



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

GUILHERME DE FREITAS SILVA

**MATRIZES POLIMÉRICAS DE ACETATO BUTIRATO DE CELULOSE COMO
SUPORTE PARA SISTEMAS LUMINESCENTE A BASE DE COMPLEXO DE EURÓPIO**

UBERLÂNDIA-MG

2023

GUILHERME DE FREITAS SILVA

MATRIZES POLIMÉRICAS DE ACETATO BUTIRATO DE CELULOSE COMO
SUPORTE PARA SISTEMAS LUMINESCENTE A BASE DE COMPLEXO DE EURÓPIO

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química do
Instituto de Química da Universidade Federal
de Uberlândia, como requisito para obtenção
do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Ciência dos
Materiais: Química do Estado Sólido

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari
Coorientadora: Profa. Dra. Harumi Otaguro

UBERLÂNDIA

2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586
2023

Silva, Guilherme de Freitas, 1994-
Matrizes poliméricas de acetato butirato de celulose
como suporte para sistemas luminescente a base de
complexo de európio [recurso eletrônico] / Guilherme de
Freitas Silva. - 2023.

Orientador: Jefferson Luis Ferrari.

Coorientadora: Harumi Otaguro.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2023.137>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. I. Ferrari, Jefferson Luis, 1980-,
(Orient.). II. Otaguro, Harumi, 1966-, (Coorient.). III.
Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em
Química. IV. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 365, PPGQUI				
Data:	Vinte e quatro de fevereiro de dois mil e vinte e três	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	18:00
Matrícula do Discente:	12112QMI010				
Nome do Discente:	Guilherme de Freitas Silva				
Título do Trabalho:	"MATRIZES POLIMÉRICAS DE ACETATO BUTIRATO DE CELULOSE COMO SUPORTE PARA SISTEMAS LUMINESCENTE A BASE DE COMPLEXO DE EURÓPIO "				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Ciências dos Materiais: Química do Estado Sólido				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	"Materiais contendo terras raras para aplicação em nanobiofotônica e/ou células solares. Link: http://lattes.cnpq.br/0514228518147484 "				

Reuniu-se, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Daniel Pasquini, da Universidade Federal de Uberlândia; Marcos Antônio Couto dos Santos, da Universidade Federal de Sergipe e Jefferson Luis Ferrari, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Dr. Jefferson Luis Ferrari, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e de resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Daniel Pasquini, Professor(a) do Magistério Superior**, em 24/02/2023, às 18:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jefferson Luis Ferrari, Presidente**, em 24/02/2023, às 18:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Antonio Couto dos Santos, Usuário Externo**, em 24/02/2023, às 18:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4284637** e o código CRC **8791531A**.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Jefferson Luis Ferrari gostaria de agradecer especialmente pelo seu apoio e orientação. Seu conhecimento, habilidades e experiência foram inestimáveis para a conclusão bem-sucedida desse projeto.

Agradeço também aos professores e colaboradores José Carlos da Silva Filho, Acácio Aparecido de Castro Andrade, José Henrique Faleiro, Harumi Otaguro, Leonardo Ferri. Durante esse período, tive o prazer de aprender muito com vocês.

Agradeço imensamente ao Laboratório de Materiais Fotoluminescentes, ao Grupo de Desenvolvimento de Materiais Inorgânicos com Terras Raras (DeMITeR) e Grupo de Química de Materiais Inorgânicos Nanoestruturados (GQMIN).

Por fim, agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por todo o suporte financeiro, direto e indireto, para a execução deste projeto.

RESUMO

Neste trabalho o polímero acetato butirato de celulose (CAB) foi dopado com o complexo luminescente $\text{Eu}[\text{TTA}]_3$ a partir de soluções combinando-se três concentrações de polímeros e três concentrações de complexo e filmes compósitos foram preparados a partir da secagem destas soluções. Suas propriedades luminescentes em função da temperatura foram avaliadas e discutidas. A análise e luminescência indicou que o compósito produzido favoreceu a transição interna do íon európio, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, principal responsável pela emissão de luz vermelha do complexo, ao propiciar um ambiente químico altamente assimétrico e polarizável ao redor do íon európio, a matriz também contribuiu para a eficiência quântica da luminescência por reduzir a taxa de desativação do estado excitado por vias não-radiativas. A eficiência quântica da emissão no compósito atingiu o resultado de 38%, um aumento significativo ao ser comparado com a eficiência do complexo na forma de cristais (27%). O tempo de vida da luminescência do compósito decaiu linearmente com o aumento da temperatura, enquanto a intensidade da luminescência apresentou uma redução exponencial ao se aumentar a temperatura, ambas as propriedades se mostraram propícias para uso em medições de temperatura. A variação na concentração dos componentes durante a síntese não alterou significativamente os perfis de resultados dos polímeros luminescentes obtidos.

Palavras-Chave: Európio; Tenoiltrifluoracetona; Acetato Butirato de Celulose; Fotoluminescência, Raman, DSC.

ABSTRACT

In this work, the polymer cellulose acetate butyrate (CAB) was doped with the luminescent complex Eu[TTA]₃ from solutions combining three concentrations of polymers and three concentrations of complex. Its luminescent properties as a function of temperature were evaluated and discussed. The analysis and luminescence indicated that the synthesized material favored the internal transition of the europium ion, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, mainly responsible for the complex's red-light emission, by providing a highly asymmetric and polarizable chemical environment around the europium ion, the matrix also contributed for the quantum efficiency of luminescence by reducing the rate of excited state deactivation by non-radiative pathways. The emission quantum efficiency in the composite reached a value of 38%, a significant increase when compared with the efficiency of the complex in the form of crystals (27%). The luminescence lifetime of the luminescent polymer decreased linearly with increasing temperature while the luminescence intensity showed an exponential reduction with increasing temperature, both properties proved to be suitable for use in temperature measurements. The variation in the concentration of the components during the synthesis did not significantly alter the result profiles of the obtained luminescent polymers.

Keywords: Europium; Thenoyltrifluoroacetate; Cellulose Acetate Butyrate; ; Photoluminescenc; Raman, DSC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) Extensão radial dos orbitais 4f, 5s, 5p, 5d, 5f, 6s, 6p e 6d. B) Demonstração esquemática das camadas eletrônicas.	19
Figura 2 - Diagrama de energia do Eu^{3+} indicando os desdobramentos referentes às perturbações das repulsões intereletrônicas (termos), acoplamento spin-órbita (níveis) e campo ligante (subníveis).	21
Figura 3 - Exemplos de a) uma função par (simétrica). b) função ímpar (Assimétrica).	27
Figura 4 - Ilustração da paridade ímpar do operador r	28
Figura 5 - Ilustração do efeito de acoplamento dinâmico.	33
Figura 6 – Primeiros níveis de energia das configurações $4f^n$ dos lantanídeos trivalentes (LN^{3+}).	35
Figura 7 - Diagrama de Jablonski generalizado de um processo de absorção e emissão de radiação, as linhas tracejadas representam processos não-radiativos enquanto as linhas cheias representam processos radiativos.	38
Figura 8 - Comparação entre a supressão dinâmica e estática, F representa a espécie luminescente e Q a espécie supressora. As setas cheias indicam processos radiativos e as setas tracejadas processos não-radiativos. O símbolo * indica o estado excitado.	40
Figura 9 - Esquema de troca de elétrons passo a passo (cima) e simultânea (baixo).	41
Figura 10 - Esquema dos orbitais moleculares em uma transferência de elétrons fotoinduzida.	41
Figura 11 - Estrutura atômica do 2-tenoiltrifluoroacetona.	45
Figura 12 - Efeito antena em complexos lantanídeos com beta-dicetonas. A = Absorção, F = Fluorescência, P = Fosforescência, L = Centro luminescente lantanídeo, CIS = Cruzamento intersistema, TE = transferência de energia. As setas cheias indicam processos radiativos e as setas tracejadas processos não-radiativos.	47

Figura 13 - Processo de transferência de energia do ligante TTA para Eu (III) e emissão na cor vermelha típica da transição 5D_0 ao nível 7F_2 . As setas cheias indicam processos radiativos e as setas tracejadas processos não-radiativos.	48
Figura 14 - Representação esquemática dos mecanismos de Förster e Dexter de uma transferência de energia de A para B.	49
Figura 15 - Ilustração da parede celular dos vegetais, indicando seus componentes: celulose, hemicelulose e lignina. Abaixo é destacada a estrutura química do dímero da celulose.	54
Figura 16 – Estrutura química do acetato butirato de celulose (CAB).	55
Figura 17 - Esquema de produção dos compósitos luminescentes. (I) Ilustração do preparo do complexo de Európio. (II) Ilustração do preparo dos filmes compósitos.	59
Figura 18 - Exemplo de determinação de temperatura de transição vítrea.	64
Figura 19 - Espectro de emissão do compósito CAB1.5Eu3 sob excitação de 405 nm. Destacados os níveis envolvidos nas transições de cada pico.	66
Figura 20 - Dependência do tempo de vida com a temperatura para o material CAB1.5Eu2 e equação do ajuste linear dos dados experimentais.	69
Figura 21 - Espectros de luminescência em 11 temperaturas diferentes, de 25°C a 120°C (à esquerda). Intensidade máxima (612nm) dependente da temperatura (à direita). Resultados para os materiais CAB1.5Eu1, CAB1.5Eu2, CAB1.5Eu3.	73
Figura 22 - Espectros de luminescência em 11 temperaturas diferentes, de 25°C a 120°C (à esquerda). Intensidade máxima (612nm) dependente da temperatura (à direita). Resultados para os materiais CAB2.25Eu1, CAB2.25Eu2, CAB2.25Eu3.	74
Figura 23 - Espectros de luminescência em 11 temperaturas diferentes, de 25°C a 120°C (à esquerda). Intensidade máxima (612nm) dependente da temperatura (à direita). Resultados para os materiais CAB3.0Eu1, CAB3.0Eu2, CAB3.0Eu3.	75
Figura 24 - Banda de transição da amostra CAB1.5Eu2 com estaque para os subníveis em 612 e 613 nm (esquerda), valores de FIR experimentais e curva ajustada pela equação (direita). .	76

Figura 25 – Curvas de sensibilidade absoluta (a) e relativa (b) calculada para o matéria obtidas pelas equações 19 e 20, respectivamente.....	77
Figura 26 - Diagrama de cromaticidade do material CAB1.5:Eu2 nas temperaturas de 25°C a 120°C.....	78
Figura 27 - Diagrama de cromaticidade para os 9 materiais na temperatura de 25°C.	79
Figura 28 - Fotos das filmes: Sob luz natural (A), sob excitação ultravioleta de 365 nm (B), sob excitação ultravioleta de 254 nm (C) e destaque para a transparência sob luz natural (D).	80
Figura 29 - Espectro Raman para Material CAB sem adição de complexo de európio.....	81
Figura 30 - Espectro Raman para Material CAB3:Eu1.....	82
Figura 31 - Espectro Raman para Material CAB3:Eu3.....	82
Figura 32 - Comparação entre os resultados da espectroscopia Raman do polímero CAB puro (linha preta) e após a adição do complexo de Európio (linha vermelha).	83
Figura 34 - Espectros de absorção dos filmes compósitos CAB1.5, CAB1.5Eu1, CAB1.5Eu3, e CAB3.0Eu1 e CAB3.0Eu3 na faixa de 180 a 700 nm.....	84
Figura 34 - Termogramas obtidos pela análise DSC em atmosfera de N ₂ no intervalo de 30°C a 200°C. Com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Para o segundo ciclo de aquecimento para os materiais CAB1.5, CAB1.5Eu1, CAB1.5Eu3 e CAB3.0Eu3	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Transições hipersensíveis identificadas experimentalmente para íons Ln^{III} (comprimentos de onda são aproximados).	32
Tabela 2 - Configuração eletrônica e termos espectrais do estado fundamental de íons lantanídeos trivalentes. O sobrescrito ⁿ corresponde ao número de elétrons no nível 4f.	36
Tabela 3 - Visão geral das principais transições observadas nos espectros de luminescência dos compostos európio (III).	51
Tabela 4 - Esquema de codificação dos compósitos luminescentes sintetizados. Os valores em parêntesis indicam a porcentagem em massa do complexo de európio em relação a massa de polímero.....	60
Tabela 5 - Resultados da titulação por compleximetria	65
Tabela 6 - Transições encontrados experimentalmente para o compósito CAB1.5Eu3 e seus respectivos comprimentos de onda.....	67
Tabela 7 - Fatores R_{21} e R_{02} para os polímeros luminescentes a 25°C.....	67
Tabela 8 - Valores de R_{21} para complexos európio com diferentes ligantes de beta-dicetonas.	68
Tabela 9 - Resultados calculados da taxa de emissão espontânea (A_{0j}) para cada transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) e parâmetros: área integrada da transição e baricentro do pico. Extraídos do espectro de luminescência para o polímero CAB1.5:Eu2 à 25°C.	70
Tabela 10 – Resultados das taxas de emissão espontânea radiativa, não radiativa e taxa de emissão total para o material CAB1.5:Eu2 e complexos de európio com TTA correlacionados encontrados na literatura.....	71
Tabela 11 - Parâmetros de Judd-Ofelt $\Omega\lambda$ ($\lambda = 2, 4$) para material CAB1.5:Eu2 e comparação com resultados da literatura de complexos de Európio com TTA em diferentes matrizes.	72
Tabela 12 - Sensibilidade relativa (S_r), faixa de temperatura (ΔT) e temperatura na qual a sensibilidade é máxima (T_m) de termômetros moleculares encontrados na literatura.....	77

Tabela 13 - Valores das coordenadas X e Y do diagrama de cromaticidade. 79

Tabela 14 - Valores de transição vítrea obtidos a partir da análise DSC para os materiais CAB1.5, CAB1.5Eu1, CAB3.0Eu3, CAB1.5Eu3 86

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. Terras raras	18
2.2. Termos espectroscópicos nos lantanídeos	20
2.3. Transições eletrônicas.....	22
2.3.1. Transições de Dipolo Magnético (DM)	23
2.3.2. Transições de Dipolo Elétrico (DE).....	24
2.3.3. Transições de Quadrupolo Elétrico (QE).....	24
2.4. Regras gerais de seleção para transições eletrônicas.....	24
2.4.1. Regras de seleção para números quânticos magnéticos (m).....	26
2.4.2. Regras de seleção para os números quânticos secundários (l).....	27
2.4.3. Regra de seleção de paridade (Regras de Laporte).....	27
2.4.4. Regra de seleção de Spin (s)	28
2.4.5. Regras de seleção para o momento angular orbital (J)	29
2.5. Teoria de Judd Ofelt	29
2.6. Transições Hipersensíveis	31
2.7. Luminescência	33
2.7.1. Princípios da luminescência.....	33
2.7.2. Supressão da luminescência.....	39
2.7.3. Rendimento quântico	42
2.8. Complexos de lantanídeos	43
2.9. Beta dicetonas.....	45
2.10. Mecanismos de transferência de energia e efeito antena	46
2.10.1. Mecanismo de Troca	49
2.10.2. Mecanismo Dipolo-Dipolo.....	50
2.11. Considerações a respeito do íon Európio.....	50

2.12.	Matrizes poliméricas de derivados celulósicos.....	53
3.	OBJETIVOS.....	57
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	58
4.1.	Materiais para síntese do complexo do complexo de [Eu(TTA) ₃].....	58
4.2.	Materiais para produção dos filmes poliméricos.....	58
4.3.	Método de síntese do complexo [Eu(TTA) ₃]	58
4.4.	Produção do compósito luminescente polímero: [Eu(TTA) ₃].....	59
4.5.	Análise fotoluminescência e tempo de vida	60
4.6.	Comportamento do compósito para detecção de temperatura.....	62
4.7.	Análise de espectroscopia Raman	63
4.8.	Análise de calorimetria exploratória diferencial, DSC.....	63
4.9.	Análise de absorção UV-VIS	64
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1.	Titulação por complexação da solução de Eu ³⁺	65
5.2.	Fotoluminescência e tempo de vida	65
5.3.	Comportamento do material para detecção de temperatura	76
5.4.	Diagramas de cromaticidade – CIE 1931	78
5.5.	Espectroscopia Raman.....	80
5.6.	Absorção no UV-VIS	84
5.7.	Análise DSC	84
6.	CONCLUSÕES.....	87
7.	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	88
8.	REFERÊNCIAS	89

1. INTRODUÇÃO

O estudo de compostos fotoluminescentes de terras raras desperta interesse devido às suas propriedades ópticas únicas. Uma das características mais atraentes dos compostos lantanídeos luminescentes é sua emissão de bandas em linhas finas, que resulta em alta pureza de cor da luz emitida. No entanto os estudos sobre esses compostos são normalmente focados em compostos inorgânicos de lantanídeos, ou complexos de lantanídeos moleculares, incluindo complexos de dicetonados. Nos últimos anos houve um crescente interesse em materiais híbridos orgânico-inorgânicos à base de lantanídeos, que têm o potencial de revolucionar vários campos da ciência e tecnologia. Uma classe comum destes materiais híbridos compreende um complexo lantanídeo incorporado em uma matriz de polímero orgânico. Esses compósitos exibem propriedades únicas e benéficas, incluindo alta eficiência de luminescência, estabilidade química aprimorada e propriedades mecânicas aprimoradas, em comparação com seus componentes individuais. Além disso, o design e a síntese de novos e aprimorados materiais híbridos à base de lantanídeos continuam sendo uma área ativa de pesquisa, impulsionada pelo desejo de desenvolver materiais mais eficientes e versáteis aplicações tecnológicas (BINNEMANS, 2009).

A incorporação de partículas com lantanídeos em uma matriz polimérica visam produzir materiais compósitos que combinem as características desejáveis de polímeros e de elementos de lantanídeos. Especificamente, deseja-se que esses compósitos exibam excelente processabilidade e propriedades mecânicas características dos polímeros, juntamente com a alta eficiência de luminescência de materiais luminescentes inorgânicos. Portanto, tais compósitos têm o potencial de revolucionar uma ampla gama de aplicações práticas em áreas como sensores ópticos, biomedicina e conversão de energia (FENG, ZHANG, 2013).

Os compósitos de lantanídeos luminescentes, por exemplo, têm o potencial de melhorar o desempenho de filmes poliméricos usados na agricultura e na horticultura. Películas transparentes de poli(cloreto de vinila) ou polietileno são comumente usadas como coberturas para estufas para proteger as plantas de dos danos causados pela intensa radiação UV. A adição de complexos lantanídeos a esses filmes poliméricos proporciona a capacidade de absorver a parte UV do espectro solar e convertê-la em luz visível. Esta absorção da radiação UV não só protege os filmes poliméricos contra a fotodegradação, mas também permite converter uma parte do espectro solar que não seria usada para o processo de fotossíntese em comprimentos

de onda que podem ser absorvidos pelas moléculas de clorofila nas plantas (RAIDA, MINICH, et al., 2003).

No campo da segurança a emissão desses compostos torna-os possíveis candidatos para aplicação em tintas de segurança como medida contra falsificação para cédulas, cartões bancários e documentos de valor. Complexos de európio(III) com β -dicetonas, por exemplo, são utilizados em tintas de segurança, pois são invisíveis sob luz normal, mas brilham em cores diferentes quando expostos à luz UV (SUYVER, MEIJERINK, 2002). Compósitos contendo complexos de lantanídeos também são materiais promissores para uso em amplificadores de fibras ópticas poliméricas e guias óticos de ondas (SLOOFF, VAN BLAADEREN, et al., 2002).

A dependência da temperatura das propriedades de luminescência dos complexos de lantanídeos(III) tem sido extensivamente pesquisada para seu uso em sensores ópticos para medições de temperatura. Os sensores ópticos oferecem vantagens distintas sobre os sensores de temperatura convencionais, pois podem ser utilizados para mapeamento térmico, permitindo a visualização da distribuição de temperatura sobre uma superfície. Enquanto os sensores de temperatura convencionais podem fornecer apenas medições de um ponto em superfícies (MITSUISHI, KIKUCHI, et al., 2003). Além disso, existem cenários que exigem técnicas não elétricas para medições de temperatura, como na presença de fortes campos elétricos ou magnéticos ou casos em que a fixação de termopares pode alterar a temperatura que está sendo medida (KOLESNIKOV, MAMONOVA, et al., 2021).

Mudanças na temperatura podem ser detectadas por mudanças na intensidade da luminescência e no tempo de vida da luminescência. Os sensores baseados na medição dos tempos de vida da luminescência são mais robustos e estáveis, pois o tempo de vida da luminescência não é influenciado pela intensidade da fonte de excitação ou pela espessura do filme do sensor. Taxas de concentração mais altas levam a tempos de vida mais curtos e maior sensibilidade à temperatura. Vale ressaltar que os complexos de európio (III) podem sofrer fotodegradação sob irradiação UV. No entanto, a incorporação em uma matriz de polímero pode aumentar sua fotoestabilidade (KHALIL, LAU, et al., 2004).

A incorporação de complexos de lantanídeos em matrizes orgânicas tem sido amplamente estudada com o objetivo de melhorar suas propriedades ópticas e de fotoestabilidade. A utilização de matrizes poliméricas proporciona uma maior proteção aos complexos lantanídeos contra agentes externos como oxigênio e umidade. Além disso, a matriz pode atuar como um sensibilizador, aumentando a eficiência quântica dos complexos lantanídeos. Dentre os

complexos de lantanídeos, o íon Eu (III) é bastante utilizado devido à sua alta eficiência de emissão em vermelho, que o torna adequado para aplicações em dispositivos de iluminação e displays. A utilização de matrizes também pode ser explorada em aplicações de sensores ópticos, onde os complexos de lantanídeos podem ser usados como sondas para a detecção de íons metálicos ou moléculas orgânicas específicas. Os compósitos podem ser combinados com técnicas avançadas de imagem, como microscopia confocal, fornecendo sensibilidade e resolução espacial superiores às técnicas convencionais de detecção de moléculas. Em resumo, a incorporação de complexos de lantanídeos em matrizes híbridas oferece inúmeras possibilidades de aplicações em dispositivos ópticos e sensores de alta sensibilidade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Terras raras

A união internacional de química pura e aplicada (IUPAC) considera dentro do grupo dos metais terras raras dezessete elementos químicos sendo eles o escândio (Sc), ítrio (Y) e os quinze elementos lantanídeos (elementos do lantânio ao lutécio, respectivamente com número atômico entre $Z = 57$ e $Z = 71$) (HELLWICH, 2006). Os elementos escândio e ítrio são contabilizados juntamente com os lantanídeos por conta de seu comportamento químico semelhante. Ítrio se assemelha com os outros lantanídeos, no entanto o escândio mostra um comportamento muito mais próximo com os elementos de transição ferromagnéticos (Fe, V, Cr, Co e Ni) por conta de seu raio atômico diminuto e da forma de coordenação de sua estrutura cristalina. Porém, em sistemas aquosos o escândio passa a apresentar um comportamento mais próximo às terras raras justificando sua classificação como tal (MCLENNAN, TAYLOR, 2012).

Ao contrário do que sugere a nomenclatura que lhes foi conferida a abundância na crosta terrestre destes elementos é relativamente alta, excluindo o promécio por ser a única terra rara a não possuir isótopos estáveis. O cério (Ce), elemento terra rara mais abundante, é o 27º elemento mais comum na crosta terrestre sendo mais farto, por exemplo, que o chumbo (Pb) o qual ocupa o 37º lugar. Até mesmo seus representantes mais raros, túlio e lutécio, ainda ocorrem em maiores quantidades que metais preciosos como a prata e o ouro (VONCKEN, 2016b).

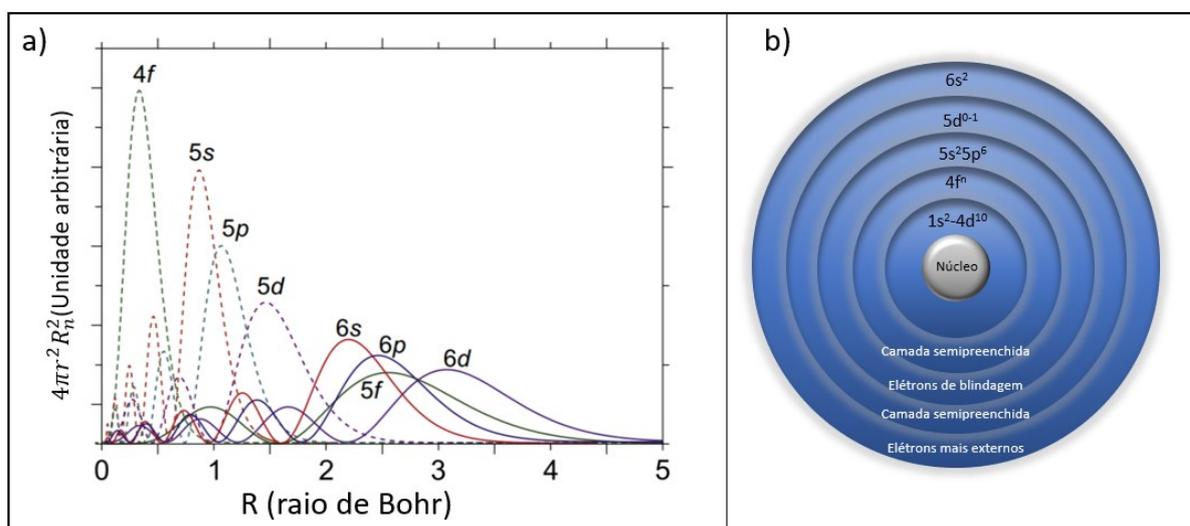
A origem da nomenclatura “Terras” remonta aos séculos XVIII e XIX onde este termo era uma designação geral para óxidos metálicos, sendo esta forma que tais elementos eram encontrados à época. A designação “Raras” advém do fato destes elementos terem sido inicialmente encontrados apenas em alguns minerais na região de *Ytterby* na Suécia (SOUSA FILHO, SERRA, 2014). Por possuírem propriedades químicas similares entre si os elementos de terras raras se mostraram de difícil separação, foi apenas em 1794 que o químico Johann Gadolin isolou pela primeira vez de um dos representantes deste grupo ao obter o óxido impuro de Ítrio a partir do mineral gadolinita. A maioria dos demais elementos do grupo foi descoberta no século XIX, com exceção do lutécio e promécio identificados tardiamente em 1907 e 1943, respectivamente. (VONCKEN, 2016b).

A grande dificuldade de separação observada nesses elementos se dá em razão de sua notável similaridade química que reflete em solubilidades muito próximas e formação de

complexos de estrutura semelhante entre si. O estado predominante de oxidação +3, com exceção do európio (que pode ocorrer no estado divalente) e do cério (também encontrado tetravalente), e raios iônicos similares tornam o intercâmbio de diferentes lantanídeos em um retículo cristalino livre de impedimentos, esta facilidade ocasiona a presença simultânea de vários ETR no mesmo mineral (SOUSA FILHO, SERRA, 2014).

A distribuição eletrônica dos lantanídeos neutros no estado fundamental assume a forma geral $[\text{Xe}] 4f^n, 6s^2, 5d^{0-1}$ com $0 \leq n \leq 14$. Dessa forma os elétrons mais energéticos não se encontram na camada mais externa, motivo pelo qual esses elementos serem conhecidos como de transição interna, mas são acomodados em orbitais $4f$ localizados no interior dos átomos onde são resguardados pelas camadas mais externas s e p dos efeitos do ambiente químico em que estão inseridos (Figura 1b). O caráter interno dos orbitais $4f$ (Figura 1a) os torna pouco disponíveis para ligações químicas com sobreposição interorbital, como consequência as ligações com lantanídeos apresentam caráter majoritariamente iônico (ELISEEVA, BÜNZLI, 2011).

Figura 1 - a) Extensão radial dos orbitais $4f$, $5s$, $5p$, $5d$, $5f$, $6s$, $6p$ e $6d$. B) Demonstração esquemática das camadas eletrônicas.



Fonte: Adaptado de MORENO-PINEDA, NODARAKI, et al., 2018. E de RIVERA, FERRI, et al., 2012.

Em princípio o incremento sequencial das camadas eletrônicas provoca a blindagem da carga nuclear que atua nos elétrons das camadas externas pelas camadas anteriores, a capacidade de blindagem proporcionada pelas camadas internas decresce conforme a sequência: $s > p > d > f$. Na série dos lantanídeos os orbitais $4f$ possuem uma baixa capacidade de blindar as camadas externas dos efeitos de atração nuclear, dessa forma o aumento do

número atômico na série causa um elevado acréscimo na carga nuclear efetiva que age nos elétrons mais externos levando a uma atração intensa destes elétrons e diminuição no raio atômico e iônico ao longo da série (SOUSA FILHO, SERRA, 2014). Com a existência de 15 elementos nesta série o efeito se acumula e torna-se mais pronunciado que nas outras séries da tabela. Este é o chamado efeito de contração lantanídea que leva a uma redução de cerca de 10% nos raios iônicos do La ao Lu. Para esse efeito de contração também se considera uma contribuição significativa (10 – 15%) de efeitos relativísticos que afetam os elétrons 5s e 5p (PLATT, 2012).

Os lantanídeos exibem um comportamento metálico típico em reações químicas, tendendo a perder elétrons e formar espécies trivalentes. Geralmente as configurações eletrônicas mais estáveis são atingidas quando o nível se encontra vazio, semipreenchido ou completamente preenchido, nos lantanídeos isso ocorre com as configurações $4f^0$, $4f^7$ e $4f^{14}$. Tais configurações são observadas para a maioria dos lantanídeos, como La^{3+} e Gd^{3+} . No entanto Ce^{3+} , Pr^{3+} , e Tb^{3+} para atingirem a configuração mais estável podem ser oxidados para o estado 4+. Ao contrário, Sm^{3+} , Eu^{3+} , e Yb^{3+} tendem a receber elétrons e atingir o estado 2+. (HUANG, BIAN, 2010).

Devido à suas particularidades os elementos de terras raras (ETR) encontram-se amplamente difundidos em diversas aplicações em que configuram um papel essencial nos setores de energia renovável, vida cotidiana e defesa. No âmbito de energias renováveis encontram-se nas turbinas eólicas, células solares, veículos híbridos e baterias. Ocorrem na vida cotidiana, por exemplo, em LED's (do inglês *light-emitting diode*), telas de plasma, lâmpadas fluorescentes, redes de fibra ótica, computadores e smartphones. Possuem importância ímpar na área de defesa para a produção de radares, lasers, equipamentos de posicionamento global, entre outros (JYOTHI, THENEPALLI, *et al.*, 2020).

2.2. Termos espectroscópicos nos lantanídeos

A existência de orbitais $4f$ semipreenchidos possibilita diferentes arranjos dos elétrons e consequentemente diferentes níveis degenerados de energia (Figura 2). Os efeitos de perturbação causados pela repulsão eletrostática coulombiana entre os pares de elétrons são elevados o suficiente para remover a degenerescência dos níveis de energia (BINNEMANS, 2015). Os diferentes níveis oriundos dos desdobramentos dos orbitais $4f$ são representados na

forma ^{2S+1}L , nomeada como acoplamento Russell-Saunders, no qual S representa o momento angular de spin total e L o momento angular orbital total, da seguinte forma:

$$L = \sum_i l_i \text{ e } S = \sum_i s_i$$

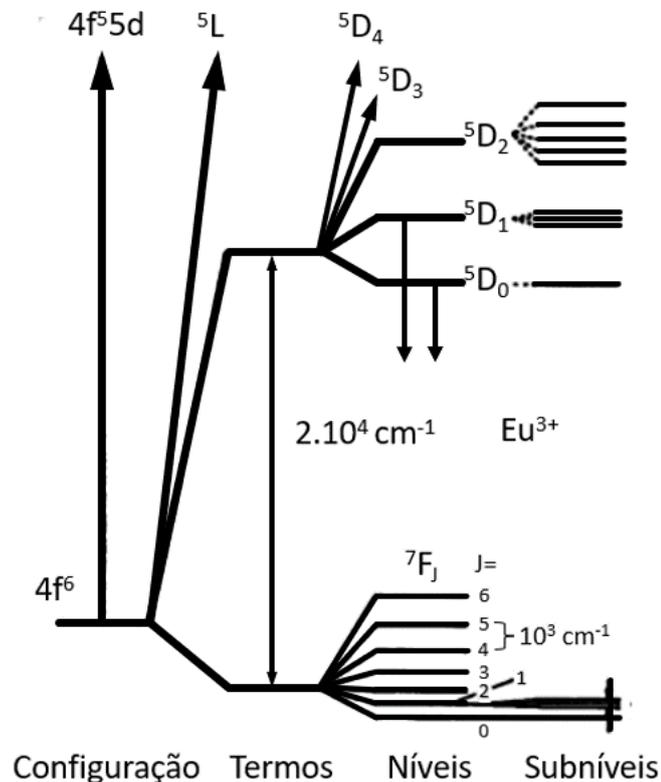
O momento angular orbital total L é representado através das letras S, P, D, F, G, H, I, K... as quais correspondem para L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8...

Nos lantanídeos as elevadas constantes de acoplamento spin-órbita também devem ser levadas em consideração na quebra da degenerescência dos termos, os estados eletrônicos resultantes dessa interação são definidos pelo momento angular indicado pelo subscrito J, sendo $J = L + S$. O multiplete $^{2S+1}L_J$ se desdobra em $2J + 1$ valores distintos os quais variam na forma:

$$J = |L + S|, |L + S - 1|, \dots, |L - S|$$

Para o caso em que o íon metálico se encontra em complexo cercado por ligantes as perturbações geradas pelo campo ligante levam ao desdobramento de cada nível J e a indicação J_z é necessária para distinguir cada estado não degenerado (SASTRI, BÜNZLI, *et al.*, 2003a).

Figura 2 - Diagrama de energia do Eu^{3+} indicando os desdobramentos referentes às perturbações das repulsões intereletrônicas (termos), acoplamento spin-órbita (níveis) e campo ligante (subníveis).



Fonte: BÜNZLI, Jean-claude G., 1987.

2.3. Transições eletrônicas

Para a ocorrência de uma transição eletrônica entre dois estados eletrônicos os componentes de um sistema atômico devem receber energia que permita a mudança de seu estado fundamental para um estado excitado de maior energia. Essa energia pode ser obtida através da interação dos átomos com uma onda eletromagnética incidente, tal onda pode ser descrita como um campo elétrico e um campo magnético oscilantes perpendiculares entre si. A interação de ondas eletromagnéticas com átomos influencia o movimento das partículas do sistema, segundo a mecânica clássica a presença de campos elétricos e magnéticos oscilantes promove momentos dependentes do tempo em dipolos elétricos e magnéticos ocasionando a oscilação dos elétrons no espaço. Embora a interpretação clássica permita que qualquer comprimento de onda possa ser absorvido ou emitido por um sistema atômico tal capacidade não é observada experimentalmente, apenas frequências específicas podem ser absorvidas dependendo do átomo. A natureza quantizada das absorções e emissões é compreendida levando em consideração a teoria quântica, em sua formulação o elétron pode apenas adotar estados discretos de energia. A energia absorvida ou emitida deve ser igual à diferença de energia entre os estados envolvidos, esta condição é definida matematicamente pela equação $\Delta E = \hbar\omega$, sendo \hbar definida pela constante de Planck (h) dividido por 2π e ω a frequência angular da onda emitida ou absorvida (MCMILLIN, 1978).

Cada banda observada em um espectro de compostos de lantanídeos ~~representa~~ uma transição de um estado $^{2S+1}L_J$ para outro de diferente energia. Os mecanismos de transição eletrônica sob ação de um campo eletromagnético podem acontecer teoricamente mediante dipolos magnéticos (DM), dipolos elétricos (DE) e quadrupolos elétricos (QE). Apesar das transições de dipolos magnéticos serem raras para os elementos lantanídeos há relevância em seu estudo em casos em que suas intensidades podem ser aproximadas como independentes dos ligantes e, portanto, seus resultados podem ser usados como padrões. As transições de dipolos elétricos são mais frequentes, no entanto, enfrentam a desvantagem de que suas intensidades não são satisfatoriamente estimadas por cálculos com o conhecimento apenas de suas funções de onda sendo necessárias parametrizações. Os trabalhos independentes de Judd e Ofelt, publicados em 1962, introduzem um modelo teórico para o cálculo de transição de dipolo elétrico forçado (GÖRLLER-WALRAND, BINNEMANS, 1998). Os detalhes deste modelo serão abordados em sessão posterior.

Para a ocorrência de uma transição as chamadas regras de seleção indicam quando uma transição é proibida ou permitida (BALL, 2009). Tem-se como resultado da transição de um estado para outro emissão ou absorção de fótons. Este fenômeno é possibilitado quando um dipolo oscilante é produzido pelo movimento das cargas entre estados estacionários. A polarização dos fótons emitidos (linearmente polarizado ou circularmente polarizado) depende dos detalhes dos estados envolvidos na transição (KITAI, 2008).

As transições eletrônicas nos compostos de íons lantanídeos trivalentes ocorrem de três formas:

- Transições $4f-4f$: Por conta dos efeitos de blindagem ao ambiente externo promovidos pelas camadas mais externas o rearranjo dos elétrons da camada $4f^n$ ocasiona poucas alterações na estrutura das ligações da molécula envolvida, com isso os comprimentos de ligação dos estados excitados e do estado fundamental permanecem praticamente iguais garantindo bandas finas nos espectros de emissão.
- Transições $4f-5d$: Transições nas quais o elétron $4f$ é promovido para um orbital $5d$.
- Transições de transferência de carga (TC): Nas quais um elétron é transferido do íon metálico para um ligante do complexo (Metal-Ligante [MLTC]) ou do ligante para o íon metálico (Ligante-Metal [LMTC]).

2.3.1. Transições de Dipolo Magnético (DM)

As transições do tipo dipolo magnético surgem a partir da interação da componente do campo magnético da luz com o campo magnético do íon de um sistema. Quando uma carga se desloca em uma trajetória curva durante uma transição ela então é munida de intensidade de transição de dipolo magnético. No entanto a intensidade destas transições se apresenta menor que aquelas originadas por dipolos elétricos, em razão da extensão da curvatura em íons ser muito pequena. Devido à natureza deste campo o operador de dipolo magnético responsável por estas transições apresenta paridade par, diferente das transições promovidas pelo mecanismo de dipolo elétrico, as transições de dipolo magnético são permitidas pela regra de seleção de Laporte (GÖRLLER-WALRAND, BINNEMANS, 1998).

2.3.2. Transições de Dipolo Elétrico (DE)

Transições de dipolo elétrico possuem operador de transição ímpar, portanto na configuração $4f^n$ são normalmente proibidas em íons livres pois todos os níveis possuem a mesma paridade (BROER, GORTER, *et al.*, 1945), porém tal restrição pode ser flexibilizada a partir de interações com os ligantes que levem a mistura de configurações atômicas e perturbações quando os campos ligantes não possuem simetria. Outro mecanismo envolve os estados vibracionais quando a geometria molecular é momentaneamente alterada promovendo a combinação das funções de onda do íon central (REID, M. F., 2005).

A simetria do sistema desempenha um papel importante nas transições DE. A existência de centros de inversão as tornam proibidas pelas regras de seleção de simetria e consequentemente reduzindo drasticamente a intensidade esperada nos espectros (BÜNZLI, J.-C.G., 2016).

2.3.3. Transições de Quadrupolo Elétrico (QE)

As transições promovidas por mecanismos de quadrupolo elétrico são originadas do deslocamento de cargas com natureza quadrupolar. Os quadrupolos podem ser elaborados como dois dipolos orientados de maneira que seus dipolos se cancelem. Assim como as transições de DM são permitidas pela regra de Laporte, porém são difíceis de serem identificadas de maneira inequívoca devido às suas intensidades serem substancialmente fracas e insuficientes para detecção nos espectros (GÖRLLER-WALRAND, BINNEMANS, 1998).

2.4. Regras gerais de seleção para transições eletrônicas

As transições eletrônicas devem satisfazer as condições de conservação de energia e de momento angular total e devem obedecer às regras impostas pela simetria do sistema. Transições favorecidas pelas regras de seleção são caracterizadas como permitidas enquanto aquelas que não as seguem são consideradas proibidas. No entanto uma transição dita proibida não é absolutamente impossibilitada de acontecer em sistemas reais, porém menos provável que aquelas permitidas. Uma vez que as regras de seleção são formuladas a partir de

considerações de sistemas ideais os desvios da idealidade levam ao relaxamento das regras de seleção.

A probabilidade por segundo de um átomo emitir um fóton em uma transição espontânea entre dois estados $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$ é dada pelo coeficiente de Einstein A_{ik} , descrito pela equação (1) (DEMTRÖDER, 2006):

$$A_{ik} = \frac{2}{3} \frac{\omega_{ik}^3}{\epsilon_0 h c^3} |M_{ik}|^2 \quad (1)$$

Sendo os índices dos estados atômicos $i = (n_i, l_i, m_{li}, m_{si})$ e $k = (n_k, l_k, m_{lk}, m_{sk})$ as abreviações dos números quânticos relativos a cada estado, ϵ_0 a permissividade no vácuo, c a velocidade da luz no vácuo e M_{ik} a matriz $n \times n$ de momento de dipolo da transição na qual $i, k = 1, 2, \dots, n$.

Os elementos da matriz momento de dipolo não devem ser nulos para que uma transição ocorra, portanto, todos os seus elementos devem ser diferentes de zero. Tais elementos são representados pela equação (2):

$$\mathbf{M}_{ik} = e \int \psi_i^* \mathbf{r} \psi_k d\tau \quad (2)$$

Em que $d\tau = dx dy dz$ em coordenadas cartesianas e $d\tau = r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ em coordenadas esféricas, e a integral indica a integração em todas as dimensões.

O operador de dipolo elétrico \mathbf{r} corresponde ao vetor do raio de um elétron, sendo o núcleo localizado na origem do sistema de coordenadas. Para exemplificar as regras de seleção para uma emissão espontânea pode-se considerar a função de onda para o átomo de hidrogênio, desconsiderando os efeitos do spin do elétron por enquanto, a componente espacial da função normalizada em coordenadas esféricas, sendo a função de onda, equação (3), o produto das funções correspondentes de cada coordenada, $\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)\Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$, como:

$$\psi_{n,l,m_l} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} R_{n,l}(r) \Theta_m^l(\vartheta) e^{im_l \varphi} \quad (3)$$

Para uma emissão de **luz polarizada linearmente**, que possui vetor do campo elétrico $\mathbf{E} = \{0, 0, E_0\}$, apenas a componente z da matriz \mathbf{M}_{ik} deve ser considerada, com $z = r \cos \vartheta$, tem-se a matriz descrita pela equação (4):

$$(M_{ik})_z = \frac{1}{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} R_i R_k r^3 dr \times \int_{\vartheta=0}^{\pi} \Theta_{m_k}^{l_k} \Theta_{m_i}^{l_i} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta \times \int_{\varphi=0}^{2\pi} e^{i(m_k - m_i)\varphi} d\varphi \quad (4)$$

Para emissão de **luz polarizada circularmente** apenas as componentes x e y oferecem contribuição nas probabilidades de transição. Neste caso o vetor do campo elétrico tem forma $E^+ = E_x + iE_y$ e $E^- = E_x - iE_y$ quando para a luz σ^+ e σ^- , respectivamente.

Fazendo a combinação linear das componentes x e y, tem-se $(M_{ik})_x + i(M_{ik})_y$ (equação 5) e $(M_{ik})_x - i(M_{ik})_y$ (equação 6), em coordenadas esféricas, $x = r \sin \vartheta \cos \varphi$, e $y = r \sin \vartheta \sin \varphi$:

$$(M_{jk})_x + i(M_{ik})_y = \frac{1}{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} R_i R_k r^3 dr \times \int_{\vartheta=0}^{\pi} \Theta_{m_i}^{l_i} \Theta_{m_k}^{l_k} \sin^2 \vartheta d\vartheta \times \int_{\varphi=0}^{2\pi} e^{i(m_k - m_i + 1)\varphi} d\varphi \quad (5)$$

$$(M_{jk})_x - i(M_{ik})_y = \frac{1}{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} R_i R_k r^3 dr \times \int_{\vartheta=0}^{\pi} \Theta_{m_i}^{l_i} \Theta_{m_k}^{l_k} \sin^2 \vartheta d\vartheta \times \int_{\varphi=0}^{2\pi} e^{i(m_k - m_i - 1)\varphi} d\varphi \quad (6)$$

Apenas as transições nas quais os três termos das integrais (4), (5) e (6) não são nulos serão permitidas.

2.4.1. Regras de seleção para números quânticos magnéticos (m)

Nas integrais das equações (4), (5) e (6) o resultado da integração na coordenada φ será sempre nula exceto quando o expoente da exponencial for zero. Para o caso da luz linearmente polarizada a equação (4) não é nula apenas quando $m_k - m_i = 0$. As integrais para a luz polarizada circularmente não serão nulas apenas quando $m_k - m_i = -1$ para a equação (5) e $m_k - m_i = +1$ para a equação (6). Logo, para uma transição do estado i para o estado k ser permitida a variação do número quântico magnético deve obedecer às seguintes condições:

$$\Delta m = \pm 1 \text{ para luz circularmente polarizada.}$$

$\Delta m = 0$ para luz linearmente polarizada.

2.4.2. Regras de seleção para os números quânticos secundários (I)

Para que uma transição aconteça também é necessário que os termos dependentes das coordenadas ϑ não sejam nulas.

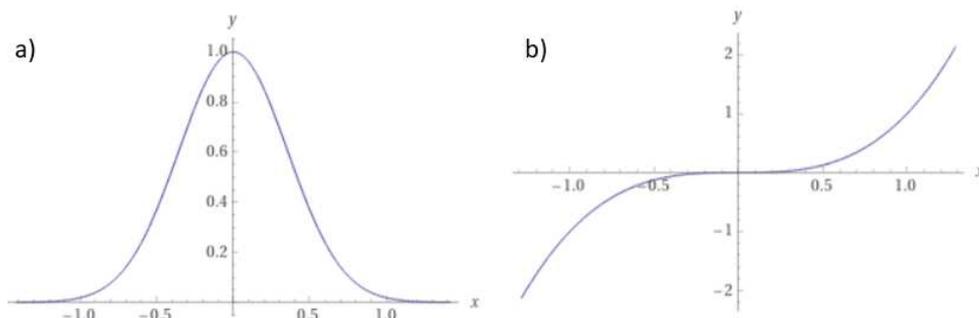
A condição de ortogonalidade dos esféricos harmônicos $\int_{\vartheta=0}^{\pi} \Theta_{m_k}^{l_k} \Theta_{m_i}^{l_i} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta$ e $\int_{\vartheta=0}^{\pi} \Theta_{m_i}^{l_i} \Theta_{m_k}^{l_k} \sin^2 \vartheta d\vartheta$, das equações (4), (5) e (6), determina que os resultados das integrais apresentam valores diferentes de zero se, e somente se: $\Delta l = l_k - l_i = \pm 1$

Esta regra de seleção garante a conservação do momento angular do sistema na transição entre dois estados. Para garantir a conservação na emissão ou absorção de um fóton durante uma transição eletrônica o sistema atômico deve alterar seu momento angular em $\pm \hbar$, equivalente ao momento angular do fóton, para compensar a variação (CORNEY, 2006).

2.4.3. Regra de seleção de paridade (Regras de Laporte)

Em relação à simetria, uma função pode ser classificada como par ou ímpar, como exemplificado na Figura 3. Se para todos os pontos de seu domínio a relação $f(x) = f(-x)$ for satisfeita a função é dita par, caso a condição $f(x) = -f(-x)$ for satisfeita a função é dita ímpar. O produto de duas funções pares, assim como o produto de duas funções ímpares, resulta em uma função par. Enquanto o produto de duas funções com paridades diferentes resultará em função ímpar (HAKEN, WOLF, *et al.*, 2006).

Figura 3 - Exemplos de a) uma função par (simétrica). b) função ímpar (Assimétrica).



Fonte: do autor

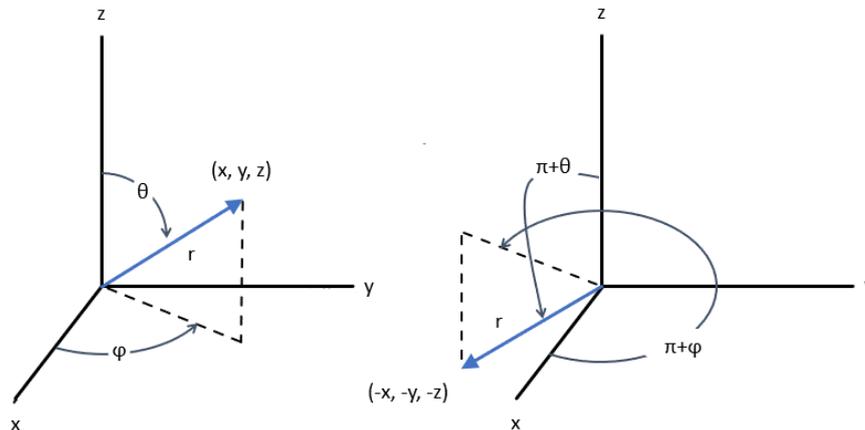
Em relação às propriedades de integração, em um intervalo simétrico integrável $[-L, L]$, tem-se que:

$$\int_{-L}^L f(x) dx = 2 \int_0^L f(x) dx; \text{ se a função for par.}$$

$$\int_{-L}^L f(x) dx = 0; \text{ se a função for ímpar.}$$

As relações acima podem ser usadas para avaliar o comportamento da equação (2) quanto a paridade das funções de onda do estado final e inicial. Esta equação no seu intervalo simétrico de integração $[-\infty, \infty]$, dado que o operador \mathbf{r} é uma função ímpar (Figura 4), a integral não será nula apenas se o produto de $\psi_i^* \psi_k$ for uma função ímpar, com isso uma transição será permitida quando houver mudança na paridade entre a função de onda do estado final e inicial.

Figura 4 - Ilustração da paridade ímpar do operador \mathbf{r}



Fonte: EISBERG, RESNICK, 1974.

2.4.4. Regra de seleção de Spin (s)

Ao se considerar o efeito do spin do elétron a integral do momento de dipolo, notando que o operador \mathbf{r} não atua nas coordenadas do spin a equação (2), pode ser escrita na forma da equação (7):

$$\mathbf{M}_{ik} = e \int \psi_{i,e}^* \mathbf{r} \psi_{k,e} d\tau_e \int \psi_{i,s}^* \psi_{k,s} d\tau_s \quad (7)$$

A integral correspondente à contribuição das funções de onda do spin do elétron $\int \psi_{i,s}^* \psi_{k,s} d\tau_s$ deve ser $\neq 0$ para que a transição eletrônica aconteça. A partir das propriedades de ortogonalidade das funções de onda do spin tem-se que a integral de funções ortogonais é nula para $\psi_{i,s}^* \neq \psi_{k,s}$, portanto o spin dos elétrons entre dois estados deve ser conservado. Por

exemplo, as transições serão permitidas quando singleto \rightarrow singleto, tripleto \rightarrow tripleto, e proibidas para singleto \rightarrow tripleto. Formalmente a variação no número quântico S para a transição ser permitida é descrito por:

$$\Delta S = 0, \text{ no qual } S = \sum s_i$$

2.4.5. Regras de seleção para o momento angular orbital (J)

Um fóton carrega momento angular e momento linear, em uma transição para que a conservação de momento angular seja válida o momento angular do fóton emitido ou absorvido durante uma transição deve ser equivalente à variação de momento angular da molécula responsável pelo fenômeno. Transições podem apresentar $\Delta J = 0$, neste caso a conservação do momento angular é mantida através da mudança de orientação espacial do vetor do momento angular total do átomo (EISBERG, RESNICK, 1974).

2.5. Teoria de Judd Ofelt

Quando o estudo dos lantanídeos começou no início do século XX, os resultados obtidos, como linhas espectrais finas e intensas, eram intrigantes para os pesquisadores. Esses resultados eram esperados de transições entre os níveis originados dos subníveis $4f$ mediadas por dipolo elétrico, no entanto, uma transição $4f-4f$ por dipolo elétrico é proibida pela regra de seleção de Laporte, devido a conservação de paridade dos estados envolvidos no processo. Porém, essa transição é permitida por mecanismos de dipolo magnético e quadrupolo elétrico. Os espectros de emissão dos lantanídeos apresentam bandas finas, o que descarta a hipótese de serem originadas de transições $4f-5d$, que deveriam ser mais largas. A proposição de que as transições são mediadas por dipolos magnéticos aplica-se apenas às transições de baixa intensidade, enquanto o mecanismo de quadrupolos elétricos poderia ser atribuído à maioria das transições, mas é inconsistente com as intensidades observadas (VLECK, 1937).

Para explicar a observação experimental de transições eletrônicas entre estados $4f$ Broer, et al. em 1945 consideraram as transições nos terras-raras como oriundas de uma mistura de estados da configuração $4f^N$ e $5d$ propiciada pela distorção do movimento eletrônico ocasionado em campos cristalinos em sólidos, quando as regras de seleção para átomos livres não são mais

aplicadas (BROER, GORTER, *et al.*, 1945). Judd e Ofelt trabalhando independentemente desenvolveram soluções matemáticas capazes de descrever as intensidades das transições dos elétrons $4f$ em sólidos e soluções tanto qualitativamente quanto quantitativamente (JUDD, 1962)(OFELT, 1962). Para seu desenvolvimento levou-se em consideração as aproximações de modelo de acoplamento estático, modelo do íon livre e modelo de configuração única. No modelo estático o íon central é afetado por um campo elétrico estático produzido pelos íons vizinhos, dos ligantes ou campo cristalino. Já o modelo do íon livre trata o ambiente no qual o íon está inserido como uma perturbação no Hamiltoniano do íon livre e para a consideração do modelo de configuração única as interações eletrônicas entre diferentes configurações são negligenciadas (WALSH, 2006).

A solução da teoria proposta por Judd-Ofelt permite calcular as probabilidades de transição, tempo de vida radiativa, razão de ramificação e a força do oscilador. O parâmetro força do oscilador (f), equação (8), trata-se de um adimensional utilizado para descrever a intensidade de uma transição eletrônica, em uma transição de dipolo elétrico a teoria de Judd-Ofelt o define como (WALSH, 2006):

$$f = \frac{8\pi^2 mc}{3h\bar{\lambda}(2J+1)} n \left(\frac{n^2+2}{3n} \right)^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \sum_p \sum_{t=1,3,5} (2\lambda+1) \frac{|A_{tp}|^2}{(2t+1)} Y^2(t, \lambda) |\langle \varphi_a || U^{(\lambda)} || \varphi_b \rangle|^2 \quad (8)$$

A soma em $\lambda = 2, 4, 6$ e $t = 1, 3, 5$ pode ser condensada, na forma da equação (9), definindo os parâmetros de Judd-Ofelt:

$$\Omega_\lambda = (2\lambda+1) \sum_p \sum_{t=1,3,5} \frac{|A_{tp}|^2}{(2t+1)} Y^2(t, \lambda) \quad (9)$$

Sendo:

λ é o ranque total do tensor operador efetivo ($\lambda = t + 1$, par).

n é o índice de refração do meio.

A_{tp} são parâmetros de expansão do campo cristalino.

$\bar{\lambda}$ é o comprimento de onda médio.

$U^{(\lambda)}$ é a forma tensorial irredutível do operador de dipolo.

$\langle \varphi_a |$ e $|\varphi_b \rangle$ são o estado inicial e final envolvidos na transição.

t é o ranque ímpar do operador do campo cristalino (1, 3, ou 5).

p é a projeção de t (variando de $-t$ a $+t$).

$Y^2(t, \lambda)$ é uma função de esféricos harmônicos.

Devido à dificuldade de se calcular com precisão os valores do fator A_{tp} usualmente os parâmetros de Judd-Ofelt são tratados como parâmetros fenomenológicos e são determinados a partir do ajuste dos dados experimentais de absorção ou emissão pelo método dos mínimos quadrados.

A abordagem Judd-Ofelt traz algumas regras gerais de seleção para transições de dipolo elétrico forçado para os lantanídeos (WALSH, 2006; IMBUSCH, KOPELMAN, 1981):

- a) $\Delta J = 2, 4, 6$ (sendo J ou $J' = 0$); $\Delta L \leq 6$
- b) Para íons lantanídeos com número par de elétrons:
 - a. $J = 0 \rightarrow J' = 0$, transição proibida;
 - b. $J = 0 \rightarrow J'$ ímpar, transição fraca;
 - c. $J = 0 \rightarrow J' = 2, 4, 6$, a transição é intensa;
 - d. $J = 1 \rightarrow J' = 2$, transição permitida apenas com polarização circular (σ).

2.6. Transições Hipersensíveis

As transições hipersensíveis em íons de lantanídeos são caracterizadas por sua sensibilidade ao ambiente local, majoritariamente a coordenação e simetria. A Tabela 1 descreve as transições hipersensíveis identificadas para os íons lantanídeos. A relação entre as características dos ligantes coordenados ao íon lantanídeo e a hipersensibilidade foi avaliada experimentalmente por Henrie et al. (1976), concluindo que a intensidade de tais transições é favorecida pelo aumento do caráter básico dos ligantes, pela redução das distâncias de ligação metal-ligante e aumento do número de ligantes (HENRIE, FELLOWS, *et al.*, 1976). Quanto à simetria, partindo da hipótese de que quando o íon lantanídeo ocupa um centro de simetria a intensidade de uma transição de dipolo elétrico é zero, quanto menor a simetria do ambiente em que o íon lantanídeo se encontra maior a intensidade da transição hipersensível (KANDPAL, JOSHI, 1988).

Tabela 1 - Transições hipersensíveis identificadas experimentalmente para íons LN^{III} (comprimentos de onda são aproximados).

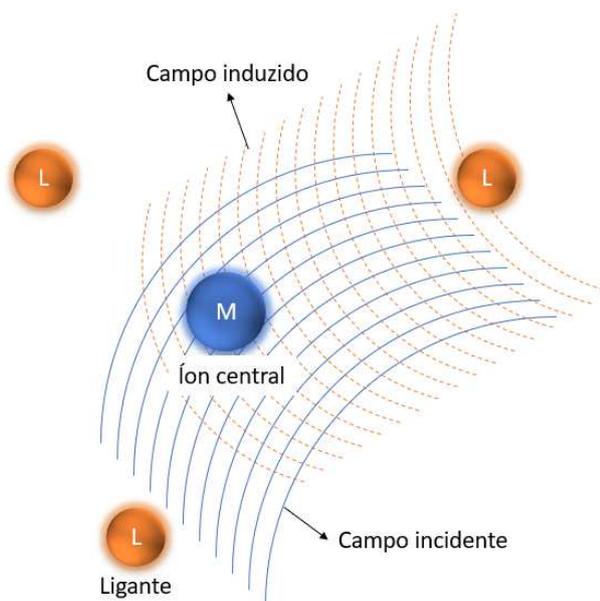
Ln	Transição	λ (nm)	Ln	Transição	λ (nm)
Pr	$^3F_2 \leftarrow ^3H_4$	1920	Dy	$^6F_{11/2} \leftarrow ^6H_{15/2}$	1300
Nd	$^4G_{7/2}, ^2K_{13/2}, ^2G_{9/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$	578		$^4G_{11/2}, ^4I_{15/2} \leftarrow ^6H_{15/2}$	427
	$^4G_{5/2}, ^2G_{7/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$	806	Ho	$^3H_6 \leftarrow ^5I_8$	361
	$^2H_{9/2}, ^4F_{5/2} \leftarrow ^4I_{9/2}$	521		$^5G_6 \leftarrow ^5I_8$	452
Sm	$^4F_{1/2}, ^4F_{3/2} \leftarrow ^6H_{5/2}$	1560	Er	$^4G_{11/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$	379
Eu	$^5D_2 \leftarrow ^7F_0$	465		$^2H_{11/2} \leftarrow ^4I_{15/2}$	521
	$^5D_1 \leftarrow ^7F_1$	535	Tm	$^1G_4 \leftarrow ^3H_6$	469
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	613		$^3H_4 \leftarrow ^3H_6$	787
Gd	$^6P_{5/2}, ^6P_{7/2} \leftarrow ^8S_{7/2}$	308		$^3F_4 \leftarrow ^3H_6$	1695
Tb	^a				

^aNenhuma identificada, mas as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ às vezes exibem pseudo-hipersensibilidade induzida por ligantes.

Fonte: BÜNZLI, J.-C.G., ELISEEVA, 2013.

Uma transição hipersensível envolve o acoplamento dos elétrons $4f$ com dipolos transientes induzidos no ambiente do ligante pelo campo da radiação eletromagnética incidente. Isso leva a uma amplificação do caráter par de transições multipolares associadas aos processos radiativos $4f \rightarrow 4f$ (REID, Michael F., RICHARDSON, 1983). Este mecanismo foi proposto originalmente por Jørgensen e Judd para explicar a variação incomum de intensidade de certas transições $4f \rightarrow 4f$ que aparentemente satisfaziam as regras de seleção para quadrupolos elétricos. A Figura 5 ilustra como o campo de radiação incidente induz dipolos oscilantes nos átomos dos ligantes e, conseqüentemente, é produzido um campo elétrico oscilante adicional próximo ao íon de lantanídeo, o que pode induzir transições $4f \rightarrow 4f$ (JØRGENSEN, JUDD, 1964). A teoria original de Judd-Ofelt não seria capaz de explicar este fenômeno pois no modelo de acoplamento estático adotado para sua dedução é assumido que os ligantes não são afetados pelo campo eletromagnético incidente, o modelo de acoplamento dinâmico então leva em consideração as perturbações mútuas entre os ligantes e o íon lantanídeo (GÖRLLER-WALRAND, BINNEMANS, 1998).

Figura 5 - Ilustração do efeito de acoplamento dinâmico.



Fonte: Adaptado de MALTA, CARLOS, 2003.

2.7. Luminescência

2.7.1. Princípios da luminescência

Luminescência é o fenômeno de emissão de luz por um material após ser excitado por diferentes tipos de energia, como ondas eletromagnéticas, um feixe de elétrons, energia mecânica, energia liberada por reações químicas, entre outros. Os lantanídeos possuem capacidade de absorver energia e emitir luz na faixa do ultravioleta (UV) ao infravermelho próximo (NIR). Muitas aplicações desses elementos são baseadas nas suas características únicas de emissão na região visível do espectro eletromagnético. Outra importante área de estudo e busca por novas aplicações reside na conversão de energia proporcionada pelos íons lantanídeos. Estes íons absorvem energia eletromagnética nas faixas do Ultravioleta ou Infravermelho e convertem para uma emissão na região da luz visível (VONCKEN, 2016a).

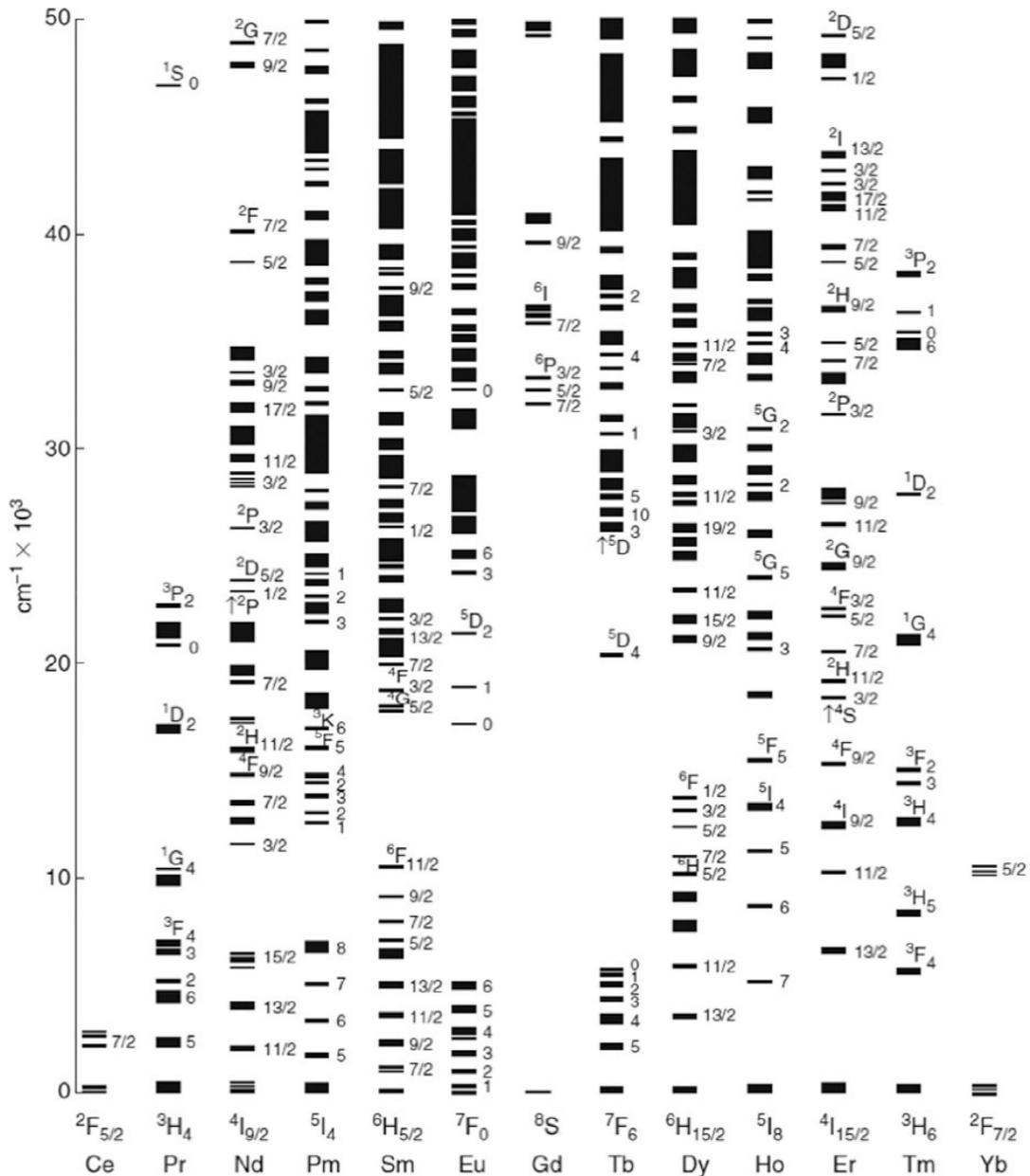
No processo de luminescência inicialmente a radiação de excitação é absorvida pelo íon luminescente promovendo transições eletrônicas para estados mais energéticos dando origem a um estado excitado, a espécie retorna então para seu estado fundamental através da emissão de radiação. Embora todos os íons e materiais sejam capazes de absorver radiação apenas algumas espécies são capazes de emitir na forma de radiação eletromagnética, isso acontece por conta de decaimentos não-radiativos que competem com os decaimentos radiativos. Nos processos

não-radiativos a energia liberada pelo material ao retornar para o estado fundamental é dispersada na forma de vibrações moleculares resultando no aquecimento do sistema (BLASSE, GRABMAIER, 1994)

As transições de elétrons entre diferentes níveis de energia permitem numerosas possibilidades de espectros de absorção e emissão. Dentre os lantanídeos trivalentes, com exceção do La^{3+} e Lu^{3+} que possuem, respectivamente, o subnível $4f$ vazio e completamente preenchido, os elétrons dos demais treze elementos lantanídeos podem ocupar qualquer orbital resultando em diversos termos espectroscópicos e níveis de energia.

Na Figura 6 estão expostos os níveis de energia para os íons lantanídeos até 50.10^3 cm^{-1} . No entanto a maioria das transições entre diferentes níveis de energia é proibida pelas regras de seleção, conseqüentemente o número de linhas espectrais visíveis é bem menor do que o esperado (HUANG, BIAN, 2010).

Figura 6 – Primeiros níveis de energia das configurações $4f^n$ dos lantanídeos trivalentes (LN^{3+}).



Fonte: SOUSA FILHO, LIMA, et al., 2015

O espectro de luminescência dos lantanídeos em sólidos cristalinos e complexos se apresenta como um conjunto de linhas finas, cada uma dessas linhas pode ser identificada como uma transição entre dois níveis do íon livre. Para a maioria dos casos o estado fundamental do elemento lantanídeo é bem definido, a emissão de energia caminha dos estados excitados mais energéticos para estados menos energéticos até sua estabilização ao retornar para o estado fundamental, a Tabela 2 agrega os termos do estado fundamental para todos os íons lantanídeos trivalentes, o número total de níveis e subníveis existentes (ARMELAO, QUICI, et al., 2010).

Tabela 2 - Configuração eletrônica e termos espectrais do estado fundamental de íons lantanídeos trivalentes. O sobrescrito ⁿ corresponde ao número de elétrons no nível 4f.

Íon	4f ⁿ	Configuração eletrônica							L	S	J (L-S)	Termo espectral do estado fundamental	Nº de níveis	Nº de subníveis
		3	2	1	0	-1	-2	-3						
La ³⁺	0								0	0	0	¹ S ₀	1	1
Ce ³⁺	1	↑							3	1/2	5/2	² F _{5/2}	2	14
Pr ³⁺	2	↑	↑						5	1	4	³ H ₄	13	91
Nd ³⁺	3	↑	↑	↑					6	3/2	9/2	⁴ I _{9/2}	41	364
Pm ³⁺	4	↑	↑	↑	↑				6	2	4	⁵ I ₄	107	1001
Sm ³⁺	5	↑	↑	↑	↑	↑			5	5/2	5/2	⁶ H _{5/2}	198	2002
Eu ³⁺	6	↑	↑	↑	↑	↑	↑		3	3	0	⁷ F ₀	295	3003
Gd ³⁺	7	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	0	7/2	7/2	⁸ S _{7/2}	327	3432
Tb ³⁺	8	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	⁷ F ₆	295	3003
Dy ³⁺	9	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	5	5/2	15/2	⁶ H _{15/2}	198	2002
Ho ³⁺	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	6	2	8	⁵ I ₈	107	1001
Er ³⁺	11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	6	3/2	15/2	⁴ I _{15/2}	41	364
Tm ³⁺	12	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	5	1	6	³ H ₆	13	91
Yb ³⁺	13	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	3	1/2	7/2	² F _{7/2}	2	14
Lu ³⁺	14	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	¹ S ₀	1	1

Fonte: Huang & Bian, 2010 e Sousa Filho et al., 2015.

De acordo com as características da emissão os lantanídeos podem ser divididos em quatro grupos:

1. Sm³⁺ (4f⁶), Eu³⁺ (4f⁶), Tb³⁺ (4f⁸) e Dy³⁺ (4f⁹).
2. Pr³⁺ (4f²), Nd³⁺ (4f³), Ho³⁺ (4f¹⁰), Er³⁺ (4f¹¹), Tm³⁺ (4f¹²) e Yb³⁺ (4f¹³).
3. Sm²⁺ (4f⁶), Eu²⁺ (4f⁷), Yb²⁺ (4f¹⁴) e Ce³⁺ (4f¹).
4. La³⁺ (4f⁰), Gd³⁺ (4f⁷) e Lu³⁺ (4f¹⁴).

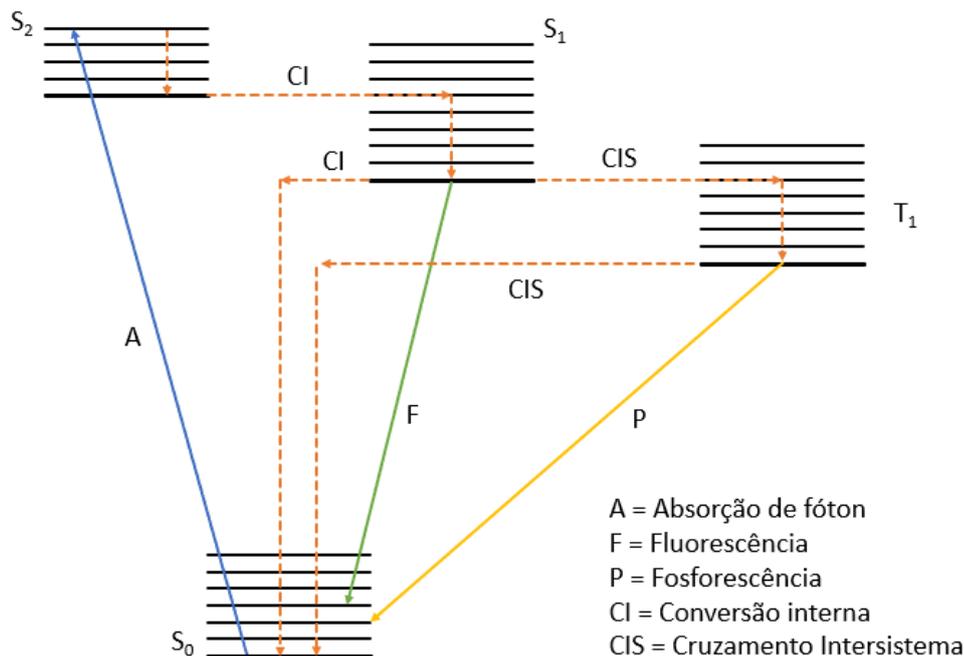
A luminescência do primeiro grupo é observada na região do visível, sendo originada de transições dos elétrons do estado excitado menos energético para o estado fundamental, por se tratar de transições com elevadas probabilidades de acontecer as emissões resultantes tem apreciável intensidade. No segundo grupo os níveis entre os estados que compõem a transição estão energeticamente próximos levando à emissões de baixa intensidade em relação àquelas do primeiro grupo. Os elementos do terceiro grupo se encontram em baixos estados de oxidação

e suas emissões são originadas de transições $d-f$, diferente dos demais grupos que possuem transições $f-f$. É presumível que os elementos do último grupo se encontram em configurações estáveis por seus orbitais estarem em estruturas vazias, semipreenchidas e completamente preenchidas. Por serem configurações estáveis as transições nestes casos não são observadas, com exceção de alguns complexos de gadolínio que podem emitir na região ultravioleta (HUANG, BIAN, 2010).

Formalmente a luminescência é classificada em dois diferentes processos: fluorescência e fosforescência. Inicialmente os decaimentos rápidos foram caracterizados como fluorescência enquanto aqueles com emissão persistente mesmo após a fonte de excitação ser interrompida foram classificados como fosforescência. Por se tratar de um critério de definição pouco rigoroso a definição moderna se baseia na natureza do estado excitado. Nos processos de fluorescência os estados excitados se encontram na mesma multiplicidade do estado fundamental, portanto o elétron no estado excitado possui spin oposto ao do segundo elétron em que será emparelhado no orbital do estado fundamental. Conseqüentemente a transição ocorre rapidamente, respeitando a regra de seleção por não requerer alteração de spin, com velocidades em torno de 10^8 s^{-1} , tipicamente com tempo de vida da na ordem de 10 ns (KITAI, 2008).

A fosforescência acontece em transições que ocorrem de um estado excitado de multiplicidade diferente no qual o elétron no orbital excitado se encontra com a mesma orientação de spin do elétron do estado fundamental ao qual será emparelhado. Para estar em conformidade com princípio da exclusão de Pauli a transição deve ocorrer mediante a alteração na orientação de spin do elétron que retorna ao estado fundamental, sendo, portanto, proibida pela regra de seleção de spin e ocorrendo mais lentamente, em velocidades de 10^3 a 10^0 s^{-1} , com tempos de vida que vão de alguns milissegundos até vários minutos (KITAI, 2008).

Figura 7 - Diagrama de Jablonski generalizado de um processo de absorção e emissão de radiação, as linhas tracejadas representam processos não-radiativos enquanto as linhas cheias representam processos radiativos.



Fonte: Adaptado de PERSICO, GRANUCCI, 2018.

A Figura 7 demonstra um diagrama de excitação e emissão, no qual os estados singletos estão indicados pelos símbolos S_0 , S_1 , e S_2 , enquanto o símbolo T_1 representa um estado excitado tripleto, neles o subscrito 0 indica o estado fundamental e os sobrescritos 1 e 2 indicam estados excitados. As linhas horizontais denotam diferentes níveis vibracionais que podem existir em um mesmo estado. Nesta representação as linhas verticais com setas para cima correspondem a absorções e setas para baixo emissões de energia, sendo as setas tracejadas emissões não-radiativas e setas com linha contínua as emissões radiativas.

Após a excitação para um estado mais energético diversos processos podem acontecer. Normalmente após atingir níveis vibracionais elevados após a excitação a molécula demonstra um processo de conversão interna no qual decai de forma não-radiativa rapidamente, em torno de 10^{-12} s ou menos, para o nível vibracional menos energético (estado excitado termodinamicamente mais estável) do estado S_1 . Na fluorescência a emissão de energia radiativa acontece, portanto, a partir de um estado excitado equilibrado S_1 .

Um caminho alternativo que pode ser observado consiste na molécula submeter-se a uma conversão na orientação do spin a partir do estado S_1 levando a um estado excitado tripleto T_1 , sendo este mecanismo conhecido como cruzamento intersistema. Como descrito anteriormente

o decaimento de um estado tripleto para um estado singlete é classificado como fosforescência (LAKOWICZ, 2006a).

Em soluções não é habitual se observar fosforescência em razão dos diversos processos de desativação que competem com a emissão, no entanto os íons Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , e Dy^{3+} são capazes de exibir fluorescência em solução pois a diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental é grande o suficiente para que a emissão radiativa ocorra em detrimento de recaimentos não-radiativos (SASTRI, BÜNZLI, *et al.*, 2003a).

A luminescência nos lantanídeos é favorecida quando os níveis excitados são correspondentes aos níveis ressonantes. Para os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} os principais níveis ressonantes são, respectivamente, $^5\text{D}_0$, $^5\text{D}_4$, $^4\text{F}_{9/2}$. Caso a promoção do elétron excitado leve a níveis que não sejam ressonantes a tendência é que a energia seja dissipada por processos não-radiativos até que se atinja um nível que favoreça a emissão radiativa ou que se atinja o nível do estado fundamental (BINNEMANS, 2005a).

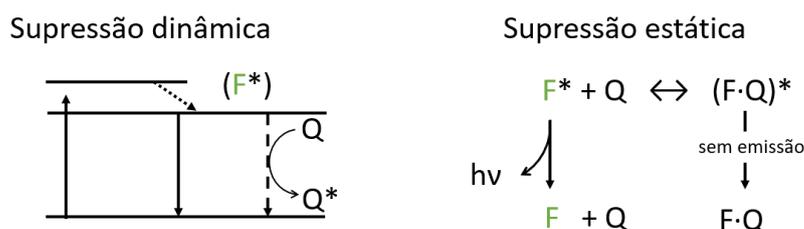
2.7.2. Supressão da luminescência

Os processos de supressão de luminescência derivam da interação molecular entre as espécies que leva à transferência de energia ou transferência de elétrons da espécie luminescente excitada para uma espécie receptora não luminescente levando a redução da intensidade do fenômeno de emissão de luz pela amostra. A transferência de energia entre a espécie suprimida e supressora acontece através do contato entre as duas espécies, podendo ser estática ou dinâmica, ou por interações de longa distância por ressonância (DEMAS, 1983).

A Figura 8 ilustra o processo de transferência de energia por colisão entre duas espécies, chamada de supressão dinâmica, durante a interação a molécula luminescente retorna ao estado fundamental por conta da propagação da energia sem emitir fótons e sem alterar sua estrutura atômica. Para este mecanismo ser efetivo o aceptor de energia deve possuir um estado excitado menos energético que o estado excitado da molécula doadora de energia, que também deve possuir um tempo de vida longo o suficiente para que a interação entre as duas espécies seja concretizada. Outro mecanismo de supressão envolve a reação da espécie luminescente formando complexos não luminescentes, em ambos os casos os supressores e compostos luminescentes devem estar em contato (PORTER, 1983).

Ainda na Figura 8 no mecanismo estático a supressão ocorre pela formação de complexos não fluorescentes no estado fundamental a partir das espécies luminescentes e dos supressores, tais produtos ao receberem energia retornam para o estado fundamental sem emitir fótons. Como os complexos não são luminescentes a única emissão de luz é devido a fração de luminóforos não complexados.

Figura 8 - Comparação entre a supressão dinâmica e estática, F representa a espécie luminescente e Q a espécie supressora. As setas cheias indicam processos radiativos e as setas tracejadas processos não-radiativos. O símbolo * indica o estado excitado.

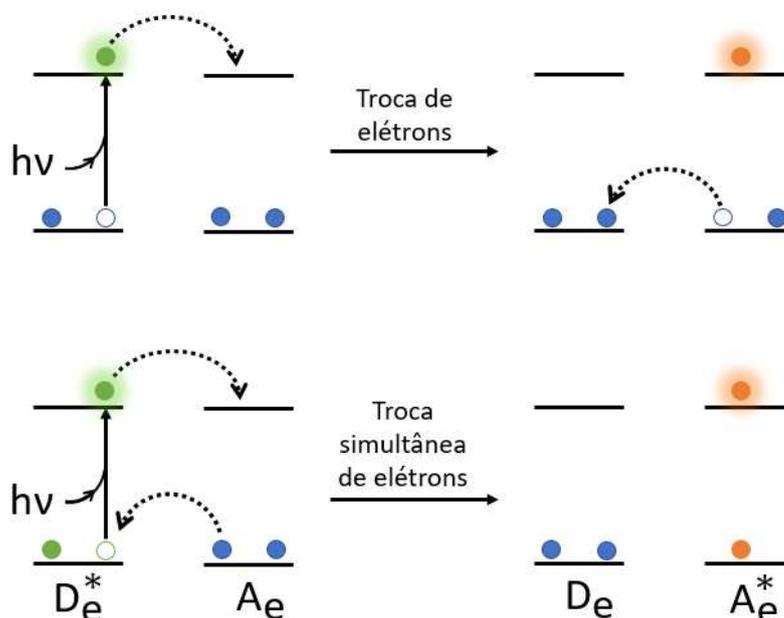


Fonte: Adaptado de LAKOWICZ, 2006c.

Os mecanismos de supressão podem acontecer comumente por três rotas: cruzamento intersistema, transferência de elétrons (interações de Dexter), transferência fotoinduzida de elétrons (PET). Nos processos que acontecem mediante cruzamentos intersistema o encontro com a espécie supressora levam a conversão de estados singletos excitados em estados tripletos excitados, a partir destes estados decaimentos não-radiativos e transferências de energia impedem a emissão de fótons. Nos mecanismos de transferência por interações de Dexter a espécie doadora possui um elétron excitado localizado no orbital molecular não ocupado de menor energia (LUMO) e o transfere para a molécula aceptora. O acceptor então transfere de volta para o doador um elétron não excitado localizado em seu orbital molecular ocupado de menor energia (HOMO), como mostrado na Figura 9. No último mecanismo (PET) um complexo é formado a partir do doador e acceptor no estado excitado, este complexo retorna ao estado fundamental sem emitir fótons, Figura 10 (LAKOWICZ, 2006b). Diversas moléculas como halogênios, amins e moléculas deficientes de elétrons agem como supressores nos mecanismos de luminescência, notavelmente destaca-se também o oxigênio, conhecido por ser capaz de suprimir grande parte dos luminóforos conhecidos (KAUTSKY, 1939). A razão mais provável para este fenômeno é de que o oxigênio paramagnético causa no componente luminescente cruzamentos intersistema formando estados tripletos que por possuírem longos tempos de vida são completamente suprimidos ao estado fundamental pelo próprio átomo supressor, porém nem sempre é clara a predominância deste fenômeno, simultaneamente outros

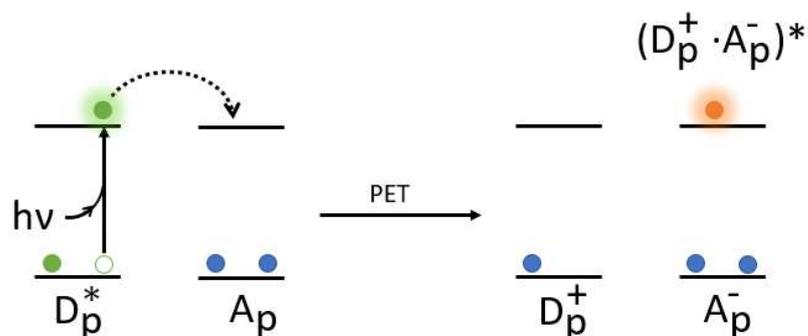
mecanismos como transferência de carga e transferência de elétrons ocorrem dependendo da estrutura da espécie luminescente (LAKOWICZ, 2006c).

Figura 9 - Esquema de troca de elétrons passo a passo (cima) e simultânea (baixo).



Fonte: adaptado de LAKOWICZ, 2006b.

Figura 10 - Esquema dos orbitais moleculares em uma transferência de elétrons fotoinduzida.



Fonte: adaptado de LAKOWICZ, 2006b.

A desativação do estado singlete excitado pode surgir entre o estado S₁ do ligante antena e o estado singlete de outra molécula, através de interações de longa distância através do mecanismo de Förster ou de uma interação de contato entre espécies. Alternativamente, o acoplamento com um estado de transferência de carga, como um estado de transferência de carga intramolecular ou intermolecular (ILCT ou LMCT), também pode levar à desativação. Em alguns casos, esse processo pode envolver a transferência eletrônica fotoinduzida (PET). A

desativação do estado tripleto pode ocorrer através da transferência reversa de energia (*back-transfer*) dos níveis ressonantes do Eu (III) se a diferença de energia for menor que 1500 cm^{-1} , através da fosforescência do ligante ou por decaimento. Outra rota de desativação conhecida é através da transferência de energia para o oxigênio tripleto, levando à formação de oxigênio singleto. A desativação não radiativa dos estados excitados do íon európio pode ocorrer através da transferência de energia para níveis de energia de íons de metais de transição, ou através de transferência de energia tipo Förster (FRET, do inglês *Förster Resonance Energy Transfer*) para diferentes moléculas ou íons (SHUVAEV, STARCK, *et al.*, 2017).

Notavelmente os estados excitados do íon európio sofrem a desativação pelos osciladores X-H (X = O, N, C). Dado que a frequência de alongamento vibracional do grupo N-H ($\sim 3310 \text{ cm}^{-1}$), as ligações C-H ($\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$) e do grupo O-H ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$) são suficientemente próximos em energia do estado da excitado 5D_0 do íon európio trivalente, espera-se que a transferência de energia ocorra do centro metálico para moléculas que possuam esses grupos presentes (DICKINS, PARKER, *et al.*, 1996).

2.7.3. Rendimento quântico

O rendimento quântico (Φ), equação (10), de um processo é definido pela IUPAC como sendo a fração entre o número de moléculas que passam por um processo pelo número de fótons absorvidos. Esta representação pode ser usada para todos os processos fotofísicos (cruzamento intersistema, luminescência, reações fotoquímicas, etc.) (MC NAUGHT, WILKINSON, 2019):

$$\Phi = \frac{\text{Número de eventos}}{\text{Número de fótons absorvidos}} \quad (10)$$

No entanto, para o rendimento quântico de emissão de luz em processos de fotoluminescência (Φ_{Lum}) é comum reescrever a equação acima como sendo a razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos pelo sistema, neste caso aplica-se a equação (11) (WONG, BÜNZLI, *et al.*, 2020).

$$\Phi_{\text{Lum}} = \frac{\text{Número fótons emitidos}}{\text{Número de fótons absorvidos}} \quad (11)$$

É possível determinar o rendimento quântico a partir das constantes de velocidades dos processos radiativos (k_{rad}) e dos processos não-radiativos (k_{nrad}), este último comumente

engloba as diversas possibilidades de supressão que operam no sistema luminescente. Neste aspecto o rendimento quântico da luminescência pode ser obtido a partir da equação (12):

$$\Phi_{\text{Lum}} = \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{rad}} + \Sigma k_{\text{nrad}}} \quad (12)$$

Embora o rendimento quântico seja uma medida percentual os processos luminescentes com *downconversion* podem apresentar rendimentos superiores a 100% nos casos em que mais fótons são emitidos do que absorvidos. O resultado máximo é definido como sendo $n \times 100\%$, n é a quantidade de fótons de menor energia produzidos por fóton absorvido.

Para luminescências com processos de *upconversion* o rendimento quântico é sempre menor que 100%. Seu máximo é definido por $100\%/n$, sendo n a quantidade de fótons absorvidos de que se somam para formar cada fóton emitido (WONG, BÜNZLI, *et al.*, 2020).

2.8. Complexos de lantanídeos

Sendo as absorvidades molares dos lantanídeos livres baixas, tipicamente da ordem de $1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, uma forma de contornar esta limitação consiste no uso de ligantes coordenados que absorvem energia e transferem para o íon Ln^{3+} central, este mecanismo é conhecido como efeito antena no qual o íon luminescente é coordenado a ligantes orgânicos responsáveis por absorver a energia que será transferida ao lantanídeo central e posteriormente emitida na forma característica do íon livre.

Os íons trivalentes apresentam configuração eletrônica $4f^n 5s^2 5p^6$, com n variando de 0 a 14. Os elétrons $4f$ estão situados em orbitais internos em relação aos orbitais $5s$ e $5p$. Como os elétrons $4f$ não estão disponíveis para ligações a energia de estabilização do campo cristalino dos Ln^{3+} é da ordem de 10^2 cm^{-1} , comparativamente os metais do bloco d chegam a atingir valores expressivamente maiores, podendo chegar na ordem de 10^4 cm^{-1} (SASTRI, BÜNZLI, *et al.*, 2003c). Conjuntamente a reduzida extensão radial dos orbitais $4f$ torna a ocorrência das ligações em lantanídeos essencialmente por interações eletrostáticas (SASTRI, BÜNZLI, *et al.*, 2003b).

Os complexos de lantanídeos apresentam diferenças consideráveis em comparação com os complexos de metais do bloco d . Diferente dos íons dos metais de transição que tendem a formar complexos com seis ou quatro ligantes os Ln^{3+} não possuem números de coordenação

bem definidos sendo determinados pelo tamanho dos ligantes e da capacidade dos doadores de se organizarem ao redor do átomo central, ou seja, as condições estéricas ditam o arranjo geométrico dos complexos. Normalmente são encontrados números de coordenação de 8 ou 9 para ligantes monodentados, porém nos ligantes multidentados podem chegar a 12. A existência de elevados números de coordenação deriva da predominância do caráter iônico das ligações e dos altos valores de raio dos íons dos lantanídeos (COTTON, HARROWFIELD, 2012).

Os íons Ln^{3+} são classificados como ácidos de Lewis duros, portanto, preferencialmente se ligam a átomos doadores também duros como o oxigênio e nitrogênio. Os ligantes doadores de oxigênio, como ácidos carboxílicos e hidroxicarboxílicos, prontamente complexam com lantanídeos com alta estabilidade. A forte afinidade com o oxigênio se reflete em elevadas energias de dissociação dos LnO situados na faixa de 400 a 800 kJ/mol a 298 K (SASTRI, BÜNZLI, *et al.*, 2003b).

Os complexos luminescentes de lantanídeos consistem em um íon metálico central cercado por ligantes aos quais se coordenam, normalmente, mediante ligações com oxigênios ou nitrogênios. A escolha dos ligantes está relacionada com as funcionalidades desejadas que o complexo apresente, para tanto, as características de solubilidade, atividade eletroquímica, interação com outros compostos, sensibilidade à presença de outros íons etc. da estrutura devem ser levadas em consideração. Em projetos visando a luminescência os ligantes apresentam grupos cromóforos orgânicos responsáveis por absorver a radiação eletromagnética de maneira eficiente em faixas específicas de comprimento de onda, a capacidade e as intensidades de absorção variam conforme a estrutura do ligante.

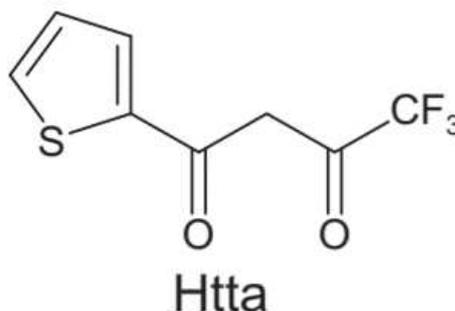
As transições de dipolo elétrico $4f-4f$ dos íons lantanídeos são formalmente proibidas pelas regras de seleção por apresentarem paridade ímpar. Esta regra pode ser relaxada através da mistura dos estados $4f$ e $5d$ favorecida por perturbações dos efeitos do campo ligante. A emissão radiativa em complexos está relacionada com sua estrutura, caso não haja centro de inversão no sítio do íon lantanídeo uma componente da função de onda do ligante pode se misturar com a componente da função de onda dos estados $4f$ do lantanídeo de paridade oposta, a partir de tal combinação regra de seleção de paridade não é mais estritamente proibida. Conforme este mecanismo a luminescência dos complexos é favorecida pela diminuição da simetria geométrica da estrutura (MIYATA, 2014).

2.9. Beta dicetonas

Betas dicetonas (1,3-Dicetona) representam uma classe comum de ligantes quelantes bidentados doadores de oxigênio, sua complexação com metais ocorre mediante a formação de anéis de cinco membros altamente estáveis. Os complexos com β -Dicetonas são úteis por sua capacidade de proteger o íon central dos efeitos do ambiente além de possuírem boa solubilidade em diversos solventes orgânicos. Entre as características que favorecem sua popularidade tem-se a vasta variedade de diferentes β -Dicetonas disponíveis comercialmente e sua síntese para formação de complexos de lantanídeos ser relativamente simples (MIYATA, 2014).

Sua estrutura conta com dois grupos carbonila separados por um átomo de carbono alfa. O exemplar mais simples de β -dicetona é a acetilacetona, cujos substituintes nos grupos carbonila são grupos metila. Todas as β -dicetona mais complexas podem ser consideradas derivados da acetilacetona a partir da substituição dos grupos CH_3 por outros grupos. Tais grupos substituintes moldam as características que o ligante pode apresentar, a presença de anéis aromáticos amplia consideravelmente a capacidade de absorver luz do complexo, enquanto grupos terc-butila favorecem a solubilidade em solventes orgânicos e volatilidade.

Figura 11 - Estrutura atômica do 2-tenoiltrifluoroacetona.



Fonte: BÜNZLI, J.-C.G., 2016.

Os chamados complexos de tris(β -Dicetonas) possuem três ligantes β -dicetonados em um íon lantanídeo central, produzindo um número de coordenação de seis. Pela esfera de coordenação estar insaturada ela ainda pode se expandir através da formação de oligômeros com β -Dicetonas de outros complexos próximos ou através de ligações com outras bases de Lewis de cargas neutras, como moléculas de água, fenantrolinas, bipyridinas ou bipyrimidinas

atingindo assim números de coordenação mais elevados, tipicamente de oito ou nove (GÖRLLER-WALRAND, BINNEMANS, 1998).

Dentre as diversas moléculas β -dicetonas a 2-tenoiltrifluoroacetona (HTTA), Figura 11, desperta interesse em estudos de complexos de lantanídeos desde a década de 1960 por proporcionar moléculas com elevada eficiência de luminescência (LV, ZHANG, *et al.*, 2008). Sua base conjugada, tenoiltrifluoroacetato (TTA), forma complexos estáveis com os íon lantanídeos proporcionando sistemas luminescentes com intensa absorção de radiação ultravioleta na região de 300 a 400 nm com eficiente transferência de energia para o íon luminescente central do complexo (MA, WU, *et al.*, 2005).

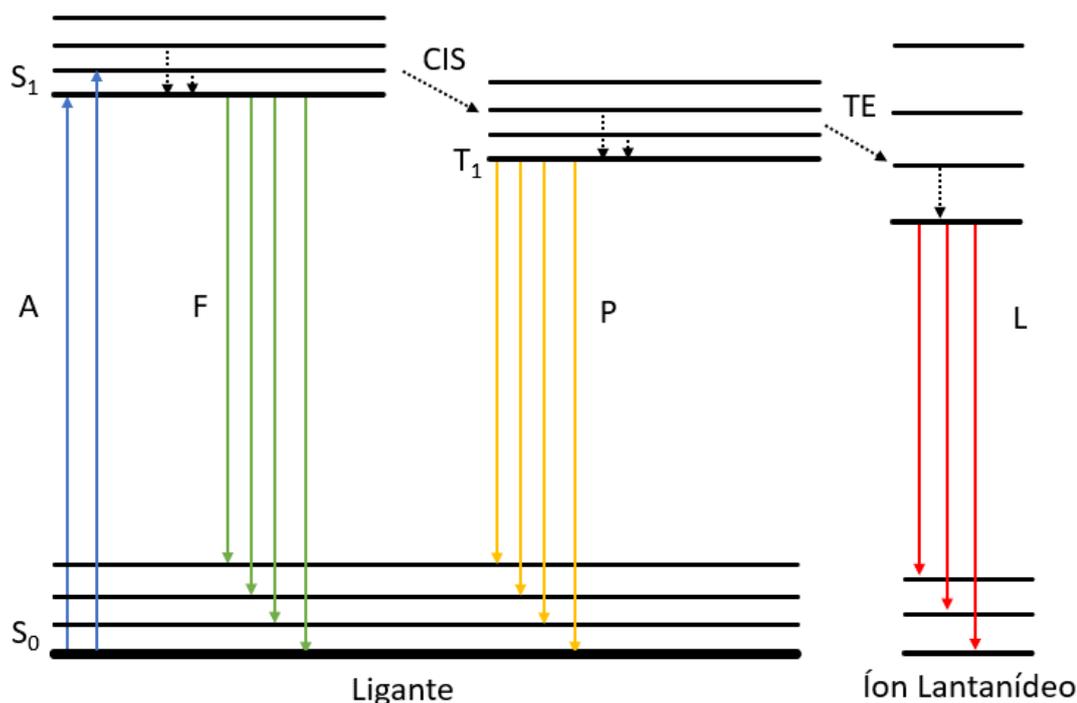
2.10. Mecanismos de transferência de energia e efeito antena

O chamado efeito antena foi descrito inicialmente por Weissman (1942) ao descobrir que complexos de lantanídeos com ligantes orgânicos apresentavam intensa luminescência ao serem excitados em comprimentos de onda dentro da faixa de absorção dos ligantes. Por conta das acentuadas bandas de absorções dos cromóforos orgânicos muito mais luz pode ser absorvida nesses sistemas em comparação com o íon lantanídeo sozinho. Por esse mecanismo a energia incidente após ser absorvida pelos ligantes é então transferida ao íon metálico luminescente por mecanismos intramoleculares de transferência de energia favorecendo intensas emissões.

No início da década de sessenta tais mecanismos de transferência de energia passaram a ser investigados e compreendidos (Crosby *et al.*, 1961; Crosby *et al.*, 1962; Whan & Crosby, 1962). Como mostrado na Figura 12, segundo as conclusões destes trabalhos propõe-se que a absorção de energia pelos ligantes orgânicos os excita para um nível vibracional do primeiro estado singleto mais energético ($S_1 \leftarrow S_0$), imediatamente o elétron decai não-radiativamente, perdendo energia na forma de calor para moléculas vizinhas, atingindo o nível vibracional mais baixo do estado S_1 em um processo de conversão interna. O ligante então pode retornar ao estado fundamental emitindo diretamente radiação ($S_1 \rightarrow S_0$) ou prosseguir com um cruzamento intersistema decaindo não-radiativamente para um estado tripleto excitado ($S_1 \rightarrow T_1$), da mesma forma o estado tripleto pode retornar ao estado fundamental através de um decaimento radiativo, sendo esta transição proibida pela regra de seleção de spin. Outra rota de decaimento corresponde ao estado T_1 transferindo energia de maneira não radiativa para o íon lantanídeo

central do complexo. Esta última rota de transferência de energia favorece a luminescência do complexo através da emissão de radiação decorrente da transição eletrônica da camada $4f$ no retorno ao estado fundamental a partir do estado excitado do lantanídeo.

Figura 12 - Efeito antena em complexos lantanídeos com beta-dicetonas. A = Absorção, F = Fluorescência, P = Fosforescência, L = Centro luminescente lantanídeo, CIS = Cruzamento intersistema, TE = transferência de energia. As setas cheias indicam processos radiativos e as setas tracejadas processos não-radiativos.



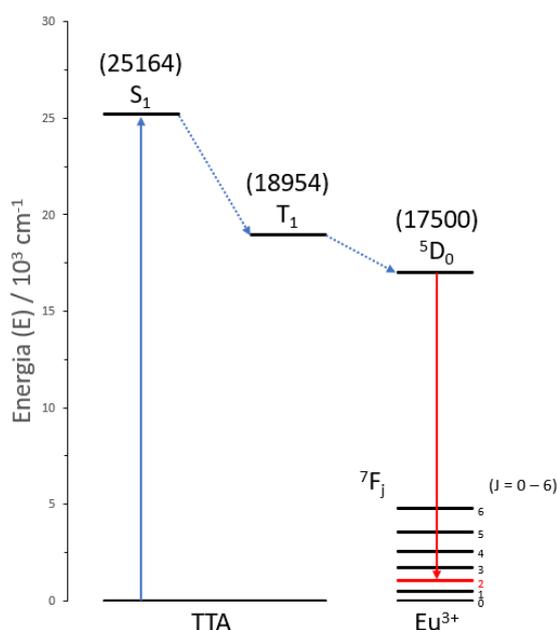
Fonte: Adaptado de BINNEMANS, 2005a.

O processo de decaimento radiativo dos complexos compete com os decaimentos não-radiativos após a absorção de energia. Para obtenção de luminescência intensa proveniente dos centros lantanídeos os processos de supressão, desativação não radiativa e a fluorescência e fosforescência nos ligantes devem ser minimizados. Para favorecer o caminho de transferência de energia no qual o nível ressonante dos íons lantanídeos seja preenchido o mais baixo nível tripleto excitado dos ligantes orgânicos deve estar localizado energeticamente próximo e acima, nunca abaixo, do nível ressonante do lantanídeo. Caso o nível tripleto do ligante esteja energeticamente abaixo do nível ressonante do lantanídeo a energia é preferencialmente emitida por meios não-radiativos ou por fluorescência ou fosforescência do ligante (BINNEMANS, 2005a).

A transição de níveis eletrônicos ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$ é a mais intensa observada nos espectros de absorção dos compostos de európio (III) e é comumente utilizada para excitação direta dos

níveis 4F_6 do európio. No entanto, a constante absorptividade molar (ϵ) para esta transição é relativamente baixa, normalmente inferiores a $5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, o que resulta em uma fração reduzida da luz de excitação sendo absorvida, a baixa absorção de luz leva a uma luminescência fraca. No entanto, este problema pode ser mitigado através do chamado "efeito da antena" (WEISSMAN, 1942).

Figura 13 - Processo de transferência de energia do ligante TTA para Eu (III) e emissão na cor vermelha típica da transição 5D_0 ao nível 7F_2 . As setas cheias indicam processos radiativos e as setas tracejadas processos não-radiativos.

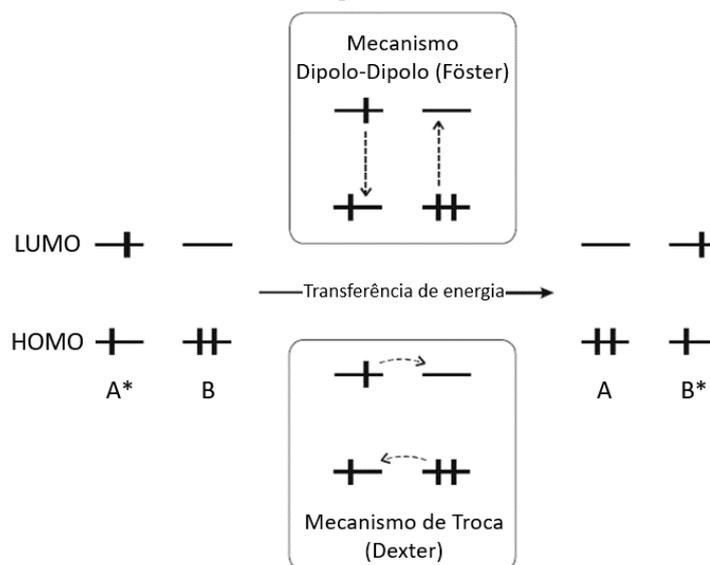


Fonte: Adaptado de BODDULA *et al.*, 2017.

Complexos de európio com beta-dicetonas que possuem grupos aromáticos apresentam intensas luminescências por conta dos níveis tripleto excitados dos ligantes estarem próximos do nível ressonante 5D_0 do Eu^{3+} . No exemplo apresentado na figura 13 o ligante TTA absorve energia e tem seu elétron no estado fundamental promovido para o primeiro estado singleto (S_1), o processo de conversão interna leva ao decaimento para o estado tripleto do ligante (T_1), este estado se encontra energeticamente favorável para a transferência de energia do nível T_1 para o nível 5D_0 .

A transferência de energia nos complexos luminescentes de lantanídeos ocorrem de maneira não radiativa do ligante (doador) para o Ln^{3+} central (aceptor) tipicamente segundo os mecanismos de troca (Dexter) (Figura 14).

Figura 14 - Representação esquemática dos mecanismos de Föster e Dexter de uma transferência de energia de A para B.



Fonte: Adaptado de MONTALTI, CREDI, et al., 2006.

Para que a transferência de energia mediada pelo mecanismo de Dexter seja eficiente o estado tripleto deve estar localizado pelo menos 1500 cm^{-1} , mas preferencialmente entre $2000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, acima do nível de emissão do íon lantanídeo. Se a diferença de energia entre o nível de tripleto e o nível de emissão do íon lantanídeo for menor que 1500 cm^{-1} , pode ocorrer uma transferência reversa de energia, diminuindo significativamente a eficiência da luminescência. Se a energia do nível de tripleto estiver abaixo do nível de emissão mais baixo do íon lantanídeo, nenhuma transferência de energia ocorrerá. Em geral, ligantes que possuem o estado tripleto localizado entre $1500\text{ e }5000\text{ cm}^{-1}$ acima do nível emissor 5D_0 dos íons európio produzem complexos com luminescência eficiente. A posição do nível de tripleto é dependente da temperatura, de modo que a luminescência causada pela excitação indireta através dos ligantes orgânicos é mais sensível às variações de temperatura do que a luminescência causada pela excitação direta dos níveis $4f$ (BINNEMANS, 2015)

2.10.1. Mecanismo de Troca

Descrito inicialmente pelo trabalho de David Lawrence Dexter (1953), Figura 14, no qual a transferência de energia ocorre através da troca bilateral de dois elétrons do estado excitado do ligante e o estado fundamental do íon Ln^{3+} central do complexo, preferencialmente ocorre

em distâncias pequenas entre as espécies doadores eceptoras ($<5 \text{ \AA}$). Na rota esperada para este mecanismo o ligante após ser excitado ao estado singleto decai por cruzamento intersistema a um nível tripleto, o elétron excitado é transferido para o íon lantanídeo enquanto simultaneamente um elétron do orbital $4f$ é transferido para o ligante.

2.10.2. Mecanismo Dipolo-Dipolo

O mecanismo de transferência de energia ressonante, descrito por Förster (1959), Figura 14, se desenvolve pela transferência de energia de excitação do ligante no estado singleto ao íon lantanídeo próximo por meio de interações dipolo-dipolo de longas distâncias, cerca de 50 a 100 Å (MIYAZAKI, MIYATA, *et al.*, 2020). Este conceito se baseia em tratar o doador como um dipolo oscilante transferindo sua energia para um segundo dipolo oscilante que possui uma frequência de ressonância semelhante, a condição de ressonância requer que os níveis de energia do doador e receptor devem ser praticamente idênticos. Pequenas diferenças nos níveis de energia entre as espécies podem ser superadas através da assistência de quantum vibracionais (fônons), tal processo é denominado processo de transferência de energia assistido por fônons (OMARY, PATTERSON, 2017).

2.11. Considerações a respeito do íon Európio

O íon európio trivalente (Eu^{3+}) apresenta intensa luminescência na cor vermelha ao ser excitado com radiação ultravioleta, esta capacidade também é observada em seus complexos com ligantes orgânicos e matrizes poliméricas. Além de sua emissão vermelha característica, outro atributo a ser destacado são suas bandas finas e bem definidas nos espectros de emissão e absorção, esta foi notada logo no início dos trabalhos envolvendo európio em 1900 por seu descobridor Demarçay. Devido a suas propriedades particulares o campo de estudo de materiais orgânicos e inorgânicos contendo íons európio encontra-se como uma área popular de produções (GANJALI, GUPTA, *et al.*, 2016). Além do estado de oxidação trivalente, comum na maioria dos íons lantanídeos, o íon európio também forma compostos divalentes. Os íons Eu^{2+} são bastante instáveis no ar e oxidam facilmente em Eu^{3+} (COOLEY, YOST, *et al.*, 2007).

O európio trivalente possui 60 elétrons, 54 elétrons acomodados na mesma configuração eletrônica que o átomo de xenônio e 6 elétrons na camada $4f$. Estes elétrons na camada $4f$ podem ser organizados de 3003 maneiras diferentes nos sete orbitais $4f$, portanto, sendo 3003 a degenerescência total da configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^6$.

Cada arranjo eletrônico diferente consiste em um microestado. A degenerescência da configuração $4f^6$ é parcial ou totalmente removida por conta das perturbações, citadas previamente, que atuam no íon Eu^{3+} : repulsão intereletrônica, acoplamento de spin-orbita e perturbação do campo de cristalino. Muitos compostos európio (III) apresentam intensa luminescência devido às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-6$). As regras de seleção sobre a variação nos números quânticos S e L entre o estado final e inicial envolvidos na transição, ΔS e ΔL , são estritamente rigorosas no esquema de acoplamento Russell-Saunders. No entanto são relaxadas no esquema de acoplamento intermediário presente no íon Eu^{3+} , portanto ΔS e ΔL não são bons números quânticos nesse esquema. Como J continua sendo um bom número quântico no esquema de acoplamento intermediário a regra de seleção para J é mais rigorosa, mas podendo ser relaxada pelo efeito de mistura de J's de diferentes níveis. Por esse motivo, as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 3, 5$) têm intensidades muito fracas.

Tabela 3 - Visão geral das principais transições observadas nos espectros de luminescência dos compostos európio (III).

Transição	Caráter do dipolo ^a	Comprimento de onda (nm)	Intensidade relativa ^b	Comentários
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	DE	570–585	mfrc a frt	Transição não degenerada (apenas um pico). Apenas observada nas simetrias C_N , C_{NV} e C_S
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	DM	585–600	frt	Intensidade majoritariamente independente do ambiente
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	DE	610–630	frt a mfrt	Transição hipersensível
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	DE	640–660	mfrc a frc	Transição proibida
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	DE	680–710	mda a frt	Intensidade dependente do ambiente, mas não hipersensível
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	DE	740–770	mfrc	Transição proibida
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	DE	810–840	mfrc a mda	Raramente observada

^a DE = dipolo elétrico forçado, DM = dipolo magnético.

^b mfrc = muito fraca, frc = fraca, mda = média, frt = forte, mfrt = muito forte.

Fonte: Adaptado de BINNEMANS, 2015.

A emissão monocromática do íon Eu^{3+} desempenha um papel importante nas suas possibilidades de aplicação. As faixas de emissão observadas em materiais contendo íons Eu^{3+} são apresentadas conforme a Tabela 3.

Em um ambiente que possui centro de inversão a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ do Eu^{3+} é dominante. A distorção na simetria ao redor do íon causa um aumento de intensidade de transições mediadas por dipolos elétricos, notavelmente na transição hipersensível de ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Comumente a razão entre as intensidades integradas dos picos ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ é uma boa medida da simetria da primeira esfera de coordenação ao redor do íon metálico, um ambiente assimétrico favorece positivamente fator do quociente $I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2)/I({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$ (BINNEMANS, 2015).

Transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é estritamente proibida pela regra de seleção ($J = 0$ a $J' = 0$ é proibida) de acordo com a teoria padrão de Judd-Ofelt. No entanto, o relaxamento da regra para essa transição se deve à mistura de J 's, ou seja, as funções de onda que possuem $J \neq 0$ oferecem contribuições para as funções $J = 0$ devido à perturbações de segunda ordem do campo cristalino (PEACOCK, 1975).

Transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ é uma transição mediada por dipolo magnético (DM). A intensidade integrada desta transição é amplamente independente do ambiente em que o íon Eu^{3+} se encontra inserido. Embora a intensidade total da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ possa ser influenciada pela mistura de J ela é frequentemente considerada constante e é razoável utilizá-la como padrão de calibração da intensidade em espectros de luminescência (GÖRLLER-WALRAND, FLUYT, *et al.*, 1991).

Transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é considerada uma transição hipersensível e obedece as regras de seleção para quadropolos elétricos, $|\Delta S| = 0$, $|\Delta L| \leq 2$ e $|\Delta J| \leq 2$ (GÖRLLER-WALRAND, BINNEMANS, 1998). Esta transição é responsável pela luminescência vermelha típica observada nos materiais de európio (III). A intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é diretamente proporcional ao resultado do parâmetro Ω_2 obtidos na teoria de Judd-Ofelt. É importante frisar que dois sistemas diferentes contendo Eu^{3+} com o mesmo resultado para o parâmetro Ω_2 não possuem necessariamente a mesma intensidade para as transições hipersensíveis porque o

índice de refração do meio deve ser levado em conta, quanto maior o índice de refração mais intensa as transições se tornam (BINNEMANS, 2015). Sua alta intensidade é frequentemente atribuída à baixa simetria do complexo de Eu^{3+} , porém é necessário considerar também a polarizabilidade dos ligantes quelantes como o mecanismo de aprimoramento de intensidade (BINNEMANS, 2015).

Transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$

Esta é em geral muito fraca por ser proibida de acordo com a teoria do Judd-Ofelt, o efeito de mistura de J's é capaz de relaxar esta regra de seleção ainda que seus efeitos sejam sutis na intensidade da transição (PEACOCK, 1975).

Transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ tem sua intensidade dependente da assimetria apresentada pelo ambiente de inserção do íon, porém não pode ser considerada como hipersensível pois não satisfaz às regras de seleção para transições de quadrupolos elétricos (possui $\Delta J > 2$). Normalmente nos espectros de luminescência do európio a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ é mais fraca que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, mas exceções são conhecidas, como por exemplo em compostos com simetria $\text{D}_{4\text{D}}$ (BINNEMANS, 2015).

Transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$

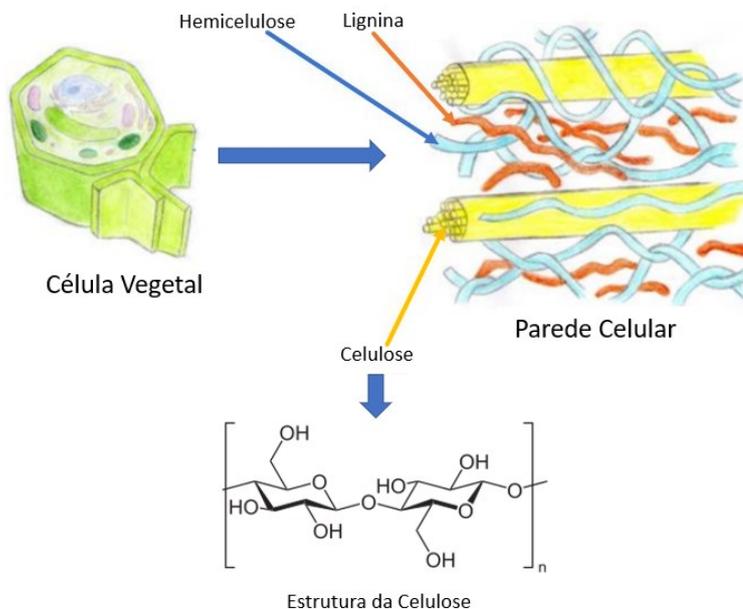
Rotineiramente a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (740-770 nm) e a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ (810-840 nm) não podem ser observadas por se encontrarem fora da faixa de detecção de fluorímetros comerciais e terem as intensidades muito baixas a ponto de não serem detectáveis (BINNEMANS, 2015).

2.12. Matrizes poliméricas de derivados celulósicos

O homopolímero linear celulose é um composto natural que representa em torno de 40 a 60% da parede celular das plantas. Este recurso polimérico praticamente inesgotável possui características físicas e químicas marcantes proporcionando os mais diversos usos em produtos e materiais (HABIBI, 2014). É um sólido inofensivo, possui biodegradabilidade, baixo custo, reutilizável, hidrofílico (NAWAZ, ZHANG, *et al.*, 2021), termoestável em sua forma nativa até temperaturas próximas a 275°C e até 220°C na forma de nano-cristais (CHEN, ZHU, *et al.*,

2016). A Figura 15 ilustra como a parede da célula vegetal é composta pela organização da celulose em forma de fibras, mantida coesa por uma matriz constituída de hemicelulose e lignina, que juntas formam uma estrutura complexa e resistente.

Figura 15 - Ilustração da parede celular dos vegetais, indicando seus componentes: celulose, hemicelulose e lignina. Abaixo é destacada a estrutura química do dímero da celulose.



Fonte: Adaptado de ROBERTO LOHN PEREIRA, EDUARDO DOS ANJOS, *et al.*, 2019.

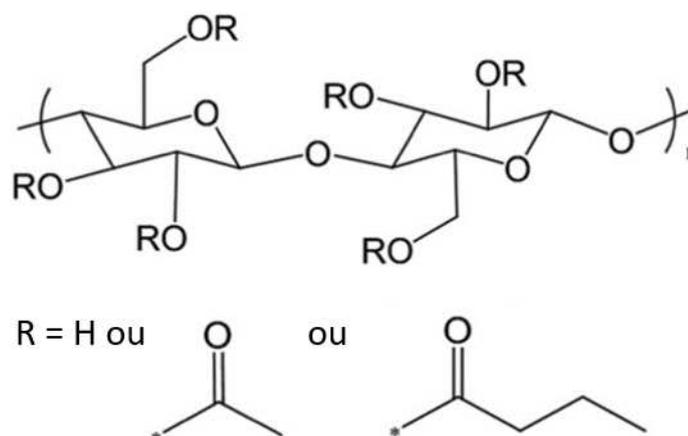
A celulose foi descoberta em 1838 por Anselme Payen a partir do seu isolamento da parede de plantas (HUBER, MÜSSIG, *et al.*, 2012). Desde então suas aplicações foram estendidas a todos os aspectos da sociedade. Dentre os usos industriais tradicionais para a celulose destacam-se a produção de papel, explosivos, têxteis, fibras alimentícias e, mais recentemente, como reforço em compósitos poliméricos e cerâmicos. A celulose é um polissacarídeo de cadeia linear de 1.000 a 15.000 unidades de β-D-glicose. Cada monômero de glicose apresenta três grupos hidroxila (-OH) que podem participar de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, as muitas ligações de hidrogênio tornam a celulose um polímero semirrígido e insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (LI, WANG, *et al.*, 2018).

A presença de grupos OH nas cadeias da celulose permitem a substituição por diversos grupos funcionais na sua estrutura polimérica gerando uma variedade de derivados celulósicos. Entre os derivados comuns tem-se o acetato de celulose, metilcelulose, hidroxietilcelulose, (hidroxipropil)metil celulose, acetato butirato de celulose etc. A celulose e seus derivados

apresentam boas características mecânicas quando comparadas a outros biopolímeros, como por exemplo, o amido, a pectina, polihidroxiбутirato, etc (LI, WANG, *et al.*, 2018).

O acetato butirato de celulose (CAB, do inglês *cellulose acetate butyrate*), Figura 16, é um éster de celulose obtido a partir do tratamento das fibras de celulose com anidrido acético e anidrido butírico na presença de ácido sulfúrico (ELASHNIKOV, RIMPELOVÁ, *et al.*, 2019). Este processo substitui parcialmente as hidroxilas presentes na celulose, o polímero CAB pode ser encontrado com diferentes graus de substituição, podendo se apresentar, em porcentagem mássica, com 2 a 29,5% de acetil, 16,5 a 54% de butiril, e de 0,8 a 4,8% de hidroxilas. É insolúvel em água e solúvel em diversos solventes orgânicos, como por exemplo, acetona, clorofórmio, tolueno, dimetilacetamida, etc (WYPYCH, 2016).

Figura 16 – Estrutura química do acetato butirato de celulose (CAB).



Fonte: Adaptado de ELASHNIKOV, RIMPELOVÁ, *et al.*, 2019.

Os materiais compósitos são materiais multifásicos obtidos a partir da combinação de dois ou mais materiais distintos de modo a se obter propriedades aprimoradas e personalizadas. Conceitualmente, os materiais compósitos consistem em uma fase contínua, a matriz, e uma fase dispersa. Essa fase dispersa pode ser composta por fibras, partículas ou outros micro ou macro constituintes (CAMPBELL, 2004).

Os complexos de lantanídeos apresentam limitações na sua aplicação prática devido à baixa estabilidade térmica e à baixa resistência mecânica (DONG, JIANG, *et al.*, 2000). A incorporação dos complexos em uma matriz estável é uma estratégia viável para melhorar suas características. A inclusão dos complexos de lantanídeos em tais matrizes não apenas aumenta a estabilidade foto e térmica dos complexos, mas também previne a auto supressão devido ao efeito de concentração. (FENG, ZHANG, 2013). Estas combinações buscam ampliar o espectro

de aplicação ou melhorar uma propriedade específica desejada. A incorporação de complexos de lantanídeos em matrizes poliméricas resulta em uma estrutura que combina propriedades luminescentes dos complexos com as características típicas do polímero associado. Desta maneira, a matriz polimérica pode desempenhar simultaneamente a função de imobilização do complexo e aumento de sua estabilidade (FORSTER, 2016).

O uso de materiais luminescentes com derivados de celulose possibilita aplicações em diversos setores a partir do desenvolvimento de materiais na configuração de sensores fluorescentes, nanofibras, hidrogéis, aerogéis, e filmes finos a partir de matérias-primas renováveis, biodegradáveis e de baixo custo, cria uma ambiente de oportunidades para criação de dispositivos e instrumentos aplicáveis no cotidiano que possuem considerável demanda.

3. OBJETIVOS

O trabalho objetiva desenvolver e estudar as propriedades luminescentes de compósitos preparados através da incorporação do complexo tris(β -dicetonato) de európio (III), [Eu(TTA)₃], em matriz de acetato butirato de celulose (CAB).

- Entre os objetivos específicos tem-se:
- Síntese e caracterização de complexo luminescente de európio.
- Desenvolvimento de filmes compósitos luminescentes através da incorporação do complexo de európio na matriz de CAB testando diferentes concentrações de polímero e complexo.
- Caracterização dos filmes compósitos e avaliação das propriedades fotoluminescentes.
- Avaliação da estabilidade fotoluminescente dos filmes compósitos em função da temperatura, bem como das suas estabilidades térmicas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais para síntese do complexo do complexo de [Eu(TTA)₃]

Para a produção dos complexos foram utilizados: Óxido de európio (Eu₂O₃) de pureza 99,99%, massa molar 351.93 g.mol⁻¹ da empresa Sigma-Aldrich. Tenoiltrifluoroacetona (HTTA) de fórmula química C₈H₅F₃O₂S, pureza 99%, peso molecular de 222,18 g.mol⁻¹ adquirido da empresa Sigma-Aldrich. Ácido clorídrico (HCl), 37% da empresa Qhemis. A titulação por complexação empregou ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA, 0.00991 mol.L⁻¹) como agente quelante e alaranjado de xilenol como indicador, ambos da empresa Neon.

Hidróxido de amônio (27%), cloreto de amônio (99.6%) e etanol (99.8%) de padrão analítico foram obtidos da empresa Synth e utilizados sem posteriores purificações. Em todos os processos foi utilizada água deionizada.

4.2. Materiais para produção dos filmes poliméricos

O preparo de filmes poliméricos dopados com európio utilizou como material: Acetato Butirato de Celulose (CAB), peso molecular médio em número (Mn) 70.000 da empresa Sigma-Aldrich. E o solvente orgânico dimetilacetamida (DMAc) grau reagente 99%, da empresa Dinâmica.

4.3. Método de síntese do complexo [Eu(TTA)₃]

A síntese do complexo se deu a partir da adição, em um béquer de 100 ml, de 1,12g de HTTA em 50 ml de etanol, sob agitação em agitador magnético. Em sequência realizou-se o acréscimo, gota a gota, de ácido clorídrico até total dissolução do material para obtenção de solução 0,1Mol.L⁻¹ de TTA. Esta solução foi rotulada como solução A.

Para o preparo de solução para tamponamento do meio de reação foram adicionados 0,10 g de cloreto de amônio em 50 ml de água deionizada, em sequência foram adicionados

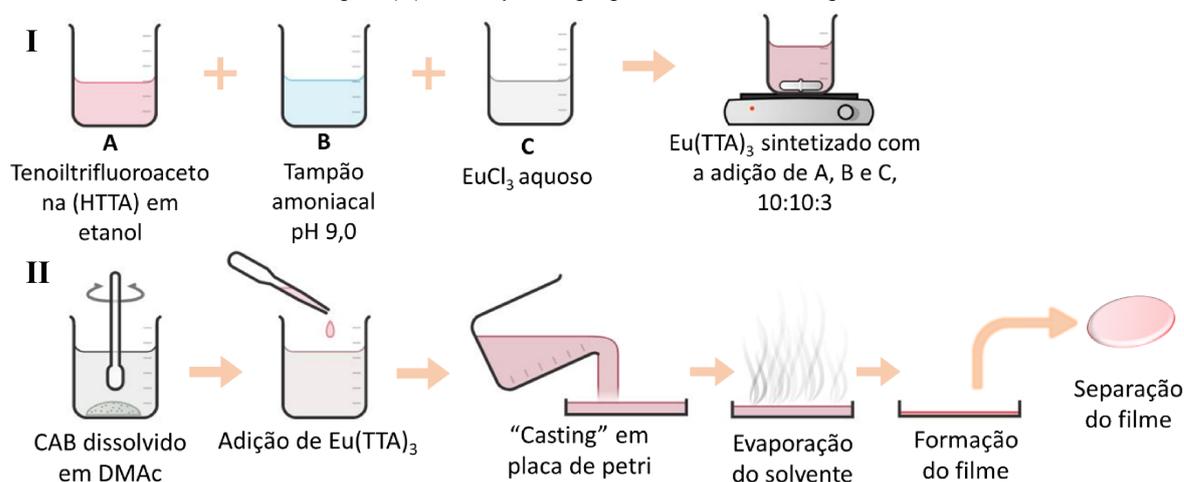
hidróxido de amônio para obter pH 9,0, um total de 0,14 ml foi adicionado. Esta solução foi rotulada como solução B.

A solução C, de cloreto de európio (EuCl_3), foi preparada ao se dissolver 0,88 g de óxido de európio em 50 ml de solução aquosa de ácido clorídrico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. A solução foi mantida sob agitação a 60°C durante 30 minutos para evaporação do excesso de HCl, ao final do tempo estipulado o volume foi ajustado para 50 ml.

Após a conclusão da solução C uma alíquota de 0,2 ml foi coletado para ser titulada em micro bureta. A alíquota foi acrescentada a 10 ml de tampão acetato (acetato de sódio/ácido acético) pH 5,6 e titulada por complexação tendo EDTA como agente quelante para determinação da concentração do íon Eu^{3+} , o ponto final da titulação foi avaliado pela mudança de coloração do agente alaranjado de xilenol. A análise foi realizada em triplicata.

Por fim o complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ foi sintetizado a partir da adição das soluções A, B e C na proporção volumétrica de, respectivamente, 10:10:3 e mantida em agitação por 30 minutos, a solução foi armazenada sob refrigeração em frascos vedados. A Figura 17 (I) ilustra o esquema de preparo do complexo.

Figura 17 - Esquema de produção dos compósitos luminescentes. (I) Ilustração do preparo do complexo de Európio. (II) Ilustração do preparo dos filmes compósitos.



Fonte: Do autor

4.4. Produção do compósito luminescente polímero: $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$

Para o preparo dos compósitos via *casting* foram preparadas inicialmente soluções de CAB tendo DMAc como solvente. Foram preparados três soluções com 240 mL cada com as

concentrações de polímeros em 1,5%, 2,25% e 3% (m/m) em relação a massa de solvente. As soluções permaneceram em agitação mecânica por períodos de 60 minutos. Cada uma das três soluções foi fracionada em quatro béqueres de forma que o volume final obtido fosse 60 ml, em três houve adição da solução de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ nos volumes 1,77 ml, 3,54 ml e 7,08 ml, e um único foi mantido apenas com polímero, como esquematizado na Tabela 4.

Tabela 4 - Esquema de codificação dos compósitos luminescentes sintetizados. Os valores em parêntesis indicam a porcentagem em massa do complexo de európio em relação a massa de polímero.

Concentração de CAB [% m/m]	Volume de solução de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ - [ml]			
	0	1,77	3,54	7,08 ml
3,00%	CAB3	CAB3:Eu1	CAB3:Eu2	CAB3:Eu3
	(0%)	(1%)	(1,9%)	(4,2%)
2,25%	CAB2,25	CAB2,25:Eu1	CAB2,25:Eu2	CAB2,25:Eu3
	(0%)	(1,3%)	(2,6%)	(5,6%)
1,50%	CAB1,5	CAB1,5:Eu1	CAB1,5:Eu2	CAB1,5:Eu3
	(0%)	(1,9%)	(3,8%)	(8,5%)

Fonte: Do autor.

As soluções preparadas foram transferidas para placas de petri e secas em estufa na temperatura de 54°C durante 4 dias, após a secagem os filmes foram retirados da placa, embalados em embalagens *zip lock*. A Figura 17 (II) ilustra o esquema de preparo dos filmes compósitos.

4.5. Análise fotoluminescência e tempo de vida

A análise dos espectros de luminescência e tempo de vida foram realizados no laboratório de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais do departamento de física da Universidade Federal de Uberlândia. Nesse sistema o laser no comprimento de onda selecionado é direcionado para a amostra com o auxílio de espelhos, a luz emitida pela amostra excitada é colimada por meio de uma lente para o detector.

Os espectros de fotoluminescência para os compósitos foram obtidos com a amostra em múltiplas temperaturas controladas por um suporte de aquecimento, os valores selecionados foram 25°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C e 120°C. Para avaliação

dos resultados selecionou-se o intervalo de comprimentos de onda de 450 nm a 800 nm, dentro destes limites encontram-se as emissões características do íon európio, referentes as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0$ a 4).

Para avaliação das propriedades fotoluminescentes a taxa de emissão espontânea A_{0j} relativa à razão entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, foi obtida segundo a equação 13. Para a transição de dipolo magnético o valor de A_{01} é estimado a partir da equação (14 e utilizado como base para as demais taxas.

$$A_{0j} = A_{01} \frac{I_{0j} \nu_{01}}{I_{01} \nu_{0j}} \quad (13)$$

Sendo I_{0j} a área integrada da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ no espectro de emissão, e ν_{0j} o baricentro da frequência da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ em cm^{-1} . A transição A_{01} , puramente mediada por dipolo magnético e independente do ambiente químico, pode ser estimada de maneira simplificada pela equação (14).

$$A_{01} = 0,31 \times 10^{-11} n^3 \nu_{01}^3 \quad (14)$$

Sendo n é o índice de refração do meio, fixado em 1,475 para o material de trabalho considerando o valor tabelado para o polímero CAB (GILBERT, 2017). ν_{01} é o baricentro da frequência de emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

A taxa radiativa total, A_{rad} , a partir do nível 5D_0 é obtida com o somatório de todas as taxas das transições observadas, $\sum A_{0j}$ (DE SÁ, MALTA, *et al.*, 2000). De posse do tempo de vida do estado excitado (τ) a taxa de decaimento não radiativo A_{nrad} pode ser determinada com base na equação (15):

$$\frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (15)$$

E a eficiência quântica pela equação (16):

$$\eta = \frac{A_Q}{A_R + A_n} \quad (16)$$

Para determinação dos parâmetro Ω_λ a partir do espectro de emissão o software livre JOES (Judd-Ofelt from Emission Spectra) (ĆIRIĆ, STOJADINOVIĆ, *et al.*, 2019) foi utilizado, com o equacionamento descrito na equação (17) (ĐAČANIN, LUKIĆ, *et al.*, 2011).

$$\Omega_\lambda = \frac{D_{MD} \tilde{\nu}_1^3}{e^2 \tilde{\nu}_\lambda^3 U^\lambda} \frac{9n^3}{n(n^2 + 2)^2} \frac{J_\lambda}{J_1} \quad (17)$$

No qual n é o índice de refração do meio. U^λ é a abreviação da matriz reduzida de elementos ao quadrado que para as transições de dipolo elétrico originadas do nível 5D_0 é igual a zero, exceto para os níveis $^7F_\lambda$ com $\lambda = 0, 2, 4$ nos quais $U^2 = 0,0032$, $U^4 = 0,0023$ e $U^6 = 0,0002$ (CARNALL, GOODMAN, *et al.*, 1989). J_λ é a intensidade integrada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_\lambda$ e $\tilde{\nu}_\lambda$ o baricentro da transição, $\lambda = 1, 2, 4, 6$.

Para determinação do tempo de vida do estado excitado o período de exposição da amostra pelo laser foi controlado por um *chopper*, instrumento capaz de extinguir o sinal do laser com frequência bem definida, e em seguida o sinal emitido pela amostra excitada foi coletado por um osciloscópio e tratado computacionalmente. A análise de tempo de vida foi realizada no intervalo de 25°C a 80°C, para temperaturas superiores a 80°C a intensidade da emissão foi insuficiente para obtenção precisa dos dados necessários para o cálculo.

4.6. Comportamento do compósito para detecção de temperatura

Utilizou-se a técnica de avaliação de proporção entre dois níveis energéticos separados por uma quantidade pequena de energia a partir do ajuste de uma distribuição de Boltzmann dependente da temperatura e da diferença de energia entre os níveis para avaliar o parâmetro de razão de intensidade de fluorescência (FIR - *fluorescence intensity ratio*), a partir da equação (18):

$$\text{FIR} = \frac{I_2}{I_1} \approx B + C \exp(-E / kT) \quad (18)$$

Na equação (18) B e C são constantes, I_2 e I_1 são as intensidades das emissões selecionadas, E é a diferença de energia entre os níveis, e k é a constante de Boltzmann (ZHOU, GUO, *et al.*, 2019).

A sensibilidade absoluta (S) e relativa (S_R) são expressas pelas equações (19) e (20):

$$S = \frac{d(\text{FIR})}{dT} = C \exp(-E / kT) \times \frac{E}{kT^2} \quad (19)$$

$$S_R = 100\% \times \frac{C \exp(-E / kT)}{B + C \exp(-E / kT)} \times \frac{E}{kT^2} \quad (20)$$

4.7. Análise de espectroscopia Raman

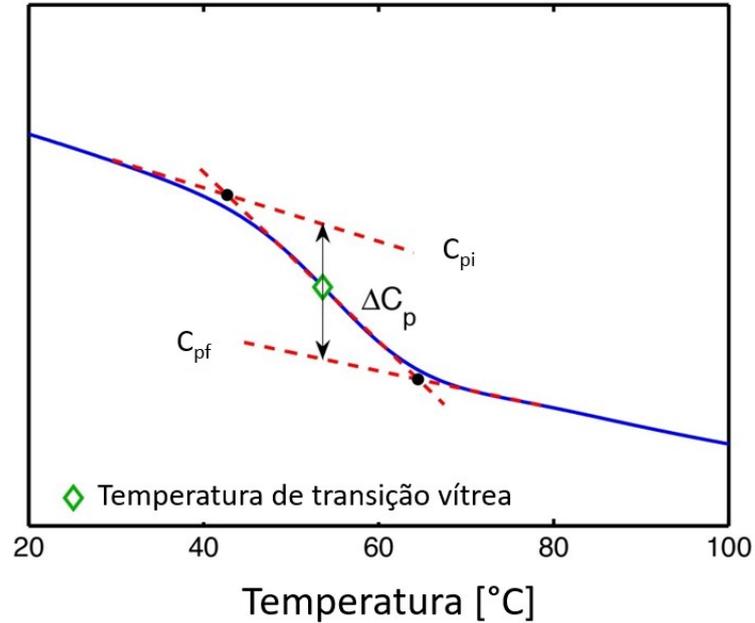
Análise em um espectroscópio Raman foi realizada em amostras selecionadas do compósito, por meio da focalização de um feixe monocromático de 785 nm na amostra. Os resultados do espalhamento inelástico dos fótons que interagem com o material foram utilizados para construção de um espectro da intensidade da luz espalhada em diferentes comprimentos de onda, permitindo sondar a estrutura vibracional do material.

4.8. Análise de calorimetria exploratória diferencial, DSC

A análise de calorimetria exploratória diferencial, DSC (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), refere-se à investigação das propriedades de um material a partir das medidas de temperatura e fluxo de calor associado com as transições do material. As análises foram realizadas em Cadinho Hermético de Al, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ de 30°C até 200 °C em atmosfera inerte de N₂, com fluxo de nitrogênio de 50 ml.min⁻¹. Utilizando duas varreduras em sequência na mesma faixa de temperatura. As análises foram realizadas em módulo DSC da marca TA, modelo Q20.

A temperatura de transição vítrea foi determinada estimando o ponto médio nas proximidades da mudança no calor específico como indicado na Figura 18.

Figura 18 - Exemplo de determinação de temperatura de transição vítrea.



Fonte: PARODI, GOVAERT, et al., 2017

4.9. Análise de absorção UV-VIS

A análise de absorção no UV-VIS foi realizada no espectrofotômetro UV-1800 da marca Shimadzu na faixa de 180 a 700 nm. Os filmes compósitos foram analisados sendo posicionados perpendicularmente ao feixe de radiação e o branco das amostras foi realizado no ar.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Titulação por complexação da solução de Eu^{3+}

Os resultados da titulação complexiométrica para determinação da concentração de európio na solução sintetizada são apresentados na Tabela 5:

Tabela 5 - Resultados da titulação por complexiometria

Volume de titulante (EDTA) [mL]	Concentração de EDTA [mol.L ⁻¹]	Concentração média de Eu^{3+} [mol.L ⁻¹]
1,74	0,08622	
1,72	0,08526	0,08556
1,72	0,08526	

Fonte: Do autor.

Os dados obtidos na titulação foram utilizados para estimar as concentrações mássicas de complexo de európio nos compósitos.

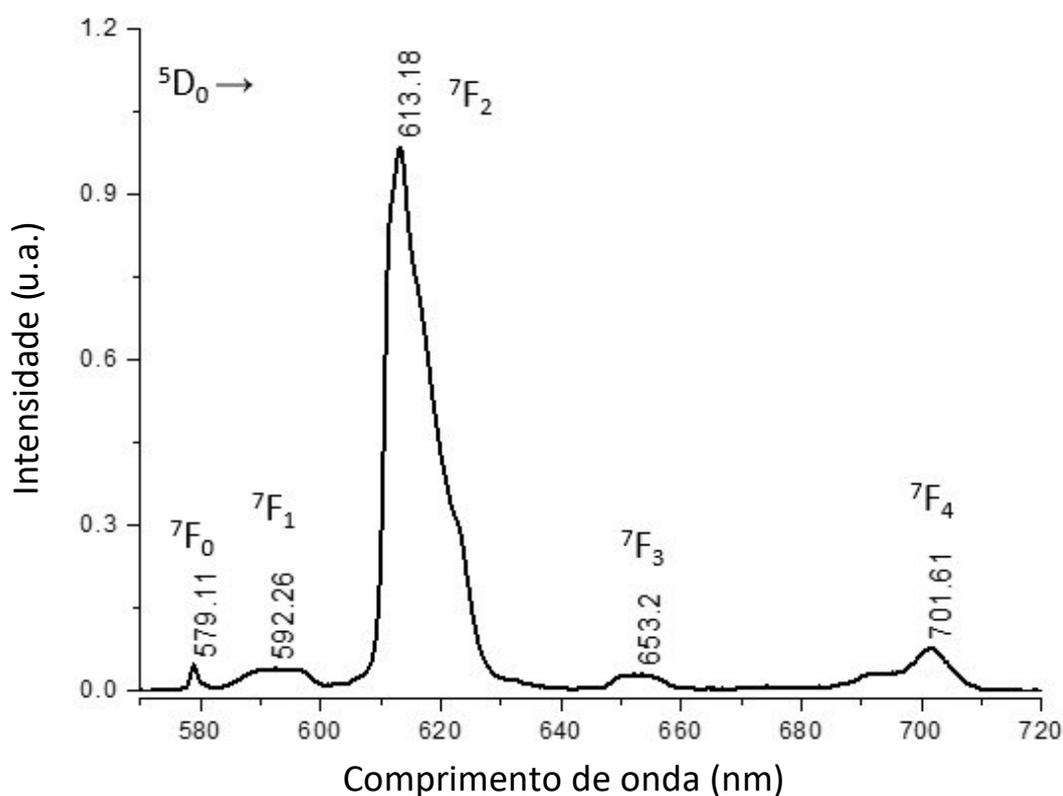
5.2. Fotoluminescência e tempo de vida

Os resultados encontrados no compósito indicaram com clareza as emissões características do íon Eu^{3+} , como exemplo a Figura 19 destaca as transições identificadas no material CAB1.5Eu3. As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0,3$) são estritamente proibidas pela regra de seleção do momento angular total (J) em dipolos magnéticos ($\Delta J = 0, \pm 1$ são permitidas, exceto transições $J^{\text{inicial}} = 0 \rightarrow J^{\text{final}} = 0$), porém por conta da mistura de J 's o impedimento é relaxado. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é uma transição de dipolo magnético que depende principalmente do índice de refração do meio, podendo ser considerada independente dos ligantes. As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=2,4$) são transições de dipolos elétricos altamente sensíveis à estrutura dos ligantes e simetria em que o íon está inserido, proibidas pela regra de Laporte por apresentarem a mesma paridade no íon livre, a observação destas transições se deve ao relaxamento promovido pelos efeitos do campo ligante. $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é uma transição hipersensível, sua intensidade é muito mais influenciada pela assimetria e natureza dos ligantes, sendo essa a transição dominante dos complexos. Embora as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=5,6$) existam em uma análise teórica, suas

intensidades são fracas a ponto de torná-las imperceptíveis nos espectros (KIRBY, FOSTER, *et al.*, 1983).

A degenerescência dos níveis é definida pela regra $2J + 1$, portanto para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ espera-se apenas um pico para cada sítio de simetria onde o complexo luminescente está associado. A observação dos espectros do composto oferece entendimento que o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ manteve-se em um único sítio de simetria ao ser incorporado na matriz polimérica, característica de uma homogeneidade de coordenação do íon európio no sistema. A presença desta transição também indica que a simetria local em que o íon luminescente está inserido pertence ao grupo C_n , C_{nv} ou C_s .

Figura 19 - Espectro de emissão do composto CAB1.5Eu3 sob excitação de 405 nm. Destacados os níveis envolvidos nas transições de cada pico.



Fonte: do autor.

Os dados da Tabela 6 indicam que a inserção do complexo em uma matriz polimérica não alterou a quantidade esperada dos picos do espectro de luminescência.

Tabela 6 - Transições encontrados experimentalmente para o compósito CAB1.5Eu3 e seus respectivos comprimentos de onda.

Transição	Comprimento de onda [nm]
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	579,11
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	592,26
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	613,18
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	653,20
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	701,61

Fonte: Do autor.

Para a luminescência do íon európio o parâmetro de assimetria R_{21} é obtido ao se dividir a intensidade integrada do pico referente a transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, altamente influenciada pela assimetria da vizinhança do íon Eu^{3+} , pela intensidade da transição de dipolo magnética ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, praticamente independente da assimetria da vizinhança do íon. Tal parâmetro pode ser interpretado como uma medida de como a luminescência do material é favorecida pelo grau de distorção do centro de inversão do ambiente local em que o íon foi inserido, e pela polarizabilidade dos ligantes. Maiores R_{21} são observados em luminescências intensas e de vermelho-alaranjado proporcionadas pela transição ao nível 7F_2 (LIU, WANG, *et al.*, 2008).

Tabela 7 - Fatores R_{21} e R_{02} para os polímeros luminescentes a 25°C.

Amostra	Fator de assimetria (R_{21})	Fator de mistura de J's (R_{02})
Eu1	26,00	$7,79 \cdot 10^{-3}$
CAB 1.5: Eu2	26,38	$6,74 \cdot 10^{-3}$
Eu3	25,13	$8,72 \cdot 10^{-3}$
Eu1	25,12	$8,91 \cdot 10^{-3}$
CAB2,25: Eu2	26,76	$6,79 \cdot 10^{-3}$
Eu3	29,26	$7,47 \cdot 10^{-3}$
Eu1	24,19	$9,05 \cdot 10^{-3}$
CAB3: Eu2	25,43	$7,30 \cdot 10^{-3}$
Eu3	26,97	$7,36 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Do autor.

O parâmetro R_{02} obtido pela razão entre as intensidades integradas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é capaz de fornecer informações a respeito dos efeitos da mistura de J's que influencia a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, sendo atribuído à mistura entre os desdobramentos do nível 7F_2 e o nível 7F_0 (BRITO, MALTA, *et al.*, 2000).

A Tabela 7 exhibe os resultados para os fatores R_{02} e R_{21} , de início nota-se que as diferentes concentrações de polímero e complexo não alteram significativamente tais fatores. Para tais concentrações a distorção no centro de simetria local do íon Eu^{3+} pouco se alterou. No entanto a comparação com resultados encontrados em outros trabalhos com ligantes beta-dicetonados, expostos na Tabela 8, evidencia que pela metodologia apresentada de adição do complexo de európio em matriz polimérica proporcionou um ambiente altamente assimétrico favorável à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Tabela 8 - Valores de R_{21} para complexos európio com diferentes ligantes de beta-dicetonas.

Complexo	R_{21}	Referência
[Eu(HFAC) ₃ (diglyme)]	6,6	(MALANDRINO, BETTINELLI, <i>et al.</i> , 2001)
[Eu(TTA) ₃ (H ₂ O)]	8,9	(BRITO, MALTA, <i>et al.</i> , 2002)
[Eu(TTA) ₃ (OPB)]	11	(WANG, Kezhi, GAO, <i>et al.</i> , 2003)
[Eu(HFAC) ₃ (monoglyme)]	11	(MALANDRINO, BETTINELLI, <i>et al.</i> , 2001)
[Eu(TTA) ₃ 2(TPPO)]	12,99	(BRITO, MALTA, <i>et al.</i> , 2002)
[Eu(TTA) ₃ 2(PHA)]	15,5	(BRITO, MALTA, <i>et al.</i> , 2002)
[Eu(DMBM) ₃ (PHEN)]	16,9	(BÜNZLI, Jean-Claude G, MORET, <i>et al.</i> , 1994)
[Eu(MFA) ₃ (PHEN)]	17,7	(BÜNZLI, Jean-Claude G, MORET, <i>et al.</i> , 1994)
[Eu(BZAC) ₃ (PHEN)]	17,8	(BÜNZLI, Jean-Claude G, MORET, <i>et al.</i> , 1994)
[Eu(DBM) ₃ (PHEN)]	18,1	(BÜNZLI, Jean-Claude G, MORET, <i>et al.</i> , 1994)
[Eu(TTA) ₃ 2(DBZSO)]	20,25	(BRITO, MALTA, <i>et al.</i> , 2002)
[Eu(TTA) ₃ (PTSO) ₂]	20,85	(BRITO, MALTA, <i>et al.</i> , 2002)
[Eu(MDBM) ₃ (PHEN)]	27,6	(BÜNZLI, Jean-Claude G, MORET, <i>et al.</i> , 1994)

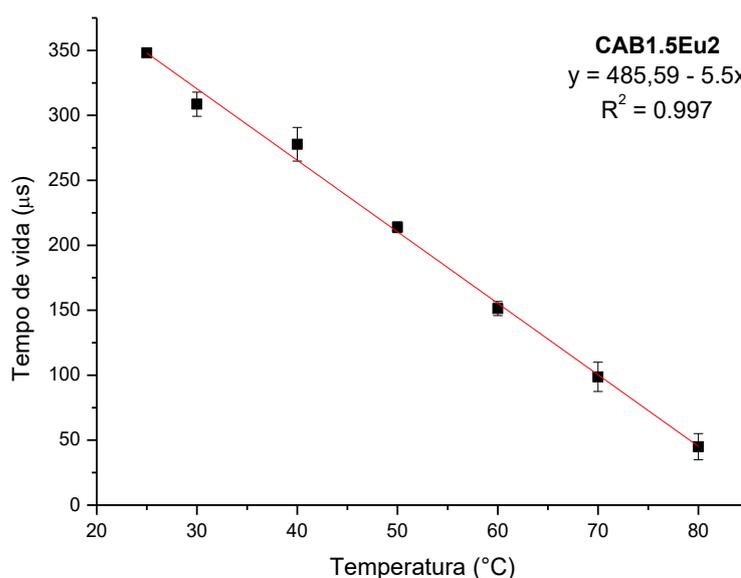
Monoglyme: $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, diglyme: $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$, HFAC: *hexafluoroacetylacetonate*, TPPO: *triphenylphosphine oxide*, Triphenyl phosphine oxide, OPB: *1-octadecyl-2-(2-pyridyl)benzimidazole*, TPPO: *triphenylphosphine oxide*, PHA: *N-phenylacetamide*, PHEN: *1,10-phenanthroline*, DMBM: *4,4'-dimethoxydibenzoylmethane*, MFA: *4-methoxybenzoyl-2-furanoylmethane*, BZAC: *benzoylacetone*, *1-phenyl-1,3-butanedione*, DBM: *dibenzoylmethane*, *1,3-diphenyl-1,3-propanedione*, DBZSO: *dibenzylsulfoxide*, PTSO: *p-tolyl sulfoxide*.

Fonte: BINNEMANS, 2005b.

Os resultados encontrados para o fator R_{02} são relativamente pequenos ao se comparar com outros complexos de beta-dicetonas na literatura, Souza et al (2011) encontraram valores de 0,01 para complexos de $[\text{Eu}(\text{TCA})_2(\text{H}_2\text{O})_5]\text{OH}$ e $[\text{Eu}(\text{TCA})_2(\text{picNO})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{OH}$, o trabalho de Wen et al (2008) analisou o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_2(\text{Phen})]$ ligado adicionado a matrizes de ácido acrílico e anidrido maleico encontrando, respectivamente, $R_{02} = 0,011$ e $0,012$ (SOUZA, ALVES, *et al.*, 2011; WEN, ZHANG, *et al.*, 2008). Os baixos valores de mistura de J's indica que o efeito do campo ligante no compósito é razoável em comparação com materiais semelhantes.

A análise de tempo de vida dependente da temperatura foi realizada em uma amostra selecionada de compósito (CAB1.5:Eu2), sendo o tempo de vida majoritariamente independente da concentração do elemento luminescente, os resultados podem ser expandidos para os demais materiais. O resultado, Figura 20, apresentou uma relação linear entre as variáveis. A regressão linear na forma $y = a + bx$ obteve um coeficiente de determinação (R^2) de 0,997 na faixa de 25°C a 80°C. Uma dependência coerente com a temperatura é uma propriedade digna de atenção por permitir potenciais aplicações do material na forma de sensores luminescentes de temperatura que possuem a vantagem de possibilidade de medição em ambientes remotos e feita de forma não invasiva (BASU, VASANTHARAJAN, 2008).

Figura 20 - Dependência do tempo de vida com a temperatura para o material CAB1.5Eu2 e equação do ajuste linear dos dados experimentais.



Fonte: Do autor.

Normalmente a redução do tempo de vida do estado excitado com o aumento da temperatura está associado com a intensificação dos efeitos de supressão que favorecem as rotas

de desativação por decaimento não radiativo por meio de acoplamentos de níveis vibrônicos entre os níveis 5D_0 e 5D_1 do európio e do ambiente ao redor.

No trabalho de Basu et al. (2006) análises de tempo de vida (τ) em complexos [Eu(TTA)₃] com diferentes matrizes poliméricas obtiveram resultados de 364,2, 480,1, e 592,9 μ s para as matrizes de polimetilmetacrilato, poliestireno, e poliuretano, respectivamente, a 20°C. O resultado experimental obtido neste trabalho, 348,15 μ s à 25°C, e o resultado estimado pela regressão linear, 375.50 μ s a 20°C, não se afastam do esperado em materiais desta classe.

Os dados extraídos do espectro de emissão para o cálculo da taxa de emissão espontânea pela equação 13 bem como seus valores são descritos na Tabela 9. A partir destes resultados de A_{0J} foi possível determinar o resultado da taxa de emissão radiativa espontânea total.

Tabela 9 - Resultados calculados da taxa de emissão espontânea (A_{0J}) para cada transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) e parâmetros: área integrada da transição e baricentro do pico. Extraídos do espectro de luminescência para o polímero CAB1.5:Eu2 à 25°C.

$^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ J	Área	Baricentro [nm]	Baricentro [cm^{-1}]	A_{0J} [s^{-1}]
0	0,09	579,02	17270,54	8,17
1	0,48	592,33	16882,39	47,52
2	9,03	615,83	16238,37	920,87
3	0,26	652,10	15335,06	28,02
4	0,78	698,16	14323,45	90,49

Fonte: Do autor.

A Tabela 10 mostra os resultados das taxas de emissão espontânea radiativa, não radiativa e taxa de emissão total para o material CAB1.5:Eu2 e de outros compostos de európio contendo o ligante TTA encontrados na literatura. A eficiência e a taxa de radiação espontânea do complexo inserido na matriz polimérica apresentou resultado semelhante aos valores comumente encontrados para o complexo hidratado, porém a taxa de decaimento não radiativa se mostrou significativamente menor que o comum, além de um acréscimo de 10% na eficiência quântica. É possível notar que os resultados não variaram significativamente ao obtido para o composto produzido a partir do complexo [Eu(TTA)₃(DB18C6)₂] em uma matriz de PMMA obtidos por Ćirić et al., no entanto seus resultados foram obtidos mediante introdução de ligante auxiliar (DB18C6) para evitar a desativação da luminescência pelas moléculas de água coordenadas. O uso da matriz polimérica de CAB pela metodologia apresentada no presente trabalho demonstra capacidade de substituir as moléculas de água na primeira esfera de

coordenação do íon Eu^{3+} , o sistema possui elevada capacidade de reduzir os decaimentos não-radiativos do estado excitado responsáveis por suprimir a luminescência.

Tabela 10 – Resultados das taxas de emissão espontânea radiativa, não radiativa e taxa de emissão total para o material CAB1.5:Eu2 e complexos de európio com TTA correlacionados encontrados na literatura.

Material	$1/\tau$ [s ⁻¹]	A_{rad} [s ⁻¹]	A_{nrad} [s ⁻¹]	A_{total} [s ⁻¹]	η [%]	Referência
CAB1.5:Eu2	2872,33	1095,07	1777,25	2872,33	38	Este trabalho
[Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂]	4347,83	1168	3180	4348	27	(LOURENÇO, KODAIRA, <i>et al.</i> , 2013)
[Eu(TTA) ₃ (2-pyr)(H ₂ O)]	2000	886	1114	2000	44	(MACRINO, BORGES, <i>et al.</i> , 2022)
Eu(TTA) ₂ (Tpy-OCH ₃) + PHB-3%	1562	655,07	907,43	1562,5	42	(YANG, ZHANG, <i>et al.</i> , 2016)
[Eu(TTA) ₃ (DB18C6) ₂] + PMMA	2702,70	1133	1571	2704	42	(GIBELLI, KAI, <i>et al.</i> , 2013)
[Eu(TTA) ₃ (DB18C6) ₂] + PMMA + PEG 400	2906,98	1688	1217	2905	58	(GIBELLI, KAI, <i>et al.</i> , 2013)

2-pyr: 2-pyrrolidone; PHB: poly- β -hydroxybutyrate; Tpy-OCH₃: 4'-(4-methoxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine; PMMA: polimetilmetacrilato; PEG 400: Polietilenoglicol 400; DB18C6: dibenzo-18-crown-6.

Fonte: Do autor.

Os parâmetros experimentais Ω_λ são expostos na Tabela 11. O valor de Ω_6 não pôde ser calculado pois a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ não pode ser medida no espectro por se encontrar em comprimento de onda fora dos limites de detecção do equipamento. Como característica da transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ o resultado para Ω_2 é notavelmente elevado, resultado de um ambiente químico altamente polarizável ao redor do íon Eu^{3+} . Semelhante ao ocorrido com os resultados das taxas de decaimento radiativo, os parâmetros de Judd-Ofelt do composto (CAB1.5:Eu2) não diferiram significativamente dos obtidos para o complexo [Eu(TTA)₃.2H₂O], preservando suas características, indicando que a estrutura do complexo não foi afetada.

Tabela 11 - Parâmetros de Judd-Ofelt Ω_λ ($\lambda = 2, 4$) para material CAB1.5:Eu2 e comparação com resultados da literatura de complexos de Európio com TTA em diferentes matrizes.

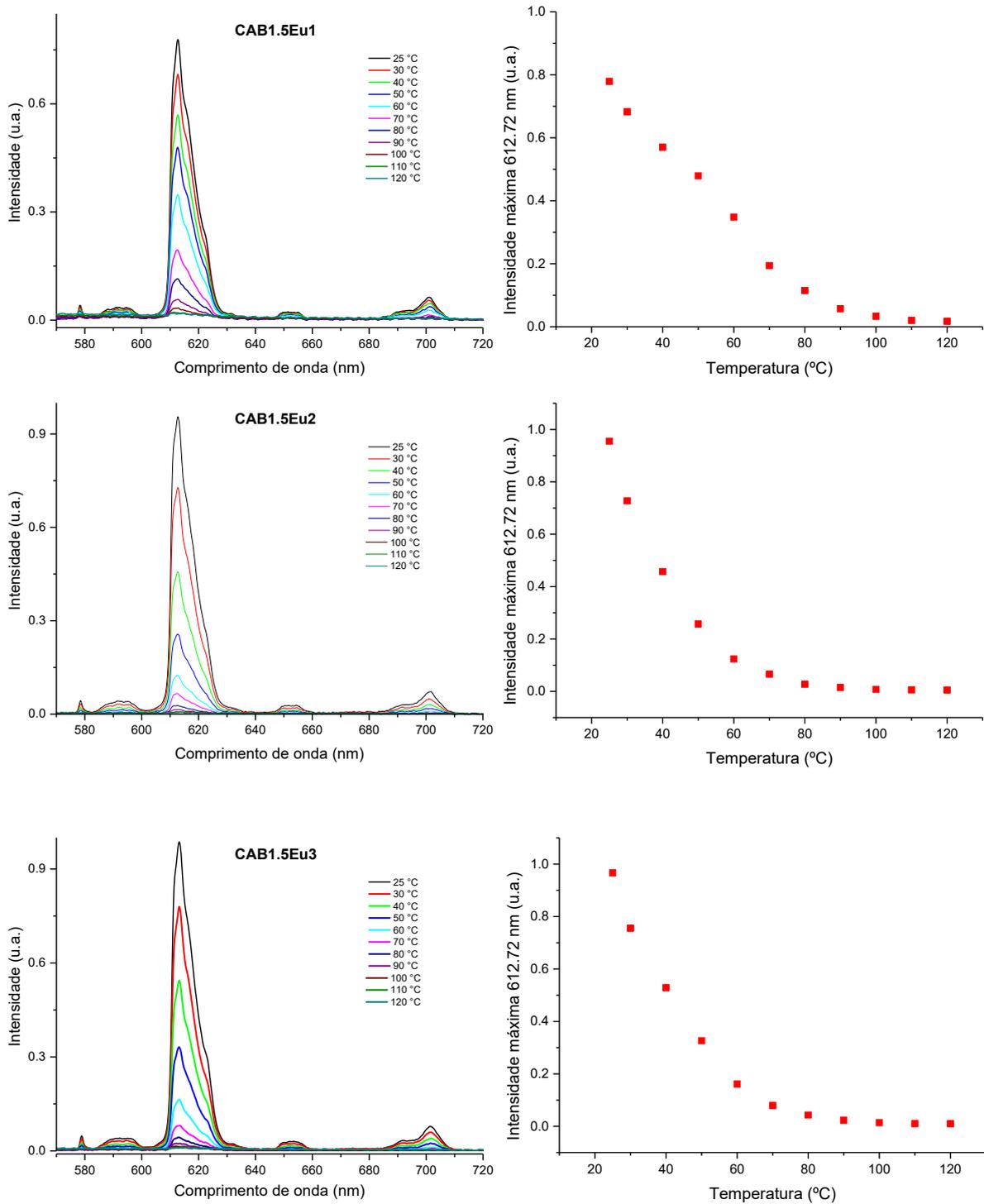
Ω_λ	Material				
	CAB1.5:Eu 2	[Eu(TTA) ₃ 2(H ₂ O)]	[Eu(TTA) ₂] (Tpy) + PHB-3%	[Eu(TTA) ₃ (D B) ₂] + PMMA	[Eu(TTA) ₃ (D B) ₂] + PMMA + PEG 400
Ω_2	31,19	32	18,59	31,1	48,1
Ω_4	6,73	5	3,27	8,9	12,8
Ref.	Este trabalho	(LOURENÇO, KODAIRA, <i>et al.</i> , 2013)	(MACRINO, BORGES, <i>et al.</i> , 2022)	(GIBELLI, KAI, <i>et al.</i> , 2013)	(GIBELLI, KAI, <i>et al.</i> , 2013)

PHB: poly- β -hydroxybutyrate; Tpy: 4'-(4-methoxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine; PMMA: polimetilmetacrilato; PEG 400: Polietilenoglicol 400; DB: dibenzo-18-crown-6.

Fonte: Do autor.

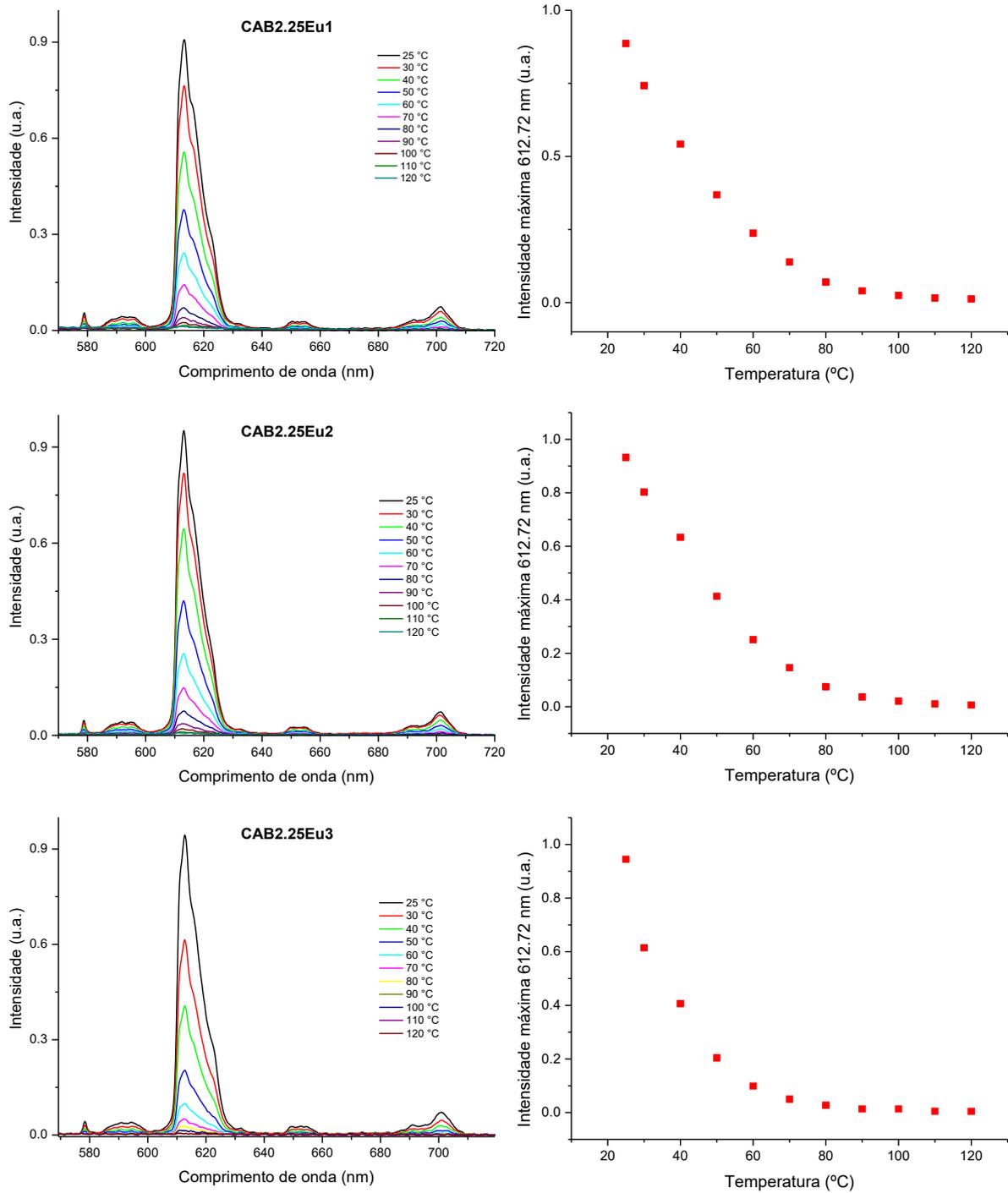
As Figura 21, Figura 22 e Figura 23 apresentam os espectros de fotoluminescência em 11 temperaturas diferentes, bem como o gráfico da intensidade máxima de emissão, referente ao comprimento de onda de 612 nm, em relação à temperatura. A intensidade da luminescência do material decaiu seguindo um perfil exponencial com o aumento da temperatura, geralmente este efeito ocorre em razão do efeito da supressão térmica da luminescência. A desativação é atribuída ao favorecimento do decaimento não radiativo que ocasionado pelo acoplamento do estado excitado, nos níveis 5D_0 e 5D_1 , com o ambiente químico através das vibrações moleculares. Por exemplo, a elevação da temperatura para 40°C resulta em A_{rad} e A_{nr} de, respectivamente, $1008,75 \text{ s}^{-1}$ e $2591,24 \text{ s}^{-1}$, uma redução de apenas 7,88% na taxa de decaimento radiativo, enquanto a taxa de decaimento não-radiativo aumenta em expressivos 45,80% quando comparadas com seus valores correspondentes à 25°C.

Figura 21 - Espectros de luminescência em 11 temperaturas diferentes, de 25°C a 120°C (à esquerda). Intensidade máxima (612nm) dependente da temperatura (à direita). Resultados para os materiais CAB1.5Eu1, CAB1.5Eu2, CAB1.5Eu3.



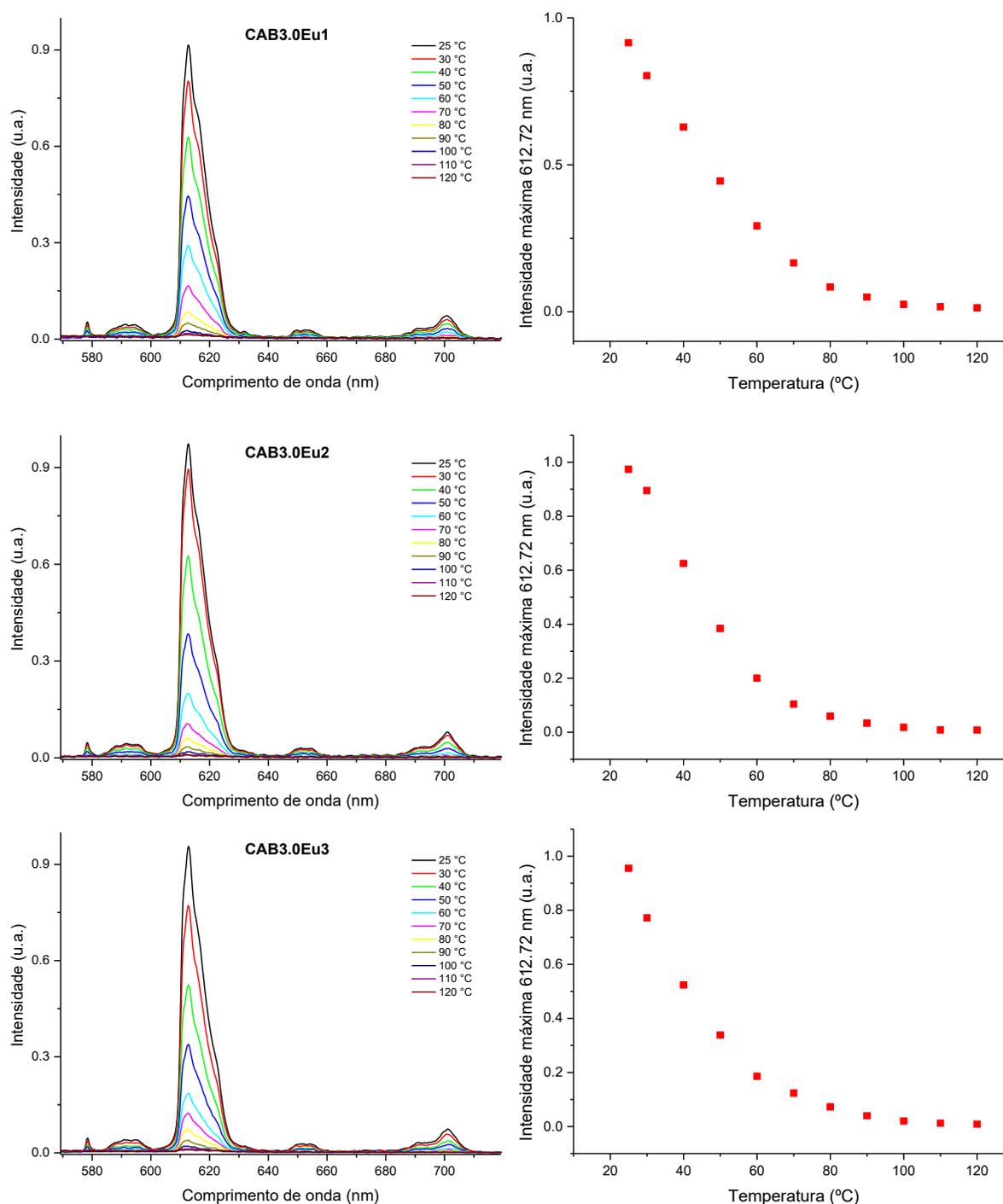
Fonte: Do autor.

Figura 22 - Espectros de luminescência em 11 temperaturas diferentes, de 25°C a 120°C (à esquerda). Intensidade máxima (612nm) dependente da temperatura (à direita). Resultados para os materiais CAB2.25Eu1, CAB2.25Eu2, CAB2.25Eu3.



Fonte: Do autor.

Figura 23 - Espectros de luminescência em 11 temperaturas diferentes, de 25°C a 120°C (à esquerda). Intensidade máxima (612nm) dependente da temperatura (à direita). Resultados para os materiais CAB3.0Eu1, CAB3.0Eu2, CAB3.0Eu3.



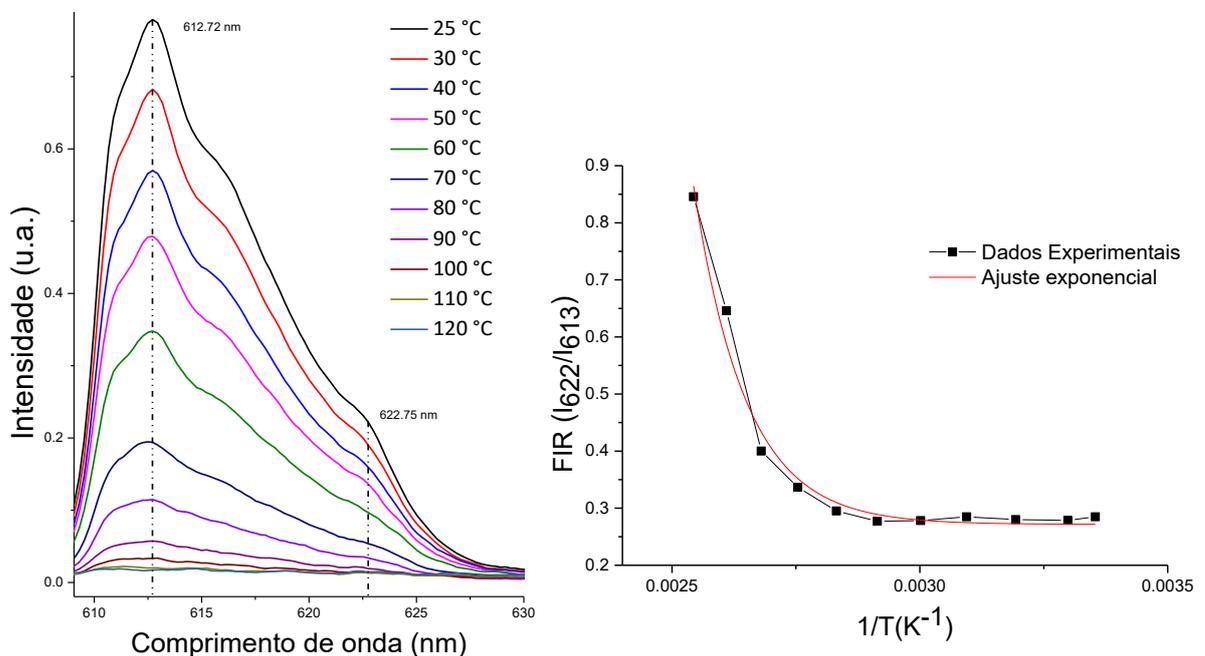
Fonte: Do autor.

O perfil exponencial da dependência com a temperatura se manteve em todas as combinações de concentração polímero x complexo. A emissão do complexo luminescente é predominantemente suprimida em temperaturas próximas a 100°C.

5.3. Comportamento do material para detecção de temperatura

Para avaliação dos parâmetros de sensibilidade térmica foram selecionados dois subníveis existentes na banda ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Os efeitos de campo ligante levam a quebra da degenerescência do nível 7F_2 . Para os cálculos utilizou-se para I_1 e I_2 a intensidade das transições observadas no pico em 612,72 nm e no ombro observado em 622,75 nm, respectivamente (Figura 24).

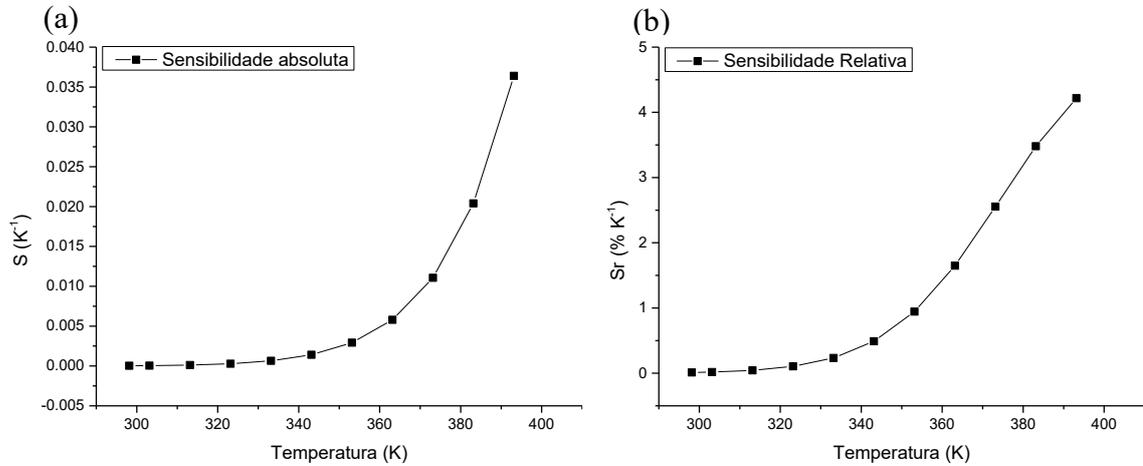
Figura 24 - Banda de transição da amostra CAB1.5Eu2 com estaque para os subníveis em 612 e 613 nm (esquerda), valores de FIR experimentais e curva ajustada pela equação (direita).



Fonte: Do autor.

O ajuste nos dados experimentais na equação 18 retornou uma equação com os parâmetros ajustados, com um r^2 de 0,98, na forma: $FIR = 0,271 + 1,85 \cdot 10^{10} \exp(-9500,42 \times 1/T)$. As curvas de sensibilidade absoluta e relativa obtidas pelas equações 19 e 20 são mostradas na Figura 25. O material demonstrou sensibilidade absoluta máxima de $0,036 \text{ K}^{-1}$. Sistemas que apresentam mudanças significativas nas propriedades luminescentes alcançam resultados maiores de sensibilidade. Enquanto a sensibilidade relativa é um parâmetro importante para avaliar a precisão do material em medições térmicas.

Figura 25 – Curvas de sensibilidade absoluta (a) e relativa (b) calculada para o matéria obtidas pelas equações 19 e 20, respectivamente.



Fonte: Do autor.

O resultado de 4,22% na sensibilidade relativa, conforme Tabela 12, obtido na temperatura de 393K, é comparado na Tabela 12 com termômetros moleculares contendo Eu(III) encontrados na literatura e constata boa performance do material principalmente na faixa de 343 a 393 K para detecção de temperatura.

Tabela 12 - Sensibilidade relativa (Sr), faixa de temperatura (ΔT) e temperatura na qual a sensibilidade é máxima (T_m) de termômetros moleculares encontrados na literatura.

Material	Sr [% K ⁻¹]	ΔT (T_m) [K]	Referência
P(VDC-co-AN) dopadas com Eu ³⁺ e BBS	7,2	273–323 (323)	(WANG, Xu-dong, SONG, <i>et al.</i> , 2011)
Eu ³⁺ /Tb ³⁺ β -dicetonados com recobrimento de sílica	4,9	10–330 (143)	(BRITES, LIMA, <i>et al.</i> , 2010)
Eu(TTA) ₃ ·3H ₂ O em PMMA	4,4	293–333 (330)	(OYAMA, TAKABAYASHI, <i>et al.</i> , 2012)
Eu(TTA) ₃ L em microesferas de PTBS	1,1	275–340 (333)	(BORISOV, WOLFBEIS, 2006)
CAB1.5:Eu1	4,22	298 - 393 (393)	Este trabalho

P(VDC-co-AN): Poly(vinylidene chloride-co-acrylonitrile). *BBS*: 4,40-Bis(2-benzoxazolyl)stilbene. *PTBS*: Poly-(tert-butyl styrene).

Fonte: Adaptado de BRITES, LIMA, et al., 2012.

A avaliação dos materiais listados na tabela 12 mostram que os parâmetros de medição térmica obtidos para o material apresentado neste trabalho coincidem com resultados

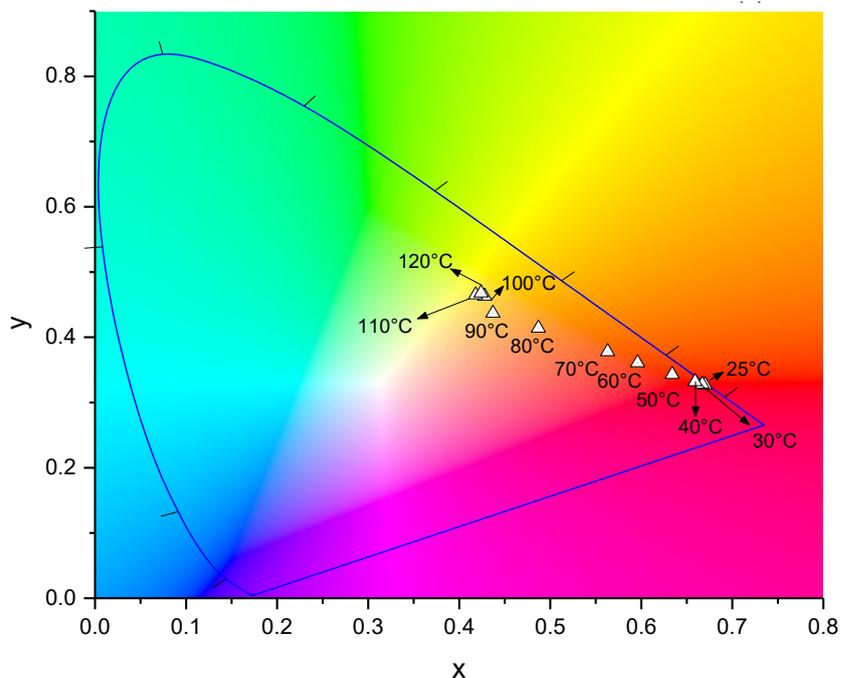
observados em materiais semelhantes. É razoável estender os resultados calculados para o material CAB1.5:Eu1 para os demais compósitos visto que o comportamento térmico é majoritariamente independente da concentração dos componentes.

5.4. Diagramas de cromaticidade – CIE 1931

Com base nos espectros de emissão dos materiais compósitos, o diagrama de cromaticidade construído é apresentado na Figura 26 para o compósito CAB1.5:Eu2 nas temperaturas de 25°C a 120°C, e na Figura 27

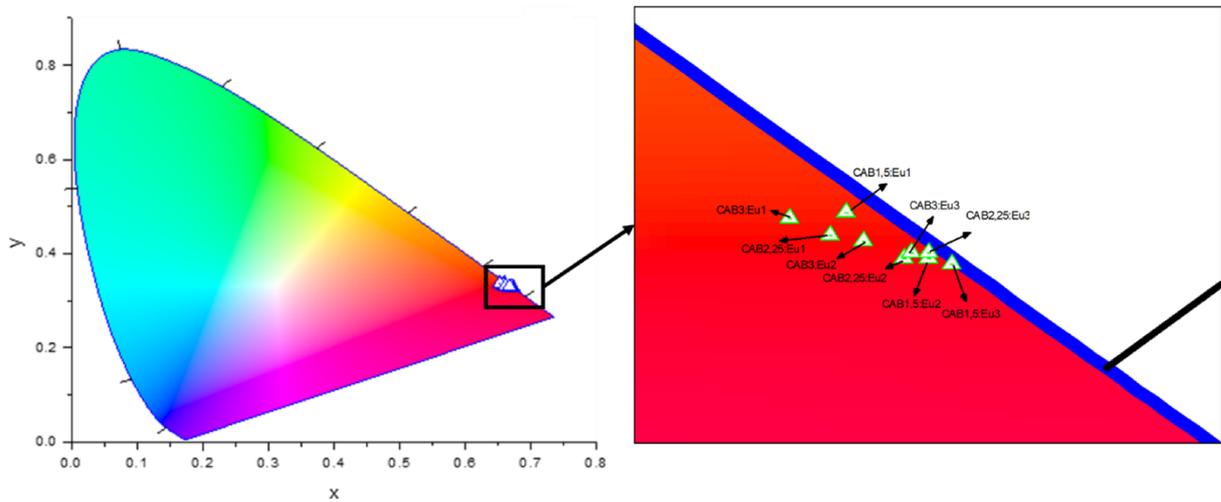
para todos os nove compósitos na temperatura de 25°C. Os dados calculados para as coordenadas X e Y obtidos a partir dos espectros de emissão e utilizados na construção dos diagramas são apresentados na Tabela 13. Pelo diagrama de cromaticidade da Figura 26 é possível observar que o aumento da temperatura desloca a cor de emissão do material do vermelho, característico do íon európio, para o laranja em temperaturas intermediárias e atingindo uma cor próxima do amarelo a partir de 100°C quando praticamente toda a emissão radiativa do európio é suprimida.

Figura 26 - Diagrama de cromaticidade do material CAB1.5:Eu2 nas temperaturas de 25°C a 120°C.



Fonte: Do autor.

Figura 27 - Diagrama de cromaticidade para os 9 materiais na temperatura de 25°C.



Fonte: Do autor.

Tabela 13 - Valores das coordenadas X e Y do diagrama de cromaticidade.

Material	Cab1.5:Eu2										
Temperatura [°C]	25	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
X	0,67	0,67	0,66	0,63	0,60	0,56	0,49	0,44	0,43	0,42	0,42
Y	0,33	0,33	0,33	0,34	0,36	0,38	0,41	0,44	0,46	0,47	0,47

Material	CAB1,5	CAB1,5	CAB1,5	CAB2,25	CAB2,25	CAB2,25	CAB3	CAB3	CAB3
	Eu1	Eu2	Eu3	Eu1	Eu2	Eu3	Eu1	Eu2	Eu3
X	0,660	0,670	0,673	0,658	0,667	0,670	0,653	0,662	0,668
Y	0,335	0,327	0,326	0,331	0,327	0,328	0,334	0,330	0,328

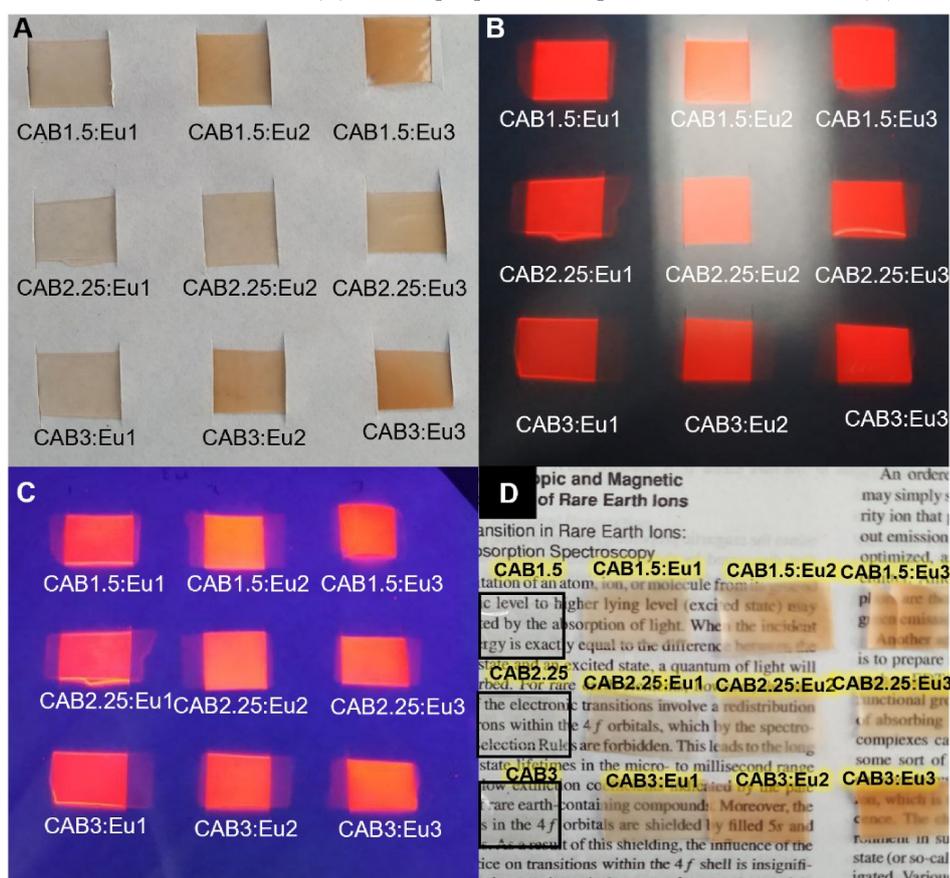
Fonte: Do autor.

Pelo detalhe ampliado na Figura 27 e com os valores da Tabela 13 para os materiais produzidos com diferentes concentrações de polímero e európio houve tendência de leve aumento na coordenada X e leve diminuição na coordenada Y com o aumento da concentração mássica de complexo de európio no compósito, indicando que maiores concentrações de complexo de európio fornecem compósitos com maior presença da componente vermelha no diagrama.

A Figura 28 mostra fotos das filmes: Sob luz natural (A), sob excitação ultravioleta de 365 nm (B), sob excitação ultravioleta de 254 nm (C) e destaque para a transparência sob luz natural (D). Sob luz natural os compósitos tendem a ficar visualmente cada vez menos transparentes e adquirir coloração alaranjada com o aumento da concentração de complexo de

europio. A excitação no comprimento de onda de 365 nm possibilita uma emissão de vermelho mais intenso e brilhante que a excitação em 254 nm, justifica-se este comportamento pelo absorção do ligante TTA ser mais intensa na região de 340 a 390 nm, ao se favorecer a absorção do ligante a emissão do íon európio é diretamente amplificada.

Figura 28 - Fotos das filmes: Sob luz natural (A), sob excitação ultravioleta de 365 nm (B), sob excitação ultravioleta de 254 nm (C) e destaque para a transparência sob luz natural (D).



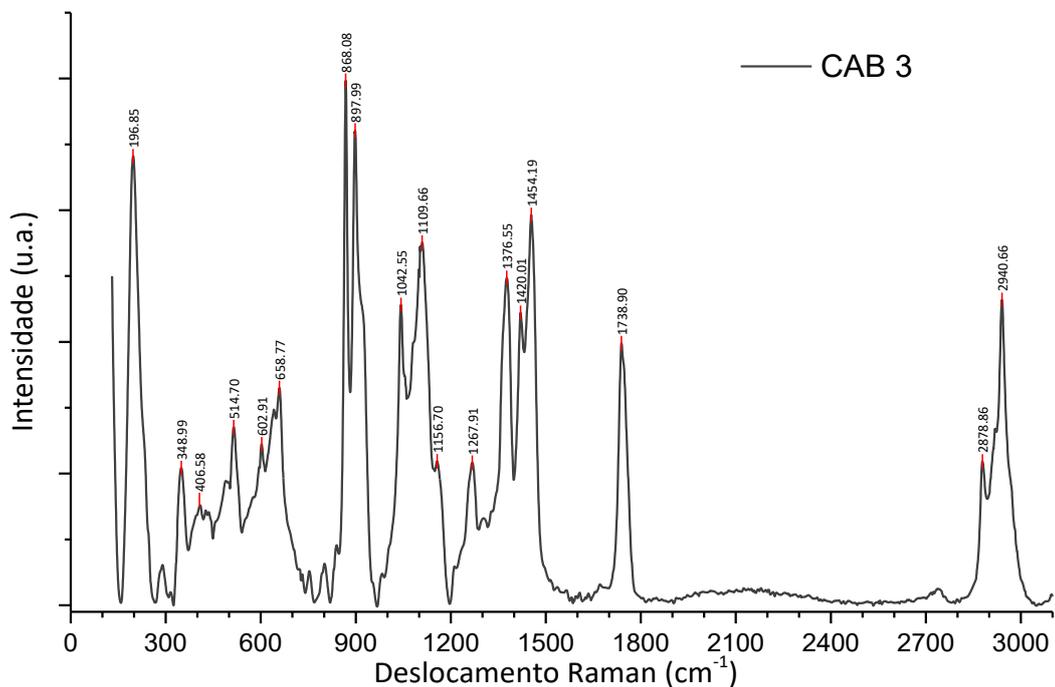
Fonte: Do autor.

5.5. Espectroscopia Raman

Para obter detalhes a respeito da estrutura molecular do compósitos produzidos realizou-se a análise de espectroscopia Raman. Nos espectros obtidos, Figuras 29, 30 e 31 é possível observar na faixa de 300 a 800 cm^{-1} : a presença de picos característicos das vibrações dos grupos acetila existentes no polímero (602 cm^{-1} a 640 cm^{-1}), os sinais observados em números de ondas menores que 550 cm^{-1} ($\sim 514 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 406 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 348 \text{ cm}^{-1}$) podem ser atribuídos as vibrações COC, CO e CCC. Na região de 800 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} : estão localizados os picos ocasionados pelo alongamento das ligações C-O presentes no anel de seis membros (piranose)

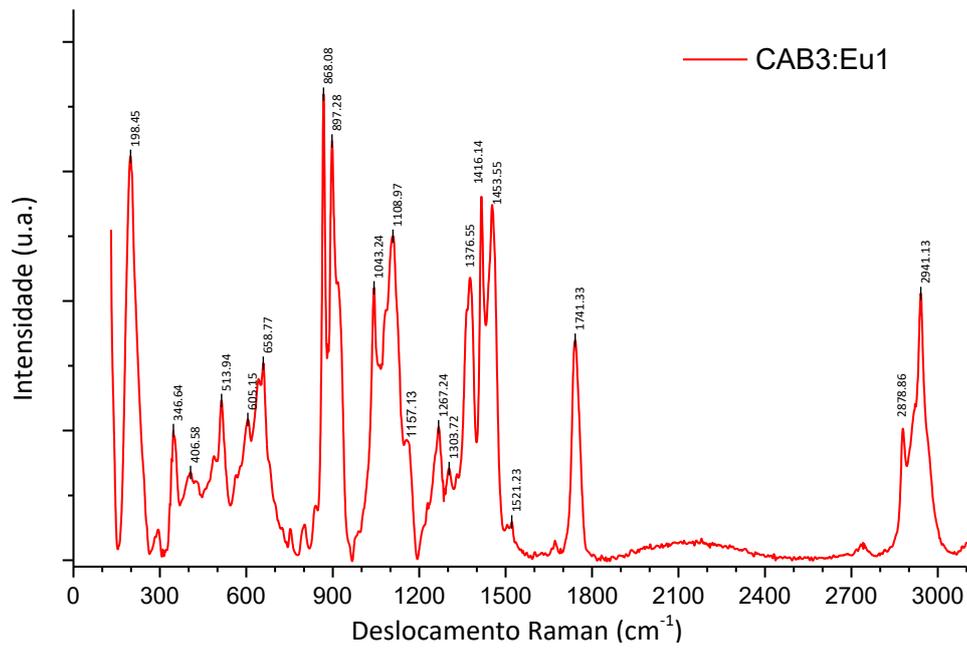
da estrutura da celulose e pelas vibrações de deformação dos grupos COH ($\sim 1157\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1043\text{ cm}^{-1}$, respectivamente), enquanto os picos 868 cm^{-1} e 897 cm^{-1} são ocasionados pelas vibrações de deformação dos grupos CH. A partir de 1200 cm^{-1} : a banda bem definida em 1741 cm^{-1} corresponde ao alongamento das ligações C=O presentes nos grupos acetato e butirato. As bandas mais afastadas, 2878 e 2940 cm^{-1} , correspondem ao alongamento assimétrico dos grupos CH₃, possivelmente para estas bandas há contribuição dos grupos provenientes do solvente DMAc que podem permanecer na esfera de coordenação do íon európio (ZHANG, FELDNER, *et al.*, 2011).

Figura 29 - Espectro Raman para Material CAB sem adição de complexo de európio.



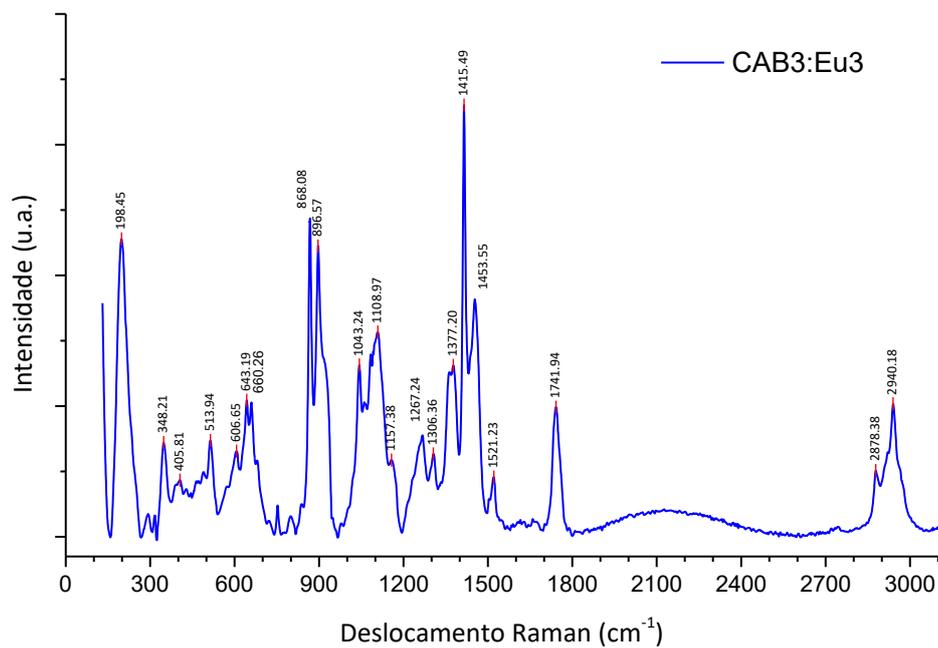
Fonte: Do autor.

Figura 30 - Espetro Raman para Material CAB3:Eu1.



Fonte: Do autor.

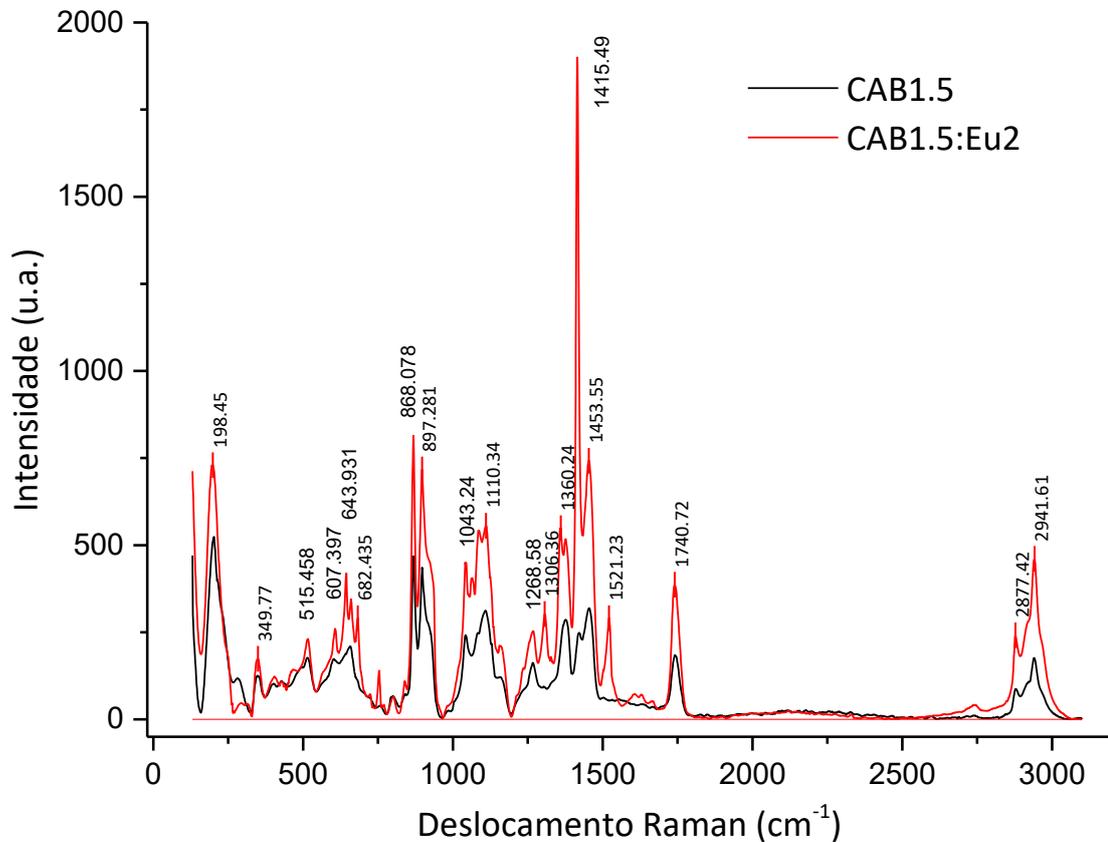
Figura 31 - Espetro Raman para Material CAB3:Eu3



Fonte: Do autor.

A adição do complexo na matriz polimérica originou três novas bandas (1306, 1416 e 1520 cm⁻¹), como evidenciado na Figura 32, com intensidade proporcionalmente dependente da concentração do complexo. Estas três bandas correspondem ao esperado para vibrações de alongamento C-O e C-C das β -Dicetonas em complexos metálicos.

Figura 32 - Comparação entre os resultados da espectroscopia Raman do polímero CAB puro (linha preta) e após a adição do complexo de Európio (linha vermelha).



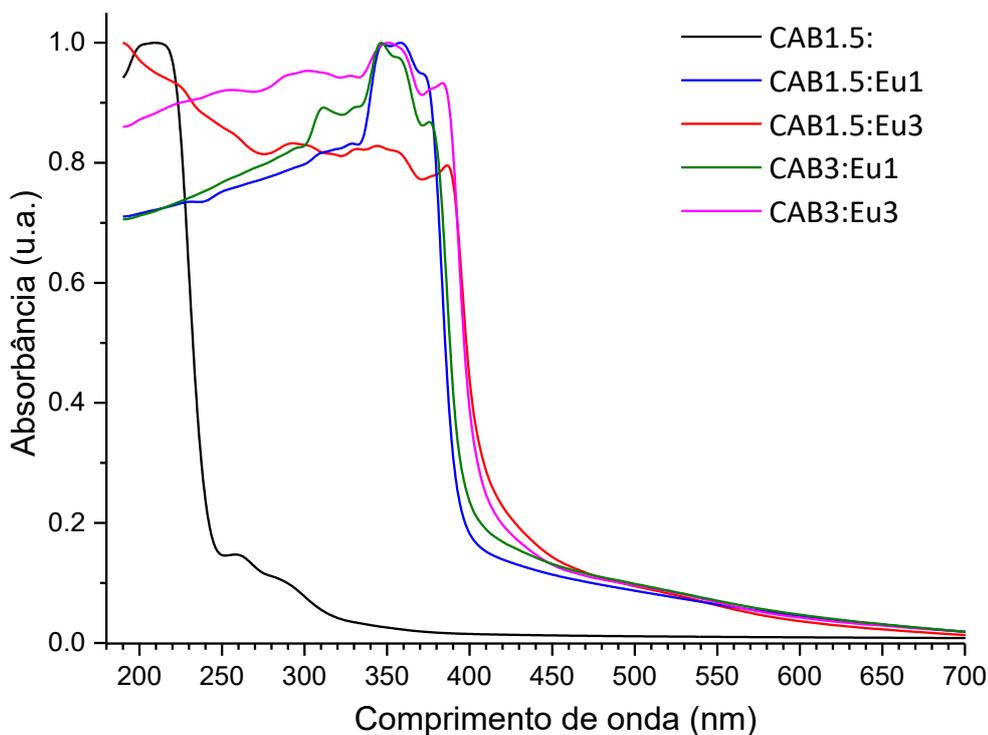
Fonte: Do autor.

Não houve alteração significativa na posição e intensidade das bandas características do polímero CAB ao se introduzir o complexo de európio, indicando não haver quebra ou formação de ligações entre as moléculas e baixa alteração na estrutura química da matriz. O fato de a matriz não afetar as ligações do complexo de európio resulta, como observado na análise de luminescência, no comportamento luminescente do material composto muito semelhante ao observado no apenas no complexo.

5.6. Absorção no UV-VIS

Os resultados para a absorbância dos materiais são indicados na Figura 33.

Figura 33 - Espectros de absorção dos filmes compósitos CAB1.5, CAB1.5Eu1, CAB1.5Eu3, e CAB3.0Eu1 e CAB3.0Eu3 na faixa de 180 a 700 nm.



Fonte: Do autor.

Após a adição do complexo na matriz polimérica observa-se uma intensa absorção na faixa de 200 a 400 nm. Atribui-se ao ligante cromóforo TTA a absorção na faixa de 260 a 400 nm por conta de suas transições $\pi-\pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_1$) (GUPTA, PATRA, 2018), enquanto a absorção em regiões mais energéticas, abaixo de 260 nm, ocorre em função da absorção pela matriz polimérica.

5.7. Análise DSC

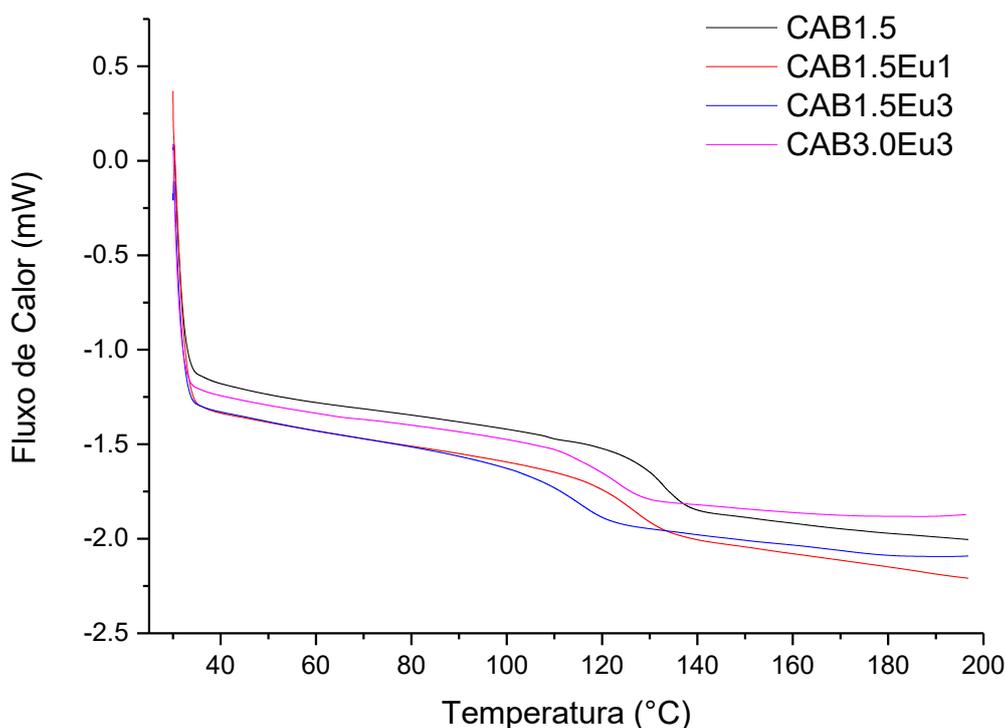
A temperatura de transição vítrea, T_g , obtida pelas curvas DSC da segunda varredura, indicadas na Figura 34, diminui em todos os sistemas luminescentes com o aumento da quantidade de complexo de európio. A Temperatura de Transição Vítrea (T_g) é uma propriedade distinta de materiais amorfos, definida como a passagem de uma fase vítrea para uma fase elastomérica. Durante essa transição, o polímero passa de um estado rígido e

desordenado para um estado flexível e desordenado em que as cadeias poliméricas possuem maior mobilidade.

A T_g é especialmente relevante na identificação da faixa de temperatura na qual as cadeias poliméricas de fase amorfa apresentam movimentação devido à energia térmica. Por ser uma transição de segunda ordem, esse processo é caracterizado pela mudança da linha base no termograma.

Na segunda corrida de aquecimento (Figura 34) a T_g foi observado, no entanto, o pico endotérmico desapareceu. Este pico endotérmico pode corresponder aos relaxamentos internos do material ou perda de solvente residual.

Figura 34 - Termogramas obtidos pela análise DSC em atmosfera de N_2 no intervalo de $30^\circ C$ a $200^\circ C$. Com taxa de aquecimento de $10^\circ C \cdot min^{-1}$. Para o segundo ciclo de aquecimento para os materiais CAB1.5, CAB1.5Eu1, CAB1.5Eu3 e CAB3.0Eu3



Fonte: Do autor.

A incorporação do complexos afeta a Temperatura de Transição Vítea (T_g). Isso ocorre devido à inserção dessas moléculas entre as cadeias poliméricas, o que afasta as cadeias umas das outras, ocasionando a redução das forças de atração intermoleculares. Como resultado, a mobilidade das cadeias poliméricas é aumentada, o que leva à redução da T_g como observado na Tabela 14. Geralmente, com a redução da T_g a partir da inserção de moléculas no polímero tem-se também o decréscimo no módulo de elasticidade do polímero, e aumento de sua tenacidade.

Tabela 14 - Valores de transição vítrea obtidos a partir da análise DSC para os materiais CAB1.5, CAB1.5Eu1, CAB3.0Eu3, CAB1.5Eu3

Material	CAB	CAB1.5Eu1	CAB3.0Eu3	CAB1.5Eu3
Proporção de [Eu(TTA) ₃] - [%m/m]	0	1,9	4,2	8,5
T _g [°C]	132,7	124,7	119,22	113,7

Fonte: Do autor.

6. CONCLUSÕES

Os compósitos baseado na combinação de complexo luminescente de $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ com matriz de acetato butirato de celulose foram preparados e caracterizados.

A partir de análises de fotoluminescência, parâmetros de Judd-Ofelt, taxas de decaimento e tempo de vida mostraram que as características do complexo foram majoritariamente mantidas após ser adicionado à matriz polimérica, e o aprimoramento da capacidade luminescente do compósito se deu principalmente devido à redução da taxa de decaimento não-radiativa proporcionada pela matriz e pela distorção da simetria do ambiente em que o íon európio se encontra que se mostrou notavelmente assimétrico e polarizado, características favoráveis para a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

A boa correlação entre a dependência da temperatura da intensidade da luminescência e tempo de vida favorece a aplicação do material em sistemas de medição térmica molecular. A análise Raman indicou que as características individuais do complexo luminescente e do polímero são preservadas.

Por fim, a combinação da propriedade luminescente do complexo de európio com a versatilidade e estabilidade fornecida pelo polímero indica um potencial promissor de aplicação em dispositivos de conversão de luz, como diodos emissores de luz, sensores e análises biomédicas.

7. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados favoráveis obtidos para a associação do complexo de európio com o polímero acetato butirato de celulose planeja-se seguir com estudos na área para se obter nanopartículas de acetato butirato de celulose recobertas com o conjugado Pluronic F127-Folato, dopadas com Yb e Tm como doadores de energia *upconversion* para complexo [Eu(TTA)₃]. Obtendo assim nanopartículas com aplicabilidade em detecção de células cancerígenas folato responsivas por meio de bioimagem.

8. REFERÊNCIAS

- ARMELAO, L., QUICI, S., BARIGELLETTI, F., *et al.* "Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials", **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 5–6, p. 487–505, mar. 2010. DOI: 10.1016/j.ccr.2009.07.025. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854509002069>.
- BALL, D. W., "Selection Rules". **The Basics of Spectroscopy**, [S.l.], International Society for Optics and Photonics, 2009. p. 91–104. DOI: 10.1117/3.422981.ch7.
- BASU, B. B. J., VASANTHARAJAN, N. "Temperature dependence of the luminescence lifetime of a europium complex immobilized in different polymer matrices", **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 10, p. 1701–1708, out. 2008. DOI: 10.1016/j.jlumin.2008.03.024. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231308001105>.
- BINNEMANS, K. "Interpretation of europium(III) spectra", **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, jul. 2015. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001085451500065X>.
- BINNEMANS, K. "Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials", **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4283–4374, 9 set. 2009. DOI: 10.1021/cr8003983. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr8003983>.
- BINNEMANS, K. "Rare-earth beta-diketonates", **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, v. 35, p. 107–272, 2005a. DOI: 10.1016/S0168-1273(05)35003-3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168127305350033>.
- BINNEMANS, K. "Rare-earth beta-diketonates", **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, v. 35, p. 107–272, 1 jan. 2005b. DOI: 10.1016/S0168-1273(05)35003-3. .
- BLASSE, G., GRABMAIER, B. C., "A General Introduction to Luminescent Materials". **Luminescent Materials**, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 1994. p. 1–9. DOI: 10.1007/978-3-642-79017-1_1. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-79017-1_1.
- BORISOV, S. M., WOLFBEIS, O. S. "Temperature-Sensitive Europium(III) Probes and Their Use for Simultaneous Luminescent Sensing of Temperature and Oxygen", **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 14, p. 5094–5101, 1 jul. 2006. DOI: 10.1021/ac060311d. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac060311d>.

BRITES, C. D. S., LIMA, P. P., SILVA, N. J. O., *et al.* "A Luminescent Molecular Thermometer for Long-Term Absolute Temperature Measurements at the Nanoscale", **Advanced Materials**, v. 22, n. 40, p. 4499–4504, 25 out. 2010. DOI: 10.1002/adma.201001780. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201001780>.

BRITES, C. D. S., LIMA, P. P., SILVA, N. J. O., *et al.* "Thermometry at the nanoscale", **Nanoscale**, v. 4, n. 16, p. 4799, 2012. DOI: 10.1039/c2nr30663h. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2nr30663h>.

BRITO, H. ., MALTA, O. ., FELINTO, M. C. F. ., *et al.* "Luminescence investigation of the Sm(III)- β -diketonates with sulfoxides, phosphine oxides and amides ligands", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, n. 1–2, p. 293–297, out. 2002. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00372-9. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838802003729>.

BRITO, H. ., MALTA, O. ., MENEZES, J. F. . "Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303–304, p. 336–339, maio 2000. DOI: 10.1016/S0925-8388(00)00604-6. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838800006046>.

BROER, L. J. F., GORTER, C. J., HOOGSCHAGEN, J. "On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions", **Physica**, v. 11, n. 4, p. 231–250, dez. 1945. DOI: 10.1016/S0031-8914(45)80009-5. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0031891445800095>.

BÜNZLI, J.-C.G., "Light Conversion: Lanthanide-Containing Systems". **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, [S.l.], Elsevier, 2016. . DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.01855-5. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128035818018555>.

BÜNZLI, J.-C.G., ELISEEVA, S. V., "Photophysics of Lanthanoid Coordination Compounds". **Comprehensive Inorganic Chemistry II**, [S.l.], Elsevier, 2013. p. 339–398. DOI: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00803-2. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080977744008032>.

BÜNZLI, J. G. "The europium(III) ion as spectroscopic probe in bioinorganic chemistry",

Inorganica Chimica Acta, v. 139, n. 1–2, p. 219–222, dez. 1987. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)84084-0. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0020169300840840>.

BÜNZLI, Jean-Claude G, MORET, E., FOIRET, V., *et al.* "Structural and photophysical properties of europium(III) mixed complexes with β -diketonates and o-phenanthroline", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 207–208, p. 107–111, jun. 1994. DOI: 10.1016/0925-8388(94)90188-0. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0925838894901880>.

CAMPBELL, F. C., "Introduction to Composite Materials and Processes: Unique Materials that Require Unique Processes". **Manufacturing Processes for Advanced Composites**, [S.l.], Elsevier, 2004. p. 1–37. DOI: 10.1016/B978-185617415-2/50002-2. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781856174152500022>.

CARNALL, W. T., GOODMAN, G. L., RAJNAK, K., *et al.* "A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃", **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 7, p. 3443–3457, 1 abr. 1989. DOI: 10.1063/1.455853. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.455853>.

CHEN, L., ZHU, J. Y., BAEZ, C., *et al.* "Highly thermal-stable and functional cellulose nanocrystals and nanofibrils produced using fully recyclable organic acids", **Green Chemistry**, v. 18, n. 13, p. 3835–3843, 2016. DOI: 10.1039/C6GC00687F. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6GC00687F>.

ĆIRIĆ, A., STOJADINOVIĆ, S., SEKULIĆ, M., *et al.* "JOES: An application software for Judd-Ofelt analysis from Eu³⁺ emission spectra", **Journal of Luminescence**, v. 205, p. 351–356, jan. 2019. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.09.048. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231318313292>.

COOLEY, R. A., YOST, D. M., STONE, H. W., "Europium(II) Salts". [S.l: s.n.], 2007. p. 69–73. DOI: 10.1002/9780470132333.ch19. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470132333.ch19>.

CORNEY, A., "Selection rules for electric dipole transitions". **Atomic and Laser Spectroscopy**, [S.l.], Oxford University Press, 2006. p. 120–141. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780199211456.003.0005. Disponível em: <https://oxford.universitypressscholarship.com/view/10.1093/acprof:oso/9780199211456.001>.

0001/acprof-9780199211456-chapter-5.

COTTON, S. A., HARROWFIELD, J. M., "Lanthanides: Coordination Chemistry".

Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry, [S.l.], American Cancer Society,

2012. . DOI: 10.1002/9781119951438.eibc2062. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/9781119951438.eibc2062>. Acesso em: 19 jul. 2021.

CROSBY, G. A., WHAN, R. E., ALIRE, R. M. "Intramolecular Energy Transfer in Rare Earth Chelates. Role of the Triplet State", **The Journal of Chemical Physics**, v. 34, n. 3, p.

743–748, mar. 1961. DOI: 10.1063/1.1731670. Disponível em:

<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1731670>.

CROSBY, G. A., WHAN, R. E., FREEMAN, J. J. "Spectroscopic Studies Of Rare Earth Chelates", **The Journal of Physical Chemistry**, v. 66, n. 12, p. 2493–2499, 1 dez. 1962.

DOI: 10.1021/j100818a041. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j100818a041>.

ĐAČANIN, L., LUKIĆ, S. R., PETROVIĆ, D. M., *et al.* "Judd–Ofelt analysis of luminescence emission from Zn₂SiO₄:Eu³⁺ nanoparticles obtained by a polymer-assisted sol–gel method", **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 11, p. 2319–2322, maio 2011.

DOI: 10.1016/j.physb.2011.03.068. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921452611002997>.

DE SÁ, G. ., MALTA, O. ., DE MELLO DONEGÁ, C., *et al.* "Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes", **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165–195, jan. 2000. DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00054-5.

Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854599000545>.

DEMARÇAY, E. "Unknown Earths contained in Crude Samarium Oxide", **Journal of the Chemical Society, Abstracts**, v. 78, p. 469–1472, 1900. DOI: 10.1039/ca9007805469.

Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=ca9007805469>.

DEMAS, J. N. "Photophysical pathways in metal complexes", **Journal of Chemical**

Education, v. 60, n. 10, p. 803–808, 1983. DOI: 10.1021/ED060P803. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed060p803>. Acesso em: 23 set. 2021.

DEMTRÖDER, W. **Atoms, molecules and photons: An introduction to atomic, molecular and quantum physics**. [S.l.], Springer Berlin Heidelberg, 2006.

DEXTER, D. L. "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids", **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 5, p. 836–850, maio 1953. DOI: 10.1063/1.1699044. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1699044>.

DICKINS, R. S., PARKER, D., DE SOUSA, A. S., *et al.* "Closely diffusing O–H, amide N–H and methylene C–H oscillators quench the excited state of europium complexes in solution", **Chem. Commun.**, n. 6, p. 697–698, 1996. DOI: 10.1039/CC9960000697. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=CC9960000697>.

DONG, D., JIANG, S., MEN, Y., *et al.* "Nanostructured Hybrid Organic-Inorganic Lanthanide Complex Films Produced In Situ via a Sol-Gel Approach", **Advanced Materials**, v. 12, n. 9, p. 646–649, maio 2000. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(200005)12:9<646::AID-ADMA646>3.0.CO;2-W. Disponível em: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200005\)12:9%3C646::AID-ADMA646%3E3.0.CO;2-W](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1521-4095(200005)12:9%3C646::AID-ADMA646%3E3.0.CO;2-W).

EISBERG, R. M., RESNICK, R. **Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles**. 2. ed. New York - London - Sydney - Toronto, John Wiley & Sons, Ltd, 1974. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/piuz.19760070417>.

ELASHNIKOV, R., RIMPELOVÁ, S., VOSMANSKÁ, V., *et al.* "Effect of sterilization methods on electrospun cellulose acetate butyrate nanofibers for SH-SY5Y cultivation", **Reactive and Functional Polymers**, v. 143, p. 104339, out. 2019. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104339. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1381514819304833>.

ELISEEVA, S. V., BÜNZLI, J.-C. G. "Rare earths: jewels for functional materials of the future", **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 6, p. 1165, 2011. DOI: 10.1039/c0nj00969e. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0nj00969e>.

FENG, J., ZHANG, H. "Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review", **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 1, p. 387–410, 2013. DOI: 10.1039/C2CS35069F. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C2CS35069F>.

FORSTER, P. L. **Desenvolvimento de sistemas híbridos luminescentes - Polímero:europio(III) com estabilidade térmica e fotoluminescente**. 2016. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016. DOI: 10.11606/T.85.2016.tde-05092016-131838. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-05092016-131838/>.

FÖRSTER, T. "Transfer mechanisms of electronic excitation", **Discuss. Faraday Soc.**, v. 27, p. 7–17, 1959. DOI: 10.1039/DF9592700007. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=DF9592700007>.

GANJALI, M. R., GUPTA, V. K., FARIDBOD, F., *et al.*, "Introduction to Lanthanide Series (From Lanthanum to Lutetium)". **Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods**, [S.l.], Elsevier, 2016. p. 1–36. DOI: 10.1016/B978-0-12-804704-0.00001-3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128047040000013>.

GIBELLI, E. B., KAI, J., TEOTONIO, E. E. S., *et al.* "Photoluminescent PMMA polymer films doped with Eu³⁺- β -diketonate crown ether complex", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 251, p. 154–159, jan. 2013. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.10.015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603012005023>.

GILBERT, M., "Cellulose Plastics". **Brydson's Plastics Materials: Eighth Edition**, [S.l.], Butterworth-Heinemann, 2017. p. 617–630. DOI: 10.1016/B978-0-323-35824-8.00022-0.

GÖRLLER-WALRAND, C., BINNEMANS, K. **Chapter 167 Spectral intensities of f-f transitions. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**. [S.l.], Elsevier. , 1 jan. 1998

GÖRLLER-WALRAND, C., FLUYT, L., CEULEMANS, A., *et al.* "Magnetic dipole transitions as standards for Judd–Ofelt parametrization in lanthanide spectra", **The Journal of Chemical Physics**, v. 95, n. 5, p. 3099–3106, set. 1991. DOI: 10.1063/1.460867. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.460867>.

GUPTA, K., PATRA, A. K. "A Luminescent pH-Responsive Ternary Europium(III) Complex of β -Diketonates and Terpyridine Derivatives as Sensitizing Antennae – Photophysical Aspects, Anion Sensing, and Biological Interactions", **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2018, n. 18, p. 1882–1890, 15 maio 2018. DOI: 10.1002/ejic.201701495. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejic.201701495>.

HABIBI, Y. "Key advances in the chemical modification of nanocelluloses", **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 5, p. 1519–1542, 2014. DOI: 10.1039/C3CS60204D. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3CS60204D>.

HAKEN, H., WOLF, H. C., BREWER, W. D., "General Laws of Optical Transitions". **The Physics of Atoms and Quanta**, [S.l.], Springer, Berlin, Heidelberg, 2006. p. 295–310. DOI:

10.1007/3-540-29281-0_16. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-29281-0_16. Acesso em: 10 ago. 2021.

HELLWICH, K.-H. "Mehr Systematik: Nomenclature of Inorganic Chemistry. Hrsg. von der International Union of Pure and Applied Chemistry.", **Nachrichten aus der Chemie**, v. 54, n. 7–8, p. 807–808, jul. 2006. DOI: 10.1002/nadc.20060540725. .

HENRIE, D. E., FELLOWS, R. L., CHOPPIN, G. R. "Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes", **Coordination Chemistry Reviews**, v. 18, n. 2, p. 199–224, fev. 1976. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)82044-5. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854500820445>.

HUANG, C., BIAN, Z., "Introduction". **Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications**, [S.l.], John Wiley & Sons, Ltd, 2010. p. 1–39. DOI: 10.1002/9780470824870.ch1. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/9780470824870.ch1>. Acesso em: 19 jul. 2021.

HUBER, T., MÜSSIG, J., CURNOW, O., *et al.* "A critical review of all-cellulose composites", **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 3, p. 1171–1186, 21 fev. 2012. DOI: 10.1007/s10853-011-5774-3. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-011-5774-3>.

IMBUSCH, G. F., KOPELMAN, R., "Optical Spectroscopy of Electronic Centers in Solids". In: WILLIAM M. YEN, P. M. S. (Org.), **Laser Spectroscopy of Solids**, [S.l.], Springer, Berlin, Heidelberg, 1981. p. 1–37. DOI: 10.1007/978-3-662-12213-6_1. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-12213-6_1. Acesso em: 12 fev. 2023.

JØRGENSEN, C. K., JUDD, B. R. "Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides", **Molecular Physics**, v. 8, n. 3, p. 281–290, jan. 1964. DOI: 10.1080/00268976400100321. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00268976400100321>.

JUDD, B. R. "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions", **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1 ago. 1962. DOI: 10.1103/PhysRev.127.750. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.127.750>.

JYOTHI, R. K., THENEPALLI, T., AHN, J. W., *et al.* "Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to

create wealth from waste", **Journal of Cleaner Production**, v. 267, p. 122048, set. 2020.

DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122048. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652620320953>.

KANDPAL, H. C., JOSHI, K. C. "Temperature dependence of hypersensitive transitions of Eu³⁺ in different glass matrices", **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 101, n. 2–3, p. 243–248, maio 1988. DOI: 10.1016/0022-3093(88)90159-7. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022309388901597>.

KAUTSKY, H. "Quenching of luminescence by oxygen", **Transactions of the Faraday Society**, v. 35, p. 216, 1939. DOI: 10.1039/tf9393500216. Disponível em:

<http://xlink.rsc.org/?DOI=tf9393500216>.

KHALIL, G. E., LAU, K., PHELAN, G. D., *et al.* "Europium beta-diketonate temperature sensors: Effects of ligands, matrix, and concentration", **Review of Scientific Instruments**, v. 75, n. 1, p. 192–206, jan. 2004. DOI: 10.1063/1.1632997. Disponível em:

<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1632997>.

KIRBY, A. F., FOSTER, D., RICHARDSON, F. S. "Comparison of 7FJ←5D₀ emission spectra for Eu(III) in crystalline environments of octahedral, near-octahedral, and trigonal symmetry", **Chemical Physics Letters**, v. 95, n. 6, p. 507–512, mar. 1983. DOI:

10.1016/0009-2614(83)80342-X. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000926148380342X>.

KITAI, A. H., "Principles of Luminescence". **Luminescent Materials and Applications**, Chichester, UK, John Wiley & Sons, Ltd, 2008. p. 1–18. DOI: 10.1002/9780470985687.ch1.

Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470985687.ch1>.

KOLESNIKOV, I. E., MAMONOVA, D. V., KUROCHKIN, M. A., *et al.* "Eu³⁺-doped ratiometric optical thermometers: Experiment and Judd-Ofelt modelling", **Optical Materials**, v. 112, p. 110797, fev. 2021. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110797. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346720311368>.

LAKOWICZ, J. R., "Introduction to Fluorescence". **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, Boston, MA, Springer US, 2006a. p. 1–26. DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4_1. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-46312-4_1.

LAKOWICZ, J. R., "Mechanisms and Dynamics of Fluorescence Quenching". **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, Boston, MA, Springer US, 2006b. p. 331–351. DOI:

10.1007/978-0-387-46312-4_9. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-46312-4_9.

LAKOWICZ, J. R., "Quenching of Fluorescence". **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, [S.l.], Springer, Boston, MA, 2006c. p. 277–330. DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4_8. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-0-387-46312-4_8. Acesso em: 22 set. 2021.

LI, Y.-Y., WANG, B., MA, M.-G., *et al.* "Review of Recent Development on Preparation, Properties, and Applications of Cellulose-Based Functional Materials", **International Journal of Polymer Science**, v. 2018, p. 1–18, 10 maio 2018. DOI: 10.1155/2018/8973643. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/ijps/2018/8973643/>.

LIU, H.-Q., WANG, L.-L., CHEN, S.-G., *et al.* "Optical properties of nanocrystal and bulk ZrO₂: Eu³⁺", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 448, n. 1–2, p. 336–339, jan. 2008. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.11.171. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838806019931>.

LOURENÇO, A. V. S., KODAIRA, C. A., RAMOS-SANCHEZ, E. M., *et al.* "Luminescent material based on the [Eu(TTA)₃(H₂O)₂] complex incorporated into modified silica particles for biological applications", **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 123, p. 11–17, jun. 2013. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2013.02.006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0162013413000469>.

LV, Y., ZHANG, J., WANG, L., *et al.* "Enhanced electroluminescence of Eu³⁺ by Tb³⁺ in complexes Tb_{1-x}Eu_x(TTA)₃Dipy", **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 1, p. 117–122, jan. 2008. DOI: 10.1016/j.jlumin.2007.05.013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231307002001>.

MA, D., WU, Y., ZUO, X. "Rare earth doped β-diketone complexes as promising high-density optical recording materials for blue optoelectronics", **Materials Letters**, v. 59, n. 28, p. 3678–3681, dez. 2005. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.06.041. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X0500649X>.

MACRINO, C., BORGES, A., CUNHA NETO, Á., *et al.* "New Europium(III)-TTA Complex Containing 2-Pyrrolidone as Coligand to Application as Luminescent Sensor: PbII and Ethanol in Gasoline", **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2022. DOI: 10.21577/0103-5053.20210134. Disponível em:

http://jbcs.sbq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=11227&nomeArquivo=2021-0174AR.pdf.

MALANDRINO, G., BETTINELLI, M., SPEGHINI, A., *et al.* "Europium "Second Generation" Precursors for Metal-Organic Chemical Vapor Deposition: Characterization and Optical Spectroscopy", **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2001, n. 4, p. 1039–1044, abr. 2001. DOI: 10.1002/1099-0682(200104)2001:4<1039::AID-EJIC1039>3.0.CO;2-2. Disponível em: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1099-0682\(200104\)2001:4%3C1039::AID-EJIC1039%3E3.0.CO;2-2](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1099-0682(200104)2001:4%3C1039::AID-EJIC1039%3E3.0.CO;2-2).

MALTA, O. L., CARLOS, L. D. "Intensities of 4f-4f transitions in glass materials", **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 889–895, dez. 2003. DOI: 10.1590/S0100-40422003000600018. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000600018&lng=en&nrm=iso&tlng=en.

MC NAUGHT, a. D., WILKINSON, A. **The IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. [S.l.], International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019. Disponível em: <http://old.iupac.org/publications/books/author/mcnaught.html>. Acesso em: 6 jan. 2022.

MCLENNAN, S. M., TAYLOR, S. R. "Geology, Geochemistry and Natural Abundances", **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**, 17 dez. 2012. DOI: 10.1002/9781119951438.EIBC2004. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/9781119951438.eibc2004>. Acesso em: 13 jul. 2021.

MCMILLIN, D. R. "Fluctuating electric dipoles and the absorption of light", **Journal of Chemical Education**, v. 55, n. 1, p. 7, 1 jan. 1978. DOI: 10.1021/ed055p7. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed055p7>.

MITSUISHI, M., KIKUCHI, S., MIYASHITA, T., *et al.* "Characterization of an ultrathin polymer optode and its application to temperature sensors based on luminescent europium complexesElectronic supplementary information (ESI) available: surface plasmon curves and X-ray diffraction pattern of p(DDA-Eu(TTA)3P)", **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 12, p. 2875, 2003. DOI: 10.1039/b307309b. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b307309b>.

MIYATA, K., "General Introduction". **Highly Luminescent Lanthanide Complexes with Specific Coordination Structures**, Tokyo, Springer Japan, 2014. p. 1–13. DOI:

10.1007/978-4-431-54944-4_1. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-4-431-54944-4_1.

MIYAZAKI, S., MIYATA, K., SAKAMOTO, H., *et al.* "Dual Energy Transfer Pathways from an Antenna Ligand to Lanthanide Ion in Trivalent Europium Complexes with Phosphine-Oxide Bridges", **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 124, n. 33, p. 6601–6606, 20 ago. 2020. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c02224. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpca.0c02224>.

MONTALTI, M., CREDI, A., PRODI, L., *et al.* **Handbook of Photochemistry**. [S.l.], CRC Press, 2006. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781420015195>.

MORENO-PINEDA, E., NODARAKI, L. E., TUNA, F., "Molecular Nanomagnets Based on f-Elements". **Novel Magnetic Nanostructures**, [S.l.], Elsevier, 2018. p. 1–50. DOI: 10.1016/B978-0-12-813594-5.00001-1. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128135945000011>.

NAWAZ, H., ZHANG, X., CHEN, S., *et al.* "Recent studies on cellulose-based fluorescent smart materials and their applications: A comprehensive review", **Carbohydrate Polymers**, v. 267, p. 118135, set. 2021. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.118135. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861721005221>.

OFELT, G. S. "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions", **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511–520, ago. 1962. DOI: 10.1063/1.1701366. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1701366>.

OMARY, M. A., PATTERSON, H. H., "Luminescence, Theory". **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**, [S.l.], Elsevier, 2017. p. 636–653. DOI: 10.1016/B978-0-12-803224-4.00193-X. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978012803224400193X>.

OYAMA, K., TAKABAYASHI, M., TAKEI, Y., *et al.* "Walking nanothermometers: spatiotemporal temperature measurement of transported acidic organelles in single living cells", **Lab on a Chip**, v. 12, n. 9, p. 1591, 2012. DOI: 10.1039/c2lc00014h. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c2lc00014h>.

PARODI, E., GOVAERT, L. E., PETERS, G. W. M. "Glass transition temperature versus structure of polyamide 6: A flash-DSC study", **Thermochimica Acta**, v. 657, p. 110–122, nov. 2017. DOI: 10.1016/j.tca.2017.09.021. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603117302423>.

PEACOCK, R. D., "The intensities of lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions". **Rare Earths**, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 1975. p. 83–122. DOI: 10.1007/BFb0116556.

Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BFb0116556>.

PERSICO, M., GRANUCCI, G., "Introduction to Photochemistry". [S.l: s.n.], 2018. p. 1–24.

DOI: 10.1007/978-3-319-89972-5_1. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-89972-5_1.

PLATT, A. W. G., "Lanthanides: Group Trends". **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**, Chichester, UK, John Wiley & Sons, Ltd, 2012. . DOI:

10.1002/9781119951438.eibc2011. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781119951438.eibc2011>.

PORTER, G. B. "Introduction to inorganic photochemistry: Principles and methods", **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 10, p. 785–790, 1983. DOI: 10.1021/ED060P785.

Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed060p785>. Acesso em: 16 set. 2021.

RAIDA, V. S., MINICH, A. S., IVANITSKY, A. E., *et al.* "Fluorescent polymer films-filters: solar radiation converters intended to regulate plant growth and development". 1 abr. 2003.

Anais [...] [S.l: s.n.], 1 abr. 2003. p. 197. DOI: 10.1117/12.497317. Disponível em:

<http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.497317>.

REID, M. F., "Transition intensities". **Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials**, [S.l.], Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. v. 83. p. 95–129. DOI: 10.1007/3-540-28209-2_2.

Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-28209-2_2.

Acesso em: 14 ago. 2021.

REID, Michael F., RICHARDSON, F. S. "Electric dipole intensity parameters for lanthanide $4f \rightarrow 4f$ transitions", **The Journal of Chemical Physics**, v. 79, n. 12, p. 5735–5742, 15 dez. 1983. DOI: 10.1063/1.445760. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.445760>.

Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.445760>.

RIVERA, V. A. G., FERRI, F. A., MAREGA, E., "Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions". **Plasmonics - Principles and Applications**, [S.l.], InTech, 2012. . DOI: 10.5772/50753. Disponível em:

Disponível em:

<http://www.intechopen.com/books/plasmonics-principles-and-applications/localized-surface-plasmon-resonances-noble-metal-nanoparticle-interaction-with-rare-earth-ions>.

ROBERTO LOHN PEREIRA, N., EDUARDO DOS ANJOS, F., FAVERZANI MAGNAGO, R. "Lignocellulosic Residues of Banana Cultivation: A Review of the Cellulose Extraction Chemical Processes", **Revista Virtual de Química**, v. 11, n. 4, p. 1165–1179, 2019. DOI: 10.21577/1984-6835.20190080. Disponível em:

https://rvq.s bq.org.br/audiencia_pdf.asp?aid2=1084&nomeArquivo=v11n4a08.pdf.

SASTRI, V. S., BÜNZLI, J.-C., RAO, V. R., *et al.*, "KINETICS AND MECHANISMS OF RARE EARTH COMPLEXATION". **Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes**, [S.l.], Elsevier, 2003a. p. 481–567. DOI: 10.1016/B978-044451010-5/50021-3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444510105500213>.

SASTRI, V. S., BÜNZLI, J.-C., RAO, V. R., *et al.*, "LANTHANIDE AND MACROCYCLIC COMPLEXES". **Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes**, [S.l.], Elsevier, 2003b. p. 259–374. DOI: 10.1016/B978-044451010-5/50018-3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444510105500183>.

SASTRI, V. S., BÜNZLI, J.-C., RAO, V. R., *et al.*, "STRUCTURAL CHEMISTRY OF LANTHANIDE COMPLEXES". **Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes**, [S.l.], Elsevier, 2003c. p. 375–422. DOI: 10.1016/B978-044451010-5/50019-5. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444510105500195>.

SHUVAEV, S., STARCK, M., PARKER, D. "Responsive, Water-Soluble Europium(III) Luminescent Probes", **Chemistry - A European Journal**, v. 23, n. 42, p. 9974–9989, 26 jul. 2017. DOI: 10.1002/chem.201700567. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.201700567>.

SLOOFF, L. H., VAN BLAADEREN, A., POLMAN, A., *et al.* "Rare-earth doped polymers for planar optical amplifiers", **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 7, p. 3955–3980, abr. 2002. DOI: 10.1063/1.1454190. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1454190>.

SOUSA FILHO, P. C. de, LIMA, J. F., SERRA, O. A. "From Lighting to Photoprotection: Fundamentals and Applications of Rare Earth Materials", **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2015. DOI: 10.5935/0103-5053.20150328. Disponível em: <http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0103-5053.20150328>.

SOUSA FILHO, P. C. de, SERRA, O. A. "Terras raras no Brasil: Histórico, produção e perspectivas.", **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753–760, 2014. DOI: 10.5935/0100-

4042.20140121. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140121>. Acesso em: 9 maio 2021.

SOUZA, A. P., ALVES, S., MALTA, O. L. "New complexes of europium and gadolinium with 2,4,6-trichlorophenyl acetoacetate as ligand", **Optical Materials**, v. 33, n. 3, p. 402–407, jan. 2011. DOI: 10.1016/j.optmat.2010.09.026. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092534671000412X>.

SUYVER, J. F., MEIJERINK, A. "Europium safeguards the euro", **Chemisch Weekblad**, v. 98, n. 4, p. 12–13, 2002. Disponível em: <https://dspace.library.uu.nl/handle/1874/25831>. Acesso em: 1 mar. 2023.

VLECK, J. H. V. "The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids.", **The Journal of Physical Chemistry**, v. 41, n. 1, p. 67–80, 1 jan. 1937. DOI: 10.1021/j150379a006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j150379a006>.

VONCKEN, J. H. L., "Physical and Chemical Properties of the Rare Earths". **The Rare Earth Elements**, [S.l.], Springer, Cham, 2016a. p. 53–72. DOI: 10.1007/978-3-319-26809-5_3. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-26809-5_3. Acesso em: 7 set. 2021.

VONCKEN, J. H. L., "The Rare Earth Elements—A Special Group of Metals". **The Rare Earth Elements**, [S.l.], Springer, Cham, 2016b. p. 1–13. DOI: 10.1007/978-3-319-26809-5_1. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-26809-5_1.

WALSH, B. M., "Judd-Ofelt theory: principles and practices". **Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing**, Dordrecht, Springer Netherlands, 2006. p. 403–433. DOI: 10.1007/1-4020-4789-4_21. Disponível em: http://link.springer.com/10.1007/1-4020-4789-4_21.

WANG, K., GAO, L., HUANG, C. "Optical properties of the highly ordered Langmuir–Blodgett film of a strongly luminescent Eu(III) complex", **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 156, n. 1–3, p. 39–43, mar. 2003. DOI: 10.1016/S1010-6030(02)00437-9. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603002004379>.

WANG, X., SONG, X., HE, C., *et al.* "Preparation of Reversible Colorimetric Temperature Nanosensors and Their Application in Quantitative Two-Dimensional Thermo-Imaging", **Analytical Chemistry**, v. 83, n. 7, p. 2434–2437, abr. 2011. DOI: 10.1021/ac200196y.

Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac200196y>.

WEISSMAN, S. I. "Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium", **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 4, p. 214–217, abr. 1942. DOI: 10.1063/1.1723709. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1723709>.

WEN, S., ZHANG, X., HU, S., *et al.* "Fluorescence and Judd-Ofelt analysis of rare earth complexes with maleic anhydride and acrylic acid", **Journal of Rare Earths**, v. 26, n. 6, p. 787–791, dez. 2008. DOI: 10.1016/S1002-0721(09)60006-5. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002072109600065>.

WHAN, R. E., CROSBY, G. A. "Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetate and dibenzoylmethide chelates", **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 8, n. 1–6, p. 315–327, jan. 1962. DOI: 10.1016/0022-2852(62)90031-0. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022285262900310>.

WONG, K.-L., BÜNZLI, J.-C. G., TANNER, P. A. "Quantum yield and brightness", **Journal of Luminescence**, v. 224, p. 117256, ago. 2020. DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117256. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231320303628>.

WYPYCH, G., "CAB cellulose acetate butyrate". **Handbook of Polymers**, [S.l.], Elsevier, 2016. p. 39–42. DOI: 10.1016/B978-1-895198-92-8.50013-6. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781895198928500136>.

YANG, C., ZHANG, P., ZHOU, H., *et al.* "Poly- β -hydroxybutyrate sensitizing effect on the photophysical properties of environment friendly fluorescent films containing europium complex", **Journal of Luminescence**, v. 178, p. 172–177, out. 2016. DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.05.057. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231316305506>.

ZHANG, K., FELDNER, A., FISCHER, S. "FT Raman spectroscopic investigation of cellulose acetate", **Cellulose**, v. 18, n. 4, p. 995–1003, 20 ago. 2011. DOI: 10.1007/s10570-011-9545-8. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10570-011-9545-8>.

ZHOU, H., GUO, N., LIANG, Q., *et al.* "Novel ratiometric optical thermometry based on dual luminescent centers from europium doped LiCa₃MgV₃O₁₂ phosphor", **Ceramics International**, v. 45, n. 13, p. 16651–16657, set. 2019. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.05.207. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884219313203>.