

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**MARIANA RIGO PASSARIN**

**ESTUDO DE COMPÓSITOS DE NANOPARTÍCULAS DE OURO, COMPLEXO  
LUMINESCENTE E POLIPIRROL PARA POTENCIAL APLICAÇÃO EM  
SENSORES ÓPTICO-ELETRÔNICOS**

**CURITIBA**

**2024**

**MARIANA RIGO PASSARIN**

**ESTUDO DE COMPÓSITOS DE NANOPARTÍCULAS DE OURO, COMPLEXO  
LUMINESCENTE E POLIPIRROL PARA POTENCIAL APLICAÇÃO EM  
SENSORES ÓPTICO-ELETRÔNICOS**

**Study of gold nanoparticle, luminescent complex and polypyrrole composites  
for potential application in optical-electronic sensors**

Dissertação apresentada como requisito para  
obtenção do grau de Mestre em Química, do Programa  
de Pós-Graduação em Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Campus  
Curitiba. Área de concentração: Química Inorgânica.  
Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Renata Danielle Adati  
Co-Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Marcela Mohallem Oliveira

**CURITIBA**

**2024**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Curitiba



MARIANA RIGO PASSARIN

**ESTUDO DE COMPÓSITOS DE NANOPARTÍCULAS DE OURO, COMPLEXO LUMINESCENTE E POLIPIRROL PARA POTENCIAL APLICAÇÃO EM SENSORES OPTOELETRÔNICOS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Química Inorgânica.

Data de aprovação: 27 de Março de 2024

Dra. Renata Danielle Adati, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Eryza Guimaraes De Castro, Doutorado - Universidade Estadual do Centro Oeste (Unicentro)

Dra. Marcela Mohallem Oliveira, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Tainara Orlando, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 24/07/2024.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de expressar minha profunda gratidão às minhas orientadoras, Profa. Dra. Renata Danielle Adati e Profa. Dra. Marcela Mohallem, pela orientação, apoio e paciência ao longo de todo este processo, que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Agradeço também aos membros da banca examinadora, Profa. Dra. Eryza Guimaraes De Castro e Profa. Dra. Tainara Orlando, por suas valiosas sugestões e críticas construtivas, que contribuíram significativamente para o aprimoramento desta dissertação.

Um agradecimento especial aos meus colegas do LSinCOL, pela companhia diária, discussões enriquecedoras e colaboração em diversas etapas. Também a todos do LAMAQ, CMCM, CME da UFPR e do IQ da UNESP que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Sou imensamente grata à minha família, em especial aos meus pais, pelo amor e incentivo contínuo durante todos os anos de estudo, e ao meu irmão Thiago, que desde sempre me mostrou a importância do estudo e me deu conselhos valiosos durante esta jornada.

Um agradecimento muito especial ao meu noivo, Luiz, por seu amor, paciência, encorajamento constantes, chás de camomila, caronas para o laboratório e pelas vezes que assumiu as tarefas de casa sozinho enquanto eu precisava escrever. Sua presença ao meu lado foi essencial para chegar até aqui.

Aos meus amigos, em especial Mariáh e Bianca, que me ofereceram apoio emocional e sempre acreditaram em mim. Agradeço por estarem sempre ao meu lado, por terem escutado minhas apresentações diversas vezes e compartilharem momentos de alegria e descontração que aliviaram a pressão do percurso acadêmico.

Finalmente, agradeço à Taylor Swift por suas músicas inspiradoras, que me acompanharam e me motivaram durante muitas horas de escrita. Suas letras e melodias foram uma fonte constante de inspiração e energia.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Programa de Apoio à Pesquisa Científica e Desenvolvimento Tecnológico (PAPCDT - UTFPR); e através do financiamento do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), chamada Universal.

## RESUMO

A fluorescência intensificada por metal (MEF) é um fenômeno que mudanças nas propriedades espectrais de compostos luminescentes quando estão próximos da superfície de nanopartículas metálicas (Nps), podendo resultar na intensificação da fluorescência, aumento da absorção e tempo menor de decaimento radioativo. Este efeito se mostra interessante para aplicações em sensores óptico-eletrônicos uma vez que permite o monitoramento da intensificação da emissão por diferentes fatores, como tamanho, forma e concentração das Nps. Neste estudo relatamos a síntese e caracterização de compósitos luminescentes baseados em nanopartículas de ouro (AuNps) ancoradas ou adsorvidas ao complexo luminescente [Eu(tta)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], em que tta = thenoiltrifluoracetona, na presença do polímero polipirrol (Ppy), buscando sinergia entre as fases e melhoria das propriedades em comparação com componentes isolados, visando futuras aplicações no sensoriamento óptico-eletrônico e na confecção de dispositivos eletrônicos baseados em fibras ópticas. Os nanocompósitos foram sintetizados variando a quantidade de monômero pirrol, precursor de ouro ácido cloroáurico (HAuCl<sub>4</sub>) e complexo de európio. Por espectroscopia UV-Vis foi identificada a banda plasmônica das AuNps em aproximadamente 450 nm, e também as bandas de absorção do ligante tta (~375 nm) e do polímero Py (~250 nm). As imagens de TEM confirmaram a presença de material cristalino e forneceram evidências de que o polímero atua como estabilizador na formação das NPs. Por difratometria de raios X (DRX) foi confirmada a presença das nanopartículas metálicas pela presença do pico do ouro na fase cúbica de face centrada, e através da equação de Scherrer, encontrado um tamanho médio de aproximadamente 43,9 nm. Espectros de emissão mostraram transições intraconfiguracionais do íon Eu<sup>3+</sup> para todas as condições de amostras. Picos correspondentes ao polipirrol foram obtidos nos espectros Raman em 1591 cm<sup>-1</sup>, 1351 cm<sup>-1</sup> e 1065 cm<sup>-1</sup>. Imagens de microscopia óptica confocal dos nanocompósitos híbridos mostraram a presença de sinais tanto para o complexo de európio quanto para o polímero e imagens de AFM sugeriram que a presença do complexo promove alterações na superfície da amostra, com valores de amplitude de pico de vale mais altos do que à superfície sem a presença do complexo. Este estudo revela potencial para aplicações em sensoriamento em dispositivos óptico-eletrônicos pois a MEF possibilita, além do sensoriamento pela plasmon do ouro, o monitoramento através do perfil de intensidade e variação dos comprimentos de onda das transições intraconfiguracionais.

Palavras-chave: compósitos; propriedades ópticas; nanopartículas de ouro; complexo luminescente; polipirrol

## ABSTRACT

Metal-enhanced fluorescence (MEF) is a phenomenon characterized by changes in the spectral properties of luminescent compounds when they are near the surface of metallic nanoparticles (NPs), potentially resulting in enhanced fluorescence, increased absorption, and reduced radiative decay time. This effect is of interest for applications in optoelectronic sensors as it allows the monitoring of emission enhancement through various factors such as the size, shape, and concentration of NPs. In this study, we report the synthesis and characterization of luminescent composites based on gold nanoparticles (AuNPs) anchored or adsorbed onto the luminescent complex [Eu(tta)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], where tta = thenoyltrifluoroacetone, in the presence of the polymer polypyrrole (Ppy), aiming for synergy between the phases and improved properties compared to isolated components, with a view towards future applications in optoelectronic sensing and the fabrication of optical fiber-based electronic devices. The nanocomposites were synthesized by varying the amounts of pyrrole monomer, gold precursor chloroauric acid (HAuCl<sub>4</sub>), and europium complex. UV-Vis spectroscopy identified the plasmonic band of AuNPs at approximately 450 nm, as well as the absorption bands of the tta ligand (~375 nm) and the Py polymer (~250 nm). TEM images confirmed the presence of crystalline material and provided evidence that the polymer acts as a stabilizer in the formation of the NPs. X-ray diffraction (XRD) confirmed the presence of metallic nanoparticles by identifying the gold peak in the face-centered cubic phase, and through the Scherrer equation, an average size of approximately 43.9 nm was found. Emission spectra showed intra-configurational transitions of the Eu<sup>3+</sup> ion for all sample conditions. Peaks corresponding to polypyrrole were obtained in the Raman spectra at 1591 cm<sup>-1</sup>, 1351 cm<sup>-1</sup>, and 1065 cm<sup>-1</sup>. Confocal optical microscopy images of the hybrid nanocomposites showed the presence of signals for both the europium complex and the polymer, and AFM images suggested that the presence of the complex induces changes on the sample surface, with higher peak-to-valley amplitude values compared to the surface without the complex. This study reveals potential for applications in sensing in optoelectronic devices, as MEF enables not only plasmon-based sensing by gold but also monitoring through the intensity profile and variation of intra-configurational transition wavelengths.

Keywords: composites; optical properties; gold nanoparticles; luminescent complex; polypyrrol

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Funções de onda para os orbitais 4f, 5d e 6s.	14
Figura 2 - Desdobramentos para o íon európio. (1) Acoplamento Russel-Saunders. (2) Acoplamento spin-órbita. (3) Efeito do campo ligante.	15
Figura 3 - Diagrama de Jablonski para o íon $\text{Eu}^{3+}$ .	16
Figura 4 - Fórmula estrutural do tenoiltrifluoroacetona (tta).	17
Figura 5 - Representação da ressonância plasmônica de superfície.	22
Figura 6 - Mecanismo de crescimento das nanopartículas de ouro sintetizadas pelo método de Brust-Schiffrin.	23
Figura 7 - Estabilização (a) eletrostática (b) estérica (c) eletroestérica para dispersões de nanopartículas metálicas.	24
Figura 8 - Segmento estrutural da cadeia polimérica do polipirrol.	25
Figura 9 - Esquema representando a evolução da estrutura de bandas para o polipirrol.	26
Figura 10 - Figura 10: Processos para a formação de um nanocompósito polímero/nanopartículas através de quatro rotas: (a) rota que parte de uma matriz polimérica e nanopartículas, passando por um processo de secagem para a formação do compósito; (b) rota que parte da matriz polimérica e do precursor inorgânico passando por um processo de formação da partícula para a formação do material final; (c) rota que parte do monômero do polímero e da nanopartícula para uma posterior formação do polímero; (d) rota que parte do monômero e precursor para oxidação do polímero e formação da nanopartícula, formando então o nanocompósitos.	28
Figura 11 - Difrátograma da amostra $\text{AuEu-Py}_{\pm}$ obtido no intervalo de (a) $2\theta = 3$ a $80$ e (b) destaque em step para os valores de $2\theta = 36$ a $40$	36
Figura 12 - Espectro de Raman da amostra $\text{Au-Py}_{\pm}$	38
Figura 13 - Espectro de Raman da amostra $\text{AuEu-Py}_{\pm}$	38
Figura 14 - Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras (a) $\text{AuEu-Py-}$ e $\text{AuEu+Py-}$ (b) $\text{AuEu-Py}_{\pm}$ e $\text{AuEu+Py}_{\pm}$ (c) $\text{AuEu-Py+}$ e $\text{AuEu+Py+}$ .	39
Figura 15 - Espectros de excitação das amostras (a) $\text{AuEu-Py-}$ e $\text{AuEu+Py-}$ (b) $\text{AuEu-Py}_{\pm}$ e $\text{AuEu+Py}_{\pm}$ (c) $\text{AuEu-Py+}$ e $\text{AuEu+Py+}$ .	41
Figura 16 - Espectros de emissão das amostras (a) $\text{AuEu-Py-}$ e $\text{AuEu+Py-}$ (b) $\text{AuEu-Py}_{\pm}$ e $\text{AuEu+Py}_{\pm}$ (c) $\text{AuEu-Py+}$ e $\text{AuEu+Py+}$ .	42
Figura 17 - <i>Imagens obtidas das amostras <math>\text{AuEu+Py}</math>, <math>\text{AuEu-Py}_{\pm}</math> e <math>\text{AuEu-Py+}</math> sob excitação de luz UV.</i>	43
Figura 18 - <i>Curvas de decaimento da emissão das amostras <math>\text{AuEu-Py}_{\pm}</math> e <math>\text{AuEu+Py}_{\pm}</math> monitorando a transição <math>{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2</math> com excitação em 263 nm.</i>	44
Figura 19 - <i>imagens de microscopia óptica confocal obtidas para a amostra <math>\text{AuEu+Py-}</math>.</i>	45
Figura 20 - <i>imagem de microscopia óptica confocal obtidas para a amostra <math>\text{AuEu+Py}_{\pm}</math>.</i>	46
Figura 21 - <i>Imagem de microscopia óptica confocal obtidas para a amostra <math>\text{AuEu+Py+}</math>.</i>	46
Figura 22 - <i>Imagens de microscopia de força atômica da amostra <math>\text{Au-Py}_{\pm}</math>, obtidas em uma área de <math>3 \mu\text{m}</math>, para a amostra <math>\text{Au-Py}_{\pm}</math>.</i>	47
Figura 23 - <i>imagens de microscopia de força atômica, obtidas em uma área de <math>3 \mu\text{m}</math>, para a amostra <math>\text{AuEuPy}_{\pm}</math>.</i>	47

Figura 24 - <i>Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para a amostra AuEu-Py- em campo claro e em campo escuro.</i>	48
Figura 25 - <i>Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para a amostra AuEu+Py- em campo claro e em campo escuro</i>	49
Figura 26 - <i>Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para as amostras (a) AuEu-Py<math>\pm</math> (b) AuEu+Py<math>\pm</math> em campo claro e em campo escuro.</i>	50
Figura 27 - <i>Imagem de microscopia eletrônica de transmissão obtida para a amostra AuEu-Py+.</i>	50
Figura 28 - <i>Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para a amostra AuEu+Py+ em campo claro e em campo escuro.</i>	51



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[Eu(tta) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	Diaquotris(tenoiltrifluoroacetona)europio(III)
AFM	Microscopia de força atômica
AuNps	Nanopartículas de ouro
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
DBM	Dibenzoilmetano
DRX	Difração de Raios X
EFL	Espectroscopia de fotoluminescência
FRET	Transferência de energia de ressonância
MEF	Fluorescência intensificada por metal
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
NPs	Nanopartículas metálicas
Ppy	Polipirrol
Py	Pirrol
RPS	Ressonância plasmônica de superfície
SPR	Surface resonance plasmon
tta	2-tenoiltrifluoroacetona

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>20</b>
<b>2.1</b>	<b>Complexos de európio trivalente (Eu<sup>3+</sup>) .....</b>	<b>20</b>
<b>2.2</b>	<b>Nanopartículas metálicas .....</b>	<b>21</b>
<b>2.3</b>	<b>Polímeros condutores - Polipirrol .....</b>	<b>24</b>
<b>2.4</b>	<b>Nanocompósitos .....</b>	<b>27</b>
<b>2.5</b>	<b>Potenciais aplicações em sensores óptico-eletrônicos e efeito MEF 28</b>	
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>31</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>31</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>31</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>32</b>
<b>4.1</b>	<b>Síntese do [Eu(tta)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].....</b>	<b>32</b>
<b>4.2</b>	<b>Soluções de tetracloroaurico e [Eu(tta)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].....</b>	<b>32</b>
<b>4.3</b>	<b>Síntese do compósito .....</b>	<b>33</b>
<b>4.4</b>	<b>Caracterização .....</b>	<b>34</b>
<b>4.4.1</b>	<b>Difração de Raios X.....</b>	<b>34</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Espectroscopia Raman .....</b>	<b>34</b>
<b>4.4.3</b>	<b>Espectroscopia eletrônica de absorção na região UV-Vis.....</b>	<b>34</b>
<b>4.4.4</b>	<b>Espectroscopia de fotoluminescência .....</b>	<b>35</b>
<b>4.4.5</b>	<b>Microscopia óptica confocal .....</b>	<b>35</b>
<b>4.4.6</b>	<b>Microscopia de força atômica (AFM).....</b>	<b>35</b>
<b>4.4.7</b>	<b>Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....</b>	<b>35</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>36</b>
<b>5.1</b>	<b>Difração de Raios X.....</b>	<b>36</b>
<b>5.2</b>	<b>Espectroscopia Raman .....</b>	<b>37</b>
<b>5.3</b>	<b>Espectroscopia eletrônica de absorção na região UV-Vis .....</b>	<b>39</b>
<b>5.4</b>	<b>Espectroscopia eletrônica de fotoluminescência .....</b>	<b>41</b>
<b>5.5</b>	<b>Tempo de vida .....</b>	<b>44</b>
<b>5.6</b>	<b>Microscopia óptica confocal .....</b>	<b>45</b>
<b>5.7</b>	<b>Microscopia de força atômica .....</b>	<b>46</b>
<b>5.8</b>	<b>Microscopia eletrônica de transmissão .....</b>	<b>48</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>51</b>

<b>7</b>	<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>52</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>52</b>

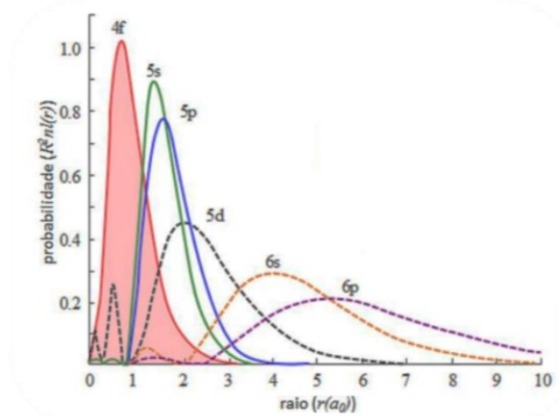
## 1 INTRODUÇÃO

Nanocompósitos híbridos formados por uma matriz polimérica e nanopartículas metálicas são uma classe de materiais com potencial para aplicações em sensores ópticos, dispositivos eletrônicos e nanosensores (ATES et al., 2020). Fenômenos como a ressonância plasmônica de superfície (SPR), que permite o monitoramento de mudanças no índice de refração do meio químico em que estão as nanopartículas (Nps), agregando sensibilidade e seletividade. Ou a fluorescência intensificada por metal (MEF), que amplifica a intensidade do sinal de fluorescência de centros luminescentes próximos às Nps metálicas, aumentando assim a sensibilidade de detecção (JEONG et al., 2018).

Destaca-se a inserção de compostos luminescentes em diversas tecnologias como para a obtenção materiais multifuncionais visando aplicações biomédicas (LIU et al., 2016; ARROYOS, 2022), catálise heterogênea (QIU; ZHU, 2009; SILVA, 2020), sensores químicos (HARBUZARU, 2009; FINÊNCIO, 2022), termometria, sensores e dispositivos óptico-eletrônicos (ALDUHAISH, 2014; ROCHA; BRITES; CARLOS, 2016). Em especial, a classe dos híbridos obtidos a partir de compostos de coordenação contendo lantanídeos em sistemas nanoestruturados alavanca o desenvolvimento de sensores e dispositivos eletro-ópticos (FALCARO et al., 2016; WANG et al., 2012; DE LIMA, 2022).

Propriedades gerais de luminescência dos lantanídeos podem ser atribuídas aos orbitais 4f, que são preenchidos por elétrons. Assim, conforme o número atômico aumenta, os orbitais 4f se tornam mais estáveis com o preenchimento dos elétrons. Isso causa uma atração eletrostática maior desses elétrons pelo núcleo e conseqüentemente a diminuição do raio atômico, termo denominado por contração dos lantanídeos. Esse fenômeno confere pouca influência do meio sobre os elétrons do nível 4f, pois eles estão protegidos pelos níveis mais externos, 5s<sup>2</sup> e 5p<sup>6</sup>, que sofrem menos atração do núcleo, conforme representado pelo gráfico da Figura 1 (COTTON, 2006).

**Figura 1 - Funções de onda para os orbitais 4f, 5d e 6s.**



Fonte: Cotton (2006)

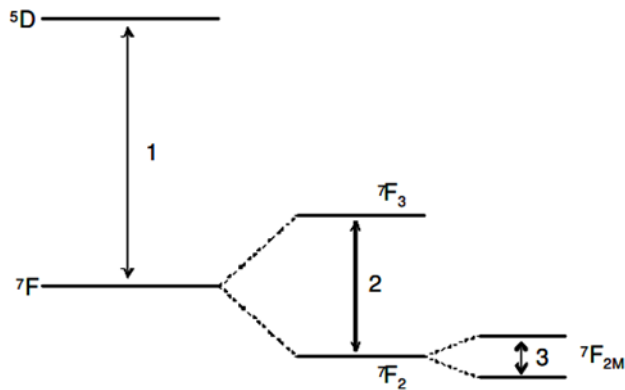
Lantanídeos como  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  são luminescentes e, ao serem excitados por radiação ultravioleta, emitem radiação na região do visível através de um processo chamado fotoluminescência, podendo-se citar a emissão monocromática na região do vermelho do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , devido a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , como exemplo (OLIVEIRA, 2016). Essa emissão ocorre por conta de transições 4f-4f que, por sofrerem pouca influência do meio químico, resultam em bandas finas e definidas. Contudo, as transições 4f-4f são proibidas pela regra de Laporte, que define que transições dentro de um mesmo subnível não deveriam acontecer, e pela regra de spin, que afirma que apenas transições de mesmo estado de multiplicidade é que são permitidas. No entanto, quando o íon  $\text{Ln}^{3+}$  está em contato com um ambiente químico, essas regras podem ser relaxadas devido às interações vibracionais ou à combinação de funções de onda do orbital 4f influenciadas pelo efeito do campo cristalino. Por essa razão, tais transições são frequentemente denominadas de transições de dipolo elétrico induzido ou forçado. A intensidade dessas transições é esclarecida pela teoria de Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962).

Em complexos com o íon  $\text{Eu}^{3+}$  fatores como perturbações de campo, interações spin-órbita, e acoplamento de vibrações podem influenciar as propriedades eletrônicas do íon, permitindo a ocorrência de transições 4f-4f.

Na Figura 2 identifica-se os diferentes desdobramentos para o íon európio. Segundo o modelo de Russel-Saunders, a repulsão eletrônica nos lantanídeos é medida em cerca de  $10.000 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto o acoplamento do momento angular de spin com o momento angular orbital, segundo o modelo do acoplamento spin-órbita, é de magnitude  $1.000 \text{ cm}^{-1}$ . Assim, os termos espectroscópicos têm forma geral  ${}^{2S+1}\text{L}_J$ , em que  $J = L + S$ . Já o desdobramento causado por campo cristalino, como os elétrons

4f são blindados do ambiente químico por níveis mais externos, é de cerca de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Apesar de possuir o menor valor de magnitude quando comparado com as outras interações, o desdobramento por campo cristalino quebra a degenerescência dos termos espectroscópicos dando origem a diferentes valores de energia para os elétrons 4f (LEE, 1999; LIU; JACQUIER, 2006).

**Figura 2 - Desdobramentos para o íon európio. (1) Acoplamento Russel-Saunders. (2) Acoplamento spin-órbita. (3) Efeito do campo ligante.**



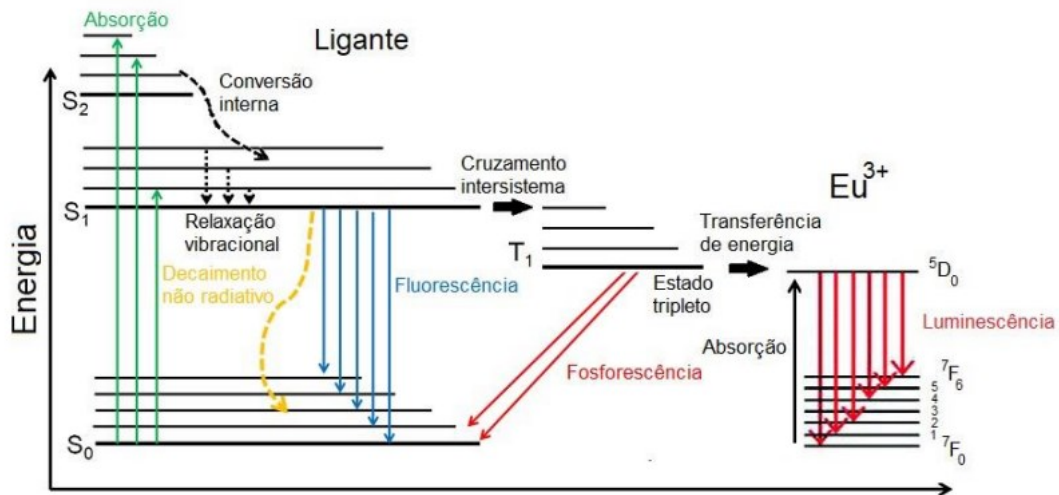
**Fonte: Monteiro (2010)**

Como mencionado, as transições 4f-4f no  $\text{Eu}^{3+}$  são proibidas pela regra de Laporte, resultando em transições eletrônicas intrinsecamente fracas. Essa condição pode ser revertida pelo denominado efeito antena, que acontece com a utilização de ligantes que atuam como sensibilizadores. Os sensibilizados absorvem a radiação ultravioleta e promovem a transferência de energia para o estado excitado do íon lantanídeo, que então emite a radiação na região do visível. Uma vez que a energia é transferida do ligante para o  $\text{Eu}^{3+}$ , a luminescência observada resulta de transições intra-configuracionais do  $\text{Eu}^{3+}$ . Essas transições são geralmente proibidas por Laporte e parcialmente proibidas por spin, mas podem ser observadas devido à quebra de simetria no ambiente do íon e à mistura de estados. (GOMEZ et al., 2016; GALAÇO et al., 2018; CHEN; LIU; TU, 2014; LIU; JACQUIER, 2006).

O diagrama apresentado na Figura 3 mostra simplificada como o efeito antena ocorre. No estado fundamental do ligante ( $S_0$ ), ele absorve energia e passa para um de seus estados excitados ( $S_1$ ). Se o fóton absorvido promover uma transição para um estado excitado de energia ainda mais elevada ( $S_2$ ), um processo de conversão interna é desencadeado, levando-o ao primeiro estado excitado. Através de processos de relaxação vibracional, a transição dentro do mesmo estado torna-se possível. Do primeiro estado excitado, denominado  $S_1$ , ocorrem potencialmente

processos de decaimento radiativo (fluorescência) ou decaimento não radiativo para o estado fundamental. Como alternativa, pode ocorrer uma interseção intersistema. Geralmente, é do estado  $T_1$  que ocorre a transferência de energia para o estado excitado do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

Figura 3 - Diagrama de Jablonski para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ .



Fonte: Bouchaala (2017)

Devido às suas propriedades, o  $\text{Eu}^{3+}$  é utilizado em aplicações opto-eletrônicas. Além disso, o európio é amplamente empregado como marcador fluorescente em estudos de biologia celular e bioquímica, permitindo a detecção sensível e específica de biomoléculas e células em experimentos e diagnósticos. Além disso, sua utilização em detectores de radiação permite a medição precisa da intensidade da radiação incidente em ambientes médicos, industriais e nucleares (KUMAR, 2015; SYAMCHAND; SONY, 2015; SUN, 2003; DEVI et al., 2021).

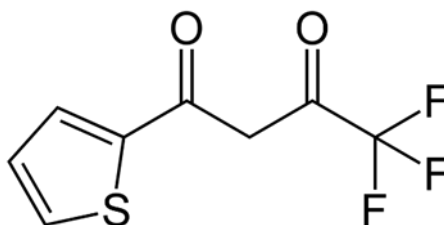
Em relação à emissão do európio, essa consiste em bandas na região espectral do vermelho. A transição hipersensível é uma característica particularmente observadas no íon  $\text{Eu}^{3+}$ . A relação de intensidade entre a emissão  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  em comparação com  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  é altamente influenciada pelo ambiente próximo ao íon  $\text{Eu}^{3+}$ , o que demonstra a sensibilidade característica da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . Mesmo em ambientes de simetria reduzida, a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  mantém sua natureza de dipolo magnético e sua intensidade é relativamente constante, independentemente do ambiente. No entanto, as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  e  ${}^7\text{F}_4$ , que são predominantemente de natureza dipolo elétrico, são mais suscetíveis às mudanças. Embora formalmente

proibida, a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  pode ocorrer em sistemas de baixa simetria devido à mistura de níveis energéticos, e sua intensidade é influenciada pelo ambiente, seguindo um mecanismo dipolo elétrico. Portanto, a transição hipersensível é um fenômeno altamente sensível às condições do ambiente e, por isso é útil em aplicações óptico-eletrônicas, em que a detecção de pequenas mudanças é importante (ROSA, 1991; ZOLLFRANK, 2008; TANAKA, 2011).

Já os ligantes em complexos de európio geralmente são polidentados e possuem átomos doadores de elevada densidade eletrônica, provenientes de carboxilatos, piridinas, imidazóis,  $\beta$ -dicetonas compostos heterocíclicos, ácidos carboxílicos com substituintes aromáticos, dentre outros (NIYAMA, 2008, ELISEEVA e BÜNZLI, 2010).

Segundo os interesses desta proposta, trabalhos utilizando a 2-tenoiltrifluoroacetona (tta), que tem sua fórmula estrutural apresentada na Figura 4, como ligante do complexo com  $\text{Eu}^{3+}$  apontaram que o grupo tiofeno, por conta da presença do átomo de enxofre, pode favorecer a interação de natureza covalente com nanopartículas metálicas. (ATKINS; JONES, 2002; WU et al., 2007; SUN et al., 2005; SUN et al. 2012; LIMA, 2018).

**Figura 4 - Fórmula estrutural do tenoiltrifluoroacetona (tta).**



No que diz respeito ao interesse por híbridos luminescentes contendo nanopartículas metálicas (NPs), pode-se garantir a formação de materiais por modificação de superfícies ou ainda pela preparação de dispersões contendo NPs, as quais são altamente seletivas para diferentes finalidades de sensoriamento (LI et al., 2015). Destaca-se as NPs de ouro, prata e cobre, que apresentam absorção plasmônica na região do visível do espectro eletromagnético (LIZ-MARZÁN, 2004). Contudo, considerando as propriedades isoladas desses materiais, sistemas híbridos contendo NPs e compostos luminescentes são interessantes por otimizarem propriedades espectroscópicas desejáveis ao desenvolvimento de sensores e dispositivos ópticos (DE LIMA et al., 2022; TAN e CHEN, 2012; BUNZLI, 2014; DE BETTENCOURT-DIAS, 2014; TEIXEIRA et al., 2022).



Além disso, há grande interesse na interação das NPs com centros luminescentes por conta do efeito chamado de *metal enhanced fluorescence* (MEF), ou fluorescência intensificada pelo metal. Esse efeito é descrito por mudanças nas propriedades espectrais de compostos luminescentes quando estão próximos da superfície de NPs metálicas, causando intensificação da fluorescência, aumento da absorção e tempo menor de decaimento radiativo, uma vez que o centro luminescente transfere energia para o metal por acoplamento de campo próximo centro luminescente-SPR, enquanto a SPR excita os emissores de luz causando aumento nas taxas de emissão radiativa (MISHRA, 2014; GUIDELLI, 2015; ZHANG, 2013).

A transferência de energia entre a absorção plasmônica da superfície metálica e emissão do composto luminescente se dá através de interações dipolo-dipolo e é determinada pela distância entre o metal e o centro luminescente, que se estiverem de 1 a 10 nm de distância um do outro, de maneira que o campo local não radiativo de um dipolo excita o outro, sendo isso conhecido como transferência de energia de ressonância Förster (Förster resonance energy transfer – FRET) – que depende da distância e da sobreposição espectral entre a emissão do estado excitado do doador e a absorção do estado fundamental do aceitador (LI e WU, 2015).

Estudos sobre MEF têm sido citados especialmente para NPs de prata ou ouro em matriz polimérica (KLIMPOVUZ, 2020), quelatos de lantanídeos e soluções coloidais (KHUYEN et al., 2015; LI et al., 2020). Considerando a intensificação da fotoemissão dos híbridos para o desenvolvimento de sensores pode-se monitorar fatores como a supressão da luminescência por dependência direta com tamanho e forma das NPs, composição dos complexos (diferentes ligantes), distância entre NPs e centros luminescentes, concentração das nanopartículas, dentre outros.

Contudo, a literatura aborda diversos fatores que contribuem para a baixa eficiência na fotoluminescência de complexos de íons lantanídeos, incluindo a relaxação multifônica, retrotransferência entre os estados excitados do ligante e os níveis excitados do centro metálico, assim como a transferência de energia para estados de transferência de carga ligante-metal de baixa energia, os quais agem como mecanismos supressores da luminescência. A produção de estados de transferência de carga de baixa energia em complexos se manifesta quando os íons metálicos exibem uma significativa afinidade eletrônica e o íon  $\text{Eu}^{3+}$  possui notável afinidade eletrônica, o que torna os compostos que o envolvem especialmente propensos à

inibição da luminescência mediada por esses estados de transferência de carga. (De SÁ et al., 2000; FAUSTINO et al., 2006).

Ainda, trabalhos na literatura indicam que a utilização direta de complexos de lantanídeos em sua forma pura, em pó, restringe suas possibilidades de aplicação, enquanto a incorporação desses compostos em matrizes poliméricas pode intensificar suas propriedades ópticas e diversificar significativamente seus usos potenciais (FAN et al., 2018; YE et al., 2018; SÁNCHEZ, 2018; CATEL, 2021). Além disso, outros materiais, como aqueles que incluem a incorporação de nanopartículas metálicas em polímeros condutores, fornece sinergia entre as fases e isso pode levar a diferentes propriedades físicas e importantes aplicações (MALLICK; WITCOMB; SCURRELL, 2006).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Complexos de európio trivalente ( $\text{Eu}^{3+}$ )

O íon európio trivalente ( $\text{Eu}^{3+}$ ) é frequentemente utilizado na síntese de complexos devido às suas propriedades espectroscópicas únicas, como bandas finas e em comprimentos de onda característicos, e à sua capacidade de formar complexos estáveis com ligantes orgânicos e inorgânicos (BINNEMANS, 2015). As propriedades químicas dos lantanídeos são devidas à configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^n6s^2$  para os elementos Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb e  $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^12s^2$  para os elementos La, Ce, Gd e Lu, sendo  $n = 0 - 14$ . Os orbitais 4f são preenchidos gradualmente, sendo esses elementos os primeiros em ordem crescente de número de prótons a terem esses orbitais preenchidos (SOUSA FILHO; LIMA; SERRA, 2015).

Em relação às estruturas dos complexos de európio, eles podem apresentar uma variedade de geometrias, dependendo dos ligantes utilizados. Além disso, os complexos de európio podem apresentar diferentes estados de oxidação, como  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , que também podem influenciar suas propriedades espectroscópicas e estruturais (BÜNZLI, 2005; BÜNZLI e ELISEEVA, 2010; XU e LI, 2019).

As  $\beta$ -dicetonas são moléculas orgânicas caracterizadas por duas carbonilas separadas por um grupo metileno, com ou sem substituição. Exemplos incluem a acetilacetona (acac), hexafluoroacetilacetona (hfac), benzoilacetona (bzac), benzoiltrifluoroacetona (btfac), tenoiltrifluoroacetona (tta) e outras. Esses ligantes destacam-se por sua estabilidade termodinâmica, coeficientes de absorção molar elevados e capacidade de sensibilização de luminescência através da transferência de energia o íon  $\text{Eu}^{3+}$  (ZHENG et al., 2022; SHU et al., 2021).

Porém, quando esses íons são coordenados com água, ocorre uma redução na intensidade de emissão devido à contribuição dos modos vibracionais da água (estiramento do grupo O-H e deformação angular), os quais são fontes significativas de dissipação de energia por meio de relaxamentos do estado excitado dos íons metálicos via processos não radiativos (ROCHA et al., 2011).

Um dos complexos que tem sido amplamente investigado e ganhou destaque no contexto dos íons trivalentes de lantanídeos é o complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , denominado diaquotris(tenoiltrifluoroacetona)európio(III). Esse complexo é notável devido às suas proeminentes propriedades eletrônicas e ópticas altamente eficazes (VERLAN et al., 2012). No entanto, o complexo também incorpora moléculas de água

em sua estrutura, o que pode ter impacto adverso na eficiência de emissão do material devido aos modos vibracionais associados à água.

Ainda, a literatura aborda como um dos fatores que contribuem para a baixa eficiência na fotoluminescência de complexos de íons lantanídeos a transferência de energia para estados de transferência de carga ligante-metal de baixa energia, os quais agem como mecanismos supressores da luminescência. A produção de estados de transferência de carga de baixa energia em complexos se manifesta quando os íons metálicos exibem uma significativa afinidade eletrônica e o íon  $\text{Eu}^{3+}$  possui notável afinidade eletrônica, o que torna os compostos que o envolvem especialmente propensos à inibição da luminescência mediada por esses estados de transferência de carga. (De SÁ et al., 2000; FAUSTINO et al., 2006).

Dentre as possibilidades para intensificar as características luminescentes e a eficiência do complexo estão a incorporação de nanopartículas metálicas no centro luminescente, uma vez que o efeito MEF causa mudanças nas propriedades espectrais de compostos luminescentes quando estão próximos da superfície de NPs metálicas, podendo resultar na intensificação da fluorescência (LEVCHENKO, 2018; KLANTSATAYA et al., 2016). Também a combinação do complexo com polímeros pois a presença do polímero não apenas previne a interação com as moléculas de água e a transferência de carga entre íons, mas também pode potencialmente amplificar a intensidade da luminescência do sistema (NEHRA et al., 2022; FENG e ZHANG, 2013; KAI et al., 2011; BINNEMANS, 2009).

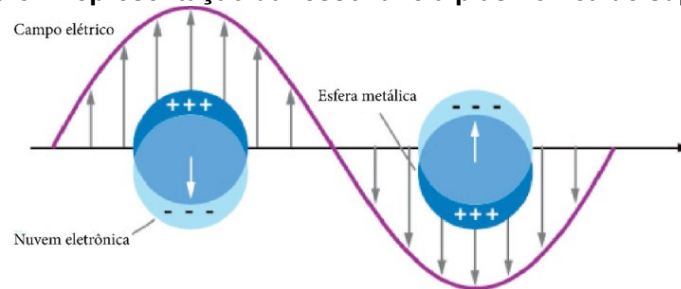
## **2.2 Nanopartículas metálicas**

Nanopartículas exibem uma série de propriedades únicas devido ao seu tamanho reduzido e à grande relação superfície-volume. Entre essas propriedades estão a alta reatividade química, a capacidade de absorver luz, a melhoria da condutividade elétrica e térmica e a possibilidade de ajustar suas propriedades ópticas e eletrônicas através do controle preciso de seu tamanho e forma.

A interação da radiação eletromagnética com as nanopartículas metálicas possui características diferentes de quando os mesmos metais estão em estado bulk. Os elétrons da superfície das nanopartículas, quando expostos a um campo eletromagnético, oscilam de maneira coletiva. Essa oscilação resulta na separação das cargas da superfície na direção do campo elétrico e, quando alcança o máximo em uma frequência, é chamada de ressonância plasmônica de superfície (STEWART,

2008; HUANG, 2010). Esse fenômeno está representado esquematicamente na Figura 5.

**Figura 5 - Representação da ressonância plasmônica de superfície.**

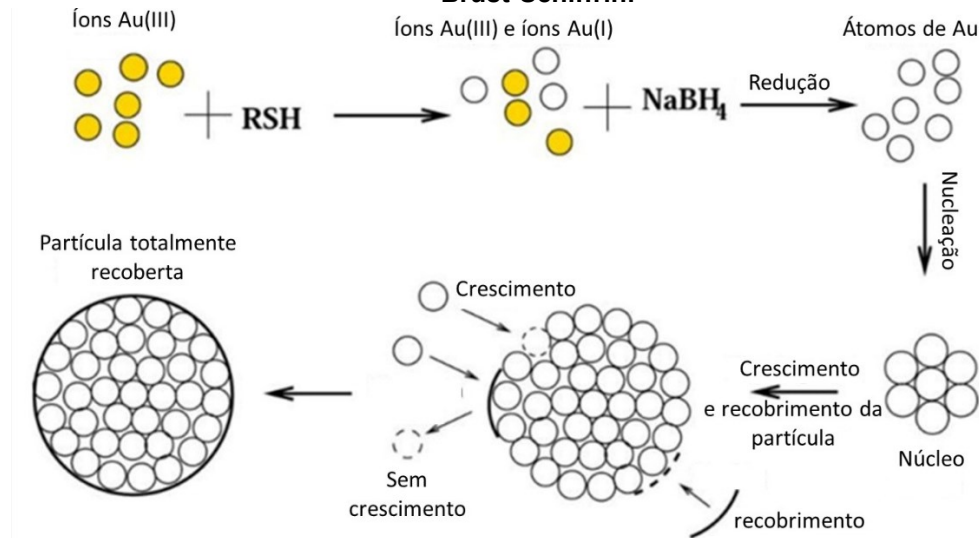


**Fonte: Adaptado de Stewart et al. (2008)**

No que diz respeito à síntese de nanopartículas, uma possibilidade é através da abordagem *bottom-up* a partir do método de Turkevich e Frens que, através da redução do ácido tetracloroáurico utilizando citrato de sódio, produz nanopartículas de ouro de escala aproximada de 20 nm (WANG, 2009).

Outra possibilidade é o método de Brust e Schiffrin (Figura 6) que foi proposto em 1994 e possibilitou a síntese de nanopartículas de ouro com estabilidade tanto em solução quanto no estado sólido, ao mesmo tempo que proporcionava um controle efetivo sobre o tamanho e a uniformidade. Esse método envolve a transferência de  $\text{AuCl}_4^-$  (contendo íons  $\text{Au}^{3+}$ ) para uma fase orgânica composta por tolueno. Em etapas subsequentes, um tiol orgânico, como dodecanetiol, é introduzido. Esse tiol orgânico desempenha um papel crucial como agente estabilizador, ligando-se através de ligações covalentes à superfície das nanopartículas e evitando sua aglomeração. A etapa subsequente envolve a adição do principal agente redutor, o  $\text{NaBH}_4$ , que desencadeia a formação das nanopartículas de ouro (BRUST et al., 1994). Quanto ao dimensionamento das partículas, este pode ser ajustado com base na estabilidade, a qual é influenciada pela quantidade de tiol empregada. A velocidade do processo de passivação das AuNps está diretamente vinculada a essa quantidade (PERALA e KUMAR, 2013).

**Figura 6 - Mecanismo de crescimento das nanopartículas de ouro sintetizadas pelo método de Brust-Schiffrin.**



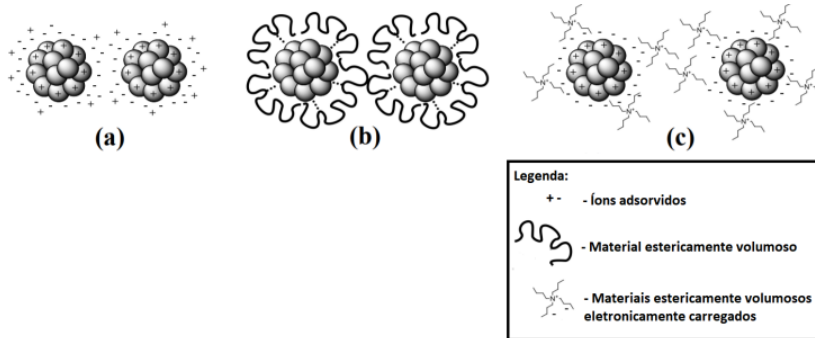
Fonte: Adaptado de Perala e Kumar (2013)

Ainda, Huhn e colaboradores (2017) estabeleceram diretrizes visando a síntese e transferência de fase de nanopartículas coloidais inorgânicas. Os autores detalharam o processo de obtenção de AuNPs utilizando o método Brust-Schiffrin a temperatura ambiente, empregando HAuCl<sub>4</sub> como precursor de ouro metálico em meio aquoso. A etapa orgânica envolveu a dissolução de brometo de tetraetilamônio ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBr) em tolueno. Posteriormente, houve a substituição dos ligantes para obter AuNPs estabilizadas por dodecanotiol. O método resultou em AuNPs estabilizadas com moléculas de brometo de tetraetilamônio fracamente adsorvidas na superfície das AuNPs. As soluções foram combinadas, promovendo a gradual transferência dos íons de ouro para a fase orgânica. A estratégia de ajuste superficial, incluindo a troca de ligantes, foi empregada em nanopartículas específicas a fim de direcionar suas propriedades de hidrofobicidade, hidrofiliabilidade e estabilidade coloidal (HUHN et al., 2017). Para maior estabilidade das AuNPs, a substituição de brometo de tetraetilamônio por alcanotióis, como dodecanotiol, pode ser adotada. Isso ocorre devido à forte afinidade entre o ouro e o enxofre (HAKKINEN, 2012; PENSA et al., 2012).

Outro fator importante é a estabilidade das dispersões coloidais de NPs uma vez que partículas nanométricas tendem a se agregar e precipitar (HARTLEY, PARFITT e POLLACK, 1985). Em particular, a síntese das nanopartículas na presença de polímeros é de grande interesse, devido ao polímero funcionar como um agente de nucleação, aumentando a taxa de formação das partículas e, ainda, como

estabilizante, evitando a aglomeração com o tempo (KUO, CHEN e JAO, 2005; TEIXEIRA, 2016). Diferentes métodos de estabilização de dispersões coloidais de nanopartículas metálicas estão presentes na Figura 7.

**Figura 7 - Estabilização (a) eletrostática (b) estérica (c) eletroestérica para dispersões de nanopartículas metálicas.**



**Fonte: Adaptado de Hartley, Parfitt e Pollack (1985)**

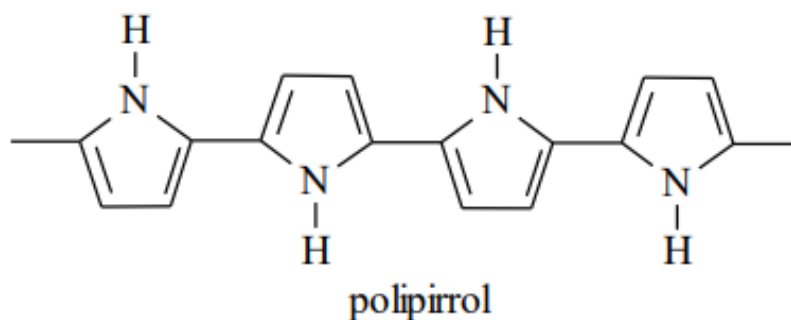
Os polímeros condutores destacam-se por apresentarem propriedades elétricas, ópticas e magnéticas de materiais condutores e/ou semicondutores mantendo as propriedades mecânicas de polímeros convencionais (ALVARES, 2011) e atuarem em diferentes aplicações tecnológicas, como armazenamento de energia, células solares, sensores ópticos, biossensores, dentre outras (DHAND et al., 2011; KUILLA et al., 2010; PAUL; ROBESON, 2008).

### 2.3 Polímeros condutores - Polipirrol

Os elétrons presentes na cadeia de polímeros conjugados não são livres para se mover pois a insaturação é localizada. Então, para tornar esses polímeros condutores elétricos é preciso introduzir portadores de carga móveis, o que é geralmente feito por reações de oxidação ou redução, processo chamado de dopagem (SANTOS, 2009). Se a espécie que se difundir for doadora de elétron, a cadeia será reduzida e este processo é chamado de dopagem do tipo-n. Porém, se a espécie for um receptor de elétrons, a cadeia será oxidada e o processo é chamado de dopagem do tipo-p.

As reações reversíveis de dopagem e desdopagem, ou oxidação e redução, são responsáveis pela condutividade assim como pelas propriedades ópticas, eletroquímicas, eletrocromáticas e fotoeletroquímicas destes materiais. A condutividade eletrônica de um polímero pode atingir diferentes valores, dependendo do material e do seu nível de dopagem (KUMAR e SHARMA, 1998). A Figura 8 apresenta o segmento da estrutura do polipirrol.

Figura 8 - Segmento estrutural da cadeia polimérica do polipirrol.



Fonte: Santos (2009)

A condutividade elétrica dos polímeros condutores pode ser explicada pelo modelo de bandas. Segundo esse modelo, os orbitais atômicos de cada átomo se sobrepõem com os orbitais de seus átomos vizinhos em todas as direções e produzem orbitais moleculares semelhantes aos de moléculas pequenas. Porém, pelo princípio de exclusão de Pauli, dois elétrons de mesmo spin não podem ocupar o mesmo nível de energia, então cada orbital se subdivide em estados energéticos discretos e muito próximos que vão formar bandas de energia. A banda de valência (BV) é faixa de níveis de energia que os elétrons ocupam em um material quando eles estão no seu estado fundamental. Esta banda é composta pelos elétrons mais externos dos átomos do material. Já a banda de condução (BC) é a faixa de níveis de energia mais elevada em que os elétrons podem se mover livremente, conduzindo corrente elétrica. Esta banda está acima da banda de valência. Entre as duas bandas pode existir uma lacuna de energia proibida chamada de gap e, para que um elétron alcance a banda de condução, ele deve adquirir energia suficiente para superar a gap. Contudo, quando se trata de polímeros condutores de estrutura aromática, como o polipirrol, a condutividade é associada a portadores de carga de spin nulo. Então, considera-se o conceito de transporte via defeitos estruturais na cadeia polimérica, criado durante a polimerização e/ou via reações de oxirredução. Assim, a formação de estados eletrônicos na gap acontece quando cargas elétricas localizadas são formadas induzidas pela oxidação da cadeia polimérica com ligações duplas conjugadas. Esse processo leva à formação de estados eletrônicos na região do gap causando um deslocamento energético acima da BV e abaixo da BC (MEDEIROS et al., 2012; LIMA et al., 2018).

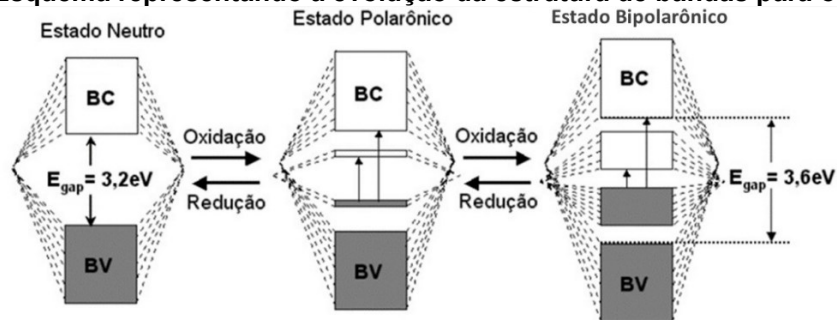
A oxidação da cadeia polimérica forma um cátion radical chamado polaron, produzindo perda da conjugação, ou seja, as ligações  $\pi$  tornam-se menos



deslocalizadas. No caso do polipirrol, quando o segundo elétron é removido, ocorre a formação do bipolaron, radical de spin zero, ao invés de dois polarons. O bipolaron formado é termodinamicamente mais estável que dois polarons devido à repulsão eletrônica exibida pelas duas cargas confinadas no mesmo sítio, causando também uma forte distorção no arranjo. Sendo assim, assume-se a formação de múltiplos estados bipolarons durante os processos de ionização associados com distorções geométricas locais da cadeia (CORRÊA, 2020).

Na Figura 9 está representada a estrutura de bandas do polipirrol em diversos níveis de dopagem. No estado neutro (reduzido) a  $E_{gap}$  é de 3,2 eV (400 nm) e, quando um elétron é retirado da cadeia polimérica (baixo grau de oxidação) forma-se um polaron. Três absorções abaixo da  $E_{gap}$  são observadas no espectro eletrônico: 0,7 eV (1771 nm), 1,4 eV (886 nm) e 2,1 eV (590 nm). Já em níveis intermediários de oxidação a transição a 1,4 eV, que é relacionada à transição entre os níveis polarons, desaparece. Por fim, em altos níveis de dopagem aparecem duas absorções abaixo da transição interbandas, 1,0 eV (1240 nm) e em 2,7 eV (959 nm), o que está em concordância com a existência de duas bandas bipolaron formadas na região de  $E_{gap}$  (SANTOS, 2009).

**Figura 9 - Esquema representando a evolução da estrutura de bandas para o polipirrol.**



**Fonte: Santos (2009)**

Sendo assim, os métodos eletroquímicos são os mais utilizados para síntese de polímeros condutores por conta da rapidez do processo e boa reprodutibilidade. Através desses métodos é possível adicionar os dopantes enquanto ocorre a formação do polímero (GERARD, 2002; KUMAR e SHARMA, 1998), porém os métodos químicos permitem a obtenção de nanocompósitos com a combinação de diferentes fases, o que pode agregar de forma mais controlada, espécies que resultem em propriedades desejadas para determinada aplicação.

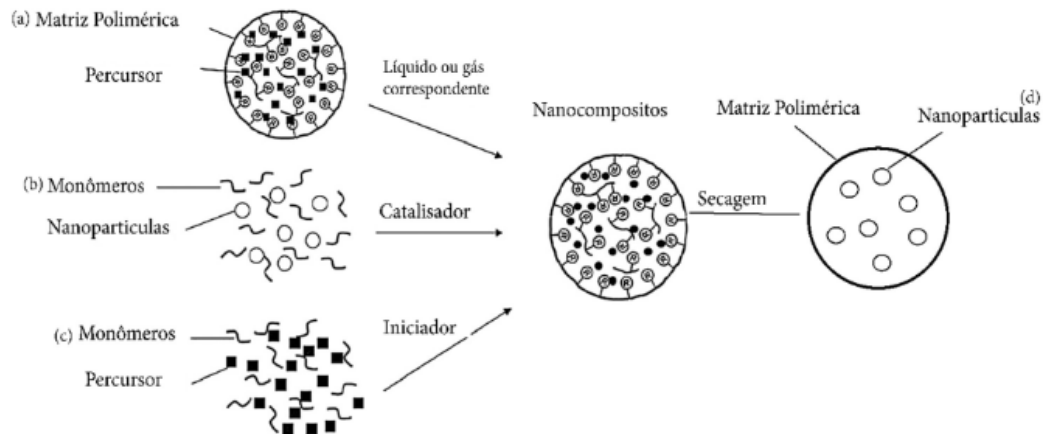
## 2.4 Nanocompósitos

Os nanocompósitos são uma classe de materiais em escala nanométrica onde duas ou mais substâncias, quando em conjunto, passam a exibir propriedades diferentes das substâncias isoladas ou da sua simples mistura mecânica, apresentando comportamento sinérgico entre suas diferentes fases. Em especial, os nanocompósitos híbridos, em específico aqueles formados por matriz polimérica e nanopartículas metálicas (orgânico/inorgânico) atraem muito o interesse pelas particularidades que esses materiais têm apresentado, como propriedades magnéticas, ópticas e elétricas. Além disso, a adição de uma matriz polimérica melhora a acessibilidade desses materiais, isso porque as nanopartículas passam a atuar como um aditivo, em menor quantidade, o que diminui o custo desse material. (OLIVEIRA, 2005).

Essa classe de materiais mostra potencial aplicações, em diodos emissores de luz, células solares, filtros de luz, filtros de cores estáveis à luz, sensores ópticos, comunicações de dados ópticos e armazenamento de dados ópticos (ATES et al., 2020).

Existem quatro principais rotas de síntese para nanocompósitos poliméricos contendo nanopartículas metálicas, conforme representado na Figura 10. A rota 10c é conhecida como one pot e possibilita a ocorrência da polimerização dos monômeros ao mesmo tempo em que ocorre a formação das nanopartículas a partir do precursor (MEHL, 2011).

**Figura 10 - Figura 10: Processos para a formação de um nanocompósito polímero/nanopartículas através de quatro rotas: (a) rota que parte de uma matriz polimérica e nanopartículas, passando por um processo de secagem para a formação do compósito; (b) rota que parte da matriz polimérica e do precursor inorgânico passando por um processo de formação da partícula para a formação do material final; (c) rota que parte do monômero do polímero e da nanopartícula para uma posterior formação do polímero; (d) rota que parte do monômero e precursor para oxidação do polímero e formação da nanopartícula, formando então o nanocompósitos.**



Fonte: Zhao (2011)

Rodinovic et al. (2021) estudaram nanocompósitos de AuNPs e polímeros condutores, polipirrol e polianilina, preparados por polimerização oxidativa do monômero correspondente (pirrol e anilina, respectivamente) por ácido tetracloroáurico para aplicação em sensores detectores de As(III). Nanosferas e nanobastões de ouro foram formados para os nanocompósitos de polipirrol e polianilina, respectivamente.

## 2.5 Potenciais aplicações em sensores óptico-eletrônicos e efeito MEF

Rodinovic et al. (2021) estudaram nanocompósitos de AuNPs e polímeros condutores, polipirrol e polianilina, preparados por polimerização oxidativa do monômero

Sensores baseados em fibra óptica são uma classe de sensores bastante estudada por dar origem à dispositivos compactos (HEIDMANN et al., 2018; RUTNYA et al., 2015). A fibra é composta por um núcleo de sílica, por onde passam os feixes de luz, e possui uma casca, também de sílica, porém com índice de refração menor, fazendo com que os sinais fiquem “aprisionados”, por reflexão total, e percorram longas distâncias. Os sensores baseados em fibra óptica, então, são formados por um cabo de fibra acoplado a um amplificador de sinais e funcionam detectando mudanças que ocorrem no feixe transmitido pela fibra devido ao meio que circunda o sensor,

sejam estas alterações físicas, como mudanças na pressão e temperatura, ou químicas, como variação da concentração de um analito (WOLBEIS, 2008; PEREIRA, 2016).

É possível utilizar NPs metálicas para modificar a fibra, agregando seletividade e sensibilidade, uma vez que a SPR detecta pequenas variações no índice de refração do meio, intensificando os sinais no amplificador (TEIXEIRA, 2017). Nanopartículas de ouro são utilizadas para aplicações de sensoriamento óptico devido à SPR que ocorre na faixa visível do espectro eletromagnético e pode ser monitorada. No entanto, a superfície das nanopartículas pode ser revestida com compostos fotoluminescentes, podendo ocorrer interação entre a SPR das NPs e a fluorescência do centro luminescente. Isso pode resultar tanto na intensificação da absorção plasmônica, melhorando a sensibilidade de um sensor baseado em SPR, quanto na alteração das propriedades de um sensor baseado em intensificação da fluorescência por uma superfície metálica (MEF) (LI e WU, 2015; GUIDELLI et al., 2015; ZHANG et al., 2013; TU et al., 2012; KLANTSATAYA et al., 2016).

Estudos sobre MEF têm sido citados especialmente para NPs de prata ou ouro em matriz polimérica (KLIMPOVUZ, 2020), quelatos de lantanídeos e soluções coloidais (KHUYEN et al., 2015; LI et al., 2020). Klimpovuz (2020) sintetizou um nanocompósito de AuNPs passivadas por polifluoreno, um polímero luminescente, ancoradas em substrato de vidro para aplicação em dispositivos óticos, onde o nanocompósito exibiu perfil espectral de sobreposição da banda de emissão do fluoróforo com a banda plasmon das NPs, enquanto os espectros de UV-Vis revelaram a supressão na banda da plasmon devido à interação com o polímero.

No trabalho de Liu e colaboradores, 2010, observou-se a intensificação da luminescência do complexo  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ , sendo  $\text{fod} = \text{OCC}(\text{CH}_3)_3\text{CHCOC}_3\text{F}_7$ , quando na presença de um filme de nanopartículas de prata. Empregando um filme fino de álcool polivinílico como separador, a separação entre metal e complexo de európio foi estimada em aproximadamente 7 nm. Tan e Chen, 2012 mostraram que a intensificação da luminescência de  $\text{Eu}^{3+}$  pela presença de NPs de prata foi empregado com sucesso na detecção de tetraciclina no leite, o sinal detectado foi aumentado em quatro vezes quando comparado ao sinal da tetraciclina, promovendo, portanto, aumento da sensibilidade e seletividade.

A interação entre a SPR das NPs de prata e a fotoemissão do complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , bem como as mudanças nas propriedades ópticas do material foram

investigadas por De Lima e colaboradores, 2022. O estudo do nanocompósito de nanopartículas de prata crescidas diretamente em lâmina de sílica e recobertas por complexo luminescente evidencia que quando o complexo está no sistema em maior concentração, é observada a intensificação da fotoemissão.

Levchenko, 2018, relata a síntese de nanopartículas de ouro e sua incorporação em matriz sol-gel de sílica modificada por complexo de európio com ligantes de EDTA e polímero polivinilpirrolidona, resultando na intensificação da emissão do complexo por transferência de energia das NPs em função da distância entre Nps e centro emissor, também foi relacionado que o espalhamento de luz por AuNPs pode aumentar o número de fótons disponíveis para a excitação do complexo.

O trabalho de Hasan e colaboradores (2015) relatou a síntese de nanocompósitos de ouro com polianilina dopados com ácido clorídrico obtidos através de polimerização oxidativa da anilina na presença de ouro. Os nanocompósitos mostraram condutividade elétrica superior à polianilina dopada com ácido clorídrico, o que os autores atribuíram ao aumento da mobilidade dos portadores de carga após a incorporação das nanopartículas de ouro. O nanocompósito também apresentou melhor resposta à detecção de amônia, o que foi atribuído ao aumento da área superficial da polianilina após a incorporação de nanopartículas de ouro.

No trabalho de Kharkwal e colaboradores (2011) foram sintetizados filmes de nanocompósitos de poli(3,4-etilenodioxipirrol)/prata e ouro. Estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica revelam que as nanopartículas metálicas reduzem a resistência à transferência de carga e facilitam a intercalação-deintercalação de íons, o que se manifesta em características de desempenho aprimoradas.

Frente ao exposto, neste trabalho temos por objetivo obter e caracterizar compósitos luminescentes com possibilidade de condução, à base de nanopartículas de ouro ancoradas ou adsorvidas ao complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , na presença do polímero polipirrol, buscando o sinergismo entre as fases e a possíveis novas propriedades se comparadas aos componentes químicos isolados, visando potencial aplicação no sensoriamento de dispositivos óptico-eletrônicos.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

Obter e caracterizar nanocompósitos luminescentes à base de nanopartículas de ouro, polipirrol e o complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , avaliando o efeito da variação dos precursores, visando aplicação no sensoriamento e construção de dispositivos óptico-eletrônicos.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Sintetizar nanocompósitos formados por AuNps, polipirrol e complexo luminescente  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ .
- Estudar a influência da concentração dos precursores no material resultante.
- Caracterizar os nanocompósitos por diferentes técnicas.
- Monitorar as propriedades ópticas através de técnicas espectroscópicas assim como o fenômeno MEF supracitado.

## 4 METODOLOGIA

Os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico e estão descritos na Tabela 1.

**Tabela 1 - Descrição dos reagentes utilizados**

Reagentes	Procedência
Ácido tetracloroáurico 99%	Sigma-Aldrich
Pirrol 99%	Acros Organics
Óxido de európio 99,9%	Sigma-Aldrich
Tenoiltrifluoroacetona (tta) 99%	Sigma-Aldrich
Acetonitrila 99%	Biotec

### 4.1 Síntese do $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Em um béquer de 50 mL, solubilizou-se o óxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) em HCl concentrado na proporção 1:6 e adicionou-se cerca de 5 mL de água deionizada, para formação do cloreto correspondente. O pH foi ajustado para 4,5 - 5,0 com uma solução de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Em um béquer de 150 mL, solubilizou-se em etanol 3 equivalentes do ligante 2-tenoiltrifluoroacetona e em seguida adicionou-se  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  para formação do íon enolato. Posteriormente, sob agitação e aquecimento, a solução de cloreto de lantanídeo foi adicionada de forma lenta e quantitativa sobre a solução de tta. Por fim adicionou-se 100 mL de água deionizada para precipitação. A solução foi mantida por 45 min sob agitação e aquecimento. Após a formação do precipitado, de cor amarela, o mesmo foi lavado com etanol gelado e filtrado. A metodologia foi adaptada de LIU et al. (2010).

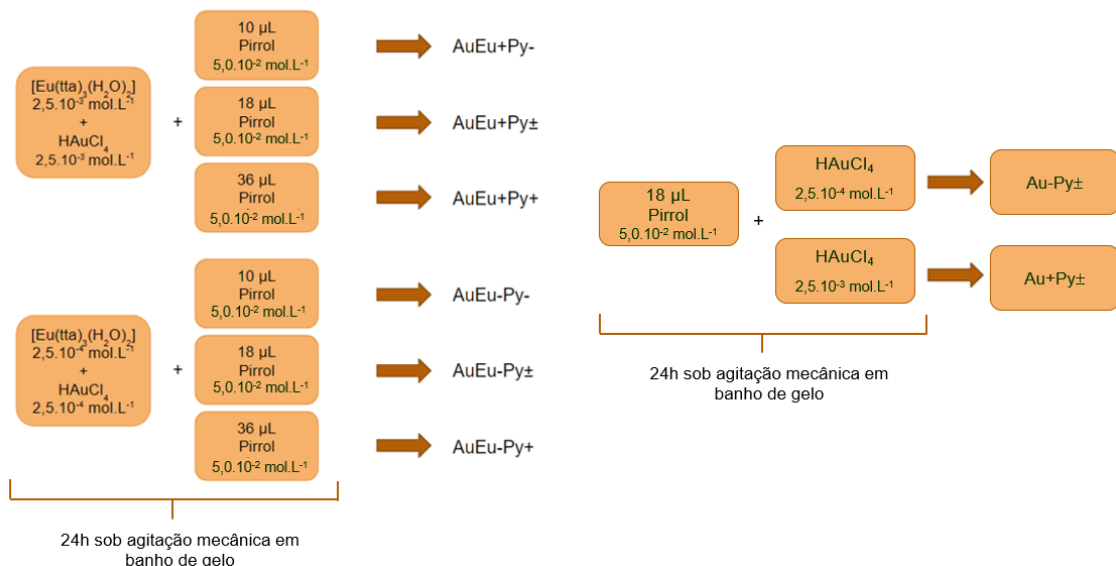
### 4.2 Soluções de tetracloroaurico e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Partindo de uma solução aquosa de ácido tetracloroaurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) de  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , foram preparadas soluções com concentrações  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  e  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Também foram preparadas duas soluções em acetonitrila a partir de uma amostra de  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  em pó com as seguintes concentrações:  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  e  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

### 4.3 Síntese do compósito

Soluções  $2,5 \cdot 10^{-3}$  e  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> de  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  e  $\text{HAuCl}_4$  foram adicionadas junto de 10, 18 e 36  $\mu\text{L}$  de uma solução  $5,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> de pirrol à um balão de fundo redondo sob agitação por 24 horas, dando origem à seis diferentes amostras: as com menores concentrações de complexo luminescente e com quantidades menor ( $\text{AuEu-Py-}$ ), intermediária ( $\text{AuEu-Py}\pm$ ) e maior ( $\text{AuEu-Py+}$ ) de polipirrol, e as com maiores concentrações de complexo luminescente e com quantidades menor ( $\text{AuEu+Py-}$ ), intermediária ( $\text{AuEu+Py}\pm$ ) e maior ( $\text{AuEu+Py+}$ ) de polipirrol. Em seguida as amostras passaram por duas lavagens com acetonitrila. Ainda foram sintetizados, nas mesmas condições, compósitos sem a presença do  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  ( $\text{Au-Py}\pm$  e  $\text{Au+Py}\pm$ ) para fins de comparação. A metodologia foi adaptada do trabalho de Romero (2016). O Fluxograma 1 representa a síntese dos compósitos com as respectivas proporções e concentrações utilizada dos precursores, bem como, a nomenclatura para os seis compósitos sintetizados que serão utilizadas na sequência do trabalho, informações que também estão listadas na Tabela 2.

**Fluxograma 1 - Sínteses das amostras com variações na concentração de  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $\text{HAuCl}_4$  e na quantidade do monômero pirrol.**



Fonte: Autoria própria (2024)



**Tabela 2 - Codificação das seis amostras preparadas, com base nas variações de concentração de  $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ ,  $H AuCl_4$  e na quantidade do monômero pirrol.**

$[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$	$[H AuCl_4]$	Pirrol ( $\mu L$ )	Amostra
$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	10	AuEu+Py-
$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	18	AuEu+Py $\pm$
$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	36	AuEu+Py+
$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	10	AuEu-Py-
$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	18	AuEu-Py $\pm$
$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	36	AuEu-Py+
-	$2,5 \cdot 10^{-4}$	18	Au-Py $\pm$
-	$2,5 \cdot 10^{-3}$	18	Au+Py $\pm$

Fonte: Autoria própria (2024)

## 4.4 Caracterização

### 4.4.1 Difração de Raios X

Os difratogramas foram obtidos Grupo de Química de Materiais (GQM) – UFPR utilizando o equipamento Shimadzu XRD-6000 com radiação incidente  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm), operando com voltagem de 40kV, corrente de 40mA, acumulação para leitura a cada 10,0 segundos e o acessório de ângulo rasante utilizado foi o THA 1101 com  $\theta = 0,1^\circ$ .

### 4.4.2 Espectroscopia Raman

Os espectros de emissão de espectroscopia Raman foram obtidos no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR através de um espectrômetro modelo Cora 5001 – Anton Paar com resolução (para 785 nm) de  $6\text{ cm}^{-1} - 9\text{ cm}^{-1}$  e resolução (para 1064 nm) de  $12\text{ cm}^{-1} - 17\text{ cm}^{-1}$ , operando em 785 nm (IR) e 1064 nm (IR) com potência entre 0 mW e 450 mW. Medidas foram feitas com tempos de aquisição entre 1 e 10 segundos.

### 4.4.3 Espectroscopia eletrônica de absorção na região UV-Vis

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram obtidos a partir de solução etanólica das amostras no espectrofotômetro VARIAN Cary 50 UV-Vis, disponível no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) Campus Ecoville.

#### 4.4.4 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos em um Espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse, disponível no LAMAQ da UTFPR Campus Ecoville utilizando soluções preparadas com acetonitrila das amostras em uma cubeta de quartzo de quatro faces polidas. As curvas de decaimento de emissão, a partir das quais se determina o tempo de vida do nível emissor foram registradas em um espectrofluorímetro FLUOROLOG HORIBA JOBIN YVON, modelo FL3-222, em configuração front-face e utilizando lâmpada pulsada de microssegundos como fonte de excitação. A análise foi realizada no Instituto de Química Unesp Araraquara (UNESP).

#### 4.4.5 Microscopia óptica confocal

As caracterizações por microscopia óptica foram realizadas em um equipamento Confocal (Olympus, modelo FV1200) do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) – UTFPR. O comprimento de onda para o laser de excitação foi de 405 nm potência 50%, com filtros SDM490 430-470nm (CH1), para o polipirrol + 655-755 nm 560-660nm (CH3), para o  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Os filmes finos foram feitos sobre vidro por dropcasting.

#### 4.4.6 Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens de AFM foram adquiridas em modo fase no equipamento SPM-9700 HT da Shimadzu, disponível no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) - UTFPR Campus Ecoville, utilizando a ponta NCHR do fabricante NanoWorld (constante de força 42 N/m e frequência de ressonância de 320 kHz). A área de varredura foi de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , velocidade de scan 0,8 Hz, resolução de 512 x 512 pixel, P gain de 0,002, I Gain de 1500 e operating point de 0,2 V.

#### 4.4.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As caracterizações por microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR em modo de baixa resolução, através do equipamento JEOL JEM 1200, com voltagem de 110 kV. Fragmentos das amostras foram gotejados sobre as grades de microscopia.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Difração de Raios X

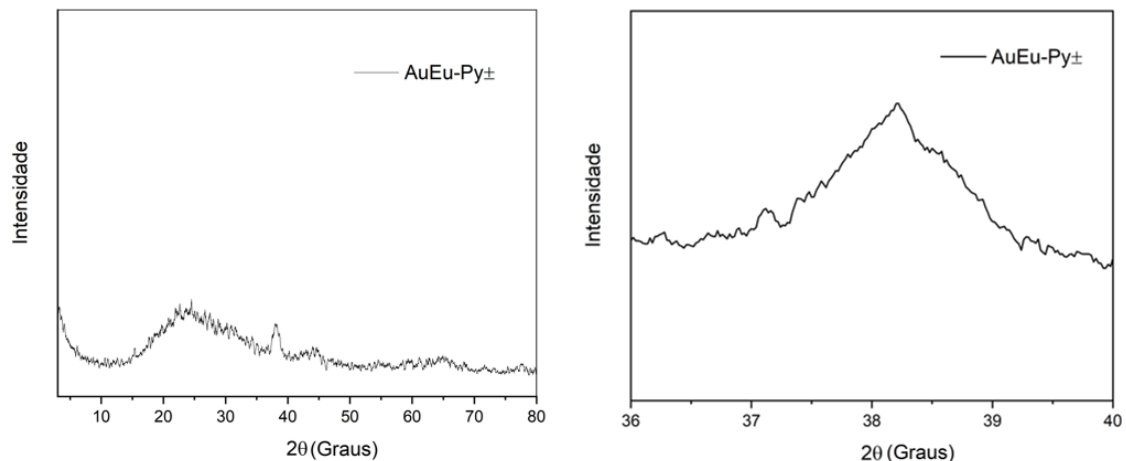
A difratometria de raios X é uma técnica em que onde um feixe com ondas do comprimento de raios X é incidido e são difratados pelos planos cristalinos da amostra, podendo sofrer interferências construtivas ou destrutivas geradas pela rede.

Esses sinais estão relacionados ao tamanho e orientação dos cristais analisados e é utilizada para caracterizar material cristalino (HOLLER et al., 2009).

As medidas foram obtidas utilizando lamínulas de vidro desgastadas com ácido fluorídrico onde foram pingadas seis gotas de amostra, com intervalo de dez minutos entre elas. Foi necessário o auxílio do acessório para medidas de filmes finos (ângulo rasante).

Por meio desta técnica foi analisada a amostra com AuEu-Py $\pm$ . As foram selecionadas por terem apresentado banda plasmon mais aparente nos espectros de absorção e mais transições intraconfiguracionais do Eu<sup>3+</sup> nos espectros de emissão, resultados apresentados em 5.3 e 5.4. Os difratogramas estão apresentados na Figura 11.

**Figura 11 - Difratograma da amostra AuEu-Py $\pm$  obtido no intervalo de (a)  $2\theta = 3$  a  $80$  e (b) destaque em step para os valores de  $2\theta = 36$  a  $40$**



Na Figura 11a tem-se o difratograma da amostra AuEu-Py $\pm$ , obtido a  $2\theta$  igual 3 a 30 para observação do pico do ouro na fase cúbica de face centrada (plano 111), presente em aproximadamente  $32,8^\circ$ . Ainda, foi realizada uma medida lenta na mesma amostra para intensificar o sinal obtido a  $2\theta$  igual 36 a 40 (Figura 11b), região em que o pico do ouro (111) foi identificado (PETKOV, 2005). A largura a meia altura do pico (FWHM) calculada foi  $1,1^\circ$ , que equivale a  $0,017$  radianos.

Utilizando-se a lei de Scherrer (Equação 1) é possível calcular o tamanho médio do cristalito na direção correspondente ao dado pico de Bragg ( $\varepsilon$ ), onde  $c$  corresponde ao fator de forma (usualmente 0,9 para cristais esféricos com células unitárias cúbicas),  $\lambda$  é o valor do comprimento de onda da radiação incidente (1,54 Å),  $\beta$  é a FWHM (0,017 radianos) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg do pico do ouro (32,8°).

$$\varepsilon = \frac{c \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{0,9 \cdot 1,54 \text{ \AA}}{0,017 \text{ rad} \cdot \cos 32,8^\circ}$$

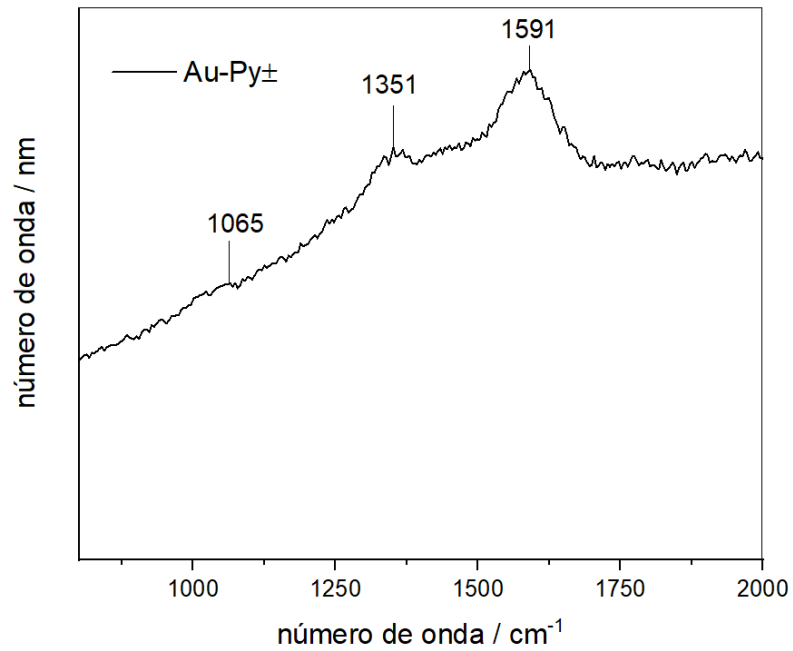
$$\varepsilon = 439 \text{ \AA} \text{ ou } 43,9 \text{ nm}$$

Sendo assim, estima-se que para essa amostra, o valor médio dos cristalitos nas AuNPs é aproximadamente 43,9 nm.

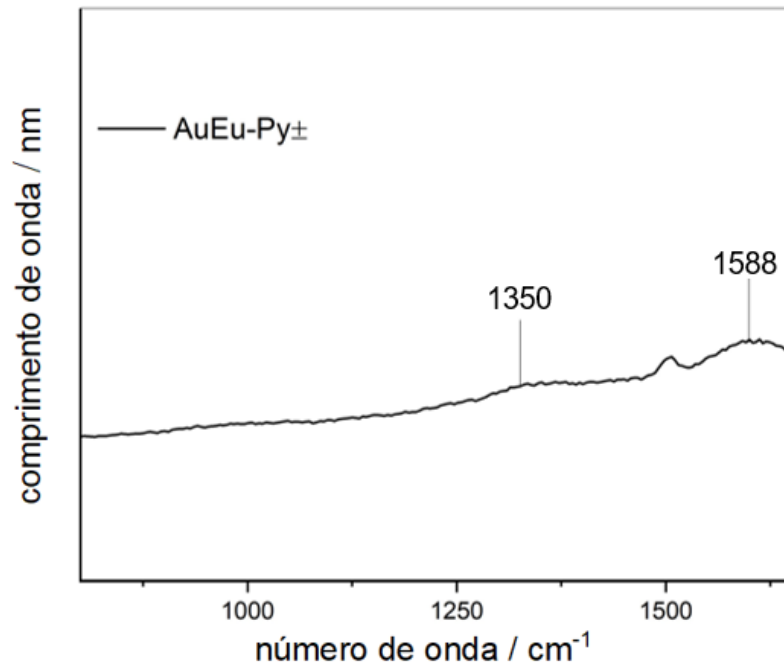
Porém, como as partículas podem não possuir uma forma perfeitamente esférica e as AuNPs geralmente apresentam defeitos significativos de crescimento, o valor do fator de forma de 0,9 pode introduzir imprecisões nesta estimativa. Ainda, simplificações e arredondamentos na equação contribuem para uma margem substancial de erro na determinação do tamanho médio das partículas. Contudo, a largura à meia altura, embora não influencie significativamente na equação de Scherrer, serve como um indicador da presença de partículas nanoestruturadas. Portanto, conclui-se que é possível atribuir a presença de AuNPs na amostra AuEu-Py $\pm$ .

## 5.2 Espectroscopia Raman

Por espectroscopia Raman foram obtidas informações acerca da estrutura, com base nas vibrações e estiramento das ligações, dos materiais (ABDULLAH, 2012). Na Figura 12, referente ao espectro obtido para a amostra Au-Py $\pm$ , é perceptível a presença do polipirrol, indicada por bandas em 1591 cm $^{-1}$ , correspondente à vibração de estiramento C=C, em 1351 cm $^{-1}$ , associado ao estiramento C-C no anel interno, bem como em 1065 cm $^{-1}$ , que se refere à deformação angular C-H no plano do polipirrol oxidado (ABDULLAH, 2012; GUTIÉRREZ PINEDA et al., 2015).

**Figura 12 - Espectro de Raman da amostra Au-Py $\pm$** 

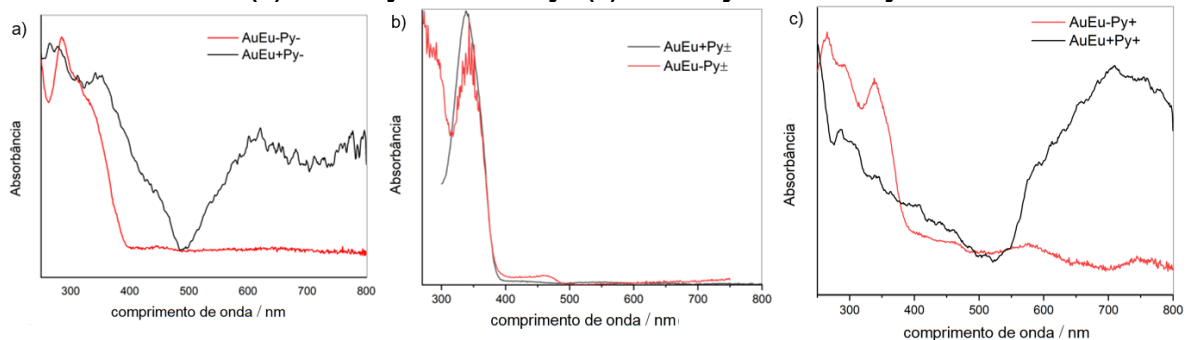
O espectro da amostra AuEu-Py $\pm$ (Figura 13) possui bandas referentes ao polipirrol com intensidade mais baixas se comparadas ao espectro da amostra Au-Py $\pm$ , o que pode ser causado pela interação do polímero com o complexo de európio.

**Figura 13 - Espectro de Raman da amostra AuEu-Py $\pm$** 

### 5.3 Espectroscopia eletrônica de absorção na região UV-Vis

Os espectros das amostras AuEu-Py- e AuEu+Py- estão representados na Figura 14a. Os espectros das duas amostras apresentam absorção intensa próximo de 350 nm, característica da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do polipirrol. No espectro da amostra AuEu-Py- é possível observar absorção entre 600-650 nm, atribuída a transição da banda de valência para o estado polaron antiligante do polímero, indicando um estado oxidado, pois esta banda se desloca para maiores comprimentos de onda à medida que a oxidação do polímero aumenta. Este comportamento é característico de semicondutores, já que o aumento do nível de oxidação do polímero leva a um aumento da densidade de estados intermediários de energia na região de gap (FERREIRA et al., 2009).

**Figura 14 - Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras (a) AuEu-Py- e AuEu+Py- (b) AuEu-Py $\pm$  e AuEu+Py $\pm$  (c) AuEu-Py+ e AuEu+Py+.**



A ausência da absorção referente à transição da banda de valência para o estado polaron antiligante do polímero no espectro da amostra AuEu+Py- pode indicar um polímero não dopado durante a polimerização. Isso pode ser relacionado a maior concentração de complexo e precursor de ouro no sistema utilizados para a polimerização, o que pode ter acarretado a criação de várias cadeias pequenas de polipirrol desordenadas entre si.

Ainda nas amostras AuEu-Py- e AuEu+Py- identifica-se em 250 nm, para AuEu-Py-, e em 274, para AuEu+Py-, a absorção referente à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante 2-tenoiltrifluoroacetona (OLIVEIRA, 2018), indicando a possível presença do [Eu(tta)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

É conhecido que em geral a banda plasmon do ouro é encontrada entre 500-600 nm, contudo esses valores podem ser alterados. Fatores como o meio da reação e parâmetros de tamanho e forma de Nps podem conduzir a alterações na intensidade e deslocamento das bandas. TU, SUN e GRATTAN, 2012) identificaram que o tamanho da partícula causou deslocamento da banda plasmon, sendo que os valores

de comprimento de onda do máximo de absorção são deslocados para valores menores (de 587 nm para 474 nm) com a diminuição do tamanho das partículas (entre 10 e 20 nm).

No espectro da amostra AuEu-Py- pode-se identificar uma banda plasmon de baixa intensidade em 445 nm. A baixa intensidade pode ser relacionada à fatores como a formação do polímero passivante ou a concentração do ouro utilizada (FADEL, 2020). Além disso, o polipirrol tem uma absorção intensa na região da banda plasmon do ouro, o que pode comprometer a intensidade da plasmon. Outro motivo pelo qual o sinal pode apresentar baixa intensidade é o crescimento das NPs, o que pode ser causado por aglomeração das partículas. Isso resultaria numa diminuição na intensidade da banda (MIRANDA, 2015).

Já no espectro da amostra AuEu+Py- pode-se observar três absorções entre 250-500 nm, podendo ser referentes ao ligante tta em 300 nm, ao polímero em 377 nm e à plasmon do ouro em 406. A sobreposição espectral referente à absorção plasmônica e a absorção do complexo luminescente de európio pode resultar em transferência de energia, interações dipolo-dipolo, das AuNps para as moléculas do complexo e das moléculas do complexo para as AuNps, uma vez que o campo local não radiativo de um dipolo pode excitar o outro (LI, CUSHING e WU, 2015). Essas interações são dependentes da distância de separação entre as AuNPs e as moléculas de complexo e podem resultar em supressão ou intensificação da emissão do complexo, visto que a SPR pode absorver ou espalhar a energia transferida (LI, CUSHING e WU, 2015).

Na Figura 14b estão apresentados os espectros das amostras AuEu-Py $\pm$  e AuEu+Py $\pm$ . Identifica-se a presença da forte absorção característica da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do polipirrol, em torno de 350 nm, apesar de bandas de carregadores de carga não estarem presentes, indicando um polímero não dopado. A absorção referente à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante 2-tenoiltrifluoroacetona está presente nos espectros em 250 nm. Quanto à absorção da banda plasmon do ouro, é possível visualizá-la melhor nessas amostras, entre 400-500 nm. Este resultado indica a possibilidade de que a maior concentração de polímero na amostra controla o crescimento das AuNps.

Os espectros das amostras AuEu-Py+ e AuEu+Py+ estão na Figura 14c. Nesses espectros identifica-se a absorção correspondente à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do tta próximas à 250 nm, absorções atribuídas à transição da banda de valência para o estado

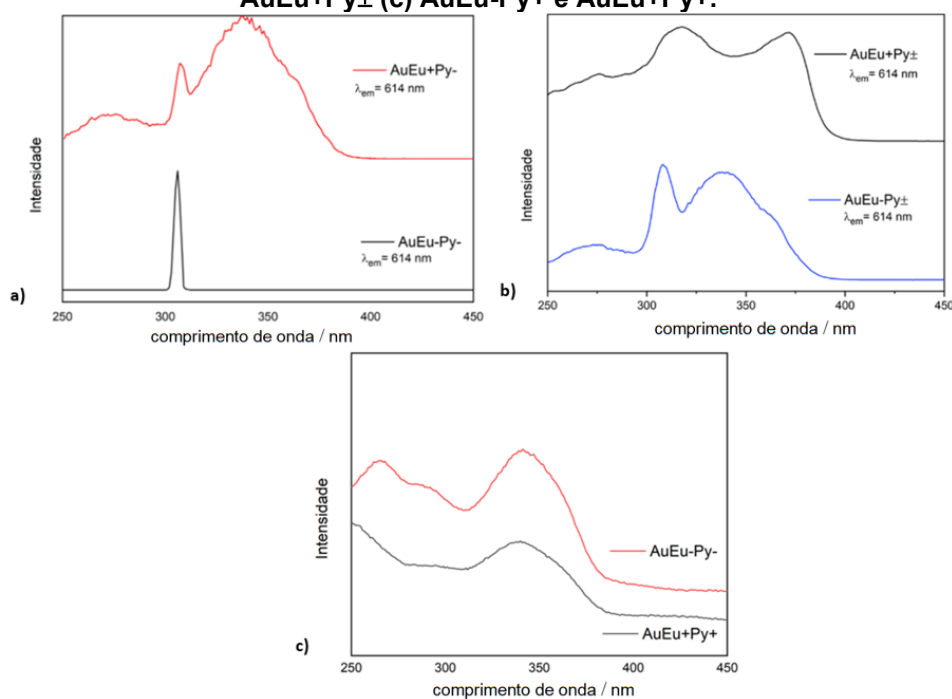
polaron antiligante do polipirrol, entre 550-600 nm para AuEu-Py+, indicando um polímero menos oxidado, e em aproximadamente 700 nm para AuEu+Py+, indicando um polímero mais oxidado. As bandas de absorção atribuídas aos estados mais oxidados, na região de 700 nm são mais alargadas, o que pode ser explicado pela maior dispersão de estados presentes em altos níveis de oxidação, levando à formação de largas bandas de absorção (SANTOS, 2009).

Além disso, nos espectros das duas amostras (14c) observa-se mais uma absorção, além das referentes às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , do polímero e do ligante tta. Esta aparece como um ombro em aproximadamente 300 nm e pode indicar a interação da AuNp com o complexo de európio.

#### 5.4 Espectroscopia eletrônica de fotoluminescência

Os espectros de excitação estão apresentados na Figura 15, estes monitorados sob emissão em 614 nm. Nos espectros referentes à todas as amostras, exceto a amostra AuEu-Py- (12a), estão presentes uma banda larga e intensa abaixo de 400 nm, que corresponde à transferência de carga do ligante tta para o európio. São observadas também absorções em aproximadamente 340 nm, referentes à absorção do ligante tta (BLASSE et al., 1994).

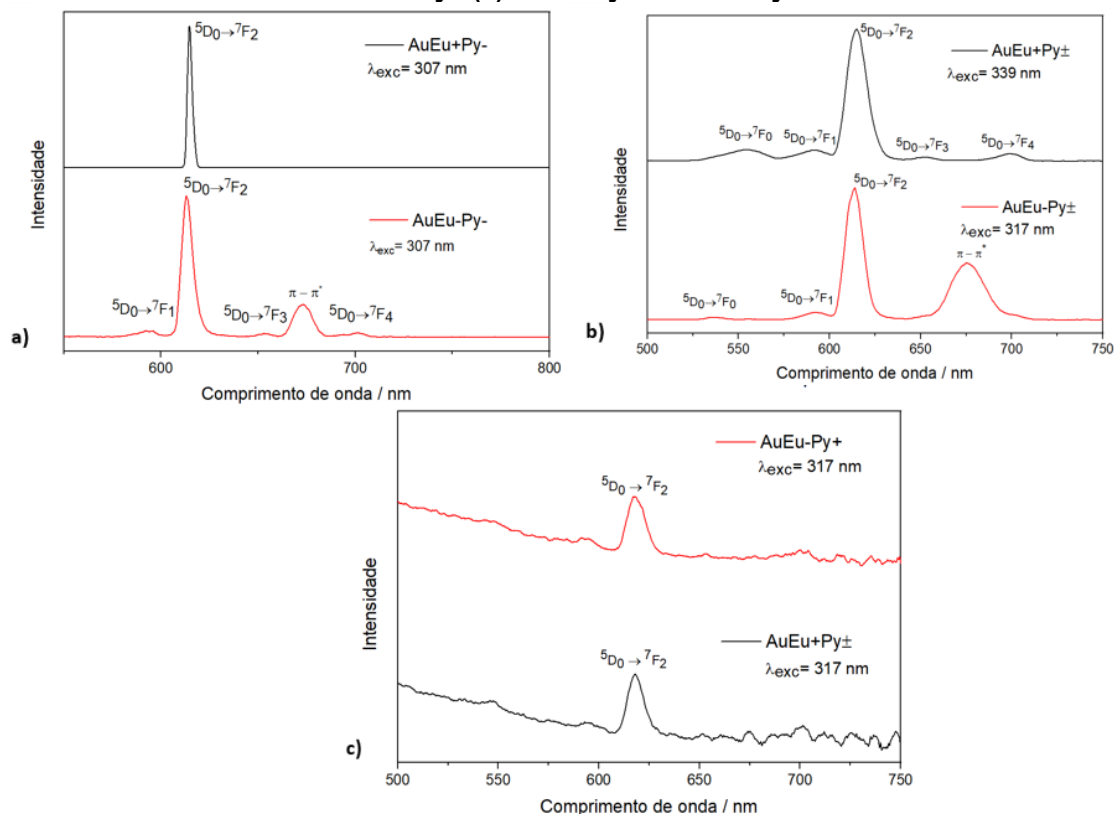
**Figura 15 - Espectros de excitação das amostras (a) AuEu-Py- e AuEu+Py- (b) AuEu-Py± e AuEu+Py± (c) AuEu-Py+ e AuEu+Py+.**





Na Figura 16 são apresentados os espectros de emissão das amostras com a presença do complexo luminescente e nanopartículas de ouro em menor e maior concentração e quantidade menor, intermediária e maior de polímero, sendo que na Figura 16a estão aqueles correspondentes às amostras AuEu-Py- e AuEu+Py-, monitorados em comprimento de onda de excitação 317 e 377 nm, na Figura 16b aqueles referentes às amostras AuEu-Py $\pm$  e AuEu+Py $\pm$ , monitorados em comprimentos de onda de excitação 317 e 339 nm, e na Figura 16c os referentes às amostras AuEu-Py+ e AuEu+Py+, monitorados em comprimento de onda de excitação 317 nm.

**Figura 16 - Espectros de emissão das amostras (a) AuEu-Py- e AuEu+Py- (b) AuEu-Py $\pm$  e AuEu+Py $\pm$  (c) AuEu-Py+ e AuEu+Py+.**



Nos espectros (a) da Figura 16 identifica-se transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  para a amostra AuEu-Py- a apenas a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  para a amostra AuEu+Py-. A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  é de dipolo magnético e é permitida pela regra de seleção de Laporte, mas é menos intensa que as outras transições, que são de dipolo elétrico. A transição de maior intensidade,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , é chamada de hipersensível, pois sua intensidade é facilmente influenciada por mudanças no ambiente químico. No caso de complexos  $\beta$ -dicetonados de  $Eu^{3+}$ , como o

[Eu(tta)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], essa possui de alta intensidade por conta da baixa simetria do Eu<sup>3+</sup> e da alta polarizabilidade dos β-dicetonados (BINNEMANS, 2015).

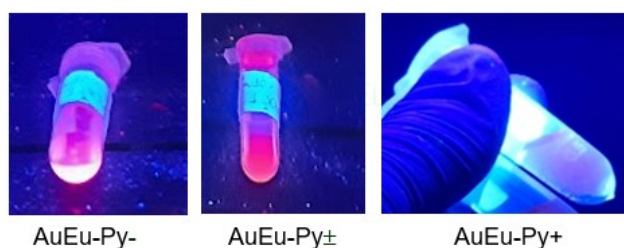
Já nos espectros (b) identifica-se transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>0</sub>, <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>, <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>, <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub> e <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>. A identificação de mais transições pode estar relacionada com a maior quantidade de polímero na amostra, que pode afetar na distância entre os íons Eu<sup>3+</sup>, evitando transferência de carga entre íons e possível supressão da luminescência.

Identifica-se supressão da luminescência em maiores concentrações de AuNps/complexo e de polímero, considerando uma análise qualitativa dos espectros. Novamente, um dos fatores que pode estar relacionado com a supressão maiores concentrações de NPs e de complexo é formação de agregados por concentração de complexo recobrando as AuNps. Além desse, outro fator é relacionado com a supressão da fluorescência na presença das NPs, é a perda de energia através da relaxação não radiativa, para a superfície metálica (SUN et al., 2015; BINNEMANS, 2015; DE LIMA et al., 2022).

Ainda, especialmente nos espectros daquelas condições produzidas com maior concentração de monômero pirrol, espectros (c), foi identificado menor número de bandas referentes às transições. Nesse caso, uma possibilidade é ter ocorrido um mecanismo trivial de supressão da emissão. Esse é um processo de transferência radiativa de energia que ocorre entre o doador (íon Eu<sup>3+</sup>) e o receptor (polipirrol) após a excitação do doador. Neste processo o doador emite fluorescência que é diretamente absorvida pelo receptor, o que requer sobreposição do espectro de emissão do doador com o espectro de absorção do receptor (SANTOS, 2009).

Na Figura 17 estão imagens obtidas das amostras AuEu-Py-, AuEu-Py± e AuEu-Py+, dentro de uma câmara escura com luz UV, onde se observa a emissão de luminescência na cor vermelha características de complexos contendo o íon Eu<sup>3+</sup>.

**Figura 17 - Imagens obtidas das amostras AuEu+Py, AuEu-Py± e AuEu-Py+ sob excitação de luz UV.**



**Fonte: Autoria própria (2024)**

## 5.5 Tempo de vida

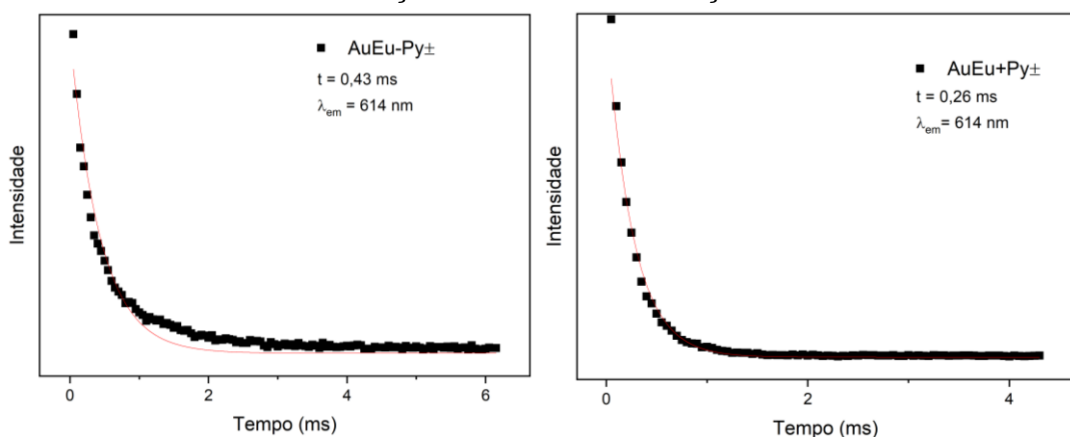
O tempo de vida é o período durante o qual o fluoróforo continua emitindo em um determinado comprimento de onda após o término da excitação e pode ser descrito pela Equação 2, em que  $\tau$  corresponde ao tempo de vida fotoluminescência,  $A_{\text{rad}}$  é a taxa de energia radiativa e  $A_{\text{nrad}}$  é a taxa de energia não radiativa.

$$\tau = \frac{1}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (2)$$

Como esta medida é realizada em função do tempo, pode ser considerada uma medida relevante para materiais luminescentes vislumbrando aplicações em sensores. Para a realização desta medida foram selecionadas as amostras com quantidade intermediária de monômero adicionado na síntese ( $\text{Py}\pm$ ) por terem sido as amostras onde foram identificadas mais transições do íon  $\text{Eu}^{3+}$  nos espectros de emissão.

Na Figura 18 estão os valores correspondentes aos tempos de vida de emissão da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  para as amostras  $\text{AuEu-Py}\pm$  e  $\text{AuEu+Py}\pm$ , sendo 0,43 ms e 0,26 ms respectivamente. A amostra  $\text{AuEu-Py}\pm$  apresenta maior tempo de vida, o que aponta maiores taxas de decaimento radiativo. Isso indica maior persistência dos estados excitados na amostra, o que pode ter implicações significativas em termos de estabilidade, taxa de decaimento e potenciais aplicações (BÜNZLI; ELISEEVA, 2010; CARVALHO et al., 2021).

**Figura 18 - Curvas de decaimento da emissão das amostras  $\text{AuEu-Py}\pm$  e  $\text{AuEu+Py}\pm$  monitorando a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  com excitação em 263 nm.**

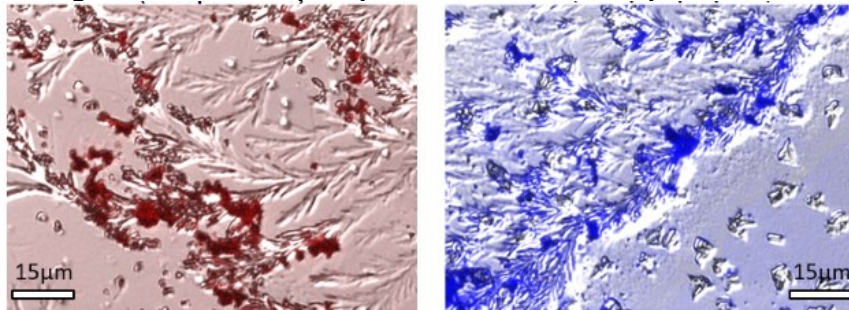


## 5.6 Microscopia óptica confocal

A microscopia confocal de fluorescência é uma técnica avançada de microscopia que permite a observação de amostras com alta resolução espacial e temporal. Essa técnica é baseada na excitação seletiva dos materiais, que emitem luz quando excitadas por um feixe de luz de comprimento de onda adequado ( $\lambda_{\text{excitação}}$ ). A luz emitida pelo material ( $\lambda_{\text{emissão}}$ ) é coletada por um sistema óptico e processada em tempo real para gerar imagens nítidas e detalhadas dos objetos observados. Um dos principais benefícios da microscopia confocal de fluorescência é a sua capacidade de eliminar a luz fora do foco, o que aumenta a resolução espacial e a nitidez das imagens geradas. Além disso, essa técnica permite a aquisição de imagens em tempo real, o que possibilita a observação de processos dinâmicos.

As microscopias obtidas através de microscópios ópticos podem ser utilizadas como um método complementar de análise da microestrutura e permite a análise da dispersão de AuNps e complexo no polímero através da utilização de lasers e filtros na região do comprimento de onda de absorção/emissão das espécies de interesse. As imagens obtidas para a amostra AuEu+Py-, podem ser analisadas na Figura 19.

**Figura 19 - imagens de microscopia óptica confocal obtidas para a amostra AuEu+Py-.**

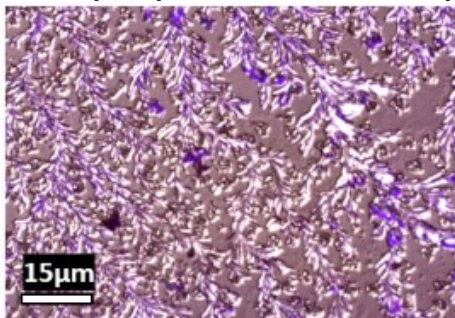


Identifica-se o sinal referente ao complexo luminescente, em vermelho, obtido com o filtro 430-477 nm após uma excitação 405 nm. O sinal está concentrado em cima das estruturas, o que sugere a presença do complexo na superfície das AuNps. Já na segunda imagem observa-se o sinal para o polipirrol, que se apresenta concentrado sobre e em torno das estruturas esféricas, indicando que possivelmente o polímero as está envolvendo.

A Figura 20 apresenta a imagem obtida para a amostra AuEu+Py±. Nela está presente o sinal para o complexo de európio, em vermelho (filtro 655-755nm), somado ao sinal para o polipirrol, em azul (filtro 430-470nm), de maneira que os vemos sobrepostos. Nessa amostra foi possível verificar o sinal para o polipirrol encobrindo

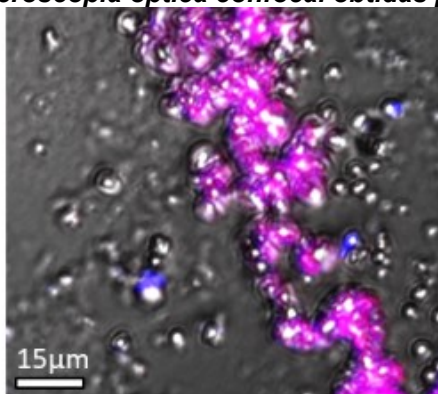
o sinal para o complexo, de maneira que sugere que o polímero está cobrindo o complexo na amostra.

**Figura 20 - imagem de microscopia óptica confocal obtidas para a amostra AuEu+Py±.**



A imagem obtida para a amostra AuEu+Py+ está presente na Figura 21. Para essa amostra identifica-se sinais sobrepostos para o complexo (filtro 430-470nm) e para o polipirrol (filtro 430-470nm), o que sugere que um material pode estar envolvendo o outro.

**Figura 21 - Imagem de microscopia óptica confocal obtidas para a amostra AuEu+Py+.**



Em resumo, através desta técnica foi possível identificar sinais que indicam a presença tanto do polímero quanto do complexo de európio em todas as amostras, de maneira que os sinais sobrepostos sugerem o recobrimento do complexo e das nanopartículas pelo polímero.

## 5.7 Microscopia de força atômica

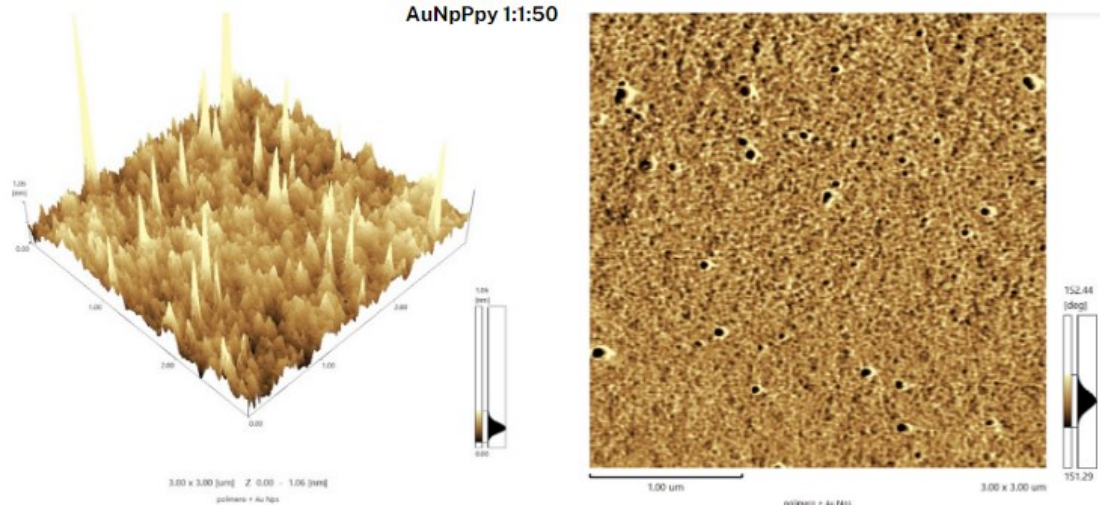
A superfície dos filmes foi mapeada e seus parâmetros morfológicos determinados utilizando a técnica de microscopia de força atômica. Nas imagens, as regiões mais escuras correspondem aos “vales”, ou seja, quanto mais clara for a região, maior é o pico do ponto observado.

Para a realização desta caracterização foi selecionada a amostra AuEu-Py±, além uma amostra sintetizada nas mesmas condições sem a presença do  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,



identificada como Au-Py $\pm$ , para fins de comparação. Na Figura 22 estão presentes as imagens obtidas para a amostra sem a presença do complexo.

**Figura 22 - Imagens de microscopia de força atômica da amostra Au-Py $\pm$ , obtidas em uma área de 3  $\mu$ m, para a amostra Au-Py $\pm$ .**

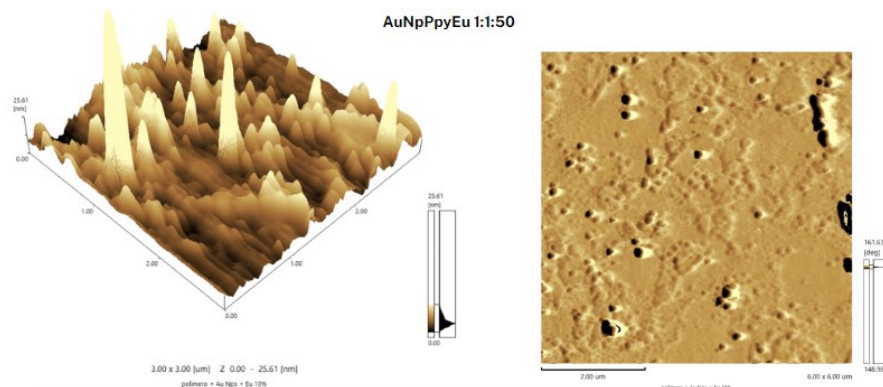


É possível observar uma amostra homogênea com valores de amplitude máxima de pico igual a 4,005 nm e amplitude máxima de vale igual a 0,700 nm. Na imagem em fase identifica-se a morfologia globular do polímero condutor e diversos pontos pretos, referentes às NPs.

Já nas imagens obtidas da amostra contendo o complexo de Eu<sup>3+</sup> observa-se uma superfície menos homogênea, mais rugosa e espessa com valores de amplitude máxima de pico igual a 101,309 nm e de amplitude máxima de vale igual a 14,848 nm, como observado na Figura 23, o que sugere que a presença do complexo altera características da superfície da amostra.

Nas imagens de MET não se nota diferença significativa na morfologia do material com o complexo, entretanto os resultados obtidos de AFM indicam que amostras com complexos possuem superfície mais rugosa.

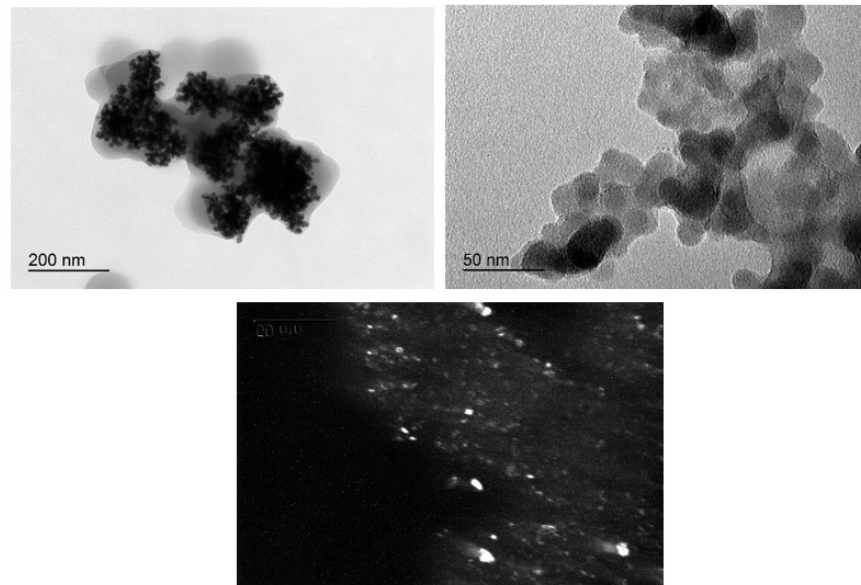
**Figura 23 - imagens de microscopia de força atômica, obtidas em uma área de 3  $\mu$ m, para a amostra AuEuPy $\pm$ .**



## 5.8 Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica de imagem que utiliza feixes de elétrons para visualizar estruturas com resolução nanométrica. Uma das aplicações da MET está no estudo de nanopartículas metálicas por permitir a observação da morfologia, tamanho e distribuição das nanopartículas metálicas, além de fornecer informações sobre a estrutura cristalina (HANSEN et al., 2001; CORDEIRO et al., 2012; JIANG et al., 2020). A Figura 24 apresenta as imagens obtidas da amostra AuEu-Py- para campo claro e campo escuro.

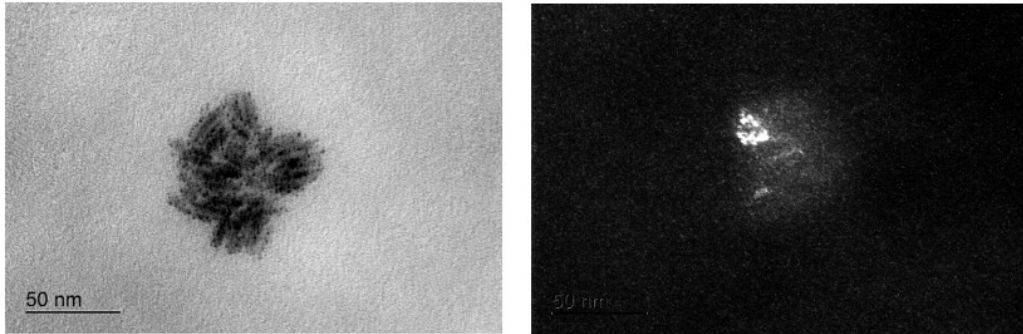
**Figura 24 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para a amostra AuEu-Py- em campo claro e em campo escuro.**



As AuNps aparecem como estruturas escuras quase esféricas envoltas pelo polipirrol, que aparece como uma massa mais clara. Como esperado, para essa amostra foram obtidos grandes aglomerados de AuNps, uma vez que há uma menor concentração de polímero no meio para controlar suas formações (FADEL, 2020). Assim, a imagem reforça a plasmon de baixa intensidade no espectro de absorção da mesma amostra. Já na imagem de obtida em campo escuro, podemos ver as formas cristalinas, que estão orientadas no sentido do feixe de elétrons, com brilho na mesma região que as NPs aparecem em campo claro, o que sugere que as estruturas visualizadas são relacionadas à materiais cristalinos.

Na Figura 25 estão apresentadas as imagens obtidas da amostra AuEu+Py-, obtidas em campo claro e em campo escuro.

**Figura 25 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para a amostra AuEu+Py- em campo claro e em campo escuro**



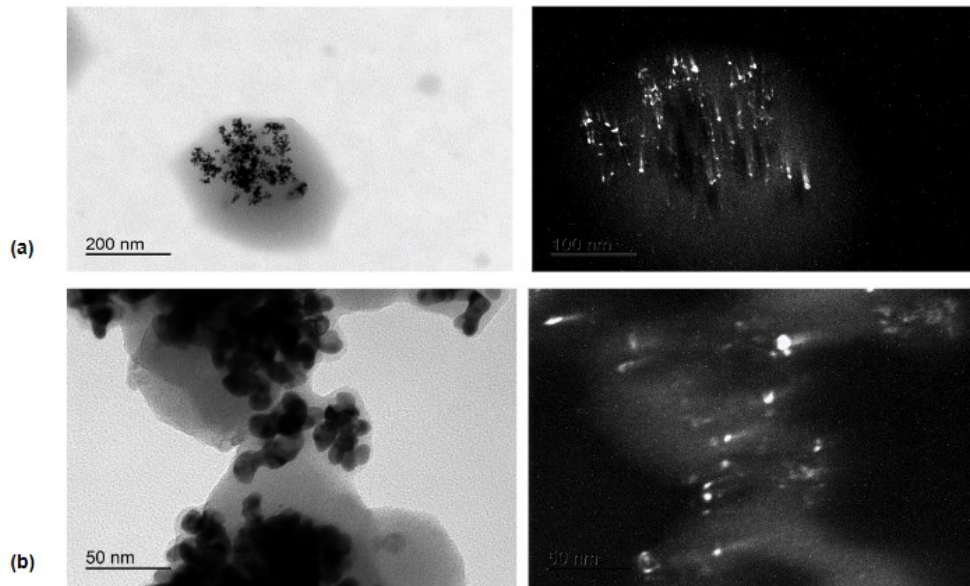
Observa-se que a maior concentração de AuNps resultou em aglomerados de NPs maiores, o que está de acordo com outros trabalhos da literatura. Novamente, a imagem obtida em campo escuro confirma a cristalinidade das estruturas visualizadas.

Na Figura 26a estão as imagens obtidas da amostra AuEu-Py $\pm$ , que reforçam a plasmon mais visível no espectro de absorção da mesma amostra pois identifica-se a presença de aglomerados menores de AuNps, o que está diretamente relacionado com o aumento da concentração de polipirrol no meio. Para essa amostra a presença de material cristalino, referente às AuNps, também foi confirmada pela imagem obtida em campo escuro. As Nps não estão homoganeamente dispersas por toda a matriz polimérica, e acabam se arranjando em regiões com pequenos aglomerados, indicando que elas iniciam a polimerização mas, por ser um processo em cadeia, essa polimerização ainda persiste mesmo com a diminuição da concentração do oxidante Au $^{3+}$ .

As imagens obtidas da amostra AuEu+Py $\pm$  estão presentes na Figura 26b, onde identifica-se a presença de aglomerados maiores de AuNps, relacionado ao aumento da concentração delas no sistema, resultado que reforça a plasmon menos visível no espectro de absorção. Ainda, a cristalinidade presente na amostra foi confirmada pela imagem obtida em campo escuro.

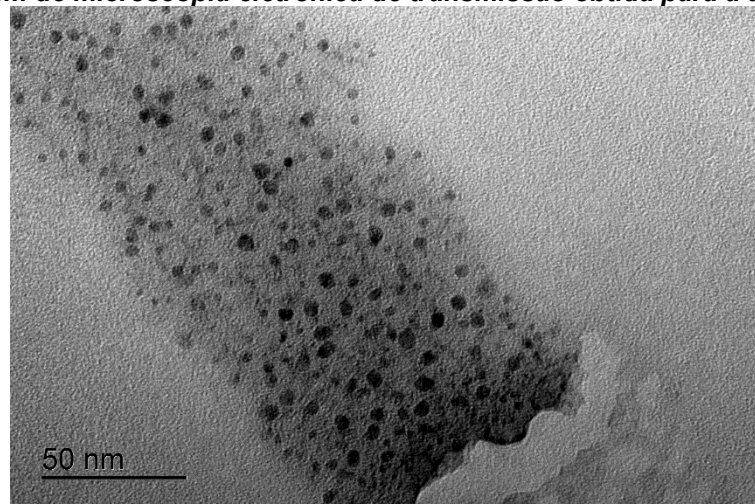


**Figura 26 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para as amostras (a) AuEu-Py± (b) AuEu+Py± em campo claro e em campo escuro.**



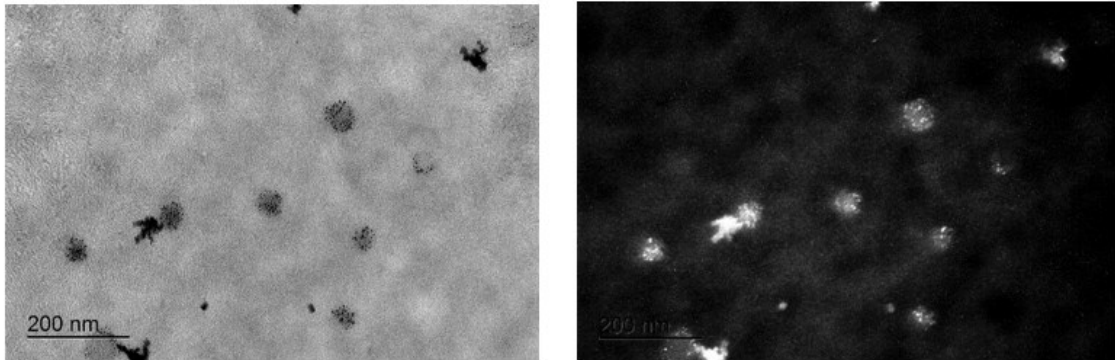
A imagem obtida para a amostra AuEu-Py+ está presente na Figura 27. Na imagem obtida em campo claro observa-se a presença de uma quantidade muito menor de aglomerados e partículas mais esféricas. Isso está relacionado com a maior quantidade de polímero na amostra, indicando que no momento da síntese o processo de encapar as nanopartículas foi mais rápido para essa condição.

**Figura 27 - Imagem de microscopia eletrônica de transmissão obtida para a amostra AuEu-Py+.**



Por fim, na Figura 28 tem-se as imagens obtidas para a amostra AuEu+Py+. Na imagem obtida em campo claro observa-se a presença de pequenos aglomerados, o que pode estar relacionado com o aumento da concentração das AuNps no meio. Novamente, a cristalinidade foi confirmada pela imagem obtida em campo escuro.

**Figura 28 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtidas para a amostra AuEu+Py+ em campo claro e em campo escuro.**



Em resumo a alteração dos parâmetros relacionados à menores concentrações de AuNps e maiores concentrações de polipirrol resulta em sistemas com maior cristalinidade e homogeneidade na distribuição de AuNps.

## 6 CONCLUSÕES

Os compósitos luminescentes foram obtidos com sucesso, especialmente com a avaliação do parâmetro da condição de concentração complexo  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , AuNps  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  e Polímero  $18 \mu\text{L}$  (AuEu-Py $\pm$ ). Resultados obtidos por espectroscopia de absorção eletrônica no UV-Vis permitem identificar a banda plasmon das nanopartículas de ouro, principalmente em maiores concentrações de polipirrol e menor concentração de NPs no sistema, além da absorção do ligante tta e do polímero, indicando a presença de ambos.

A presença das NPs também foi confirmada por microscopia eletrônica de transmissão, onde foram visualizadas estruturas cristalinas nas imagens de campo escuro para todas as amostras. Ainda por esta técnica, tem-se indícios da atuação do polímero como estabilizante, uma vez que aglomerados discretos são identificados em maiores quantidades de polímero no sistema. A maior concentração de NPs no sistema também pode ser relacionada com a formação de aglomerados maiores a partir desta técnica. Adicionalmente, por difratometria de raios X, foi possível identificar a presença do ouro na fase cúbica de face centrada na amostra selecionada, confirmando também a cristalinidade.

Os resultados de espectroscopia de fotoluminescência evidenciam a presença das transições intraconfiguracionais do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e a supressão da luminescência para amostras contendo maiores concentrações de complexo, AuNps e polímero, resultado atribuído à diferentes mecanismos de supressão, como: i. a formação de agregados

de complexo nas nanopartículas; ii. supressão causada pela alta concentração de polipirrol. Ressalta-se que a elevada concentração do polímero também caracteriza a formação de menos AuNps, ao contrário do parâmetro intermediário (amostras AuEu-Py $\pm$  e AuEu+Py $\pm$ ), onde a quantidade de AuNps foi mais expressiva e híbrido exibe menor efeito da supressão.

Por microscopia óptica confocal é novamente evidenciada a presença do complexo [Eu(tta)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] na composição do híbrido contendo AuNps e polímero. Ainda, através de imagens obtidas por AFM, é identificado que a presença do [Eu(tta)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] causa alteração na superfície da amostra, deixando-a mais rugosa e espessa.

## 7 PERSPECTIVAS

Como perspectivas, propõe-se medidas de condutividade para averiguar se há variação nas diferentes amostras, medidas complementares realizadas por espectroscopia FT-IR, que deverão fornecer informações sobre a interação do complexo luminescente com as nanopartículas metálicas e, por fim, pretende-se a avaliação para a aplicação do nanocompósito em superfície que simule um sistema em fibra óptica.

## REFERÊNCIAS

ABDULLAH, Hasoon Salah. Electrochemical polymerization and Raman study of polypyrrole and polyaniline thin films. **Int. J. Phys. Sci**, v. 7, n. 38, p. 5468-5476, 2012.

ALVARES, D. A. Estudo da influência da morfologia sobre as propriedades elétricas da blenda de PAni com EPDM desvulcanizado por microondas, proveniente do descarte da indústria de autopeças. 2011.

ARROYOS, Guilherme. Polímeros de coordenação infinitos baseados em íons terras-raras e pirazol-3, 5-dicarboxilato: propriedades estruturais, morfológicas e luminescentes. 2022.

ATANASSOVA, Maria. Thenoyltrifluoroacetone: Preferable molecule for solvent extraction of metals—Ancient twists to new approaches. **Separations**, v. 9, n. 6, p. 154, 2022.

ATES, Burhan et al. Chemistry, structures, and advanced applications of nanocomposites from biorenewable resources. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 17, p. 9304-9362, 2020.

ATKINS, Natalia; JONES, Susan M.; EDWARDS, Ashley. Fecal testosterone concentrations may not be useful for monitoring reproductive status in male blue-tongued lizards (*Tiliqua nigrolutea*: Scincidae). **Journal of herpetology**, v. 36, n. 1, p. 106-109, 2002.

BINNEMANS, Koen. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, 2015.

BINNEMANS, Koen. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, 2015

BINNEMANS, Koen. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chemical reviews*, v. 109, n. 9, p. 4283-4374, 2009.

BLASSE, George et al. How does a luminescent material absorb its excitation energy?. **Luminescent materials**, p. 10-32, 1994.

BRUST, Mathias et al. Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 7, p. 801-802, 1994.

BÜNZLI, J. C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics, Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects. In: **Springer Series on Fluorescence**. Springer Verlag Berlin, 2010.

BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. In: *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. 1. ed. [s.l.] Springer-Verlag, 2010. p. 1-45.

BÜNZLI, Jean-Claude G. Luminescence bioimaging with lanthanide complexes. **Luminescence of lanthanide ions in coordination compounds and nanomaterials**, p. 125-196, 2014.

BÜNZLI, Jean-Claude G.; PIGUET, Claude. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 12, p. 1048-1077, 2005.

CARNEIRO, A. C.; BARBERO, A. P. L. Princípio de Funcionamento dos Sensores Ópticos Baseados em Grades em Fibras Ópticas e sua Importância nas Diferentes Áreas Tecnológicas. **Engevista**. Rio de Janeiro, v. 16, n. 4, p. 389-403, 2014.

CARVALHO, L. G. A. DE et al. Facile synthesis of chitosan membrane containing Eu<sup>3+</sup> complex with intense emission in the red region. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 12, p. 2247-2256, 1 May 2021.

CATEL, Ana Beatriz et al. Estudo das propriedades estruturais, mecânicas e luminescentes de membranas de polímeros provenientes de fontes renováveis contendo íons lantanídeos. 2021.

CHARQUEIRO, Douglas Santana. Influência do contra-íon de silsesquioxanos iônicos na estabilização de nanopartículas de ouro. 2012.

CHEN, X.; LIU, Y.; TU, D. *Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014.

CHEN, Xueyuan; LIU, Yongsheng; TU, Datao. **Lanthanide-doped luminescent nanomaterials**. Springer-Verlag Berlin An, 2016.

CORDEIRO, Marco AL; CROZIER, Peter A.; LEITE, Edson R. Anisotropic nanocrystal dissolution observation by in situ transmission electron microscopy. **Nano letters**, v. 12, n. 11, p. 5708-5713, 2012.

CORRÊA, Daniela Elias. Estudo da dopagem de Nanovaretas de Polipirrol. 2020.

COTTON, Simon. Coordination chemistry of the lanthanides. Lanthanide and actinide chemistry, p. 35-60, 2006.

COTTON, Simon. Coordination chemistry of the lanthanides. Lanthanide and actinide chemistry, p. 35-60, 2006.

DE BETTENCOURT-DIAS, Ana (Ed.). **Luminescence of lanthanide ions in coordination compounds and nanomaterials**. John Wiley & Sons, 2014.

DE LIMA, Rafaela Rigoni Teixeira et al. Optical properties of europium complex and silver nanoparticle nanocomposite grown on silica slide substrate. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 24, n. 2, p. 39, 2022.

DE SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DE MELLO DONEGÁ, C.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; DA SILVA JR., E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 196, n. 1, p. 165 – 195, 2000.

DEVI, Rachna et al. Smart luminescent molecular europium complexes and their versatile applications. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 9, n. 20, p. 6618-6633, 2021.

DHAND, C. et al. Recent advances in polyaniline based biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 6, p. 2811–2821, 2011.

ELISEEVA, Svetlana V.; BÜNZLI, Jean-Claude G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 189-227, 2010.

ELISEEVA, Svetlana V.; BÜNZLI, Jean-Claude G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 189-227, 2010.

FALCARO, Paolo et al. Application of metal and metal oxide nanoparticles@MOFs. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 307, p. 237-254, 2016.

FAN, Wentao et al. Hierarchical porous cellulose/lanthanide hybrid materials as luminescent sensor. **Journal of Rare Earths**, v. 36, n. 10, p. 1036-1043, 2018.

FAUSTINO, W. M.; MALTA, O. L.; SÁ, G. F. D. Theoretical modeling of thermally activated luminescence quenching through charge transfer states in lanthanide complexes. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 429, n. 4–6, p. 595–599, 2006.

FENG, Jing; ZHANG, Hongjie. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 1, p. 387-410, 2013.

FERREIRA, Jacqueline et al. Attomolar protein detection using in-hole surface plasmon resonance. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 2, p. 436-437, 2009.

FINÊNCIO, Beatriz Miorin. Síntese e avaliação das propriedades luminescentes de  $\beta$ -(hidroxiaril) butenolidas. 2022.

GALAÇO, Ayla RBS; LIMA, Juliana F.; SERRA, Osvaldo A. Os lantanídeos nas redes metalorgânicas: uma nova classe de materiais porosos. **Química Nova**, v. 41, p. 678-690, 2018.

Gerard, M., A. Chaubey, and B.D. Malhotra, Application of conducting polymers to biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, 2002. 17(5): p. 345-359.

GOMEZ, Germán E. et al. Photoluminescence, Unconventional-Range Temperature Sensing, and Efficient Catalytic Activities of Lanthanide Metal–Organic Frameworks. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2016, n. 10, p. 1577-1588, 2016.

GUIDELLI, E. J.; RAMOS, A. P.; BAFFA, O. Enhancing and Quenching Luminescence With Gold Nanoparticle Films: The Influence os Substrate on the Luminescence Properties. **Nanotechnology**. Ribeirão Preto, v. 27, n.1, 9pp., 2015.  
GUTIÉRREZ PINEDA, Eduart et al. Electrochemical preparation and characterization of polypyrrole/stainless steel electrodes decorated with gold nanoparticles. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 4, p. 2677-2687, 2015.

HÄKKINEN, Hannu. The gold–sulfur interface at the nanoscale. **Nature chemistry**, v. 4, n. 6, p. 443-455, 2012.

HANSEN, Thomas W. et al. Atomic-resolution in situ transmission electron microscopy of a promoter of a heterogeneous catalyst. **science**, v. 294, n. 5546, p. 1508-1510, 2001.

HARBUZARU, Bogdan V. et al. A miniaturized linear pH sensor based on a highly photoluminescent self-assembled europium (III) metal–organic framework. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 35, p. 6476-6479, 2009.

Hartley, P. A., Parfitt, G. D. & Pollack, L. B. **The role of the van der Waals force in the agglomeration of powders containing submicron particles**. *Powder Technol.* 42, 35–46 (1985).

Hartley, P. A., Parfitt, G. D. & Pollack, L. B. The role of the van der Waals force in the agglomeration of powders containing submicron particles. *Powder Technol.* 42, 35–46 (1985).

HASAN, Mudassir et al. Electrical conductivity, optical property and ammonia sensing studies on HCl Doped Au@ polyaniline nanocomposites. **Electronic Materials Letters**, v. 11, p. 1-6, 2015.

HOLLER, F. James e SKOOG, Douglas A. e NIEMAN, Timothy A. Princípios de Análise Instrumental. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

Huang, X. and M.A. El-Sayed, Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. **Journal of Advanced Research**, 2010. 1(1): p. 13-28.

HÜHN, Jonas et al. Selected standard protocols for the synthesis, phase transfer, and characterization of inorganic colloidal nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 1, p. 399-461, 2017.

JEONG, Yoon et al. Metal enhanced fluorescence (MEF) for biosensors: General approaches and a review of recent developments. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 111, p. 102-116, 2018.

JIANG, Jun; CHEN, Pengwan; SUN, Weifu. Monitoring micro-structural evolution during aluminum sintering and understanding the sintering mechanism of aluminum nanoparticles: A molecular dynamics study. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 57, p. 92-100, 2020.

JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1 ago. 1962.

KAI, Jiang et al. Intermolecular energy transfer and photostability of luminescence-tuneable multicolour PMMA films doped with lanthanide- $\beta$ -diketonate complexes. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 11, p. 3796-3802, 2011.

KHARKWAL, Aneeta et al. Red to Blue High Electrochromic Contrast and Rapid Switching Poly (3, 4-ethylenedioxyppyrrrole)-Au/Ag Nanocomposite Devices for Smart Windows. **ChemPhysChem**, v. 12, n. 6, p. 1176-1188, 2011.

KHUYEN, Hoang Thi et al. Synthesis and characterization of nanostructured europium (III) complexes containing gold nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 166, p. 67-70, 2015.

KLANTSATAYA, E. et al. Effect of Surface Roughness on Metal Enhanced Fluorescence in Planar Substrates and Optical Fibers. **Optical Materials Express**. Amsterdam, v. 6, n. 6, p. 2128-2138, 2016.

KLIMPOVUZ, Carla Requena. Nanocompósito de nanopartículas de ouro com copolímero de fluoreno quiral : síntese e avaliação de propriedades fotofísicas. 2020.

KUILLA, T. et al. Recent advances in graphene based polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 11, p. 1350–1375, 2010.

Kumar, D. e R.C. Sharma, Advances in conductive polymers. **European Polymer Journal**, 1998. 34(8): p. 1053-1060.

KUMAR, Sandeep; PRAKASH, Ram; SINGH, Vivek K. Synthesis, characterization, and applications of europium oxide: a review. **Reviews in Advanced Sciences and Engineering**, v. 4, n. 4, p. 247-257, 2015.

Kuo, P. L., Chen, C. C. & Jao, M. W. Effects of polymer micelles of alkylated polyethylenimines on generation of gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 109, 9445–9450 (2005).

LEE, John David. **Química inorgânica não tão concisa**. Editora Blucher, 1999.

LEVCHENKO, Viktoria. Luminescence of Europium complex enhanced by surface plasmons of gold nanoparticles for possible application in luminescent solar concentrators. **Journal of Luminescence**, v. 193, p. 5-9, 2018.

LI, Ming; CUSHING, Scott K.; WU, Nianqiang. Plasmon-enhanced optical sensors: a review. **Analyst**, v. 140, n. 2, p. 386-406, 2015.

LIMA, Flávia Melo de. Desenvolvimento de adsorventes para remoção de tiofeno em combustíveis de transporte. 2018.

LIMA, Pedro Henrique Correia et al. Polímeros Condutores com Propriedades Eletrocromáticas: Uma Revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 13, n. 1, 2018.

LIU, Guokui; JACQUIER, Bernard (Ed.). **Spectroscopic properties of rare earths in optical materials**. Springer Science & Business Media, 2006.

LIU, Qing et al. Synthesis and luminescent properties of Eu (TTA) 3· 3H<sub>2</sub>O nanocrystallines. **Luminescence**, v. 25, n. 4, p. 307-310, 2010.

LIU, Rong et al. The preparation of metal–organic frameworks and their biomedical application. **International journal of nanomedicine**, v. 11, p. 1187, 2016.

LIZ-MARZÁN, L. M. **Nanometals: Formation and Colors**. MaterialsToday. Vigo, v. 7, n. 2, p. 26-31, 2004.

MEDEIROS, Eliton Souto et al. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. 2012.

Mehl, H., Nanocompósitos formados por nanotubos de carbono, nanopartículas de prata e polianilina: Síntese e Caracterização. 2011, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE: Paraná.

MIRANDA, Henrique Pohlott Perfeito. **Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro de diferentes tamanhos para aplicação em sensores plasmônicos**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

MISHRA, H.; Geddes, C. D. Metal-Enhanced S1 and Alpha-S1 Fluorescence: Effects of Far-Field Excitation Irradiance on Enhanced Fluorescence. **Journal of Physical Chemistry C**. Maryland, v. 118, p. 28791-28796, 2014.

Monteiro, J. H. S. K. [. (2010). Foto e eletroluminescência de complexos de samário, európio e gadolínio trivalentes com a beta-dicetona tta e o fosfinóxido quelante dpmpo.



NEHRA, Kapeesha et al. Red luminous Eu (III) complexes: Preparation, spectral, optical and theoretical evaluation. *Inorganica Chimica Acta*, v. 539, p. 121007, 2022.

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.

Oliveira, M.M., Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina : síntese, caracterização e propriedades. 2005, Programa de Pós-Graduação em Química: Universidade Federal do Paraná.

OLIVEIRA, Bárbara Catrine Alves de et al. Síntese, caracterização e avaliação do potencial anti-Trypanosoma cruzi de cinco novos complexos de cobre (II) com  $\beta$ -dicetonas e bases heterocíclicas. 2018.

OLIVEIRA, Higor Henrique de Souza. Propriedades luminescentes de polioxometalato contendo európio (III) correlacionadas à sua conformação em sólido estendido e em filmes auto-organizados de Langmuir e Langmuir-Blodgett. 2016.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187–3204, 2008.

PENSA, Evangelina et al. The chemistry of the sulfur–gold interface: in search of a unified model. **Accounts of chemical research**, v. 45, n. 8, p. 1183-1192, 2012.

PERALA, Siva Rama Krishna; KUMAR, Sanjeev. On the mechanism of metal nanoparticle synthesis in the Brust–Schiffrin method. **Langmuir**, v. 29, n. 31, p. 9863-9873, 2013.

PEREIRA, J. C. Crescimento de Nanopartículas de Ouro em Superfície de Sílica, com Posterior Deposição de Grupo Luminescente para Futura Aplicação em Sensores Ópticos. 2016. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

QIU, Shilun; ZHU, Guangshan. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal–organic frameworks with multifunctional properties. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, n. 23-24, p. 2891-2911, 2009.

ROCHA, Joao et al. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, v. 40, n. 2, p. 926-940, 2011.

ROCHA, João; BRITES, Carlos DS; CARLOS, Luís D. Lanthanide organic framework luminescent thermometers. **Chemistry–A European Journal**, v. 22, n. 42, p. 14782-14795, 2016.

RONDA, Cornelis R. (Ed.). **Luminescence: from theory to applications**. John Wiley & Sons, 2007.

ROSA, I. L. V. "Európio como Sonda Estrutural das Cavidades das Zeólitas Y" Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Departamento de Química. Ribeirão Preto, 1991.  
SÁNCHEZ, Lizeth Carolina Mojica. Desenvolvimento de dispositivo híbrido para monitoramento ambiental usando reconhecimento de molécula-alvo em polímeros molecularmente impressos com marcador fotônico nanoestruturado. 2018.

SANTOS, Marcos José Leite. Caracterização do estado polaron do polipirrol através de raman e propriedades fotoluminescentes do polipirrol/oxazina 720. 2009.

SHU, Yun et al. Encapsulation of luminescent guests to construct luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing. *ACS sensors*, v. 6, n. 3, p. 641-658, 2021.

SILVA, Victor Agostinho Marques da. Síntese e caracterização de novos complexos de íons lantanídeos com ligantes cromóforos e  $\beta$ -dicetonatos com potenciais aplicações biológicas e catalíticas. 2020.

Stewart, M.E., et al., Nanostructured Plasmonic Sensors. **Chemical Reviews**, 2008. 108(2): p. 494-521.

SUN, Lin et al. Novel tetrazole-based metal–organic frameworks constructed from in situ synthesize bifunctional ligands: syntheses, structure and luminescent properties. **CrystEngComm**, v. 14, n. 3, p. 890-898, 2012.

SUN, Pei-Pei et al. Synthesis of new europium complexes and their application in electroluminescent devices. **Advanced Functional Materials**, v. 13, n. 9, p. 683-691, 2003.

SUN, Youyi et al. Preparation and optical properties of Eu (III) complexes J-aggregate formed on the surface of silver nanoparticles. **Chemical physics letters**, v. 410, n. 4-6, p. 204-208, 2005.

SYAMCHAND, S. S.; SONY, G. Europium enabled luminescent nanoparticles for biomedical applications. **Journal of Luminescence**, v. 165, p. 190-215, 2015.

TAN, Hongliang; CHEN, Yang. Silver nanoparticle enhanced fluorescence of europium (III) for detection of tetracycline in milk. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 173, p. 262-267, 2012.

TANAKA, Marcos Takashi Santos. Estudo das propriedades fotofísicas de molibdatos de estrôncio dopados com európio (III). 2011.

TEIXEIRA, Priscila Rios. Estrutura e propriedades de nanopartículas de ouro sintetizadas na presença de polímeros. 2016.

TEIXEIRA, Rafaela Rigoni et al. **Crescimento de nanocompósitos formados por nanopartículas de prata e complexo luminescente ancorados em substrato de sílica para aplicação em sensores ópticos**. 2017. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

TU, M. H.; SUN, T.; GRATTAN, K. T. V. Optimization of Gold-Nanoparticle-Based Optical Fibre Surface Plasmon Resonance (SPR)-Based Sensors. **Sensors and Actuators B**. London, v. 164, p. 43-53, 2012.

Tu, M.H., T. Sun, and K.T.V. Grattan, Optimization of gold-nanoparticle-based optical fibre surface plasmon resonance (SPR)-based sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012. 164(1): p. 43-53.

Wang, Z. and L. Ma, Gold nanoparticle probes. **Coordination Chemistry Reviews**, 2009. 253(11–12): p. 1607-1618.

WANG, Chuanxi et al. Divalent europium nanocrystals: controllable synthesis, properties, and applications. **ChemPhysChem**, v. 13, n. 17, p. 3765-3772, 2012.

WU, Si et al. Radiative properties of rare earth complexes/silver nanoparticles nanocomposite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, n. 2-3, p. 97-103, 2007.

Xu, J., & Li, H. Recent advances in lanthanide-based luminescent materials for sensing and imaging. **Journal of Materials Chemistry C**, 2019.

YE, Jun; ZHANG, Mingming; XIONG, Jian. Fluorescence probe based carboxymethyl cellulose/Tb (III) nanocomposites for detection of Mn<sup>2+</sup> with simpleness, rapidness and high sensitivity. **Carbohydrate polymers**, v. 190, p. 156-161, 2018.

ZHANG, J. et al. Luminescent Properties of Eu (III) Chelates on Metal Nanorods. **The Journal of Physical Chemistry C**. Maryland, v. 117, p. 9372-9380, 2013.

Zhao, X., et al., Polymer-supported nanocomposites for environmental application: A review. **Chemical Engineering Journal**, 2011. 170(2–3): p. 381-394.

ZHENG, Bingzhu et al. Rare-earth doping in nanostructured inorganic materials. *Chemical Reviews*, v. 122, n. 6, p. 5519-5603, 2022.

ZOLLFRANK, Cordt et al. Europium (III) orthophosphates: Synthesis, characterization, and optical properties. **Crystal Growth and Design**, v. 8, n. 3, p. 766-770, 2008.