon Tb^{3+} com mais eficiência que o Eu^{3+} . Este efeito também é observável a olho nu, visto que a amostra baseada em térbio(III) apresenta intensidade de emissão mais alta que a baseada em európio(III). A partir da excitação em 272 nm (transição intraligante),

todas as amostras baseadas em Eu^{3+} emitem luz vermelha característica (Figura 31). As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) do Eu^{3+} correspondem aos picos de emissão em 577, 590, 611, 648 e 697 nm para a amostra **Eu-Dif**; 578, 591, 613, 648 e 694 nm para **Eu-St**; e 578, 590, 617, 649 e 697 nm para **Eu-M**, respectivamente. Qualitativamente, já que os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, é possível inferir que a transição de dipolo elétrico forçado $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é a mais intensa e domina a emissão de cor vermelha em todas essas amostras. Esse fato combinado à transição observável $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ sugere que o íon Eu^{3+} está localizado em sítios de simetria C_{nv} , C_n ou C_s , o que pode ser confirmado na estrutura apresentada na Figura 16. As amostras baseadas em Tb^{3+} , após excitação no mesmo comprimento de onda de 272 nm, exibem intensa emissão de cor verde (Figura 32). As transições características $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) dos íons Tb^{3+} correspondem aos picos de emissão em 488, 546, 581 e 620 nm para a amostra **Tb-Dif**; 488, 546, 581 e 618 nm para **Tb-St**; 490, 546, 582 e 619 nm para **Tb-M**, respectivamente. A transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ é a mais intensa em todas as amostras baseadas em térbio(III) e explica a emissão de cor verde visível a olho nu. Além disso, nos espectros de emissão das amostras que apresentam partículas de tamanhos menores (**Eu-M** e **Tb-M**), as bandas apresentam menos desdobramentos. Este efeito é observado muito provavelmente devido ao efeito de espalhamento assim como a média dos efeitos de campo cristalino (*Stark*) que ocorrem nos centros de Eu^{3+} ou Tb^{3+} nas ilhas cristalinas que compõem as amostras **Eu-M** e **Tb-M**, respectivamente. O diagrama de cromaticidade CIE 1931 e as coordenadas correspondentes para as amostras baseadas em Eu^{3+} e Tb^{3+} são fornecidas na Figura A-7 e na Tabela A-1, respectivamente.

Para calcular a energia do estado tripleto do ligante nesses sistemas, um composto análogo baseado em íon Gd^{3+} (**Gd-M**) foi sintetizado conforme descrito na Seção 3.1.1.1, uma vez que o íon gadolínio(III) não apresenta emissão na região do visível. O espectro de emissão da amostra **Gd-M** ($\lambda_{\text{ex}} = 272$ nm, fendas de excitação e emissão = 2 nm) foi registrado a 77 K e é apresentado na Figura 33.

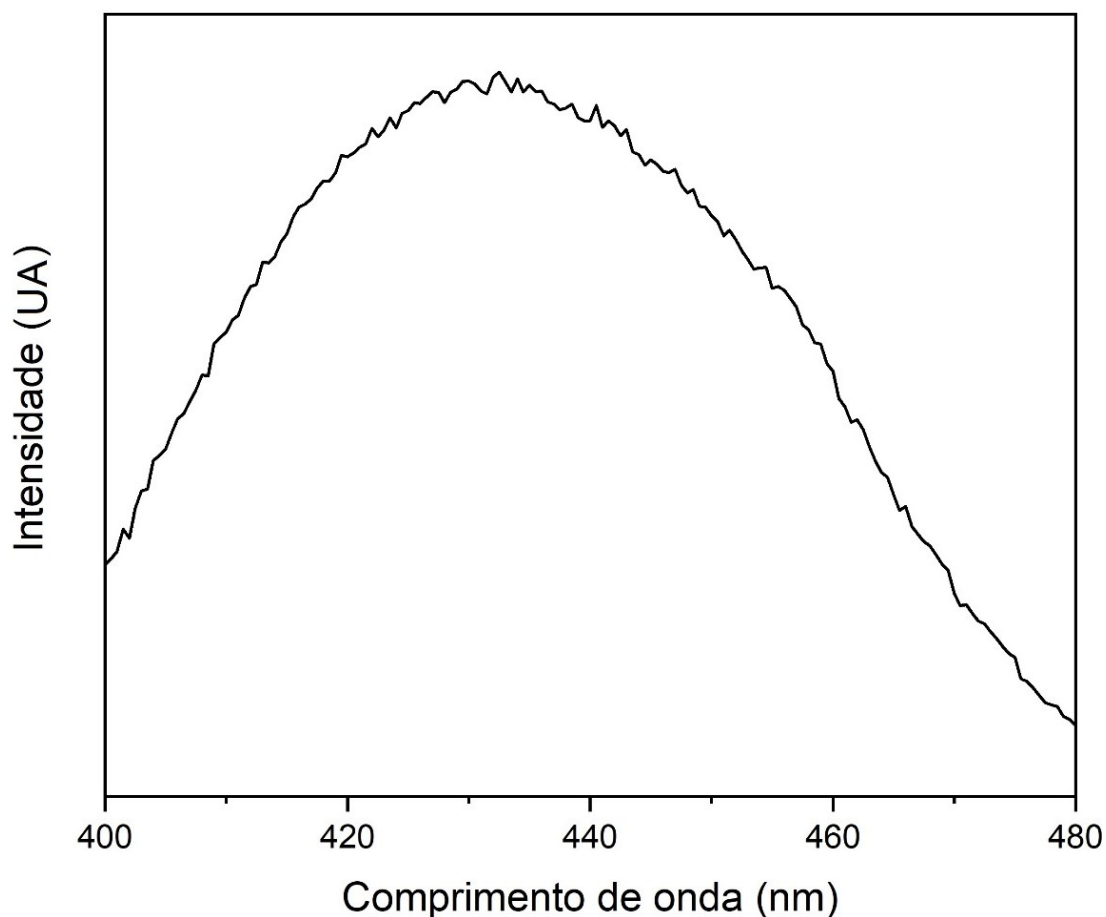


Figura 33. Espectro de fosforescência do ligante da amostra **Gd-M** ($\lambda_{\text{ex}} = 272$ nm) obtido a 77 K.

Fonte: Autor.

Tendo em vista o comportamento gaussiano do espectro de fosforescência apresentado na Figura 33, pode-se considerar que o máximo em 432,5 nm (23121 cm^{-1}) corresponde a energia média do estado tripleto excitado do sistema ligante. Essa energia é maior que a do nível $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} ($\sim 20490 \text{ cm}^{-1}$) e significativamente maior que o nível $^5\text{D}_0$ de Eu^{3+} ($\sim 17300 \text{ cm}^{-1}$). De acordo com a regra de Latva¹⁵⁵ e Bunzli et al.,⁷⁸ a diferença entre a energia mínima do estado excitado do ligante e a máxima do estado excitado do íon lantanídeo deve estar entre $2500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ para que ocorra uma sensibilização eficiente (efeito antena). Nas amostras presentes, a diferença é de aproximadamente 5820 cm^{-1} e 2630 cm^{-1} para amostras baseadas em Eu^{3+} e Tb^{3+} , respectivamente, provando que o efeito antena é mais eficiente para o ligante pirazólico com íons Tb^{3+} , como pode ser visto no diagrama de Jablonski proposto na Figura 34.

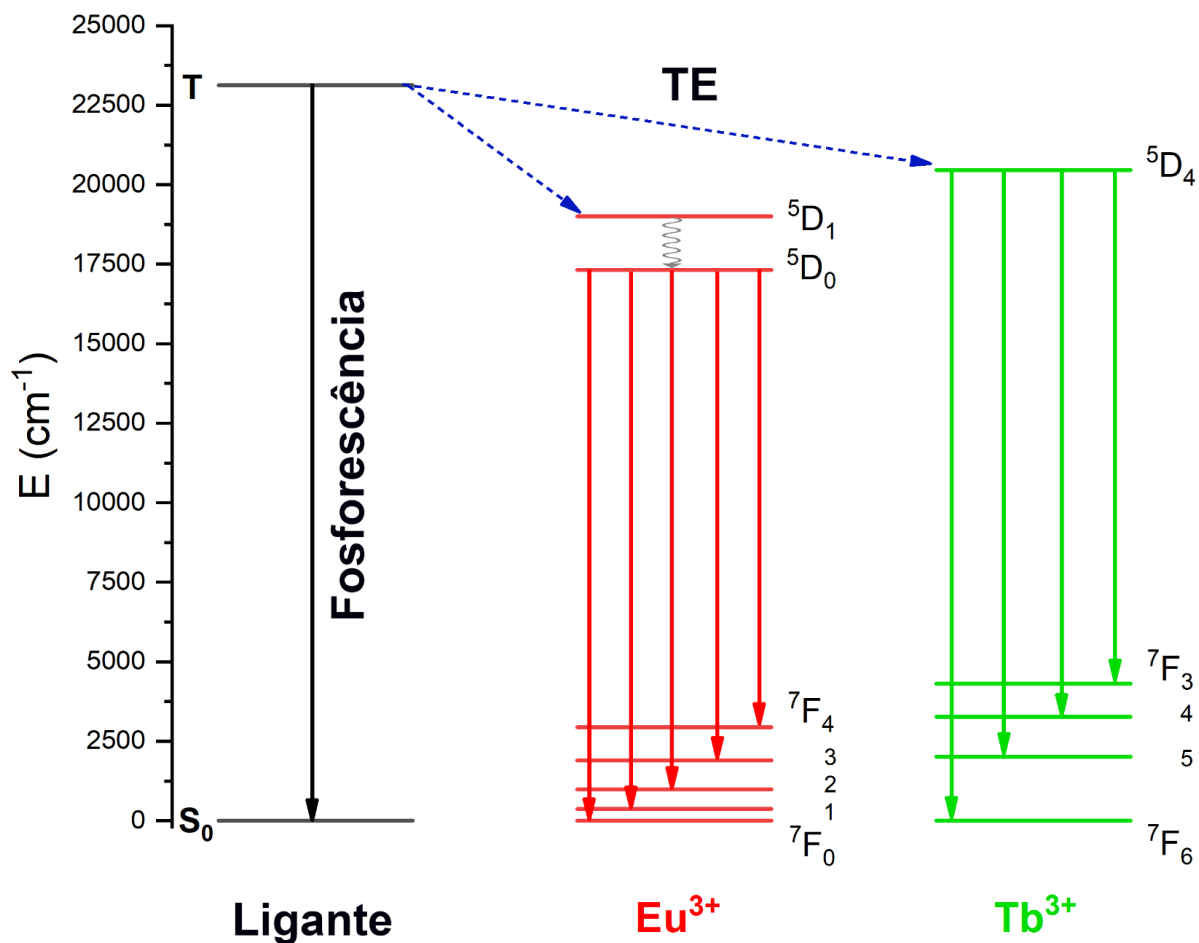


Figura 34. Diagramas de Jablonski que esquematizam o relaxamento do estado tripleto (T) para o estado fundamental (S_0) no ligante, os processos de transferência de energia (TE), processos não-radiativos (seta cinza) e as principais transições nos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} observadas nos espectros de emissão.

Fonte: Autor.

Espectros de emissão e de excitação em suspensão aquosa. Espectros de emissão e de excitação da suspensão do composto **Tb-M** em H₂O (preparado conforme indicado na Seção 3.2) foram registrados para comparação com os mesmos espectros registrados em estado sólido. Os resultados estão apresentados nas Figuras 35 e 36.

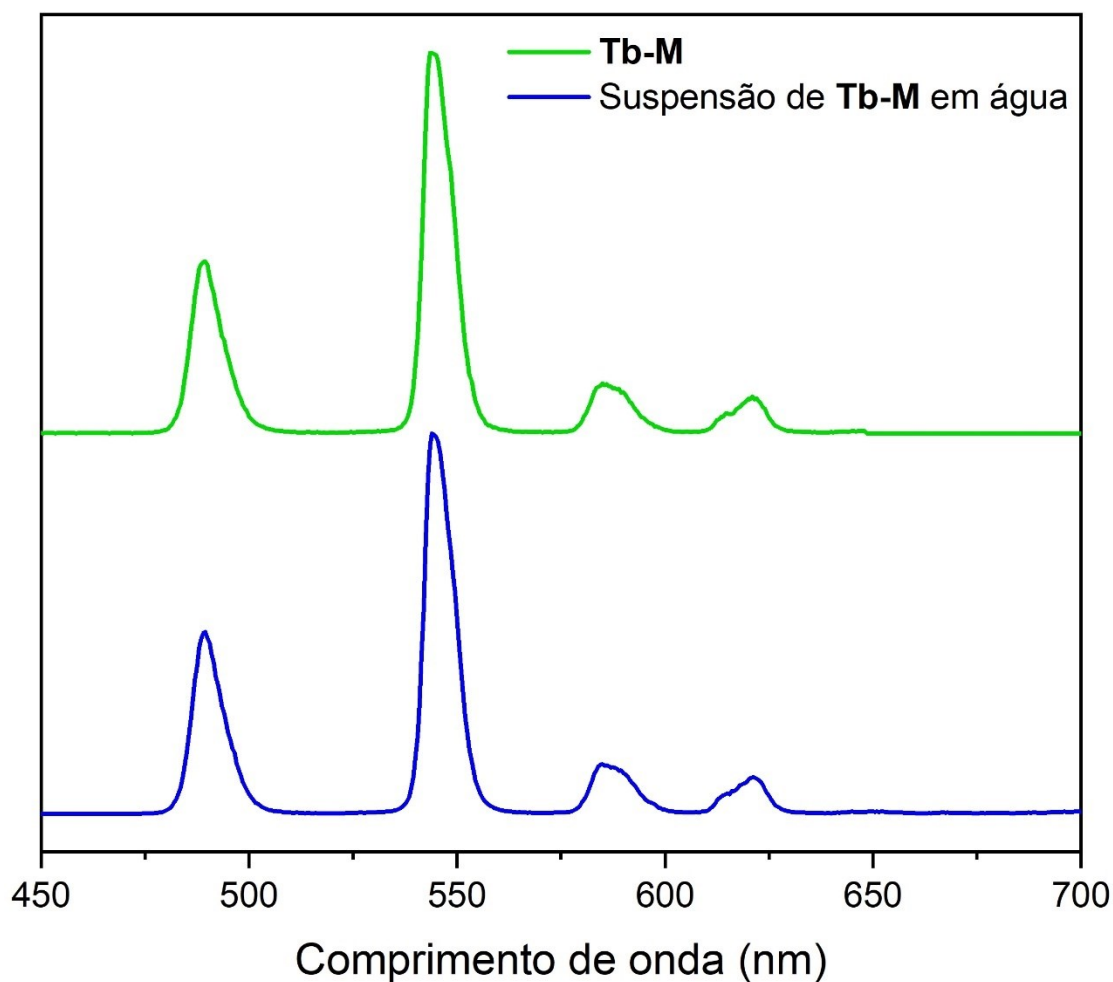


Figura 35. Espectros de emissão normalizados da amostra **Tb-M** ($\lambda_{\text{ex}} = 272$ nm) obtidos no estado sólido e em suspensão aquosa.

Fonte: Autor.

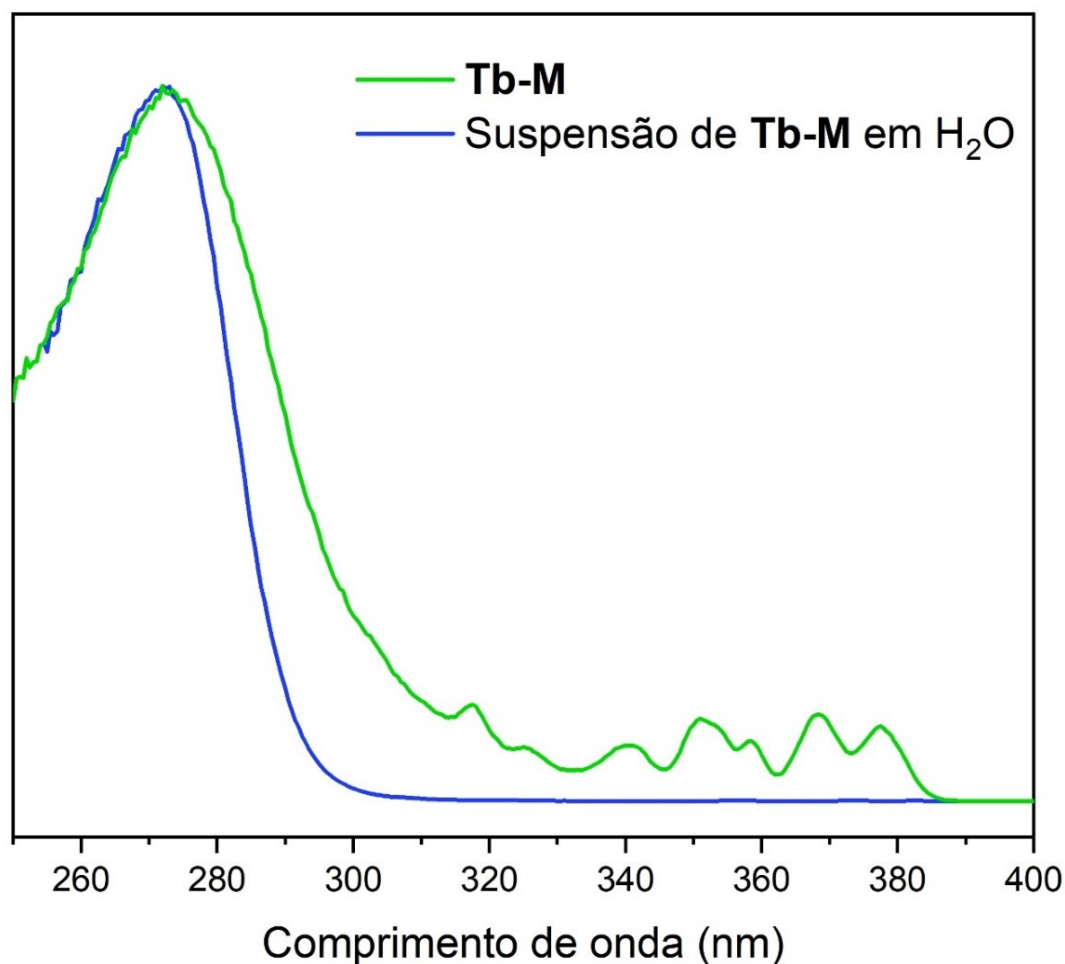


Figura 36. Espectros de excitação normalizados da amostra **Tb-M** ($\lambda_{em} = 546$ nm) obtidos no estado sólido e em suspensão aquosa.

Fonte: Autor.

Os espectros de emissão da amostra **Tb-M** registrados em estado sólido e em suspensão aquosa estão apresentados na Figura 35. Como pode ser visto, não foram observadas alterações significativas entre eles. Este fato é importante para as aplicações realizadas em suspensão aquosa, tendo em vista que o efeito antena não é significativamente perturbado com a amostra dispersa. Já na Figura 36, observa-se que o espectro de excitação da amostra **Tb-M** dispersa em água apresenta algumas diferenças quando comparado ao espectro coletado em estado sólido. A banda de transição intraligante, de fato, não apresenta alterações significativas. No entanto, as bandas intraconfiguracionais do íon Tb^{3+} , situadas na região entre 310 – 400 nm, não são mais observadas após exposição a água. Este fato se deve muito provavelmente a desativação dos níveis de energia do íon Tb^{3+} promovida pelas vibrações de moléculas de água que se coordenam ao metal. Além disso, a estrutura bidimensional

do material, contendo lamelas interligadas por ligações de hidrogênio, faz com que as moléculas de água interajam fortemente neste espaço interlamelar, promovendo alterações nos níveis de energia do composto.

5.1.1 *Tempos de vida do estado excitado*

O tempo de vida de um composto luminescente é o tempo médio que o material permanece em seu estado excitado até que ocorra a emissão espontânea. Por definição matemática, para decaimentos monoexponenciais, é o tempo necessário para que a população do nível emissor seja igual a $1/e$ (36,8%) da população inicial, após cessada a excitação.⁷⁷

Para as amostras sólidas baseadas em Eu^{3+} e Tb^{3+} , os tempos de vida do estado excitado estão na faixa de 0,2 - 0,4 e 0,6 - 0,9 ms, respectivamente ($\lambda_{\text{ex}} = 272$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 617$ nm para Eu^{3+} e 546 nm para Tb^{3+}). As curvas de decaimento, com regressão exponencial de primeira ordem, estão apresentadas nas Figuras A-8 e A-9. Um estudo comparativo entre os tempos de vida da amostra **Tb-M** em estado sólido e em suspensão aquosa foi realizado, tendo em vista que a aplicação envolvendo sensoriamento químico seria realizada em água. As curvas de decaimento em escala logarítmica de base neperiana estão apresentadas na Figura 37.

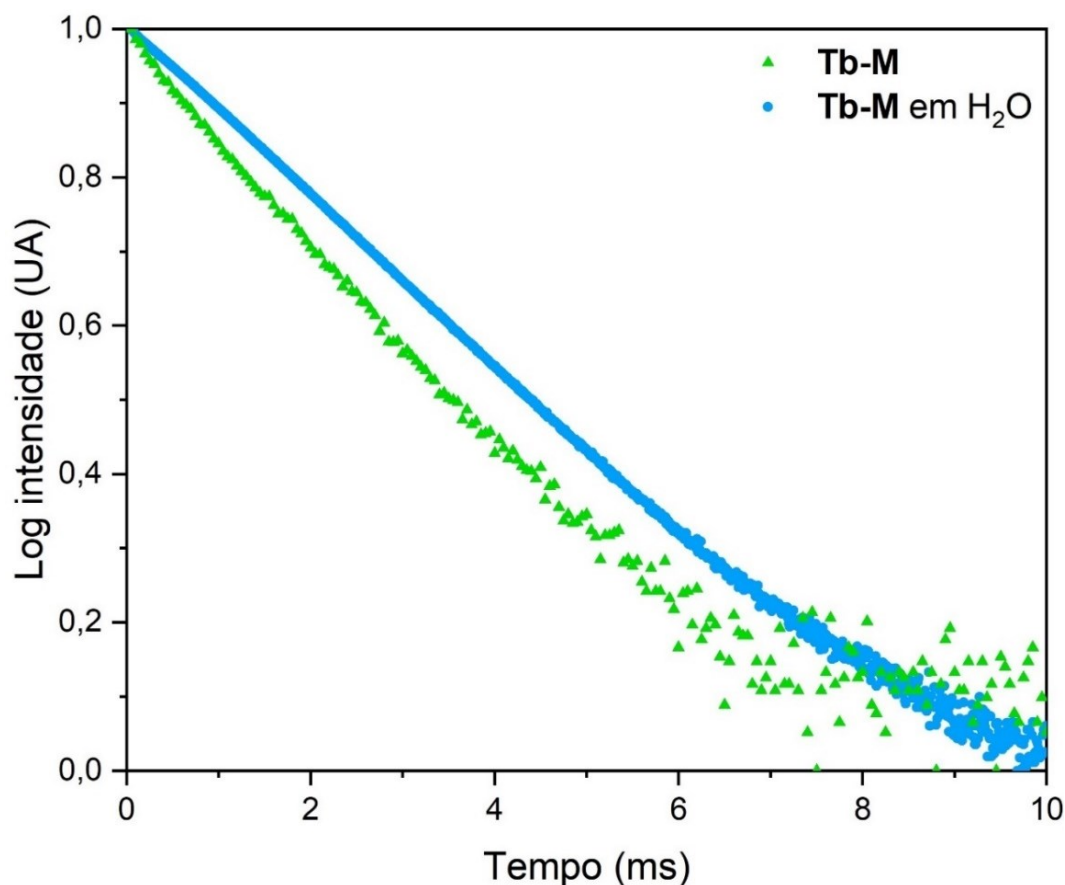


Figura 37. Curvas de decaimento normalizadas em escala logarítmica de **Tb-M** ($\lambda_{em} = 546$ nm), obtidas em estado sólido e em suspensão aquosa.

Fonte: Autor.

Observa-se um comportamento linear semelhante para ambas as amostras, sendo que as curvas de decaimento puderam ser aproximadas para exponencial de primeira ordem com $T_{sólido} = 0,83$ ms e $T_{suspensão} = 0,89$ ms. Esta pequena diferença pode indicar a coordenação de moléculas de água adicionais aos íons Tb^{3+} , assim como a interação de H_2O por ligações de hidrogênio com os ligantes.

5.2 Compostos contendo dois ou mais íons terras-raras

5.2.1 Estudo parcial envolvendo emissão por mecanismo de up-conversion

A Figura 38 apresenta o espectro de emissão da amostra de gadolínio(III) dopada com túlio(III) ($Gd_{0,99}Tm_{0,01}-M$),¹⁵⁶ obtido utilizando laser 980 nm com potência de 3500 W (fenda de emissão = 5 nm) como fonte de excitação.

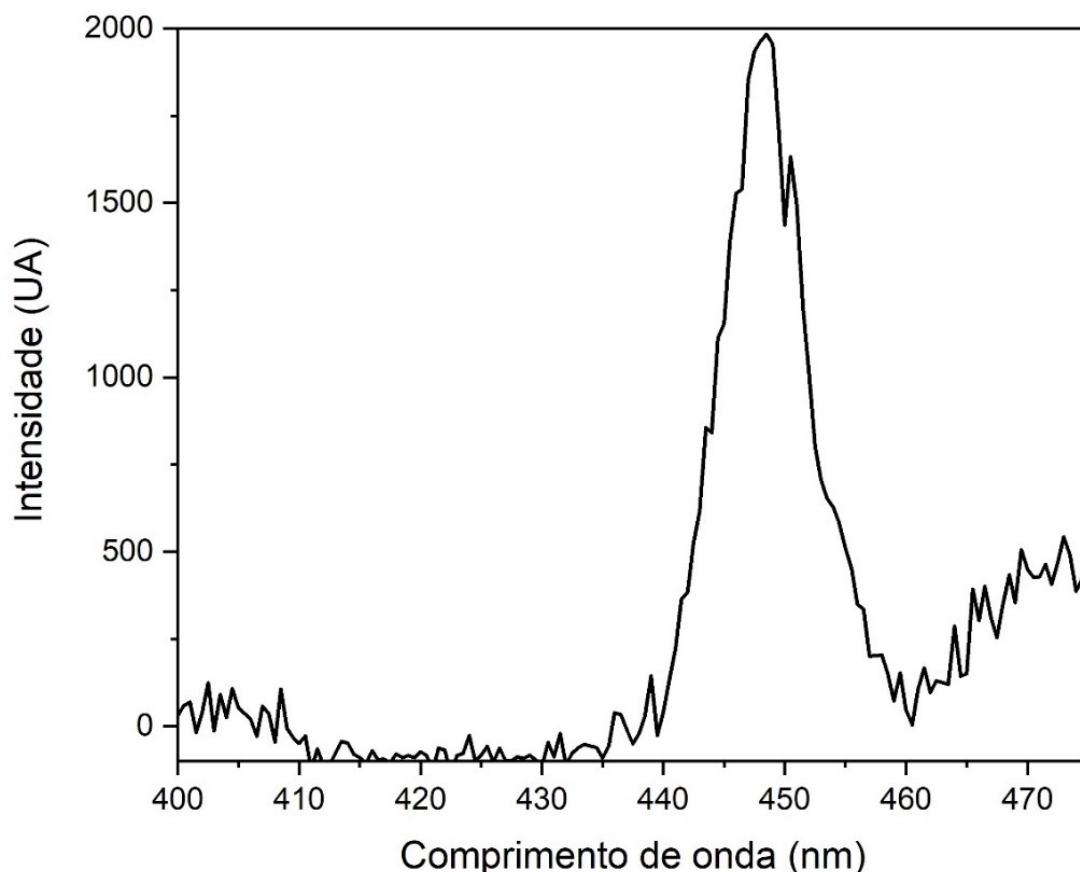


Figura 38. Espectro de emissão (λ_{ex} = laser 980 nm) da amostra **Gd_{0,99}Tm_{0,01}-M**.

Fonte: Autor.

Como pode ser observado na Figura 38, embora uma das bandas referentes a transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ (máximo em 449 nm) do íon Tm^{3+} seja observável no espectro, a intensidade apresentou ser muito baixa frente a potência do laser 980 nm utilizada (3500 W). Conclui-se que embora o fenômeno de *up-conversion* possa ser observado utilizando esta matriz, o mesmo não é tão eficiente quanto o de *down-shifting* (para as amostras que apresentam efeito antena). Este fenômeno ocorre muito provavelmente devido à desativação de diversos estados excitados do íon Tm^{3+} pela parte orgânica da estrutura, o que leva às perdas não-radiativas de energia. Sendo assim, o trabalho focou apenas nas amostras que apresentaram luminescência via fenômeno *down-shifting*.

5.2.2 Matrizes de Y^{3+} (**Y-M**)

As amostras baseadas no íon Y^{3+} foram sintetizadas conforme indicado na Seção 3.1.2. Para o composto dopado com 1% Tb^{3+} , **Y_{0,99}Tb_{0,01}-M**, o espectro de emissão (estado sólido) apresentado na Figura 39 mostra as bandas referentes às

transições intraconfiguracionais do íon Tb^{3+} , tendo em vista que o íon Y^{3+} não apresenta emissão na região do visível.

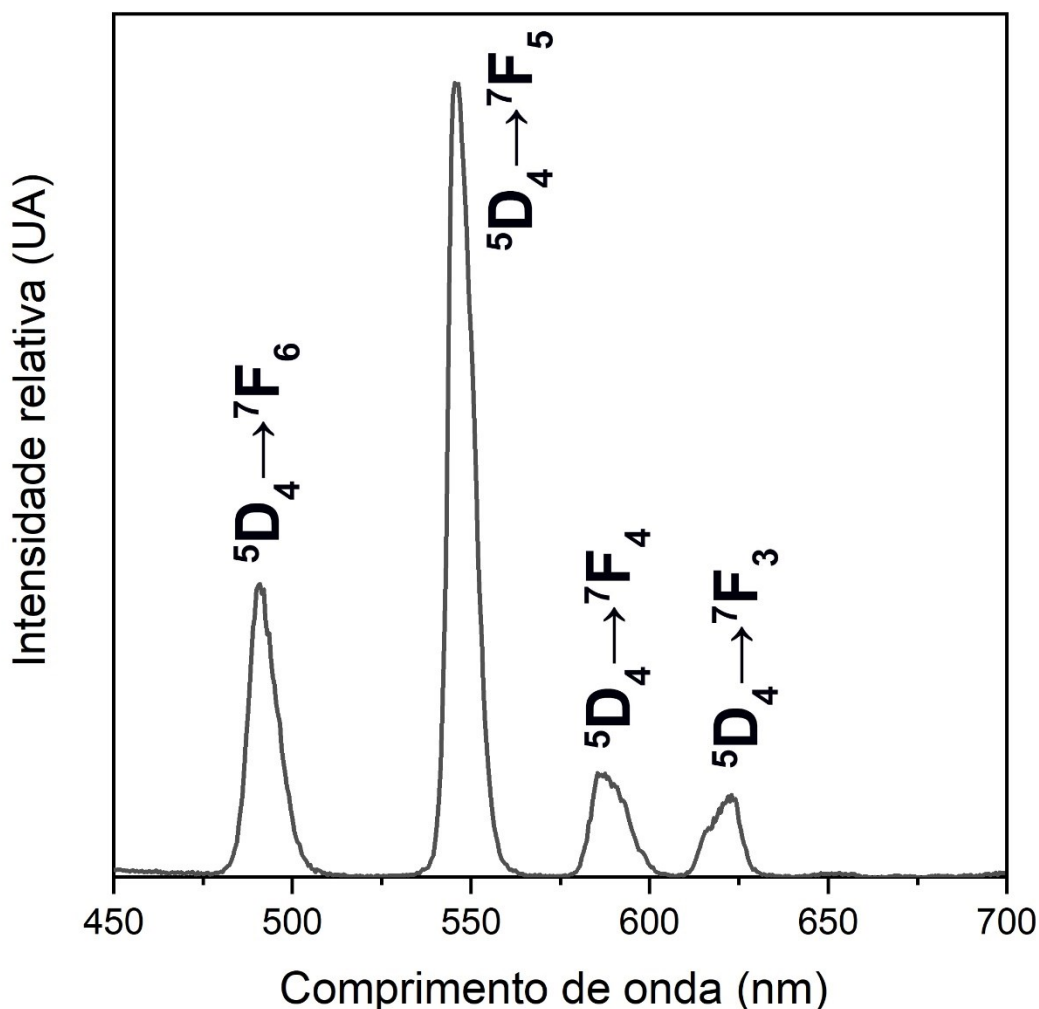


Figura 39. Espectro de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) da amostra $\text{Y}_{0,99}\text{Tb}_{0,01}\text{-M}$.

Fonte: Autor.

Como é possível observar na Figura 39, as transições características ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) dos íons Tb^{3+} correspondem aos picos de emissão em 489, 546, 584 e 621 nm, respectivamente. A transição ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ é a mais intensa e responsável pela emissão de cor verde visível a olho nu. Este resultado indica que, no caso de aplicações onde há necessidade de se aproveitar a emissão verde do material, é possível reduzir a quantidade de íon ativador Tb^{3+} e mantendo uma boa intensidade de luminescência. Em termos financeiros, os sais precursores de Y^{3+} possuem um menor custo em relação aos de Tb^{3+} , sendo assim vantajosa a diminuição da quantidade do íon ativador no material.

De modo semelhante, o espectro de emissão do composto $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{-M}$ apresenta as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) características do íon Eu^{3+} . No entanto, como esta amostra foi utilizada como precursora para preparação do óxido $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, maiores detalhes serão apresentados e discutidos na Seção 6.2 deste trabalho.

5.2.3 Matrizes de Tb^{3+} dopadas com Eu^{3+} (**Ln-M**)

Os espectros de emissão no estado sólido (fendas de excitação e emissão = 1 nm) das amostras baseadas em Tb^{3+} dopadas com Eu^{3+} foram registrados a temperatura ambiente e estão apresentados na Figura 40. O espectro de emissão da amostra **Tb-M** está incluso para efeito de comparação.

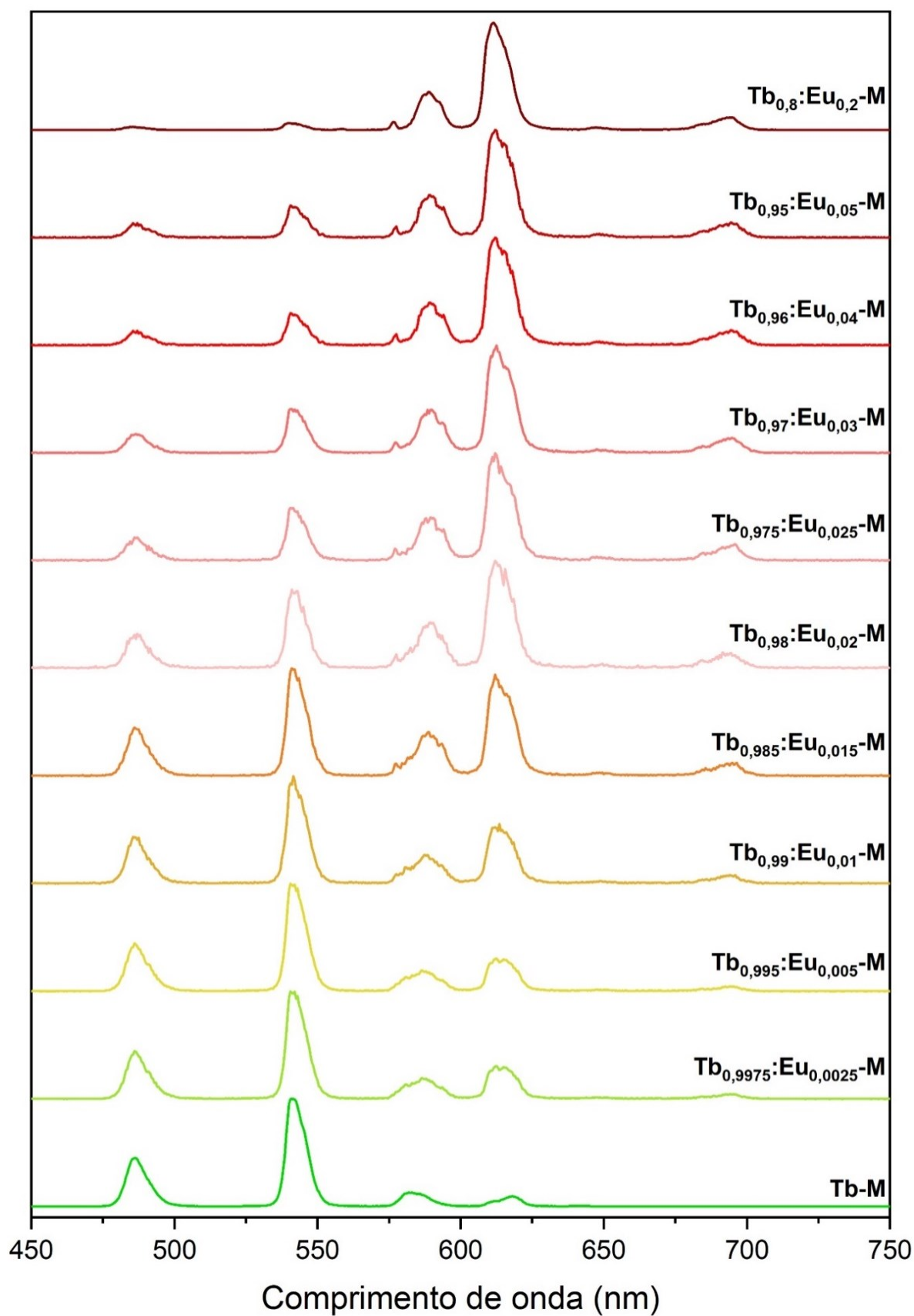


Figura 40. Espectros de emissão normalizados das amostras baseadas em Tb³⁺ ($\lambda_{\text{ex}} = 272$ nm).

Fonte: Autor.

Nos espectros de emissão das amostras dopadas, é possível observar um aumento das intensidades das emissões de Eu^{3+} diretamente proporcional a quantidade do íon na amostra. Este fato sugere uma transferência de energia do íon Tb^{3+} para o íon Eu^{3+} , que ocorre devido à proximidade de energias dos níveis emissores destes íons, como apresentado anteriormente. A sintonização de cores faz com que cada amostra dopada apresente coloração de emissão diferente sob $\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$, como é possível observar utilizando um diagrama de cromaticidade CIE 1931 apresentado na Figura 41. As coordenadas (x,y) para cada amostra estão indicadas na Tabela 9.

Tabela 9. Coordenadas CIE 1931 (x, y) para os espectros de emissão de cada amostra, com $\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$.

Fonte: Autor.

<i>Número</i>	<i>Amostra</i>	<i>Coordenadas CIE</i>
1	Tb-M	(0,28, 0,55)
2	Tb_{0,9975}:Eu_{0,0025}-M	(0,32, 0,53)
3	Tb_{0,995}:Eu_{0,005}-M	(0,36, 0,51)
4	Tb_{0,99}:Eu_{0,01}-M	(0,41, 0,48)
5	Tb_{0,985}:Eu_{0,015}-M	(0,47, 0,44)
6	Tb_{0,98}:Eu_{0,02}-M	(0,51, 0,42)
7	Tb_{0,975}:Eu_{0,025}-M	(0,55, 0,40)
8	Tb_{0,97}:Eu_{0,03}-M	(0,56, 0,39)
9	Tb_{0,96}:Eu_{0,04}-M	(0,57, 0,38)
10	Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M	(0,59, 0,37)
11	Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M	(0,64, 0,34)

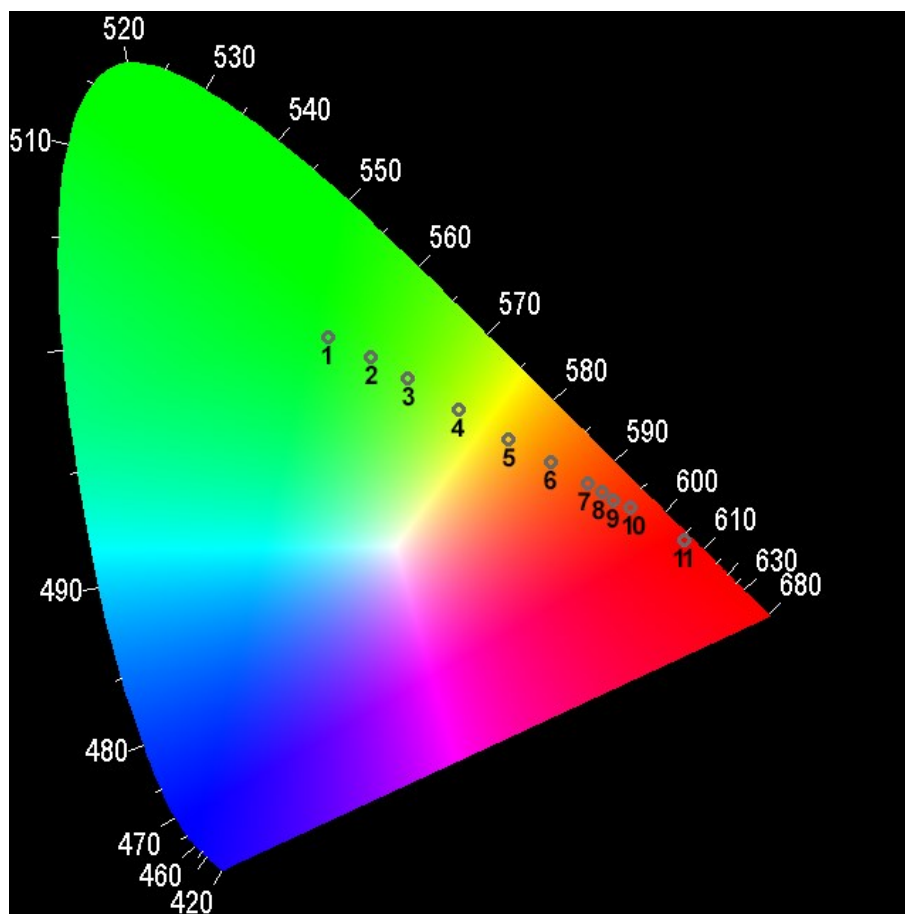


Figura 41. Diagrama CIE 1931 obtido com o *software Spectra Lux* da Ponto Quântico¹³⁸ exibindo as coordenadas correspondentes a cada amostra apresentada na Tabela 9.

Fonte: Autor.

Medidas de tempo de vida do estado excitado foram realizadas para as amostras **Tb-M**, **Eu-M**, **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** e **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M**. As curvas de decaimento em escala logarítmica estão indicadas na Figura 42.

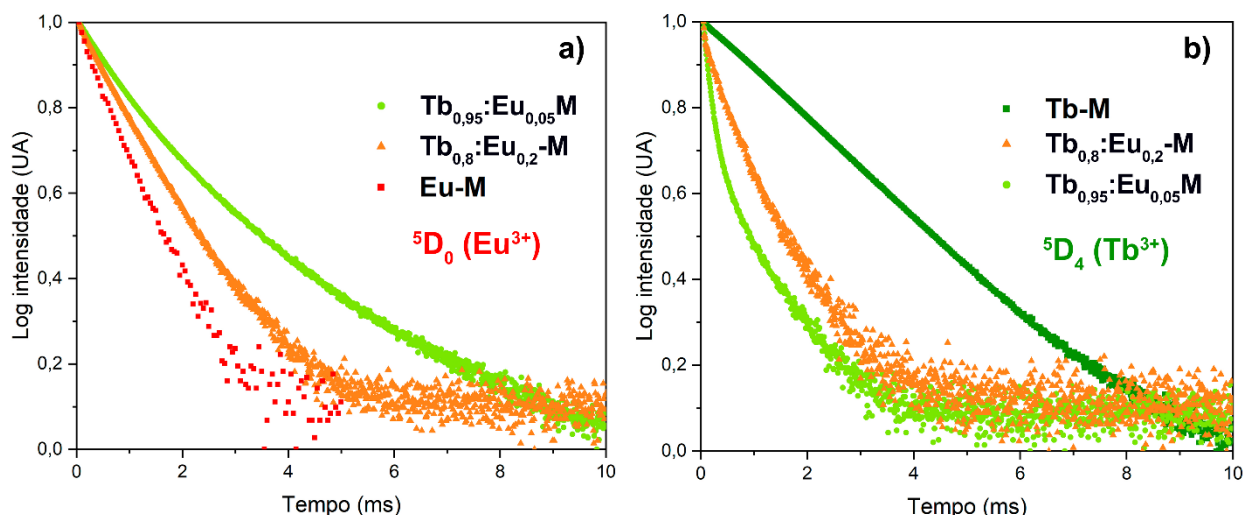


Figura 42. Curvas de decaimento normalizadas em escala logarítmica ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) de a) 5D_0 (Eu^{3+} - $\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$) e b) 5D_4 (Tb^{3+} - $\lambda_{\text{em}} = 546 \text{ nm}$), para as amostras **Tb-M**, **Eu-M**, **Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** e **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M**.

Fonte: Autor.

Analisando as curvas de decaimento da Figura 42, observa-se que o comportamento exponencial de primeira ordem para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} nas amostras **Eu-M** e **Tb-M** passam a ser de segunda ordem nos compostos dopados. Além disso, os tempos de vida de 5D_0 (Eu^{3+}) aumentam para as amostras dopadas, enquanto que os tempos de vida de 5D_4 (Tb^{3+}) diminuem. Este resultado, de fato, está em concordância com o esperado para o processo de transferência de energia na direção ligante $\rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Além disso, o fato da amostra **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** apresentar um tempo de vida de 5D_0 (Eu^{3+}) menor que o da amostra **Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** indica que a desativação a partir deste estado excitado é mais eficiente com uma maior quantidade de íons Eu^{3+} na rede (e o inverso é válido para o estado excitado 5D_4 do íon Tb^{3+}).

5.2.4 Matrizes de Tb^{3+} dopadas com Eu^{3+} (**Ln-Dif**)

Tendo em vista que as amostras **Ln-Dif** apresentaram diâmetros de partícula entre 300 – 500 μm , partículas isoladas foram observadas em um microscópio de fluorescência. As imagens obtidas das amostras **Tb-Dif**, **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-Dif**, **Tb_{0,6}:Eu_{0,4}-Dif** e **Eu-Dif** estão apresentadas na Figura 43.

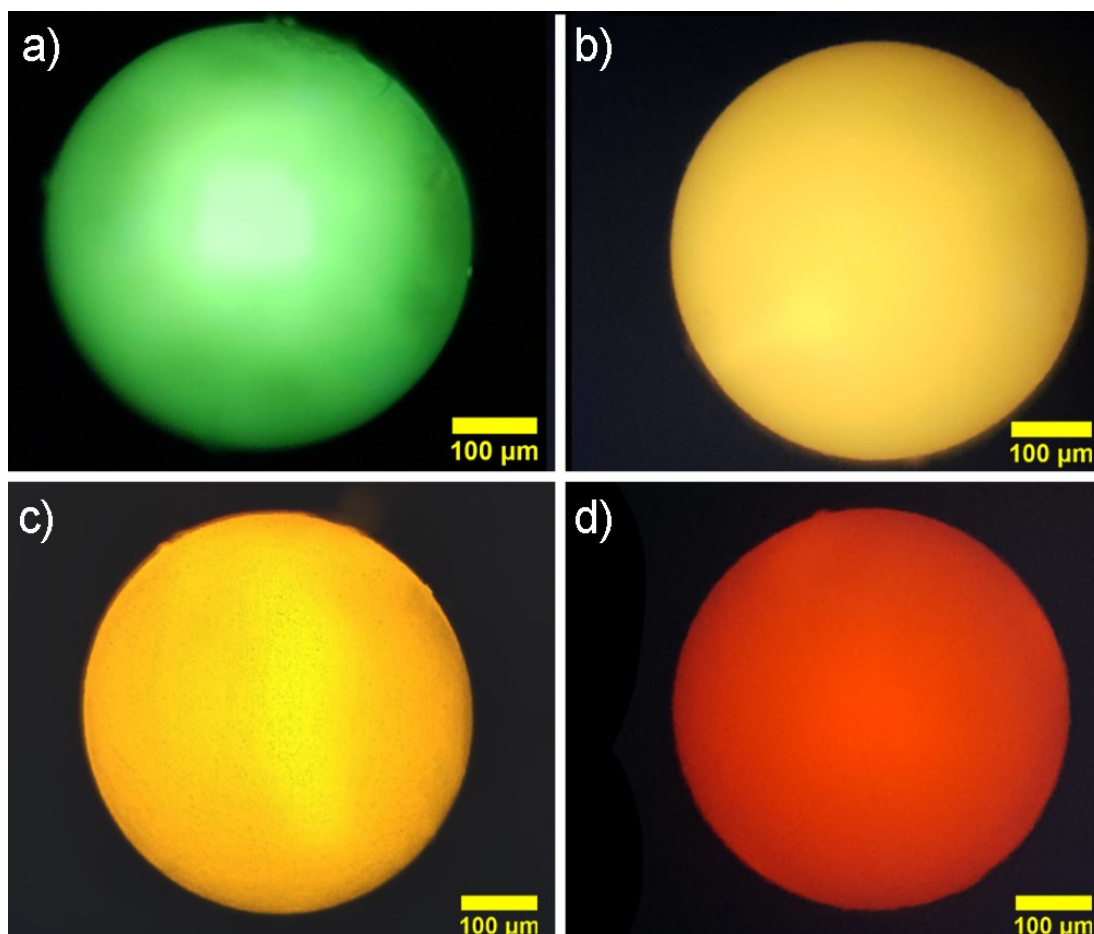


Figura 43. Imagens de microscopia de fluorescência das amostras a) **Tb-Dif**; b) **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-Dif**; c) **Tb_{0,6}:Eu_{0,4}-Dif**; d) **Eu-Dif** sob excitação = 359 nm.

Fonte: Autor.

Observa-se uma coloração amarelada semelhante para as amostras **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-Dif** e **Tb_{0,6}:Eu_{0,4}-Dif**. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que o método de síntese por difusão em gel não gera fases tão homogêneas quanto o método solvotérmico assistido por micro-ondas, o que faz com que a distribuição de íons Eu^{3+} na partícula seja irregular. Além disso, pode-se inferir que nem todos os íons Eu^{3+} disponíveis na solução precursora foram incorporados no produto final, visto que a partícula é formada no interior do gel.

5.2.5 Matriz trimetálica emissora de luz branca

Para obtenção de emissão de luz branca, é necessária a combinação de fontes de luz vermelha, verde e azul (*red, green, blue* - RGB) ou amarela e azul (*yellow, blue* - YB). Conforme discutido anteriormente, o efeito antena nos ICPs contendo térbio(III) como matriz apresenta alta eficiência. Este fenômeno faz com que a luminescência

proveniente do ligante (Figura 33) seja suprimida, o que dificulta a obtenção da emissão na região do azul. Por este motivo, utilizou-se o íon gadolínio(III) como matriz, tendo em vista sua semelhança química com o íon térbio(III). O íon Gd^{3+} não apresenta emissão na região do visível, atuando como um diluidor óptico para íons dopantes.¹⁵⁷

Após uma série de tentativas para obtenção de luz branca a partir de um material baseado no sistema **Ln-M**, foi possível encontrar uma composição ideal. Neste caso, o íon Eu^{3+} como fonte de emissão *R* (vermelha), enquanto que o íon Dy^{3+} contribui com emissões *B* e *Y* (azul e amarelo). Este resultado é inovador, uma vez que o íon Dy^{3+} não é comumente utilizado como íon ativador. Assim, o composto **Gd_{0,979}:Dy_{0,020}:Eu_{0,001}-M**, com uma concentração de 0,1% de Eu^{3+} e 2,0% de Dy^{3+} na matriz, apresenta emissão de luz branca. Os espectros de excitação e emissão para esta amostra estão apresentados nas Figuras 44 e 45, com as respectivas atribuições.

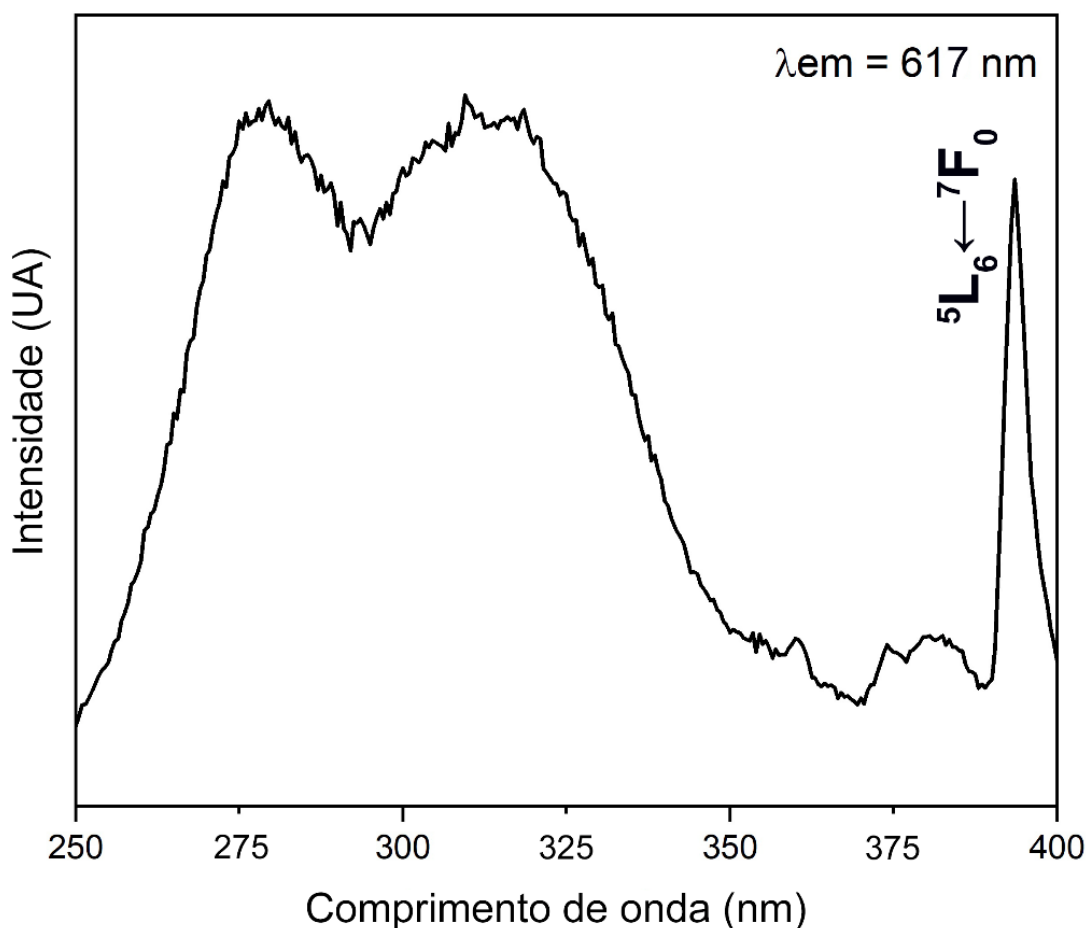


Figura 44. Espectro de excitação para o composto **Gd_{0,979}:Dy_{0,020}:Eu_{0,001}-M**.

Fonte: Autor.

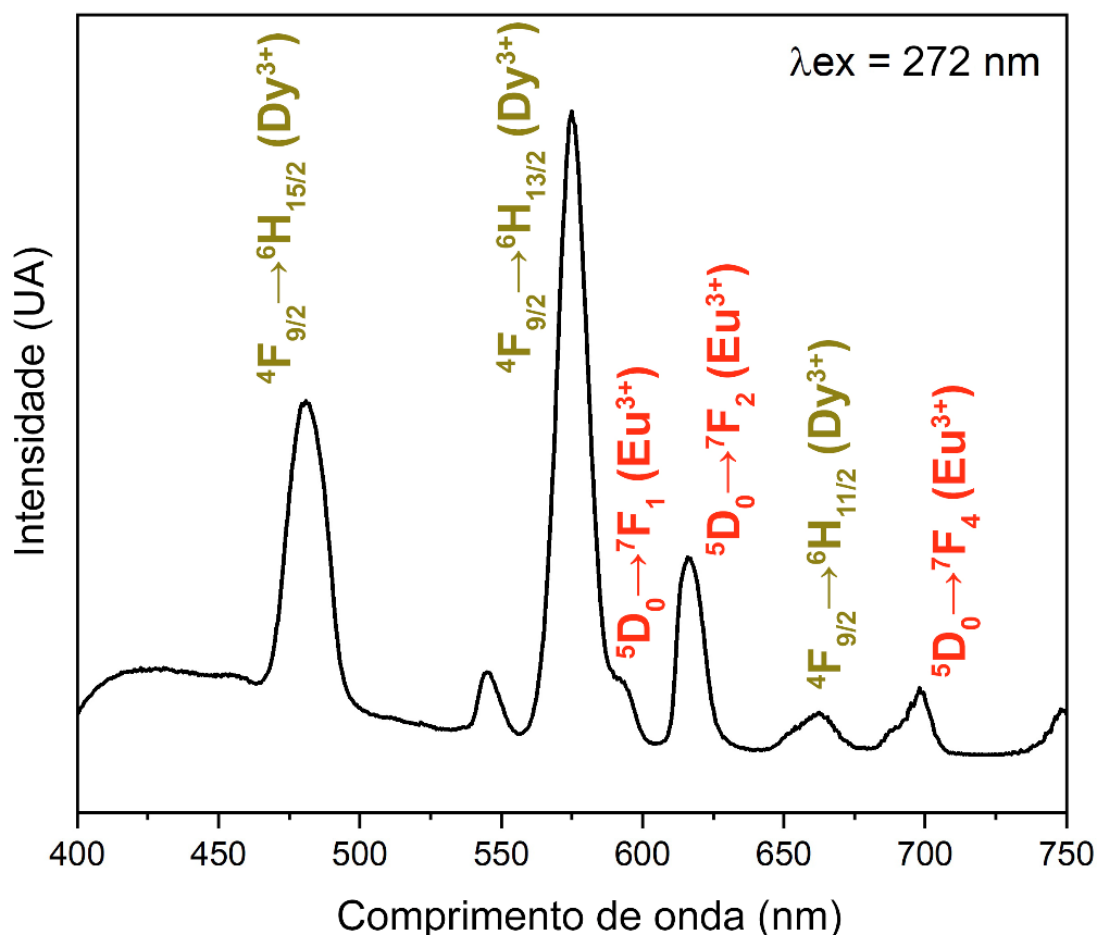


Figura 45. Espectro de emissão para o composto $\text{Gd}_{0,979}\text{:Dy}_{0,020}\text{:Eu}_{0,001}\text{-M}$, com as atribuições das transições correspondentes a cada íon.

Fonte: Autor.

No espectro de excitação, é possível observar bandas largas, com máximo em 272 nm e 310 nm, relacionadas às transições intraligante. A transição ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ do íon Gd^{3+} encontra-se nesta mesma região (311 nm). Também é possível visualizar uma banda fina de absorção característica do íon Eu^{3+} em 394 nm (${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$). No espectro de emissão, observa-se a combinação de transições eletrônicas dos íons Eu^{3+} e Dy^{3+} . Para o Dy^{3+} , as transições ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$ possuem máximos em 481 nm, 575 nm e 662 nm, respectivamente. Para o Eu^{3+} , é possível observar as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ com máximos em 617 nm e 699 nm, assim como um pequeno ombro em 592 nm atribuído a ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ de Eu^{3+} são ofuscados pelas transições do Dy^{3+} . Além disso, a existência de uma banda com máximo em 546 nm indica a presença de impurezas de íons Tb^{3+} na amostra. Estes íons, no entanto, contribuíram para a componente G (verde) da combinação RGB.

A partir do espectro de emissão, calculou-se as coordenadas de cromaticidade CIE (x, y), sendo encontrado o ponto (0,35, 0,34). Este valor aproxima-se da coordenada ideal para luz branca (0,333, 0,333). O diagrama está apresentado na Figura 46.

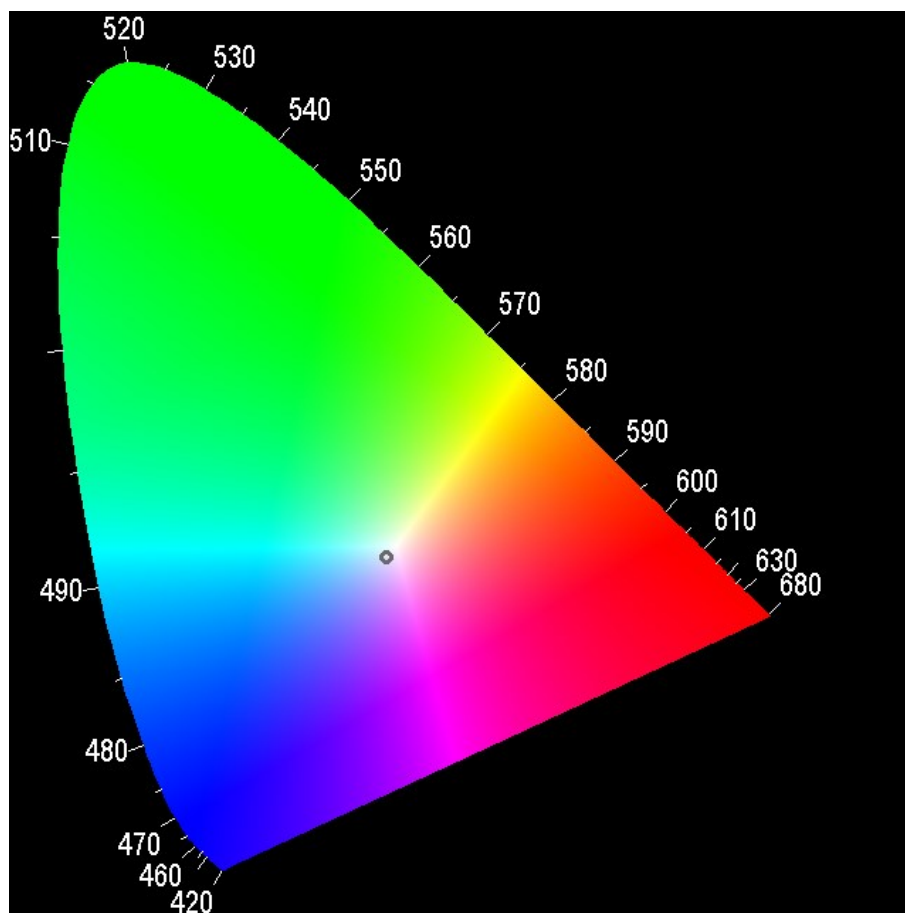


Figura 46. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 obtido com o *software Spectra Lux* da Ponto Quântico¹³⁸ indicando a coordenada referente ao composto **Gd_{0,979}:Dy_{0,020}:Eu_{0,001}-M**.

Fonte: Autor.

6 ESTUDOS DE APLICAÇÕES

6.1 Sensoriamento químico

6.1.1 Detecção de íons metálicos com amostra monometálica (**Tb-M**)

O preparo das amostras para sensoriamento químico de íons metálicos em meio aquoso foi realizado conforme protocolo desenvolvido neste trabalho e descrito na Seção 3.2. A amostra **Tb-M**, por apresentar a maior eficiência de efeito antena em relação às outras amostras monometálicas, foi selecionada. Para um sensor baseado em supressão de luminescência, uma maior intensidade permite um aumento de sensibilidade e da faixa de concentrações a serem detectadas, antes que ocorra a extinção total da emissão.

6.1.1.1 Seletividade

Inicialmente, espectros de emissão da amostra **Tb-M** ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) foram registrados em soluções aquosas contendo diversos tipos de sais (Seção 3.2.1). Uma vez que os experimentos foram realizados em triplicata, os espectros foram tratados de forma a se calcular a média das intensidades da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} após exposição a cada solução. Os resultados estão apresentados na Figura 47.

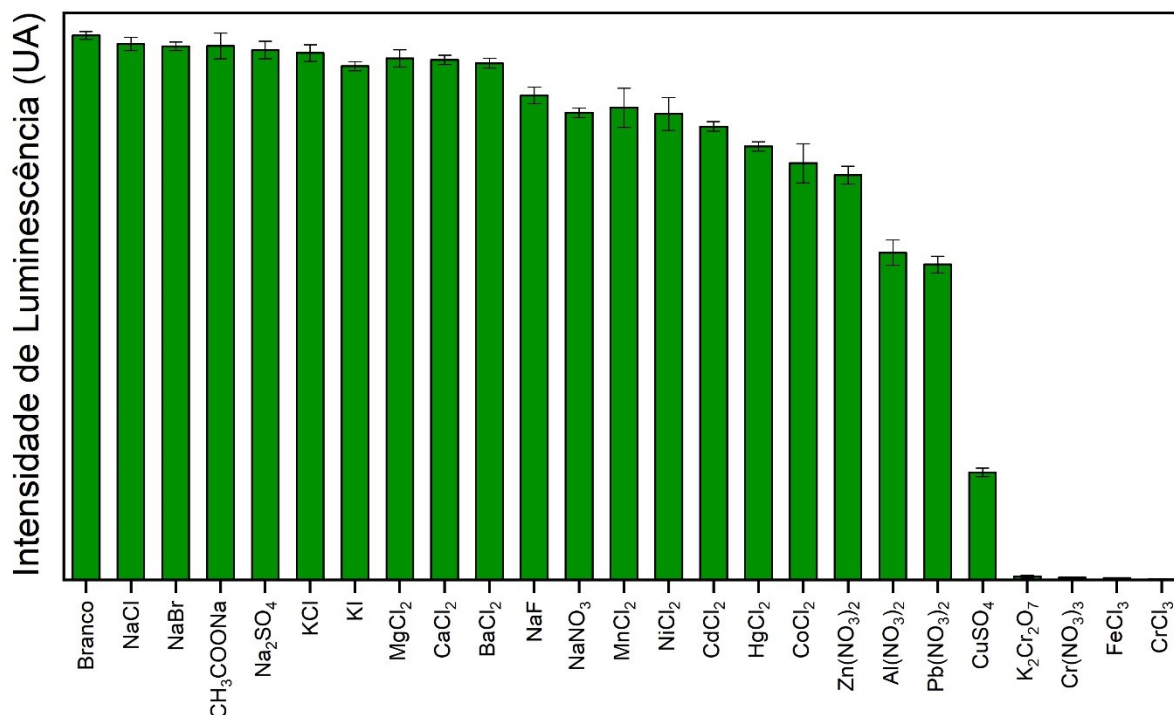


Figura 47. Intensidades relativas da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} nos espectros de emissão da suspensão da amostra **Tb-M** ($\lambda_{ex} = 272$ nm), antes (branco) e após exposição aos sais indicados (concentração dos íons = 1 mmol L^{-1}).

Fonte: Autor.

Observa-se que a amostra **Tb-M** apresenta supressão de luminescência após exposição aos íons Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e $Cr_2O_7^{2-}$ em solução aquosa, tendo em vista que os contra-íons Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e K^+ não afetam a emissão de forma significativa. Sendo assim, estes íons foram selecionados para detecção utilizando a amostra **Tb-M**.

Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-visível de soluções aquosas contendo os íons Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e $Cr_2O_7^{2-}$ foram obtidos e estão ilustrados na Figura 48.

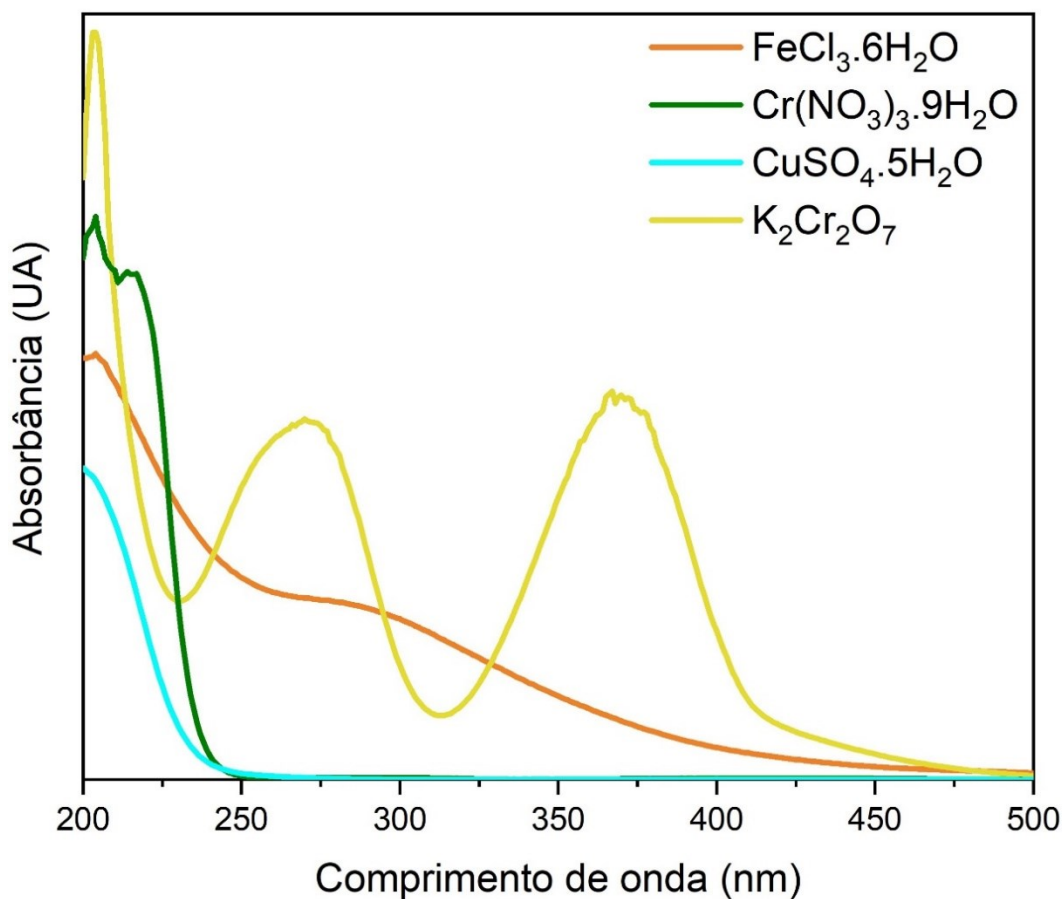


Figura 48. Espectros de absorção eletrônicos na região do UV-visível de soluções contendo 1 mmol L⁻¹ de FeCl₃.6H₂O, Cr(NO₃)₃.9H₂O, CuCl₂.2H₂O, K₂Cr₂O₇.

Fonte: Autor.

Como descrito anteriormente, os espectros de emissão do sensor **Tb-M** foram obtidos com excitação fixada em 272 nm (comprimento de onda de máxima intensidade de excitação do ligante). Observa-se na Figura 48, a presença de bandas de absorção para Fe³⁺ e Cr₂O₇²⁻ nesta mesma região de comprimentos de onda, o que pode indicar um possível mecanismo de competição de absorção da radiação UV entre as partículas de **Tb-M** e estes íons. Deve-se destacar também que em solução aquosa estes íons estão na forma de aquocomplexos, e os mecanismos de supressão podem se correlacionar com a termodinâmica e cinética de colisão e substituição de ligantes.

6.1.1.2 Detecção de íon Fe³⁺

Para a detecção de Fe³⁺ com a amostra **Tb-M**, realizou-se o procedimento descrito na Seção 3.2.2. As medidas foram realizadas em triplicata, com três

microtubos para cada concentração. O pH final das suspensões preparadas manteve-se em torno de 6,0, evitando a destruição das amostras por hidrólise ácida. Os espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) da amostra **Tb-M** em 10 concentrações diferentes de Fe^{3+} foram registrados em uma faixa de $0 - 90 \mu\text{mol L}^{-1}$ e estão apresentados na Figura 49.

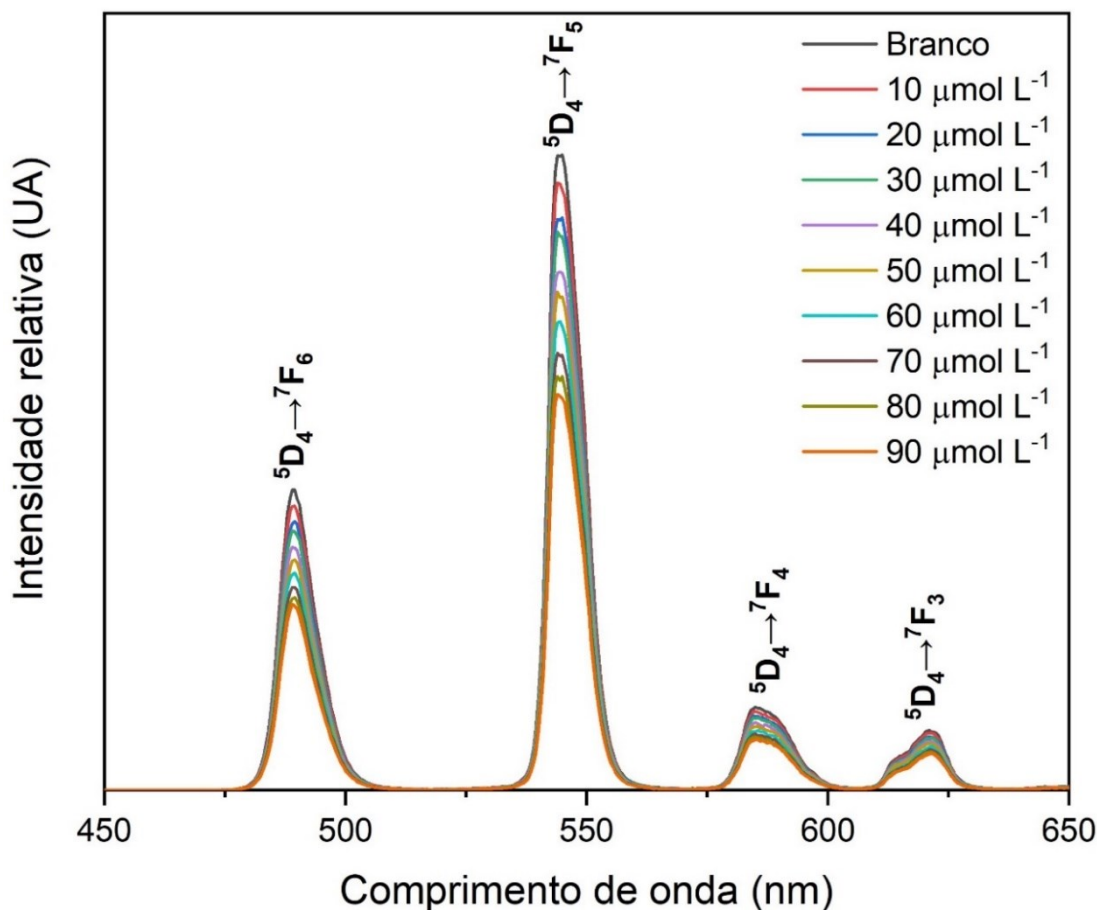


Figura 49. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) da suspensão da amostra **Tb-M** contendo $0 - 90 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} (fenda excitação = 2 nm , fenda emissão = 1 nm).

Fonte: Autor.

Após o tratamento dos dados, o valor máximo da banda de maior intensidade de emissão (transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} , 546 nm) relativo a cada concentração foi coletado para o cálculo da equação de Stern-Volmer. O gráfico I_0/I versus concentração está apresentado na Figura 50.

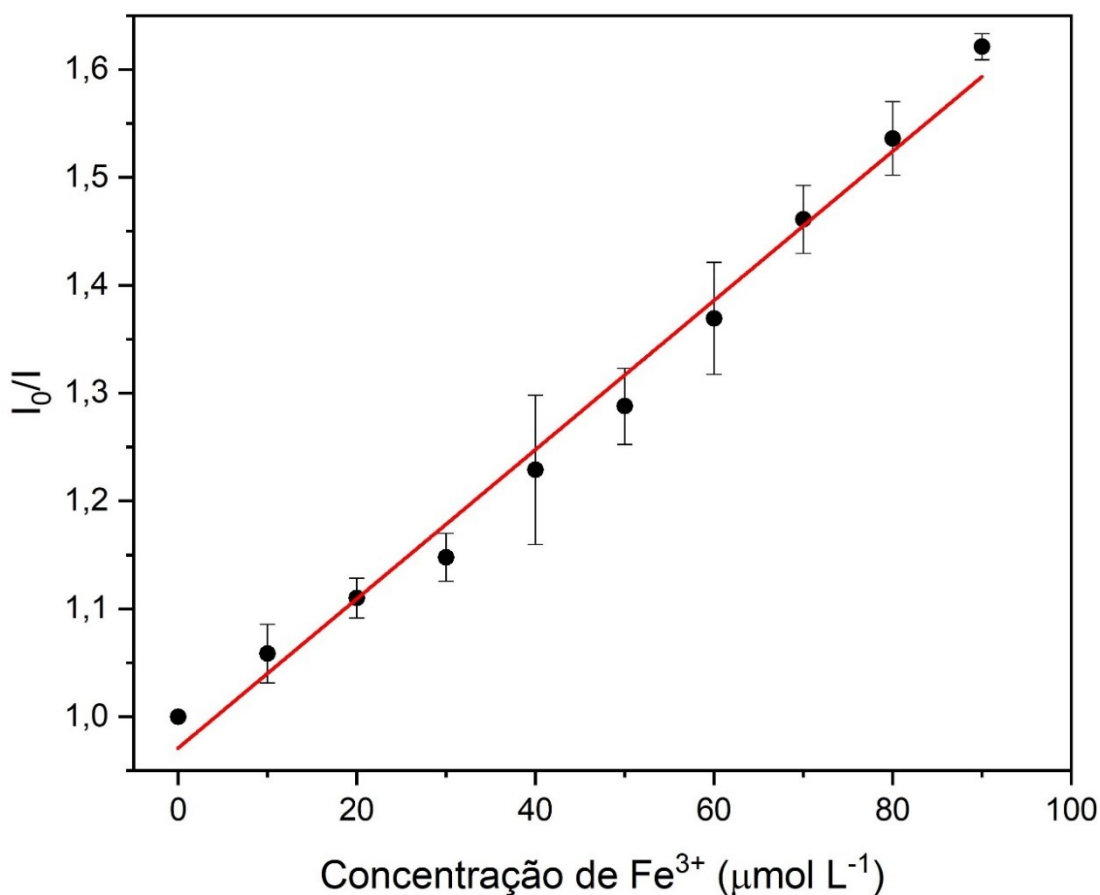


Figura 50. I_0/I versus concentração de íon Fe^{3+} para a faixa de concentrações entre 0 – 90 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os espectros de emissão foram coletados utilizando $\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$.

Fonte: Autor.

É possível observar que, nesta faixa de concentrações, a supressão da emissão do íon Tb^{3+} causada pela presença do íon Fe^{3+} apresenta comportamento linear, sendo a equação de Stern-Volmer proposta como $\frac{I_0}{I} = 0,9708 + 6917 [\text{Fe}]$, com $K_{\text{SV}} = 6917 \text{ M}^{-1}$ e $R^2 = 0,99431$. O limite de detecção (LOD), calculado a partir da equação 3 (onde σ é o desvio padrão da interceptação da reta, neste caso $\sigma = 0,01399$),¹²⁰ é igual a 6,07 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os valores encontrados são condizentes com a literatura recente para polímeros de coordenação luminescentes com capacidade de detecção de íon Fe^{3+} .^{158–162}

Estudo da estabilidade do sensor após os ensaios de detecção. Tendo em vista que as amostras apresentam dificuldade de caracterização por DRX convencional, o estudo de estabilidade estrutural foi realizado utilizando espectroscopia vibracional na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Os espectros FTIR da

amostra **Tb-M** antes e após exposição ao íon Fe^{3+} (ativado por lavagem com metanol) estão apresentados na Figura 51.

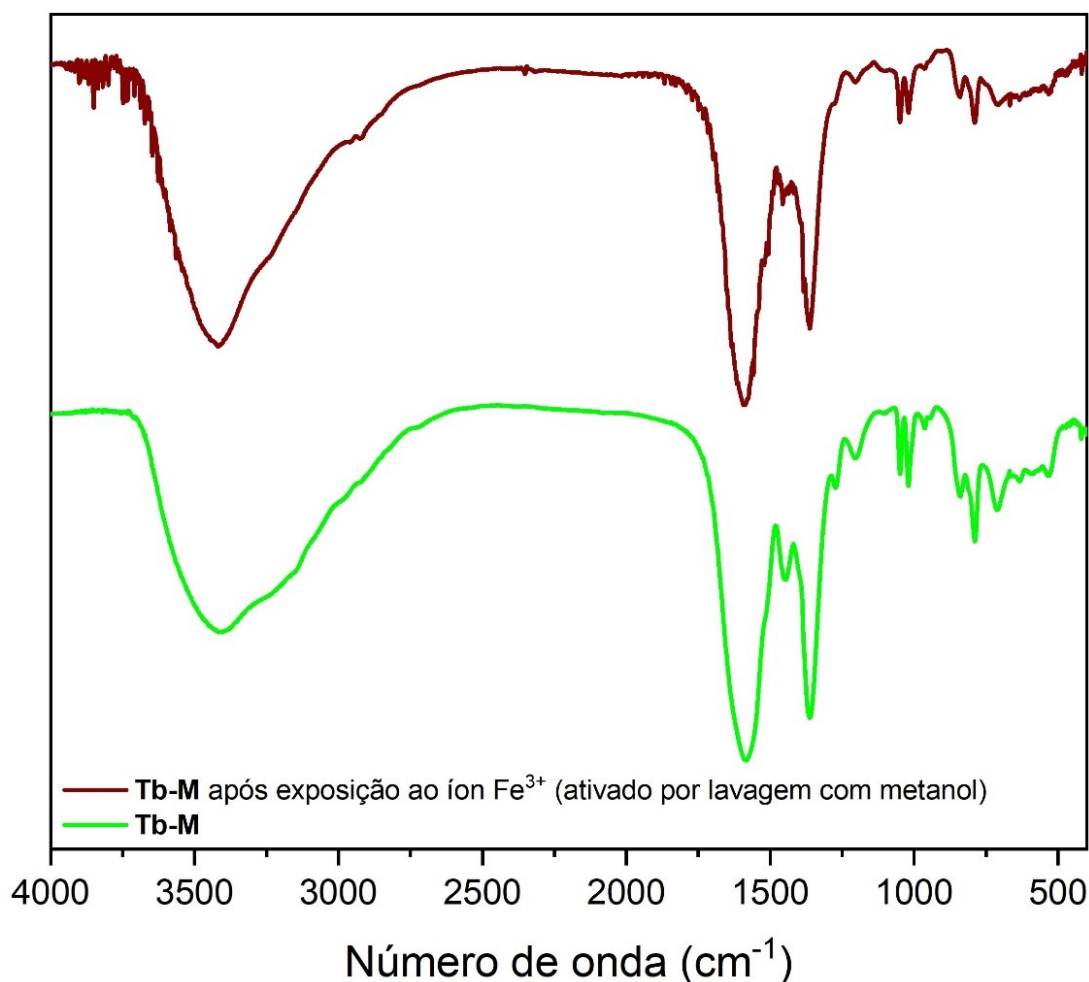


Figura 51. Espectros FTIR da amostra **Tb-M** antes e após a exposição ao íon Fe^{3+} .

Fonte: Autor.

Observa-se praticamente o mesmo padrão espectral em ambas as amostras, sendo que as principais bandas não apresentam alterações significativas. Este fato indica que as ligações coordenadas entre os ligantes e os íons Tb^{3+} são mantidas após exposição ao íon Fe^{3+} . Para verificar o efeito desta exposição nas partículas do material, foi obtida uma imagem de microscopia eletrônica de varredura, apresentada na Figura 52.

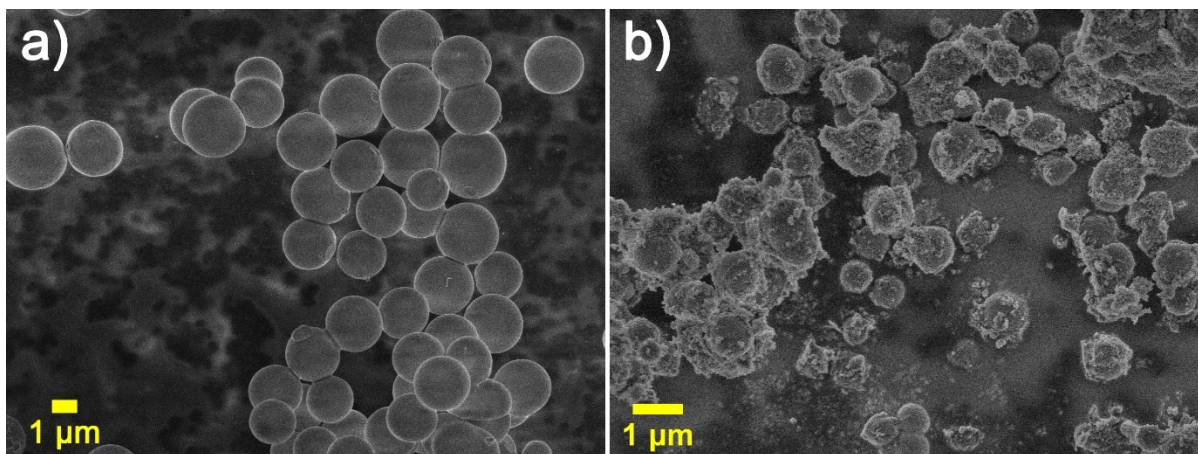


Figura 52. Imagens FEG-MEV da amostra **Tb-M** antes (a) e após (b) exposição ao íon Fe^{3+} (ativada por lavagem com metanol).

Fonte: Autor.

Conclui-se que as microesferas de **Tb-M** são danificadas após os processos de exposição ao íon Fe^{3+} e lavagem com metanol, embora ainda seja possível observá-las. Também é possível observar partículas menores atribuídas tanto aos fragmentos de **Tb-M** quanto à possível presença de cloreto de ferro(III) que não foi removido no processo de lavagem com metanol. Juntamente com a microscopia, foi realizada a espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para determinar os elementos químicos presentes na amostra. O resultado obtido está apresentado na Figura 53.

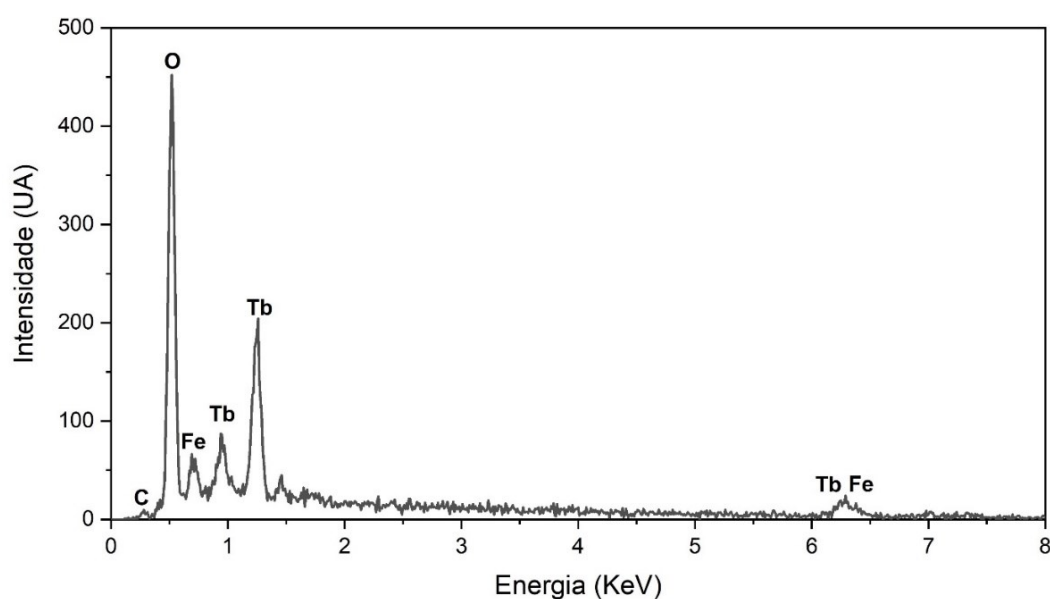


Figura 53. Espectro de EDS da amostra **Tb-M** após exposição ao íon Fe^{3+} (ativado por lavagem com metanol).

Fonte: Autor.

A análise de EDS indica a presença de ferro na amostra **Tb-M** mesmo após vigorosa lavagem com metanol. A partir deste resultado, é possível inferir que a interação dos íons Fe^{3+} com a amostra **Tb-M** é relativamente forte, muito provavelmente devido à presença de moléculas de malonato na superfície das partículas. Sendo assim, pode haver uma destruição da estrutura cristalina promovida pelo íon Fe^{3+} . Alternativamente, sítios básicos de nitrogênio no anel pirazólico do ligante podem ser considerados como ponto de coordenação para íons Fe^{3+} (de fato, uma análise mais minuciosa do FTIR da Figura 51 revela a presença de uma banda de baixa intensidade em 466 cm^{-1} , que pode estar relacionada ao $\nu(\text{Fe-N})$).¹⁶³ Tal fato é visualmente confirmado pela alteração na cor da amostra **Tb-M** sólida (após centrifugação da suspensão), que passa de branca para alaranjada após exposição a solução de cloreto de ferro(III) (Figura A-10). Sendo assim, com a amostra **Tb-M**, foi possível realizar simultaneamente a detecção de Fe^{3+} em solução aquosa assim como a extração deste íon.

6.1.1.3 Detecção de íon Cr^{3+}

Para a detecção de íons Cr^{3+} pelo sensor **Tb-M**, realizou-se o procedimento descrito na Seção 3.2.2. As medidas foram realizadas em triplicata, com três microtubos para cada concentração. O pH final das suspensões preparadas manteve-se em torno de 6,0, evitando a destruição das amostras por hidrólise ácida. Os espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272\text{ nm}$) da amostra **Tb-M** em 10 concentrações diferentes de Cr^{3+} foram coletados em uma faixa de $0 - 90\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ e estão apresentados na Figura 54.

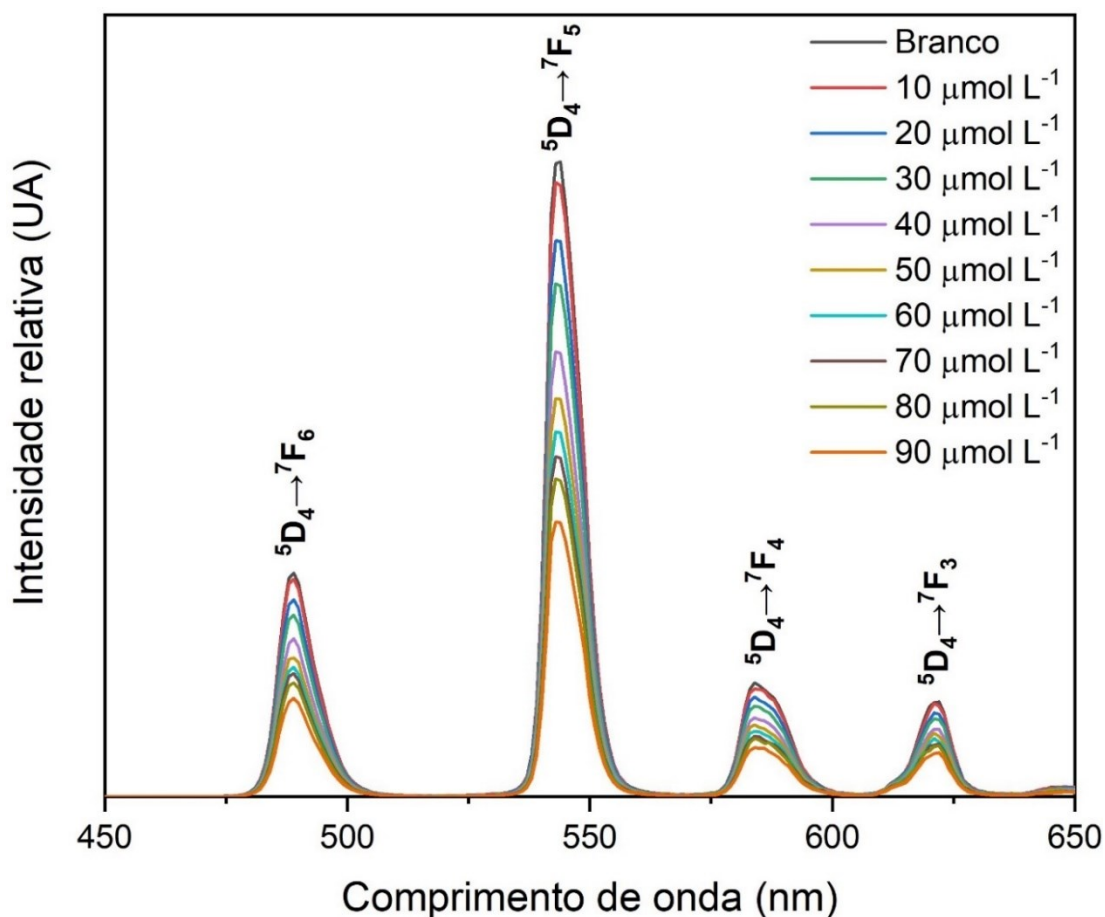


Figura 54. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) da suspensão da amostra **Tb-M** contendo 0 – 90 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Cr^{3+} (fenda excitação = 2 nm, fenda emissão = 1 nm).

Fonte: Autor.

Após o tratamento dos dados, o valor máximo da banda com a maior intensidade de emissão (transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} , 546 nm) relativo a cada concentração foi coletado para o cálculo da equação de Stern-Volmer. O gráfico I_0/I *versus* concentração está apresentado na Figura 55.

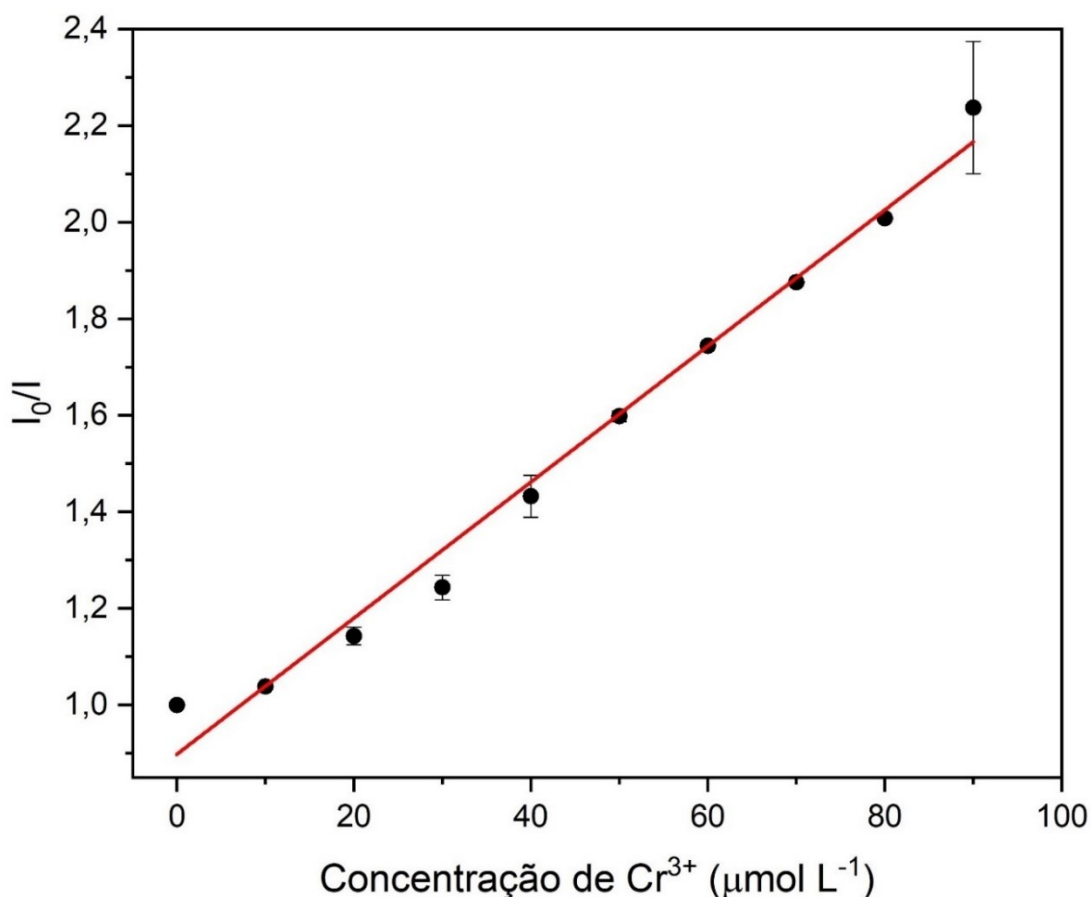


Figura 55. I_0/I versus concentração de íon Cr^{3+} para a faixa de concentrações entre 0 – 90 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os espectros de emissão foram coletados utilizando $\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$.

Fonte: Autor.

É possível observar que, nesta faixa de concentrações, a supressão da emissão do íon Tb^{3+} causada pela presença do íon Cr^{3+} é linear, sendo a equação de Stern-Volmer proposta como $\frac{I_0}{I} = 0,8980 + 14090 [\text{Cr}]$, com $K_{\text{SV}} = 14090 \text{ M}^{-1}$ e $R^2 = 0,99274$. O LOD ($\sigma = 0,03221$) é igual a $6,86 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Estudos de estabilidade. Os espectros FTIR, imagens MEV e espectros EDS da amostra **Tb-M** antes e após exposição aos íons Cr^{3+} (ativado por lavagem com metanol) estão apresentados nas Figuras de A-11 a A-13, respectivamente. Assim como observado para o íon Fe^{3+} , o padrão de FTIR não se altera significativamente após exposição ao íon Cr^{3+} , indicando que a estrutura do polímero de coordenação se mantém durante a detecção. A imagem obtida a partir de MEV para este sistema indica que as microesferas de **Tb-M** apresentam uma pequena quantidade de danos na superfície das partículas, no entanto, ainda apresentam morfologia esférica e tamanho micrométrico. No entanto, a análise de EDS não indica a presença de Cr na

amostra **Tb-M** após lavagem com metanol. Sendo assim, é possível inferir que a interação dos íons Cr^{3+} com a amostra **Tb-M** é fraca, mas suficiente para induzir um mecanismo de supressão de luminescência. Este mecanismo possivelmente está relacionado a da interação do íon Cr^{3+} com átomos de oxigênio do malonato da superfície ou do grupo carboxilato do ligante pirazol-3,5-dicarboxilato.

6.1.1.4 Detecção de íons Cu^{2+}

Para a detecção de íons Cu^{2+} pela amostra **Tb-M**, realizou-se o procedimento descrito na Seção 3.2.2. As medidas foram realizadas em triplicata, com três microtubos para cada concentração. O pH final das suspensões preparadas manteve-se em torno de 6,0, evitando a destruição das amostras por hidrólise ácida. Os espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) da amostra **Tb-M** em 10 concentrações diferentes de Cu^{2+} foram coletados inicialmente em uma faixa de 0 – 90 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e estão apresentados na Figura 56.

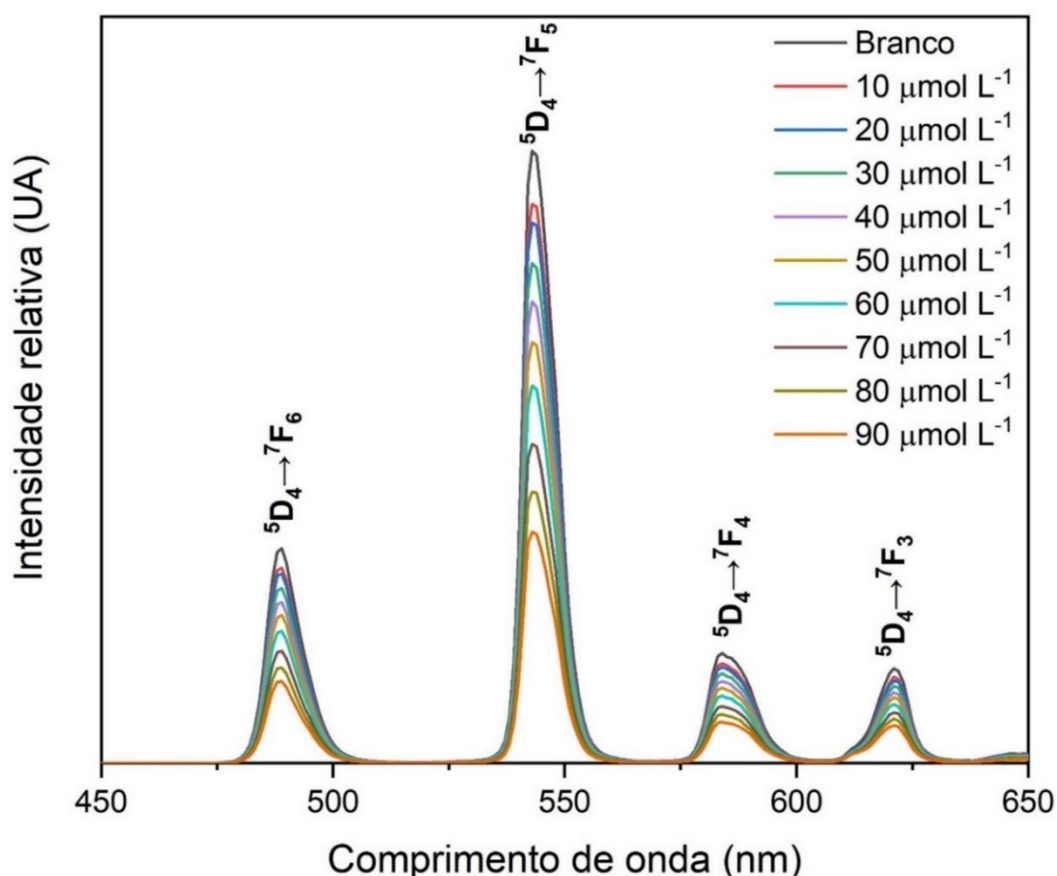


Figura 56. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) da suspensão da amostra **Tb-M** contendo 0 – 90 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} (fenda excitação = 2 nm, fenda emissão = 1 nm).

Fonte: Autor.

Após o tratamento dos dados, o valor máximo da banda de intensidade mais alta de emissão (transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} , 546 nm) relativo a cada concentração foi coletado para o cálculo da equação de Stern-Volmer. O gráfico I_0/I versus concentração está apresentado na Figura 57.

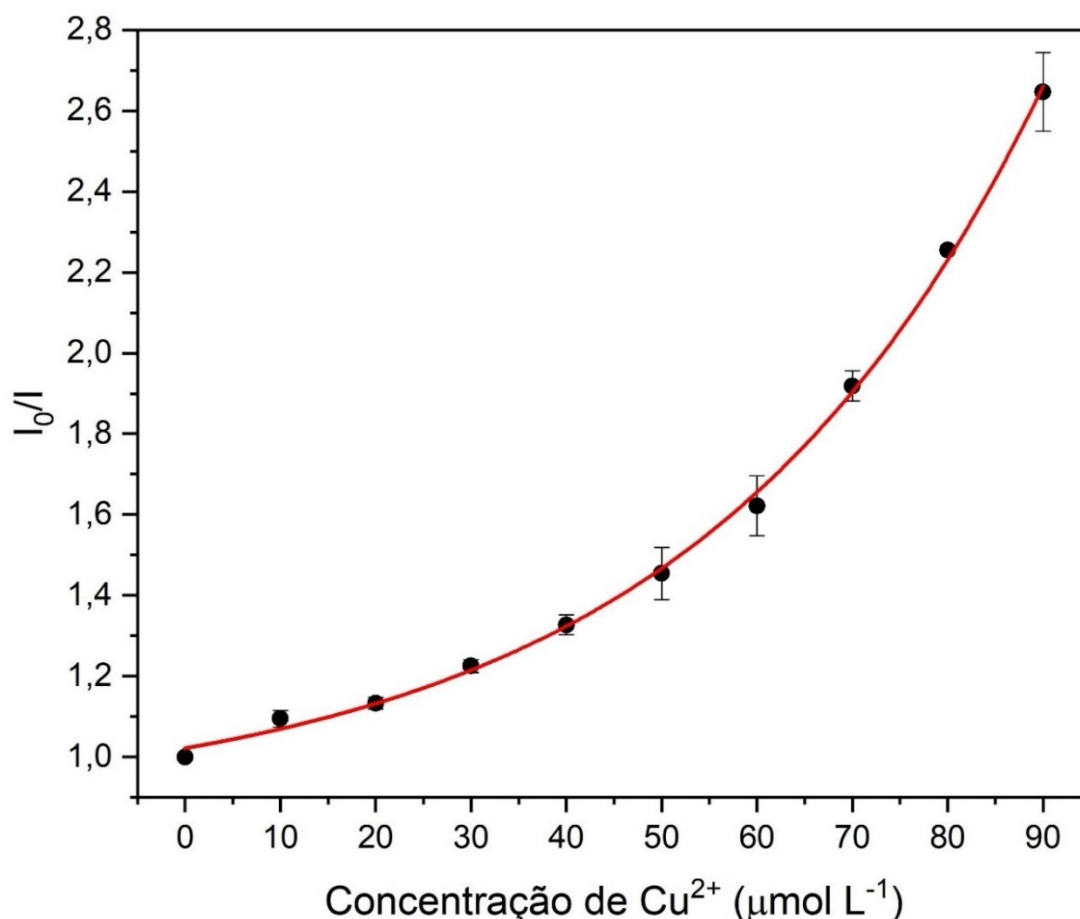


Figura 57. I_0/I versus concentração de íon Cu^{2+} para a faixa de concentrações entre 0 – 90 $\mu mol L^{-1}$. Os espectros de emissão foram coletados utilizando $\lambda_{ex} = 272$ nm.

Fonte: Autor.

Foi possível observar neste caso que, nesta faixa, a razão I_0/I não apresenta comportamento linear em relação a concentração. A curva é melhor aproximada para um crescimento exponencial do tipo $\frac{I_0}{I} = 0,151 \frac{[Cu^{2+}]}{36,37} + 0,871$ ($R^2 = 0,99867$). Este resultado indica um desvio do comportamento linear de Stern-Volmer para o íon Cu^{2+} , podendo ser causado por um processo de supressão estático.^{164–167} Para elucidação do mecanismo de supressão e estudo de estabilidade estrutural deste sistema, foram realizadas análises de FTIR, FEG-MEV e EDS. Os espectros FTIR da amostra **Tb-M**

antes e após exposição ao íon Cu^{2+} (ativado por lavagem com metanol) estão apresentados na Figura 58.

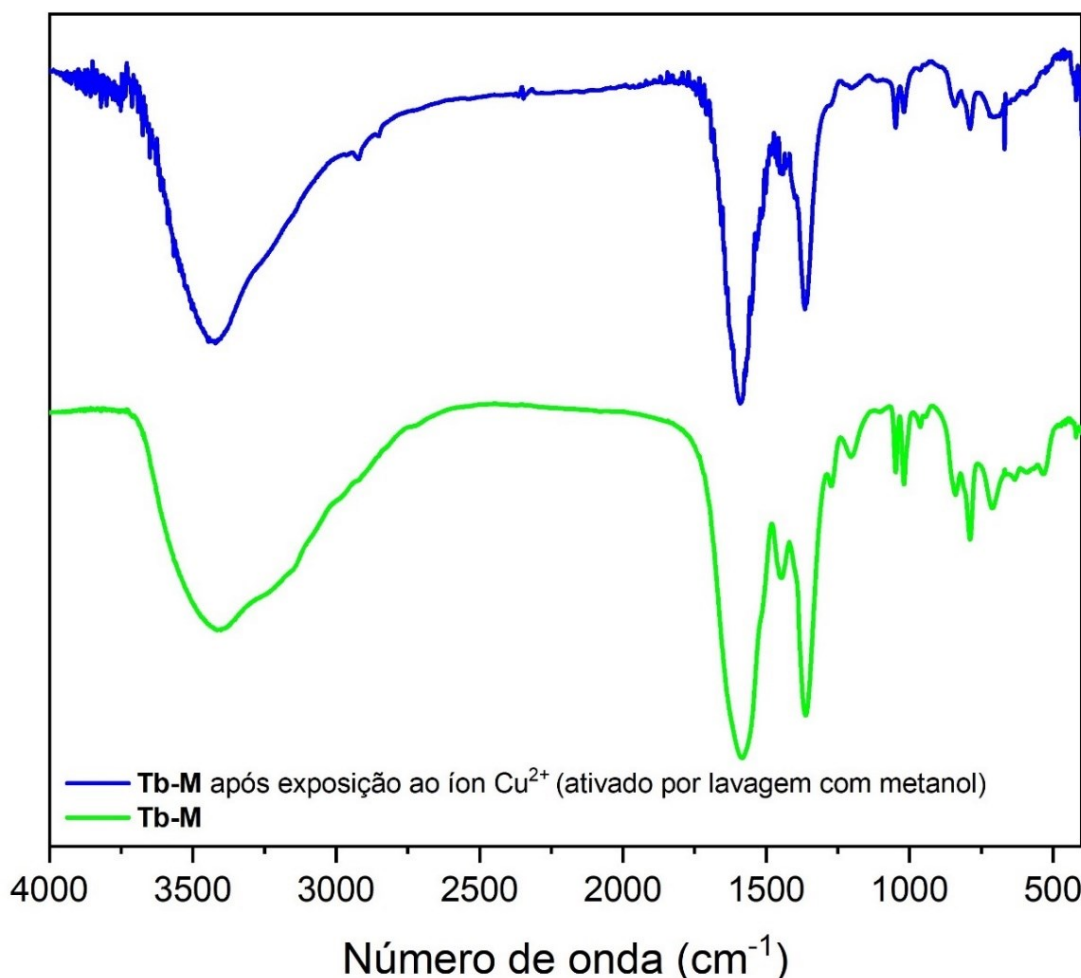


Figura 58. Espectros FTIR da amostra **Tb-M** antes e após a exposição ao íon Cu^{2+} .

Fonte: Autor.

Em concordância com os resultados acima, os espectros FTIR apresentaram algumas diferenças entre o obtido antes e após exposição do sensor ao analito. Observa-se, por exemplo, uma banda em 669 cm^{-1} no espectro da amostra exposta ao íon Cu^{2+} , que pode estar relacionada ao modo vibracional da ligação coordenada Cu-N ,¹⁶⁸ ou seja, entre os íons cobre(II) com os átomos de nitrogênio livres presentes no ligante pirazólico da estrutura do sensor. As ligações coordenadas entre os grupos carboxilato presentes nos ligantes e os íons Tb^{3+} na amostra **Tb-M** foram mantidas após exposição ao íon Cu^{2+} ($\nu_{\text{sCOO}} = 1365$ e $\nu_{\text{asCOO}} = 1590\text{ cm}^{-1}$). Para verificar o efeito da exposição do analito às partículas do material, foi obtida uma imagem de microscopia eletrônica de varredura, apresentada na Figura 59.

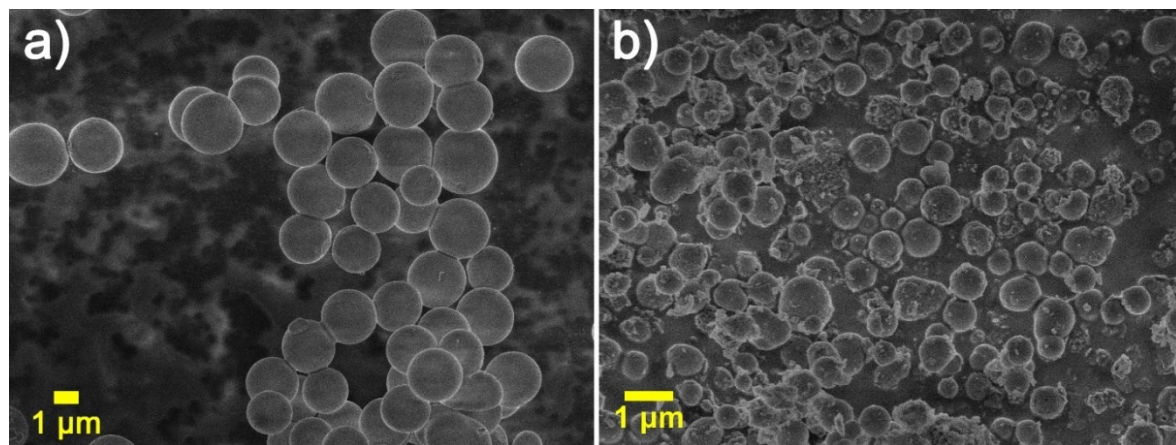


Figura 59. Imagens FEG-MEV da amostra **Tb-M** antes (a) e após (b) exposição ao íon Cu^{2+} (ativada por lavagem com metanol).

Fonte: Autor.

Como pode ser observado nas imagens da Figura 59, as partículas de **Tb-M** mantêm sua morfologia esférica após a exposição ao íon Cu^{2+} e lavagem com metanol. No entanto, há uma diminuição dos diâmetros das partículas, evidenciando um desgaste químico durante o processo, muito provavelmente devido aos efeitos de ataque na superfície do material (recoberto por ânions malonato). Juntamente com a microscopia, foi realizada a espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para determinar os elementos químicos presentes na amostra. O resultado obtido está apresentado na Figura 60.

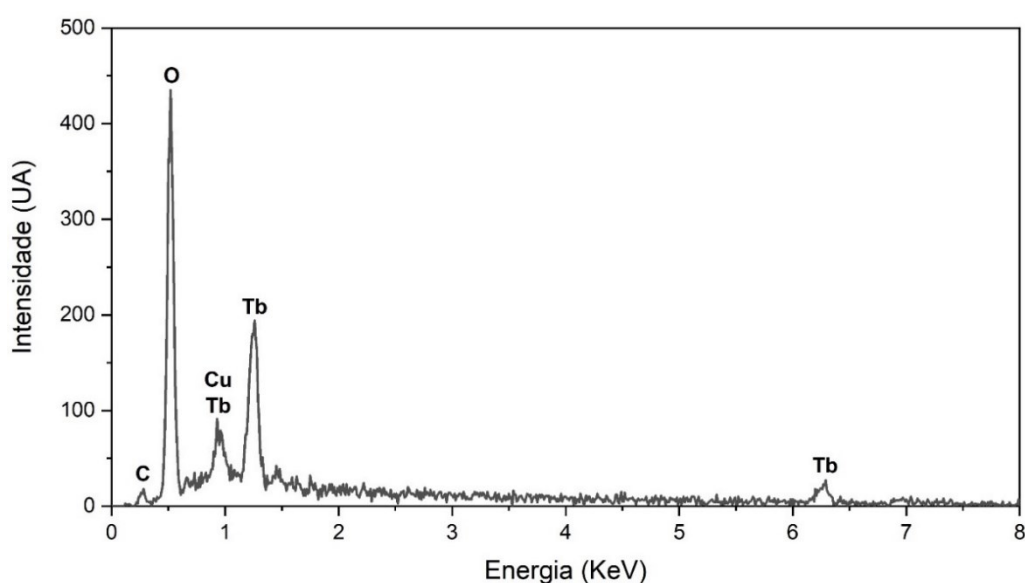


Figura 60. Espectro de EDS da amostra **Tb-M** após exposição ao íon Cu^{2+} (ativado por lavagem com metanol).

Fonte: Autor.

Embora a análise de EDS indique a presença de cobre na amostra **Tb-M**, o sinal do elemento Cu apresenta sobreposição ao do elemento Tb. No entanto, é possível observar uma alteração na cor da amostra **Tb-M** sólida (após centrifugação da suspensão), que passa de branca para azul após exposição à solução de sulfato de cobre(II) (Figura A-14). Sendo assim, é possível inferir que a interação dos íons Cu^{2+} com o sensor é relativamente forte, muito provavelmente devido aos sítios básicos de nitrogênio presentes no anel pirazólico do ligante. Assim como para o íon Fe^{3+} , foi possível realizar simultaneamente a detecção de Cu^{2+} em solução aquosa assim como a extração deste íon com a amostra **Tb-M**.

6.1.1.5 Detecção de íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

Para a detecção de íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pela amostra **Tb-M**, realizou-se o procedimento descrito na Seção 3.2.2. As medidas foram realizadas em triplicata, com três microtubos para cada concentração. O pH final das suspensões preparadas manteve-se em torno de 6,0, evitando a destruição das amostras por hidrólise ácida e a conversão do ânion dicromato em cromato. Os espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) da amostra **Tb-M** em 10 concentrações diferentes de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ foram coletados em uma faixa de 0 – 90 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e estão apresentados na Figura 61.

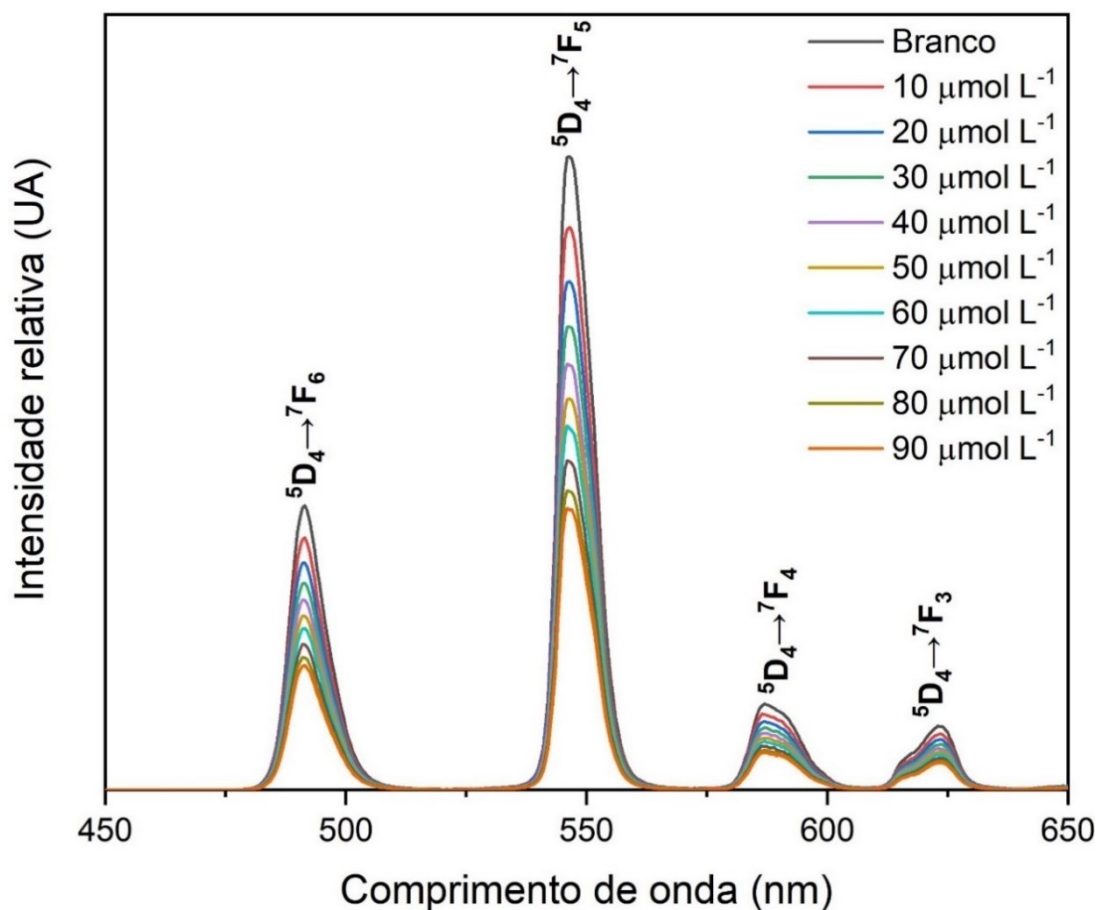


Figura 61. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) da suspensão da amostra **Tb-M** contendo 0 – 90 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (fenda excitação = 2 nm, fenda emissão = 1 nm).

Fonte: Autor.

Após o tratamento dos dados, o valor máximo da banda de maior intensidade de emissão (transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} , 546 nm) relativo a cada concentração foi coletado para o cálculo da equação de Stern-Volmer. O gráfico I_0/I versus concentração está apresentado na Figura 62.

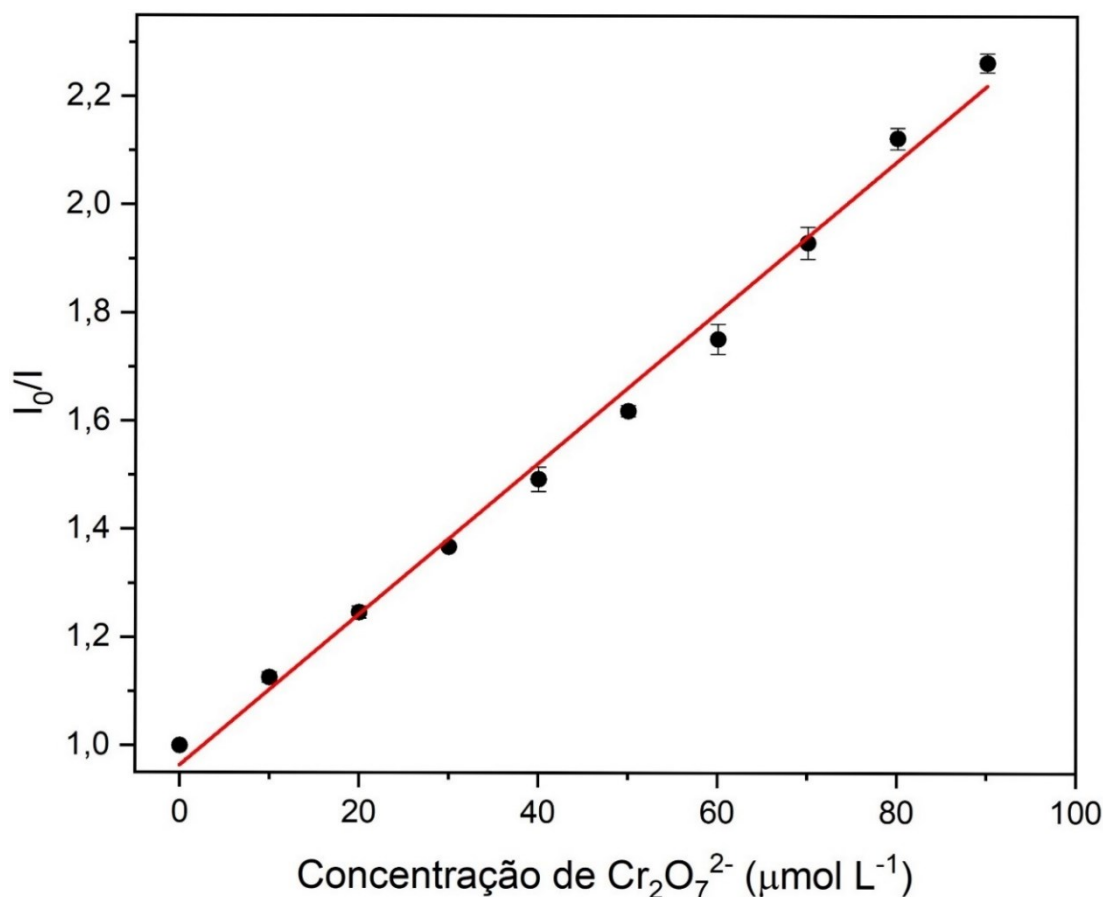


Figura 62. I_0/I versus concentração de íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ para a faixa de concentrações entre 0 – 90 $\mu\text{mol L}^{-1}$.
¹. Os espectros de emissão foram coletados utilizando $\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$.

Fonte: Autor.

É possível observar que, nesta faixa de concentrações, a supressão da emissão do íon Tb^{3+} causada pela presença do íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ é linear, sendo a equação de Stern-Volmer proposta como $\frac{I_0}{I} = 0,9635 + 13968 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$, com $K_{\text{SV}} = 13968 \text{ M}^{-1}$ e $R^2 = 0,99661$. LOD ($\sigma = 0,02176$) é igual a $4,67 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os valores encontrados são condizentes com a literatura recente para polímeros de coordenação luminescentes com capacidade de detecção de íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.^{120,158,169}

Os espectros FTIR, fotoimagem de microscopia e espectros EDS da amostra **Tb-M** antes e após exposição ao íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (ativado por lavagem com metanol) estão apresentados nas Figuras de A-15 a A-17, respectivamente. Assim como observado para os íons Fe^{3+} e Cr^{3+} , o padrão de FTIR não se altera significativamente após exposição ao íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, indicando que a estrutura do polímero de coordenação se mantém durante a detecção. A imagem obtida a partir de MEV para este sistema indica que as microesferas de **Tb-M** permanecem praticamente sem danos na

superfície das partículas. A análise de EDS não indica a presença de Cr na amostra **Tb-M** após lavagem com metanol. Sendo assim, é possível inferir que a interação dos íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ com a amostra **Tb-M** é fraca. O mecanismo de supressão de luminescência deve estar relacionado, neste caso, à competição de absorção da radiação UV entre a amostra e o ânion dicromato, conforme indicado pelo espectro UV-Vis apresentado anteriormente na Figura 48.

Por fim, uma comparação entre os dados obtidos a partir da linearização de Stern-Volmer para a detecção de Fe^{3+} , Cr^{3+} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ utilizando a amostra **Tb-M**, assim como o comportamento exponencial na detecção de Cu^{2+} , está apresentada na Tabela 10.

Tabela 10. Tabela comparativa entre os dados obtidos para a detecção de Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ utilizando a amostra **Tb-M**.

Fonte: Autor.

Amostra	Analito	K_{SV}	LOD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	R^2
Tb-M	Fe^{3+}	6917	6,07	0,99431
	Cr^{3+}	14090	6,86	0,99274
	Cu^{2+}	Comportamento exponencial		0,99867
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	13968	4,67	0,99661

6.1.2 Detecção ratiométrica de ácido dipicolínico (DPA) utilizando amostras bimetalicas (**Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** e **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M**)

O preparo das amostras (**Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** e **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M**) para sensoriamento químico de DPA em meio aquoso foi realizado conforme protocolo descrito na Seção 3.2.

6.1.2.1 Seletividade

Inicialmente, espectros de emissão da amostra **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) foram coletados em soluções aquosas contendo diversos tipos de moléculas (Seção 3.2.1). A partir dos espectros, foi calculada a razão de intensidades entre as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} , antes (branco) e após exposição da mistura a cada analito indicado. Os resultados estão apresentados na Figura 63.

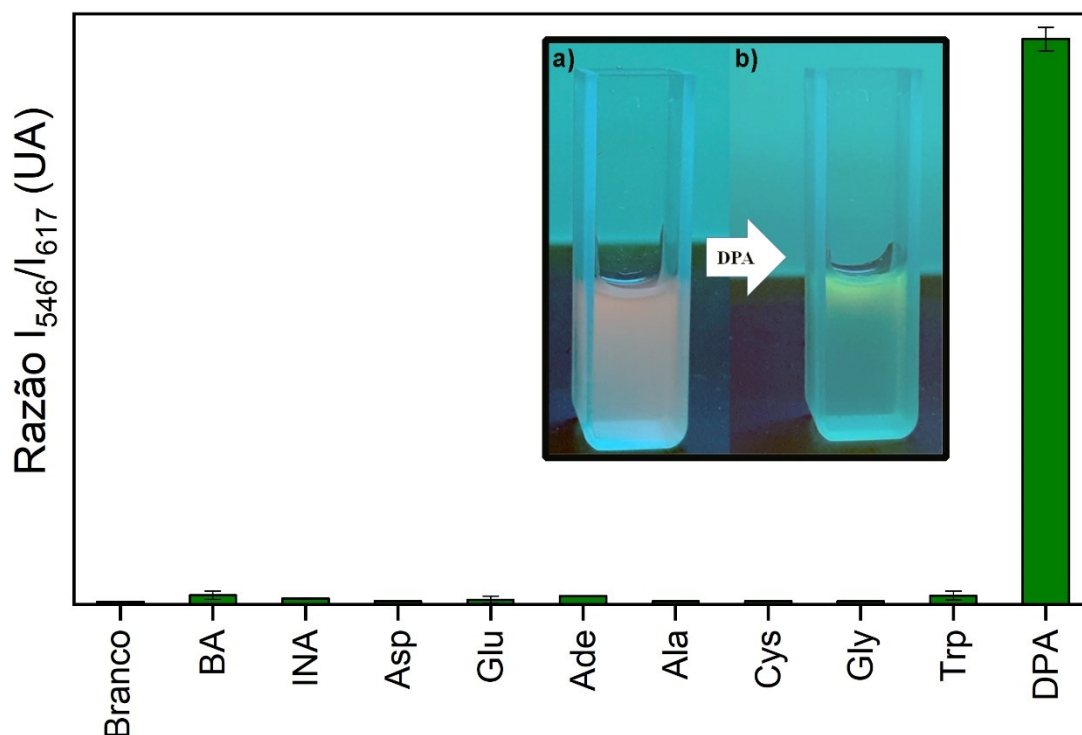


Figura 63. Razão entre as intensidades das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} (546 nm) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} (617 nm), I_{546}/I_{617} , dos espectros de emissão de suspensões da amostra **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** ($\lambda_{ex} = 272$ nm), antes (branco) e após exposição aos analitos indicados. BA = ácido benzoico, INA = ácido isonicotínico, Asp = ácido L-aspartico, Glu = ácido glutâmico, Ade = adenina, Ala = alanina, Cys = cisteína, Gly = glicina, Trp = triptofano e DPA = ácido dipicolínico. *Inset*: fotografias tiradas sob excitação UV 254 nm de uma cubeta de quartzo contendo suspensão de **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M**, antes (a) e após (b) exposição ao DPA.

Fonte: Autor.

Observa-se que a razão I_{546}/I_{617} para a amostra **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** somente sofreu um grande aumento de intensidade após exposição ao DPA, indicando uma alta seletividade para esta molécula. Sendo assim, este biomarcador para esporos de *B. anthracis* foi selecionado para a realização dos estudos de detecção utilizando as amostras de Tb^{3+} dopadas com íons Eu^{3+} .

6.1.2.2 Curvas de calibração

A detecção de DPA foi realizada utilizando as amostras **Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** e **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M**, conforme o procedimento descrito na Seção 3.2.3.1. As medidas foram realizadas em triplicata, com três microtubos para cada concentração.

Amostra **Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** (95% Tb³⁺ e 5% Eu³⁺). Os espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) da amostra **Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** em 10 concentrações diferentes de DPA foram coletados em uma faixa de 0 – 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e estão apresentados na Figura 64.

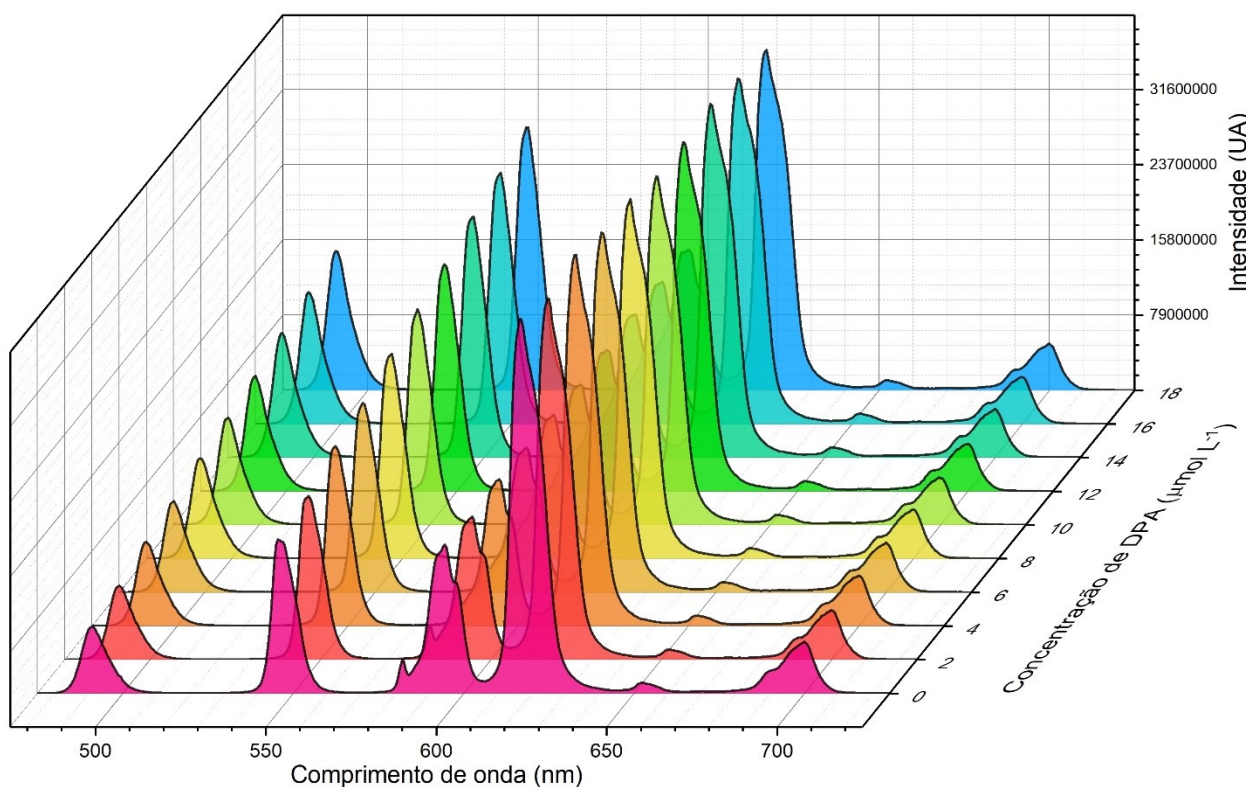


Figura 64. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) da suspensão da amostra **Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** contendo 0 – 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de DPA (fenda excitação = 2 nm, fenda emissão = 1 nm).

Fonte: Autor.

A partir da Figura 64, foi possível construir um diagrama de cromaticidade CIE 1931 para esta faixa de concentrações de DPA, ilustrado na Figura 65.

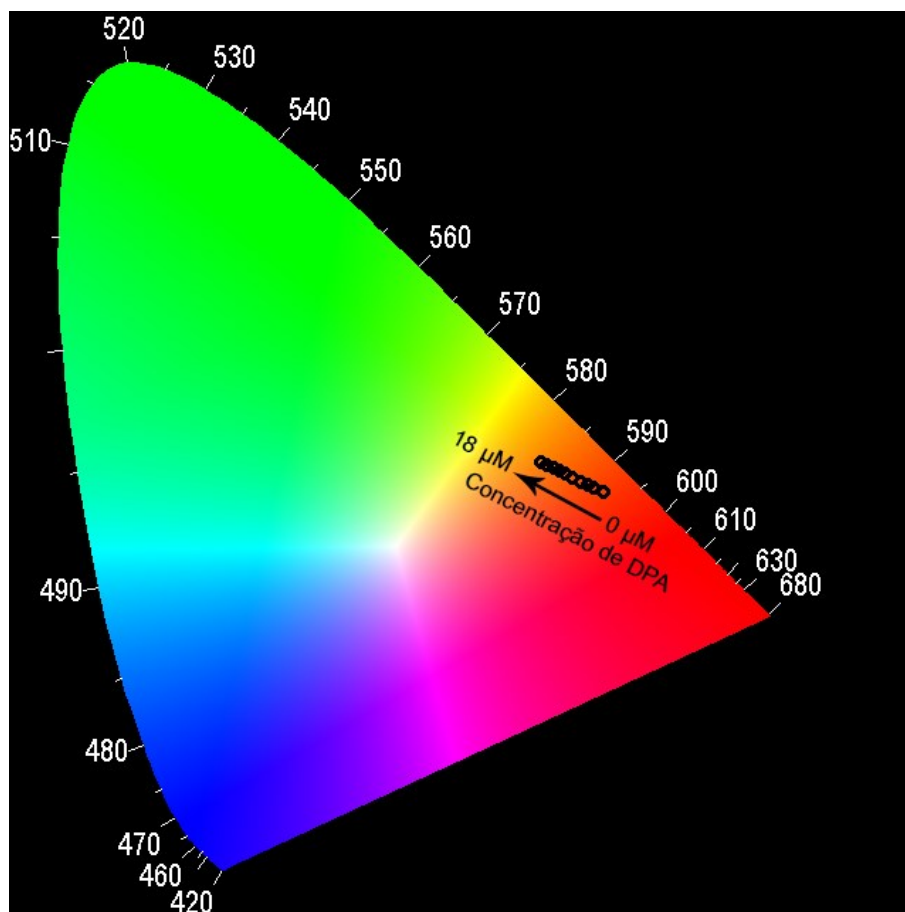


Figura 65. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 obtido com o *software Spectra Lux* da Ponto Quântico¹³⁸ de suspensões aquosas da amostra **Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** contendo 0 – 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de DPA.

Fonte: Autor.

Após o tratamento dos dados, foi calculada a razão entre os valores máximos das bandas com maior intensidade de emissão (transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} , 546 nm e transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} , 617 nm) relativa a cada concentração. O gráfico relacionando a razão I_{546}/I_{617} *versus* concentração de analito está apresentado na Figura 66.

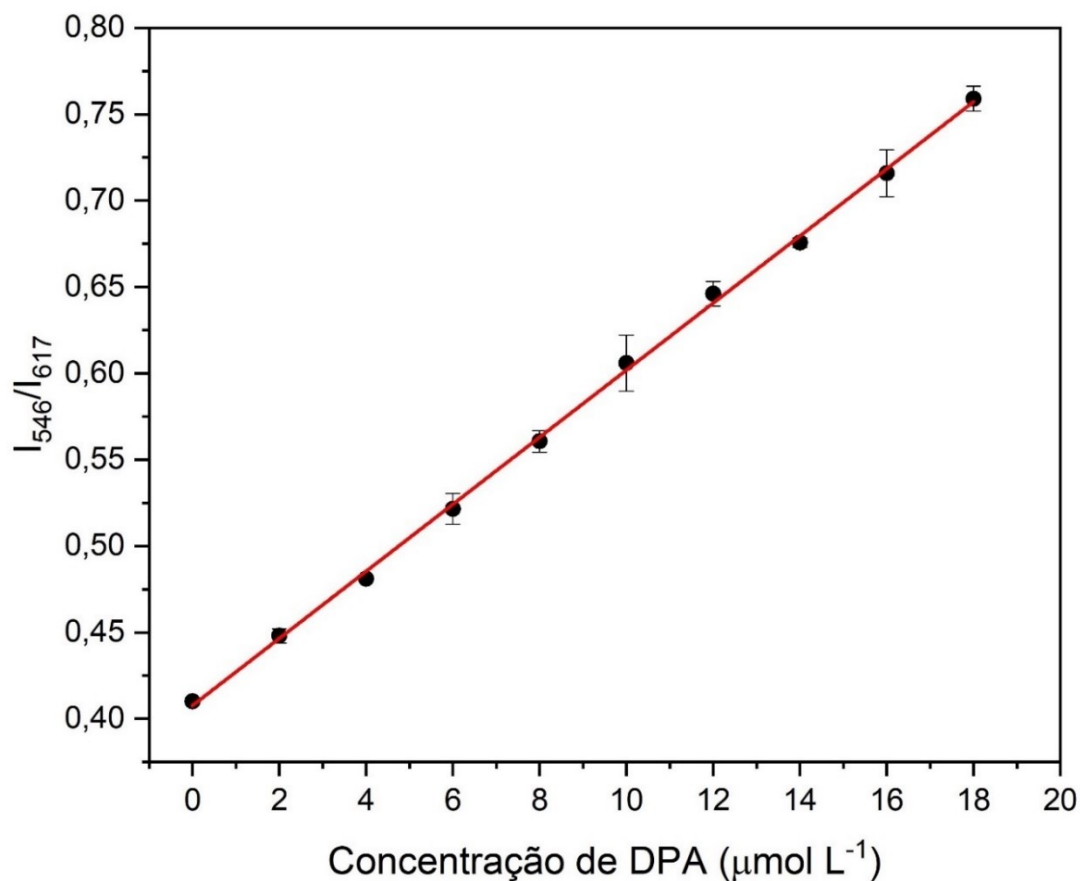


Figura 66. I_{546}/I_{617} da amostra $Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M$ versus concentração de DPA para a faixa de concentrações entre 0 – 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os espectros de emissão foram coletados utilizando $\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$.

Fonte: Autor.

Foi possível observar que, nesta faixa de concentrações, a razão I_{546}/I_{617} apresentou comportamento linear, sendo o coeficiente angular da regressão igual a $0,01942 \mu\text{M}^{-1}$ (equivalente ao K_{sv} , 19420 M^{-1}) com $R^2 = 0,9991$. A equação para determinar a concentração de DPA a partir da razão entre intensidades, é, portanto

$$\frac{I_{546}}{I_{617}} = 0,40762 + 0,01942 [\text{DPA}].$$

1.

Amostra **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** (80% Tb³⁺ e 20% Eu³⁺). Os espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) da amostra **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** em 10 concentrações diferentes de DPA foram registrados em uma faixa de 0 – 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e estão apresentados na Figura 67.

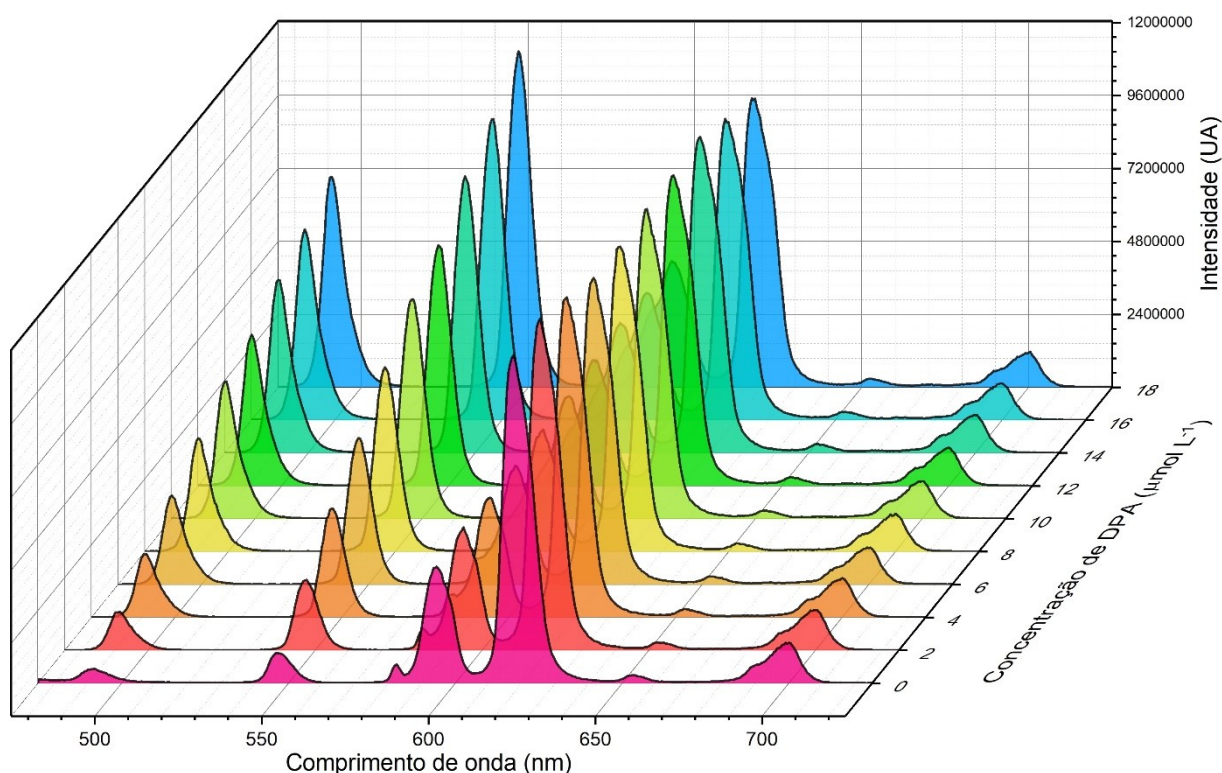


Figura 67. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) da suspensão da amostra **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** contendo 0 – 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de DPA (fenda excitação = 2 nm, fenda emissão = 1 nm).

Fonte: Autor.

A partir da Figura 67, foi possível construir um diagrama de cromaticidade CIE 1931 para esta faixa de concentrações de DPA, indicado na Figura 68.

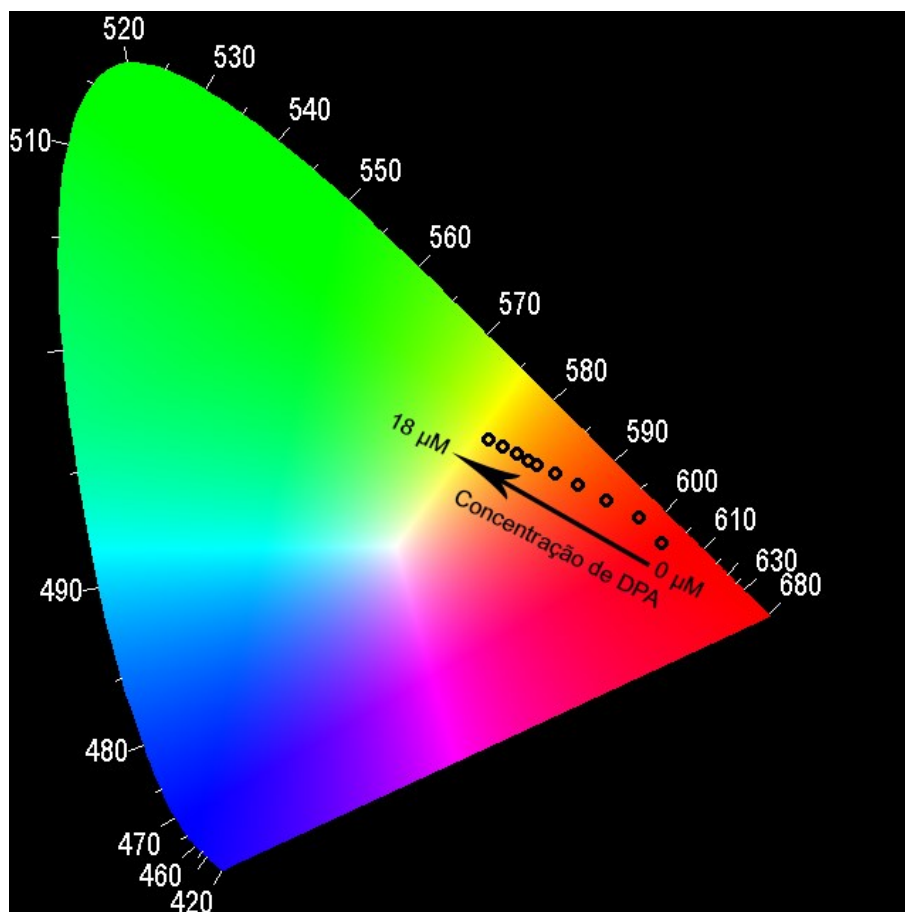


Figura 68. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 obtido com o *software Spectra Lux* da Ponto Quântico¹³⁸ de suspensões aquosas da amostra **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** contendo 0 – 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de DPA.

Fonte: Autor.

Após o tratamento dos dados, foi calculada a razão entre os valores máximos das bandas com maior intensidade de emissão (transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} , 546 nm e transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} , 617 nm) relativa a cada concentração. O gráfico relacionando a razão I_{546}/I_{617} *versus* concentração está apresentado na Figura 69.

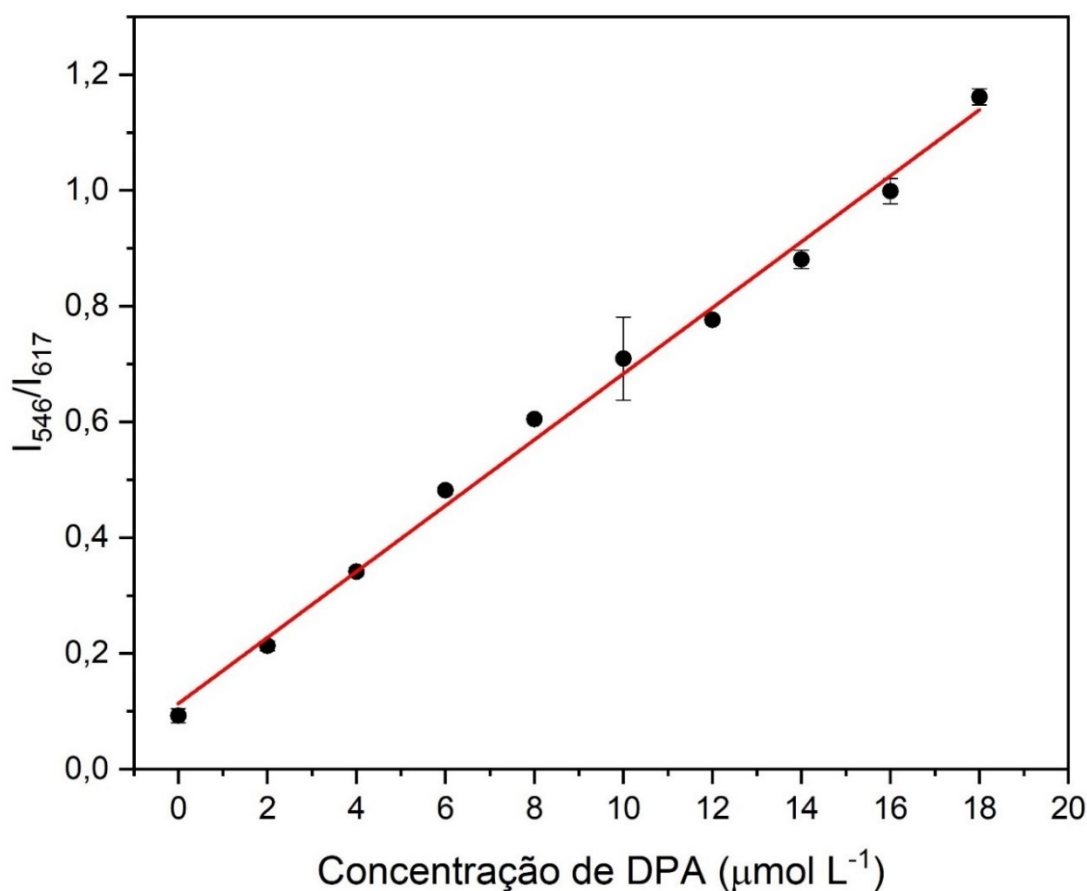


Figura 69. I_{546}/I_{617} da amostra **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** versus concentração de DPA para a faixa de concentrações entre 0 – 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os espectros de emissão foram coletados utilizando $\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$.

Fonte: Autor.

É possível observar que, nesta faixa de concentrações, a razão I_{546}/I_{617} apresentou comportamento linear, sendo o coeficiente angular da regressão igual a $0,05340 \mu\text{M}^{-1}$ ($K_{\text{sv}} = 53400 \text{ M}^{-1}$) com $R^2 = 0,99675$. A equação para determinar a concentração de DPA a partir da razão entre as intensidades, é, portanto:

$\frac{I_{546}}{I_{617}} = 0,11020 + 0,05340 [\text{DPA}]$. O valor de LOD ($\sigma = 0,01593$) é igual a $0,895 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os valores de LOD para ambas as amostras são bem menores do que a quantidade de DPA liberada por uma dose infecciosa de esporos de *B. anthracis* ($60 \mu\text{mol L}^{-1}$).¹⁷⁰

Assim, foi possível realizar uma comparação entre as regressões lineares de detecção de DPA obtidas a partir das amostras **Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** (vermelho) e **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M**. A Figura 70 apresenta um gráfico comparativo.

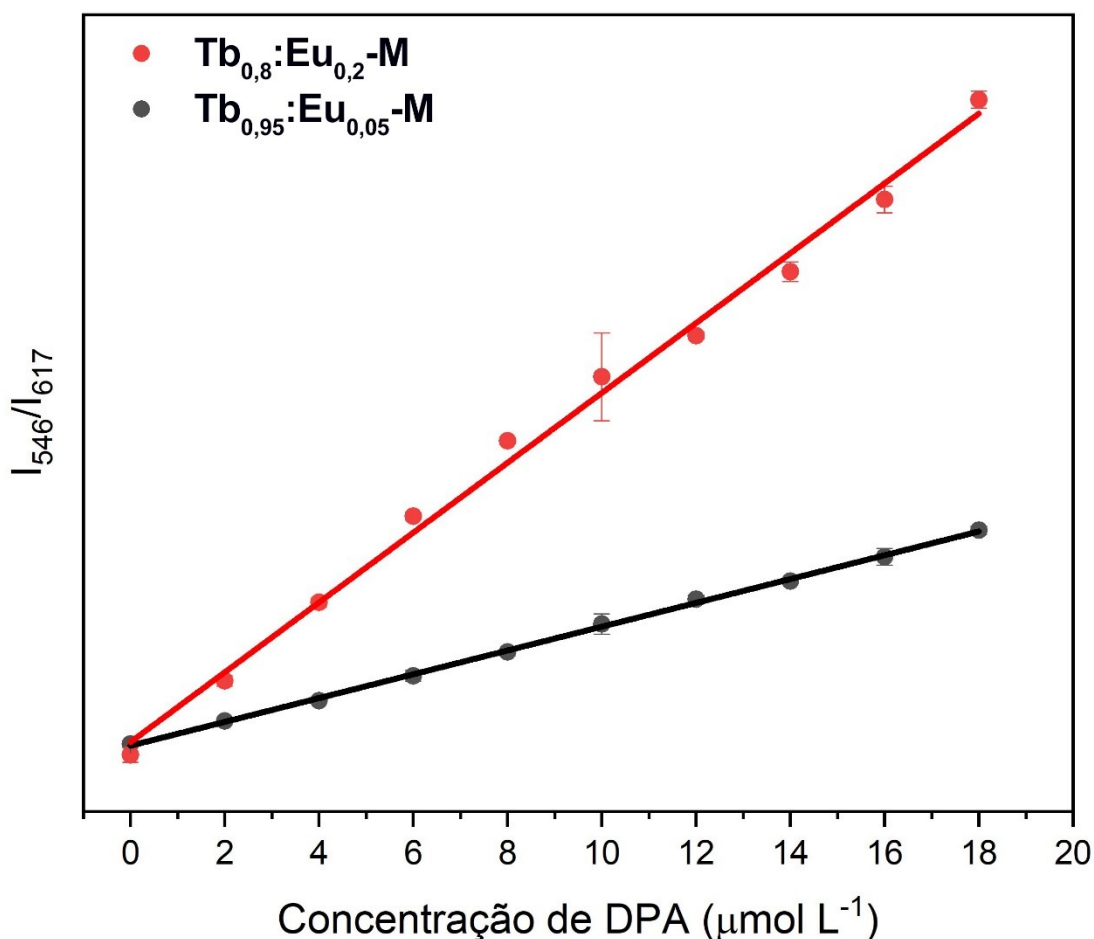


Figura 70. Comparação entre as regressões lineares de I_{546}/I_{617} das amostras **Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** (preto) e **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** (vermelho) *versus* concentração de DPA para a faixa de concentrações entre 0 – 18 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Fonte: Autor.

Tendo em vista que um maior coeficiente angular da reta está relacionado a uma maior sensibilidade, pode-se concluir que a amostra **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** é mais sensível ao analito DPA. Provavelmente, o fato de que uma maior quantidade de íons Eu^{3+} está disponível neste sistema faz com que sucessivas alíquotas de DPA perturbem a transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ de forma mais significativa.

6.1.2.3 Detecção de DPA em extrato de *Bacillus subtilis*

Foram realizadas medidas de detecção de DPA em um extrato de *B. subtilis*, organismo modelo para *B. anthracis*, preparado conforme indicado na Seção 3.2.3.2. É importante salientar que o processo realizado é um método forçado para induzir a esporulação dos bacilos, que apresentam DPA como biomarcador de seus esporos. Quando livres na natureza, estas bactérias estão em processo constante de estresse

(escassez de nutrientes, variações de temperatura, umidade, radiação solar, etc.), o que ativa os processos de esporulação espontaneamente. No entanto, em condições de cultivo artificial (meio de cultura quimicamente definido e com temperatura constante), os bacilos seguem um processo de crescimento normal, sendo necessário submetê-los a uma condição de estresse, posto que o metabólito DPA é somente expresso pelos esporos desta bactéria.

Os espectros de emissão obtidos a partir das suspensões aquosas da amostra **Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** antes e após exposição a 500 µL do extrato de *B. subtilis* estão apresentados na Figura 71.

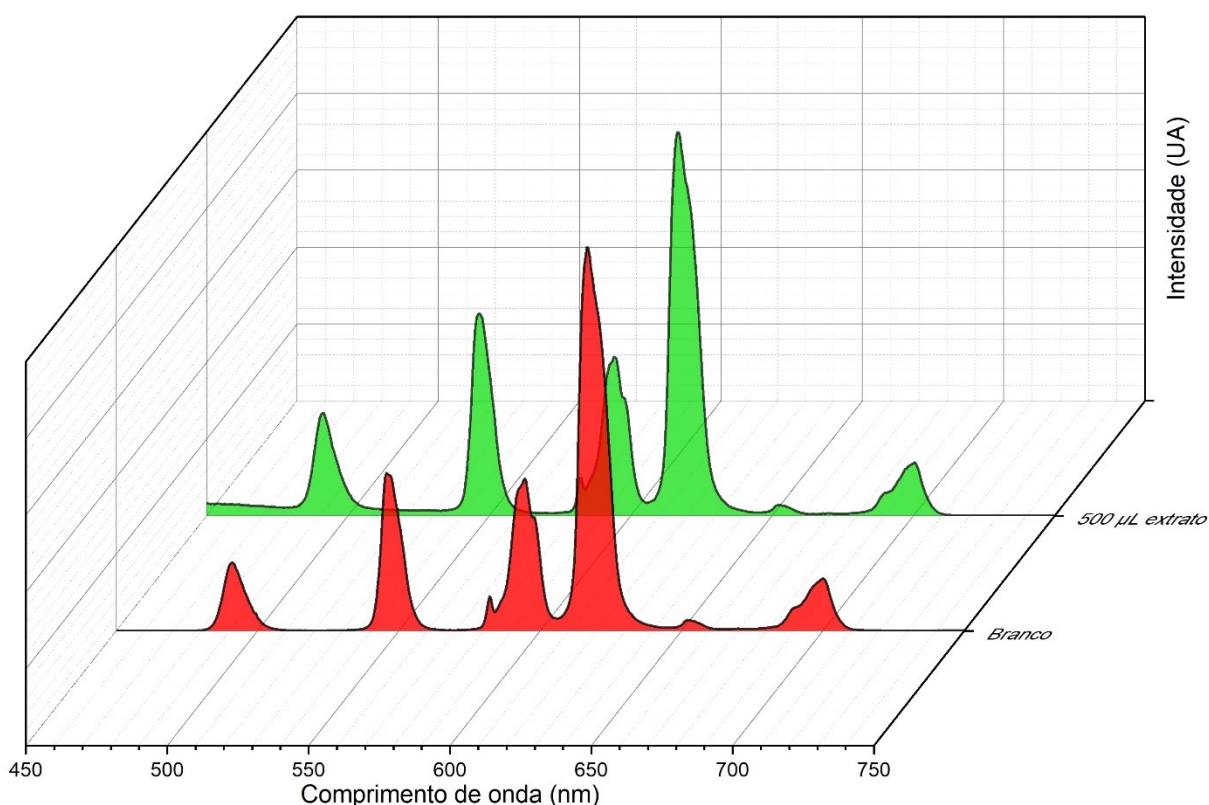


Figura 71. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) de suspensões aquosas da amostra **Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** antes (branco) e após exposição a 500 µL de extrato de *B. subtilis* (fenda excitação = 2 nm, fenda emissão = 1 nm).

Fonte: Autor.

Para o sensor **Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** exposto ao extrato, foi calculada, então, uma razão $I_{546}/I_{617} = 0,526$. Aplicando este valor na equação encontrada anteriormente, $\frac{I_{546}}{I_{617}} = 0,40762 + 0,01942 [\text{DPA}]$, obtém-se um valor de concentração de DPA $\sim 6,10 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Um segundo experimento envolveu o uso da amostra contendo 20% Eu^{3+} ($\text{Tb}_{0,8}:\text{Eu}_{0,2}\text{-M}$). Os espectros de emissão obtidos a partir das suspensões aquosas do sensor antes e após exposição ao extrato de *B. subtilis* estão apresentados na Figura 72.

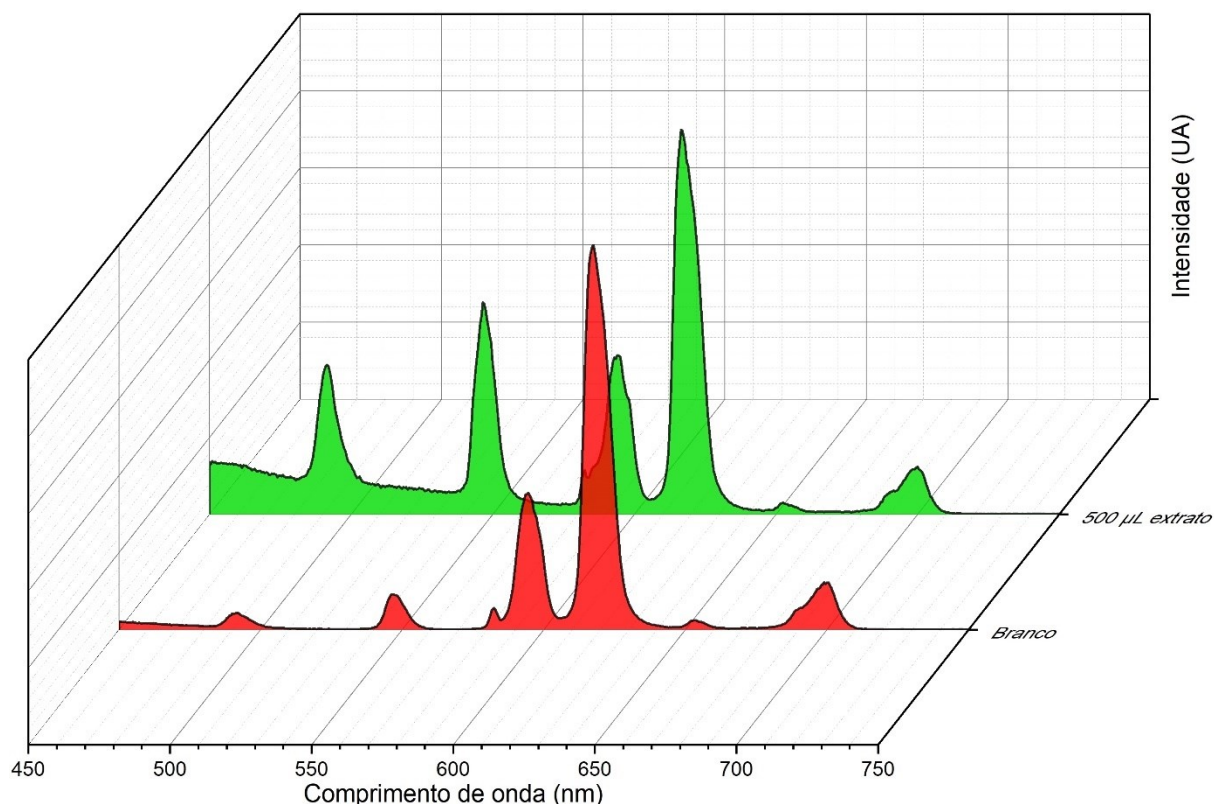


Figura 72. Espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) de suspensões aquosas da amostra $\text{Tb}_{0,8}:\text{Eu}_{0,2}\text{-M}$ antes (branco) e após exposição a 500 μL de extrato de *B. subtilis* (fenda excitação = 2 nm, fenda emissão = 1 nm).

Fonte: Autor.

Para a amostra $\text{Tb}_{0,8}:\text{Eu}_{0,2}\text{-M}$ exposta a 500 μL do extrato de *B. subtilis*, foi calculada uma razão $I_{546}/I_{617} = 0,517$. Aplicando este valor na equação encontrada anteriormente, $\frac{I_{546}}{I_{617}} = 0,11020 + 0,05340 [\text{DPA}]$, obtém-se um valor de concentração de $\text{DPA} \sim 7,62 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Os resultados indicaram valores próximos ($6,10 \mu\text{mol L}^{-1}$ para $\text{Tb}_{0,95}:\text{Eu}_{0,05}\text{-M}$ e $7,62 \mu\text{mol L}^{-1}$ para $\text{Tb}_{0,8}:\text{Eu}_{0,2}\text{-M}$), o que demonstra a excelente capacidade de detecção de pequenas quantidades de DPA em um sistema real usando os sensores luminescentes desenvolvidos neste trabalho.

6.1.2.4 Propostas dos mecanismos de detecção de DPA

Para elucidar os mecanismos da detecção, medidas de tempo de vida do estado excitado 5D_4 do íon Tb^{3+} foram realizadas utilizando a amostra **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** antes (branco) e após exposição a $16 \mu\text{mol L}^{-1}$ DPA. A Figura 73 apresenta as curvas de decaimento em escala logarítmica obtidas.

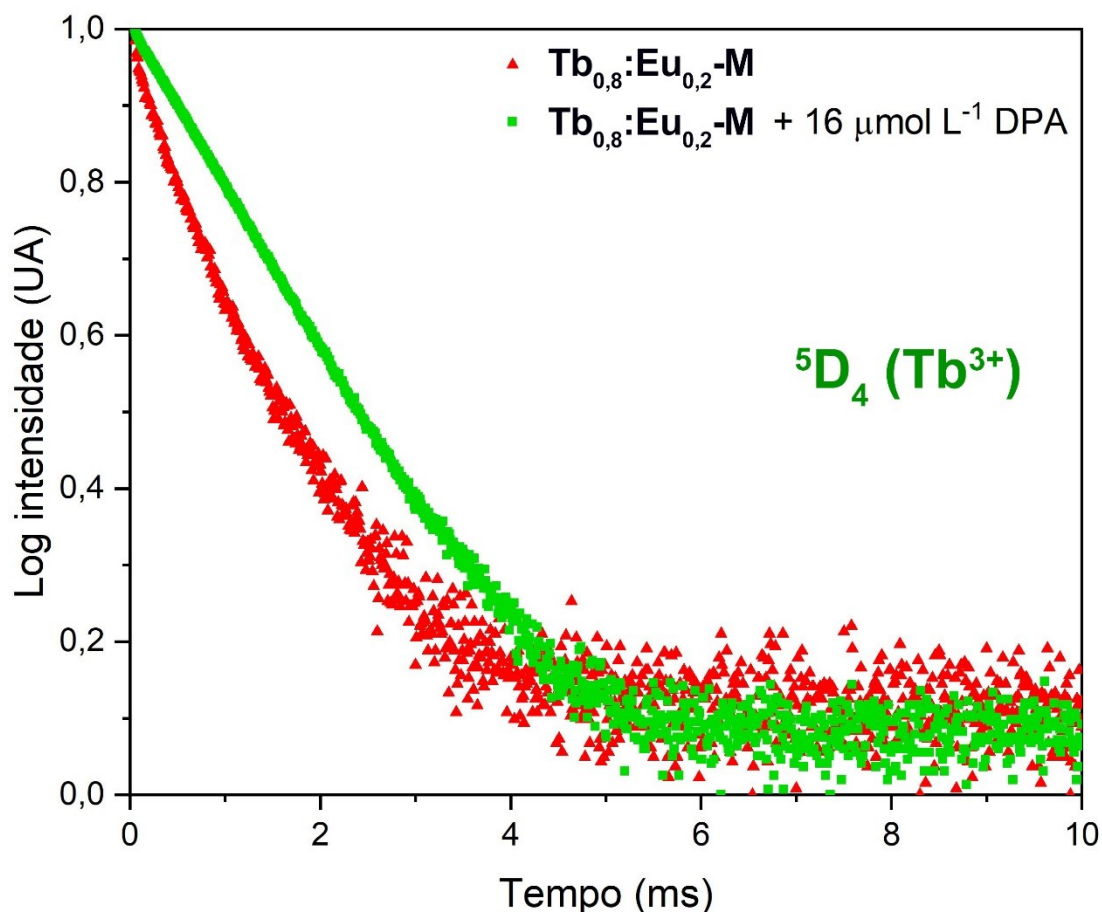


Figura 73. Curvas decaimento normalizadas em escala logarítmica ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$) de 5D_4 (Tb^{3+} - $\lambda_{\text{em}} = 546 \text{ nm}$), para as amostras **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** antes (branco) e após exposição a $16 \mu\text{mol L}^{-1}$ DPA.

Fonte: Autor.

Uma análise comparativa entre as curvas ilustradas na Figura 73 revela um aumento na inclinação da curva de decaimento logarítmica (representada em verde), o que indica que o tempo de vida do estado excitado 5D_4 (Tb^{3+}) aumenta com a presença de DPA no sistema. Este resultado corrobora com o mecanismo de sensibilização preferencial do íon Tb^{3+} pelo DPA, que contribui na população do estado excitado 5D_4 deste íon terra-rara. O estado tripleto excitado (de mais baixa energia) da molécula de DPA apresenta energia = 25510 cm^{-1} ,¹⁷¹ sendo adequado para co-

sensibilizar o íon Tb^{3+} (energia de $^5\text{D}_4 \sim 20490 \text{ cm}^{-1}$) juntamente com o ligante pirazol-3,5-dicarboxilato ($\text{T}^* \sim 23121 \text{ cm}^{-1}$).

Estudos sobre as transferências de energia no sistema foram realizados utilizando a amostra **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M**. Para isto, espectros de excitação da suspensão aquosa da amostra **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** antes (branco) e após exposição a $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ de DPA foram registrados. Os espectros de excitação com comprimento de onda de emissão fixado na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do íon Tb^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 546 \text{ nm}$) estão apresentados na Figura 74.

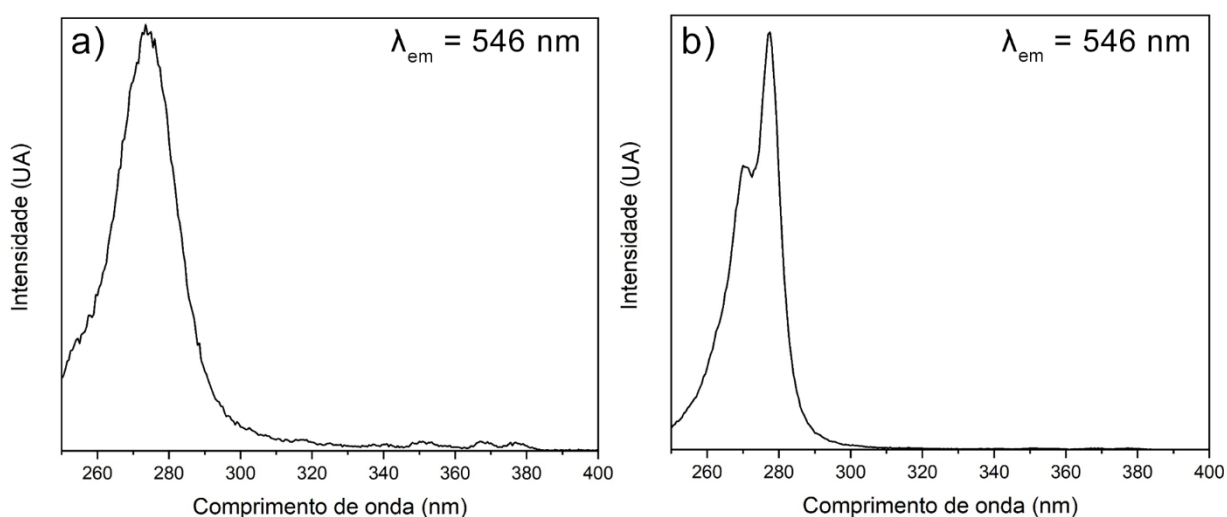


Figura 74. Espectros de excitação ($\lambda_{\text{em}} = 546 \text{ nm}$) da amostra **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** dispersa em água ultrapura sem exposição ao DPA (a) e contendo $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ DPA (b) (fenda excitação = 2 nm, fenda emissão = 2 nm).

Fonte: Autor.

É possível observar na Figura 74a, a presença de uma banda intensa com máximo em 272 nm correspondente à banda de transição IL do ligante pirazol-3,5-dicarboxilato. Comparando com o espectro apresentado na Figura 74b, é possível observar uma banda intensa em 277 nm associada à presença da molécula de DPA,¹⁷² enquanto que a excitação do ligante, neste caso, é observada somente como um ombro em 272 nm. Tendo em vista que o DPA é uma molécula mais eficiente na sensitização de Tb^{3+} em relação ao Eu^{3+} ,¹⁷³ pode-se concluir que a banda com máximo em 277 nm corresponde a transferência de energia entre DPA e íons Tb^{3+} .¹⁷² Tal fato é corroborado ao registrar o espectro de excitação da mesma amostra com emissão fixada no comprimento de onda correspondente a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$), apresentado na Figura 75.

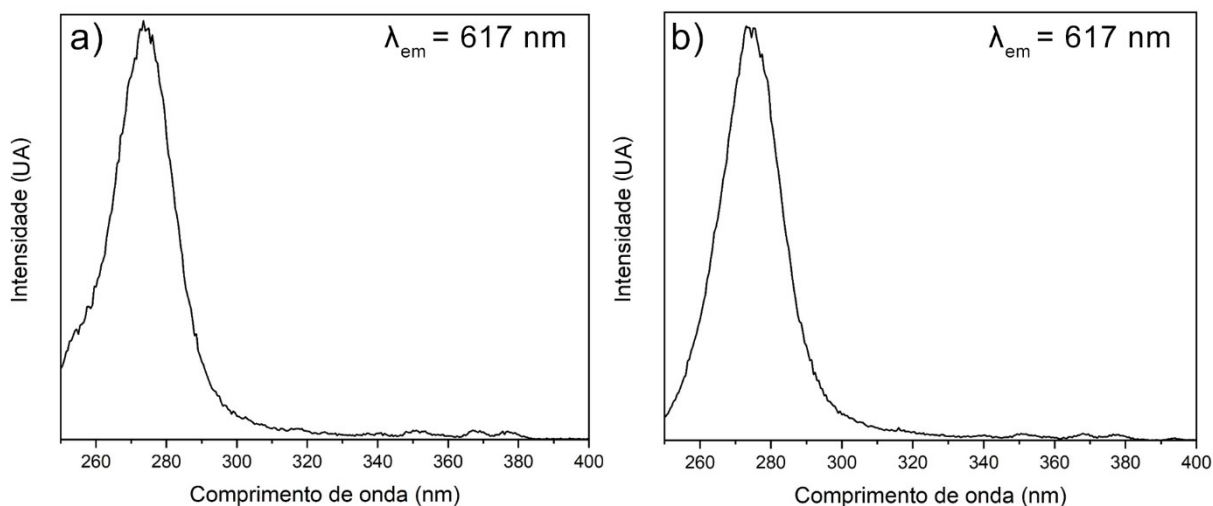


Figura 75. Espectros de excitação ($\lambda_{em} = 617$ nm) da amostra **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** dispersa em água ultrapura sem exposição ao DPA (a) e contendo $40 \mu\text{mol L}^{-1}$ DPA (b) (fenda excitação = 2 nm, fenda emissão = 2 nm).

Fonte: Autor.

O espectro de excitação com $\lambda_{em} = 617$ nm apresenta-se praticamente inalterado com a presença de DPA, sendo possível observar apenas a banda com máximo de excitação em 272 nm, correspondente a transição intraligante. Assim, pode-se concluir que a transferência de energia $\text{DPA} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ é de baixa eficiência. Também deve-se levar em consideração a ligação preferencial das moléculas de DPA aos íons Tb^{3+} da estrutura, o que leva à interrupção da transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.¹⁷³

Estabilidade da estrutura do sensor após exposição ao analito DPA. Com a adição de pequenas quantidades de DPA nos sistemas, o ligante pirazol-3,5-dicarboxilato não é deslocado da estrutura, conforme observado nos espectros FTIR apresentados na Figura 76.

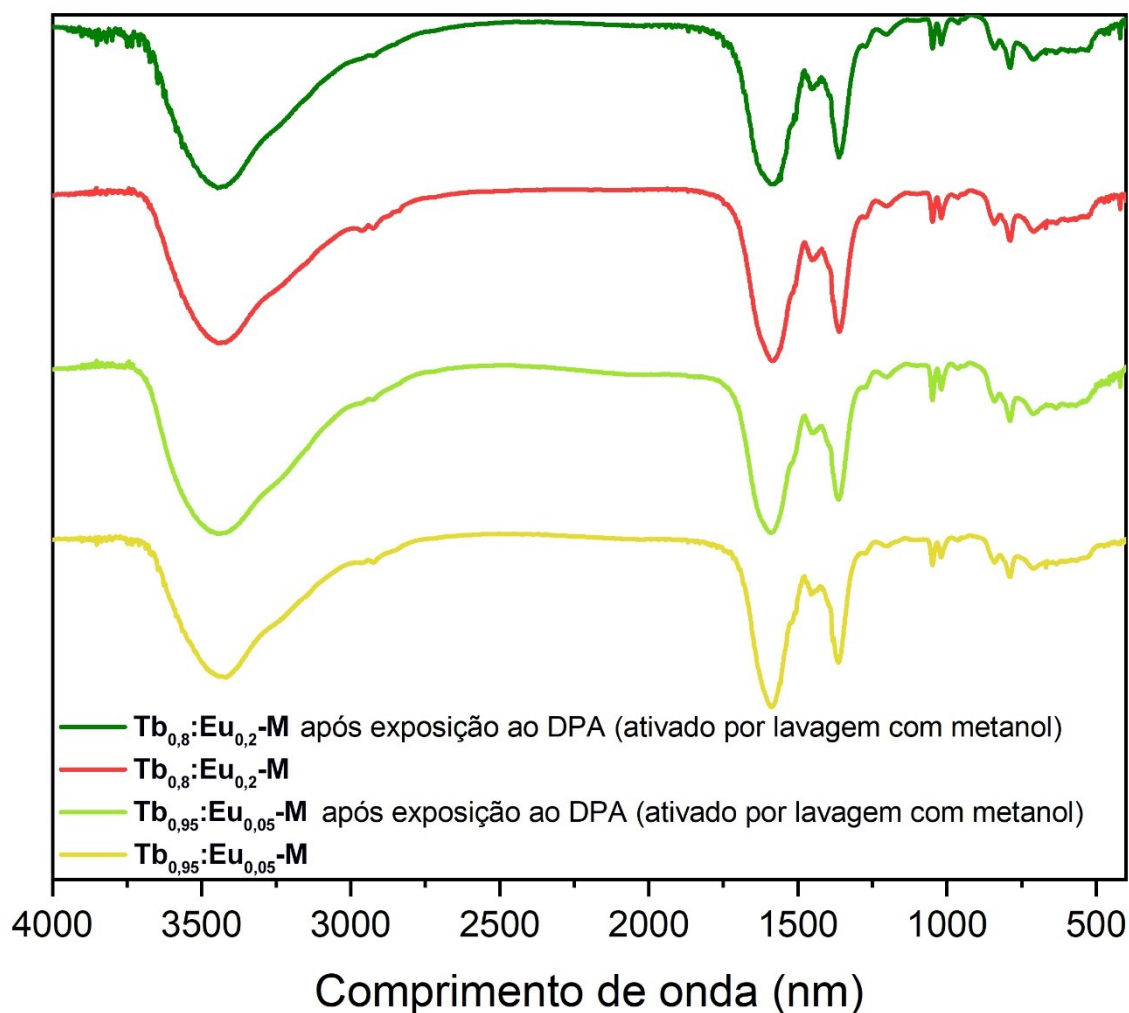


Figura 76. Espectros FTIR das amostras $\text{Tb}_{0,8}:\text{Eu}_{0,2}\text{-M}$ e $\text{Tb}_{0,95}:\text{Eu}_{0,05}\text{-M}$ antes e após a exposição ao DPA, ativadas por lavagem com metanol.

Fonte: Autor.

Sendo assim, para se ligar ao íon Tb^{3+} , as moléculas de DPA muito provavelmente substituem as moléculas de água coordenadas, causando uma perturbação no microambiente de coordenação. Esta perturbação causa a intensificação da luminescência dos íons Tb^{3+} e desativação dos íons Eu^{3+} , tendo em vista que a transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ é controlada principalmente pelo mecanismo de transferência Förster assistido por fônons.¹⁷⁴

Observação. É importante salientar que estes sensores baseados no sistema de ICPs são instáveis em valores de pH muito baixos. Assim, apenas baixas concentrações de DPA podem ser detectadas sem que ocorra a destruição da estrutura.

6.2 Uso do composto $Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M$ como *template* para a formação do óxido dopado $Y_2O_3:Eu^{3+}$

Para a realização de experimentos envolvendo o processo de *templating*, foi utilizada a amostra $Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M$, sintetizada conforme descrito na Seção 3.1.2. Tendo em vista que este composto sofreria um processo de calcinação, inicialmente foi realizada uma medida de termogravimetria. A Figura 77 apresenta as curvas TG e DTA para este composto.

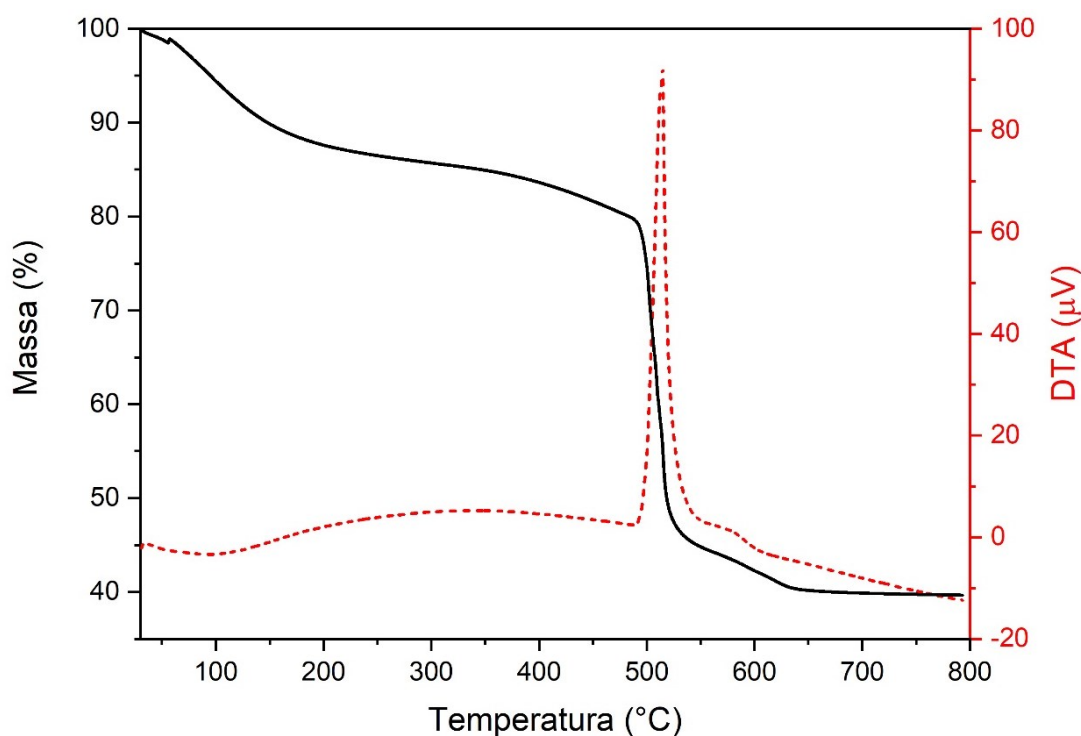


Figura 77. Curvas TG (preto) e DTA (tracejado vermelho) amostras baseadas em Eu^{3+} (a-c) e Tb^{3+} (d-f).

Fonte: Autor.

É possível observar na Figura 77 que o material $Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M$ apresenta uma considerável estabilidade térmica ($T_{onset} = 476,2\text{ }^{\circ}\text{C}$), característica deste tipo de sistema (vide curvas TG dos sistemas $Ln-M$ na Figura 24). A perda de massa de $\sim 5\%$ observada entre $30 - 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ deve estar relacionada à liberação de moléculas de água de hidratação, enquanto que no intervalo de $100 - 355\text{ }^{\circ}\text{C}$, houve a perda de $\sim 20\%$ de massa referente à saída de água coordenada, neste caso. O processo continua com a subsequente combustão do ligante gerando o colapso da estrutura em

temperaturas próximas a 510 °C (evento acompanhado por um pico DTA exotérmico em 514,7 °C).

Sendo assim, realizou-se uma calcinação do composto $Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M$ controlada em mufla a uma temperatura de 550 °C por 4 h (Seção 3.3), tendo sido obtido um sólido branco. No intuito de caracterizar o material obtido após o processo de calcinação da amostra $Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M$, foram realizadas as técnicas de FTIR e DRX de pó. A Figura A-18 apresenta os espectros FTIR da matriz antes e após a calcinação, assim como de uma amostra de Y_2O_3 comercial. Como esperado, não se observa a presença das bandas do ligante pirazol-3,5-dicarboxilato no espectro do material calcinado, sugerindo a provável formação de um óxido. De fato, na comparação com a amostra de Y_2O_3 comercial, observam-se bandas abaixo de 640 cm^{-1} , com máximos em 561 e 464 cm^{-1} , atribuídas aos modos de estiramento Y-O. É possível observar também bandas entre 3800 – 3100 cm^{-1} e 1730 – 1340 cm^{-1} referentes a estiramentos de ligações de H_2O e CO_2 (na forma de carbonato ácido ou superficial), respectivamente.

Da mesma forma, a Figura 78 faz uma análise comparativa entre os padrões de DRX de pó do composto $Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M$ antes e após a calcinação assim como de uma amostra de Y_2O_3 comercial.

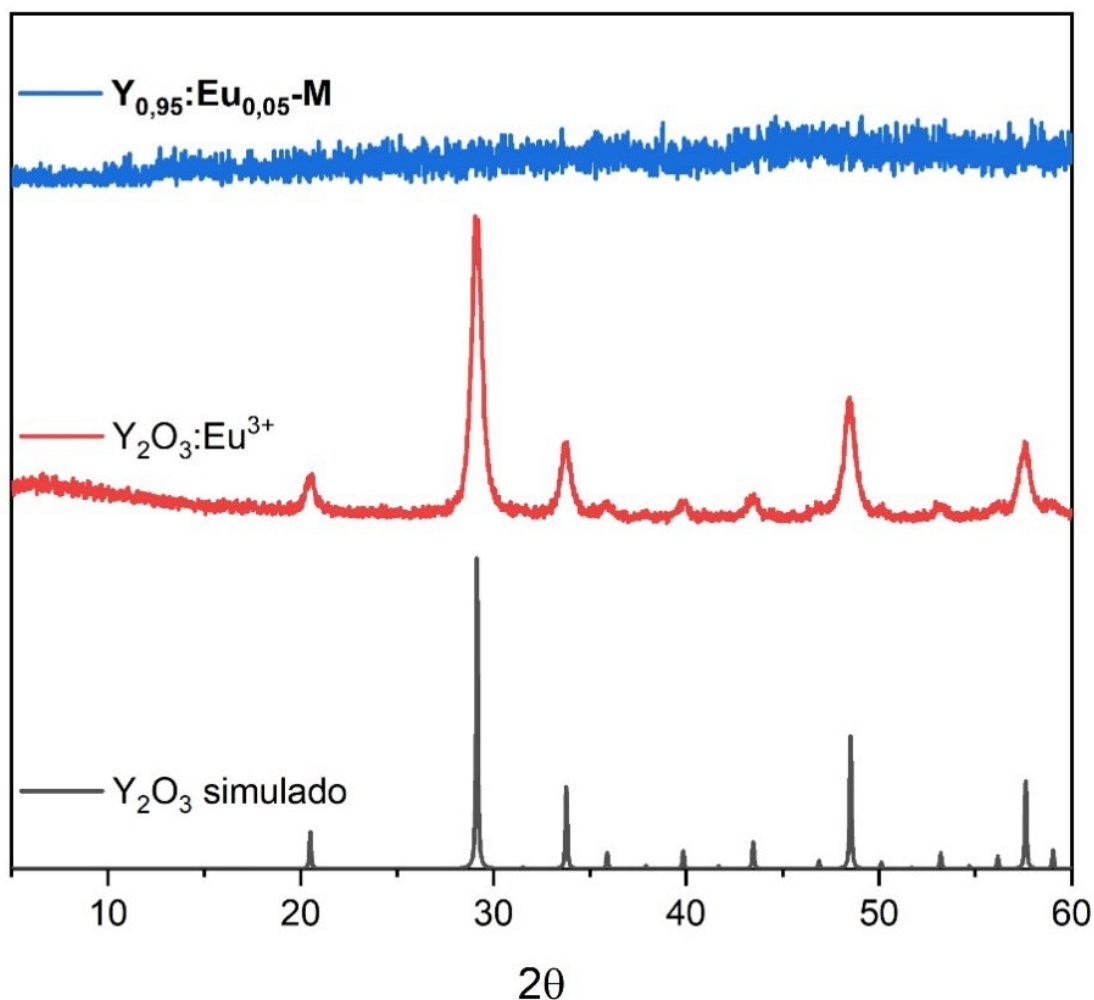


Figura 78. Padrões de DRX de pó de $Y_{0.95}:Eu_{0.05}-M$ antes (azul) e após (vermelho) o processo de calcinação, e Y_2O_3 (preto) simulado a partir do número ICSD 23811.

Fonte: Autor.

Conforme discutido anteriormente, a amostra $Y_{0.95}:Eu_{0.05}-M$ apresenta padrão de DRX com picos alargados (devido aos pequenos cristalitos). No entanto, como já sugerido pelos experimentos de FTIR, o composto foi convertido em óxido de ítrio (fase cúbica)¹⁷⁵ após o processo de calcinação. Cabe salientar que, tendo em vista que o íon Eu^{3+} dopante não altera significativamente a estrutura cristalina do óxido, o padrão de DRX observado é semelhante ao simulado do material sem dopagem (Y_2O_3).

Para quantificar os íons európio(III) presentes no óxido, medidas de ICP-OES foram realizadas. A Tabela 11 apresenta os valores obtidos para Y^{3+} e Eu^{3+} na amostra $Y_2O_3:Eu^{3+}$.

Tabela 11. Dados analíticos de ICP-OES, indicando as quantidades de Y^{3+} e Eu^{3+} no composto $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (massa inicial = 4,7 mg) obtido a partir da calcinação de $Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M$.

Fonte: Autor.

Amostra	Y (ppm)	Eu (ppm)
$Y_2O_3:Eu^{3+}$	299,8	29,49

A partir dos cálculos das quantidades em mol de cada íon presente na estrutura do material, obtiveram-se os valores de $1,58 \cdot 10^{-5}$ mol para Y^{3+} e $9,12 \cdot 10^{-7}$ mol para Eu^{3+} . Convertendo estes valores para porcentagem, é possível obter uma razão percentual de aproximadamente 5,77% de Eu^{3+} em relação ao íon Y^{3+} , sendo condizente com o valor adicionado no processo de síntese (~ 5%).

A próxima técnica de caracterização utilizada foi a microscopia eletrônica de varredura e as Figuras 79 e 80 apresentam imagens de microscopia das partículas de $Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M$ e do óxido derivado.

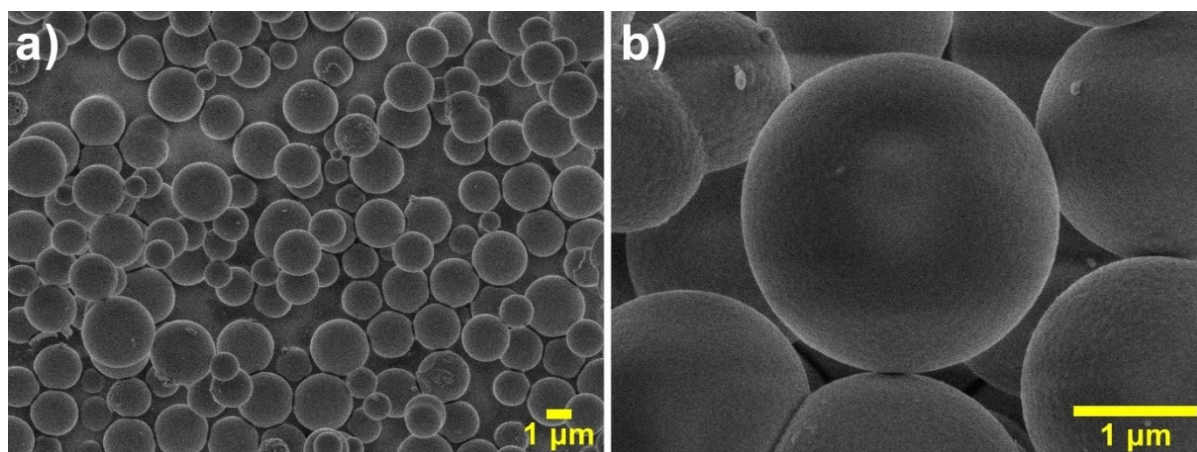


Figura 79. Imagens FEG-MEV das partículas da amostra $Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M$ (a); imagem aproximada de uma partícula (b).

Fonte: Autor.

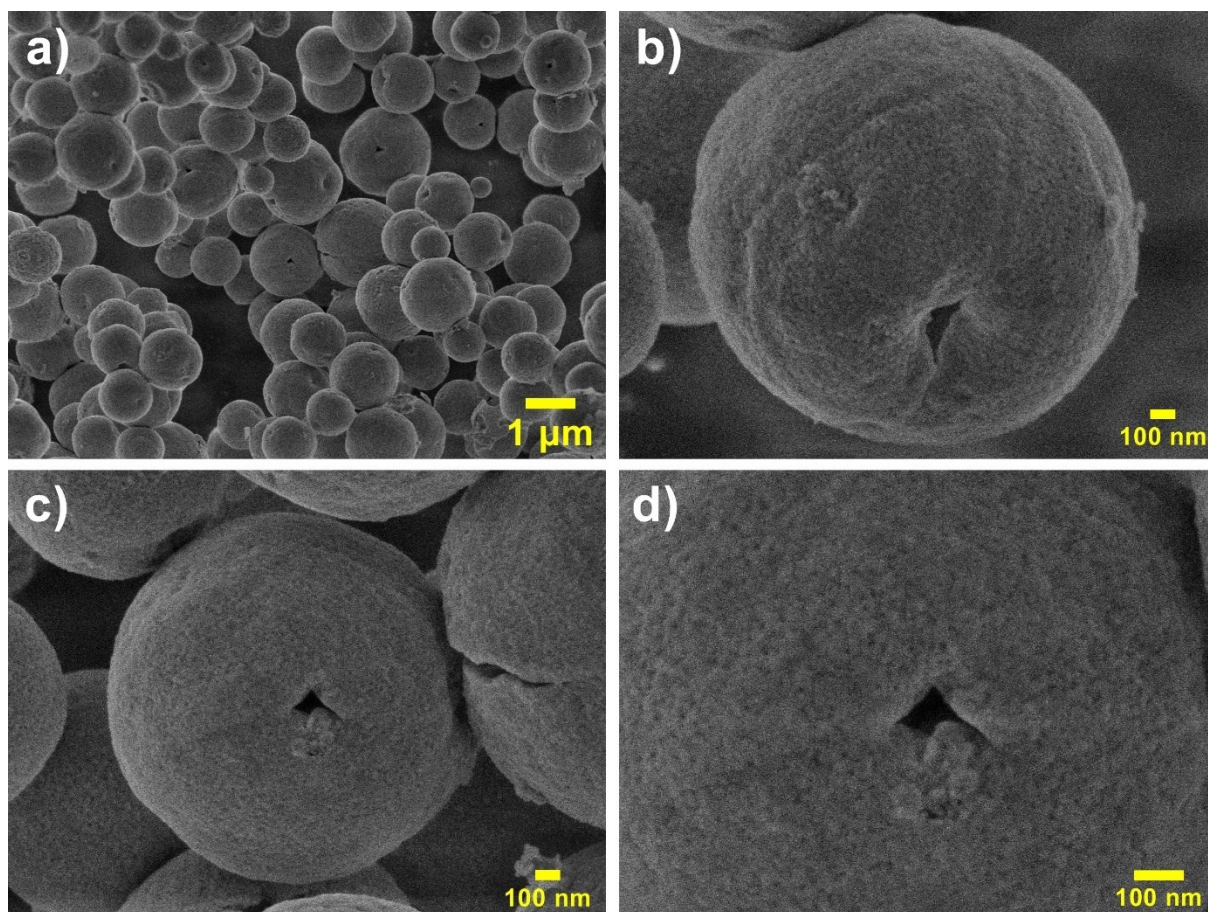


Figura 80. Imagens FEG-MEV das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtidas após o processo de calcinação de $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{-M}$ (a); imagens aproximadas de algumas partículas (b), (c), (d).

Fonte: Autor.

Conforme já discutido anteriormente, o composto $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{-M}$ se organiza na forma de microesferas com diâmetros entre 1,0 – 3,0 μm (ver Figura 79). Quanto ao material obtido após a calcinação, é possível observar na Figura 80a que as partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ mantêm a morfologia esférica mesmo após o tratamento térmico, revelando a ocorrência de uma transformação do tipo topotática. Foi observada também uma diminuição do diâmetro médio das partículas (0,7 – 1,5 μm). Além disso, a combustão da parte orgânica da estrutura fez com que aparecessem grãos na superfície das partículas do óxido, sendo possível observar os contornos de grão na Figura 80b. Adicionalmente, a perda de massa fez com que os grãos se distanciassem e gerassem orifícios no centro das esferas, como pode ser observado na ampliação apresentada nas Figuras 80c e 80d.

Para observar o interior das partículas, foi realizada a técnica de corte utilizando um feixe de íon focalizado (*focused ion beam* – FIB). As Figuras 81 e 82 apresentam

as imagens de microscopia obtidas antes, durante e após este processo de corte das amostras $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{-M}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, respectivamente.

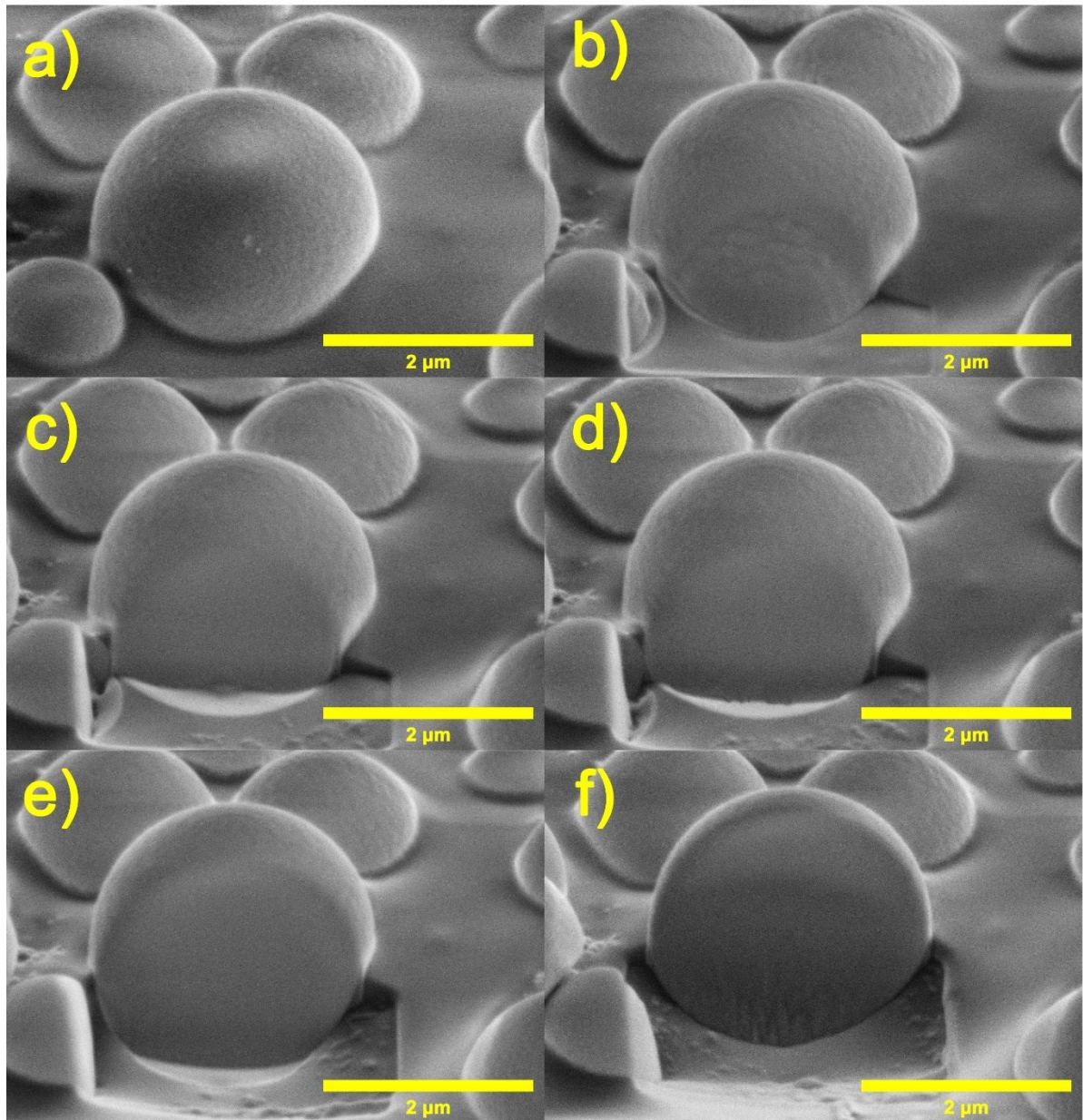


Figura 81. Imagens MEV das partículas de $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{-M}$ antes (a), durante (b-e) e após (f) o processo de corte utilizando FIB.

Fonte: Autor.

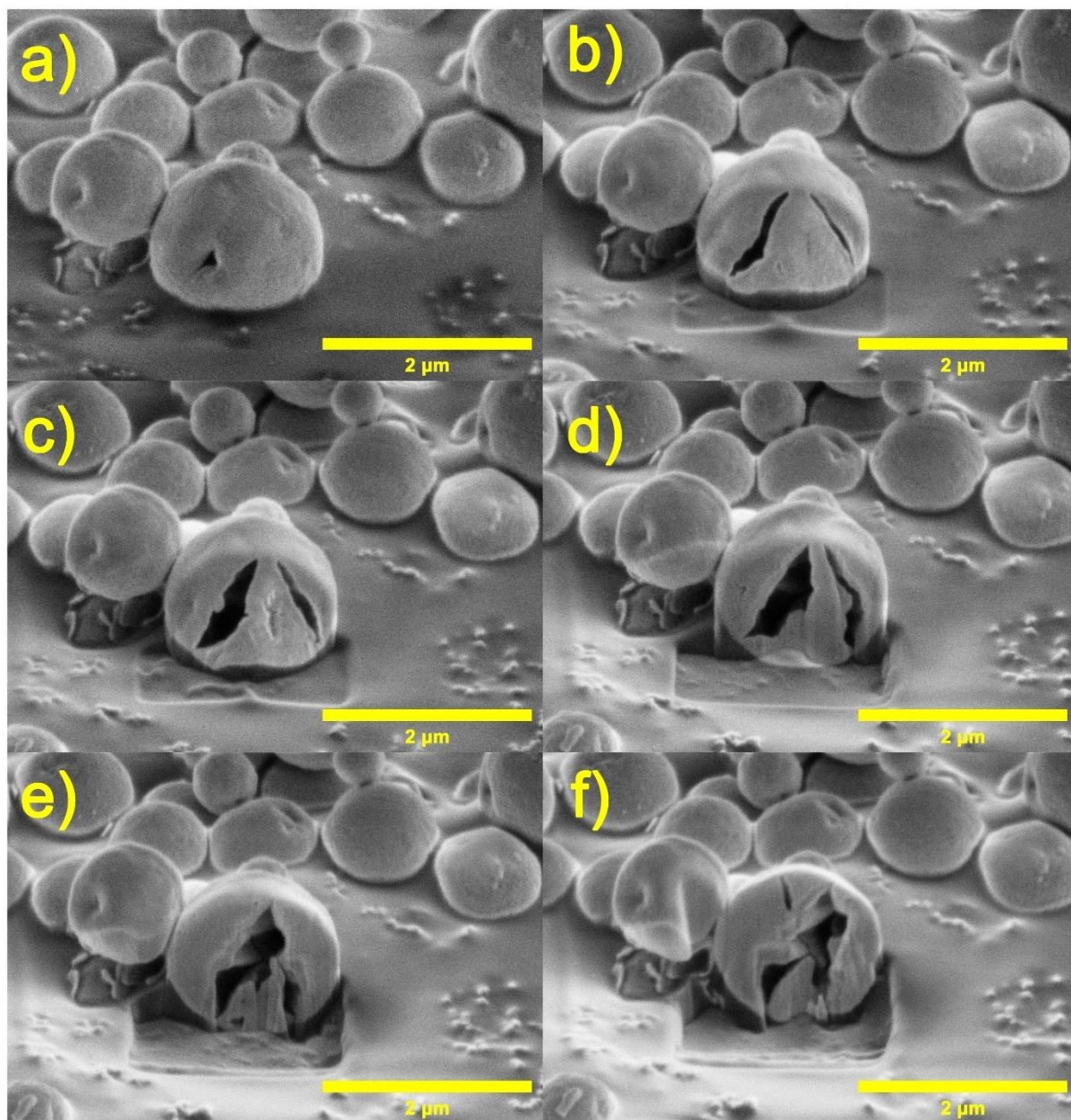


Figura 82. Imagens MEV das partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ antes (a), durante (b-e) e após (f) o processo de corte utilizando FIB.

Fonte: Autor.

É possível observar na Figura 81 a estrutura interna relativamente lisa e maciça de uma micropartícula de $\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{-M}$, provando não se tratarem de esferas ocas. Já na Figura 82, observa-se que após o processo de calcinação, são geradas rachaduras e canais internos, que se conectam à superfície através do pequeno orifício presente em todas as partículas. Este resultado é particularmente interessante no que diz respeito às potenciais aplicações que as microesferas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ podem

apresentar, sendo possível utilizar inclusive estes canais para incorporação de diversas substâncias.

Propriedades luminescentes. A Figura 83 apresenta fotografias de microtubos contendo o composto $\text{Y}_{0,95}\text{:Eu}_{0,05}\text{-M}$ sob lâmpada UV 254 nm, antes e após a calcinação.

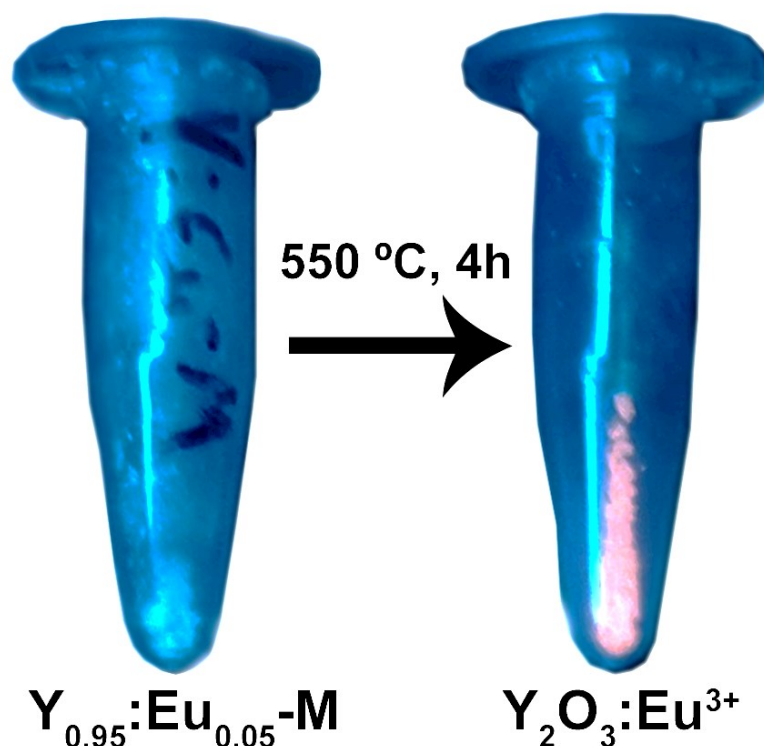


Figura 83. Fotografias de microtubos contendo os compostos $\text{Y}_{0,95}\text{:Eu}_{0,05}\text{-M}$ e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ derivado da calcinação sob lâmpada UV 254 nm.

Fonte: Autor.

A amostra $\text{Y}_{0,95}\text{:Eu}_{0,05}\text{-M}$ apresentou emissão de luz vermelha de baixa intensidade quando observada a olho nu sob excitação 254 nm. Esta constatação deve estar relacionada ao fato de que íons Y^{3+} não apresenta emissões na região do visível, e também o ligante pirazol-3,5-dicarboxilato não apresenta alta eficiência de sensibilização para o íon Eu^{3+} , conforme discutido anteriormente. No entanto, o composto obtido a partir da decomposição térmica da matriz $\text{Y}_{0,95}\text{:Eu}_{0,05}\text{-M}$ apresentou emissão vermelha de alta intensidade.

Os espectros de emissão da amostra $\text{Y}_{0,95}\text{:Eu}_{0,05}\text{-M}$ e do óxido derivado foram registrados utilizando excitação na transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ do íon Eu^{3+} ($\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$) e estão apresentados nas Figuras 84 e 85.

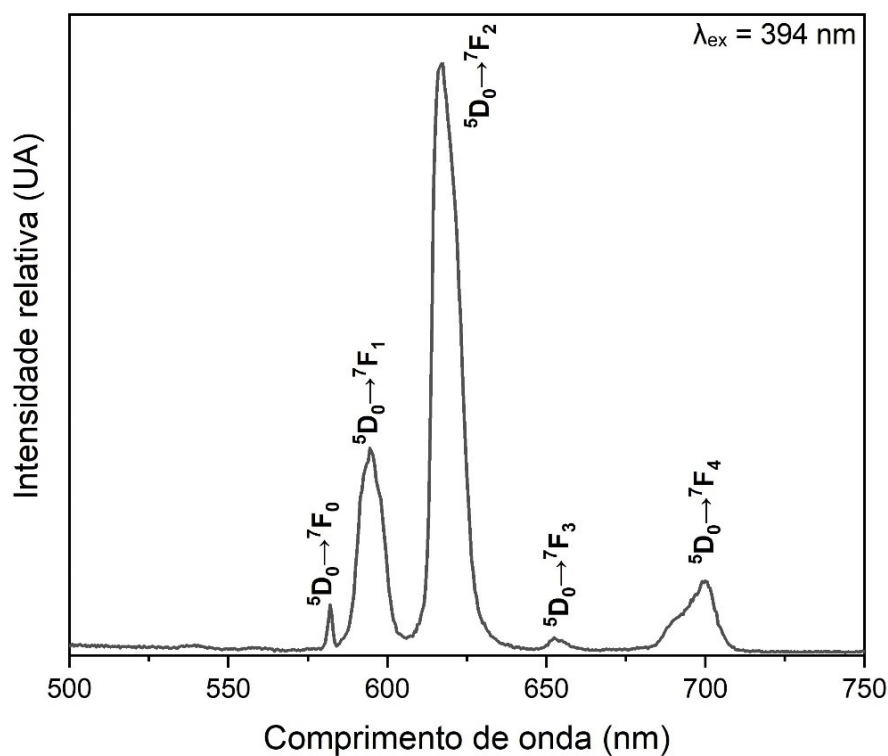


Figura 84. Espectro de emissão de $Y_{0.95}:Eu_{0.05}-M$, $\lambda_{ex} = 394$ nm (fenda excitação = 3 nm, fenda emissão = 1 nm).

Fonte: Autor.

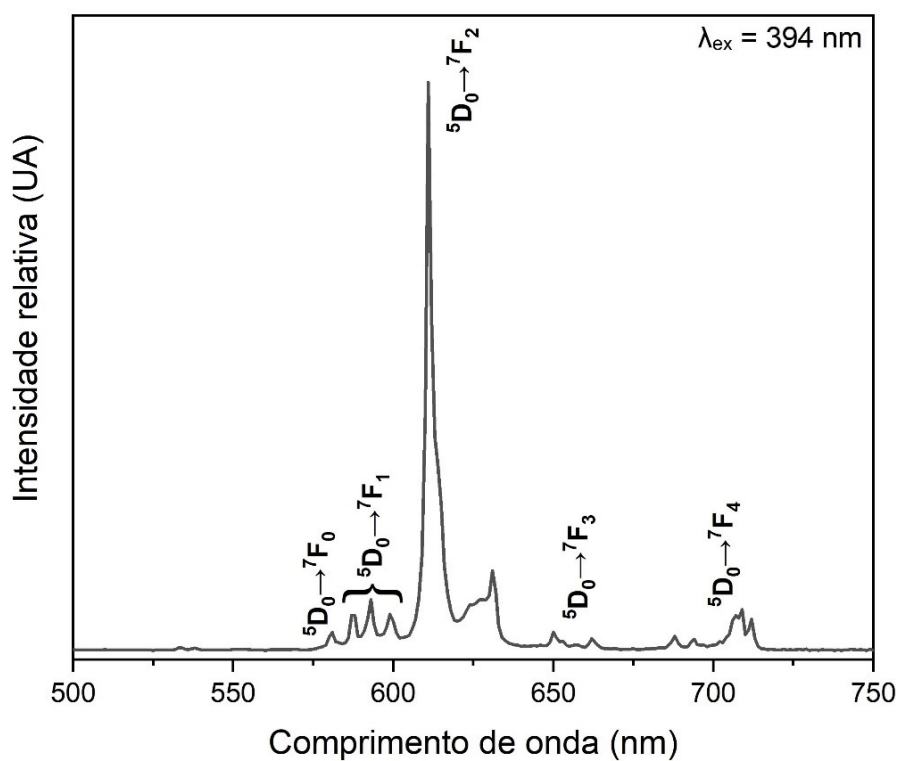


Figura 85. Espectro de emissão de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtido a partir da calcinação de $Y_{0.95}:Eu_{0.05}-M$, $\lambda_{ex} = 394$ nm (fenda excitação = 1 nm, fenda emissão = 1 nm).

Fonte: Autor.

Como esperado, observa-se um padrão espectral diferente para o material obtido a partir da calcinação da amostra $Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M$. Comparando os espectros apresentados nas Figuras 84 e 85, pode-se observar uma diferença significativa na largura das bandas, posto que se tratam de materiais estruturalmente distintos. De fato, é de se esperar a presença de bandas alargadas nos espectros de emissão de materiais poliméricos e espectros mais estruturados (bandas finas) para óxidos de lantanídeos. O resultado mais importante desta etapa do trabalho diz respeito à obtenção de partículas esféricas do material $Y_2O_3:Eu^{3+}$, cujo espectro de emissão é essencialmente igual ao de amostras comerciais. Portanto, trata-se de um resultado bastante promissor, posto que o material, neste trabalho, foi obtido utilizando temperaturas significativamente mais baixas ($\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$) do que as frequentemente utilizadas na síntese de óxido de ítrio ($\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$).¹⁷⁶

O espectro de excitação do material obtido a partir da calcinação da amostra $Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M$ está apresentado na Figura 86.

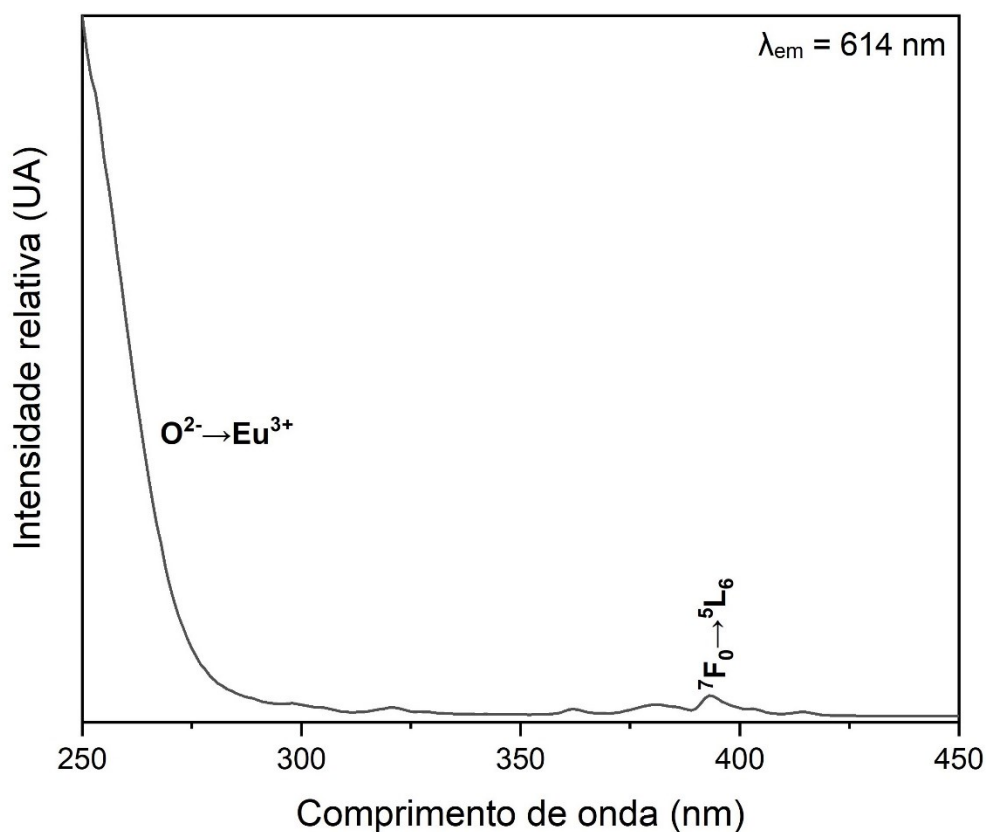


Figura 86. Espectro de excitação de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ obtido a partir da calcinação de $Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M$, $\lambda_{em} = 614\text{ nm}$ (fenda excitação = 3 nm, fenda emissão = 2 nm).

Fonte: Autor.

É possível na Figura 86 observar uma banda de alta intensidade associada a transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ na região abaixo de 275 nm, assim como bandas intraconfiguracionais de baixa intensidade, como àquela relacionada a transição $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ do íon Eu^{3+} em 394 nm.¹⁷⁷

6.3 Filmes compósitos luminescentes autossuportados

O polimetilmetacrilato (PMMA) foi escolhido como substrato para a obtenção de filmes compósitos, visto que é um polímero relativamente inerte. Os filmes foram preparados conforme o procedimento descrito na Seção 3.4, utilizando as amostras baseadas em Tb^{3+} (pura e dopada com íons Eu^{3+}).

Fotografias dos filmes autossuportados obtidos nesta etapa do trabalho, registradas sob luz artificial e excitação por UV (254 nm), estão apresentadas na Figura 87.

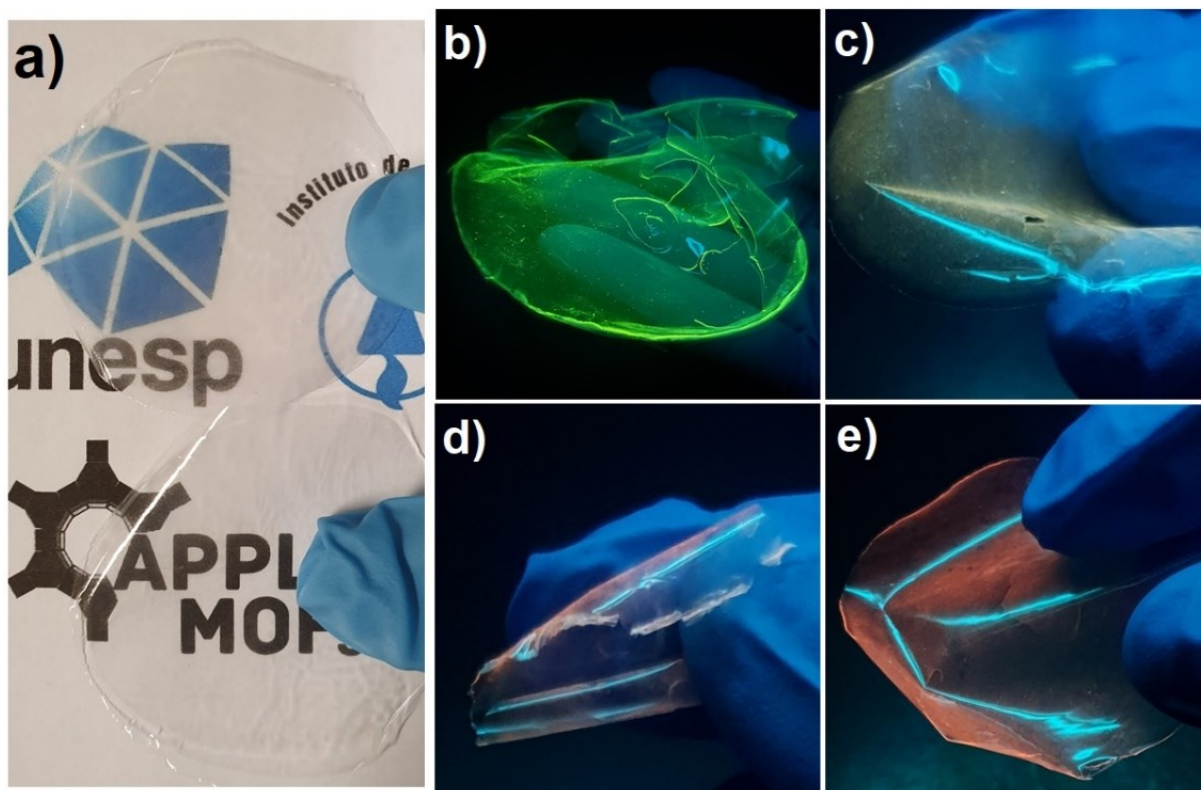


Figura 87. Fotografias dos filmes compósitos. Aparência dos filmes sob luz artificial (a) e sob $\lambda_{ex} = 254$ nm (c-e). (b) PMMA + **Tb-M**; (c) PMMA + **Tb_{0,99}:Eu_{0,01}-M**; (d) PMMA + **Tb_{0,98}:Eu_{0,02}-M**; (e) PMMA + **Tb_{0,96}:Eu_{0,04}-M**.

Fonte: Autor.

O primeiro resultado que pode ser destacado neste estudo é que foram obtidos filmes autossustentados, flexíveis e translúcidos (ver a seguir), muito provavelmente pela baixa quantidade (0,1% em massa) e tamanho das partículas (1,0 – 3,0 μm) de ICPs utilizadas na preparação. Além disso, como mostram as Figuras 87 (b-e), foi possível constatar nesta etapa do trabalho que os filmes obtidos não só mantêm a emissão característica dos materiais de origem, como apresentam cores de emissão diferentes em função da dopagem Tb:Eu presente nos compostos **Ln-M** de partida.

A Figura 88 apresenta o espectro de absorção eletrônica no UV-visível do filme contendo o polímero PMMA e o composto **Tb-M**.

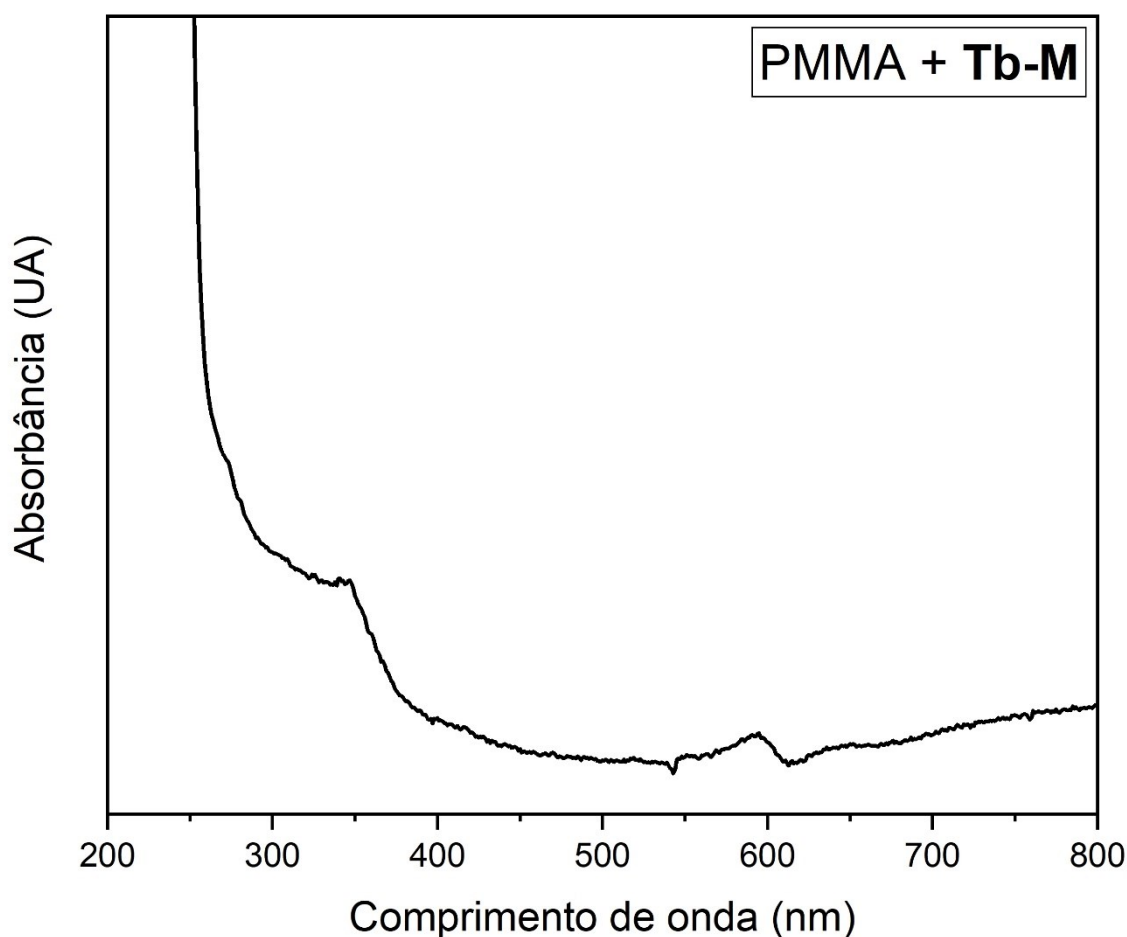


Figura 88. Espectro eletrônico no UV-vis do filme contendo PMMA + **Tb-M**.

Fonte: Autor.

É possível observar que o filme apresenta alta permeabilidade da radiação na região do visível ($\sim 400 - 700$ nm), evidenciando a transparência do material, como já mostrado na Figura 87a. Por outro lado, o compósito apresenta alta absorção em

comprimentos de onda menores que 400 nm (região do UV), região onde também ocorre a excitação do material (máximo em 272 nm).

A Figura 89 apresenta uma imagem de microscopia óptica do filme de PMMA + **Tb-M**.

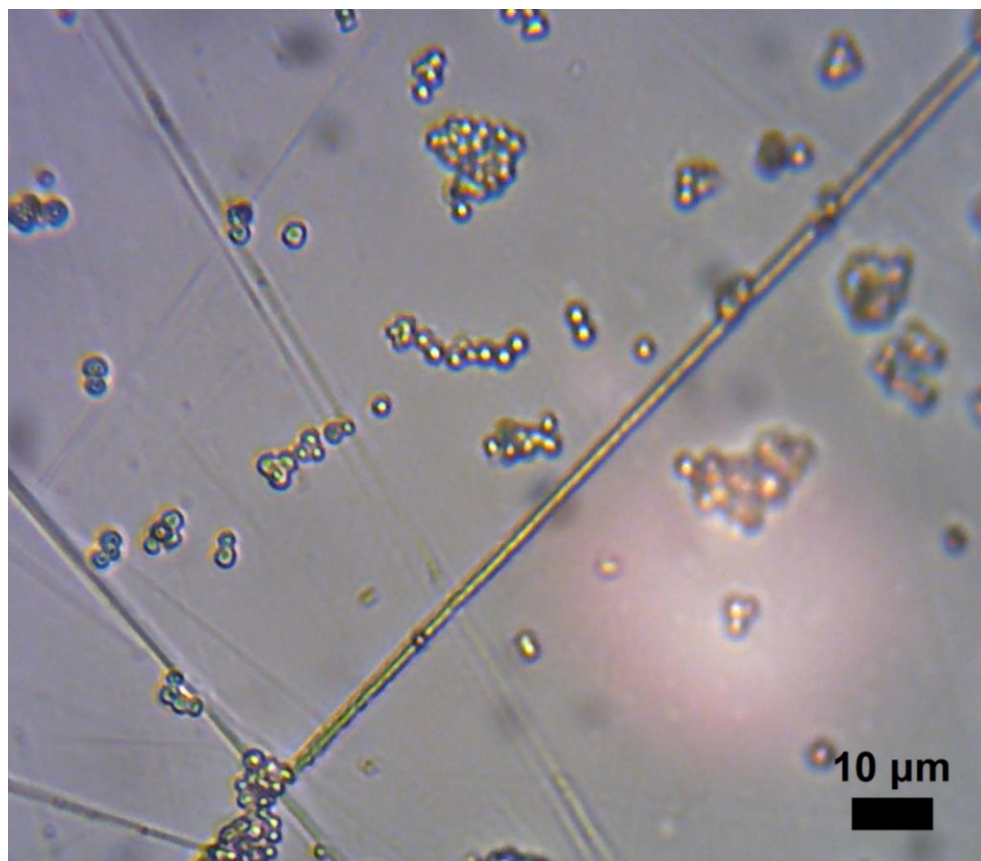


Figura 89. Imagem de microscopia óptica do filme contendo PMMA + **Tb-M**.

Fonte: Autor.

É possível observar claramente a presença das microesferas do material **Tb-M** dispersas na matriz de PMMA, assim como alguns riscos e rachaduras na superfície do filme. No entanto, algumas esferas demonstram estar aglomeradas. Propõe-se, portanto, como uma das perspectivas deste estudo, a utilização de surfactantes ou outras moléculas que possam recobrir a superfície das partículas no intuito de melhor dispersá-las na matriz polimérica.

De modo geral, os resultados demonstraram que o polímero PMMA é uma matriz adequada para suportar as partículas da série de compostos **Ln-M**. Os filmes autossustentados, flexíveis e translúcidos, portanto, podem ser potencialmente utilizados em aplicações onde o uso destes materiais na forma de pó é inviável.

7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, uma série de ICPs foi sintetizada com sucesso utilizando o composto orgânico pirazol-3,5-dicarboxilato como ligante, íons terras-raras como centros metálicos e ânion malonato como modulador de coordenação. Três metodologias de síntese distintas foram utilizadas: difusão em gel (série de compostos **Ln-Dif**), métodos solvotérmico convencional (série de compostos **Ln-St**) e assistido por micro-ondas (série de compostos **Ln-M**). A partir da observação dos compostos obtidos em microscópio eletrônico de varredura, foi possível concluir que todos os sistemas apresentaram partículas com forma esférica de alta homogeneidade. Com relação ao tamanho destas partículas, a série de compostos **Ln-Dif** apresentou diâmetros de partícula consideravelmente maiores (300 – 500 μm), seguidos por **Ln-St** (30 – 200 μm) e **Ln-M** (1,0 – 3,0 μm). A partir da combinação das técnicas de difração de raios X de pó, espectroscopia vibracional no infravermelho, análise elementar e ressonância magnética nuclear, foi possível elucidar a estrutura dos compostos, sendo estes isoestruturais a uma MOF bidimensional contendo apenas pirazol-3,5-dicarboxilato como ligante.¹⁵² As lamelas da estrutura são interconectadas por ligações de hidrogênio entre moléculas de água coordenadas, sendo que a fórmula mínima destes materiais é $\{[\text{Ln}_2(\text{pirazol-3,5-dicarboxilato})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$. O ânion malonato atua, portanto, como modulador de coordenação e tampão para a o meio reacional (permanecendo, muito provavelmente, na superfície das partículas). As análises termogravimétricas indicaram que os compostos apresentam alta estabilidade térmica ($\sim 410 - 490^\circ\text{C}$), o que é um resultado bastante relevante visto que os materiais apresentam uma parte orgânica na estrutura.

Visualmente, os ICPs baseados em Tb^{3+} apresentaram a maior intensidade de luminescência sob excitação UV 254 nm. A partir do estudo das propriedades ópticas, foi possível determinar a energia média do estado tripleto excitado do ligante pirazol-3,5-dicarboxilato (23121 cm^{-1}) e verificar que este, de fato, é mais eficiente na sensibilização do nível $^5\text{D}_4$ do íon Tb^{3+} ($\sim 20490\text{ cm}^{-1}$) em relação ao nível $^5\text{D}_0$ de Eu^{3+} ($\sim 17300\text{ cm}^{-1}$). Sendo assim, amostras bimetálicas contendo Tb^{3+} dopado com Eu^{3+} foram projetadas, onde a transferência de energia na direção ligante $\rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ foi observada. Estas amostras dopadas apresentaram propriedade de emissão ajustável dependendo da concentração de cada íon precursor, gerando materiais que emitem em diferentes cores do espectro visível (verde, amarelo, laranja, vermelho e branco).

Uma das aplicações estudadas, neste trabalho, para os ICPs sintetizados por rota solvotérmica assistida por micro-ondas, foi o sensoriamento químico por luminescência. Os analitos sob investigação foram diversas espécies metálicas e substâncias orgânicas. A amostra monometálica baseada em Tb^{3+} (**Tb-M**) apresentou capacidade de detecção de íons Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cu^{2+} e Fe^{3+} por mecanismo de supressão de emissão. A intensidade de emissão e a concentração das espécies Cr^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e Fe^{3+} em água puderam ser aproximadas para uma relação linear de Stern-Volmer. Sugere-se que, para os íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e Fe^{3+} , o mecanismo de supressão ocorre por competição de absorção da radiação de excitação entre o ICP e o analito. Para o íon Cr^{3+} , supõe-se que o mecanismo envolve, neste caso, a interação desta espécie metálica com os grupos carboxilato presentes na estrutura (ligante formador do ICP e modulador de coordenação). Já para o íon Cu^{2+} , a relação pode ser melhor aproximada por uma exponencial, o que sugere um mecanismo de supressão estático, diferente dos demais, muito provavelmente devido à interação deste íon com os sítios básicos de nitrogênio da estrutura. Outro analito detectado com o sistema de ICPs foi o ácido dipicolínico (DPA), um importante biomarcador para esporos da bactéria *B. anthracis* (causadora da doença antraz). Neste caso, foram utilizadas as amostras bimetalicas contendo 5% (**Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M**) e 20% (**Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M**) de Eu^{3+} . A molécula de DPA interrompe o processo de transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, fazendo com que as intensidades das bandas de emissão de Tb^{3+} aumentem e as de Eu^{3+} diminuam. Sendo assim, foi possível estabelecer uma razão de intensidades para relacionar com a concentração de DPA, permitindo uma detecção ratiométrica. Os resultados indicaram que a amostra **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M** apresentou uma maior sensibilidade na detecção deste analito. No intuito de testar a potencialidade de uso destes compostos em uma aplicação real, a quantidade de biomarcador em um extrato do organismo modelo *Bacillus subtilis* foi investigada. Foram obtidos valores de concentração deste analito próximos para ambas as amostras (6,10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ DPA utilizando **Tb_{0,95}:Eu_{0,05}-M** e 7,62 $\mu\text{mol L}^{-1}$ DPA utilizando **Tb_{0,8}:Eu_{0,2}-M**), revelando o sucesso desta estratégia proposta neste trabalho.

Outra aplicação estudada para o sistema de ICPs foi a utilização dos mesmos como precursores para materiais inorgânicos. Para isto, foi sintetizado um ICP baseado em Y^{3+} dopado com 5% Eu^{3+} (**Y_{0,95}:Eu_{0,05}-M**). Em seguida, este composto foi calcinado sob temperatura controlada em mufla (550 °C, 4h). O produto obtido após a calcinação foi então identificado como partículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, que mantiveram a

morfologia esférica do composto de partida (transformação topotática). A partir dos estudos das propriedades ópticas, foi possível observar um aumento significativo da intensidade de emissão do composto após o tratamento térmico, condizente com a obtenção de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, uma vez que o material original apresenta baixa intensidade de emissão. O espectro de emissão de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ obtido neste trabalho é essencialmente igual ao de amostras comerciais, sendo que este material foi produzido utilizando temperaturas significativamente mais baixas ($\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$) do que as utilizadas na síntese de óxido de ítrio convencional ($\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$). A partir das imagens de microscopia eletrônica, foi possível observar o aparecimento de grãos de superfície e orifícios na parte central partículas, que foram melhor investigados a partir da utilização da técnica FIB. Foi possível concluir que as partículas de ICP apresentam estrutura maciça e que, após o processo de calcinação, as partículas do óxido dopado formadas apresentam rachaduras e canais internos devido à perda de matéria orgânica do material de partida. Este resultado é bastante relevante principalmente para trabalhos futuros na área de sistemas de liberação de substâncias (fármacos, enzimas, pesticidas, fertilizantes, corantes, etc).

Foi também investigada a possibilidade de suportar as partículas de ICP em uma matriz polimérica de PMMA, formando filmes autossustentados, flexíveis e transparentes. Observou-se que o polímero orgânico não reage com o material, além de permitir com que a radiação de excitação permeie o filme, tendo sido possível, portanto, a observação das emissões características dos ICPs de origem. Estes resultados indicaram que o polímero PMMA é uma matriz adequada para suporte das partículas em aplicações onde a utilização dos compostos na forma de pó é inviável.

Como outras perspectivas abertas por este trabalho, espera-se que seja possível encontrar outras aplicações para os materiais obtidos. Com o conhecimento adquirido sobre a estrutura dos compostos e o domínio das técnicas de síntese, caracterização e estudo de propriedades, será possível desenvolver ICPs com características morfológicas e comportamento óptico de interesse para aplicações nas áreas de fotônica, biomedicina e catálise.

REFERÊNCIAS

- 1 BATTEN, S. R. et al. Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm**, v. 14, n. 9, p. 3001, 2012.
- 2 BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R. Coordination polymers and metal-organic frameworks: materials by design. **Philosophical Transactions. Series A, Mathematical, Physical, and Engineering Sciences**, v. 375, n. 2084, 2017.
- 3 LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, v. 402, p. 276–279, 1999.
- 4 FREM, R. C. G. et al. MOFs (METAL-ORGANIC FRAMEWORKS): UMA FASCINANTE CLASSE DE MATERIAIS INORGÂNICOS POROSOS. **Química Nova**, v. 41, n. 10, p. 1178–1191, 2018.
- 5 FREM, R. C. G.; ARROYOS, G.; LUCENA, G. N.; FLOR, J. B. S.; FÁVARO, M. A.; COURA, M. F.; ALVES, R. C. The Amazing Chemistry of Metal-Organic Frameworks. *In*: LONGO, E.; LA PORTA, F. A. (Eds.). **Recent Advances in Complex Functional Materials: From Design to Application**. Cham, Suíça: Springer International Publishing, 2017, chap. 14, p. 339–369.
- 6 BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.
- 7 ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, n. 1–2, p. 3–14, 2004.
- 8 YAGHI, O. M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, n. 6941, p. 705–714, 2003.
- 9 YAGHI, O. M. et al. **Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks**. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2019.
- 10 FREUND, R. et al. 25 Years of Reticular Chemistry. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 60, p. 23946–23974, 2021.
- 11 FURUKAWA, H. et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 341, n. 6149, p. 1230444–1230444, 2013.
- 12 STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 933–969, 2012.

-
- 13 SEOANE, B. et al. Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 307, p. 147–187, 2015.
- 14 COOK, T. R. et al. Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: Comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 1, p. 734–777, 2013.
- 15 YUAN, S. et al. Stable Metal-Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. **Advanced Materials**, v. 1704303, p. 1–35, 2018.
- 16 HAQUE, E. et al. Synthesis of a metal-organic framework material, iron terephthalate, by ultrasound, microwave, and conventional electric heating: A kinetic study. **Chemistry - A European Journal**, v. 16, n. 3, p. 1046–1052, 2010.
- 17 LUO, Y. et al. Lanthanide aminoisophthalate coordination polymers: A promising system for tunable luminescent properties. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 6, n. 25, p. 3705–3716, 2011.
- 18 RIZZATO, S. et al. Crystal growth in gelled solution: Applications to coordination polymers. **CrystEngComm**, v. 18, n. 14, p. 2455–2462, 2016.
- 19 TSURUOKA, T. et al. Nanoporous nanorods fabricated by coordination modulation and oriented attachment growth. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 48, n. 26, p. 4739–4743, 2009.
- 20 UMEMURA, A. et al. Morphology design of porous coordination polymer crystals by coordination modulation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 39, p. 15506–15513, 2011.
- 21 FORGAN, R. S. Modulated self-assembly of metal-organic frameworks. **Chemical Science**, v. 11, n. 18, p. 4546–4562, 2020.
- 22 MARSHALL, C. R. et al. Size control over metal-organic framework porous nanocrystals. **Chemical Science**, v. 10, n. 41, p. 9396–9408, 2019.
- 23 GUO, H. et al. Coordination modulation induced synthesis of nanoscale Eu₁-Tb_x metal-organic frameworks for luminescent thin films. **Advanced Materials**, v. 22, n. 37, p. 4190–4192, 2010.
- 24 ZACHER, D. et al. Monitoring the coordination modulator shell at MOF nanocrystals. **Crystal Growth and Design**, v. 14, n. 9, p. 4859–4863, 2014.
- 25 CHO, W. et al. Growth-controlled formation of porous coordination polymer particles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 50, p. 16943–16946, 2008.

-
- 26 GUO, H. et al. Combining coordination modulation with acid-base adjustment for the control over size of metal-organic frameworks. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 3, p. 444–450, 2012.
- 27 WISSMANN, G. et al. Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 152, p. 64–70, 2012.
- 28 REN, J. et al. Modulated synthesis of zirconium-metal organic framework (Zr-MOF) for hydrogen storage applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 2, p. 890–895, 2014.
- 29 CHAE, H. et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. **Nature**, v. 427, p. 523–527, 2004.
- 30 HE, Y. et al. Methane storage in metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5657–5678, 2014.
- 31 CHEN, Z. et al. The state of the field: From inception to commercialization of metal-organic frameworks. **Faraday Discussions**, v. 225, p. 9–69, 2021.
- 32 ZHANG, X. et al. A historical overview of the activation and porosity of metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 20, p. 7406–7427, 2020.
- 33 HORCAJADA, P. et al. Metal À Organic Frameworks in Biomedicine. **Chemical Reviews**, v.112, n. 2, p. 1232–1268, 2012.
- 34 CAI, W. et al. Metal-Organic Framework-Based Nanomedicine Platforms for Drug Delivery and Molecular Imaging. **Small**, v. 11, n. 37, p. 4806–4822, 2015.
- 35 LIU, J. et al. Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 6011–6061, 2014.
- 36 KRENO, L. E. et al. Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 1105–1125, 2012.
- 37 STAVILA, V. et al. MOF-based electronic and opto-electronic devices. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5994–6010, 2014.
- 38 HOWARTH, A. J. et al. Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal–Organic Frameworks. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 1, p. 26–39, 2017.
- 39 OH, M.; MIRKIN, C. A. Chemically tailorable colloidal particles from infinite coordination polymers. **Nature**, v. 438, n. 7068, p. 651–654, 2005.
- 40 JEON, Y. M. et al. Dynamic interconversion of amorphous microparticles and crystalline rods in salen-based homochiral infinite coordination polymers. **Journal of**

the American Chemical Society, v. 129, n. 24, p. 7480–7481, 2007.

41 JEON, Y. M. et al. Amorphous infinite coordination polymer microparticles: A new class of selective hydrogen storage materials. **Advanced Materials**, v. 20, n. 11, p. 2105–2110, 2008.

42 RIETER, W. J. et al. Nanoscale coordination polymers for platinum-based anticancer drug delivery. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 35, p. 11584–11585, 2008.

43 LIN, W. et al. Modular synthesis of functional nanoscale coordination polymers. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 48, n. 4, p. 650–658, 2009.

44 LIU, D. et al. Phosphorescent nanoscale coordination polymers as contrast agents for optical imaging. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 16, p. 3696–3700, 2011.

45 BUNZEN, H. et al. From Micro to Nano: A Toolbox for Tuning Crystal Size and Morphology of Benzotriazolate-Based Metal-Organic Frameworks. **Crystal Growth and Design**, v. 16, n. 6, p. 3190–3197, 2016.

46 SPOKOYNY, A. M. et al. Infinite coordination polymer nano- and microparticle structures. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1218, 2009.

47 NOVIO, F. et al. Coordination polymer nanoparticles in medicine. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 257, p. 2839–2847, 2013.

48 ZHANG, Y. et al. Photodegradable Coordination Polymer Particles for Light-Controlled Cargo Release. **ACS Omega**, v. 2, n. 6, p. 2536–2543, 2017.

49 ZHONG, S.-L. et al. Terbium-based infinite coordination polymer hollow microspheres: preparation and white-light emission. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 41, p. 16574, 2011.

50 ZHAO, D. et al. Uniform europium-based infinite coordination polymer submicrospheres: Fast microwave synthesis and characterization. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 20, n. 3, p. 97–100, 2012.

51 ZHONG, S. et al. Coordination polymer submicrospheres: Fast microwave synthesis and their conversion under different atmospheres. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 16, p. 8278–8286, 2014.

52 CHEN, Y. et al. Multifunctional Gadolinium-Based Coordination Polymer Hollow Submicrospheres: Synthesis, Characterization and Properties. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 30, p. 1419–1424, 2020.

53 JEON, Y. M. et al. Tröger's-base-derived infinite co-ordination polymer

microparticles. **Small**, v. 5, n. 1, p. 46–50, 2009.

54 MOHAMMADIKISH, M.; ZAMANI, K. Controlled construction of uniform pompon-like Pb-ICP microarchitectures as a precursor for PbO semiconductor nanoflakes. **Advanced Powder Technology**, v. 29, n. 11, p. 2813–2821, 2018.

55 WANG, Y. M. et al. Self-Limiting Growth Nanoscale Coordination Polymers for Fluorescence and Magnetic Resonance Dual-Modality Imaging. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 46, p. 8463–8470, 2016.

56 BENNETT, T. D.; CHEETHAM, A. K. Amorphous metal-organic frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 5, p. 1555–1562, 2014.

57 ARROYOS, G.; SILVA, C. M.; FREM, R. C. G. DESIGN AND APPLICATIONS OF SPHERICAL INFINITE COORDINATION POLYMERS (ICPs). In: LA PORTA, F. DE A.; TAFT, C. A. (Eds.). **Emerging Research in Science and Engineering Based on Advanced Experimental and Computational Strategies**. Basel, Switzerland: Springer International Publishing, 2020, chap. 15, p. 391-411.

58 ZHONG, S.-L. et al. Terbium-based infinite coordination polymer hollow microspheres: preparation and white-light emission. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 41, p. 16574, 2011.

59 ZHONG, S. et al. Coordination polymer nanospheres: Preparation, upconversion properties and cytotoxicity study. **Materials Letters**, v. 102–103, p. 19–21, 2013.

60 SONG, X. et al. Europium-based infinite coordination polymer nanospheres as an effective fluorescence probe for phosphate sensing. **RSC Advances**, v. 7, n. 14, p. 8661–8669, 2017.

61 ZOU, H. et al. Rare-earth coordination polymer micro/nanomaterials: Preparation, properties and applications. **Frontiers of Materials Science**, v. 12, p. 327–347, 2018.

62 HUANG, S. et al. Rapid microwave synthesis and photoluminescence properties of rare earth-based coordination polymer core-shell particles. **Optical Materials**, v. 62, p. 538–542, 2016.

63 ESCOBAR-HERNANDEZ, H. U. et al. Thermal Stability of Metal–Organic Frameworks (MOFs): Concept, Determination, and Model Prediction Using Computational Chemistry and Machine Learning. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 61, p. 5853–5862, 2022.

64 SUÁREZ-GARCÍA, S. et al. Coordination polymers nanoparticles for bioimaging. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 432, n. 213716, p. 1–25, 2021.

65 ZHANG, X. et al. Coordination polymers for energy transfer: Preparations,

- properties, sensing applications, and perspectives. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 284, p. 206–235, 2015.
- 66 DENG, J. et al. On-site sensors based on infinite coordination polymer nanoparticles: Recent progress and future challenge. **Applied Materials Today**, v. 11, p. 338–351, 2018.
- 67 MASOOMI, M. Y.; MORSALI, A. Applications of metal-organic coordination polymers as precursors for preparation of nano-materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 256, n. 23–24, p. 2921–2943, 2012.
- 68 ZHANG, J. et al. From coordination polymers to nanocrystals: General and facile synthesis of ultra-small metal oxide nanocrystals. **Chemical Communications**, v. 56, n. 45, p. 6145–6148, 2020.
- 69 GORAI, T. et al. Highlights of the development and application of luminescent lanthanide based coordination polymers, MOFs and functional nanomaterials. **Dalton Transactions**, v. 50, n. 3, p. 770–784, 2021.
- 70 BATTEN, S. R. et al. Rare Earth Coordination Polymers. *In*: BATTEN, S. R.; NEVILLE, S. M.; TURNER, D. R. (Eds.). **Coordination Polymers: Design, Analysis and Application**. Cambridge, UK: RSC Publishing, 2018, chap. 6, p. 191–237.
- 71 COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- 72 HASEGAWA, Y.; NAKANISHI, T. Luminescent lanthanide coordination polymers for photonic applications. **RSC Advances**, v. 5, n. 1, p. 338–353, 2015.
- 73 CHEN, BANGLIN; QIAN, G. (Eds.). **Metal-Organic Frameworks for Photonics Applications**. Oxford, UK: Springer, 2014.
- 74 SHUVAEV, S. et al. Lanthanide complexes with aromatic o-phosphorylated ligands: synthesis, structure elucidation and photophysical properties. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 8, p. 3121–3136, 2014.
- 75 BÜNZLI, J. C. G. Lanthanide coordination chemistry: From old concepts to coordination polymers. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 67, n. 23–24, p. 3706–3733, 2014.
- 76 BÜNZLI, J. C. G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 5, p. 2729–2755, 2010.
- 77 BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- 78 BUNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. *In*:

- HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. (Eds.). **Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects**. Berlin, Alemanha: Springer, 2011, p. 1–45.
- 79 WANG, X. et al. Recent developments in lanthanide-based luminescent probes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 273–274, p. 201–212, 2014.
- 80 ALPHA, B. et al. Antenna Effect in Luminescent Lanthanide Cryptates: a Photophysical Study. **Photochemistry and Photobiology**, v. 52, n. 2, p. 299–306, 1990.
- 81 LIMA, P. P. et al. Spectroscopic study of the Eu^{3+} , Tb^{3+} and Gd^{3+} complexes with ligands derived from dicarboxylic acids. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 805–808, 2005.
- 82 GALAÇO, A. R. B. S.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. OS LANTANÍDEOS NAS REDES METALORGÂNICAS: UMA NOVA CLASSE DE MATERIAIS POROSOS. **Química Nova**, v. 41, n. 6, p. 678–690, 2018.
- 83 PAGIS, C. et al. Lanthanide-Based Metal Organic Frameworks: Synthetic Strategies and Catalytic Applications. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 9, p. 6063–6072, 2016.
- 84 LI, X. et al. Blue photoluminescent 3D $\text{Zn}(\text{II})$ metal-organic framework constructing from pyridine-2,4,6-tricarboxylate. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 11, n. 8, p. 832–834, 2008.
- 85 LIU, D. et al. Metal-organic frameworks as sensory materials and imaging agents. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 4, p. 1916–1924, 2014.
- 86 LI, B. et al. Multifunctional lanthanide coordination polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 48, p. 40–84, 2015.
- 87 XU, H. et al. Lanthanide-based metal–organic frameworks as luminescent probes. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 45, p. 18003–18017, 2016.
- 88 HU, F. et al. A Robust Multifunctional Eu_6 -Cluster Based Framework for Gas Separation and Recognition of Small Molecules and Heavy Metal Ions. **Crystal Growth and Design**, v. 19, n. 11, p. 6381–6387, 2019.
- 89 KUKKAR, D. et al. Recent progress in biological and chemical sensing by luminescent metal-organic frameworks. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 273, p. 1346–1370, 2018.
- 90 WANG, K.-M. et al. Multifunctional chemical sensors and luminescent thermometers based on lanthanide metal-organic framework materials. **CrystEngComm**, v. 18, n. 15, p. 2690–2700, 2016.
- 91 ROCHA, J. et al. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 926–940, 2011.

-
- 92 CHEN, Y.; MA, S. Microporous lanthanide metal-organic frameworks. **Reviews in Inorganic Chemistry**, v. 32, n. 2–4, p. 81–100, 2012.
- 93 NGUYEN, T. N. et al. Photoluminescent, upconversion luminescent and nonlinear optical metal-organic frameworks: From fundamental photophysics to potential applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 377, p. 259–306, 2018.
- 94 CHEN, D. H. et al. Tunable Emission in Heteroepitaxial Ln-SURMOFs. **Advanced Functional Materials**, v. 29, n. 37, p. 1–7, 2019.
- 95 ZHAN, G.; ZENG, H. C. Alternative synthetic approaches for metal-organic frameworks: transformation from solid matters. **Chemical Communications**, v. 53, n. 1, p. 72–81, 2017.
- 96 YAN, B.; XI-CHEN. Lanthanide coordination polymer/PMMA hybrid polymeric films: In-situ composition and photoluminescent properties. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 9, n. 7, p. 2091–2096, 2007.
- 97 CHEN, F. et al. Color-tunable lanthanide metal-organic framework gels. **Chemical Science**, v. 10, n. 6, p. 1644–1650, 2019.
- 98 PERRY IV, J. J. et al. Luminescent Metal-Organic Frameworks. *In*: FARRUSSENG, D. (Ed.). **Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage**, 2011, chap. 12, p. 267–308.
- 99 YI, F.-Y. et al. Chemical Sensors Based on Metal-Organic Frameworks. **ChemPlusChem**, v. 81, n. 8, p. 675–690, 2016.
- 100 KUMAR, P. et al. Coordination polymers: Opportunities and challenges for monitoring volatile organic compounds. **Progress in Polymer Science**, v. 45, p. 102–118, 2015.
- 101 MAHATA, P. et al. Luminescent rare-earth-based MOFs as optical sensors. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 2, p. 301–328, 2017.
- 102 TANG, Q. et al. Cation Sensing by a Luminescent Metal-Organic Framework with Multiple Lewis Basic Sites. **Inorganic Chemistry**, v. 35, p. 2799–2801, 2013.
- 103 TAN, H. et al. Lanthanide coordination polymer nanoparticles for sensing of mercury(II) by photoinduced electron transfer. **ACS Nano**, v. 6, n. 12, p. 10505–10511, 2012.
- 104 LIU, G. et al. Syntheses of three new isostructural lanthanide coordination polymers with tunable emission colours through bimetallic doping, and their luminescence sensing properties. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 36, p. 13607–13613, 2019.

-
- 105 BANERJEE, D. et al. Luminescent metal-organic frameworks as explosive sensors. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 28, p. 10668–85, 2014.
- 106 GU, Z.-Y. et al. Metal–Organic Frameworks for Analytical Chemistry: From Sample Collection to Chromatographic Separation. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 5, p. 734–745, 2012.
- 107 WANG, Y. et al. A novel lanthanide MOF thin film: The highly performance self-calibrating luminescent sensor for detecting formaldehyde as an illegal preservative in aquatic product. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 251, p. 667–673, 2017.
- 108 NISHIYABU, R. et al. Nanoparticles of Adaptive Supramolecular Networks Self-Assembled from Nucleotides and Lanthanide Ions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 6, p. 2151–2158, 2009.
- 109 TAN, H. et al. Terbium-based coordination polymer nanoparticles for detection of ciprofloxacin in tablets and biological fluids. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 22, p. 11791–11796, 2013.
- 110 LIU, B. et al. Turn-on fluorescence detection of ciprofloxacin in tablets based on lanthanide coordination polymer nanoparticles. **RSC Advances**, v. 6, n. 103, p. 100743–100747, 2016.
- 111 SINGHA, D. K. et al. Detection of pesticide using the large stokes shift of luminescence of a mixed lanthanide co-doped metal-organic framework. **Polyhedron**, v. 158, p. 277–282, 2019.
- 112 LUSTIG, W. P. et al. Metal–organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 11, p. 3242–3285, 2017.
- 113 DENG, J. et al. On-site sensors based on infinite coordination polymer nanoparticles: Recent progress and future challenge. **Applied Materials Today**, v. 11, p. 338–351, 2018.
- 114 GAO, N. et al. Perturbing Tandem Energy Transfer in Luminescent Heterobinuclear Lanthanide Coordination Polymer Nanoparticles Enables Real-Time Monitoring of Release of the Anthrax Biomarker from Bacterial Spores. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 11, p. 7004–7011, 2018.
- 115 ZHOU, X. et al. A microporous luminescent europium metal-organic framework for nitro explosive sensing. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 16, p. 5718–5723, 2013.
- 116 ZHANG, C. et al. A luminescent cadmium metal–organic framework for sensing of nitroaromatic explosives. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 1, p. 230–236, 2015.

-
- 117 PRAMANIK, S. et al. New microporous metal-organic framework demonstrating unique selectivity for detection of high explosives and aromatic compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 12, p. 4153–4155, 2011.
- 118 LUSTIG, W. P. et al. Metal–organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 11, p. 3242–3285, 2017.
- 119 SINGHA, D. K. et al. Optical detection of submicromolar levels of nitro explosives by a submicron sized metal-organic phosphor material. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 48, p. 20908–20915, 2014.
- 120 DUAN, L. et al. Stable Ln-MOFs as multi-responsive photoluminescence sensors for the sensitive sensing of Fe^{3+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, and nitrofurant. **CrystEngComm**, v. 22, n. 10, p. 1695–1704, 2020.
- 121 MEYER, L. V. et al. Lanthanide based tuning of luminescence in MOFs and dense frameworks – from mono- and multimetal systems to sensors and films. **Chemical Communications**, v. 50, n. 60, p. 8093–8108, 2014.
- 122 SU, Y. et al. Versatile bimetallic lanthanide metal-organic frameworks for tunable emission and efficient fluorescence sensing. **Communications Chemistry**, v. 1, n. 12, p. 1–13, 2018.
- 123 CHEN, L. et al. Ratiometric fluorescence sensing of metal-organic frameworks: Tactics and perspectives. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 404, n. 213113, p. 1–28, 2020.
- 124 PENG, X. X. et al. Highly selective detection of Cu^{2+} in aqueous media based on Tb^{3+} -functionalized metal-organic framework. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 240, p. 118621, 2020.
- 125 CHO, W. et al. Highly effective heterogeneous chemosensors of luminescent silica@coordination polymer core-shell micro-structures for metal ion sensing. **Scientific Reports**, v. 4, n. 6518, p. 1–8, 2014.
- 126 SONG, X. et al. Europium-based infinite coordination polymer nanospheres as an effective fluorescence probe for phosphate sensing. **RSC Advances**, v. 7, n. 14, p. 8661–8669, 2017.
- 127 GAO, E. et al. Water-Stable Lanthanide Coordination Polymers with Triple Luminescent Centers for Tunable Emission and Efficient Self-Calibration Sensing Wastewater Pollutants. **Advanced Optical Materials**, v. 8, n. 8, p. 1–12, 2020.
- 128 ZENG, X. et al. Visual Detection of Fluoride Anions Using Mixed Lanthanide Metal-

- Organic Frameworks with a Smartphone. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 2, p. 2097–2102, 2020.
- 129 ZHAO, S. N. et al. Luminescent lanthanide MOFs: A unique platform for chemical sensing. **Materials**, v. 11, n. 4, p. 1–26, 2018.
- 130 SHI, K. et al. Dual channel detection for anthrax biomarker dipicolinic acid: The combination of an emission turn on probe and luminescent metal-organic frameworks. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 266, p. 263–269, 2018.
- 131 LI, J. et al. For the optical detection of anthrax biomarker using a luminescent rare earth-organic framework modified by rhodamine molecules: Synthesis, characterization and two sensing channels. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 203, p. 397–403, 2018.
- 132 WU, D. et al. A non-luminescent Eu-MOF-based “turn-on” sensor towards an anthrax biomarker through single-crystal to single-crystal phase transition. **Chemical Communications**, v. 55, n. 99, p. 14918–14921, 2019.
- 133 LEI, H. et al. Ratiometric fluorescence determination of the anthrax biomarker 2,6-dipicolinic acid using a $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -doped nickel coordination polymer. **New Journal of Chemistry**, v. 43, p. 18259–18267, 2019.
- 134 ZHANG, X. et al. A ratiometric fluorescent probe for determination of the anthrax biomarker 2,6-pyridinedicarboxylic acid based on a terbium(III)- functionalized UIO-67 metal-organic framework. **Microchimica Acta**, v. 187, n. 122, p. 1–7, 2020.
- 135 ZHANG, Y. et al. A nanoscaled lanthanide metal – organic framework as a colorimetric fluorescence sensor for dipicolinic acid based on modulating energy transfer. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, p. 7294–7301, 2016.
- 136 LUSTIG, W. P.; LI, J. Luminescent metal-organic frameworks and coordination polymers as alternative phosphors for energy efficient lighting devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 373, p. 116–147, 2018.
- 137 D'ANDRADE, B. W.; FORREST, S. R. White organic light-emitting devices for solid-state lighting. **Advanced Materials**, v. 16, n. 18, p. 1585–1595, 2004.
- 138 SANTA CRUZ, P. A.; TELES, F. S. **Spectra Lux Software**, v. 2.0 Beta. Ponto Quântico Nanodispositivos, RENAMI, 2003.
- 139 SEETHALEKSHMI, S. et al. Lanthanide complex-derived white-light emitting solids: A survey on design strategies. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 33, p. 109–131, 2017.
- 140 LUSTIG, W. P.; LI, J. Luminescent metal-organic frameworks and coordination

polymers as alternative phosphors for energy efficient lighting devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 373, p. 116–147, 2017.

141 LI, X. Y. et al. Luminescence Modulation, White Light Emission, and Energy Transfer in a Family of Lanthanide Metal-Organic Frameworks Based on a Planar π -Conjugated Ligand. **Crystal Growth and Design**, v. 17, n. 8, p. 4217–4224, 2017.

142 MA, D. et al. Preparation of $\text{RE}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (RE=La, Pr-Lu) microspheres from rare-earth-based infinite coordination polymers. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 19, n. 341, p. 1–13, 2017.

143 HU, L.; CHEN, Q. Hollow/porous nanostructures derived from nanoscale metal-organic frameworks towards high performance anodes for lithium-ion batteries. **Nanoscale**, v. 6, n. 3, p. 1236–1257, 2014.

144 YANG, J. et al. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ Microspheres: Solvothermal Synthesis and Luminescence Properties. **Crystal Growth & Design**, v. 7, n. 4, p. 730–735, 2007.

145 REN, J. et al. A more efficient way to shape metal-organic framework (MOF) powder materials for hydrogen storage applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 13, p. 4617–4622, 2015.

146 CHEN, Y. et al. Shaping of Metal-Organic Frameworks: From Fluid to Shaped Bodies and Robust Foams. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 34, p. 10810–10813, 2016.

147 LIU, X. M. et al. Recent advances in the shaping of metal-organic frameworks. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 7, n. 15, p. 2840–2866, 2020.

148 CHEN, W. et al. Tunable white-light emission PMMA-supported film materials containing lanthanide coordination polymers: preparation, characterization, and properties. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 13, p. 4265–4277, 2017.

149 RAJ, D. B. A. et al. Highly luminescent poly(methyl methacrylate)-incorporated europium complex supported by a carbazole-based fluorinated 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene oxide Co-ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 19, p. 9055–9063, 2010.

150 HUANG, H. X. et al. Spectroscopic properties of zinc porphyrin-functionalized poly(4-vinylporphine) derivatives in the solutions, solid powders and doped PMMA films. **Journal of Luminescence**, v. 143, p. 447–452, 2013.

151 PELLEGRINO, P. M. et al. Enhanced spore detection using dipicolinate extraction techniques. **Analytica Chimica Acta**, v. 455, n. 2, p. 167–177, 2002.

152 XIA, J. et al. Two- and three-dimensional lanthanide complexes: synthesis, crystal

- structures, and properties. **Inorganic chemistry**, v. 46, n. 9, p. 3450–8, 2007.
- 153 ZHANG, G. X. et al. Synthesis, structures, and photoluminescent properties of 3D lanthanide coordination polymers with rare (4,5)-connected topology. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 12, n. 10, p. 982–985, 2009.
- 154 WU, H.-Y. et al. Two lanthanide luminescent coordination compounds based on 3,5-Pyrazoledicarboxylate and oxalic acid. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 63, n. 5, p. 785–793, 2010.
- 155 LATVA, M. et al. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. **Journal of Luminescence**, v. 75, n. 2, p. 149–169, 1997.
- 156 LIU, Y. et al. Controlled synthesis of up-conversion luminescent Gd/Tm-MOFs for pH-responsive drug delivery and UCL/MRI dual-modal imaging. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 32, p. 11253–11263, 2018.
- 157 DANG, S. et al. Tunable emission based on lanthanide(III) metal–organic frameworks: an alternative approach to white light. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 18, p. 8868, 2012.
- 158 YI, P. et al. A series of europium-based metal organic frameworks with tuned intrinsic luminescence properties and detection capacities. **RSC Advances**, v. 6, n. 113, p. 111934–111941, 2016.
- 159 LI, J. M. et al. Construction of metal-organic frameworks (MOFs) and highly luminescent Eu(III)-MOF for the detection of inorganic ions and antibiotics in aqueous medium. **CrystEngComm**, v. 20, n. 34, p. 4962–4972, 2018.
- 160 SHI, Y. et al. An anionic layered europium(III) coordination polymer for solvent-dependent selective luminescence sensing of Fe^{3+} and Cu^{2+} ions and latent fingerprint detection. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 48, p. 17479–17485, 2018.
- 161 YIN, X. et al. Water-stable Ln-exclusive metal-organic framework for highly selective sensing of Fe^{3+} ions. **Dyes and Pigments**, v. 174, n. 108035, p. 1–7, 2020.
- 162 LIU, L. et al. Two water-stable lanthanide metal-organic frameworks with oxygen-rich channels for fluorescence sensing of Fe(III) ions in aqueous solution. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 45, p. 16190–16196, 2018.
- 163 VÁRHELYI, C. et al. Preparation and characterization of novel $[\text{Fe}(\text{methylisopropylglyoximate})_2(\text{amine})_2]$ mixed chelates. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 304, n. 2, p. 745–750, 2015.
- 164 LAWS, W. R.; CONTINO, P. B. Fluorescence quenching studies: Analysis of

- nonlinear Stern-Volmer data. **Methods in Enzymology**, v. 210, p. 448–463, 1992.
- 165 JI, G. et al. A luminescent lanthanide MOF for selectively and ultra-high sensitively detecting Pb^{2+} ions in aqueous solution. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 21, p. 10200–10205, 2017.
- 166 PAN, H. et al. Fluorescent Zn-PDC/ Tb^{3+} Coordination Polymer Nanostructure: A Candidate for Highly Selective Detections of Cefixime Antibiotic and Acetone in Aqueous System. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 3, p. 1417–1425, 2018.
- 167 XIA, Y.-D. et al. Rational design of dual-ligand Eu-MOF for ratiometric fluorescence sensing Cu^{2+} ions in human serum to diagnose Wilson's disease. **Analytica Chimica Acta**, v. 1204, p. 339731, 2022.
- 168 SITHOLE, R. K. et al. Synthesis and characterization of Cu_3N nanoparticles using pyrrole-2-carbaldpropyliminato $\text{Cu}(\text{II})$ complex and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ as single-source precursors: The search for an ideal precursor. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 4, p. 3042–3049, 2018.
- 169 GUO, F. A novel metal-organic framework based on mixed ligands as a highly-selective luminescent sensor for $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and nitroaromatic compounds. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 102, p. 108–112, 2019.
- 170 YILMAZ, M. D.; OKTEM, H. A. Eriochrome Black T- Eu^{3+} Complex as a Ratiometric Colorimetric and Fluorescent Probe for the Detection of Dipicolinic Acid, a Biomarker of Bacterial Spores. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 6, p. 4221–4225, 2018.
- 171 ZHANG, Y. et al. A nanoscaled lanthanide metal-organic framework as a colorimetric fluorescence sensor for dipicolinic acid based on modulating energy transfer. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 30, p. 7294–7301, 2016.
- 172 XIE, J. R. H. et al. Spectroscopic properties of dipicolinic acid and its dianion. **Chemical Physics**, v. 322, n. 3, p. 254–268, 2006.
- 173 CABLE, M. L. et al. Detection of bacterial spores with lanthanide-macrocycle binary complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 27, p. 9562–9570, 2009.
- 174 AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 139–173, 2004.
- 175 SCHAACK, G.; KONINGSTEIN, J. A. Phonon and Electronic Raman Spectra of Cubic Rare-Earth Oxides and Isomorphous Yttrium Oxide. **Journal of the Optical Society of America**, v. 60, n. 8, p. 1110, 1970.
- 176 SIDDARAMANA GOWD, G. et al. Effect of doping concentration and annealing

temperature on luminescence properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphor prepared by colloidal precipitation method. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 8, p. 2023–2029, 2012.

177 DE MAYRINCK, C. et al. Spherical-shaped $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles with intense photoluminescence emission. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 1189–1195, 2015.

APÊNDICE A – FIGURAS E TABELAS COMPLEMENTARES

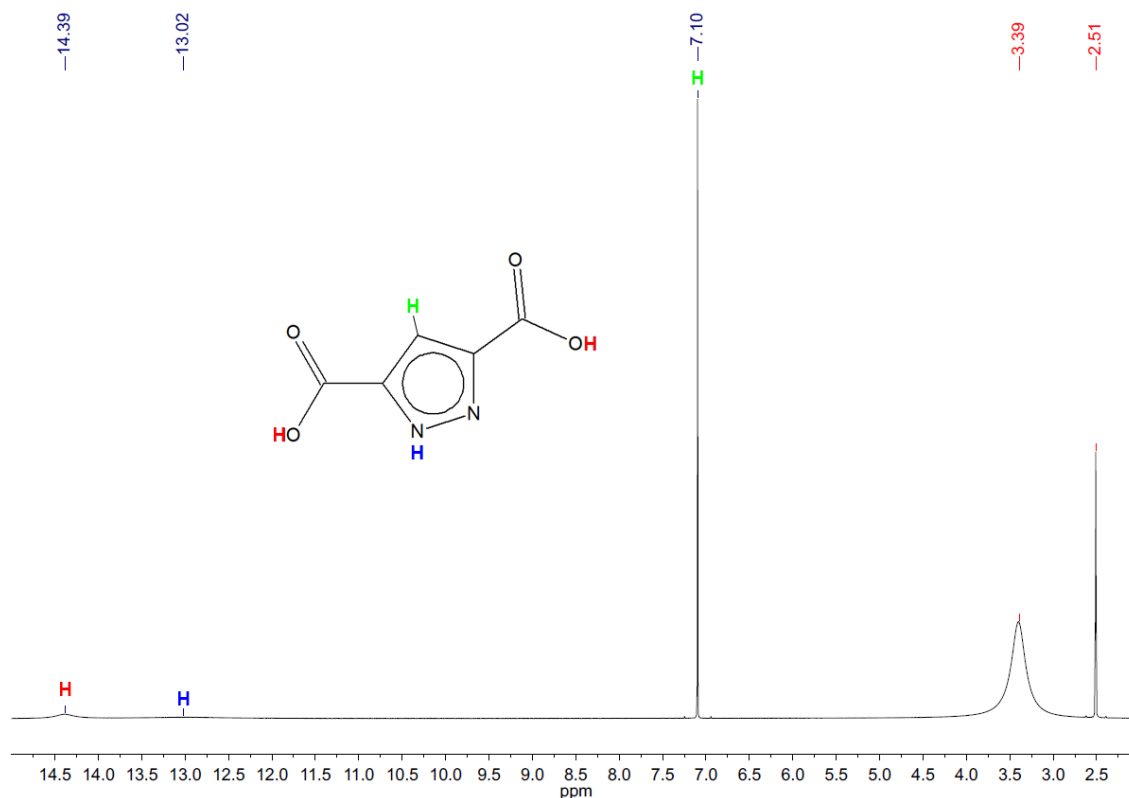


Figura A–1. Espectro de ^1H RMN do ácido pirazol-3,5-dicarboxílico em DMSO-d_6 .

Fonte: Autor.

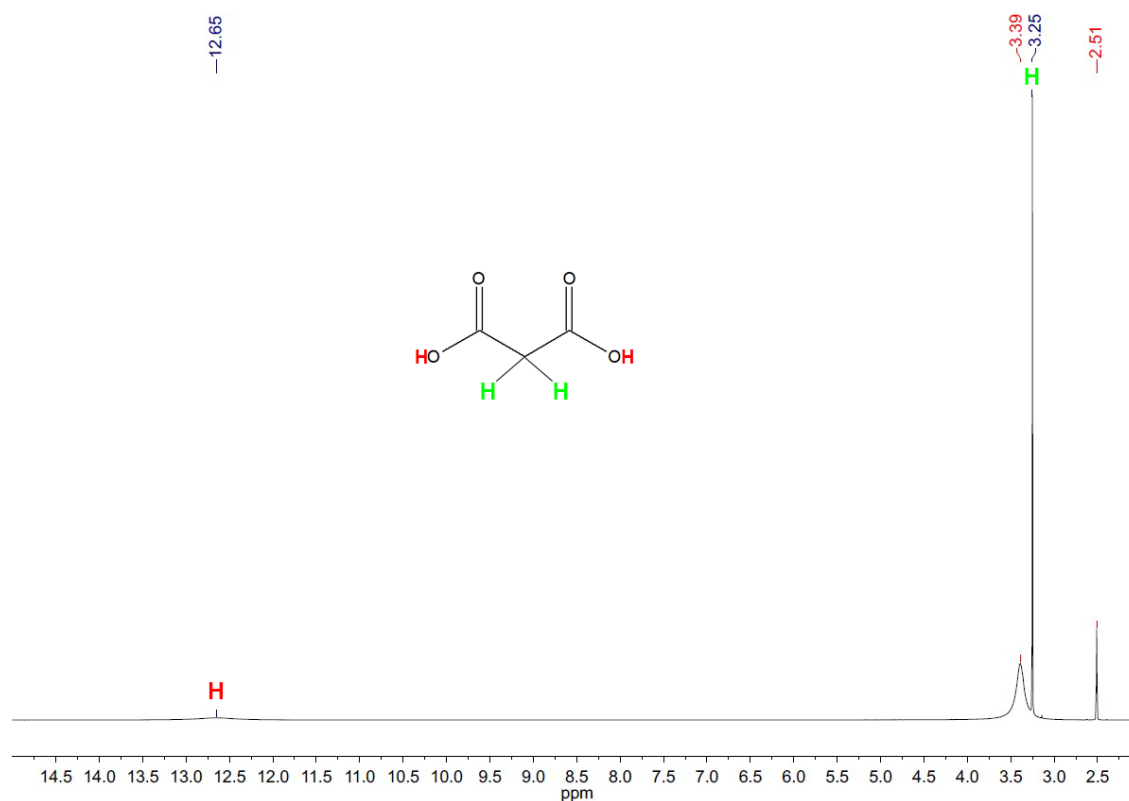


Figura A–2. Espectro de ^1H RMN do ácido malônico em DMSO-d_6 .

Fonte: Autor.

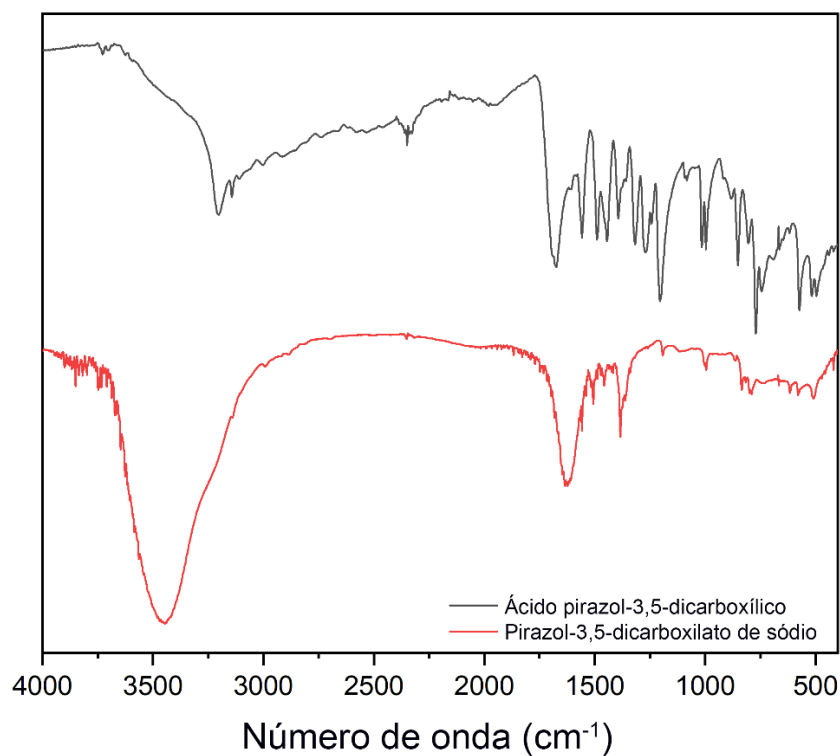


Figura A-3. Espectros de FTIR do ácido pirazol-3,5-dicarboxílico (preto) e pirazol-3,5-dicarboxilato de sódio (vermelho).

Fonte: Autor.

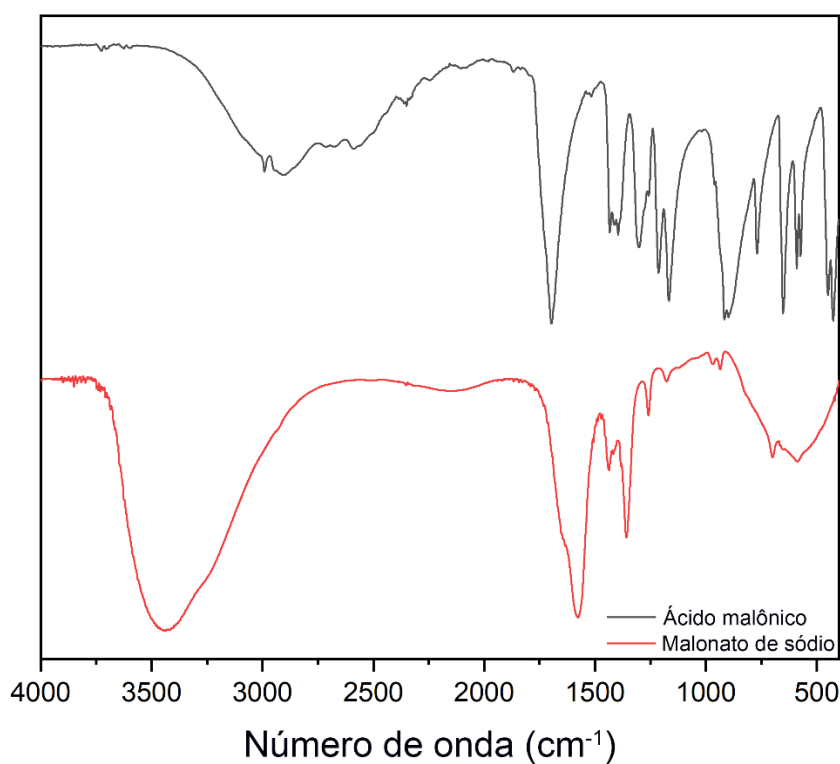


Figura A-4. Espectros de FTIR do ácido malônico (preto) e malonato de sódio (vermelho).

Fonte: Autor.

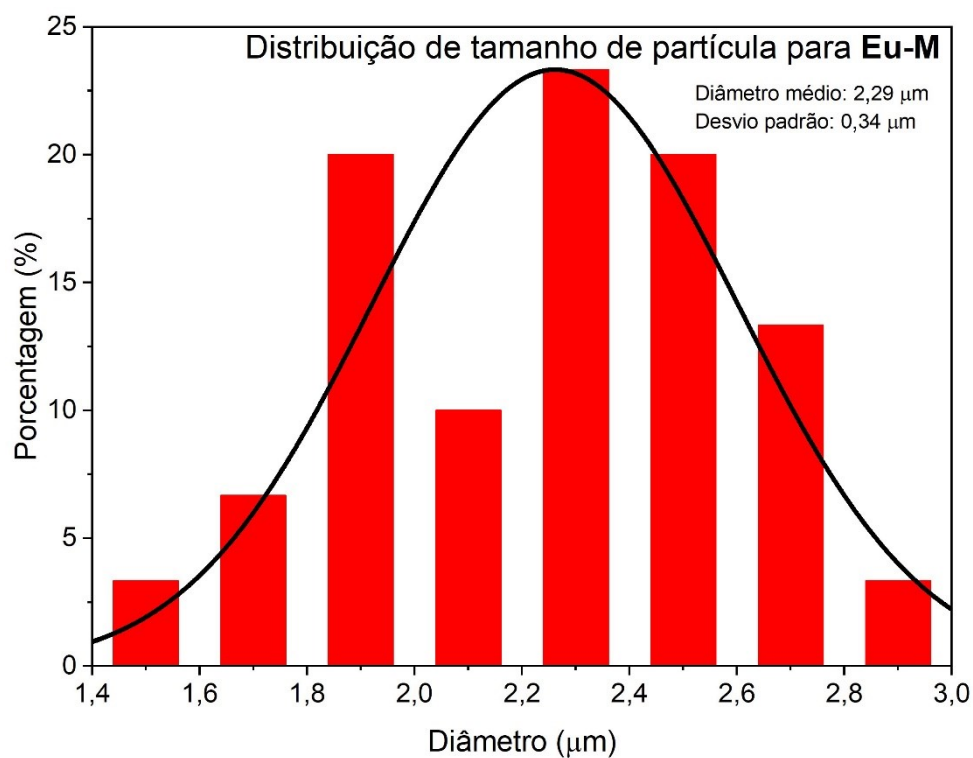


Figura A-5. Distribuição dos diâmetros de partícula (38 partículas) para a amostra **Eu-M**.

Fonte: Autor.

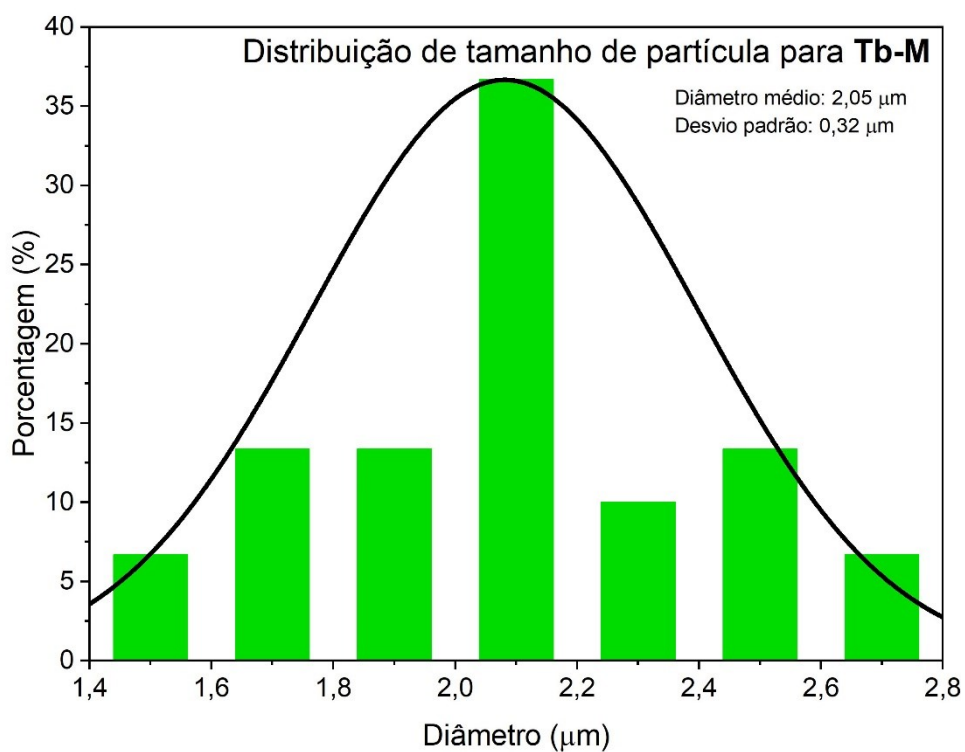


Figura A-6. Distribuição dos diâmetros de partícula (44 partículas) para a amostra **Tb-M**.

Fonte: Autor.

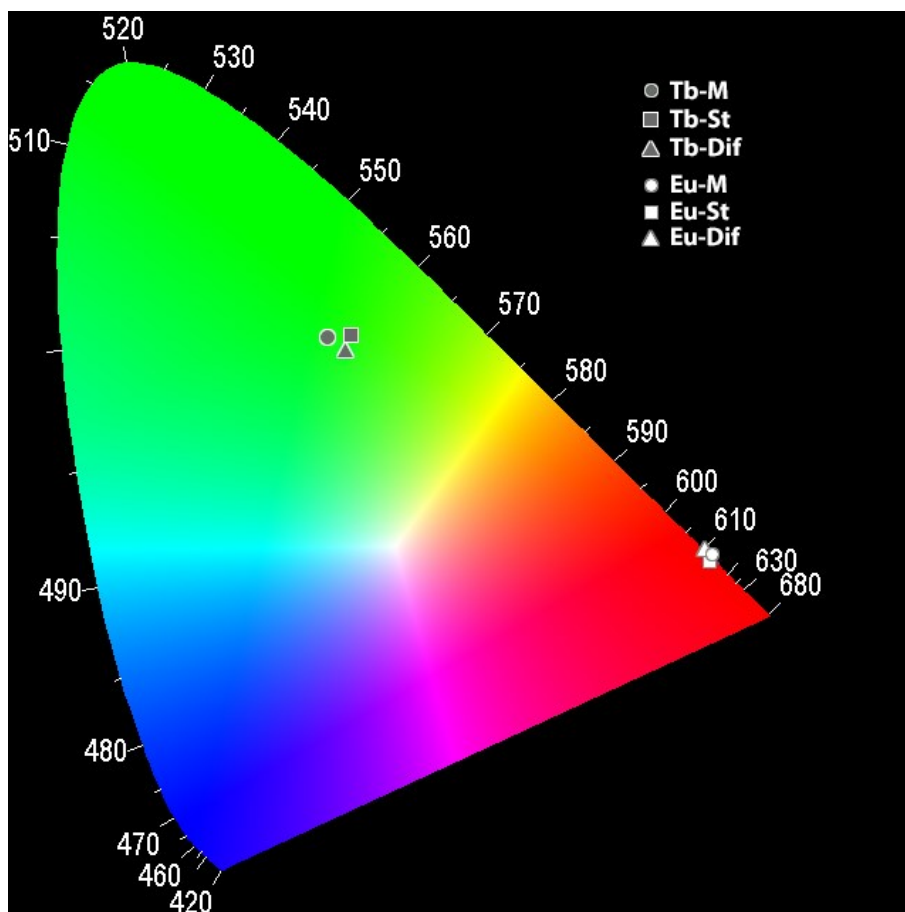


Figura A-7. Diagrama de cromaticidade CIE 1931 obtido com o *software Spectra Lux* da Ponto Quântico¹³⁸ exibindo os pontos relacionados a cada coordenada apresentada na Tabela A-1.

Fonte: Autor.

Tabela A-1. Coordenadas CIE 1931 (x, y) para cada amostra.

Fonte: Autor.

Amostra	Eu-Dif	Eu-St	Eu-M	Tb-Dif	Tb-St	Tb-M
CIE (x,y)	(0,67, 0,33)	(0,68, 0,32)	(0,68, 0,32)	(0,30, 0,53)	(0,30, 0,55)	(0,28, 0,54)

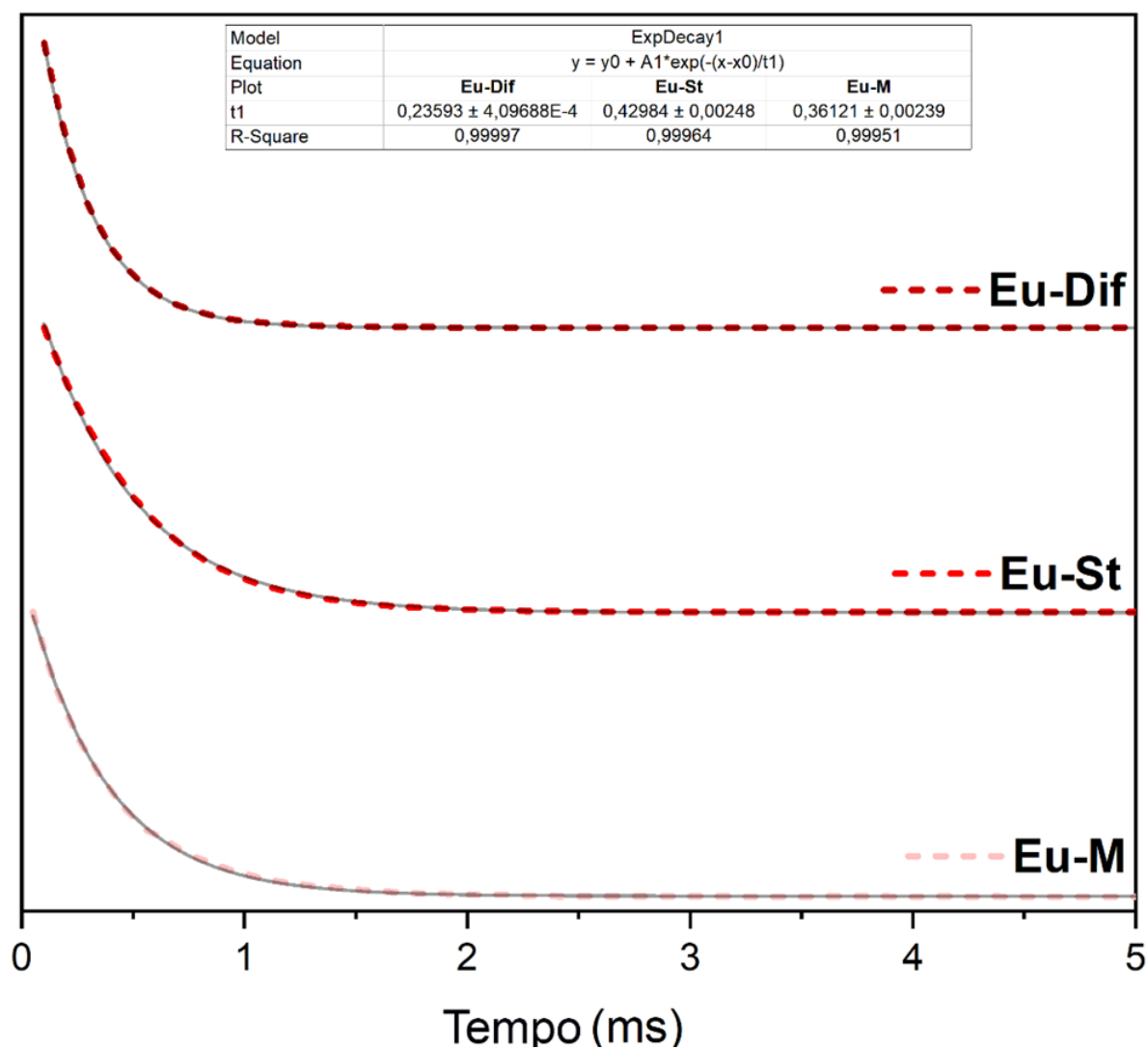


Figura A-8. Curvas de decaimento das amostras baseadas em Eu³⁺ ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 617 \text{ nm}$).

Inset: dados da regressão exponencial de primeira ordem.

Fonte: Autor.

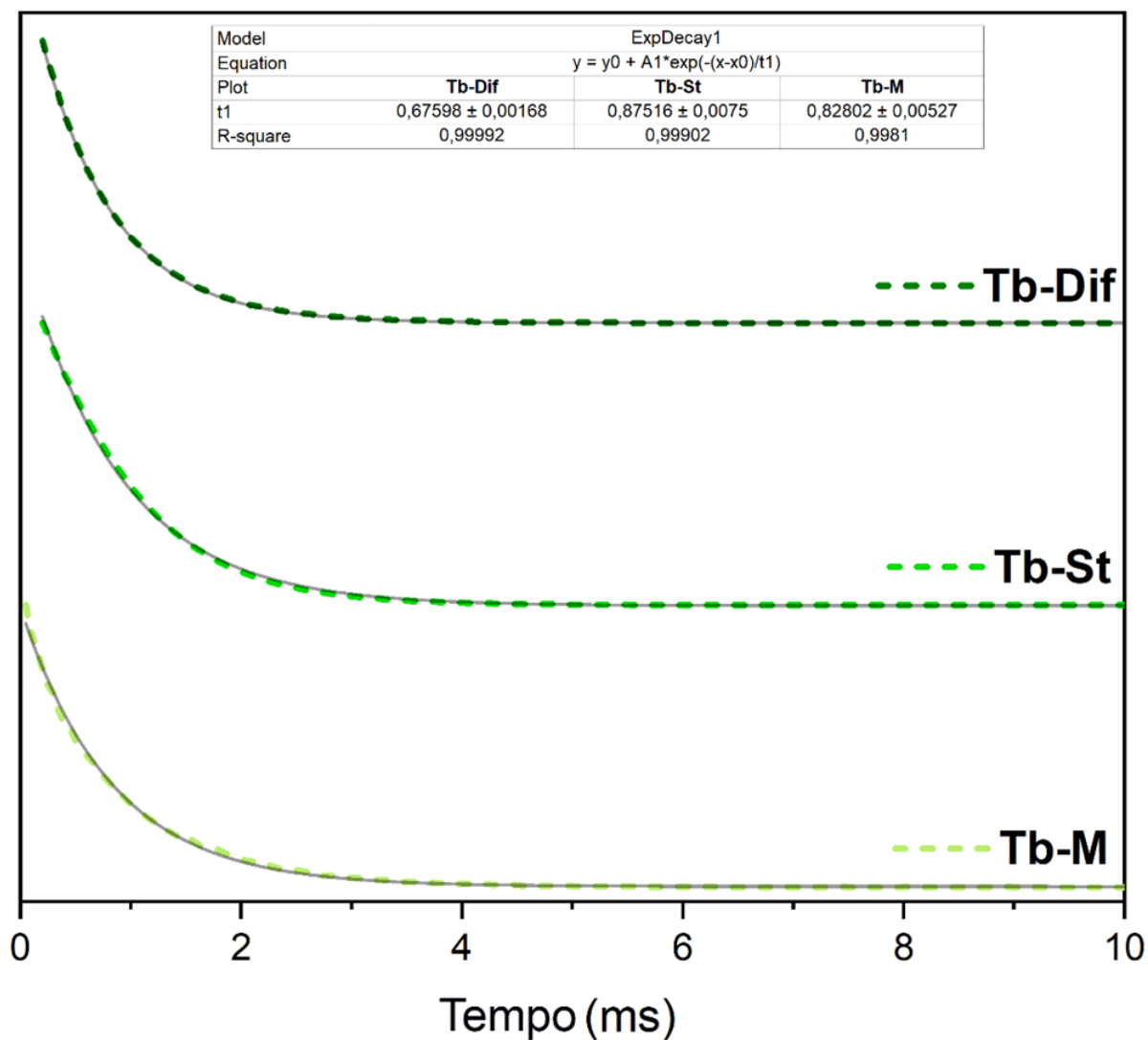


Figura A–9. Curvas de decaimento das amostras baseadas em Tb³⁺ ($\lambda_{\text{ex}} = 272 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 546 \text{ nm}$).

Inset: dados da regressão exponencial de primeira ordem.

Fonte: Autor.

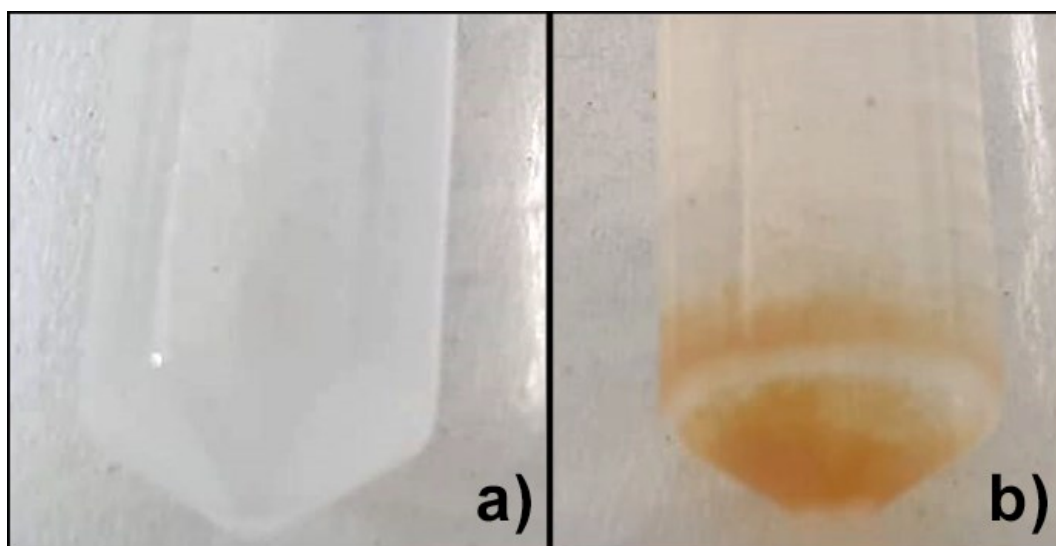


Figura A-10. Fotografias da amostra **Tb-M** antes (a) e após (b) exposição a solução de cloreto de ferro(III).

Fonte: Autor.

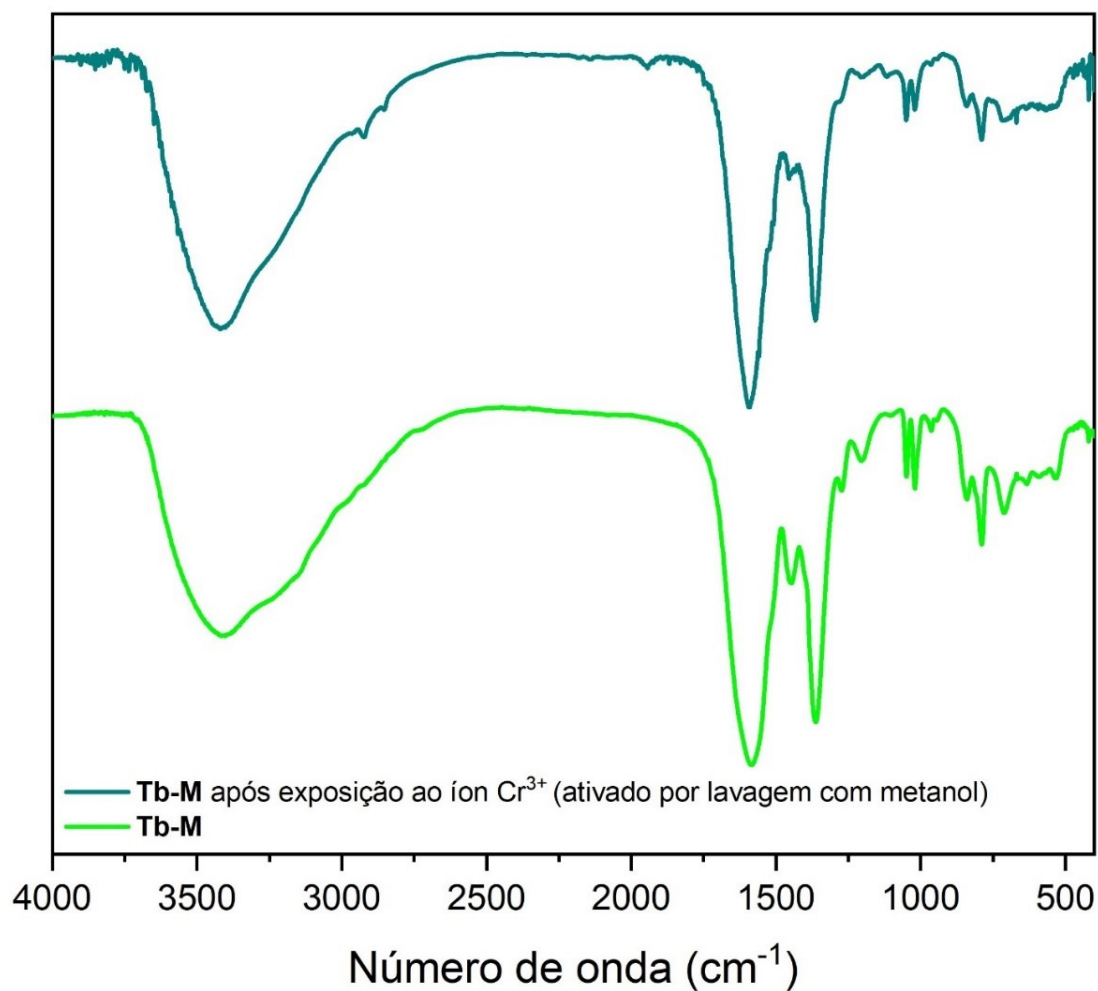


Figura A-11. Espectros FTIR da amostra **Tb-M** antes e após a exposição ao íon Cr^{3+} .

Fonte: Autor.

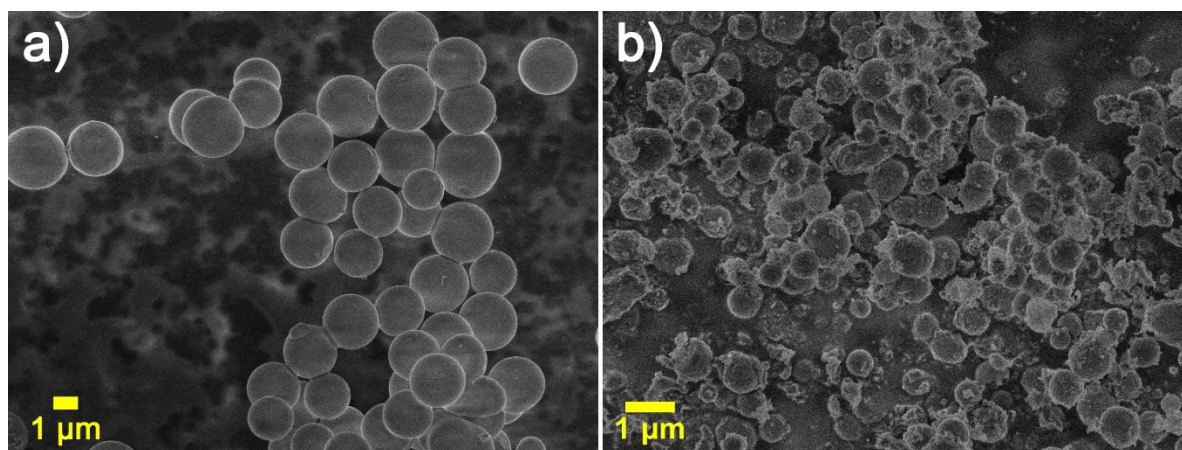


Figura A-12. Imagens FEG-MEV da amostra **Tb-M** antes (a) e após (b) exposição ao íon Cr^{3+} (ativada por lavagem com metanol).

Fonte: Autor.

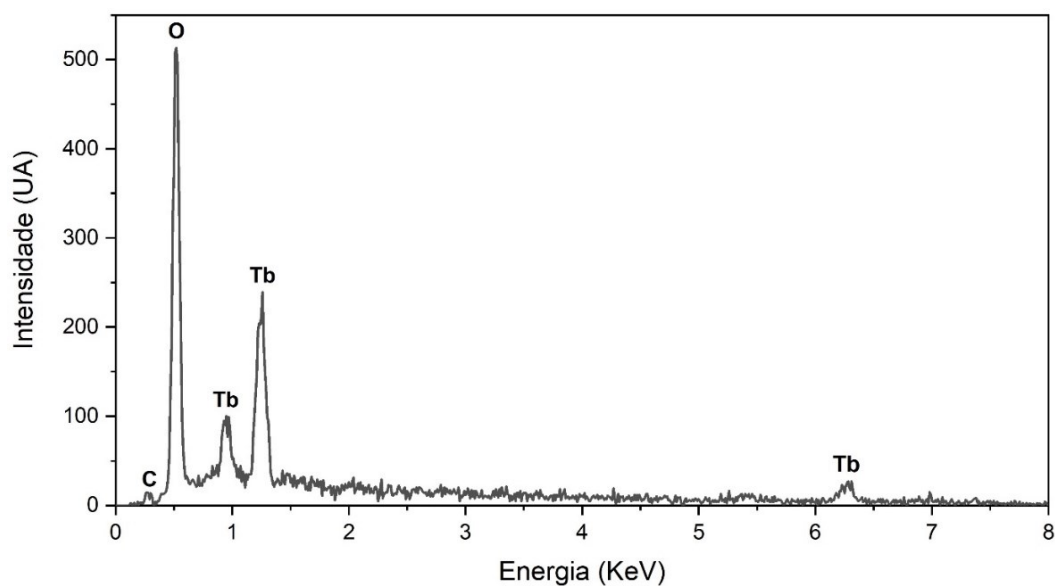


Figura A-13. Espectro de EDS da amostra **Tb-M** após exposição ao íon Cr^{3+} (ativado por lavagem com metanol).

Fonte: Autor.

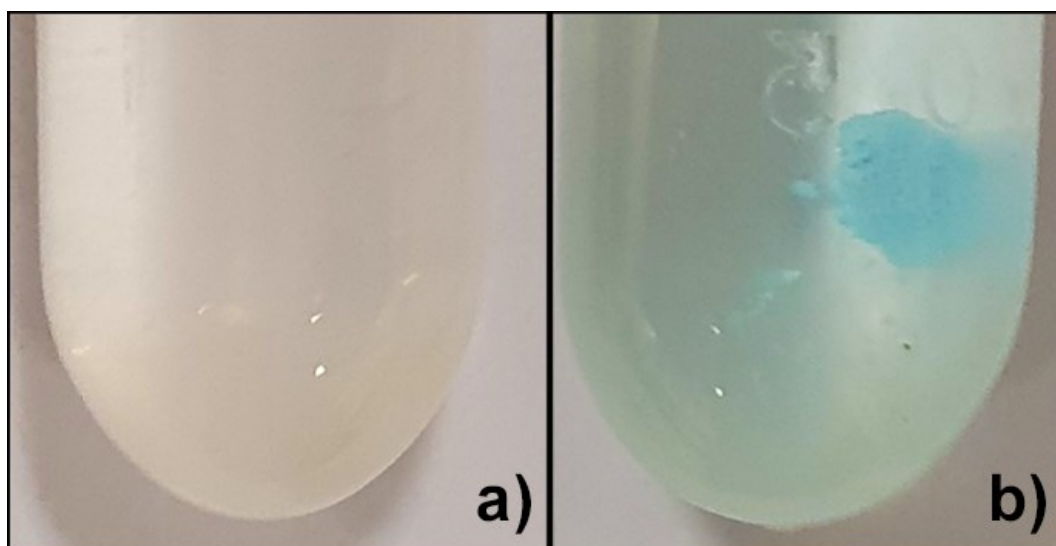


Figura A-14. Fotografias da amostra **Tb-M** antes (a) e após (b) exposição a solução de sulfato de cobre(II).

Fonte: Autor.

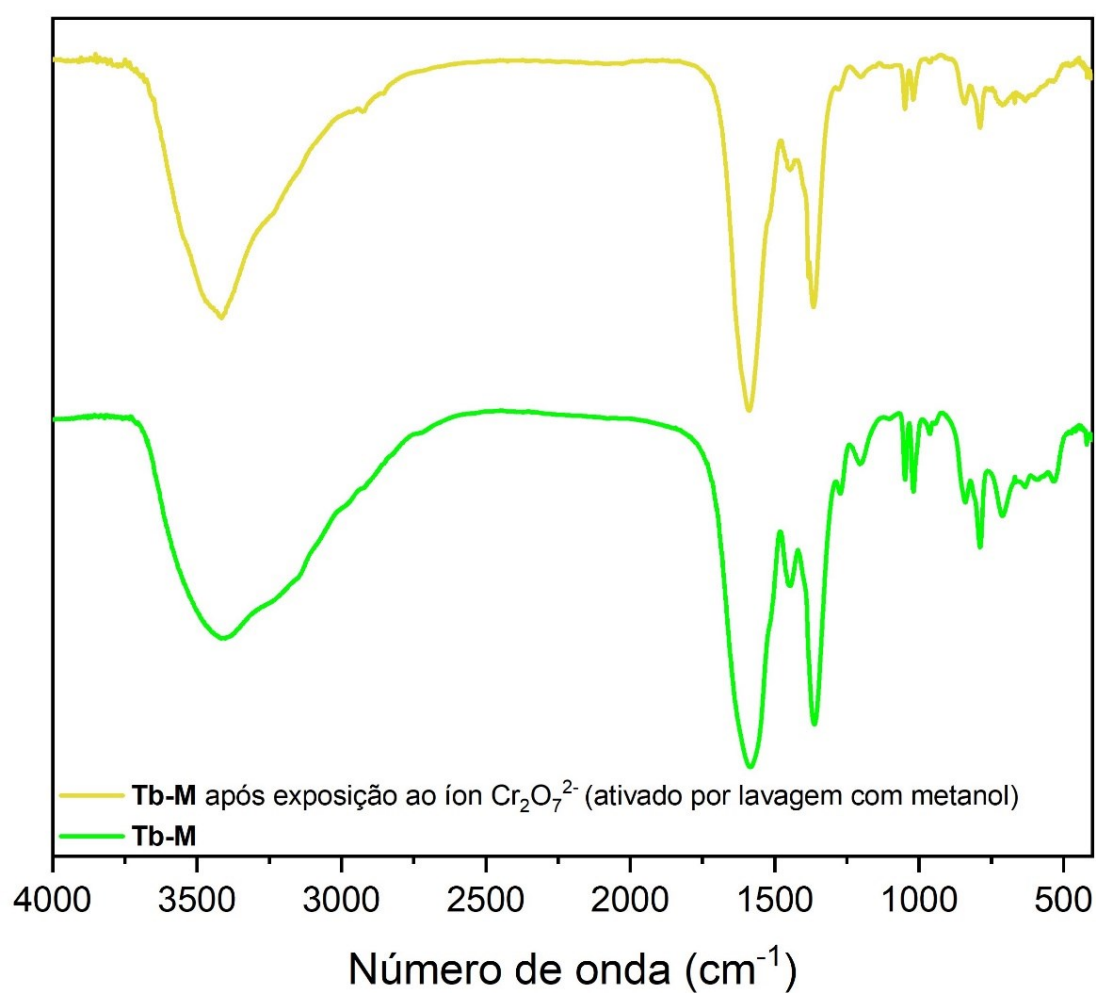


Figura A-15. Espectros FTIR da amostra **Tb-M** antes e após a exposição ao íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Fonte: Autor.

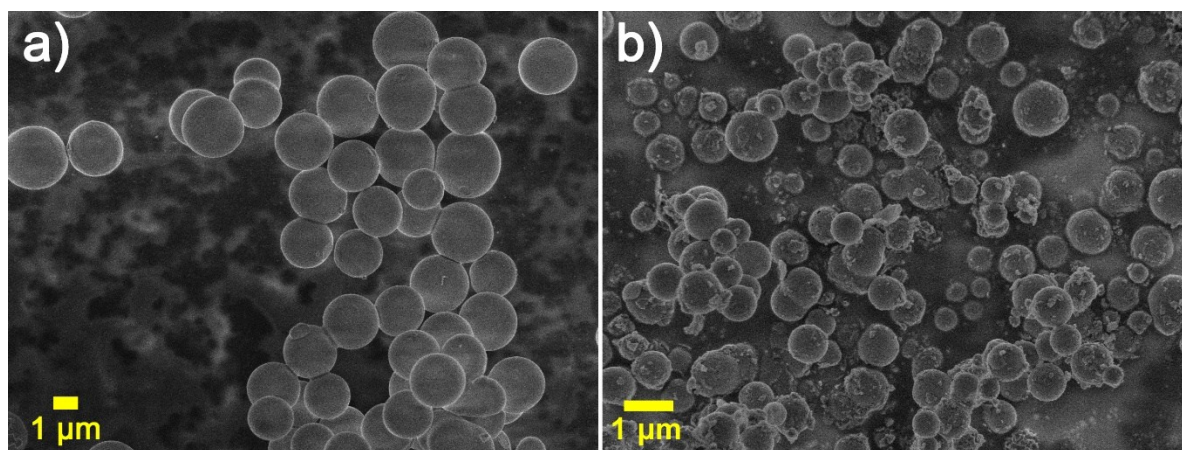


Figura A-16. Imagens FEG-MEV da amostra **Tb-M** antes (a) e após (b) exposição ao íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (ativada por lavagem com metanol).

Fonte: Autor.

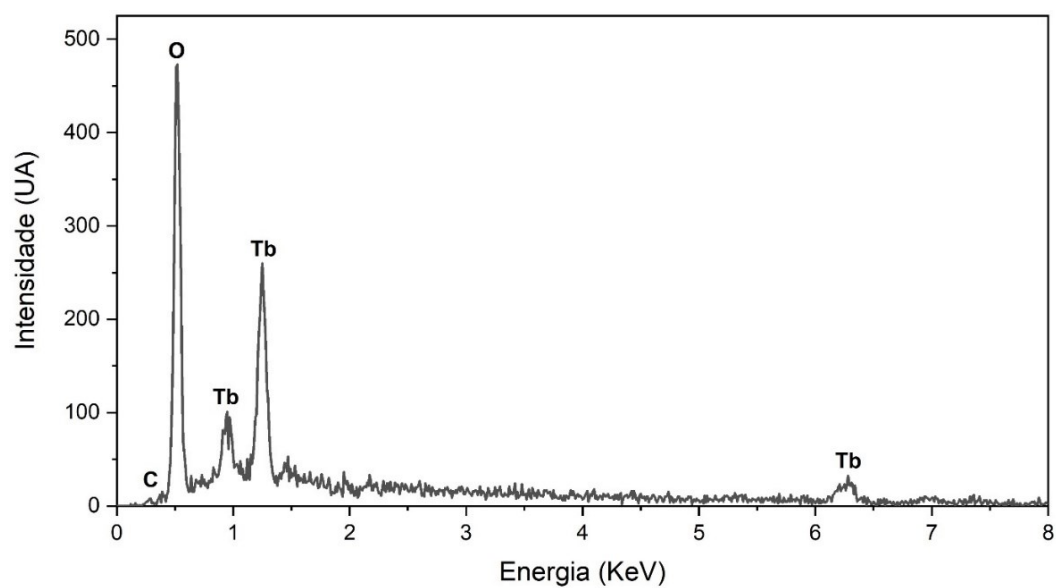


Figura A-17. Espectro de EDS da amostra **Tb-M** após exposição ao íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (ativado por lavagem com metanol).

Fonte: Autor.

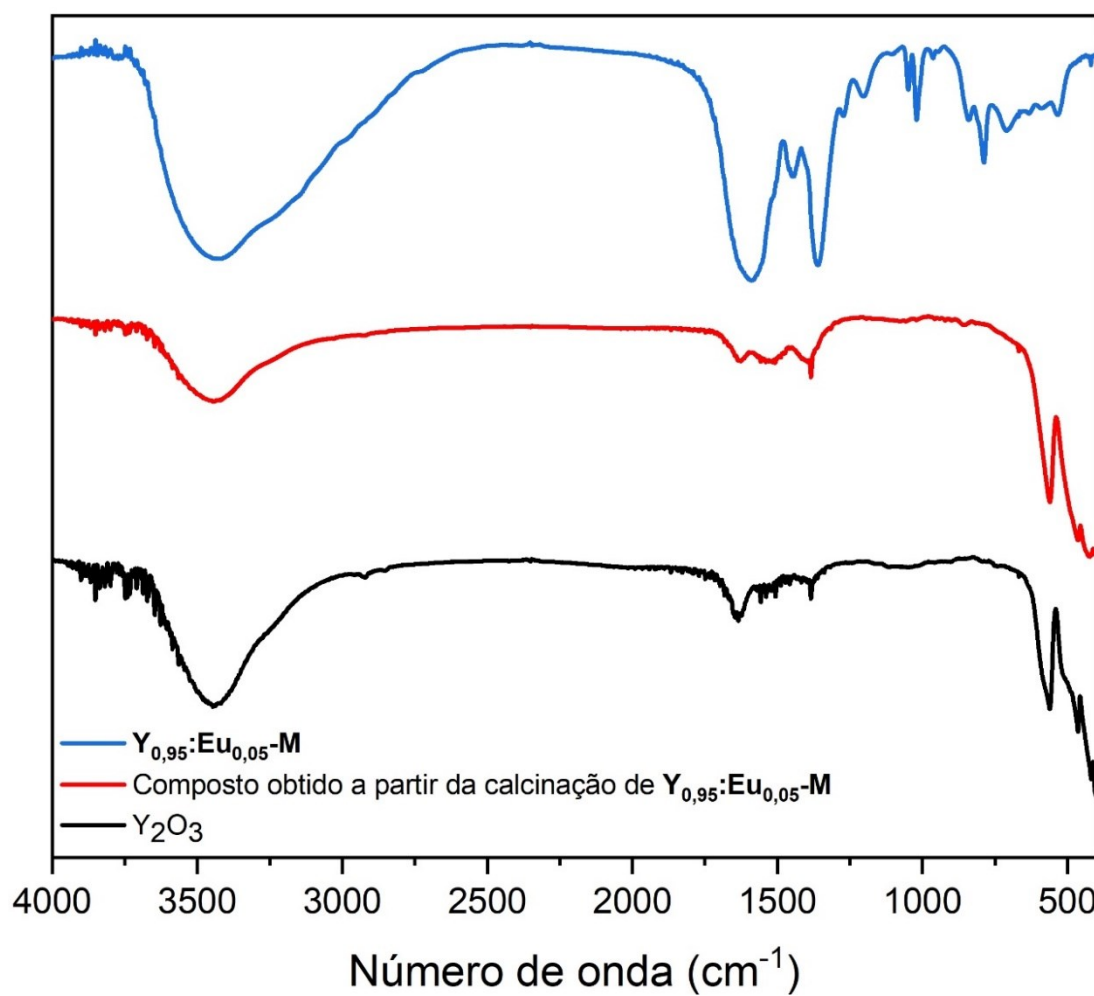


Figura A–18. Espectros FTIR de $\text{Y}_{0.95}\text{:Eu}_{0.05}\text{-M}$ antes (azul) e após (vermelho) o processo de calcinação e de Y_2O_3 comercial (preto).

Fonte: Autor.

APÊNDICE B – EXPERIMENTOS COMPLEMENTARES

Estudo de diminuição do diâmetro das partículas. Os precursores ácido pirazol-3,5-dicarboxílico (0,1 mmol), ácido malônico (0,2 mmol), $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mmol) e o surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB, 0,2 mmol) foram adicionados a 14 mL de água destilada. O pH da mistura foi ajustado para 4,0 utilizando NaOH 1,0 mol L^{-1} . O sistema foi homogeneizado e transferido para um recipiente de vidro, que foi colocado no reator de micro-ondas CEM Discover SP por 15 minutos a 150 °C. Ao fim da síntese foi obtida uma suspensão contendo um pó branco, que foi centrifugada a 8000 rpm por 10 minutos. O material resultante foi lavado com água e etanol e seco ao ar, resultando na amostra **Tb-M(CTAB)**.

A amostra **Tb-M(CTAB)** foi observada por microscopia eletrônica de varredura. As imagens obtidas estão apresentadas na Figura B–1.

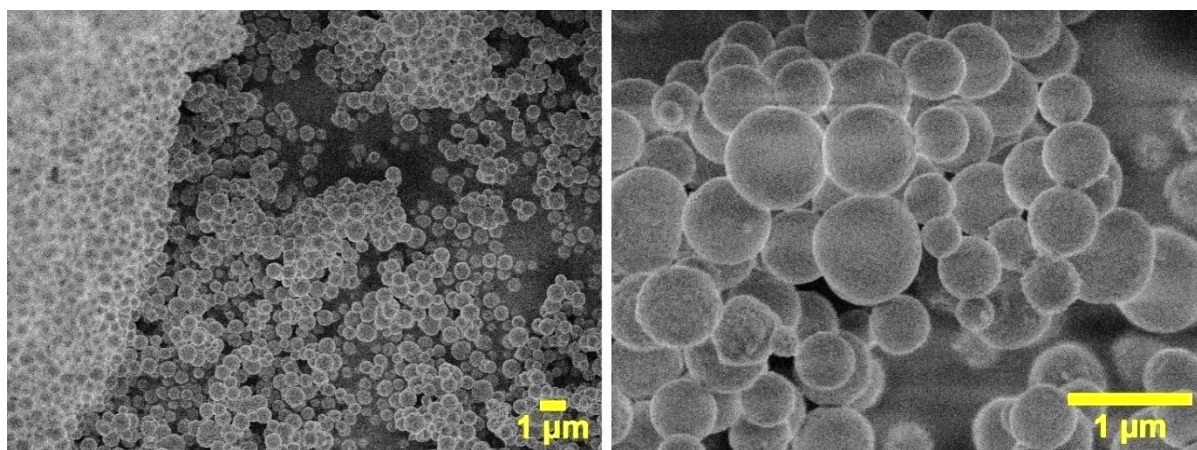


Figura B–1. Imagens FEG-MEV da amostra **Tb-M(CTAB)**.

Fonte: Autor.

Analizando as imagens da Figura B–1, é possível observar que quando se adicionou uma quantidade em excesso de CTAB durante o processo de síntese, houve uma diminuição do tamanho das esferas, que passaram a ter diâmetros variando de 300 – 900 nm. Esta estratégia de uso do surfactante para diminuir o tamanho das partículas foi eficaz, tendo em vista que na ausência de CTAB os diâmetros obtidos para as partículas estão no intervalo entre 1,4 – 2,8 µm. Este resultado é particularmente interessante para aplicações que requerem nanopartículas esféricas (imageamento celular, por exemplo, tendo em vista que nanopartículas conseguem ser incorporadas por células).