



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

SUELEN CATHERINE FARIAS PEREIRA

**Complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$ : de dosímetro de radiação UV a termômetro molecular**

Recife

2023

SUELEN CATHERINE FARIAS PEREIRA

**Complexo [Eu(mppdOH)<sub>3</sub>]: de dosímetro de radiação UV a termômetro molecular**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.

Área de Concentração: Materiais Não-Metálicos

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Coorientadora: Prof. Dra. Andrea de Vasconcelos Ferraz

Orientador Externo: Dr. Leonis Lourenço da Luz

Recife

2023

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

P436c Pereira, Suelen Catherine Farias  
Complexo [Eu(mppdOH)<sub>3</sub>]: de dosímetro de radiação UV a termômetro molecular / Suelen Catherine Farias Pereira. – 2023.  
85 f.: il., fig., tab.

Orientador: Severino Alves Júnior.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2023.  
Inclui referências.

1. Materiais não metálicos. 2. Európio. 3. Luminescência. 4. β-dicetonatos. 5. Foto-oxidação. 6. Fotodegradação. I. Alves Júnior, Severino (orientador). II. Título.

620.19

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2023 - 181

SUELEN CATHERINE FARIAS PEREIRA

**Complexo [Eu(mppdOH)<sub>3</sub>]:** de dosímetro de radiação UV a termômetro molecular

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.

Área de Concentração: Materiais Não-Metálicos

Aprovada em: 27/03/2023

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Severino Alves Júnior (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dra. Marcella Auxiliadora de Melo Lucena (Examinadora Interna)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Adelmo Saturnino de Souza (Examinador Externo)  
Universidade Federal do Oeste da Bahia

## **AGRADECIMENTOS**

À minha mãe, Ivani, e minha irmã, Silvia, por todo apoio, amor e cuidado.

A Edson pela paciência, amor e por estar sempre ao meu lado.

Ao meu orientador Prof. S. A. Júnior pelas oportunidades e por acreditar em mim.

Ao meu orientador externo Leonis, por todo o apoio e paciência.

Aos professores Ivani Malvestiti, Paulo Menezes, Janaína Versiani por todo o apoio com reagentes e disponibilidade da estrutura dos seus laboratórios.

A Igor Moura por ter me ajudado e ensinado tanto nas etapas de síntese orgânica e caracterizações.

A Gerson Castro pelas análises de RMN e Bárbara Sátiro pelas medidas de GC-MS.

Ao todos os meus amigos do BSTR e da pós-graduação – em especial Júlia, Lyara, Igor, Diane e Yago – pela amizade e apoio na concretização desse trabalho.

Ao corpo docente do Departamento de Química Fundamental.

Às agências de fomento FACEPE, CNPq e CAPES.

## RESUMO

Este trabalho reporta a síntese, caracterização, investigação das propriedades luminescentes e foto-oxidação do complexo  $\beta$ -dicetonato [Eu(mppd)<sub>3</sub>] (**mppd** = ânion 1,3-Bis-(1-metil-1H-pirrol-2-il) propan-1,3-dionato), além da potencial aplicação da sua forma foto-oxidada, [Eu(mppdOH)<sub>3</sub>], como dosímetro de radiação UV e termômetro molecular. Inicialmente foi sintetizado o pré-ligante **Hmppd** (1,3-Bis-(1-metil-1H-pirrol-2-il) propan-1,3-diona) a partir da reação entre o N-metil pirrol e cloreto de malonil. O pré-ligante foi caracterizado por RMN de <sup>1</sup>H, análise termogravimétrica e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. O complexo [Eu(mppd)<sub>3</sub>] apresenta transições características do íon Eu<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub>, J = 0, 1, 2, 3 e 4), sendo a <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> a principal responsável pela fotoluminescência no vermelho e sofre foto-oxidação quando submetido a radiação UV em 344 nm, resultando na intensificação da luminescência do íon Eu<sup>3+</sup>. Após 15 minutos de irradiação, a intensificação da emissão atinge um patamar que se mantém por mais 15 minutos até começar a decair. Foram realizadas tentativas de produção de dispositivos luminescentes através da inserção do ligante **mppd** ou do complexo [Eu(mppd)<sub>3</sub>] em uma matriz supramolecular de hidrogel e em uma matriz polimérica de polivinilpirrolidona. No entanto, esses procedimentos não apresentaram resultados satisfatórios. Além disso, foi avaliada a fotoestabilidade do complexo foto-oxidado, [Eu(mppdOH)<sub>3</sub>], sob exposição à radiação UV ( $\lambda_{\text{irr}} = 343 \text{ nm}$ ). Os resultados dos espectros de emissão mostraram que houve uma perda de 80% da sua luminescência após 60 minutos de exposição, evidenciando a sua fotodegradabilidade. Ainda, investigou-se o comportamento termométrico do complexo [Eu(mppdOH)<sub>3</sub>] na faixa de temperatura de 308 a 323 K, utilizando a razão entre as intensidades integradas de emissão do íon Eu<sup>3+</sup> e do ligante como parâmetro termométrico. A energia de ativação encontrada pelo modelo Mott-Seitz foi de 4.239 cm<sup>-1</sup>, supondo-se, portanto, que a banda de transferência de carga do Eu<sup>3+</sup> seja o principal mecanismo de desativação da luminescência.

**Palavras-chave:** európio; luminescência;  $\beta$ -dicetonatos; foto-oxidação; fotodegradação.

## ABSTRACT

This work reports the synthesis, characterization, luminescent properties and photo-oxidation chemical reaction of the  $\beta$ -diketonate complex [Eu(mppd)<sub>3</sub>] (**mppd** = anion 1,3-Bis-(1-methyl-1H-pyrrol-2-yl) propan-1,3-dionate). In addition, we have investigated the preliminar UV dosimeter and molecular thermometer applications of its photo-oxidized form, [Eu(mppdOH)<sub>3</sub>]. Initially, the protonated ligand **Hmppd** (1,3-Bis-(1-methyl-1H-pyrrol-2-yl) propan-1,3-dione) was synthesized from the reaction between N-methylpyrrole and malonyl chloride. The **Hmppd** was characterized by <sup>1</sup>H NMR, thermogravimetric analysis and gas chromatography-mass spectrometry. The complex [Eu(mppd)<sub>3</sub>] shows characteristics transitions of the Eu<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub>, J = 0, 1, 2, 3 and 4) ion, being the <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> the main responsible for the photoluminescence in the red region and undergoes photo-oxidation when exposed to UV radiation at 344 nm, resulting in the intensification of the luminescence of the Eu<sup>3+</sup> ion. After 15 minutes of irradiation, the emission intensification reaches a plateau that is maintained for 15 minutes until it starts to fall. Attempts were made to produce luminescent devices by inserting the **mppd** ligand or the [Eu(mppd)<sub>3</sub>] complex in a supramolecular matrix of hydrogel and in a polymeric matrix of polyvinylpyrrolidone. However, these procedures have not produced satisfactory results. Furthermore, the photostability of the photo-oxidized complex, [Eu(mppdOH)<sub>3</sub>], under UV radiation exposure ( $\lambda_{irr} = 343$  nm) was evaluated. The emission intensity had a loss of 80% after 60 minutes of exposure, evidencing its photodegradability. Moreover, the thermometric behavior of the [Eu(mppdOH)<sub>3</sub>] complex was investigated in the physiological temperature range, 303 to 323 K, using the ratio between the integrated emission intensities of the Eu<sup>3+</sup> ion and the ligand ( $I_{Eu}/I_{Lig}$ ) as the thermometric parameter. The activation energy found by the Mott-Seitz model was 4,239 cm<sup>-1</sup>, assuming, therefore, that the Eu<sup>3+</sup> charge transfer band is the main mechanism of luminescence deactivation.

**Keywords:** europium; Luminescence;  $\beta$ -diketonate; photo-oxidation; Photodegradation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Diagrama de níveis de energia simplificado, representando os principais processos envolvidos na luminescência de um composto de coordenação contendo íons lantanídeos.....	22
Figura 2 –	Tautomerismo ceto-enol de $\beta$ -dicetonas.....	24
Figura 3 –	Processo de fabricação de sensor para a detecção de bilirrubina utilizando o filme das nanofolhas.....	25
Figura 4 –	Esquema de foto-oxidação do ligante $\beta$ -dicetonato ( <b>Hmppd</b> ) na presença do íon $\text{Eu}^{3+}$ sob radiação $\lambda < 405$ nm e ambiente oxidativo.....	26
Figura 5 –	Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{Ex}} = 365$ nm) do complexo $\text{Eu}(\text{TTolB})_3(\text{Phen})$ em função do tempo de exposição à anilina. Fotos <i>inset</i> mostram visualmente o processo de supressão da luminescência.....	28
Figura 6 –	(a) Espectro de emissão do dispositivo molecular impresso em 50 camadas sob papel glossy (o <i>inset</i> mostra um esquema do efeito antena entre o ligante e o íon $\text{Eu}^{3+}$ ) e (b) dispositivo molecular (1 – 50 camadas) impresso em papel de celulose, sob excitação UVA.....	29
Figura 7 –	(a) Curvas de calibração dosimétrica de radiação UVB para os dispositivos impressos com 20, 30 e 50 camadas, exibindo a dose acumulada recebida em função da supressão da luminescência vermelha do íon $\text{Eu}^{3+}$ ; (b) Capturas de tela do aplicativo para monitoramento individual da produção de vitamina D cutânea.....	30
Figura 8 –	Imagens de fotoluminescência de complexos $(\text{Eu}, \text{Tb})(\text{Acac})_3\text{phen}$ em diferentes temperaturas (em $^{\circ}\text{C}$ ).....	36
Figura 9 –	Espectros de emissão em função da temperatura do complexo $[(\text{Eu})_2(\text{ODA})_3(\text{BP})]$ ( $3,9 \times 10^{-5}$ M) em água.....	37
Figura 10 –	Fotografias do material híbrido orgânico-inorgânico depositado sobre uma superfície de vidro, sob excitação de 366 nm, a diferentes temperaturas.....	38

Figura 11 –	Aparato experimental utilizado no estudo das propriedades termométricas do complexo [Eu(mppdOH) <sub>3</sub> ].....	46
Figura 12 –	Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do pré-ligante <b>Hmppd</b> .	49
Figura 13 –	(a) Cromatograma obtido para o pré-ligante <b>Hmppd</b> e (b) espectro de massas (m/z) correspondente ao sinal com tempo de retenção 13,13 min.....	50
Figura 14 –	Curvas de TGA e DTA do pré-ligante <b>Hmppd</b> .....	51
Figura 15 –	Espectros de emissão ( $\lambda_{Ex} = 349$ nm) do complexo [Eu(mppd) <sub>3</sub> ] em acetonitrila nas concentrações $0,15 \times 10^{-4}$ M de Eu(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> e $0,5 \times 10^{-4}$ M de <b>Hmppd</b> (1:3,3 M:L; linha preta) e $1,65 \times 10^{-4}$ M de Eu(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> e $0,5 \times 10^{-4}$ M de <b>Hmppd</b> (3,3:1 M:L; linha vermelha).....	52
Figura 16 –	Espectros de absorção, excitação ( $\lambda_{Em} = 614$ nm) e emissão ( $\lambda_{Ex} = 343$ nm) do complexo [Eu(mppd) <sub>3</sub> ] em solução de acetonitrila....	53
Figura 17 –	(a) Espectros de emissão do complexo durante fotoirradiação ( $\lambda_{irr} = 344$ nm) em solução de acetonitrila e (b) gráfico da intensidade integrada de emissão em 614 nm ( $\lambda_{Ex} = 349$ nm) <i>versus</i> tempo de fotoirradiação.....	55
Figura 18 –	Perfis deconvoluídos das bandas de emissão correspondentes às transições <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>0</sub> , <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub> , <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub> e <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>4</sub> dos complexos [Eu(mppd) <sub>3</sub> ] (a) e [Eu(mppdOH) <sub>3</sub> ] (b) em solução de acetonitrila.....	57
Figura 19 –	Diagrama de níveis de energia simplificado, ilustrando as transferências de energia entre os ligantes <b>Hmppd</b> e <b>HmppdOH</b> e o íon Eu <sup>3+</sup> .....	59
Figura 20 –	Espectros de excitação ( $\lambda_{Em} = 615$ nm) emissão ( $\lambda_{Ex} = 344$ nm) dos hidrogéis híbridos obtidos através das rotas 1 e 4.....	62
Figura 21 –	Espectros de emissão ( $\lambda_{Ex} = 350$ nm) de soluções do complexo de [Eu(mppd) <sub>3</sub> ] em misturas de diferentes solventes com acetonitrila na proporção de 1:1.....	64
Figura 22 –	Espectros de emissão ( $\lambda_{Ex} = 311$ nm) do complexo [Eu(mppd) <sub>3</sub> ] em etanol/acetonitrila nas proporções 1, 5, 10 e 20%.....	65

Figura 23 –	Espectros de emissão ( $\lambda_{Ex} = 305 \text{ nm}$ ) do complexo $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$ em metanol/acetonitrila nas proporções 1, 5, 10 e 20%.....	66
Figura 24 –	(a) Espectros de emissão ( $\lambda_{Ex} = 343 \text{ nm}$ ) e (b) Intensidade integrada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ( $\lambda_{Ex} = 343 \text{ nm}$ ) em função do tempo de exposição do complexo $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$ .....	68
Figura 25 –	Cinética da fotodegradação do complexo $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$ sob exposição a radiação UV (343 nm).....	70
Figura 26 –	(a) Espectros de emissão ( $\lambda_{Ex} = 343 \text{ nm}$ ) e (b) Intensidades integradas das transições $S_1 \rightarrow S_0$ ( $I_{\text{ligante}}$ ) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ( $I_{\text{ion}}$ ), sob excitação de 343 nm, em função da temperatura do complexo $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$ .....	72
Figura 27 –	Parâmetro termométrico $R = I_{\text{ion}}/I_{\text{ligante}}$ do complexo $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$ em função de $1/T$ .....	73
Figura 28 –	Sensibilidade térmica relativa ( $S_R$ ) em função da temperatura, do complexo $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$ .....	74

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 –	Rota de síntese do hidrogel LnIDA.....	43
Esquema 2 –	Representação esquemáticas dos procedimentos de incorporação do pré-ligante $\beta$ -dicetonato <b>Hmppd</b> ao hidrogel de lantanídeo.....	43
Esquema 3 –	Mecanismo de síntese do pré-ligante <b>Hmppd</b> , proposto pela autora.....	48
Esquema 4 –	Mecanismo proposto por Yuasa e colaboradores (2017) para a foto-oxidação dos ligantes $\beta$ -dicetonados no complexo [Eu(mppd) <sub>3</sub> ]. Para fins de simplificação, apenas uma molécula do ligante está representada.....	58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Pesos moleculares e concentrações de PVP utilizadas.....	44
---	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AD	Acoplamento Dinâmico
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
$\text{CDCl}_3$	Clorofórmio deuterado
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Diclorometano
DEF	Dipolo Elétrico Forçado
DM	Dipolo Magnético
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DTA	Análise Térmica Diferencial
EtOH	Etanol
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
Hmppd	Pré-ligante 1,3-Bis-(1-metil-1H-pirrol-2-il) propan-1,3-diona
iPrOH	Isopropanol
IV	Infravermelho
MeCN	Acetonitrila
MeOH	Metanol
mppd	Ânion 1,3-Bis-(1-metil-1H-pirrol-2-il) propan-1,3-dionato
ppm	Partes por milhão
PVP	Polivinilpirrolidona
QE	Quadrupolo Elétrico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TGA	Análise Termogravimétrica
UV	Ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

$S_R$	Sensibilidade térmica relativa
$R$	Parâmetro termométrico
$I$	Intensidade integrada de emissão no tempo $t$
$I_0$	Intensidade integrada de emissão no tempo $t = 0$ (inicial)
$T$	Temperatura absoluta
$T_1$	Estado tripleto do ligante
$S_0$	Estado singleto fundamental do ligante
$S_1$	Estado singleto excitado do ligante
$\Delta E$	Energia de ativação do processo de supressão da luminescência

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>19</b>
2.1	Íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ) .....	19
2.1.1	TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA LIGANTE-ÍON METÁLICO (EFEITO ANTENA) .....	21
2.2	$\beta$ -dicetonas.....	23
2.2.1	FOTODEGRADAÇÃO .....	26
2.3	Termometria .....	30
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>39</b>
3.1	Objetivos específicos.....	39
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>40</b>
4.1	Reagentes .....	40
4.2	Síntese do pré-ligante (Hmppd).....	40
4.3	Complexo $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$ .....	41
4.3.1	SÍNTESE EM ETANOL .....	41
4.3.2	SÍNTESE EM ACETONITRILA.....	41
4.3.3	TESTES DE ESTABILIDADE COM SOLVENTES.....	42
4.3.4	INCORPORAÇÃO DO LIGANTE E/OU COMPLEXO $[\text{EU}(\text{MPPD})_3]$ EM DIFERENTES MATRIZES.....	42
4.3.4.1	<i>Incorporação do pré-ligante <b>Hmppd</b> no hidrogel LnIDA (<math>\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}</math> e <math>\text{Gd}^{3+}</math>).....</i>	<i>42</i>
4.3.4.2	<i>Incorporação do complexo <math>[\text{Eu}(\text{mppd})_3]</math> em soluções poliméricas .....</i>	<i>44</i>
4.4	Instrumentação.....	44
4.4.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E DIFERENCIAL TÉRMICA.....	44
4.4.2	ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA .....	45
4.4.2.1	<i>Estudo de fotodegradação.....</i>	<i>45</i>

4.4.2.2	<i>Estudo das propriedades termométricas</i> .....	45
4.4.3	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS .....	47
4.4.4	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC-MS) .....	47
4.4.5	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE <sup>1</sup> H (RMN DE <sup>1</sup> H) .....	47
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>48</b>
5.1	Pré-ligante Hmppd.....	48
5.2	Complexo [Eu(mppd) <sub>3</sub> ] .....	51
5.3	Tentativas de produção de dispositivos luminescentes a base de mppd ...	59
5.4	Estudo de fotodegradação do complexo foto-oxidado [Eu(mppdOH) <sub>3</sub> ] .....	66
5.5	Propriedades termométricas.....	70
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>76</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>78</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A presença de sensores têm sido cada vez maior no nosso dia a dia: como dispositivos eletrônicos inteligentes nas residências, nos carros, e até mesmo no corpo, indo desde sensores de monitoramento de glicose (BRUEN *et al.*, 2017) a *smartwatches* que permitem monitoramento do sono, por exemplo. Os princípios de operação e a natureza de cada sensor vai variar muito para cada aplicação. Dentre essa vasta gama de sensores, temos os sensores luminescentes, que são aqueles baseados nas propriedades luminescentes de cada material.

A utilização desses sensores luminescentes vem sendo reportada para detecção/monitoramento de drogas (CHEN, M.; BURN; SHAW, 2023; WANG, Xinrui *et al.*, 2023), pesticidas, explosivos (ZHANG, C. *et al.*, 2015), metais, vapores, radiação (ZHANG, S. *et al.*, 2022) e variação de temperatura (BRITES, Carlos D.S. *et al.*, 2011), por exemplo. Nesse trabalho, gostaríamos de chamar atenção à importância dos sensores luminescentes que respondem a variação de temperatura e radiação ultravioleta (UV).

O monitoramento da temperatura abrange diversos setores da ciência, tecnologia e indústria. É importante o monitoramento da temperatura do nosso corpo; de maquinários que possuem temperaturas ótimas de trabalho (como os automóveis); armazenamento de alimentos (RAJU; BRIDGES; BHADRA, 2020), entre outros. Quanto ao monitoramento da exposição UV, apesar desse tipo de radiação atuar no tratamento de algumas doenças de pele (KEMÉNY; VARGA; NOVAK, 2019), ela também é um fator de risco para câncer de pele. A luz UV também é muito utilizado na indústria para curar polímeros, esterilização, desinfecção, entre outros. Sendo assim, é possível empregar um sensor de radiação UV para detectar pontos de vazamento de radiação, limites de exposição e condições ótimas de armazenamento para produtos (DELORME *et al.*, 2020a), por exemplo.

Há muitas décadas, as propriedades fotofísicas dos compostos de coordenação de lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ) têm sido estudadas para o desenvolvimento de novos materiais luminescentes que possam ser aplicados em diversas áreas de interesse, como imageamento, sondas de temperatura e marcadores (GOMES *et al.*, 2023; KHALIL *et al.*, 2004; SURENDER *et al.*, 2016). Tais propriedades decorrem da natureza eletrônica desses íons, fazendo com que a emissão de luz do material

dependa principalmente da natureza do íon lantanídeo, e cuja dependência do ambiente químico ao seu redor, constituído pelos ligantes na primeira esfera de coordenação, tenha um papel secundário (NEHRA *et al.*, 2022).

Apesar de influenciarem pouco o ambiente externo aos elétrons 4f dos íons lantanídeos (MOURA, R. T. *et al.*, 2016), os ligantes exercem papel fundamental na sensibilização da luminescência dos centros metálicos, superando o problema da baixa absorvidade molar dos íons  $\text{Ln}^{3+}$ . Eles atuam absorvendo a energia da fonte de luz e transferindo-a para o centro metálico, aumentando o processo de emissão radiativa (WEISSMAN, 1942). Dentre as diversas classes de ligantes orgânicos já estudadas, destacam-se os complexos de  $\text{Ln}^{3+}$  com as  $\beta$ -dicetonas.

Complexos  $\beta$ -dicetonatos de  $\text{Ln}^{3+}$  são altamente luminescentes, possuem alto rendimento quântico e podem ser sintetizados por métodos simples (BINNEMANS, 2005; MARA *et al.*, 2019). No entanto, um obstáculo no desenvolvimento desses complexos é a sua baixa fotoestabilidade frente a exposição à radiação ultravioleta, resultando na supressão da luminescência (GAMEIRO, Cristiana G. *et al.*, 2002; QUIRINO, W. *et al.*, 2011). Os métodos mais comuns relatados na literatura para superar esse problema consistem na dopagem desses compostos em matrizes sólidas (ILMI *et al.*, 2019; KAI *et al.*, 2011). Ainda assim, dentre a grande gama de aplicações para esses compostos de coordenação, complexos baseados em  $\beta$ -dicetonas e íons  $\text{Ln}^{3+}$  também têm sido empregados como termômetros moleculares luminescentes.

Termômetros luminescentes exploram as propriedades ópticas do íon metálico de  $\text{Ln}^{3+}$  para aferir a temperatura de um corpo de interesse através de uma abordagem semi- ou não-invasiva. Nesses materiais, diversos parâmetros fotofísicos como tempo de vida, intensidade integrada de emissão e deslocamento espectral podem ser utilizados para explorar suas propriedades termorresponsivas (BRITES, Carlos D.S.; BALABHADRA; CARLOS, Luís D., 2018; DRAMIĆANIN, 2020).

Nesta perspectiva, neste trabalho foi obtido o complexo  $\beta$ -dicetonato  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$ , (**mppd** = ânion 1,3-Bis-(1-metil-1H-pirrol-2-il) propan-1,3-dionato) e realizou-se o estudo das suas propriedades luminescentes. Além disso, foram explorados o complexo foto-oxidado e sua fotodegradação quanto suas potencialidades como dosímetro de radiação ultravioleta e termômetro molecular.

Na seção 2 são descritas as características dos íons lantanídeos e dos seus complexos com ligantes  $\beta$ -dicetonatos, assim como uma descrição da fotoestabilidade desses complexos e, conceitos e aplicações de termometria. Na seção 3 estão descritos os objetivos para o desenvolvimento deste trabalho. Na seção 4 são apresentados os métodos experimentais utilizados. Na seção 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos com o desenvolvimento deste trabalho, destacando as propriedades luminescentes do complexo obtido e seu comportamento fotodegradativo e termo-dependente. Na seção 6 são apresentadas as considerações finais e, com as conclusões e as perspectivas para a continuidade deste trabalho e futuros desdobramentos.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Íons lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ )

Os lantanídeos compreendem uma série de 15 elementos da tabela periódica pertencentes ao bloco f, iniciando no lantânio ( $Z = 57$ ) até o lutécio ( $Z = 71$ ). Juntamente com o ítrio ( $Z = 39$ ) e o escândio ( $Z = 21$ ), eles constituem o grupo conhecido como “terras raras”. No entanto, essa denominação não representa a abundância deles na crosta terrestre, sendo ainda utilizada por questões históricas. O túlio ( $^{69}\text{Tm}$ ), por exemplo, é o elemento de menor abundância dentro do grupo e ainda assim é mais abundante do que metais como prata, mercúrio, cádmio, ouro e platina (LIDE, 2009; YAROSHEVSKY, 2006).

A configuração eletrônica do estado fundamental dos lantanídeos é  $[\text{Xe}]4f^N$  ( $N = 0-14$ ), de forma que os elétrons na subcamada 4f sofrem um forte efeito de blindagem pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p totalmente preenchidos, pois possuem uma distribuição radial menor. Essa configuração eletrônica é a chave para as propriedades químicas e espectroscópicas únicas dos íons lantanídeos (BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, 2011). Como efeito dessa blindagem, os elétrons da subcamada 4f sofrem pouca influência do ambiente externo, sendo as subcamadas 5d e 6s responsáveis pelas ligações dos íons (MOURA, R. T. *et al.*, 2016; TANNER, 2013).

No decorrer da série lantanídica há um aumento progressivo no número de elétrons na subcamada 4f e na carga nuclear, no entanto, como esses orbitais têm uma pequena capacidade de blindagem, as repulsões entre os elétrons adicionados não compensam o aumento da carga nuclear. Dessa forma, o efeito da carga nuclear efetiva prevalece ao longo da série, fazendo com que os átomos se tornem mais compactos. Esse efeito, denominado *contração lantanídica*, é ainda mais pronunciado para os seus cátions trivalentes (WYBOURNE, 1965).

As transições intraconfiguracionais 4f-4f podem ocorrer através de quatro mecanismos: dipolo elétrico forçado (DEF), dipolo magnético (DM), quadrupolo elétrico (QE) e acoplamento dinâmico (AD).

De acordo com as regras de seleção de Laporte, apenas transições entre níveis de paridades diferentes ( $\Delta l = \pm 1$ ) são permitidas pelo mecanismo de dipolo elétrico (DE). Como em transições 4f-4f não há mudança de paridade ( $\Delta l = 0$ ), elas são

proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico. No entanto, na presença de um campo ligante, essa regra de seleção pode ser relaxada. Em ambientes não centrossimétricos, para os  $\text{Ln}^{3+}$ , há uma mistura dos estados de paridades opostas, de tal maneira que um pouco do caráter dos orbitais  $d$  se misturam com os orbitais  $f$ , levando a relaxação da regra. Por esse motivo, essas transições são chamadas “transições de dipolo elétrico forçado” (DEF) ou “induzido” e suas intensidades são explicadas pela Teoria de Judd-Ofelt (BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, J. G., 2015; TANNER; DUAN, 2010).

Transições 4f-4f regidas pelo mecanismo de dipolo magnético (DM) são permitidas pelas regras de seleção de Laporte e suas intensidades são fracas e praticamente independem do ambiente químico no qual o íon  $\text{Ln}^{3+}$  está inserido. As intensidades de algumas transições que ocorrem por dipolo elétrico forçado são altamente sensíveis a mudanças no ambiente químico do íon metálico, sendo, portanto, denominadas hipersensíveis. Outro mecanismo possível para transições intraconfiguracionais 4f-4f é o de quadrupolo elétrico (QE). A princípio elas podem ocorrer, mas são muito mais fracas do que as transições por DM e DE forçado e, dificilmente são identificadas. Curiosamente, transições hipersensíveis obedecem às mesmas regras de seleção para o mecanismo de quadrupolo elétrico (BINNEMANS, 2015; BÜNZLI, J. G., 2015). O mecanismo de Acoplamento Dinâmico (AD) foi proposto para explicar as transições hipersensíveis, ou seja, atua em transições que ocorrem pelo mecanismo de dipolo elétrico e é causado devido a polarização do ligante. Este mecanismo descreve os efeitos perturbativos decorrentes do acoplamento entre o campo elétrico da radiação incidente sobre a polarizabilidade isotrópica do ligante (MOURA, R. T. *et al.*, 2016).

Como os orbitais 4f são pouco afetados pelo campo ligante, as bandas de absorção e emissão das transições 4f-4f são estreitas e características de cada metal. Contudo, como consequência da regra de paridade de Laporte, os lantanídeos possuem coeficientes de extinção (ou absorvidade molar) muito baixos, de tal forma que a intensidade da luminescência é muito baixa quando o íon  $\text{Ln}^{3+}$  é excitado diretamente, a não ser que um laser de alta potência seja utilizado (MOORE, E. G.; SAMUEL; RAYMOND, 2009). Neste sentido, o uso de redes hospedeiras ou ligantes ou orgânicos que absorvam essa radiação e a transfira para o íon  $\text{Ln}^{3+}$  é imperativo.

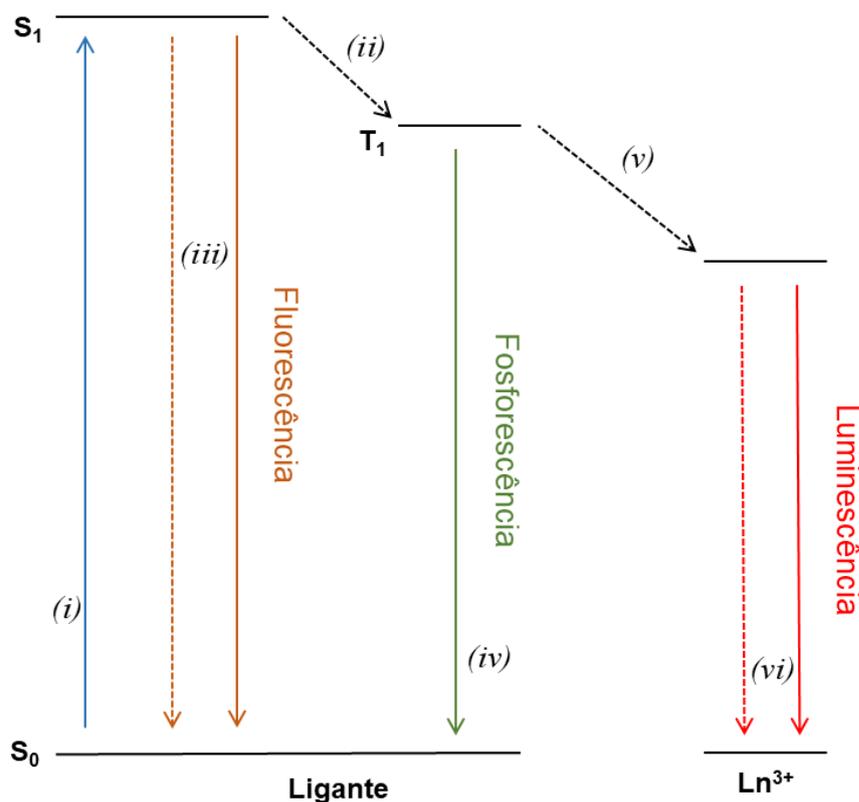
### 2.1.1 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA LIGANTE-ÍON METÁLICO (EFEITO ANTENA)

Uma forma de contornar o problema da baixa absorção de luz pelos íons lantanídeos é através do uso de ligantes orgânicos. Quando coordenados ao íon metálico, os ligantes absorvem a energia de excitação e transferem esta energia para o íon (transferência de energia intramolecular), resultando na emissão de luz, característica do íon metálico. Esse processo é chamado efeito antena, ou sensibilização da luminescência, no qual o ligante é o sensibilizador (SMART; MOORE, E. A., 2012; WEISSMAN, 1942).

Os principais processos envolvidos na transferência de energia ligante-íon estão representados na Figura 1 e podem ser descritos como:

- i) Absorção de energia pelo ligante no seu estado fundamental ( $S_0$ ) para o estado excitado ( $S_1$ );
- ii) Decaimento não radiativo do estado singlete  $S_1$  para o estado tripleto  $T_1$  (cruzamento intersistema);
- iii) Transição  $S_1 \rightarrow S_0$  resultando na fluorescência do ligante (seta sólida laranja) ou decaimento não radiativo (seta tracejada laranja), que ocorrem quando o processo ii não é favorecido.
- iv) Emissão do estado tripleto do ligante ( $T_1$ ) para o seu estado fundamental ( $S_0$ ) através da transição proibida por spin  $T_1 \rightarrow S_0$ , resultando em fosforescência;
- v) Transferência de energia não-radiativa do estado tripleto do ligante,  $T_1$ , para o nível emissor do íon  $Ln^{3+}$ ;
- vi) Decaimento não radiativo (seta tracejada vermelha) e radiativo (seta sólida vermelha), resultando na emissão característica do íon  $Ln^{3+}$ .

Figura 1 – Diagrama de níveis de energia simplificado, representando os principais processos envolvidos na luminescência de um composto de coordenação contendo íons lantanídeos.



Fonte: A autora (2023)

A eficiência na sensibilização da luminescência depende fortemente da diferença de energia entre os estados tripletos do ligante orgânico e o nível emissor do íon lantanídeo. Bünzli, J. G. (2015) realizou um estudo sistemático dos resultados disponíveis na literatura referentes a complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  que relaciona seus rendimentos quânticos e estados tripletos de energia. Ele mostrou que os estados tripletos (caso sejam os principais estados doadores) devem estar pelo menos  $1500 \text{ cm}^{-1}$  acima dos níveis emissores dos íons lantanídeos para evitar retro-transferência, sendo ideal que esta diferença de energia esteja na faixa entre  $2000$  e  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Vale ressaltar que isto é apenas uma diretriz uma vez que a presença de estados de transferência de carga pode mudar consideravelmente a dinâmica dos processos de transferência de energia e, que as extrapolações para outros íons  $\text{Ln}^{3+}$  devem ser feitas com cautela. Dentre as muitas classes de ligantes orgânicos explorada na literatura, as  $\beta$ -dicetonas possuem representantes que atuam de forma muito eficiente na sensibilização da luminescência de alguns íons lantanídeos, como  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ .

## 2.2 $\beta$ -dicetonas

Os íons  $\text{Ln}^{3+}$  são considerados ácidos duros, de acordo com a Teoria HSAB (do inglês *hard and soft acids and bases*, traduzido livremente para ácidos e bases duros e moles) proposta por Ralph Pearson, favorecendo a coordenação com bases duras, seguindo a ordem de preferência de ligação:  $\text{O} > \text{N} > \text{S}$ . Considerando que os íons terras raras formam ligações iônicas com a maioria dos ligantes, os complexos mais estáveis são aqueles formados com ligantes doadores de oxigênio, ou seja, que possuem um átomo de oxigênio negativamente carregado (THOMPSON, 1979). Dentre esses tipos de ligantes temos as  $\beta$ -dicetonas, que formam complexos com alta pureza de cor, longo tempo de vida de luminescência, altos rendimentos quânticos e bandas finas de emissão, com íons lantanídeos (NEHRA *et al.*, 2022). Tais propriedades tornam possíveis a aplicação desses complexos como dosímetros para radiação ultravioleta (GAMEIRO, Cristiana G. *et al.*, 2002), lasers (SHAHI *et al.*, 2015), reagentes de deslocamentos RMN (PETERS; SCHUYL; KNOL-KALKMAN, 1982), diodos orgânicos emissores de luz (LIMA, P. P. *et al.*, 2014; QUIRINO, W. G. *et al.*, 2006) e sensores (ABBAS; PATRA, 2022; AULSEBROOK *et al.*, 2018). Além disso, muitos ligantes  $\beta$ -dicetonatos são encontrados comercialmente e a síntese de seus respectivos complexos com  $\text{Ln}^{3+}$  são relativamente fáceis (BINNEMANS, 2005).

As  $\beta$ -dicetonas ou 1,3-dicetonas consistem em moléculas que contêm dois grupos carbonilas ( $\text{C}=\text{O}$ ) separados por um átomo de carbono (carbono  $\alpha$ ). A  $\beta$ -dicetona mais simples é a acetilacetona (Hacac), na qual os substituintes de ambas as carbonilas são grupos metil. Dessa forma, todas as demais  $\beta$ -dicetonas podem ser vistas como derivadas do Hacac, pela substituição dos grupos  $-\text{CH}_3$  por outros substituintes (BINNEMANS, 2005; NEHRA *et al.*, 2022).

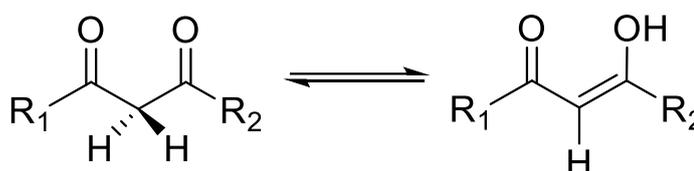
Por causa da presença dos grupos carbonilas nas  $\beta$ -dicetonas, o próton do carbono  $\alpha$  possui alto caráter ácido e pode ser facilmente desprotonado por bases, sendo então denominadas como  $\beta$ -dicetonatos. A carga negativa do ligante então está deslocalizada, favorecendo a sua ação quelante na formação dos complexos de coordenação com íons metálicos (BINNEMANS, 2005).

As  $\beta$ -dicetonas apresentam o tautomerismo ceto-enol (Figura 2). As concentrações da dicetona e do enol no equilíbrio dependem de alguns fatores como solvente, temperatura e a presença de outras espécies em solução que sejam

capazes de formar ligações de hidrogênio; mas geralmente a forma enólica é predominante (BINNEMANS, 2005; KLEIN, 2017).

Dois fatores contribuem fortemente para a notável estabilização do enol, sendo: (i) o enol possui um sistema  $\pi$  conjugado e, (ii) o enol pode formar ligações de hidrogênio entre o próton da hidroxila e o grupo carbonila (KLEIN, 2017).

Figura 2 – Tautomerismo ceto-enol de  $\beta$ -dicetonas



Fonte: A autora (2023)

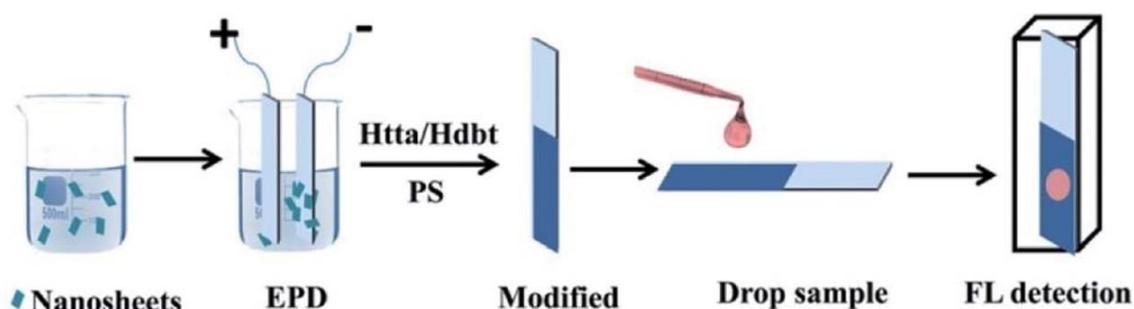
É importante frisar que tautômeros não são estruturas em ressonância, mas sim isômeros constitucionais. As estruturas representam dois compostos diferentes que estão em equilíbrio.

Há três tipos principais de complexos de  $\beta$ -dicetonatos com metais/lantanídeos: (i) os complexos tris, que são formados por três ligantes  $\beta$ -dicetonatos para cada íon de lantanídeo e podem ser representados pela fórmula  $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonatos})_3]$ ; (ii) adutos dos complexos tris com base de Lewis (ex.: 1,10-fenantrolina), que são também chamados de complexos ternários de lantanídeos, que ocorrem pela expansão da esfera de coordenação (a não ser que o ligante  $\beta$ -dicetonato seja muito volumoso), e; (iii) complexos tetraquis, que possuem agora quatro ligantes  $\beta$ -dicetonatos ligados a um íon de lantanídeo, representados pela fórmula  $[\text{Ln}(\beta\text{-dicetonatos})_4]^-$  (BINNEMANS, 2005).

Por vezes, a aplicação de muitos complexos de  $\text{Ln}^{3+}$  encontra barreiras quanto a estabilidade e processabilidade, por exemplo, que costumam ser contornadas pela incorporação desses compostos em matrizes. Yang e colaboradores (2018) desenvolveram nanofolhas de óxido de ítrio dopadas com Eu (III), modificadas com Hdbt (2-acetil benzotiofeno trifluoroacetona) e Htta (2-tenoil trifluoroacetona) e cobertas com poliestireno (PS), como sensor luminescente não-enzimático de bilirrubina (BR) livre no soro sanguíneo <sup>18</sup> (Figura 3). Dentre os sistemas avaliados, as nanofolhas-tta/PS demonstraram a melhor performance para detecção da bilirrubina

na faixa de 0 – 60 mM. Nas nanofolhas, os ligantes estão coordenados ao íon  $\text{Eu}^{3+}$ , de forma que a energia absorvida por eles é transferida para o centro luminescente, resultando na emissão característica. Quando a amostra é adicionada ao filme, a BR se coordena ao íon lantanídeo e a energia absorvida pelo ligante é transferida para a BR. Sendo assim, a detecção da bilirrubina é realizada pela supressão da luminescência do íon, uma vez que a energia absorvida por uma parcela de ligantes não chega até o íon  $\text{Ln}^{3+}$

Figura 3 – Processo de fabricação de sensor para a detecção de bilirrubina utilizando o filme das nanofolhas.



Fonte: Yang e colaboradores (2018)

Maeda e Kusunose (2005) sintetizaram complexos  $\beta$ -dicetonatos de difluoroboro com o objetivo de empregá-los como eficientes sensores de ânions fluorescentes. Eles investigaram a detecção dos ânions  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HSO}_4^-$  com soluções dos complexos em diclorometano. Nesse trabalho, apenas o ânion  $\text{F}^-$  extingue a emissão de um dos complexos  $\beta$ -dicetonatos quase completamente, mesmo a olho nu.

Recentemente Yuasa e colaboradores (2017) reportaram na literatura que a foto-oxidação da  $\beta$ -dicetona 1,3-Bis-(1-metil-1H-pirrol-2-il) propan-1,3-diona complexada ao íon  $\text{Eu}^{3+}$  ativa a luminescência vermelha típica do íon metálico (Figura 4). Além disso, observaram que ocorreu um aumento na intensidade da luminescência com irradiação contínua ( $\lambda = 344 \text{ nm}$ ), dentro de um intervalo de 2400 s. Uma vez que não ocorre um aumento da intensidade da luminescência após um período no escuro, mesmo na presença de  $\text{O}_2$ , eles atribuíram esse fenômeno à uma mudança na estrutura do ligante após foto-oxidação, em que um dos prótons ligado ao carbono  $\alpha$

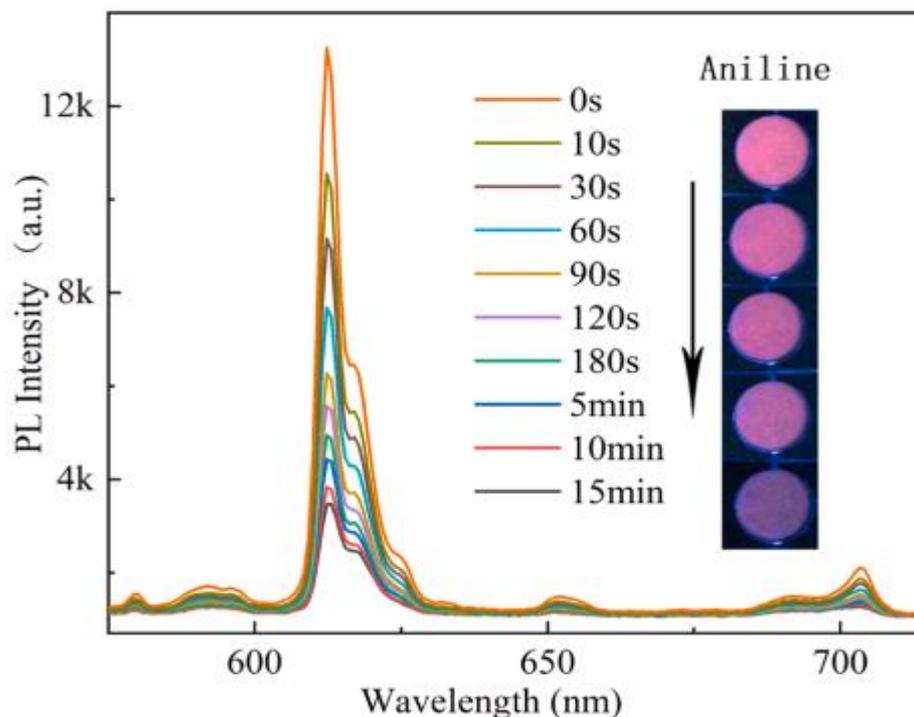


2018), nanopartículas de sílica (LI KONG; YAN, B.; LI, Y., 2009) e materiais híbridos orgânicos-inorgânicos (LI, Zhiqiang *et al.*, 2015), por exemplo.

Lima e colaboradores (2006) compararam as propriedades espectroscópicas dos complexos  $[\text{Ln}(\text{btfa})_3-(4,4'\text{-bpy})(\text{EtOH})]$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ;  $\text{btfa} = 4,4,4\text{-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona}$ ;  $4,4'\text{-bpy} = 4,4'\text{-bipiridina}$ ;  $\text{EtOH} = \text{etanol}$ ) antes e após a sua incorporação em híbridos orgânico-inorgânicos, denominados di-ureasils. Eles observaram um aumento de 12% nos rendimentos quânticos dos híbridos a base do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , em comparação com o seu complexo  $\beta$ -dicetonato isolado. Além disso, os híbridos de  $\text{Eu}^{3+}$  apresentaram fotoestabilidade sob irradiação a UVA (360 nm), mas fotodegradação sob UVB (320 nm) e UVC (290 nm).

Wang e colaboradores (2022) desenvolveram um sensor seletivo ao vapor de anilina e metilamina baseado em um filme de PMMA (polimetilmetacrilato) dopado com o complexo  $\beta$ -dicetonato  $\text{Eu}(\text{TTolB})_3(\text{Phen})$  ( $\text{Phen} = 1,10\text{-fenantrolina}$ ;  $\text{TTolB} = 4\text{-trifluoro-1-(4-metilfenil)-1,3-butanodicetonato}$ ). Aminas voláteis são consideradas biomarcadores para algumas doenças, além de serem largamente utilizadas nas indústrias alimentícia e cosmética. O filme desenvolvido sofre uma redução de 23% da intensidade de luminescência após exposição ao vapor de anilina por apenas 10 s, chegando a uma supressão de 81% após 15 min de exposição, indicando que a anilina reage rapidamente com o complexo do dispositivo, levando a supressão da luminescência (Figura 5).

Figura 5 – Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{Ex}} = 365 \text{ nm}$ ) do complexo  $\text{Eu}(\text{TTolB})_3(\text{Phen})$  em função do tempo de exposição à anilina. Fotos *inset* mostram visualmente o processo de supressão da luminescência



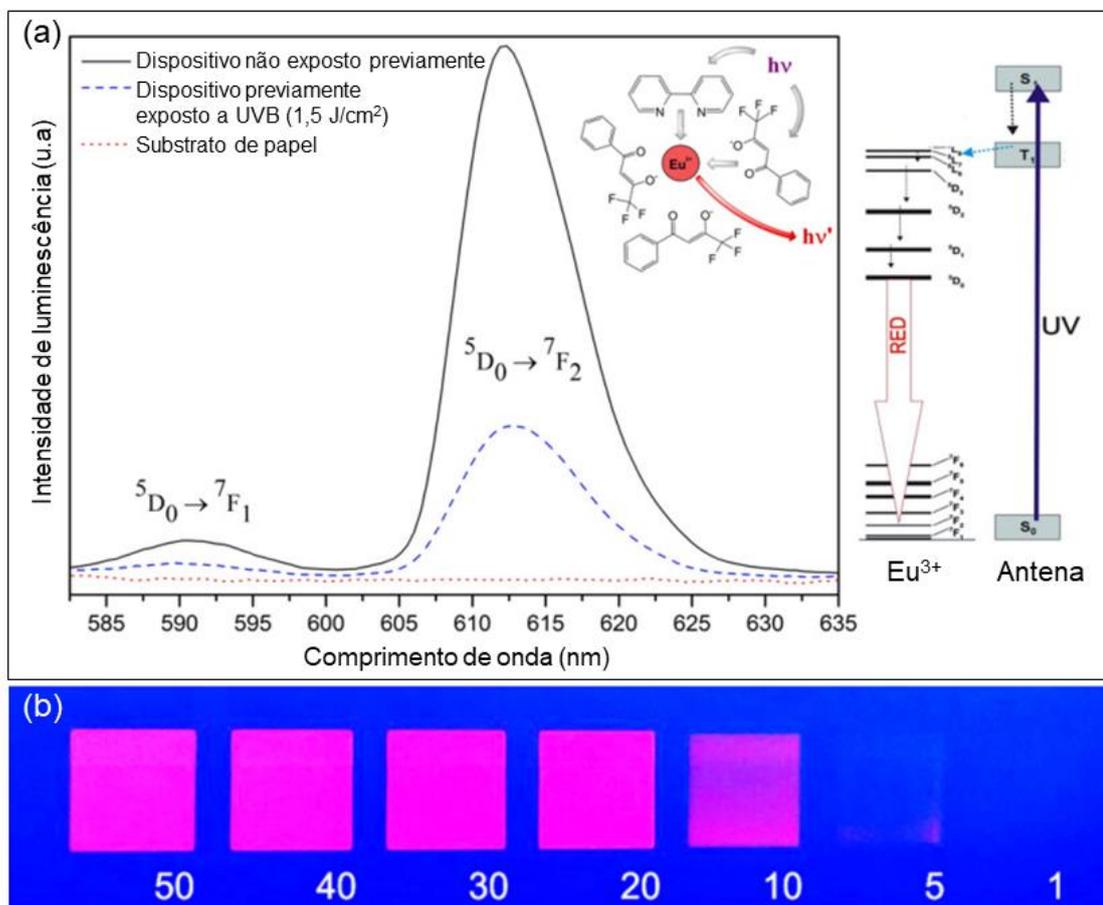
Fonte: Wang e colaboradores (2022)

No entanto, a baixa fotoestabilidade dos complexos  $\beta$ -dicetonatos de lantanídeos não traz apenas desvantagens. Quirino e colaboradores (2011) fabricaram um diodo emissor de luz orgânico (OLED) utilizando o complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ , instável sob irradiação UV. Eles observaram que a intensidade de emissão da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  no dispositivo diminuiu irreversível e gradativamente com a dose acumulada da radiação UV incidente. À vista desse comportamento, esse complexo e seus derivados podem ser potencialmente empregados na fabricação de dosímetros portáteis de radiação UV, no qual a emissão do dispositivo será inversamente proporcional à exposição da radiação.

Sousa e colaboradores (2016) fabricaram um dosímetro UV impresso baseado em um complexo ternário de európio (III) como a parte ativa do dispositivo. Eles depositaram a tinta, composta por uma solução do complexo, em substrato de papel e imprimiram em uma impressora *drop on demand*. A operação do dosímetro se baseia na fotodegradação desse complexo em função da dose de radiação UV e a leitura foi realizada através da supressão da luminescência relacionada à transição

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Ainda, eles demonstraram que a sensibilidade do dispositivo também pode ser modulada em função do número de camadas impressas (Figura 6).

Figura 6 – (a) Espectro de emissão do dispositivo molecular impresso em 50 camadas sob papel glossy (o *inset* mostra um esquema do efeito antena entre o ligante e o íon  $\text{Eu}^{3+}$ ) e (b) dispositivo molecular (1 – 50 camadas) impresso em papel de celulose, sob excitação UVA.

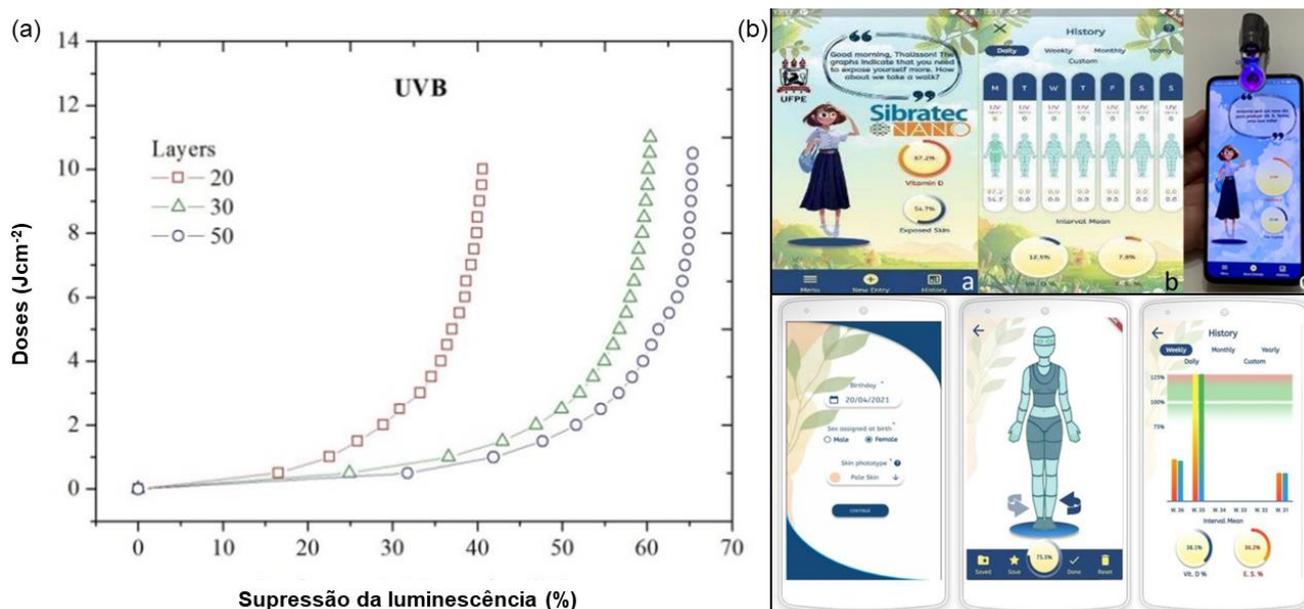


Fonte: Adaptado de Sousa e colaboradores (2016)

Em 2022, Vaz e colaboradores, integrantes do mesmo grupo de pesquisa do trabalho citado anteriormente relataram também a produção do mesmo dosímetro UV baseado em um complexo ternário de európio (III), mas agora como uma solução para o monitoramento individual da produção de vitamina D utilizando um smartphone para correlacionar a produção de vitamina D e a dose de ultravioleta recebida. A parte ativa do dispositivo consiste em tiras dosimétricas que produzem um sinal fotônico como *input* para o *software* desenvolvido para smartphone. Eles realizaram uma curva de calibração para converter a dose UV em quantidade de vitamina D produzida e

algumas equações para fazer essas conversões. O *software* leva em consideração informações sobre qual dos seis tipos de pele a pessoa possui, qual a área superficial do corpo exposta (baseada em quais áreas do corpo estão cobertas), idade, etc (Figura 7).

Figura 7 – (a) Curvas de calibração dosimétrica de radiação UVB para os dispositivos impressos com 20, 30 e 50 camadas, exibindo a dose acumulada recebida em função da supressão da luminescência vermelha do íon  $\text{Eu}^{3+}$ ; (b) Capturas de tela do aplicativo para monitoramento individual da produção de vitamina D cutânea.



Fonte: Modificado de Vaz e colaboradores (2022)

### 2.3 Termometria

Tradicionalmente, a aferição da temperatura é realizada através do contato direto entre o termômetro e o objeto com temperatura desconhecida, sendo necessário que o equilíbrio térmico entre ambos seja atingido. No entanto, essa condução de calor causa perturbações na própria temperatura do corpo de interesse quando tratamos de corpos em escalas menores que a cabeça do próprio termômetro ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) (BRITES, Carlos D.S. *et al.*, 2012). No caso de termistores e termopares, por exemplo, apesar de serem largamente utilizados no mercado, não são adequados para realizarem medidas de temperaturas em objetos ou sistemas de tamanho pequeno (BRITES, Carlos D.S.; BALABHADRA; CARLOS, Luís D., 2018). Além disso,

há situações em que o contato direto entre sonda e objeto pode ser inviável, como em ambientes corrosivos, células em organismos vivos e incêndios (DRAMICANIN, 2016).

Sendo assim, nos últimos anos têm crescido o interesse no desenvolvimento de sondas termométricas adequadas para as escalas micro e nanométrica, com boa resolução espaço-temporal e sem contato, em especial para as áreas de microeletrônica, nanomedicina e fotônica, por exemplo (BRITES, C. D.S.; MILLÁN, A.; CARLOS, L. D., 2016; CHILDS, 2016).

É importante ressaltar que não existe um termômetro ideal universal. Cada método de medição de temperatura tem seus prós e contras a depender do corpo de interesse e suas propriedades, da faixa de temperatura que se deseja realizar a medida, do custo, das resoluções temporal, espacial e térmica, por exemplo (BRITES, C. D.S.; MILLÁN, A.; CARLOS, L. D., 2016; DRAMICANIN, 2020).

Os termômetros podem ser classificados de acordo com a interação física entre a sonda e o corpo cuja temperatura é desconhecida, como (i) 'de contato' ou *invasivo*, quando há contato direto entre a sonda e o meio de interesse (ex.: termopares, termistores, termômetros líquidos em vidro); (ii) *semi-invasivo*, quando há contato entre a sonda e a amostra, mas a temperatura é medida remotamente (ex.: cristais líquidos termocrômicos); e (iii) 'não contato' ou *não invasivo*, quando a temperatura é medida à distância, sem contato entre a sonda e a amostra (ex.: termometria infravermelho, interferometria, termometria luminescente) (BRITES, C. D.S.; MILLÁN, A.; CARLOS, L. D., 2016; CHILDS, 2016; NEXHA *et al.*, 2021).

Além disso, os sistemas termométricos podem ser classificados em primários e secundários. Os termômetros *primários* são aqueles caracterizados por uma equação de estado<sup>1</sup> bem definida que relaciona de forma direta o parâmetro medido à temperatura. Por outro lado, os termômetros *secundários* são sistemas que requerem calibração, ou seja, a temperatura é determinada em comparação com outra sonda térmica, ou seja, uma curva de correlação entre parâmetro termométrico e temperatura, previamente determinada utilizando um sistema de aquecimento munido

---

<sup>1</sup> Na termodinâmica, uma equação de estado é uma expressão termodinâmica que relaciona variáveis de estado que caracterizam o estado da matéria (como pressão, volume, temperatura e energia interna) sob determinadas condições físicas.

de um termômetro de contato. Idealmente, a calibração destes termômetros deve ser feita para cada meio em que ele for utilizado, no entanto, esse procedimento torna-se uma tarefa difícil em sistemas submicrométricos, por exemplo. Então, costuma-se assumir uma única calibração como válida independentemente do meio (BRITES, Carlos D.S. *et al.*, 2012; CHILDS, 2016; DRAMICANIN, 2020).

Dentre os métodos termométricos não invasivos temos em destaque a termometria luminescente que se baseia na relação entre a temperatura e características espectrais termo-dependentes do luminóforo. A relevância deste método pode ser atribuída a alta sensibilidade térmica ( $>1\% K^{-1}$ ) e a variedade de técnicas que permitem a medição da temperatura. Além disso, a termometria luminescente permite alta resolução térmica (0,1 K) e alta resolução espacial ( $<10 \mu m$ ) em um pequeno tempo de aquisição ( $<10 ms$ ) (BRITES, C. D.S.; MILLÁN, A.; CARLOS, L. D., 2016; NEXHA *et al.*, 2021).

Diversos materiais foram relatados como potenciais termômetros luminescentes, como complexos quelatos (MARA *et al.*, 2019), polímeros, híbridos orgânico-inorgânico, redes de coordenação metal-orgânicas (MOFs) (D'VRIES *et al.*, 2013), corantes orgânicos, nanopartículas de *upconversion*, *quantum dots*, semicondutores e materiais dopados com lantanídeos (SILVA, J. Y. R. *et al.*, 2019).

Apesar dos corantes orgânicos luminescentes serem bem conhecidos pela sua alta capacidade de sensoriamento térmico e possuírem grande disponibilidade no mercado, os materiais baseados em íons lantanídeos ( $Ln^{3+}$ ) vêm ganhando destaque em razão da sua fotoestabilidade e altos rendimentos quânticos de emissão ( $> 50\%$ ) (BRITES, C. D.S.; MILLÁN, A.; CARLOS, L. D., 2016; BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, 2011; NEXHA *et al.*, 2021).

Ademais, materiais baseados em íons  $Ln^{3+}$  cobrem o espectro eletromagnético da região UV a infravermelho (IV) e permitem o sensoriamento desde a temperatura criogênica ( $T < 100 K$ ) até altas temperaturas ( $400 < T < 1500 K$ ), possibilitando o desenvolvimento de novas sondas térmicas para um grande leque de aplicações (DRAMICANIN, 2020; PIÑOL *et al.*, 2019).

Dentre os parâmetros termoresponsivos de um material luminescente, podemos citar a intensidade de emissão, deslocamento espectral, tempo de vida, tempo de subida, polarização e largura da banda (BRITES, Carlos D.S.; BALABHADRA;

CARLOS, Luís D., 2018). Dentre esses, os métodos de sensoriamento térmico luminescente mais reportados são baseados no tempo de vida do estado excitado e na intensidade de emissão, mais especificamente na razão entre intensidades de emissão (DRAMICANIN, 2018).

Os termômetros luminescentes baseados no tempo de vida do material praticamente não são afetados pelo tamanho e concentração da sonda, além de serem independentes de efeitos diversos causados pela fonte de radiação. No entanto, medidas de tempo de vida tendem a ser trabalhosas, demoradas e requerem aparato experimentais mais sofisticados (BRITES, Carlos D.S. *et al.*, 2012). Dessa forma, a configuração de leitura da temperatura pela razão de intensidade luminescente ( $R$ ) entre duas bandas de emissão diferentes,  $I_1$  e  $I_2$ , é o método mais frequentemente empregado na termometria luminescente (também denominado como racionométrico) e o parâmetro termométrico<sup>2</sup> é expresso de acordo com a equação 1:

$$R = \frac{I_1}{I_2} \quad (1)$$

Esse método resolve os problemas dos termômetros luminescentes baseados em uma única transição como, oscilações da fonte de luz e variações locais de concentração do luminóforo (BRITES, Carlos D.S.; BALABHADRA; CARLOS, Luís D., 2018; DRAMICANIN, 2016). Ainda, em comparação com os métodos de leitura da temperatura baseados no tempo de vida, o método racionométrico necessita de menor tempo de aquisição, é mais simples e adaptável a imageamento térmico (DRAMICANIN, 2020).

Dentre os termômetros racionométricos, podemos destacar os termômetros autorreferenciados. Um termômetro racionométrico autorreferenciado possui uma banda de emissão independente da temperatura e a outra dependente. Dessa forma, esta banda cuja intensidade independe da temperatura é utilizada como uma referência interna para o termômetro.

---

<sup>2</sup> O parâmetro termométrico é o fator termorresponsivo escolhido para avaliar as propriedades termométricas do material ou corpo de interesse.

No método ratiométrico, as emissões podem ser resultado de apenas um centro emissor ou de dois centros luminescentes distintos. Em termômetros com dois centros emissores, a dependência do parâmetro termométrico com a temperatura é racionalizada com base no modelo de Mott-Seitz, que considera a competição entre transições radiativas e não radiativas de um centro luminescente (BRITES, C. D.S.; MILLÁN, A.; CARLOS, L. D., 2016; ROCHA, J.; BRITES, Carlos D.S.; CARLOS, Luís D., 2016). Dessa forma, a intensidade de emissão integrada,  $I$ , é dada pela equação 2:

$$I = \frac{I_0}{1 + \sum_i \alpha_i e^{\frac{-\Delta E_i}{k_B T}}} \quad (2)$$

onde  $I_0$  é a intensidade quando  $T = 0$  K,  $\alpha_i$  é a razão entre as probabilidades de desativação radiativa e não radiativa do canal  $i$ ,  $\Delta E_i$  é a energia de ativação do processo de extinção térmica,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta. Sendo assim, o parâmetro termométrico ratiométrico  $R$  pode ser dado da seguinte maneira (equação 3):

$$R = \frac{I_1}{I_2} = \frac{I_{01}}{1 + \sum_i \alpha_{1i} e^{\frac{-\Delta E_{1i}}{k_B T}}} \frac{1 + \sum_i \alpha_{2i} e^{\frac{-\Delta E_{2i}}{k_B T}}}{I_{02}} = R_0 \frac{1 + \sum_i \alpha_{2i} e^{\frac{-\Delta E_{2i}}{k_B T}}}{1 + \sum_i \alpha_{1i} e^{\frac{-\Delta E_{1i}}{k_B T}}} \quad (3)$$

onde  $R_0 = \frac{I_{01}}{I_{02}}$ ,  $\alpha_{1i}$  e  $\alpha_{2i}$  são razão entre as probabilidades de desativação radiativa e não radiativa do canal  $i$  das transições com intensidades  $I_1$  e  $I_2$ ,  $\Delta E_{1i}$  e  $\Delta E_{2i}$  são as energias de ativação do processo de extinção térmica das transições com intensidade  $I_1$  e  $I_2$ , respectivamente.

Vale destacar um caso particular da equação 3, em que uma das transições apresenta uma dependência térmica muito menor que a outra transição. Nessa condição, o somatório na componente exponencial, no numerador, pode ser aproximada a unidade e o parâmetro termométrico assume a seguinte forma (equação 4):

$$R = \frac{R_0}{1 + \sum_i \alpha_i e^{\left(\frac{-\Delta E_{ji}}{k_B T}\right)}} \quad (4)$$

Para que possamos comparar quantitativamente diferentes métodos e sondas de medição da temperatura, precisamos determinar alguns parâmetros que quantificam o desempenho do termômetro (figuras de mérito), como a sensibilidade térmica relativa e a faixa de medição (BRITES, Carlos D.S. *et al.*, 2012). A sensibilidade térmica relativa ( $S_R$ ), ou apenas sensibilidade relativa, pode ser expressa pela Equação 5:

$$S_R = \frac{1}{R} \left| \frac{\partial R}{\partial T} \right| \times 100 \quad (5)$$

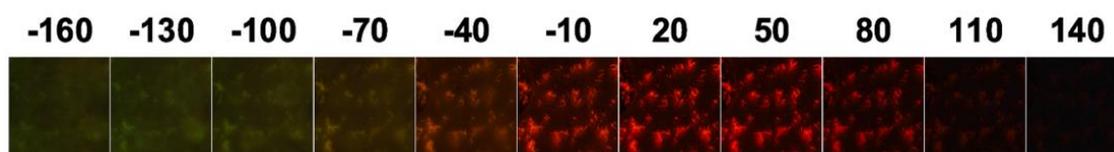
onde  $R$  é o parâmetro termométrico,  $T$  é a temperatura e  $S_R$  é expressa em %  $K^{-1}$ . A sensibilidade relativa permite comparar termômetros diferentes, ou seja, construídos a partir de diferentes métodos, independentemente da sua natureza física (óptico, magnético, elétrico ou mecânico) e do material utilizado (BRITES, Carlos D.S. *et al.*, 2012). A faixa de medição é a diferença entre a menor e maior temperatura que pode ser medida com confiança por um termômetro.

Como mencionado anteriormente, existe uma grande diversidade de materiais utilizados para aplicações termométricas, mas neste trabalho iremos focar nos termômetros moleculares (ou seja, a sonda tem dimensões moleculares, 0D) (UCHIYAMA; PRASANNA DE SILVA; IWAI, 2006), mais especificamente naqueles que consistem em complexos moleculares com ligantes como  $\beta$ -dicetonas e dicarboxilatos, por exemplo.

Lin e colaboradores (2020) relataram as propriedades para sensoriamento térmico do complexo (Eu,Tb)(Acac)<sub>3</sub>phen (acac = acetilacetato; phen = 1,10-fenantrolina). O termômetro molecular apresentado por eles utiliza como parâmetro termométrico a razão da intensidade de luminescência ( $R$ ) entre as emissões de  $Eu^{3+}$  ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) e  $Tb^{3+}$  ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ). Neste trabalho foram avaliados complexos com

diferentes razões Eu:Tb, alcançando sensibilidade relativa máxima de 4,1% K<sup>-1</sup> a – 15 °C no complexo com a razão molar Eu:Tb igual a 1:1. Ainda, devido a considerável mudança de R com a temperatura, foi possível determinar aproximadamente a temperatura da amostra, a olho nu, através da cor de emissão da amostra (Figura 8).

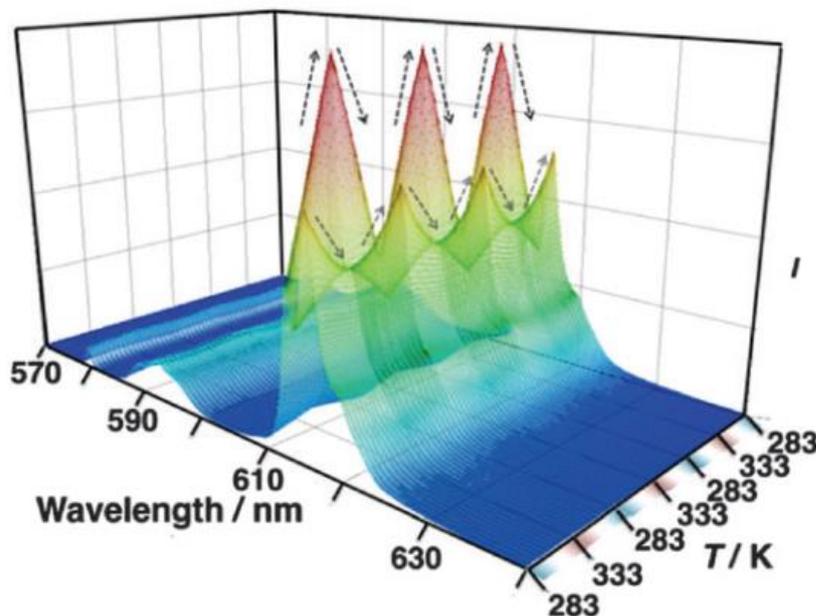
Figura 8 – Imagens de fotoluminescência de complexos (Eu,Tb)(Acac)<sub>3</sub>phen em diferentes temperaturas (em °C).



Fonte: Lin e colaboradores (2020)

Yuasa e colaboradores (2014) propuseram um sistema de sensoriamento térmico ratiométrico baseado em um complexo dinuclear de Eu (III) de fórmula [(Eu)<sub>2</sub>(ODA)<sub>3</sub>(bp)] (ODA = ácido diglicólico; bp = éster bis(N-hidróxi-succinimida) ácido 2,2'-bipiridina-6,6'-dicarboxílico), que apresenta duas estruturas em equilíbrio. O equilíbrio entre essas duas estruturas é modificado em resposta a temperatura na faixa de 283 K a 333 K, de forma que a transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub> é desdobrada em dois níveis Starks, em 613 nm e 616 nm. Além disso, a existência de dois tempos de vida de emissão, 0,30 ms e 0,08 ms, evidencia a presença das duas espécies emissivas em equilíbrio.

Figura 9 – Espectros de emissão em função da temperatura do complexo  $[(\text{Eu})_2(\text{ODA})_3(\text{BP})]$  ( $3,9 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) em água



Fonte: Yuasa e colaboradores (2014)

Monteiro e colaboradores (2022) investigaram o termocromismo do complexo tetraquis  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tb}(\text{fod})_4]$  ( $\text{C}_2\text{mim}$  = ânion 1-metil-3-etil imidazólico;  $\text{fod}$  = ânion tetraquis-6,6,7,7,8,8,8-heptafloro-2,2-dimetil-3,5-octanodionato) dopado com 0,015% do seu análogo de  $\text{Eu}^{3+}$ , incorporado em uma matriz polimérica de PMMA (polimetilmetacrilato), permitindo melhores termo- e fotoestabilidade. Eles observaram uma notável dependência da intensidade de luminescência com a temperatura em três regimes lineares diferentes: de 25 °C a 30 °C a cor de emissão evolui de verde para amarelo, atingindo uma coloração branca a 35 °C; em temperatura acima de 50 °C, a coloração rosa vai ficando mais perceptível (Figura 10). Esse comportamento do material híbrido permite que as cores de emissão sejam facilmente reguladas com apenas pequenas variações de temperatura, além de possuir potencial aplicação na área fotovoltaica como concentrador solar luminescente.

Figura 10 – Fotografias do material híbrido orgânico-inorgânico depositado sobre uma superfície de vidro, sob excitação de 366 nm, a diferentes temperaturas



Fonte: Monteiro e colaboradores (2022)

### 3 OBJETIVOS

Sintetizar o complexo  $\beta$ -dicetonato [Eu(mppd)<sub>3</sub>] e explorar suas potencialidades como termômetro molecular e como dosímetro de radiação UV.

#### 3.1 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar o pré-ligante 1,3-Bis-(1-metil-1H-pirrol-2-il) propan-1,3-diona (**Hmppd**);
- Sintetizar o complexo  $\beta$ -dicetonado [Eu(mppd)<sub>3</sub>];
- Investigar as propriedades luminescente do complexo [Eu(mppd)<sub>3</sub>];
- Realizar os ensaios de foto-oxidação do complexo [Eu(mppd)<sub>3</sub>];
- Inserir o ligante  $\beta$ -dicetonato e seu complexo com Eu<sup>3+</sup> em matrizes de hidrogel e poliméricas com o intuito de produzir dispositivos luminescentes;
- Explorar, de forma preliminar, as propriedades termométricas e dosimétricas do complexo [Eu(mppdOH)<sub>3</sub>].

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes

Todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram obtidos comercialmente, sendo eles: cloreto de malonil, N-metil-pirrol, sílica gel para coluna cromatográfica (grau técnico, 230 – 400 mesh), trifluorometanosulfonato de európio (III) (ou triflato de európio (III);  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ ), óxido de európio (III), álcool metílico (MeOH), hexano, diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), acetonitrila grau gradiente para HPLC (MeCN), sulfato de sódio anidro ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), álcool etílico (EtOH), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), isopropanol (i-PrOH), água Milli-Q, ácido iminodiacético ( $\text{H}_2\text{IDA}$ ), polivinilpirrolidona (PVP), placas de sílica gel 60 com indicador fluorescente  $\text{UV}_{254}$ . Excepcionalmente, o hexano foi tratado com ácido sulfúrico e depois destilado, antes de ser utilizado.

O cloreto de európio (III)  $\text{EuCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  foi obtido a partir da reação do seu respectivo óxido trivalente com ácido clorídrico 37%.

### 4.2 Síntese do pré-ligante (Hmppd)

A síntese da  $\beta$ -dicetona 1,3-Bis-(1-metil-1H-pirrol-2-il) propan-1,3-diona foi realizada com base nos protocolos descritos na literatura (MAEDA; KUSUNOSE, 2005; YUASA *et al.*, 2017). Para fins práticos, neste trabalho iremos utilizar a sigla **Hmppd** para representar a  $\beta$ -dicetona protonada (pré-ligante), a sigla **mppd** para representar a  $\beta$ -dicetona desprotonada (ligante) e **mppdOH** para representar o ligante foto-oxidado.

Em um balão contendo 536  $\mu\text{L}$  de 1-metilpirrol (490 mg; 6,0 mmol), solubilizado em 140 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , em banho de gelo ( $0^\circ\text{C}$ ), foram adicionados 290  $\mu\text{L}$  de cloreto de malonil (420 mg; 3,0 mmol) A mistura foi mantida sob agitação por 2 h na temperatura ambiente. O consumo dos reagentes de partida foi monitorado por Cromatografia de Camada Delgada (CCD). Após o tempo estabelecido, confirmou-se o consumo total do 1-metilpirrol e a reação foi lavada com solução saturada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

<sup>3</sup> para neutralizar a solução. A fase orgânica foi extraída por extração líquido-líquido em um funil de separação, repetindo-se o processo três vezes. Em seguida, a fase orgânica foi seca com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro em pó, filtrada e o solvente foi removido sob pressão reduzida (rotaevaporação). O material obtido foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel e recristalizado em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano, obtendo assim um sólido amarelo pálido (11%). R<sub>f</sub> = 0,87. RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.10 (dd, J = 4.2, 1.7 Hz, 2H), 6.82 (t, J = 2.0 Hz, 2H), 6.14 (dd, J = 4.2, 2.5 Hz, 2H), 4.21 (s, 2H), 3.93 (s, 6H).

Na purificação do pré-ligante **Hmppd** por cromatografia em coluna de sílica gel como fase estacionária foi utilizado metanol e diclorometano (1% MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) como fase móvel. Na CCD, utilizou-se 5% MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como fase móvel e luz ultravioleta (254 nm) para visualização das placas.

#### 4.3 Complexo [Eu(mppd)<sub>3</sub>]

##### 4.3.1 SÍNTESE EM ETANOL

A síntese usual do complexo baseou-se na metodologia descrita por Lima e colaboradores (2017), que consiste na reação química entre 0,1 mmol de cloreto de európio (III) e 0,3 mmol do ligante **Hmppd** em meio etanólico, em pH ~6,5, sob refluxo a 75 °C por 24 h. Após esse tempo, o solvente foi evaporado à temperatura ambiente e o sólido foi purificado por um processo de recristalização com etanol.

##### 4.3.2 SÍNTESE EM ACETONITRILA

O complexo [Eu(mppd)<sub>3</sub>] foi sintetizado de acordo com o protocolo descrito na literatura (YUASA *et al.*, 2017). O complexo foi produzido pela adição de uma solução de triflato de Eu (III), em acetonitrila, sobre uma solução de pré-ligante **Hmppd**, também em acetonitrila, de modo que as concentrações finais, considerando a diluição, fossem de  $3,3 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de triflato de európio (III) e  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> do pré-ligante **Hmppd**.

---

<sup>3</sup> O 1-metilpirrol foi utilizado como referência do fim da reação pois utilizou-se luz UV (254 nm) como método de visualização das placas de CCD. Este método é comumente empregado para a visualização de compostos aromáticos e sistemas conjugados.

### 4.3.3 TESTES DE ESTABILIDADE COM SOLVENTES

Com o objetivo de diminuir a proporção de acetonitrila em posterior incorporação da solução do complexo à uma matriz polimérica, foram realizados testes de estabilidade de soluções do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$ , em acetonitrila, mediante a adição de diferentes solventes em diferentes proporções acetonitrila/solvente. Os solventes utilizados foram etanol (EtOH), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), metanol (MeOH) e isopropanol (iPrOH).

Preparam-se inicialmente soluções do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$ , em acetonitrila, nas proporções 1:1 de MeCN:Solvente (Solvente = EtOH, MeOH, DMF, DMSO e iPrOH). As propriedades fotoluminescentes destas soluções foram investigadas por espectroscopia de luminescência.

Devido ao aparecimento de transições 4f-4f características do íon  $\text{Eu}^{3+}$  apenas nas soluções MeCN:EtOH 1:1 e MeCN:MeOH 1:1, o comportamento luminescente destas soluções foi investigado mais detalhadamente, agora em misturas MeCN:EtOH/MeOH nas concentrações de 1, 5, 10 e 20% dos solventes oxigenados.

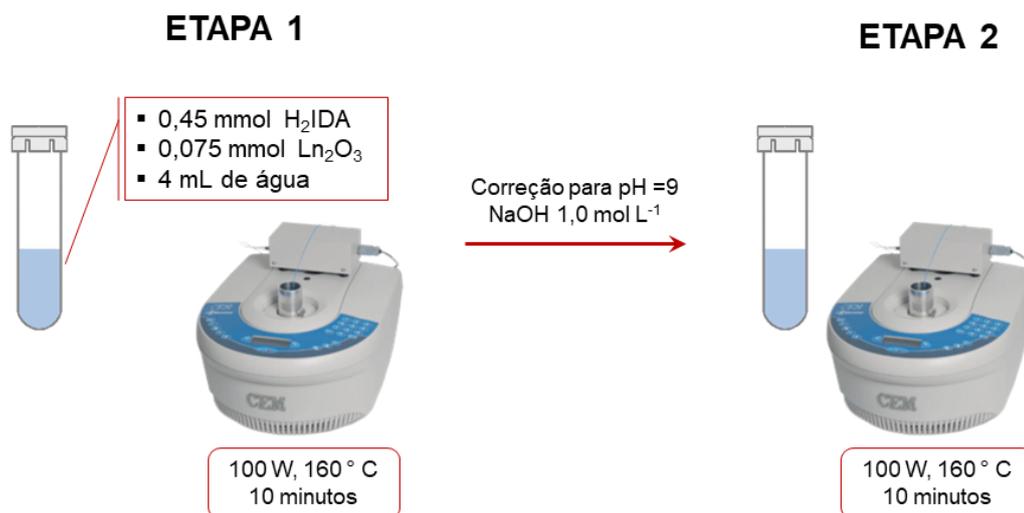
### 4.3.4 INCORPORAÇÃO DO LIGANTE E/OU COMPLEXO $[\text{Eu}(\text{MPPD})_3]$ EM DIFERENTES MATRIZES

Com o intuito de conferir maior fotoestabilidade ao complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  e explorar as suas propriedades fotoluminescentes em matrizes diversas, foram realizados testes de incorporação do complexo em uma matriz supramolecular e em uma polimérica.

#### 4.3.4.1 Incorporação do pré-ligante **Hmppd** no hidrogel LnIDA ( $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ e $\text{Gd}^{3+}$ )

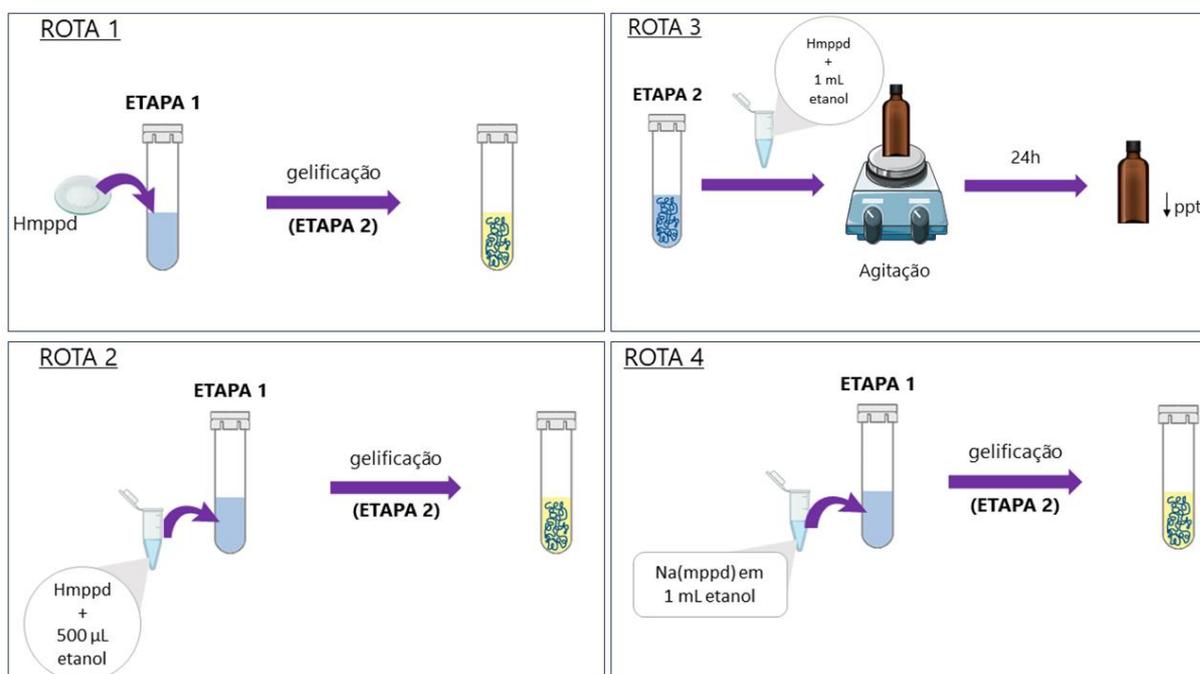
Os hidrogéis de lantanídeos LnIDA ( $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ) foram preparados em duas etapas por método hidrotermal assistido por micro-ondas, baseado no protocolo desenvolvido por Silva e colaboradores (2017). O processo de síntese está representado no Esquema 1.

Esquema 1 – Rota de síntese do hidrogel LnIDA



Fonte: A autora (2023)

As especificações das rotas de incorporação do ligante  $\beta$ -dicetonato à matriz do hidrogel estão representadas no Esquema 2, baseando-se nas etapas de síntese do hidrogel puro. Em todas as rotas, foram utilizados 0,02 mmol do pré-ligante **Hmppd**.

Esquema 2 – Representação esquemática dos procedimentos de incorporação do pré-ligante  $\beta$ -dicetonato **Hmppd** ao hidrogel de lantanídeo.

Fonte: A autora (2023)

#### 4.3.4.2 Incorporação do complexo $[Eu(mppd)_3]$ em soluções poliméricas

Foram preparadas soluções poliméricas nas quais o PVP foi dissolvido em 4,7 mL acetonitrila, sob aquecimento a 50 °C, de acordo com as especificações apresentadas na Tabela 1 e foram adicionados 3 mL do complexo  $[Eu(mppd)_3]$  sintetizado em acetonitrila (seção 4.3.2). Em todos os casos, utilizou-se o complexo de forma que as concentrações finais fossem de  $3,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de triflato de európio (III) e  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  do pré-ligante. A solução ficou sob agitação magnética por 24 h para ser utilizada posteriormente.

Tabela 1 – Pesos moleculares e concentrações de PVP utilizadas.

<b>Peso molecular Médio (Da)</b>	<b>Concentração (% m/v)</b>
55 000	7, 8, 9
360 000	6, 7, 8

Fonte: A autora (2023)

Em seguida, as soluções foram utilizadas no processo de eletrofiação: 3 mL de cada solução foram adicionados a uma seringa de vidro. Então, a distância entre o bico ejetor e o coletor, previamente coberto com papel alumínio, foi configurada entre 7 e 10 cm. Foi aplicada uma tensão de 20 kV e a um fluxo entre 0,5 e 1,0 mL h<sup>-1</sup>. Em todos os experimentos o coletor foi configurado com uma rotação de 20 rpm.

## 4.4 Instrumentação

### 4.4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E DIFERENCIAL TÉRMICA

As análises termogravimétricas (TGA) e diferencial térmicas (DTA) foram realizadas no Laboratório de Terras Raras (dQF/UFPE) em um analisador térmico da marca Shimadzu, modelo DTG-60H, utilizando porta amostra de platina, sob atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL min<sup>-1</sup>, taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, da temperatura ambiente até 800 °C.

#### 4.4.2 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

As aquisições dos espectros de excitação e emissão das soluções foram realizadas inicialmente no tempo 0 min, sem fotoirradiação prévia e aeração. Para os espectros seguintes, a solução contida na cubeta foi aerada com auxílio de uma pipeta de Pasteur e o compartimento permaneceu tampado e sob agitação magnética durante o decorrer dos experimentos. O procedimento de aeração da solução com uma pipeta de Pasteur foi necessário para adicionar oxigênio molecular ( $O_2$ ) à solução com o intuito de investigar o fenômeno de foto-oxidação do complexo.

Os espectros de excitação e emissão foram adquiridos em um espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon Fluorolog-3 com fonte de excitação de lâmpada de xenônio contínua (450 W), com fotomultiplicadora Hamamatsu R928P. Os dados foram coletados em um ângulo de  $90^\circ$  em relação ao feixe de excitação, na temperatura ambiente, incrementos de 0,5 nm e tempo de integração de 0,1 s. Foram utilizadas fendas de excitação 5 nm e fendas de emissão de 1 nm. As análises foram realizadas no Laboratório de Terras Raras (dQF/UFPE).

##### 4.4.2.1 *Estudo de fotodegradação*

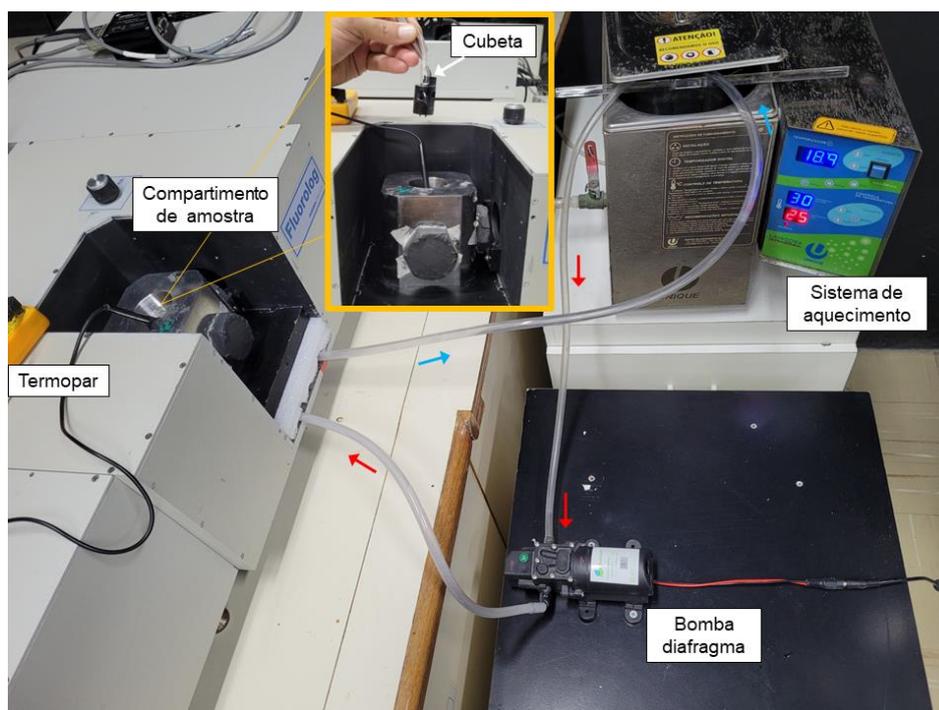
A fotoestabilidade do complexo  $[Eu(mppdOH)_3]$  em solução de acetonitrila foi investigada através de espectroscopia de luminescência. A solução foi submetida a radiação UV ( $\lambda_{irr} = 343$  nm), utilizando fenda de 14 nm, pelo tempo de 240 min (4 h), utilizando como fonte de irradiação a lâmpada do espectrofluorímetro (lâmpada de xenônio), durante o qual foram obtidos sucessivos espectros de emissão em diferentes intervalos de tempo. Durante o período de irradiação a solução foi mantida sob constante agitação.

##### 4.4.2.2 *Estudo das propriedades termométricas*

Para avaliar as propriedades termométricas do material, foram utilizados 3 mL da solução do complexo em uma cubeta de quartzo. Inicialmente o material foi aerado com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e, em seguida, foto-oxidado por exposição à luz UV com comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{irr}$ ) de 343 nm, empregando fenda de 14 nm, por 15 min. Durante o período de irradiação a solução foi mantida sob constante agitação. Esse tempo foi determinado experimentalmente e consiste no tempo necessário para atingir uma intensidade de emissão constante.

Após atingir esse patamar de emissão, 600  $\mu\text{L}$  da solução foram transferidos para uma cubeta menor, devidamente tampada e inserida em um sistema de aquecimento acoplado ao espectrofluorímetro, que permite a circulação de água na região externa à cubeta, para realizar a troca de calor e promover o aquecimento. Esta circulação constante de água permite que a amostra seja aquecida homogeneamente e que a temperatura se mantenha constante durante cada medida. O reservatório de água utilizado consistia em um banho ultrassônico da marca Unique, que possui um sistema de aquecimento integrado. Foi utilizada uma bomba diafragma de 100 psi de pressão, para bombear a água. Além disso, foram empregados dois termopares para medir a temperatura da água: um posicionado diretamente no banho e o outro posicionado dentro do compartimento de amostra, acoplado ao espectrofluorímetro. O aparato experimental empregado neste estudo está apresentado na Figura 11. As aquisições de espectros de emissão foram realizadas a cada 5  $^{\circ}\text{C}$  na faixa de temperatura de 35 a 50  $^{\circ}\text{C}$ .

Figura 11 – Aparato experimental utilizado no estudo das propriedades termométricas do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$



Fonte: A autora (2023)

#### 4.4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS

Os espectros de absorção no UV-vis foram registrados em um espectrofotômetro da marca Agilent, modelo Cary 60, utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. As análises foram realizadas no Laboratório de Terras Raras (dQF/UFPE).

#### 4.4.4 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC-MS)

As análises por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas foram realizadas em um cromatógrafo a gás da marca Thermo Scientific, modelo Trace 1300, com detector de massas *single quadrupole* equipado com coluna TG-5MS com dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$  (largura x diâmetro x espessura), utilizando hélio como gás de arraste.

#### 4.4.5 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^1\text{H}$ (RMN DE $^1\text{H}$ )

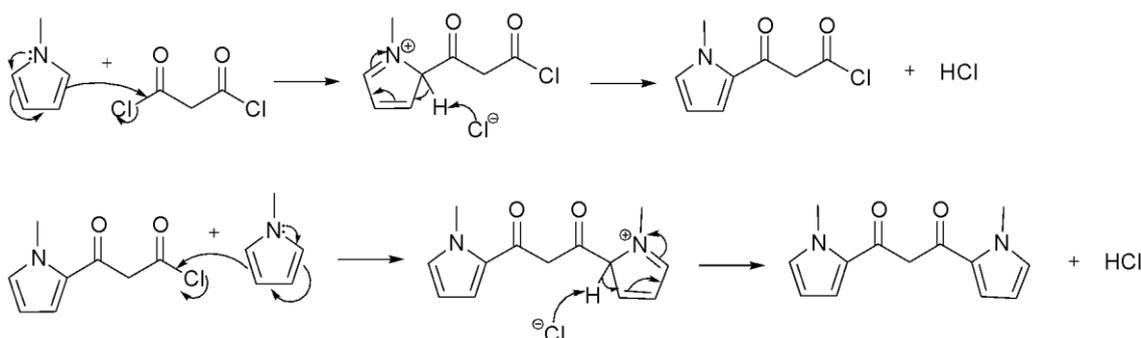
Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foram adquiridos em um espectrômetro Varian URMNS de 400 MHz empregando  $\text{CDCl}_3$  como solvente para as análises. Para os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  o pico residual do diclorometano deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) foi utilizado como referência interna ( $\delta$  7,26 e 77,16). As constantes de acoplamento (J) estão descritas em Hertz (Hz) e os deslocamentos químicos estão expressos em partes por milhão (ppm) relativos ao pico residual do  $\text{CDCl}_3$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Pré-ligante Hmppd

O pré-ligante **Hmppd** foi sintetizado a partir de uma reação de substituição eletrofílica aromática (Esquema 3) entre o N-metil-pirrol e o cloreto de malonil. O produto foi obtido na forma de um pó amarelo com rendimento de 11%, valor abaixo dos 20% encontrado por Maeda e Kusunose (2005).

Esquema 3 – Mecanismo de síntese do pré-ligante **Hmppd**, proposto pela autora

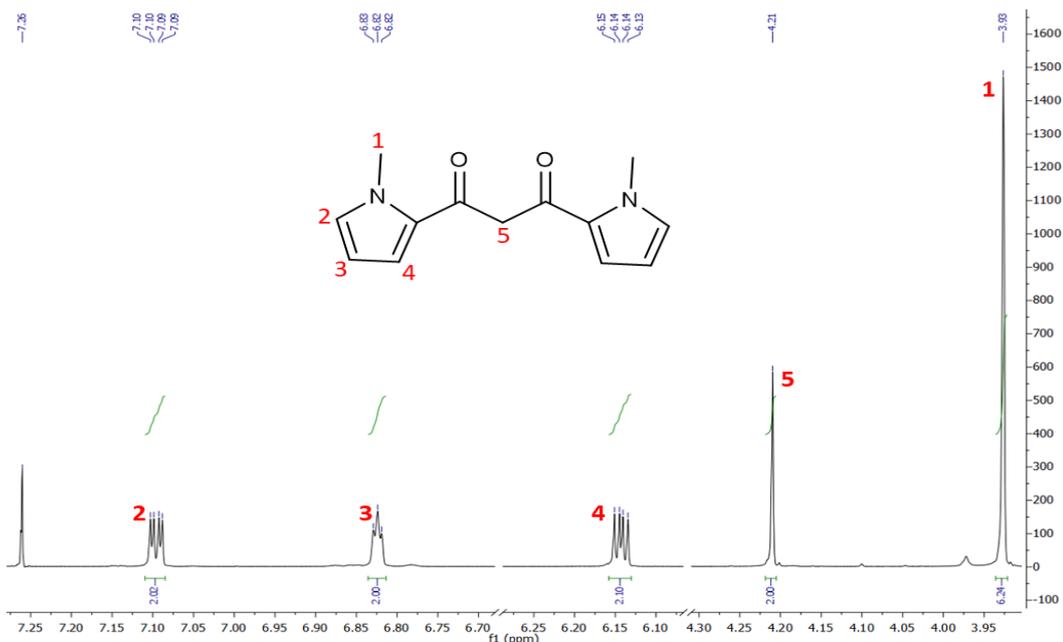


Fonte: A autora (2023)

A obtenção do composto foi confirmada através de RMN de  $^1\text{H}$  e GC-MS. O espectro de RMN do ligante está apresentado na Figura 12 com as respectivas atribuições estruturais.

Os sinais observados no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  estão de acordo com a estrutura proposta e concordam com os dados reportados por Maeda e Kusunose (2005). Os hidrogênios do substituinte metil, H1, se apresentam na forma de simpleto com deslocamento químico em 3,93 ppm e integração 6H. Os hidrogênios H2 e H4 apresentam sinais na forma de dupletos de dupletos em 7,10 ppm ( $J = 4,2$  e  $1,7$  Hz) e 6,14 ppm ( $J = 4,2$  e  $2,5$  Hz), respectivamente. Cada um dos dupletos de dupletos possuem integração de 2H e são referentes a hidrogênio do anel pirrólico. Os hidrogênios H3 se apresentam sinais na forma de tripleto em 6,82 ppm com  $J = 2,0$  Hz, integração de 2H e, também, são atribuídos ao anel pirrólico. Por fim, pode-se observar um simpleto em 4,21 ppm com integração de 2H, atribuídos aos hidrogênios alfas H5.

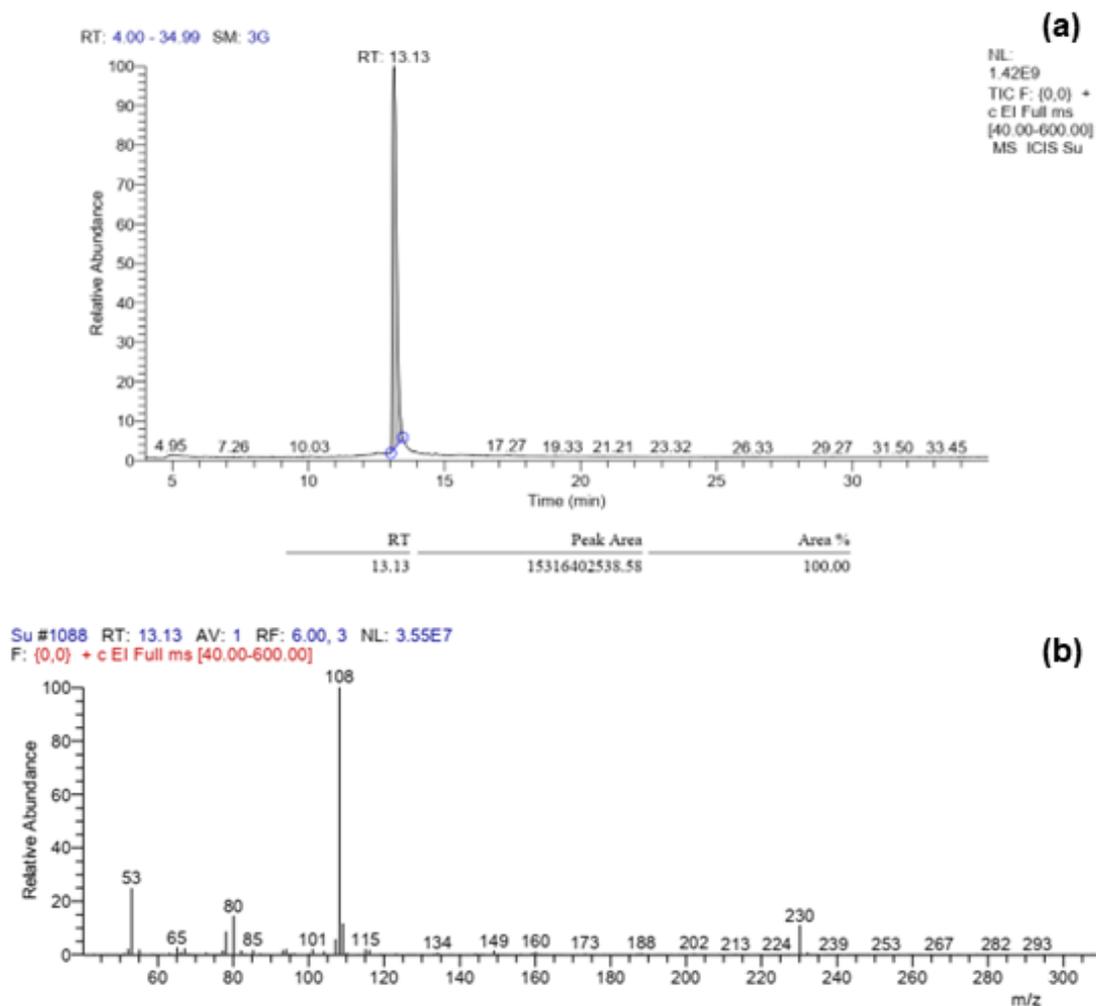
Figura 12 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do pré-ligante **Hmppd**.



Fonte: A autora (2023)

No cromatograma apresentado na Figura 13a é possível observar a presença de apenas um sinal com tempo de retenção (RT) de 13,13 minutos, indicando a existência de apenas um composto. O espectro de massas correspondente a esse RT (Figura 13b) exibe o pico do íon molecular ( $\text{M}^+$ ) com relação massa carga ( $m/z$ ) de 230 (10), como encontrado por Maeda e Kusunose (2005). Além disso, também foi possível observar o pico do íon acílio em  $m/z = 108$  (100) e o pico referente ao íon do metilpirrol em  $m/z = 80$  (15). O pico em  $m/z = 53$  (25) pode ser atribuído ao íon do fragmento  $\beta$ -dicetonato, mas sem o grupo hidroxila. O pré-ligante **Hmppd** não possui dados reportados na literatura referentes ao seu cromatograma.

Figura 13 – (a) Cromatograma obtido para o pré-ligante **Hmppd** e (b) espectro de massas (m/z) correspondente ao sinal com tempo de retenção 13,13 min

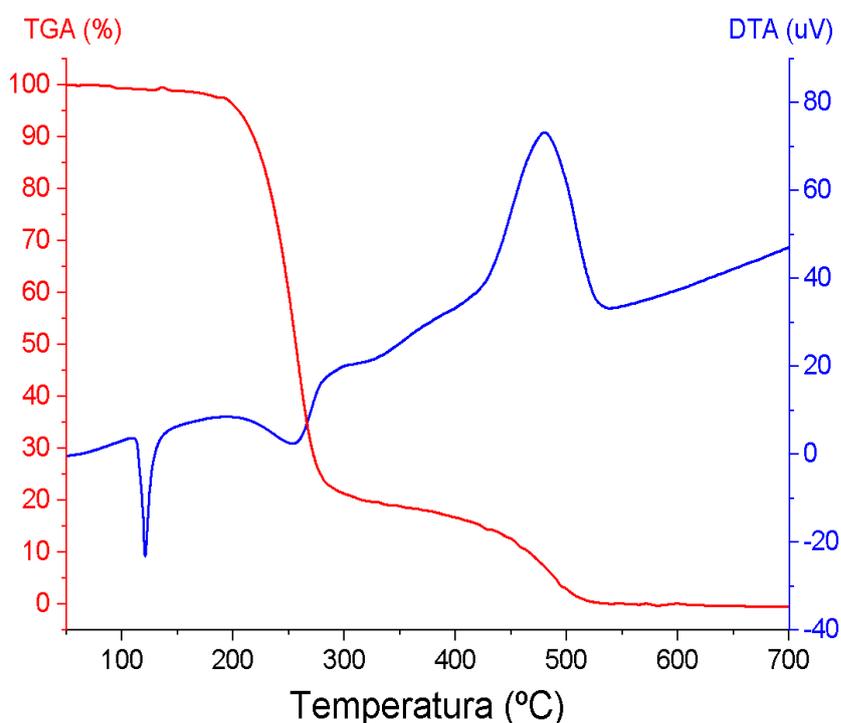


Fonte: A autora (2023)

A estabilidade térmica do composto **Hmppd** foi avaliada sob atmosfera de ar sintético por análise termogravimétrica (TGA) e análise diferencial térmica (DTA). A atribuição dos eventos de perda de massa foi realizada com base na natureza endo/exotérmica e na faixa de temperatura de sua ocorrência. Desse modo, o termograma exibe um evento endotérmico sem perda de massa significativa em 120 °C, que pode ser atribuído ao ponto de fusão do material (Figura 14). O composto exibe estabilidade térmica até 190°C, a partir de onde sofre vaporização parcial até 290 °C, acompanhada de uma perda de massa de 78%. Consideramos que este evento pode estar relacionado com os rompimentos das ligações entre os anéis N-metilpirrol e o fragmento dicetonato, concomitantemente à vaporização destes anéis pirrólicos formados. Apesar do valor teórico para esse processo ser de 70%, a

sobreposição parcial com o evento seguinte e o fato da análise térmica não ser uma técnica tão precisa, flutuações como essa são esperadas. Por fim, entre 330 e 525 °C observa-se uma perda de massa correspondente a 19%, que pode ser atribuída a decomposição exotérmica do resíduo dicetonato. O pré-ligante **Hmppd** não possui dados reportados na literatura referentes à sua estabilidade térmica.

Figura 14 – Curvas de TGA e DTA do pré-ligante **Hmppd**.



Fonte: A autora (2023)

## 5.2 Complexo [Eu(mppd)<sub>3</sub>]

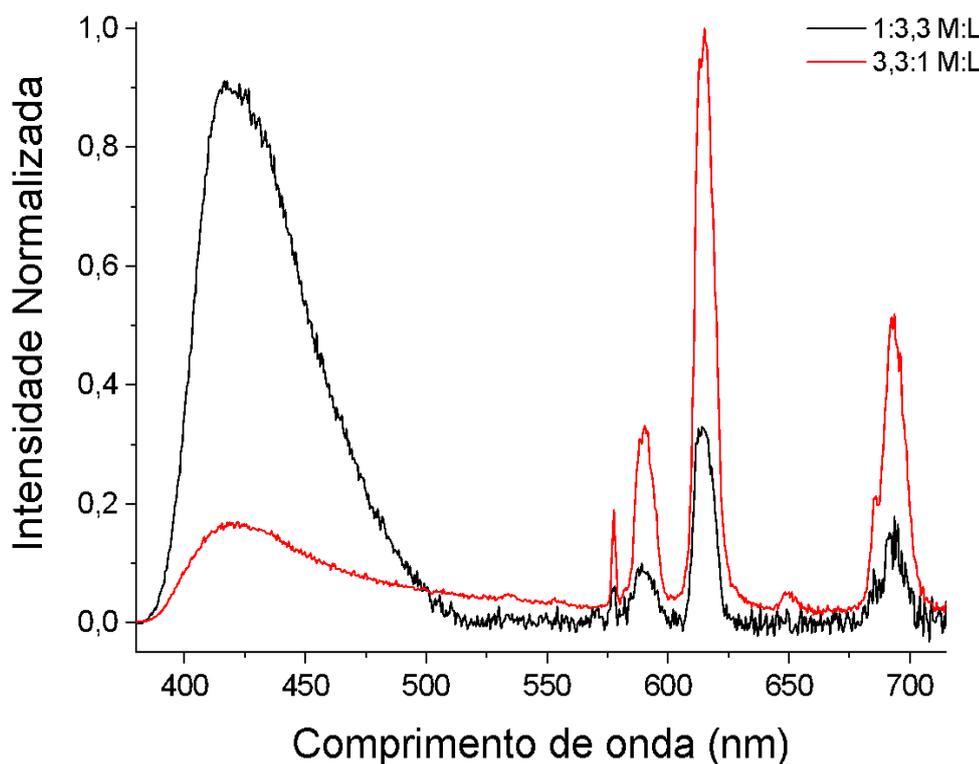
O complexo [Eu(mppd)<sub>3</sub>] foi obtido adicionando uma solução de triflato de európio (III) em acetonitrila a uma solução do ligante **mppd**, também em acetonitrila, como reportado por Yuasa e colaboradores (2017).

Na maioria dos casos, 3 equivalentes de ligantes β-dicetonatos (L<sup>-</sup>) são utilizados na reação com 1 equivalente do íon Ln<sup>3+</sup>, para a formação de complexos tris estáveis, na forma LnL<sub>3</sub>. No entanto, Yuasa e colaboradores (2017) relataram que o complexo formado entre Eu<sup>3+</sup> e **mppd** é muito lábil, de forma que os ligantes **mppd** estão parcialmente dissociados do íon metálico na solução. Assim, uma forma de evitar a

existência de ligantes não coordenados foi utilizar um excesso de íon metálico, resultando em uma proporção 3,3:1 de metal/ligante.

À vista disso, analisamos qualitativamente esse comportamento utilizando a espectroscopia de luminescência. A Figura 15 exibe os espectros de emissão de duas soluções do complexo em acetonitrila: uma na proporção estequiométrica 1:3,3 entre metal e ligante (curva preta), e a outra com proporção estequiométrica 3,3:1 metal/ligante (curva vermelha), mantendo a concentração do ligante fixada em  $0,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Podemos observar que em ambos os espectros há a presença da banda de fluorescência do ligante, com máximo em 417 nm, e das transições intraconfiguracionais típicas do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ,  $J = 0 - 4$ ). No entanto, no espectro da solução 1:3,3 M:L, a fluorescência do ligante domina o perfil espectral, representando 89% do espectro integrado. Esse resultado respalda o reportado na literatura (YUASA *et al.*, 2017) e, por esse motivo, o complexo a partir do triflato de  $\text{Eu}^{3+}$  e do pré-ligante **Hmppd** foi obtido na proporção metal/ligante 3,3:1.

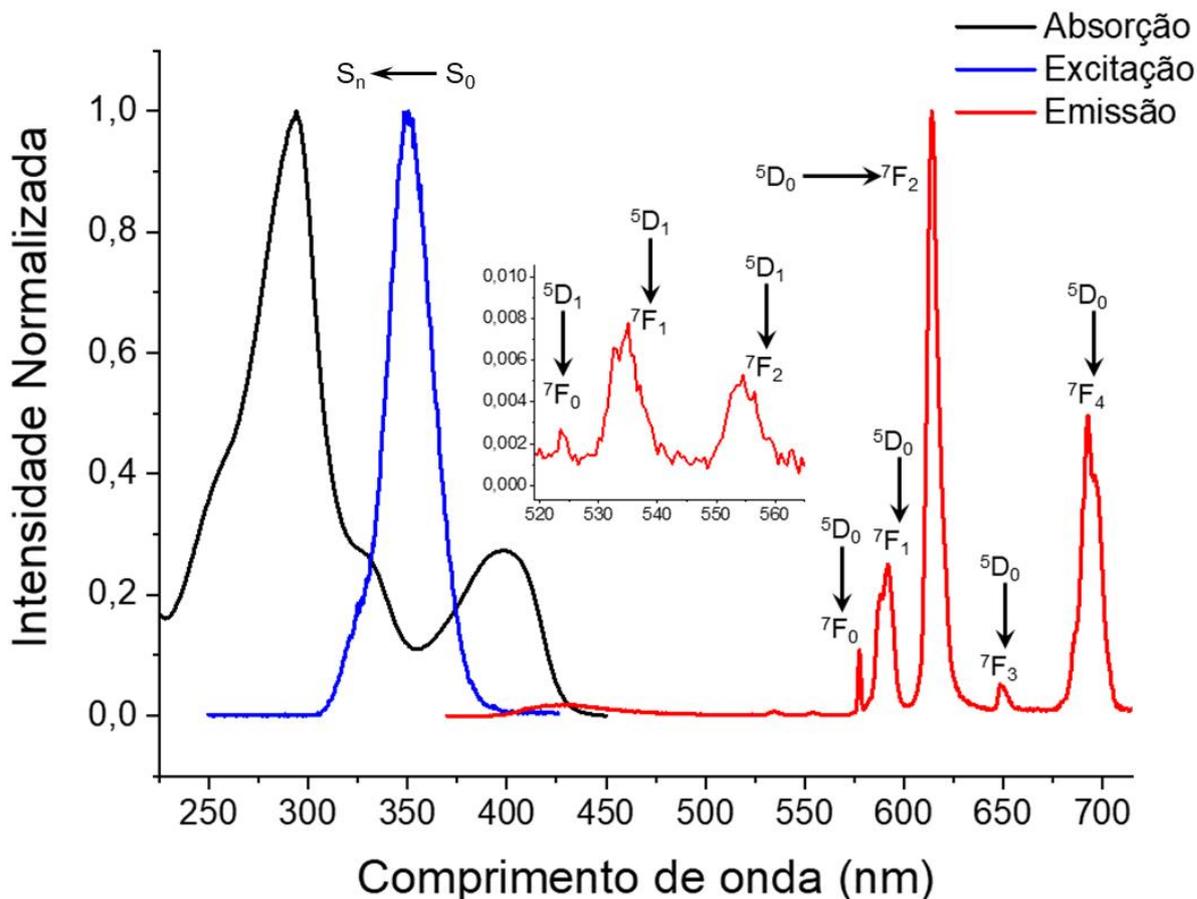
Figura 15 – Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{Ex}} = 349 \text{ nm}$ ) do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  em acetonitrila nas concentrações  $0,15 \times 10^{-4} \text{ M}$  de  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  e  $0,5 \times 10^{-4} \text{ M}$  de **Hmppd** (1:3,3 M:L; linha preta) e  $1,65 \times 10^{-4} \text{ M}$  de  $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  e  $0,5 \times 10^{-4} \text{ M}$  de **Hmppd** (3,3:1 M:L; linha vermelha).



Fonte: A autora (2023)

Na Figura 16 estão apresentados os espectros de absorção, emissão e excitação do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  em solução de acetonitrila. Vale destacar que o espectro de absorção apresenta os comprimentos de onda nos quais a amostra absorve luz, enquanto o espectro de excitação apresenta os comprimentos de onda que a amostra absorve e que irão resultar na emissão. O espectro de absorção de uma solução 0,1 mM do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  apresenta três bandas na região entre 230 e 438 nm, atribuídas a transições  $S_n \leftarrow S_0$  do ânion  $\beta$ -dicetonado (YUASA *et al.*, 2017). O espectro de excitação, adquirido com monitoramento da emissão em 614 nm, exibe apenas uma banda larga e assimétrica, com máximo em 350 nm, atribuída a absorções centradas no ligante **mppd** e relacionada a transições eletrônicas  $S_n \leftarrow S_0$ , evidenciando a atuação eficiente do ligante como sensibilizador da luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Ainda, não foram observadas transições intraconfiguracionais atribuídas ao íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

Figura 16 – Espectros de absorção, excitação ( $\lambda_{\text{Em}} = 614 \text{ nm}$ ) e emissão ( $\lambda_{\text{Ex}} = 343 \text{ nm}$ ) do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  em solução de acetonitrila.



O perfil espectral de emissão do complexo [Eu(mppd)<sub>3</sub>] é constituído pela banda de fluorescência do ligante, com máximo em 428 nm, e por bandas estreitas atribuídas às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ) com máximos em 577, 590, 613, 648 e 693 nm, respectivamente, características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo a transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (43% do espectro integrado) a mais intensa e principal responsável pela fotoluminescência vermelha do material. A existência da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  é um indicativo de que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está localizado em um ambiente de baixa simetria e possivelmente restrito aos grupos  $C_n$ ,  $C_{nv}$  ou  $C_s$  (TANNER, 2013). Além disso, são exibidas as transições do  $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 0, 1$  e  $2$ ) com máximos em 524, 535 e 554 nm, respectivamente, sendo um indicativo de que o nível  $^5D_1$  está sendo populado pelo tripleto do ligante e que este contribui para a população do nível  $^5D_0$  (BINNEMANS, 2015).

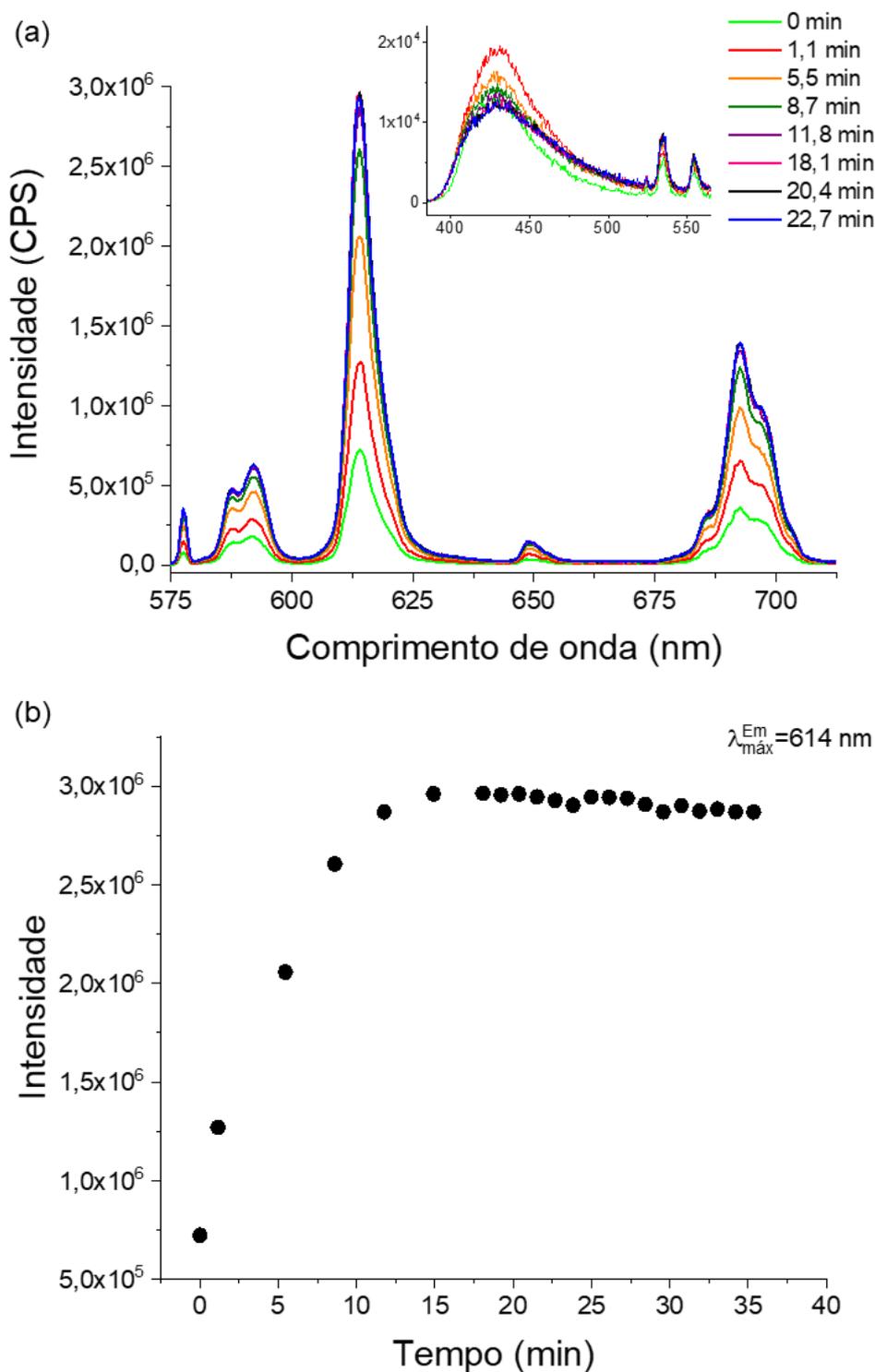
Como descrito na literatura, esse complexo sofre um processo de foto-oxidação levando a um aumento da intensidade de emissão. A foto-oxidação do complexo [Eu(mppd)<sub>3</sub>] foi investigada através da espectroscopia de luminescência. Inicialmente, foi conduzido um experimento irradiando uma solução de acetonitrila contendo o complexo por cerca de 35 min com comprimento de onda de irradiação de 344 nm. A maximização da resolução instrumental foi atingida com fendas de excitação e emissão das análises foram de 5 e 1 nm, respectivamente, de modo a utilizar o menor tempo de aquisição dos dados. Este tempo de obtenção dos espectros foi contabilizado no intervalo de fotoirradiação.

A Figura 17a exibe alguns dos espectros de emissão ( $\lambda_{\text{Ex}} = 349$  nm) obtidos durante o experimento de foto-oxidação do complexo [Eu(mppd)<sub>3</sub>] e podemos observar que, de fato, há um aumento na intensidade de emissão das transições f-f do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ao longo da fotoirradiação. Esse é um comportamento atípico em complexos  $\beta$ -dicetonados de európio, os quais são conhecidos por sua fotoinstabilidade à radiação ultravioleta.

O fenômeno de intensificação da emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  pode ser mais claramente observado na Figura 17b, através do acompanhamento da intensidade integrada da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (602 a 634 nm). Ao atingir aproximadamente 15 min de fotoirradiação, a intensidade de emissão do complexo atinge um patamar, que se mantém por pelo menos 15 min; a partir de então, inicia-se um lento, porém

perceptível, decaimento da intensidade, indicando um provável começo da fotodegradação do complexo.

Figura 17 – (a) Espectros de emissão do complexo durante fotoirradiação ( $\lambda_{irr} = 344$  nm) em solução de acetonitrila e (b) gráfico da intensidade integrada de emissão em 614 nm ( $\lambda_{Ex} = 349$  nm) versus tempo de fotoirradiação.

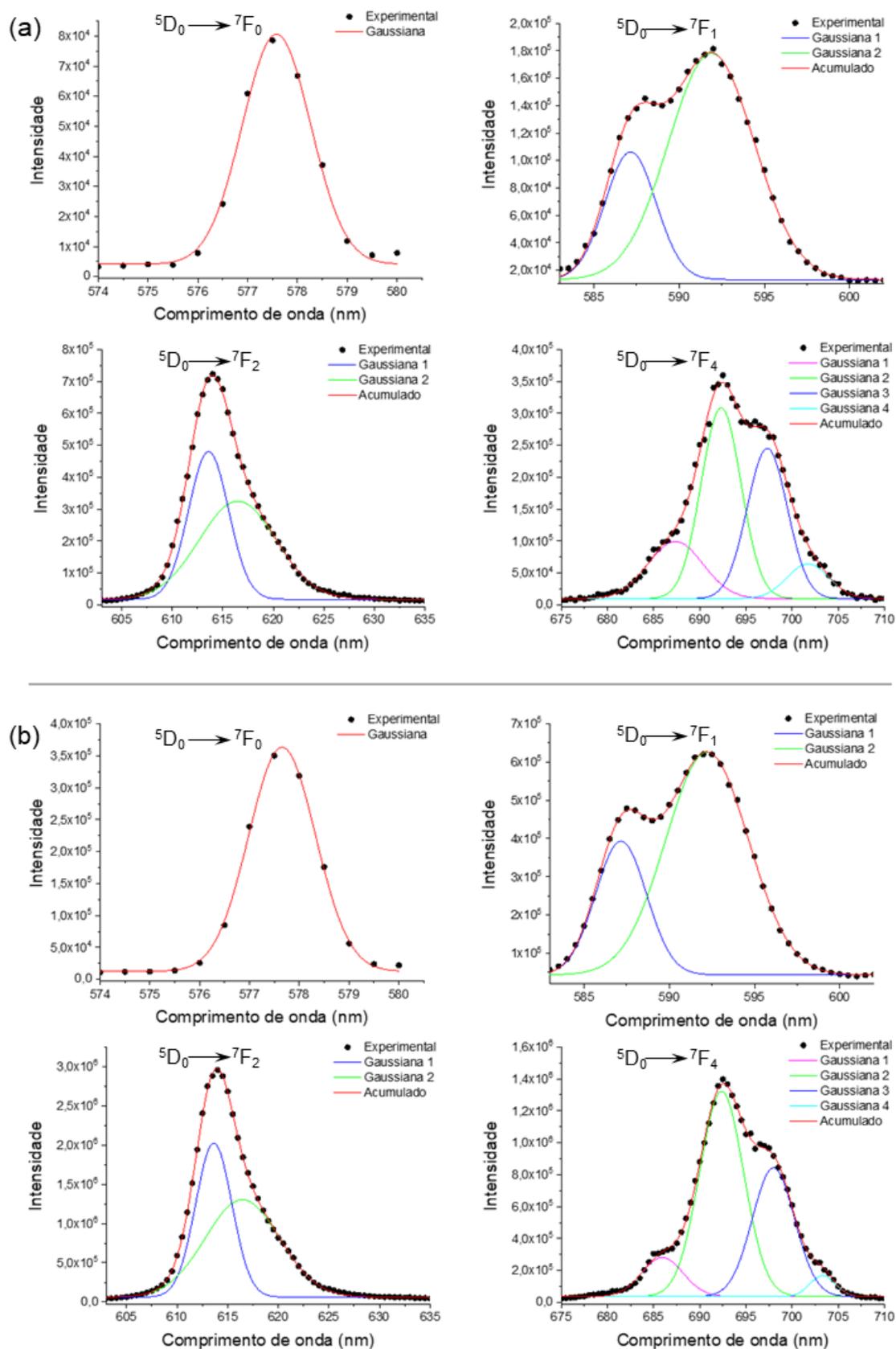


Fonte: A autora (2023)

Esta faixa de foto-oxidação do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  (de 0 a 15 min de exposição) exhibe o potencial deste material no desenvolvimento de um dosímetro de radiação UV para o monitoramento da exposição em um curto período de tempo.

A fim de determinar se a foto-oxidação do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  em  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$  afeta ou não a geometria do poliedro de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , uma vez que é possível observar a manutenção do perfil espectral das bandas de emissão do íon, as componentes *Starks* das bandas de emissão relacionadas às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2$  e  $4$ ) foram separadas por deconvolução (Figura 18). O número de bandas deconvoluídas corresponde ao número de níveis *Starks* dos estados  ${}^7\text{F}_J$ , decorrentes da quebra de degenerescência por efeitos da simetria do poliedro de coordenação do íon. Neste caso, os estados  ${}^7\text{F}_0$ ,  ${}^7\text{F}_1$ ,  ${}^7\text{F}_2$  e  ${}^7\text{F}_4$  exibem 1, 2, 2 e 4 componentes *Starks* para ambos os complexos. Ainda, a simetria local do íon  $\text{Eu}^{3+}$  nos complexos  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  e  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$  foi estimada como  $\text{C}_{4v}$  (BINNEMANS, 2015).

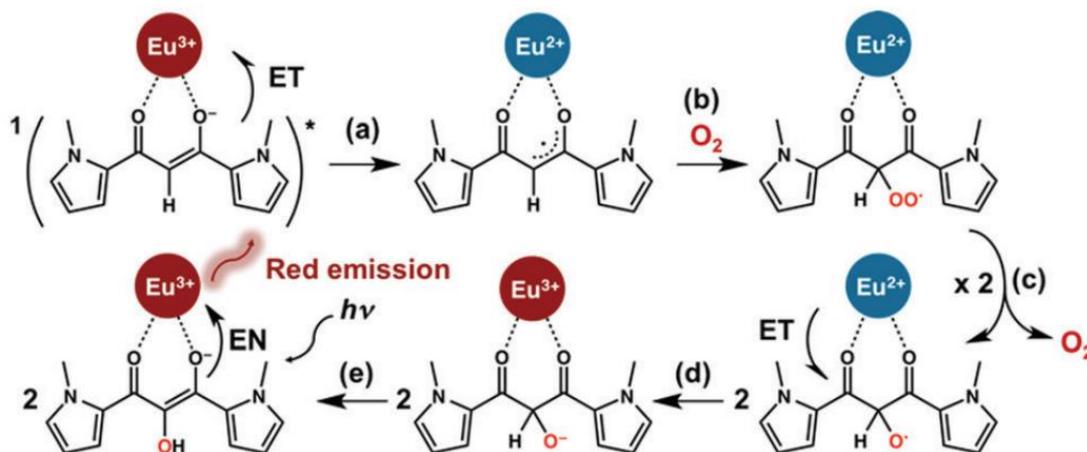
Figura 18 – Perfis deconvoluídos das bandas de emissão correspondentes às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  dos complexos  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  (a) e  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$  (b) em solução de acetonitrila



Fonte: A autora (2023)

Yuasa e colaboradores (2017) propuseram um mecanismo para a foto-oxidação do ligante **mppd** no complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd}_3)]$  (Esquema 4), no qual o íon  $\text{Eu}^{3+}$  atua de forma ativa. A transferência de carga fotoinduzida do ligante **mppd** para o centro metálico  $\text{Eu}^{3+}$  (TCLM) produz o radical **mppd** $\cdot$  e reduz o íon  $\text{Eu}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{2+}$  (Esquema 4a). O radical **mppd** $\cdot$  pode ser capturado pelo oxigênio molecular, resultando nos radicais peroxil **mppdO** $_2\cdot$  (Esquema 4b). A reação entre duas moléculas de radicais peroxil gera radical oxil **mppdO** $\cdot$ , além de oxigênio molecular (Esquema 4c). Na sequência, ocorre então uma transferência de elétron dos íons  $\text{Eu}^{2+}$  para os radicais oxil, fazendo com que o centro metálico volte ao seu estado de oxidação 3+ (Esquema 4d). Por fim, o ânion  $\beta$ -dicetonado se rearranja para o seu correspondente enolato, gerando o produto da fotorreação, o complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$  (Esquema 4e).

Esquema 4 – Mecanismo proposto por Yuasa e colaboradores (2017) para a foto-oxidação dos ligantes  $\beta$ -dicetonados no complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$ . Para fins de simplificação, apenas uma molécula do ligante está representada.

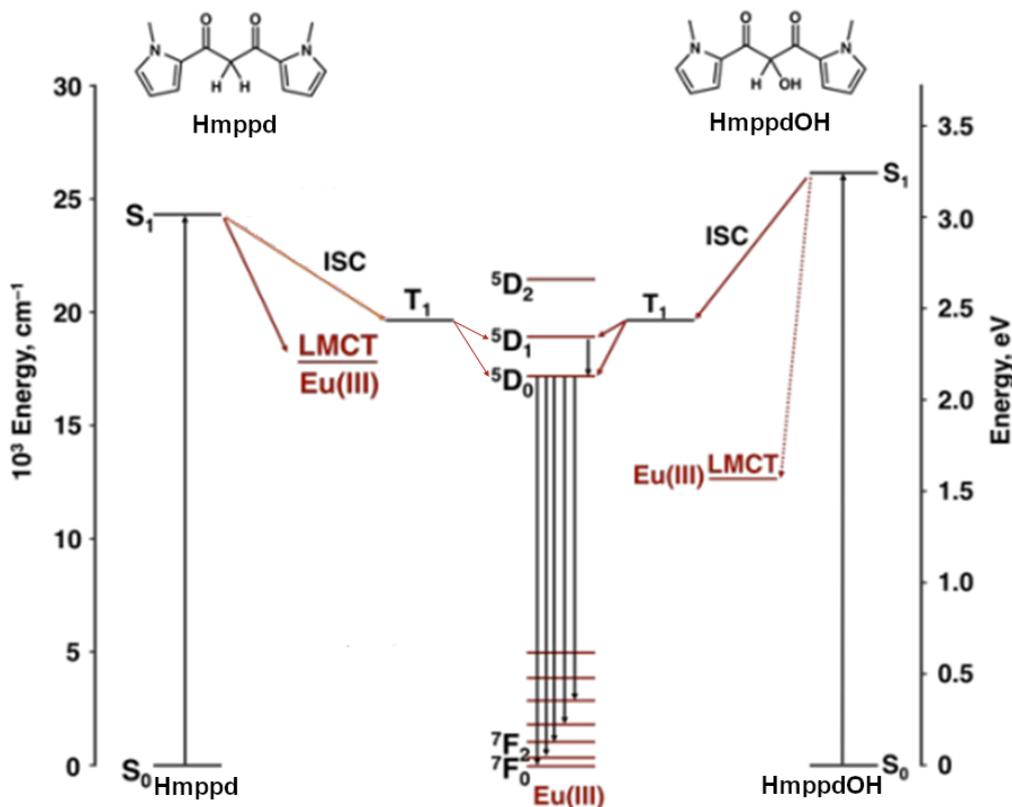


Fonte: Yuasa e colaboradores (2017)

De forma simplificada, o processo que ocorre durante a foto-oxidação é a substituição do próton do carbono  $\alpha$  por um radical hidroxila, como representado na Figura 19. À medida que o complexo é irradiado na presença de  $\text{O}_2$ , mais espécies de  $\alpha$ -hidroxi- $\beta$ -dicetona coordenadas ao íon  $\text{Eu}^{3+}$  são formadas, as quais possuem uma banda TCLM em  $\sim 12\,500\text{ cm}^{-1}$ , bem mais abaixo do nível emissor  $^5\text{D}_0$  ( $17\,250\text{ cm}^{-1}$ ) do  $\text{Eu}^{3+}$ . Esse novo estado TCLM, no  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$ , apresenta uma capacidade de desativação da luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  bem menor que no  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  e, por isto,

a luminescência é intensificada. Uma vez que todos os ligantes coordenados ao íon metálico estão oxidados, a intensidade de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  se mantém constante, sob irradiação.

Figura 19 – Diagrama de níveis de energia simplificado, ilustrando as transferências de energia entre os ligantes **Hmppd** e **HmppdOH** e o íon  $\text{Eu}^{3+}$



Fonte: Adaptado de Yuasa e colaboradores (2017)

### 5.3 Tentativas de produção de dispositivos luminescentes a base de mppd

Como mencionado anteriormente, Yuasa e colaboradores (2017) relataram um novo mecanismo que permite intensificar a luminescência no vermelho do complexo formado entre íons  $\text{Eu}^{3+}$  e o ligante **mppd** por foto-oxidação. Os resultados mostraram um aumento na intensidade de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  no intervalo de 40 minutos de irradiação por luz UV, na presença de oxigênio. Até então, o processo de foto-oxidação era considerado como um comportamento foto-degradativo de complexos quelatos de  $\beta$ -dicetonas, derivados de ácidos carboxílicos, entre outros (GAMEIRO, C. G. *et al.*, 2001; NOCKEMANN *et al.*, 2005).

Dessa forma, a proposta inicial deste trabalho foi inserir o pré-ligante **Hmppd** em hidrogéis a base de íons lantanídeos e H<sub>2</sub>IDA, LnIDA, para explorar as propriedades fotoluminescentes e reológicas do material final. A adição direta do ligante ao hidrogel antes que ocorresse o processo de gelificação, provavelmente permitiria a inserção desta nova estrutura na matriz supramolecular, conferindo ao hidrogel a capacidade de intensificar a luminescência. Considerando que interações com o hidrogênio  $\alpha$  do pré-ligante **Hmppd** poderiam bloquear a ocorrência da reação de foto-oxidação, fazendo com que a luminescência não seja intensificada, a inserção de moléculas que pudessem interagir por esta via, como pesticidas e fármacos, poderiam ocasionar efeito similar e viabilizar sua detecção.

Resultados preliminares mostraram que pequenas quantidades de etanol adicionadas ao hidrogel não interferem na sua estrutura ou propriedades espectroscópicas. Além disso, é conhecido que uma grande parcela de sínteses de complexos de lantanídeos  $\beta$ -dicetonatos são realizadas em meio etanólico (ABBAS; PATRA, 2022; CARLOTTO, A. *et al.*, 2020; HOODA *et al.*, 2022). Baseado nisso, foram testadas algumas rotas de inserção de **Hmppd** ao hidrogel EuIDA, resumidas previamente no Esquema 2.

A rota 1 de incorporação consistiu na inserção direta do pó do pré-ligante **Hmppd** à solução obtida logo após a primeira etapa de síntese do hidrogel. Após essa etapa de gelificação, obtivemos um hidrogel amarelado e turvo. Essa turbidez foi ficando cada vez mais evidente com o passar dos dias. A turbidez é um fator que afeta as análises por espectroscopia de luminescência pois há espalhamento de luz, influenciando na absorbância do composto e, conseqüentemente, na sua luminescência. Dessa forma, na rota 2 ao invés de adicionarmos diretamente o ligante, dissolvemos a mesma quantidade dele em 500  $\mu$ L de etanol e adicionamos a solução obtida após a primeira etapa de síntese. No entanto, o hidrogel obtido também apresentou turbidez.

Na rota 3, o pré-ligante foi dissolvido em 1 mL de etanol e inserido após a etapa de síntese de gelificação (etapa 2), deixando sob agitação por 24 horas em um frasco fechado. No entanto, o pré-ligante precipitou no hidrogel.

Em todas as rotas anteriores o ligante foi adicionado após a correção do pH da solução precursora do hidrogel, sendo introduzido, portanto, em um ambiente básico. Na tentativa seguinte (rota 4), adicionamos ao hidrogel 1 mL de uma solução etanólica

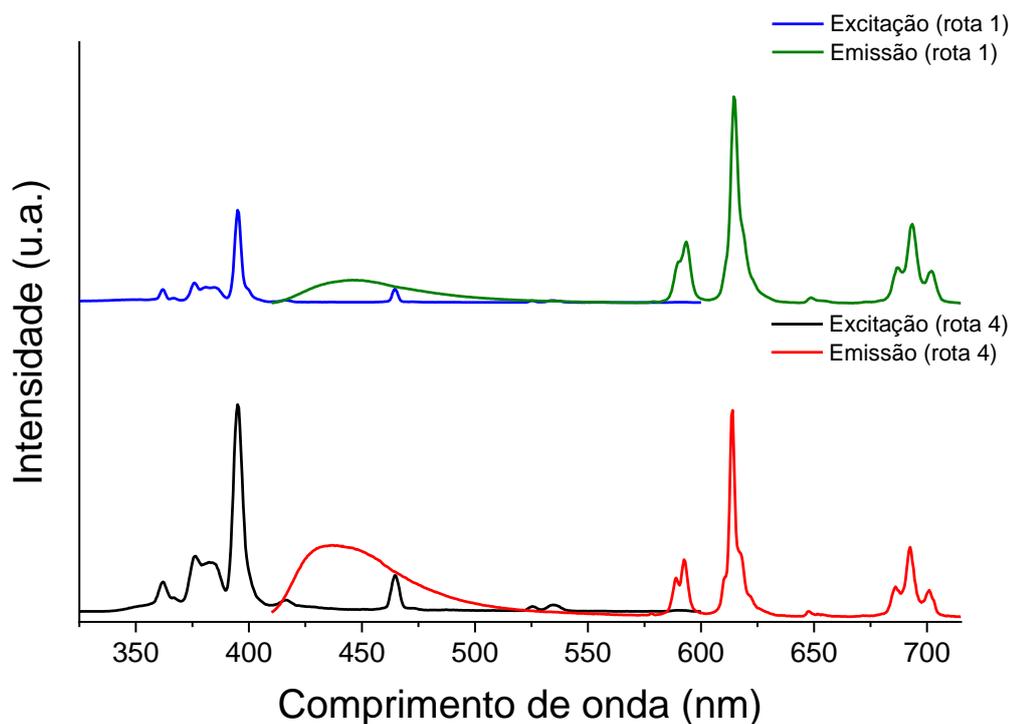
do sal do ligante preparado a partir da adição de NaOH 0,1 M, até pH = 6,5, propiciando a desprotonação da  $\beta$ -dicetona. Novamente, a turbidez do hidrogel aumentou com o passar do tempo.

A caráter de verificação das propriedades luminescentes, foram adquiridos os espectros de excitação e emissão dos hidrogéis híbridos obtidos a partir das rotas 1 e 4, escolhidos aleatoriamente.

Ambos os espectros de excitação ( $\lambda_{Em} = 615$  nm), exibidos na Figura 20, apresentaram o mesmo perfil espectral, exibindo apenas bandas estreitas com máximos em 362, 377, 395, 417, 465 e 529 nm, atribuídas respectivamente às transições  $^5D_4 \leftarrow ^7F_{0,1}$ ,  $^5G_J \leftarrow ^7F_{0,1}$ ,  $^5L_6 \leftarrow ^7F_{0,1}$ ,  $^5D_3 \leftarrow ^7F_{0,1}$ ,  $^5D_2 \leftarrow ^7F_{0,1}$  e  $^5D_1 \leftarrow ^7F_{0,1}$  do íon  $Eu^{3+}$ . Isso indica que o comportamento luminescente do hidrogel híbrido se dá exclusivamente via excitação direta no íon e, portanto, não houve coordenação do **mppd** aos íons  $Eu^{3+}$  presentes na matriz supramolecular.

Os perfis espectrais de emissão ( $\lambda_{Ex} = 395$  nm) de ambos os hidrogéis híbridos (Figura 20) são iguais ao reportado na literatura por Silva e colaboradores (2017) e são constituídos por bandas estreitas entre 590 e 700 nm, atribuídas às transições características do íon Eu (III),  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J = 1, 2, 3$  e  $4$ ) (BINNEMANS, 2015). Adicionalmente, o espectro de emissão exibe uma banda larga com máximo em 416 nm, atribuída a fluorescência do ligante **mppd**. Dessa forma, podemos concluir que não houve nenhum tipo de interação entre o ligante **mppd** e a matriz do hidrogel EuIDA.

Figura 20 – Espectros de excitação ( $\lambda_{Em} = 615 \text{ nm}$ ) emissão ( $\lambda_{Ex} = 344 \text{ nm}$ ) dos hidrogéis híbridos obtidos através das rotas 1 e 4.



Fonte: A autora (2023)

Visto que as vias adotadas para a inserção do ligante ao hidrogel de Eu (III) não apresentaram resultados satisfatórios, tentamos como alternativa a inserção do complexo  $\beta$ -dicetonado de Eu (III) ao hidrogel de Gd (III). Para isto, empregou-se uma metodologia baseada na descrita por Lima e colaboradores (2017) para a síntese do complexo. O método utilizado apresenta características de sínteses usuais de complexos  $\beta$ -dicetonados. Ele se baseia na reação química entre o cloreto de európio (III) e o pré-ligante **Hmppd** em meio etanólico, pH ~6,5, sob refluxo. No entanto, o espectro de emissão da solução etanólica do complexo não apresentou em seu perfil espectral transições intraconfiguracionais 4f-4f características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo um forte indicativo que não houve a complexação. Logo, não foi possível a efetiva inserção do material ao hidrogel de Gd (III).

Apesar de termos obtido sucesso na produção do complexo  $\beta$ -dicetonado em acetonitrila, a inserção de sua solução em acetonitrila entre as etapas de síntese do hidrogel não foi uma rota viável, devido à alta pressão de vapor e volatilidade do solvente. Como a metodologia de síntese do hidrogel é realizada sob pressão autogerada no micro-ondas, havia riscos de acidentes e danos ao equipamento. Dada

a inviabilidade da adição eficiente do ligante ou complexo à estrutura supramolecular do hidrogel EuIDA, buscamos como alternativa, a introdução do complexo em uma matriz polimérica.

A princípio, objetivou-se produzir fibras poliméricas contendo o complexo de Eu(III), empregando a técnica de eletrofiação. Essa técnica permite a obtenção de fibras maleáveis, com alta porosidade e alta relação entre área superficial e volume. Na eletrofiação utiliza-se uma solução de polímero que é bombeada através de uma seringa à qual é aplicada uma alta voltagem. A tensão aplicada induz um movimento de cargas na solução polimérica, levando a formação de uma gotícula da solução na ponta do bico ejetor. À medida que a tensão aplicada aumenta, a gotícula sofre um estiramento aproximadamente cônico (cone de Taylor). Quando as forças eletrostáticas se tornam maiores do que a tensão superficial do líquido polimérico, a gota da solução polimérica é ejetada em direção a um coletor (geralmente formado por uma simples folha de alumínio) formando um filete contínuo de solução (CHUANGCHOTE; SAGAWA; YOSHIKAWA, 2009; RAHMATI *et al.*, 2021). Durante a trajetória, o filete de solução passa por movimentos de chicote e, enquanto o jato é esticado em diâmetros menores, o solvente evapora e o polímero solidifica, formando uma camada de fibras alongadas depositadas no coletor. Na eletrofiação diversos parâmetros afetam a morfologia das fibras e devem ser controlados durante o processo, como por exemplo tensão elétrica, fluxo, distância entre o bico ejetor e o coletor, peso molecular do polímero, concentração da solução e as propriedades físico-químicas do solvente (condutividade, constante dielétrica, tensão superficial) (CASTRO; CAMPOS; MEI, 2021; LURAGHI; PERI; MORONI, 2021).

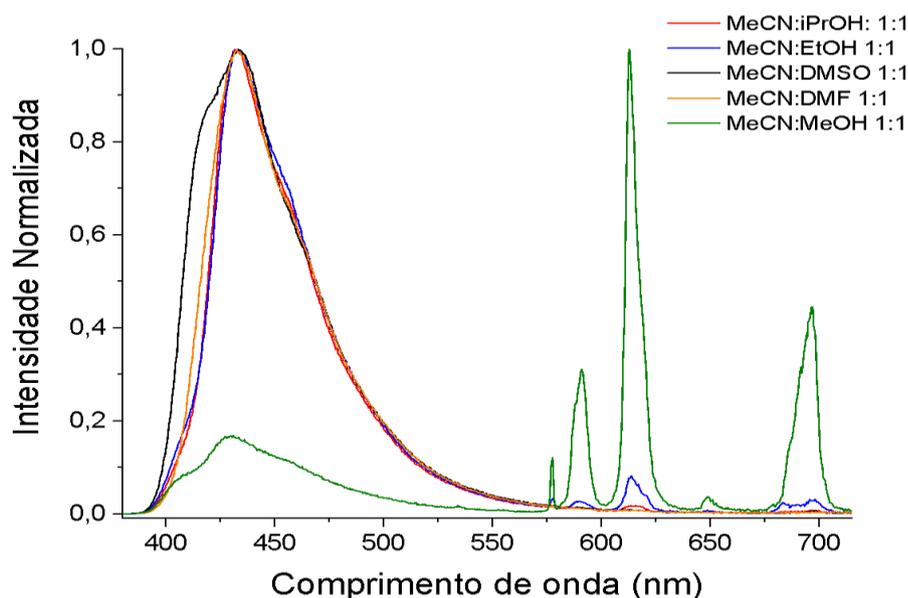
Sendo assim, a acetonitrila pura foi utilizada como solvente para a eletrofiação do polímero com o complexo incorporado. Foram preparadas soluções de PVP 55 000 a 7, 8 e 9% e, PVP 360 000 a 6, 7 e 8%. Durante os experimentos, os parâmetros como distância entre o bico ejetor e coletor, tensão e vazão foram ajustados de acordo com as características de cada solução polimérica. No entanto, não obtivemos sucesso na obtenção de um filme uniforme.

Primariamente devido à alta volatilidade do solvente, o processo de *electrospraying* se tornou mais favorecido em relação ao *electrospinning*. Tanto a seringa, através da qual a solução polimérica estava sendo bombeada, quanto o próprio bico ejetor ficaram obstruídos diversas vezes pelo próprio polímero, pois o

solvente evaporava rápido demais. A alternativa de diminuir a concentração do polímero para evitar tais obstáculos também não foi viável, pois as soluções poliméricas já apresentavam visualmente baixa viscosidade.

Tendo isso em vista, realizamos testes de estabilidade do complexo, frente a diferentes solventes usualmente empregados em eletrofição, sempre em mistura com acetonitrila, para avaliar a viabilidade do uso dessas soluções na obtenção de filmes por eletrofição. Na Figura 21 estão apresentados os espectros de emissão do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  dissolvido em cada uma das misturas de solventes avaliadas. Podemos observar que apenas o espectro referente à mistura MeCN:MeOH 1:1 exibe perfil espectral compatível ao da solução do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  em acetonitrila (Figura 16). Isto indica que não houve alteração na estrutura do complexo em questão.

Figura 21 – Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$ ) de soluções do complexo de  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  em misturas de diferentes solventes com acetonitrila na proporção de 1:1.



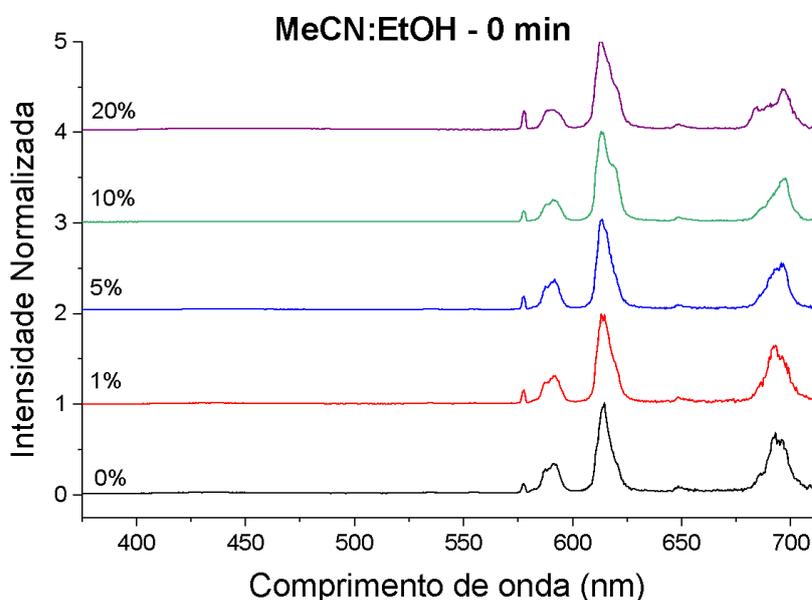
Fonte: A autora (2023)

Embora na solução MeCN:EtOH 1:1 sejam observadas as transições f-f do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , a banda de fluorescência do ligante é cerca de 13x mais intensa que a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Para os demais sistemas, não foram observadas bandas referentes a emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , ou estas eram pouco intensas. Em virtude disto, investigamos de forma mais detalhada os efeitos de diferentes proporções de MeOH e EtOH nas

propriedades luminescentes da solução do complexo de  $\text{Eu}^{3+}$ . Para tal, comparamos soluções à 1, 5, 10 e 20% de cada solvente com acetonitrila.

Os perfis espectrais de emissão das soluções do complexo  $[\text{Eu}(\text{mpdd})_3]$  nas misturas dos solventes acetonitrila e etanol (Figura 22), nas proporções indicadas, exibiram mudanças significativas já a partir de 10%, indicando alterações no ambiente de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Estas mudanças nos perfis espectrais foram mais expressivas nas bandas das transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (614 nm) e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  (697 nm). Portanto, não foi possível utilizar uma mistura entre acetonitrila e etanol para produzir os filmes por eletrofição.

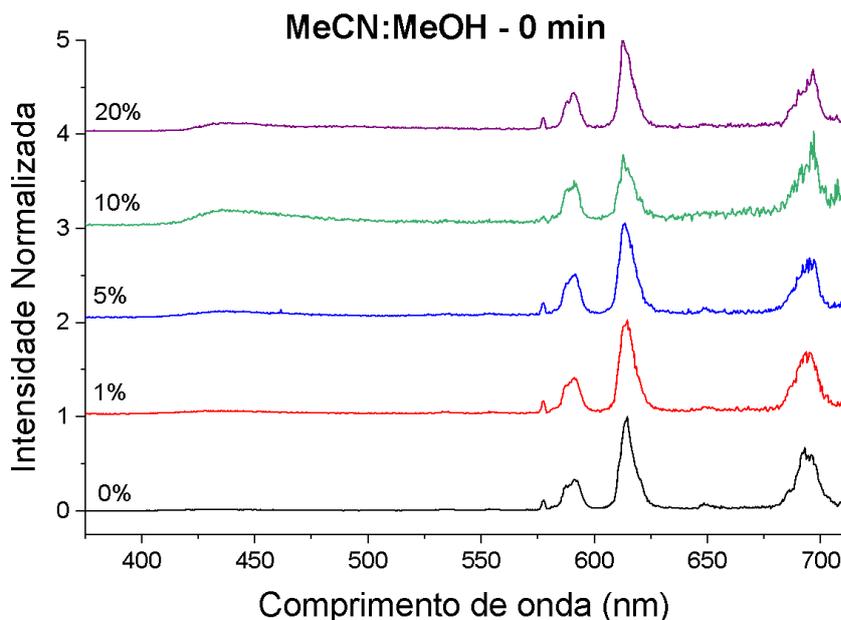
Figura 22 – Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{Ex}} = 311 \text{ nm}$ ) do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  em etanol/acetonitrila nas proporções 1, 5, 10 e 20%.



Fonte: A autora (2023)

Já nas soluções em acetonitrila/metanol, os perfis espectrais de emissão (Figura 23) apresentaram um aumento de 45% na largura a meia altura da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (614 nm) apenas a partir da solução com 10% de MeOH. Dessa forma, as proporções das misturas utilizadas não levaram a mudanças significativas no perfil espectral de emissão do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$ , na solução polimérica a ser eletrofiada.

Figura 23 – Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{Ex}} = 305 \text{ nm}$ ) do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  em metanol/acetonitrila nas proporções 1, 5, 10 e 20%.



Fonte: A autora (2023)

No entanto, as misturas de solventes que não apresentaram mudanças no perfil espectral de emissão ainda estão em proporções muito pequenas para serem um contraponto na volatilidade da acetonitrila. Além disso, o complexo quando estava em misturas de outros solventes não apresentava o processo de foto-oxidação. Portanto, o estudo do complexo em solução de acetonitrila se torna o caminho mais eficiente até o momento.

#### 5.4 Estudo de fotodegradação do complexo foto-oxidado $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$

A fotoinstabilidade à radiação UV de complexos  $\beta$ -dicetonatos de íons lantanídeos é descrita na literatura, no entanto, seu mecanismo ainda não está elucidado (GAMEIRO, Cristiana G. *et al.*, 2002; QUIRINO, W. *et al.*, 2011). Como visto, essa instabilidade pode estar relacionada a um processo descoordenação do ligante ou até mesmo a degradação do ligante, parcial ou totalmente, por exemplo. Baseado nisso, um estudo preliminar de fotoestabilidade foi realizado para investigar o potencial de uma solução do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$ , em acetonitrila, como possível dosímetro de radiação UV opticamente estimulado.

Este estudo foi motivado pela descrição na literatura do processo de intensificação da luminescência do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  por foto-oxidação (YUASA

*et al.*, 2017), levando a crer que o complexo foto-oxidado seria fotoestável. No entanto, os estudos realizados no presente trabalho revelaram que o composto foto-oxidado apresenta instabilidade à radiação UV. Ou seja, o complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  apresenta comportamento único, quando exposto à radiação UV, onde se verifica uma inicial intensificação da luminescência, seguida por um platô e, por fim, uma posterior supressão gradativa da luminescência. Observando esse comportamento, realizamos um estudo preliminar de fotoestabilidade do complexo foto-oxidado para investigar o potencial de uma solução do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$ , em acetonitrila, como possível dosímetro de radiação UV opticamente estimulado, e explorar esse comportamento duplo do complexo.

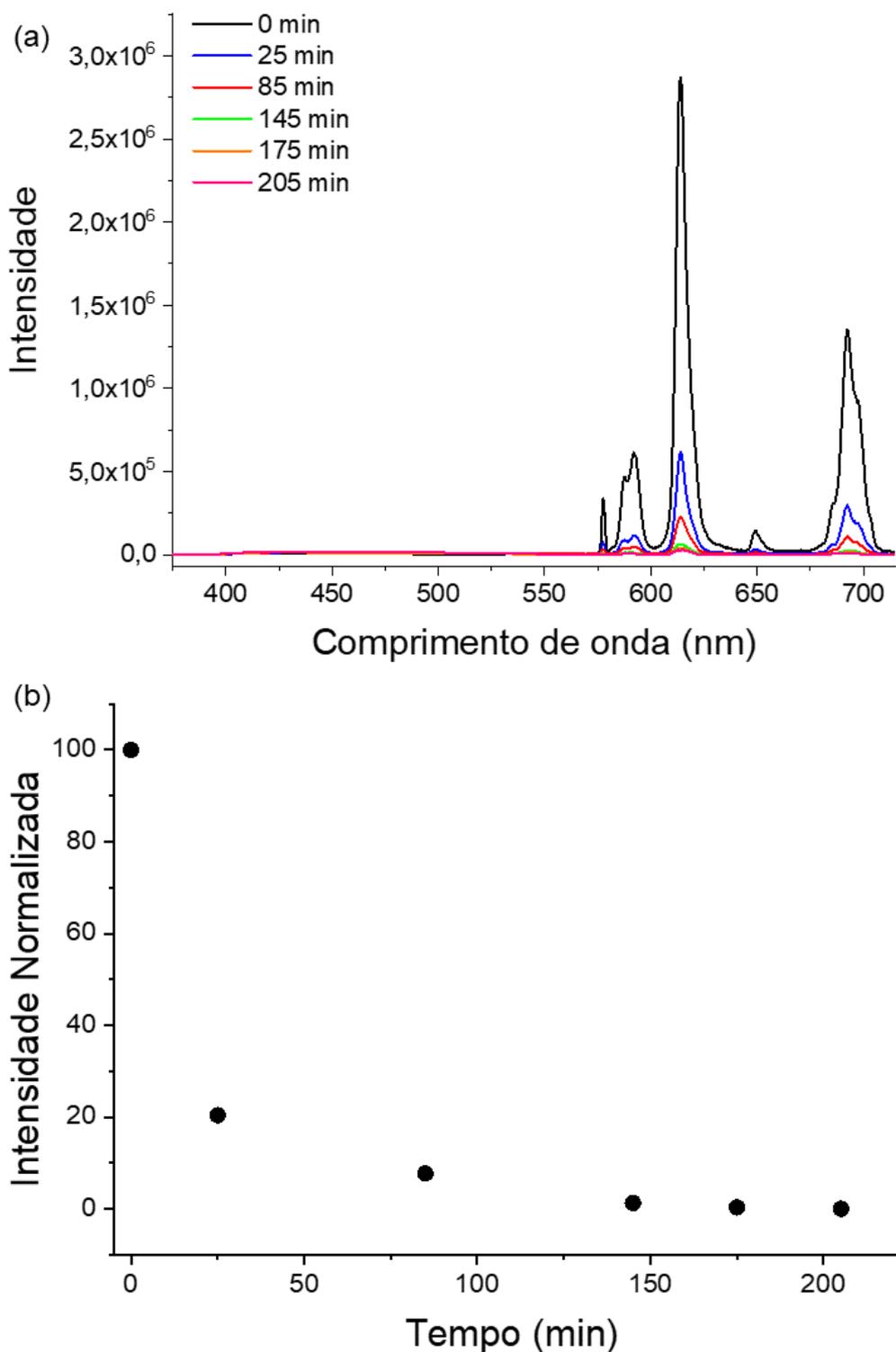
As medidas de fotoestabilidade do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$  foram realizadas em solução de acetonitrila, utilizando um espectrofluorímetro para irradiação da amostra, em virtude do equipamento disponível (radiômetro UV), e mais adequado para este estudo, estar descalibrado até a redação desse manuscrito.

Uma solução do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  foi aerada e exposta à radiação UV ( $\lambda_{\text{irr}} = 343 \text{ nm}$ ) por 15 min até que foto-oxidasse completamente, sendo convertido no complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$ . Então, essa solução do complexo foto-oxidado,  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$ , foi exposta à radiação UV na região de máxima absorção do ligante, em 343 nm. O parâmetro utilizado para acompanhar a fotodegradação do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$  foi a área integrada da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , pois os efeitos são mais evidentes em comparação à transição  $\text{S}_n \rightarrow \text{S}_0$  do ligante, uma vez que a luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  é mais sensível a mudanças no ambiente químico e é a mais intensa das transições observadas para a luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$ .

A Figura 24 exhibe o comportamento de variação da intensidade de emissão da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  em função do tempo de estimulação por modulação contínua. Como apresentado anteriormente, o complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  exhibe dois intervalos de tempo que variam de formas diferente com a exposição à radiação UV. Durante os 15 minutos iniciais de exposição, ocorre um processo de foto-oxidação e a intensidade de emissão aumenta exponencialmente. Nesse momento, ocorre a formação da espécie  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$ . Nos 15 minutos seguintes, a intensidade de emissão se mantém, indicando que a taxa de formação do complexo foto-oxidado e sua fotodegradação são equivalentes. A partir de então é possível observar um decaimento exponencial da intensidade de emissão com o tempo de irradiação. Deste

ponto em diante, o processo de fotodegradação passa a ser mais dominante. Portanto, o espectro de 0 min refere-se ao complexo foto-oxidado no início do platô.

Figura 24 – (a) Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{Ex}} = 343 \text{ nm}$ ) e (b) Intensidade integrada da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  ( $\lambda_{\text{Ex}} = 343 \text{ nm}$ ) em função do tempo de exposição do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$



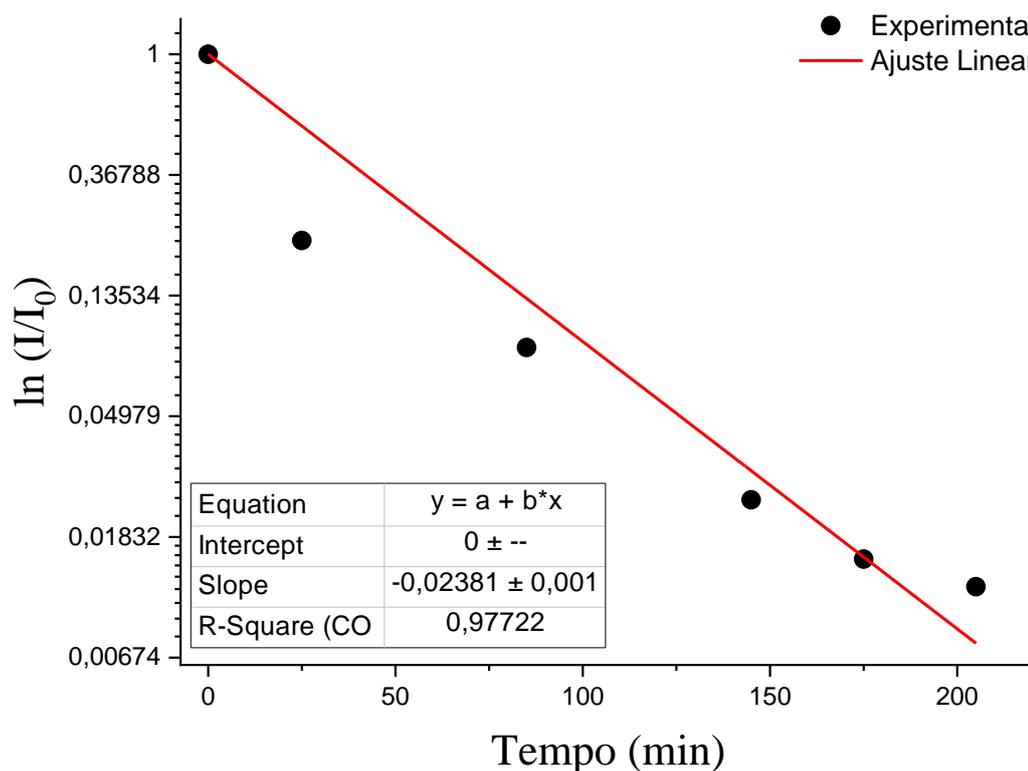
Foi possível observar que o complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$  perde 80% da sua luminescência após 25 minutos de exposição. Isso sugere a ocorrência de dois processos possíveis: i) nos primeiros 25 min a taxa de foto-oxidação da reação  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3] \xrightarrow{\text{O}_2} [\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$  diminui e não é mais significativa frente à taxa de fotodegradação, ou ii) interferência de algum produto de fotodegradação acelerando o processo de fotodegradação do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$ . Estas possibilidades serão estudadas em um momento posterior. Para quantificar a fotodegradação do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$ , será necessário realizar medidas da dose de exposição de radiação UV em função do tempo.

Considerando que em soluções diluídas a intensidade da luminescência é diretamente proporcional a concentração, pode-se empregar o modelo cinético de primeira ordem, representado na equação 6 abaixo, para avaliar a reação de fotodegradação do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$ .

$$I = I_0 e^{-kt} \quad (6)$$

Onde  $I$  e  $I_0$  são as intensidades integradas no tempo  $t$  e inicial, respectivamente,  $k$  é a constante de velocidade e  $t$  é tempo. Na Figura 25 está apresentada a dependência do logaritmo natural da razão  $I/I_0$  em função do tempo de exposição ajustados em um modelo linear. Os valores obtidos foram de  $k = 0,024 \text{ s}^{-1}$  e  $R^2 = 0,98$ . O ajuste adequado dos dados a esse modelo reforça a ocorrência de um processo unimolecular de fotodegradação, uma vez que reações de primeira ordem são unimoleculares, e refuta a hipótese da participação de subprodutos da reação no mecanismo. Esse comportamento mostra o potencial do complexo foto-oxidado como potencial dosímetro de radiação UV.

Figura 25 – Cinética da fotodegradação do complexo [Eu(mppdOH)<sub>3</sub>] sob exposição a radiação UV (343 nm)



Fonte: A autora (2023)

Por fim, a solução do complexo [Eu(mppdOH)<sub>3</sub>], em acetonitrila, se mostrou promissora para o desenvolvimento de sensor de radiação UV, entretanto, a não reutilização da solução representa uma possível limitação.

### 5.5 Propriedades termométricas

Como o complexo tanto antes quanto após a foto-oxidação apresenta bandas de transferência de carga e essas bandas poderem participar ativamente na desativação da luminescência do Eu<sup>3+</sup>, resolveu-se explorar as propriedades termométricas do complexo foto-oxidado uma vez que a energia das bandas TCLM é dependente da temperatura.

O comportamento termométrico do complexo [Eu(mppdOH)<sub>3</sub>] foi investigado em solução de acetonitrila, dentro do intervalo de tempo de irradiação no qual a intensidade de emissão se manteve constante, tal como visto no estudo de foto-oxidação.

Observamos que a intensidade de emissão relacionada ao íon  $\text{Eu}^{3+}$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  ( $I_{\text{ion}}$ ), diminui com o aumento progressivo da temperatura (Figura 26a), sem mudanças significativas no perfil espectral, indicando a ausência de distorções na geometria de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$  induzidas pela variação de temperatura. Por outro lado, a intensidade de emissão do ligante ( $I_{\text{ligante}}$ ) não sofre alterações significativas em função do aquecimento (Figura 26b). Com este comportamento, como parâmetro termométrico ( $R$ ), utilizou-se a razão entre as intensidades integradas das transições  $S_1 \rightarrow S_0$  do ligante (434 nm) e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  (614 nm), na faixa de temperatura de 308 a 323 K. Como a intensidade de emissão do ligante não é afetada pela temperatura, ela pode ser utilizada como referência. Por este motivo, este termômetro pode ser chamado de autorreferenciado.

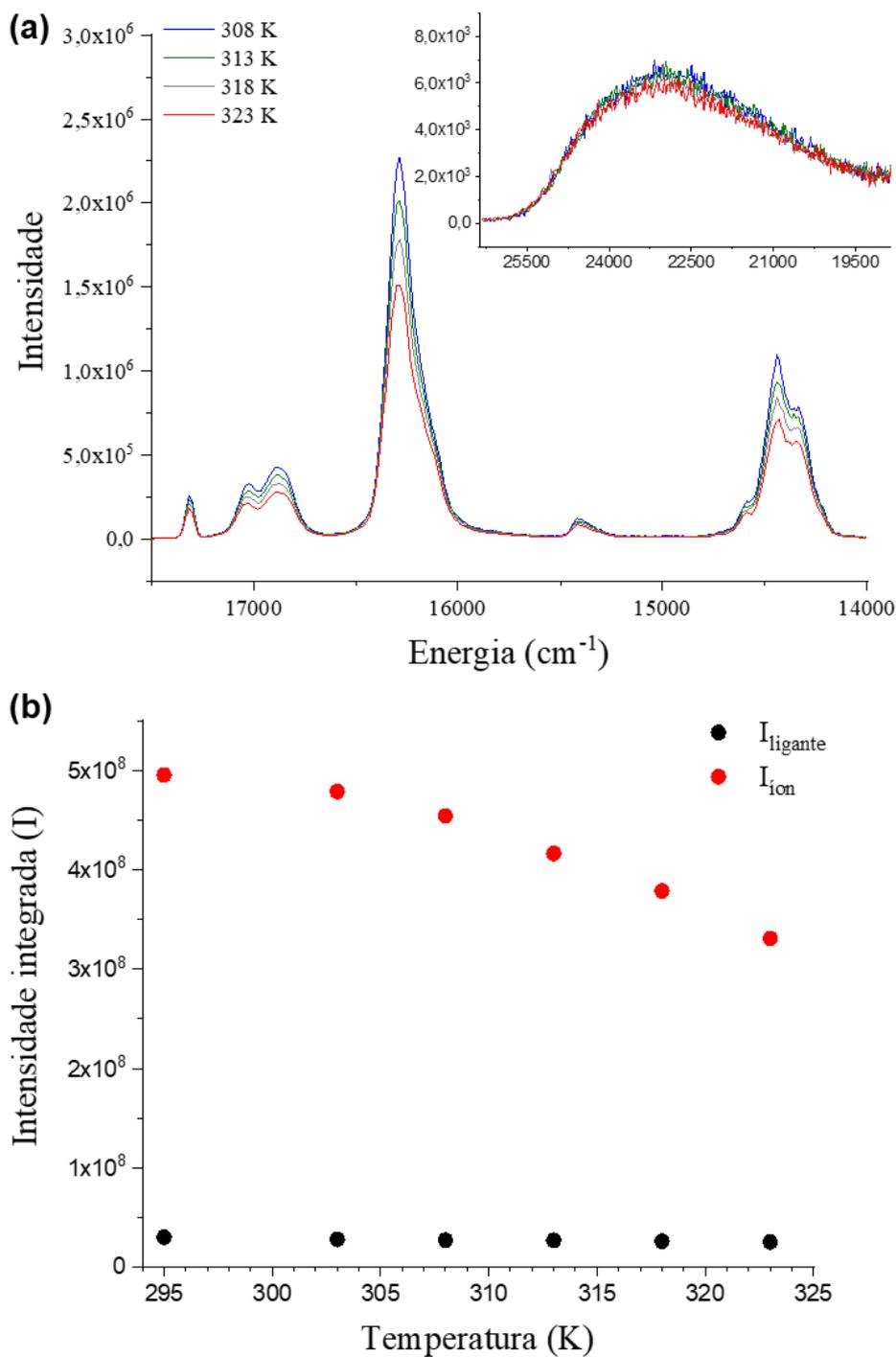
Vale enfatizar que, quando o parâmetro termométrico é calculado com base nas intensidades integradas, a integração do espectro de emissão deve ser feita com o *plot* intensidade *versus* energia e não intensidade *versus* comprimento de onda, para evitar interpretações incorretas (BRITES, Carlos D.S.; BALABHADRA; CARLOS, Luís D., 2018).

Dessa maneira, utilizamos a intensidade integrada do ligante como denominador da razão, pois as mudanças de intensidade seriam matematicamente mais simples de serem visualizadas. A dependência do parâmetro termométrico  $R = \frac{I_{\text{ion}}}{I_{\text{ligante}}}$  com a temperatura pode ser racionalizada por um caso particular do modelo de Mott-Seitz no qual uma das transições exibe uma dependência com a temperatura muito menor que a outra transição (ROCHA, J.; BRITES, Carlos D.S.; CARLOS, Luís D., 2016), dada pela seguinte equação (7):

$$R = \frac{R_0}{1 + B e^{\frac{k}{T}}}, \quad k = \frac{\Delta E}{k_B} \quad (7)$$

Em que  $R_0$  é a razão das intensidades em  $T = 0$  K,  $B$  é o fator pré-exponencial,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\Delta E$  é a energia de ativação do processo de supressão e  $T$  é a temperatura absoluta.

Figura 26 – (a) Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{Ex}} = 343 \text{ nm}$ ) e (b) Intensidades integradas das transições  $S_1 \rightarrow S_0$  ( $I_{\text{ligante}}$ ) e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ( $I_{\text{ion}}$ ), sob excitação de 343 nm, em função da temperatura do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$ .

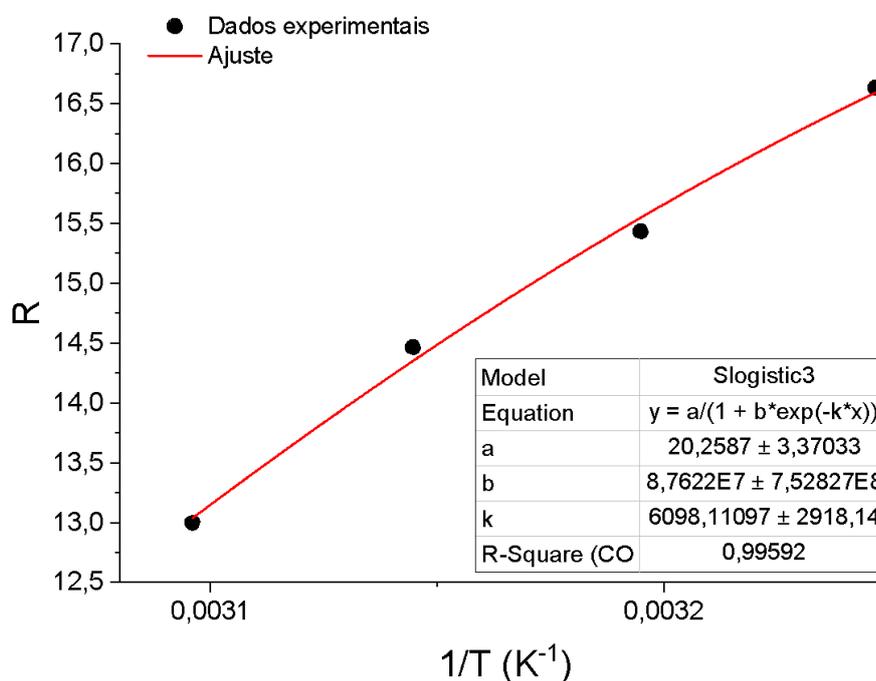


Fonte: A autora (2023)

A Figura 27 apresenta a resposta termométrica de uma solução do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$ , R, em função do inverso da temperatura. Os valores resultantes do

ajuste são  $R_0 = 20,26$ ,  $B = 8,76 \times 10^7$  e  $\Delta E = 4.239 \text{ cm}^{-1}$ , com um coeficiente de correlação  $R^2 = 0,99$ .

Figura 27 – Parâmetro termométrico  $R = \frac{I_{ion}}{I_{ligante}}$  do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$  em função de  $1/T$



Fonte: A autora (2023)

Os mecanismos de supressão mais comuns para complexos considerados no modelo Mott-Seitz são: (i) retrotransferência do nível  $^5D_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  para o nível tripleto do ligante, (ii) bandas de transferência de carga ligante-metal (TCLM) e, (iii) relaxação multifonon (BERRY; MAY; XU, H., 1996; GERASIMOVA *et al.*, 2006). Considerando que o *gap* de energia entre o nível  $^5D_0$  e a banda de transferência de carga (TC) é de  $\sim 4.750 \text{ cm}^{-1}$ , pois a banda TC está abaixo do nível  $^5D_0$ ; e a separação energética entre o nível  $^5D_0$  e o estado tripleto do ligante é de  $\sim 2.450 \text{ cm}^{-1}$  (YUASA *et al.*, 2017), supõe-se que a banda de TC seja o principal mecanismo de supressão da luminescência, pois possui um *gap* de energia mais próximo da energia de ativação encontrada pelo modelo Mott-Seitz. Todavia, o fato de Yuasa e colaboradores (2017) não terem adquirido o espectro de fosforescência resolvido no tempo para o complexo análogo de  $\text{Gd}^{3+}$ , põe em dúvida o valor do estado tripleto reportado.

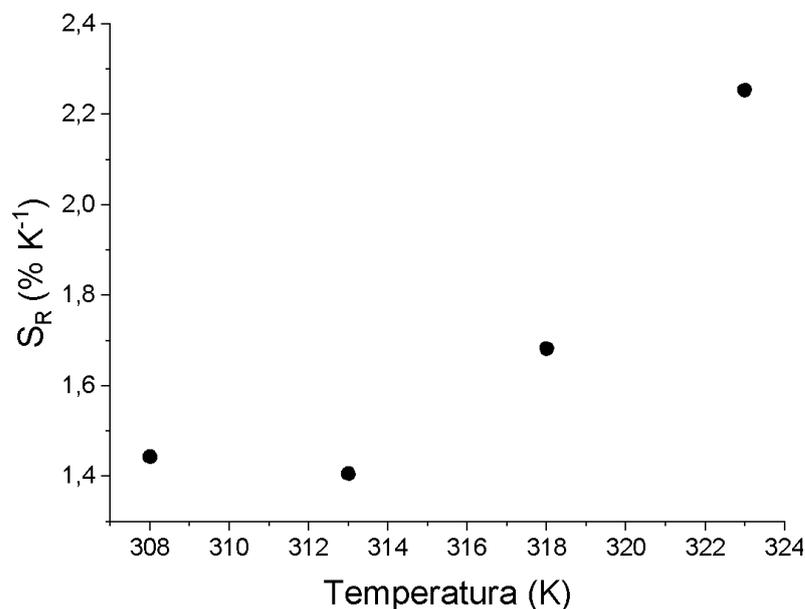
A performance do termômetro luminescente é avaliada com base na sensibilidade térmica relativa ( $S_R$ ), como definida na equação 5, mencionada anteriormente, que permite comparar o seu desempenho com outros termômetros na mesma faixa de temperatura, independentemente da sua origem.

$$S_R = \frac{1}{R} \left| \frac{dR}{dT} \right| \times 100 \quad (5)$$

A dependência térmica da sensibilidade relativa é apresentada na Figura 28. O termômetro opera com  $S_R > 1,4\% \text{ K}^{-1}$ , com um valor máximo de  $S_{RM} = 2,25\% \text{ K}^{-1}$ . Cabral e colaboradores (2018) reportaram uma sensibilidade relativa máxima de  $1,98\% \text{ K}^{-1}$  em  $323 \text{ K}$  para o complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{pyphen})]$ , utilizando como parâmetro termométrico o tempo de vida do estado emissor  $^5\text{D}_0$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

Silva e colaboradores (2019) desenvolveram um nanotermômetro baseado no compósito  $(\text{ZIF-8}, \text{Eu}_{20}) @ \text{AuNP}$ , utilizando como parâmetro termométrico a razão  $R = \frac{I_{\text{ligante}}}{I_{\text{Eu}}}$ , em que  $I_{\text{ligante}}$  refere-se a fluorescência dos anéis imidazólicos do ligante. A sensibilidade relativa determinada foi de  $0,55$  a  $0,75\% \text{ K}^{-1}$ , na faixa de  $293$  a  $333 \text{ K}$ .

Figura 28 – Sensibilidade térmica relativa ( $S_R$ ) em função da temperatura, do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$



Fonte: A autora (2023)

Yanagisawa e colaboradores (2018) reportaram as propriedades termo-dependentes do termômetro molecular dinuclear [EuTb(tmh)<sub>6</sub>dpbp] (tmh = tetrametil heptanodionato; dpbp = 4,4'-bis(difenil fosforil) bifenil), utilizando como parâmetro termométrico a razão entre as intensidades de emissão de ambos os íons Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup> ( $A_{Eu}/A_{Tb}$ ). A faixa de temperatura estudada foi de 88 a 400 K, apresentando o maior valor de  $S_R$  de 2,2 % K<sup>-1</sup> em 88 K. Além disso, a sensibilidade relativa diminui com o tempo, chegando a 0,4 %K<sup>-1</sup> em 300 K e 0,3% K<sup>-1</sup> em 350 e 400 K. Apesar da faixa de temperatura reportada ser maior do que a apresentada neste manuscrito, a  $S_{RM}$  obtida pelos autores é inferior ao valor de  $S_{RM}$  determinada pelo termômetro [Eu(mppdOH)<sub>3</sub>].

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O pré-ligante  $\beta$ -dicetonato, **Hmppd**, foi sintetizado com rendimento de 11% e a sua obtenção foi evidenciada por RMN DE  $^1\text{H}$  e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. O ponto de fusão do pré-ligante de  $120\text{ }^\circ\text{C}$  foi determinado por análise térmica.

Foi sintetizado e caracterizado o complexo de lantanídeo  $\beta$ -dicetonato  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  em solução de acetonitrila e foram investigados a fotoestabilidade e as propriedades termométricas da sua forma foto-oxidada,  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$ .

As propriedades espectroscópicas do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  revelaram que o ligante **mppd** atua como um eficiente sensibilizador da luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , resultando na emissão predominante no vermelho. Ainda, a foto-oxidação do complexo resultou na formação do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$  e, conseqüentemente, na intensificação da luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  durante os primeiros 15 minutos de irradiação em 344 nm. O processo de foto-oxidação não alterou o poliedro de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Nos 15 minutos seguintes a intensidade de emissão exibiu um platô, até o início da fotodegradação do composto.

Após a foto-oxidação e o período em que foi observado um platô, a solução do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$  exibiu um comportamento de fotodegradação unimolecular, perdendo 80% da sua intensidade de emissão após 25 minutos de exposição à radiação UV. Tal comportamento, assim como o seu intervalo de foto-oxidação, refletem o potencial uso desse complexo como dosímetro de radiação UV em diferentes janelas de tempo.

Ainda, foram avaliadas as propriedades do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$  como termômetro molecular raciométrico autorreferenciado, na faixa de temperatura de 308 a 323 K. A dependência do parâmetro termométrico com a temperatura foi racionalizada com base no modelo Mott-Seitz, levando a uma energia de ativação de  $4.239\text{ cm}^{-1}$ , indicando que a banda de transferência de carga é o principal fator responsável pelas propriedades termoresponsivas do composto. A sensibilidade relativa máxima encontrada foi de  $2,25\% \text{ K}^{-1}$  em 323 K.

Por fim, foram realizadas tentativas de produção de dispositivos luminescentes a base do ligante  $\beta$ -dicetonato **mppd**, através da inserção do próprio ligante ou do seu complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  em matrizes supramolecular e polimérica. No entanto, até o

momento, não foi possível obter sistemas estáveis e eficientes do ponto de vista luminescente.

Diante das considerações apresentadas, alguns estudos podem ser realizados para dar continuidade a este trabalho

- Caracterizar o pré-ligante **Hmppd** e complexos por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Avaliar o comportamento da fotodegradação do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$  por Espectroscopia de Absorção no UV-vis;
- Investigar a fotodegradação do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppdOH})_3]$  em função da dose de radiação UV;
- Sintetizar o complexo  $[\text{Gd}(\text{mppd})_3]$  para determinar os estados tripleto do ligante;
- Realizar o experimento de foto-oxidação do complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$  utilizando um detector CCD;
- Avaliar a eficiência do termômetro durante ciclos de aquecimento e resfriamento;
- Realizar novos experimentos de termometria para determinar incerteza da temperatura e repetibilidade;
- Procurar soluções, no estado sólido, para obtenção de filmes poliméricos híbridos contendo o complexo  $[\text{Eu}(\text{mppd})_3]$ .

## REFERÊNCIAS

- ABBAS, Z.; PATRA, A. K. Luminescent  $\beta$ -diketonate coordinated europium(III) sensor for rapid and sensitive detection of *Bacillus Anthracis* biomarker. **Journal of Luminescence**, 1 abr. 2022. v. 244.
- AULSEBROOK, M. L. *et al.* Lanthanide complexes for luminescence-based sensing of low molecular weight analytes. **Coordination Chemistry Reviews**, nov. 2018. v. 375, p. 191–220.
- BAI, J. *et al.* Luminescence properties and molecular mechanics calculation of bis- $\beta$ -diketonate  $\text{Eu}^{3+}$  complex/polymer hybrid fibers. **Optical Materials**, maio. 2018. v. 79, p. 310–316.
- BERRY, M. T.; MAY, P. S.; XU, H. Temperature Dependence of the  $\text{Eu}^{3+}$   $^5\text{D}_0$  Lifetime in Europium Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato). **The Journal of Physical Chemistry**, 1996. p. 9216–9222.
- BINNEMANS, K. Rare-earth beta-diketonates. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. [S.l.]: Elsevier B.V., 2005, V. 35, p. 107–272.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, 2015. v. 295, p. 1–45.
- BRASLAVSKY, S. E. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006). **Pure and Applied Chemistry**, 1 jan. 2007. v. 79, n. 3, p. 293–465.
- BRITES, C. D. S.; MILLÁN, A.; CARLOS, L. D. Lanthanides in Luminescent Thermometry. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. [S.l.]: [s.n.], 2016, V. 49, p. 339–427.
- BRITES, Carlos D. S. *et al.* Lanthanide-based luminescent molecular thermometers. [S.l.]: Royal Society of Chemistry, 2011. V. 35, p. 1177–1183.
- BRITES, Carlos D. S. *et al.* Thermometry at the nanoscale. **Nanoscale**, 21 ago. 2012. v. 4, n. 16, p. 4799–4829.

BRITES, Carlos D. S.; BALABHADRA, S.; CARLOS, Luís D. Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry. **Advanced Optical Materials**, 2018. v. 7, n. 5, p. 1–30.

BRUEN, D. *et al.* Glucose Sensing for Diabetes Monitoring: Recent Developments. **Sensors**, 12 ago. 2017. v. 17, n. 8, p. 1866.

BÜNZLI, J. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, 2015. v. 293–294, p. 19–47.

BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. **Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects**. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011, v. 7.

CABRAL, F. M. *et al.* Crystal structure and temperature dependence of the photophysical properties of the [Eu(tta)<sub>3</sub>(pyphen)] complex. **Inorganic Chemistry Communications**, 1 dez. 2018. v. 98, p. 29–33.

CARLOTTO, A. *et al.* Luminescent Thermometers: From a Library of Europium(III)  $\beta$ -Diketonates to a General Model for Predicting the Thermometric Behaviour of Europium-Based Coordination Systems. **ChemPhotoChem**, 1 set. 2020. v. 4, n. 9, p. 674–684.

CASTRO, K. C.; CAMPOS, M. G. N.; MEI, L. H. I. Hyaluronic acid electrospinning: Challenges, applications in wound dressings and new perspectives. **International Journal of Biological Macromolecules**, mar. 2021. v. 173, p. 251–266.

CAVALCANTI RODRIGUES VAZ, E. *et al.* Personal monitoring of cutaneous vitamin D<sub>3</sub> production through a printable UV molecular dosimeter. **Brazilian Journal of Radiation Sciences**, 21 jul. 2022. v. 10, n. 2A.

CHEN, M.; BURN, P. L.; SHAW, P. E. Luminescence-based detection and identification of illicit drugs. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2023. v. 25, n. 19, p. 13244–13259.

CHILDS, P. R. N. Nanoscale Thermometry and Temperature Measurement. *Em*: CARLOS, L.; PALACIO, F. (Org.). **Thermometry at the nanoscale techniques and selected applications**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2016, V. 38, p. 1–22.

CHUANGCHOTE, S.; SAGAWA, T.; YOSHIKAWA, S. Electrospinning of poly(vinyl pyrrolidone): Effects of solvents on electrospinnability for the fabrication of poly(p-phenylene vinylene) and TiO<sub>2</sub> nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, 1 dez. 2009. v. 114, n. 5, p. 2777–2791.

DELORME, M. M. *et al.* Ultraviolet radiation: An interesting technology to preserve quality and safety of milk and dairy foods. **Trends in Food Science & Technology**, ago. 2020. v. 102, p. 146–154.

DRAMICÁNIN, M. D. Sensing temperature via downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts. A review. **Methods and Applications in Fluorescence**, 2016. v. 4, n. 4.

DRAMICÁNIN, M. D. **Luminescence Thermometry: Methods, Materials and Applications**. [S.l.]: Elsevier, 2018.

DRAMICÁNIN, M. D. Trends in luminescence thermometry. **Journal of Applied Physics**, 22 jul. 2020. v. 128, n. 4.

D'VRIES, R. F. *et al.* Multimetal rare earth MOFs for lighting and thermometry: Tailoring color and optimal temperature range through enhanced disulfobenzoic triplet phosphorescence. **Journal of Materials Chemistry C**, 21 out. 2013. v. 1, n. 39, p. 6316–6324.

GAMEIRO, C. G. *et al.* Lanthanide complexes dispersed in enamel: A promising new material for photonic devices. **Journal of Alloys and Compounds**, 2001. v. 323–324, p. 820–823.

GAMEIRO, Cristiana G. *et al.* Molecular UV dosimeters of lanthanide complex thin films: AFM as a function of ultraviolet exposure. **Journal of Alloys and Compounds**, 2002. v. 344, n. 1–2, p. 385–388.

GERASIMOVA, V. I. *et al.* Thermal Quenching of Photoluminescence of Eu<sup>3+</sup> ions in an Eu(fod)<sub>3</sub> Complex. **Journal of Applied Spectroscopy**, 2006. v. 73, n. 3, p. 353–358.

GOMES, E. M. *et al.* Two highly photoluminescent Eu<sup>3+</sup> β-diketonates complexes with ε-caprolactam as ancillary ligands: From synthesis to the first example as gunshot residue markers. **Optical Materials**, mar. 2023. v. 137, p. 113527.

HOODA, A. *et al.* Terbium complexes of an asymmetric  $\beta$ -diketone: Preparation, photophysical and thermal investigation. **Inorganica Chimica Acta**, 1 jun. 2022. v. 536.

ILMI, R. *et al.* A new brilliant red emitting Eu(III) ternary complex and its transparent flexible and photostable poly(urethane) hybrid thin film for optoelectronic applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, out. 2019. v. 383, p. 111968.

KAI, J. *et al.* Intermolecular energy transfer and photostability of luminescence-tuneable multicolour PMMA films doped with lanthanide- $\beta$ -diketonate complexes. **Journal of Materials Chemistry**, 2011. v. 21, n. 11, p. 3796.

KEMÉNY, L.; VARGA, E.; NOVAK, Z. Advances in phototherapy for psoriasis and atopic dermatitis. **Expert Review of Clinical Immunology**, 2 nov. 2019. v. 15, n. 11, p. 1205–1214.

KHALIL, G. E. *et al.* Europium beta-diketonate temperature sensors: Effects of ligands, matrix, and concentration. **Review of Scientific Instruments**, jan. 2004. v. 75, n. 1, p. 192–206.

KLEIN, D. **Organic Chemistry**. 3rd. ed. New York: Wiley, 2017.

LI KONG, L.; YAN, B.; LI, Y. Mesoporous hybrids containing Eu<sup>3+</sup> complexes covalently bonded to SBA-15 functionalized: Assembly, characterization and photoluminescence. **Journal of Solid State Chemistry**, jul. 2009. v. 182, n. 7, p. 1631–1637.

LI, Zhiqiang *et al.* Europium(iii)- $\beta$ -diketonate complex-containing nanohybrid luminescent pH detector. **Chemical Communications**, 2015. v. 51, n. 53, p. 10644–10647.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition**. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis, 2009.

LIMA, N. B. D. *et al.* Europium complexes: choice of efficient synthetic routes from RM1 thermodynamic quantities as figures of merit. **RSC Advances**, 2017. n. 7, p. 20811–20823.

LIMA, P. P. *et al.* White OLED based on a temperature sensitive Eu<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>  $\beta$ -diketonate complex. **Organic Electronics**, 2014. v. 15, n. 3, p. 798–808. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2014.01.009>>.

- LIMA, Patricia P. *et al.* Spectroscopic Study of a UV-Photostable Organic-Inorganic Hybrids Incorporating an  $\text{Eu}^{3+}$   $\beta$ -Diketonate Complex. **ChemPhysChem**, 13 mar. 2006. v. 7, n. 3, p. 735–746.
- LIN, L. *et al.* Hypersensitive and color-tunable temperature sensing properties of  $(\text{Eu,Tb})(\text{AcAc})_3\text{phen}$  via phonon-assisted energy transfer. **Optical Materials**, 1 dez. 2020. v. 110.
- LURAGHI, A.; PERI, F.; MORONI, L. Electrospinning for drug delivery applications: A review. **Journal of Controlled Release**, jun. 2021. v. 334, p. 463–484.
- MAEDA, H.; KUSUNOSE, Y. Dipyrrolyldiketone difluoroboron complexes: Novel anion sensors with C-H $\cdots$ X- interactions. **Chemistry - A European Journal**, 2005. v. 11, n. 19, p. 5661–5666.
- MARA, D. *et al.* Novel tetrakis lanthanide  $\beta$ -diketonate complexes: Structural study, luminescence properties and temperature sensing. **Journal of Luminescence**, 2019. v. 213, n. February, p. 343–355.
- MONTEIRO, B. *et al.* Lanthanide-based complexes as efficient physiological temperature sensors. **Materials Chemistry and Physics**, 2022. v. 277, p. 125424.
- MOORE, E. G.; SAMUEL, A. P. S.; RAYMOND, K. N. From antenna to assay: lessons learned in lanthanide luminescence. **Accounts of Chemical Research**, 2009. v. 42, n. 4, p. 542–552.
- MOURA, R. T. *et al.* On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f-4f transitions in  $\text{Eu}^{3+}$  complexes based on the chemical bond overlap polarizability. **Journal of Luminescence**, 2016. v. 170, p. 420–430.
- NEHRA, K. *et al.* Lanthanides  $\beta$ -diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review. **Journal of Molecular Structure**, 2022. v. 1249, p. 131531.
- NEXHA, A. *et al.* Lanthanide doped luminescence nanothermometers in the biological windows: strategies and applications. **Nanoscale**, 2021. v. 13, n. 17, p. 7913–7987.
- NOCKEMANN, P. *et al.* Photostability of a highly luminescent europium  $\beta$ -diketonate complex in imidazolium ionic liquids. **Chemical Communications**, 2005. n. 34, p. 4354–4356.

PETERS, J. A.; SCHUYL, P. J. W.; KNOL-KALKMAN, A. H. Mass spectrometry of the paramagnetic nmr shift reagents  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  and  $\text{Yb}(\text{fod})_3$  and their adducts with propylamine. **Tetrahedron Letters**, jan. 1982. v. 23, n. 43, p. 4497–4500.

PIÑOL, R. *et al.* Nanoscale Thermometry for Hyperthermia Applications. **Nanomaterials for Magnetic and Optical Hyperthermia Applications**. [S.l.]: [s.n.], 2019, p. 139–172.

QUIRINO, W. *et al.* Eu- $\beta$ -diketonate complex OLED as UV portable dosimeter. **Synthetic Metals**, jun. 2011. v. 161, n. 11–12, p. 964–968.

QUIRINO, W. G. *et al.* White OLED using  $\beta$ -diketones rare earth binuclear complex as emitting layer. **Thin Solid Films**, jan. 2006. v. 494, n. 1–2, p. 23–27.

RAHMATI, M. *et al.* Electrospinning for tissue engineering applications. **Progress in Materials Science**, abr. 2021. v. 117, p. 100721.

RAJU, R.; BRIDGES, G. E.; BHADRA, S. Wireless Passive Sensors for Food Quality Monitoring: Improving the Safety of Food Products. **IEEE Antennas and Propagation Magazine**, out. 2020. v. 62, n. 5, p. 76–89.

ROCHA, J.; BRITES, Carlos D.S.; CARLOS, Luís D. Lanthanide Organic Framework Luminescent Thermometers. **Chemistry - A European Journal**, 2016. v. 22, n. 42, p. 14782–14795.

SHAHI, P. K. *et al.* Lanthanide complexes for temperature sensing, UV light detection, and laser applications. **Sensors and Actuators A: Physical**, fev. 2015. v. 222, p. 255–261.

SILVA, J. Y. R. *et al.* A thermo-responsive adsorbent-heater-thermometer nanomaterial for controlled drug release:  $(\text{ZIF-8}, \text{Eu}_x\text{Tb}_y)@ \text{AuNP}$  core-shell. **Materials Science and Engineering C**, 1 set. 2019. v. 102, p. 578–588.

SILVA, José Yago Rodrigues *et al.* Lanthanide-Organic Gels as a Multifunctional Supramolecular Smart Platform. **ACS Applied Materials and Interfaces**, 2017. v. 9, n. 19, p. 16458–16465.

SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid State Chemistry: An Introduction**. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.

SOUSA, F. L. N. *et al.* Printable UV personal dosimeter: sensitivity as a function of DoD parameters and number of layers of a functional photonic ink. **Materials Research Express**, 1 abr. 2016. v. 3, n. 4, p. 045701.

SURENDER, E. M. *et al.* Cyclen lanthanide-based micellar structures for application as luminescent [Eu(III)] and magnetic [Gd(III)] resonance imaging (MRI) contrast agents. **Chemical Communications**, 2016. v. 52, n. 72, p. 10858–10861.

TANNER, P. A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. **Chemical Society Reviews**, 2013. v. 42, n. 12, p. 5090–5101.

TANNER, P. A.; DUAN, C. K. Luminescent lanthanide complexes: Selection rules and design. **Coordination Chemistry Reviews**, 2010. v. 254, n. 23–24, p. 3026–3029.

THOMPSON, L. C. Complexes. *Em*: GSCHNEIDNER, K. A.; EYRING, L. (Org.). **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Non-Metallic Compounds - I**. [S.l.]: Elsevier, 1979, V. 3, p. 209–297.

UCHIYAMA, S.; PRASANNA DE SILVA, A.; IWAI, K. Luminescent Molecular Thermometers. **Journal of Chemical Education**, maio. 2006. v. 83, n. 5, p. 720–727.

WANG, Xinrui *et al.* A MOF/DNA luminescent sensing platform for detection of potential COVID-19 biomarkers and drugs. **Chemical Science**, 2023. v. 14, n. 20, p. 5386–5395.

WANG, Y.-Y. *et al.* Highly sensitive and selective gas sensing of methylamine and aniline with a new ternary europium complex material. **Materials Today Communications**, ago. 2022. v. 32, p. 104054.

WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of Europium. **The Journal of Chemical Physics**, 1942. v. 10, n. 4, p. 214–217.

WYBOURNE, B. G. **Spectroscopic Properties of Rare Earths**. New York: John Wiley & Sons, 1965.

YANAGISAWA, K. *et al.* A Luminescent Dinuclear Eu(III)/Tb(III) Complex with LMCT Band as a Single-Molecular Thermosensor. **Chemistry - A European Journal**, 6 fev. 2018. v. 24, n. 8, p. 1956–1961.

YANG, W. *et al.* Sensitive detection of free bilirubin in blood serum using  $\beta$ -diketone modified europium-doped yttrium oxide nanosheets as a luminescent sensor. **RSC Advances**, 2018. v. 8, n. 32, p. 17854–17859.

YAROSHEVSKY, A. A. Abundances of chemical elements in the Earth's crust. **Geochemistry International**, 2006. v. 44, n. 1, p. 48–55.

YUASA, J. *et al.* Ratiometric luminescence thermometry based on crystal-field alternation at the extremely narrow 5D07F2 transition band of europium(III). **Chemical Communications**, 26 jun. 2014. v. 50, n. 59, p. 7937–7940.

YUASA, J. *et al.* Photoactivatable europium luminescence turn-on by photo-oxygenation of  $\beta$ -diketone having pyrrole rings. **Chemical Communications**, 2017. v. 53, n. 50, p. 6748–6751.

ZHANG, C. *et al.* A luminescent cadmium metal–organic framework for sensing of nitroaromatic explosives. **Dalton Transactions**, 2015. v. 44, n. 1, p. 230–236.

ZHANG, S. *et al.* Turn-up Luminescent Sensing of Ultraviolet Radiation by Lanthanide Metal–Organic Frameworks. **Inorganic Chemistry**, 21 mar. 2022. v. 61, n. 11, p. 4561–4565.