



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

CARLOS AMÉRICO LECHUGA PUMA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FOTOFÍSICO DE HIDRÓXIDOS
LAMELARES DE EURÓPIO (III) CONTENDO ÍONS Sb^{3+} COM POTENCIAIS
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS

MACEIÓ - AL
2024

CARLOS AMÉRICO LECHUGA PUMA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FOTOFÍSICO DE HIDRÓXIDOS
LAMELARES DE EURÓPIO (III) CONTENDO ÍONS Sb^{3+} COM POTENCIAIS
APLICAÇÕES BIOMÉDICAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciências Farmacêuticas.

Orientador: Profa. Dra. Camila Braga Dornelas

Co-orientador: Prof. Dr. Rodrigo da Silva Viana

MACEIÓ - AL
2024

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Girlaine da Silva Santos – CRB-4 – 1127

P981s Puma, Carlos Américo Lechuga .

Síntese, caracterização e estudo fotofísico de hidróxidos lamelares de európio (iii) contendo íons sb^{3+} com potenciais aplicações biomédicas / Carlos Américo Lechuga Puma. – 2024.
79 f. : il.

Orientadora: Camila Braga Dornelas.

Coorientador: Rodrigo da Silva Viana.

Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Ciências Farmacêuticas, Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 73 - 79.

1. Hidróxido lamelar. 2. Luminescência. 3. Energia - Transferência. 4. Európio
5. Antimônio I. Título.

CDU: 615: 535.37



Ata de defesa de dissertação

Aos **dois do mês de abril de 2024**, às nove horas, reuniu-se, via videoconferência, através do link: a banca examinadora composta pelos docentes doutores, Lucas Meili e Ueslen Rocha Silva, para o **exame de defesa** da dissertação intitulada: "**Síntese, caracterização e estudo fotofísico de hidróxidos lamelares de Európio (III) contendo íons Sb^{3+} com potenciais aplicações biomédicas**", elaboradora pelo mestrando **Carlos Americo Lechuga Puma**, regularmente matriculado no Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Nível Mestrado, sob a orientação da **Profa. Dra. Camila Braga Dornelas**, e **Coorientação do Prof. Dr. Rodrigo da Silva Viana**. Em seguida, reunidos em sessão secreta às 12:40 horas, os examinadores consideraram a dissertação () **APROVADA** OU () **APROVADA COM RESTRIÇÃO**, emitindo o seguinte parecer: _____

Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada às 13:00 horas e eu, Daniel de Brito Ricarte, Secretário do PPGCF, Mestrado, lavrei a presente ata que segue assinada pela Banca Examinadora e pelo mestrando.

Maceió, 02 de abril de 2024

Presidente (Orientadora): Profa. Dra. Camila Braga Dornelas

Documento assinado digitalmente
CAMILA BRAGA DORNELAS
Data: 07/05/2024 13:05:53 -0300
Verifique em <https://validar.fgf.gov.br>

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo da Silva Viana

Documento assinado digitalmente
RODRIGO DA SILVA VIANA
Data: 06/04/2024 14:13:02 -0300
Verifique em <https://validar.fgf.gov.br>

Examinador Interno: Prof. Dr. Lucas Meili

Documento assinado digitalmente
LUCAS MEILI
Data: 05/05/2024 11:02:43 -0300
Verifique em <https://validar.fgf.gov.br>

Examinador Externo: Prof. Dr. Ueslen Rocha Silva

Documento assinado digitalmente
UESLEN ROCHA SILVA
Data: 06/04/2024 12:14:26 -0300
Verifique em <https://validar.fgf.gov.br>

Mestrando: Carlos Americo Lechuga Puma

Documento assinado digitalmente
CARLOS AMERICO LECHUGA PUMA
Data: 06/05/2024 14:09:52 -0300
Verifique em <https://validar.fgf.gov.br>

Dedico este trabalho a Deus, que sempre me acompanha desde o céu, à minha mãe, Maria Puma Fernandez, ao meu pai, Américo Lechuga Córdova, à minha irmã, Maria Diana Lechuga Puma, aos meus amigos, quase irmãos, Melvin e Edgar, e acima de tudo, para uma pessoa especial e excepcional que sempre me apoiou com muito amor, Nayara Macena Gomes.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por todo o cuidado, amor, educação e incentivo.

A minha irmã, Diana, que em muito me ajudou para que eu chegasse até aqui, por todo seu carinho.

À professora Camila que me deu a oportunidade de trabalhar com ela e com uma equipe maravilhosa.

Ao professor Rodrigo por todo apoio, paciência e confiança que me deu nesse novo caminho que tomei.

Aos professores Irinaldo, Ticiano e Magna, que me acolheram, aconselharam, cederam espaço e estiveram presentes durante minha permanência no ICF.

Ao Daniel de Brito que foi como um irmão no Brasil, “Gracias, Chico”.

A minha amiga Debora do IQB, que com um sorriso alegrava nossa manhã de laboratório.

Aos colegas de laboratório, Anthony, Maria Eduarda, Bruno e Izabel.

À LumiAm do IQB.

Ao Laboratório de Tecnano por todo o apoio

A todos nossos parceiros de pesquisa o IFAL, laboratório de terras raras BSTR – Departamento de química fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

Ao grupo Coimbra que me deu a oportunidade de fazer mestrado no Brasil.

À Universidade Federal de Alagoas e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas pela oportunidade de aprendizado.

A minha tricentenária Universidade Nacional de San Antonio Abad de Cusco pela formação acadêmica, cultural e de valores morais.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os hidróxidos lamelares de terras raras (LReHs) constituem uma família de materiais inorgânicos com carga positiva, caracterizados por troca aniônica, esfoliação propriedades elétricas, magnéticas e ópticas, entre outras propriedades, que têm despertado interesse em diversos campos da ciência dos materiais. A estratégia de introduzir metais mistos $\text{Eu}^{3+}/\text{Sb}^{3+}$ pode aumentar sinergicamente a luminescência, promovendo interações entre esses centros metálicos dentro do material hospedeiro. Este estudo foca-se na síntese de hidróxidos lamelares de európio contendo Sb^{3+} ($\text{LEu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{H-Cl}$ ($x = 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25$ e $0,30$)) pelo método hidrotérmico. A análise por difração de raios X (XRD) confirmou que os hidróxidos lamelares de Európio (LEuH-Cl) e os hidróxidos lamelares de Európio contendo Sb^{3+} ($\text{LEu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{H-Cl}$) obtidos, possuem estruturas semelhantes ao padrão do hidróxido lamelar de Itérbio (LYbH-Cl), exibindo alto grau de cristalinidade, embora os compostos com $x > 20\%$ apresentem redução no tamanho e na cristalinidade do cristalito devido ao aumento das concentrações de Sb^{3+} nas lamelas hospedeiras. A análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) revelou a presença quase quantitativa de európio, cloro e antimônio, enquanto a HG-AFS revelou a quantidade de antimônio nos compostos obtidos. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou alterações na morfologia, de forma quase hexaédrica para esférica. Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) exibiram bandas correspondentes a modos de oscilação (MO) e grupos hidroxila (-OH) em intervalos de ondas de $473\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ e $3500\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. A análise termogravimétrica (TGA) revelou eventos de perda de massa e maior estabilidade nos compostos contendo antimônio. A espectroscopia UV-visível por reflectância difusa (DRS) indicou transições de Sb^{3+} à medida que o conteúdo de antimônio aumentava, e os estudos de fotoluminescência demonstraram transferência de energia de Sb^{3+} para Eu^{3+} , intensificando a fotoluminescência de Eu^{3+} . Por fim, os ensaios de citotoxicidade e viabilidade celular demonstraram que os materiais são inócuos e biocompatíveis, sugerindo sua aplicabilidade tanto em áreas físico-químicas quanto em biológicas e biomédicas.

Palavras chaves: Hidróxido Lamelar de Európio; Antimônio; Luminescência; Transferência de Energia $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$

ABSTRACT

Layered rare earth hydroxides (LReHs) represent a family of inorganic materials with positive charge, characterized by anion exchange, exfoliation, electrical, magnetic, and optical properties, which have garnered interest in various fields of materials science. The strategy of introducing mixed $\text{Eu}^{3+}/\text{Sb}^{3+}$ metals can synergistically enhance luminescence by promoting interactions between these metallic centers within the host material. This study focuses on the synthesis of layered europium hydroxides containing Sb^{3+} ($\text{LEu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{H-Cl}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, \text{ and } 0.30$)) via the hydrothermal method. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed that the obtained layered europium hydroxide (LEuH-Cl) and layered europium hydroxides containing Sb^{3+} ($\text{LEu}_{1-x}\text{Sb}_x\text{H-Cl}$) structures are similar to the layered terbium hydroxide (LYbH-Cl) standard, exhibiting a high degree of crystallinity, although compounds with $x > 20\%$ showed a reduction in crystallite size and crystallinity due to increased concentrations of Sb^{3+} in the host lamella. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) revealed the quasi-quantitative presence of europium, chlorine, and antimony, while HG-AFS quantified the actual amount of antimony in the obtained compounds. Scanning electron microscopy (SEM) showed morphology alterations from quasi-hexahedral to spherical. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectra exhibited bands corresponding to oscillation modes (MO) and hydroxyl groups (-OH) in wave intervals of $473\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ and $3500\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$, respectively. Thermogravimetric analysis (TGA) revealed mass loss events and greater stability in compounds containing antimony. UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (DRS) indicated Sb^{3+} transitions as the antimony content increased, and photoluminescence studies demonstrated energy transfer from Sb^{3+} to Eu^{3+} , enhancing Eu^{3+} photoluminescence. Finally, cytotoxicity and cell viability assays demonstrated that the materials are harmless and biocompatible, suggesting their applicability in both physicochemical and biological and biomedical fields.

Keywords: Layered europium hydroxide; antimony; luminescence; $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação da estrutura da brucita	19
Figura 2 - Estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares.....	20
Figura 3 - LReHs sintetizados por Gándara e colaboradores a) LReH- ânion naftaleno-2,6-dissulfonato e b) LReH - ânion antraquinona-2,6-dissulfonato	22
Figura 4 - Representação de hidróxido lamelar de itérbio (Re = Yb) intercalado com ânions antraquinona-2,6-dissulfonato (AQDS ²⁻)	24
Figura 5 - Íon európio e seus três tipos de coordenação.....	24
Figura 6 - Representação estrutural de hidrocloreto de európio	25
Figura 7 - Representação da estrutura cristalina de Y(OH) ₂ NO ₃	26
Figura 8 - Representação da estrutura cristalina de a)Gd ₂ (OH) ₄ SO ₄ .2H ₂ O e b)Gd ₂ (OH) ₄ SO ₄	27
Figura 9 - Projeção cristalográfica do hidróxido lamelar de érbio em lamelas intercalado com ânion etanodissulfonato(Er, azul; O, vermelho; S, amarelo; C, azul-petróleo).....	28
Figura 10 - Representação estrutural de hidróxido lamelar interlamelar o ânion naftaleno-1,5dissulfonato.....	29
Figura 11 - Fotoluminescência a) espectro de excitação e b) espectro de emissão de Eu(OH) _{2.5} Cl _{0.5} .0.8H ₂ O à temperatura ambiente, monitorados a 612 nm e 395 nm, respectivamente.	36
Figura 12 - Mecanismo de transferência de energia de hidróxido lamelar de gadolínio em camadas sensibilizado dopado com térbio. As setas 1 a 3 indicam processos de transferência de elétrons.....	37
Figura 13 - Compósito MoS ₄ /OS-LEuH mostrando estruturas versáteis e comportamentos de luminescência em diferentes sistemas de dispersão: <i>Quenching</i> da fotoluminescência em formamida pura (A) e emissão drasticamente aumentada no caso da presença de água (B). ..	40
Figura 14 - Representação esquemática de a) NO ₃ -LTbH b)Aspirina-LTbH 1:1 c) Aspirina-LTbH 1:2	42
Figura 15 - Padrões experimentais de XRD para LEuH-Cl (linha preta) e LYbH-Cl simularam dados cristalográficos obtidos (linha cinza)	51
Figura 16 - Representação dos números de coordenação de Eu ⁺³ no material lamelar LEuH-Cl	52

Figura 17 - Padrões experimentais de difração de raios-X para Acetato de Antimônio (linha roxa), LEuH-Cl (linha preta), LEuH:5%Sb (linha azul), LEuH:10%Sb (linha vermelha), LEuH:15%Sb (linha verde), LEuH:20%Sb (linha rosa), LEuH:25%Sb (linha laranja) e LEuH:30%Sb (linha cinza).....	53
Figura 18 - Padrões experimentais de XRD para LEuH:30%Sb (linha cinza), LEuH:35%Sb (linha roxa), LEuH:40%Sb (linha amarela), LEuH:45%Sb (linha verde) e LEuH:50%Sb (linha Azul).....	54
Figura 19 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (SEM) para A-B) LEuH-Cl, C-D) LEuH:5%Sb, E-F) LEuH:10%Sb, G-H) LEuH:15%Sb, I-J) LEuH:20%Sb, K-L) LEuH:25%Sb e M-N) LEuH:30%Sb	55
Figura 20 - Espectros FT-IR de A) LEuH-Cl e LEuH:x%Sb B) faixa dos metais.....	60
Figura 21 - Análise termogravimétrica (TGA) realizada sob uma atmosfera de nitrogênio para as amostras sintetizadas: LEuH-Cl e LEuH:x%Sb.....	62
Figura 22 - UV/Vis DRS para LEuH-Cl (linha preta), LEuH:5%Sb (linha azul), LEuH:10%Sb (linha vermelha), LEuH:15%Sb (linha verde), LEuH:20%Sb (linha rosa), LEuH:25%Sb (linha laranja), LEuH:30%Sb (linha cinza).....	64
Figura 23 - Espectros de excitação (linhas pontilhadas; $\lambda_{em} = 616 \text{ nm}$) e emissão (linhas completas; $\lambda_{exc} = 393 \text{ nm}$) para LEuH-Cl (linha preta), LEuH:5% Sb (linha azul), LEuH:10% Sb (linha vermelha) e LEuH:15% Sb (linha verde), LEuH:20% Sb (linha rosa), LEuH:25% Sb (linha laranja), LEuH:30% Sb (linha cinza)	65
Figura 24 - Razão de intensidade de excitação para Sb^{3+} (ISb: $\lambda_{ex} = 274 \text{ nm}$) e Eu^{3+} (IEu: $\lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$)	66
Figura 25 - Diagrama dos níveis de energia dos íons Sb^{3+} e Eu^{3+}	67
Figura 26 - Medições de decaimento de fotoluminescência ($\lambda_{exc} = 393 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 616 \text{ nm}$) para LEuH-Cl (linha preta), LEuH:5% Sb (linha azul), LEuH:10% Sb (linha vermelha), LEuH:15% Sb (linha verde), LEuH:20% Sb (linha rosa), LEuH:25% Sb (linha laranja) e LEuH:30% Sb.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Densidade de carga superficial de hidróxidos lamelares metálico em compostos lamelares inorgânico de troca iônica	32
Tabela 2 - Valores experimentais do ângulo de difração (2θ), largura total à meia altura (FWHM), espaçamento d do plano (010) (d(010)), grau de cristalinidade (χ) e tamanho de cristalito para os materiais LEuH-Cl sem antimônio e LEuH:x% Sb	54
Tabela 3 - Análise elementar <i>semi-quantitativo</i> EDX de LEuH-Cl and LEuH:x% Sb (x = 5, 10, 15, 20, 25 e 30%).....	58
Tabela 4 - Sb total contendo nas lamelas mediante HG AFS.....	59
Tabela 5 - Dados experimentais de perda de massa obtidos a partir de termogramas TGA e avaliados dentro de três faixas de temperatura (entre 100-180°C, 200-300°C e 500-750°C) para os materiais LEuH-Cl e LEuH:x% Sb.....	63
Tabela 6 - Valores experimentais da razão de assimetria (R02/01) para os compostos LEuH-Cl, LEuH:5%Sb, LEuH:10%Sb, LEuH:15%Sb, LEuH:20%Sb, LEuH:25%Sb, LEuH:30%Sb obtidos dos espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 393 \text{ nm}$).....	66
Tabela 7 - Vida útil experimental de 5D0 (τ_1 , τ_2 e τ_{avg}), fatores pré-exponenciais (A1 e A2) e valor de r-quadrado (r^2) para LEuH-Cl, LEuH:%Sb, LEuH:10%Sb, LEuH:15%Sb, LEuH:20%Sb, LEuH:25%Sb e LEuH:30%Sb ($\lambda_{exc} = 393 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 616 \text{ nm}$),.....	68
Tabela 8 - Ensaio de citotoxicidade com macrófagos J774.A1- MTT: Concentrações: 1000, 100, 10,1 e 0,1 $\mu\text{g/ml}$	69

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação de materiais inorgânicos lamelares de acordo com suas cargas elétricas.....	18
Quadro 2 - Composições Químicas M^{2+} e M^{3+} reportadas na literatura para obtenção dos HDLs	21

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - % de células viáveis em 1000, 100 e 10 µg/ml para LEuH-Cl e LEuH:x%Sb. Foi determinado a significância estatística ($p < 0,05$) dos resultados mediante o análise de variância unidirecional (ANOVA) 70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

u.a.	Unidades arbitrárias
2D	Bidimensional
EDX	Espectrometria de Fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (do inglês, Energy Dispersive X-ray)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, Fourier HDL Hidróxido Duplo Lamelar
LReH	Hidróxidos lamelares de terras raras
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
HG AFS	Espectrometria de Fluorescência atômica com geração de hidretos
MTT	([3-(4,5-Dimetiltiazol-2-il)-2,5-Difenil Brometo de Tetrazólio)
Re	Terras raras
Sb ³⁺	Antimônio trivalente
Sb ⁵⁺	Antimônio pentavalente
TGA	Termogravimetria (do inglês, Thermogravimetric Analysis)
XRD	Difração de Raios X em pó (do inglês, <i>Powder X-Ray diffraction</i>)

SUMÁRIO

1	Introdução.....	15
2	Revisão bibliográfica.....	17
2.1	Compostos inorgânicos lamelares	17
2.1.1	Lamelas positivamente carregadas	19
2.1.2	Hidróxidos duplos lamelares (HDLs).....	19
2.1.3	Hidróxidos lamelares de terras raras (LREHs).....	22
2.1.3.1	Categoria LREH-I.....	23
2.1.3.2	Categoria LREH-II	25
2.1.3.3	Categoria LREH-III	27
2.1.3.4	Métodos de Síntese	29
2.1.3.5	Propriedades dos LReH	31
2.1.3.5.1	Reações de troca aniônica	31
2.1.3.5.2	Esfoliação	33
2.1.3.5.3	Propriedades luminescentes	34
2.1.3.5.4	Propriedades magnéticas	38
2.1.3.5.5	Propriedades catalíticas	38
2.1.3.6	Aplicações dos hidróxidos lamelares de terras raras	39
3	Objetivos	43
3.1	Objetivo geral	43
3.2	Objetivos específicos	43
4	Metodologia	44
4.1	Material.....	44
4.1.1	Reagentes.....	44
4.1.2	Síntese do hidróxido lamelar de európio (LEuH-Cl).....	44

4.1.3	Síntese do hidróxido lamelar de európio contendo antimônio (Sb^{+3}) materiais LEuH:x% Sb (x = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 50%)	45
4.2	Caracterização.....	45
4.2.1	Difração de raios X (DRX).....	45
4.2.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	46
4.2.3	Termogravimetria (TGA)	46
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
4.2.5	Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	47
4.2.6	Espectroscopia de refletância difusa UV-vis (UV-vis DRS).....	47
4.2.7	Espectrometria de fotoluminescência.....	48
4.2.8	Espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos (HG AFS) . .	49
4.2.9	Ensaio de viabilidade celular	49
5	Resultados e discussão	51
5.1.1	Avaliação estrutural e morfológica do LEuH-Cl e LEuH:x% Sb	51
5.1.2	Análise composicional, química e térmica	58
5.1.3	Propriedades ópticas	63
5.1.4	Ensaio de citotoxicidade e viabilidade celular	68
6	Conclusão	71
	REFERENCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

Os hidróxidos lamelares de terras raras (LReHs) têm recebido significativa atenção devido às suas características estruturais únicas e aplicações versáteis (ALESHIN et al., 2019; BAI et al., 2021). Esses materiais, possuem fórmula geral $\text{Re}_2(\text{OH})_{6-x}(\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n \text{H}_2\text{O}$, onde A^{m-} é um ânion intercalado, Re é um elemento terra rara, onde $x = 1$ ou 2 , $n = 0 - 2$ (YAPRYNTSEV; BARANCHIKOV; IVANOV, 2020). Elas possuem um arranjo em lamelas, constituídas de hidróxido metálico, as quais são carregadas positivamente intercaladas com ânions trocáveis. A capacidade de intercalar diferentes espécies dentro dos espaços interlamelares dos LReHs levou ao *design* de materiais funcionais com propriedades notáveis, tornando-os candidatos promissores para aplicações como sensores (GUO et al., 2019; SU et al., 2018), liberação de medicamentos (GU et al., 2020; LI et al., 2023a) e sistemas de imageamento (STRIMAITE et al., 2021).

Entre outras terras raras, os íons Eu^{3+} têm ganhado destaque entre as espécies capazes de constituir eficientemente a estrutura em lamelas de LReH devido às suas notáveis propriedades fotoluminescentes resultantes de transições intraconfiguracionais *f-f*, que incluem emissão de luz predominantemente vermelha, elevados valores de tempo de vida (maior que 10^{-4} s), deslocamento de Stokes de até 100 nm e sinais estreitos e bem definidos. Essas propriedades ópticas tornam esses íons viáveis para uso nas mais diversas áreas, como no desenvolvimento de dispositivos emissores de luz (KHAN et al., 2020; YE et al., 2021) sensores químicos (GU et al., 2022), carregadores de medicamentos (STRIMAITE et al., 2021), imageamento (XU et al., 2018) e termômetros luminescentes (RODINA et al., 2021).

Os íons trivalentes de antimônio também têm atraído atenção devido ao seu comportamento luminescente. Esses íons incorporados em diferentes materiais hospedeiros exibem características essenciais, como centros ativadores eficientes e uma banda de emissão ampla na região azul do espectro (MASAI et al., 2012a; WEN; SUN; KIM, 2011). Assim, a interação entre íons Sb^{3+} e a estrutura hospedeira pode levar a propriedades luminescentes aprimoradas e à exploração de novas propriedades ópticas.

Diante deste cenário, o desenvolvimento de materiais constituídos de $\text{Eu}^{3+}/\text{Sb}^{3+}$ pode aumentar sinergicamente a luminescência ao promover interações entre esses centros metálicos dentro do material hospedeiro. Um fenômeno particular é a transferência de energia entre os íons Sb^{3+} e Eu^{3+} , o que pode influenciar o comportamento luminescente geral do material. Neste trabalho, descrevemos a obtenção, pela primeira vez, de um novo hidróxido

lamelares de terras raras constituído dos íons metálicos $\text{Eu}^{3+}/\text{Sb}^{3+}$ ($\text{LEuH:x}\%\text{Sb}$, onde x varia de 0 a 30%) pelo método hidrotérmico, bem como apresentamos a caracterização das propriedades estruturais, térmicas e morfológicas e um estudo fotofísico detalhado de todos os materiais. Além disso, os resultados preliminares de citotoxicidade sugerem que o presente material tem potencial aplicação biológica como um biomarcador luminescente e carregador de medicamentos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPOSTOS INORGÂNICOS LAMELARES

Os silicatos em lamelas, incluindo argilas, constituem três quartos das rochas sedimentares da crosta terrestre. Elas foram criadas como resultado do intemperismo hiperbárico, basaltos, granitos e especialmente cinzas vulcânicas, copos, tufos e diferentes tipos de pedra-pomes. As argilas, que fazem parte do grupo dos aluminossilicatos lamelares naturais, têm sido utilizadas há muito tempo por suas propriedades de adsorção e depois passaram a ser usadas como catalisadores de reações orgânicas.

A maioria dos silicatos em lamelas é composta principalmente por dois fragmentos estruturais: uma rede de silício-oxigênio tetraedros SiO_4 (a rede T) e a rede de octaedros alumínio-oxigênio $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ (a rede O) (ROZENGART; V'YUNOVA; ISAGULYANTS, 1988).

A Busca de novos compostos lamelares promoveu a sintetize de novos materiais dos quais podemos mencionar aos silicatos lamelares, materiais baseado no grafite, materiais óxidos supercondutores, metais de transição em lamelas, dicalcogenuros MX_2 ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) e materiais de troca iônica a base de hidróxidos metálicos. Os materiais lamelares podem ser classificados comparando as forças intermoleculares que mantêm as lamelas unidas (empilhadas), sendo em primeiro lugar, as forças eletrostáticas, ligações de hidrogênio e Van der Waals (PIERSON, 1993).

Os compostos lamelares inorgânicos pode-se classificar por suas cargas, conforme pode ser observado no Quadro 1. Entre os materiais lamelares inorgânico carregado positivamente incluem três grupos de hidróxidos em lamelas, nomeadamente, hidróxidos duplos lamelares (HDLs), hidróxidos lamelares simples e hidróxidos lamelares de terras-raras (LReHs) (YAPRYNTSEV; BARANCHIKOV; IVANOV, 2020). Neste trabalho, serão detalhadamente descritos dois grupos de materiais lamelares: os HDLs e os LReHs

Quadro 1 - Classificação de materiais inorgânicos lamelares de acordo com suas cargas elétricas.

Materiais	Composição Química
Lamelas eletricamente neutras	
Lamelas dielectricas	
Argilas: Caulinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Argilas: Serpentina	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Cianeto de níquel	$Ni(CN)_2$
Nitreto de boro hexagonal	h-BN
Lamelas condutoras	
Grafite	C
Dichalcogenetos de metais de transição	MX_2 (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Bi, Mo, W; X = S, Se, Te)
Carbonetos e nitretos metálicos, fases MAX e MXene	$M_{n+1}(A)_mX_n$ (n = 1- 3; m = 0, 1; M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Bi, Mo, W; A = Si, Ge, Al, S, Sn; X = C, N),
Oxifosfatos metálicos	$MOPO_4$ (M = V, Nb, Ta)
Lamelas eletricamente carregadas	
Lamelas negativamente carregadas	
Argilas: montmorilonita	$Na_x(Al_{2-x}Mg_x)(Si_4O_{10})(OH)_2$
Argilas: Saponita	$Ca_{x/2}Mg_3(Al_xSi_{4-x}O_{10})(OH)_2$
Argilas: Vermiculita	$(Na,Ca)_x(Mg_{3-x}Li_xSi_4O_{10})(OH)_2$
Argilas: Moscovita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
β -Alumina	$NaAl_{11}O_{17}$
Óxidos complexos de metais de transição e metais alcalinos	$M'XO_2$ (M' é metal alcalino; X = Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni)
Perovskitas em Lamelas: - Fases de Ruddlesden - Popper	$M_{n+1}X_nO_{3n+1}$ (M são elementos do Grupo 1 - Grupo 3; X são elementos de transição)
- Fases Dion - Jacobson	$M'Re_{n-1}X_nO_{3n+1}$ (M' é um metal alcalino; Re = elemento de terras raras; X = Nb, Ta)
- Fases Aurivillius	$(Bi_2O_2)M_{n-11}X_nO_{3n+1}$ (M são elementos do Grupo 1 - Grupo 3; X são elementos de transição)
Lamelas positivamente carregadas	
Hidróxidos duplos lamelares	$[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]_{A_{n-x/n}} \cdot m H_2O$
Hidróxidos lamelares de metais de transição	$M''_2(OH)_3X^-$ (M'' = Co, Cu, Ni, Mn, Zn; X ⁻ = NO ₃ ⁻ , AcO ⁻ , Cl ⁻)
Hidróxidos lamelares de terras raras: - Categoria LReH-I	$Re_2(OH)_5(A^{m-})_{1/m} \cdot n H_2O$ (Re = elementos de terra rara, A ^{m-} = ânion, n = 1- 2)
- Categoria LReH-II	$Re(OH)_2(A^{m-})_{1/m} \cdot n H_2O$ (n = 0- 2)
- Categoria LReH-III	$Re_2(OH)_{5-x}(A^{m-})_{(1+x)/m} \cdot n H_2O$ (n = 0- 2; 0 < x < 1)
Boemita	AlOOH
Oxihidróxido de antimônio	$[Sb_4O_4(OH)_2](O_3SCH_2CH_2SO_3) \cdot H_2O$

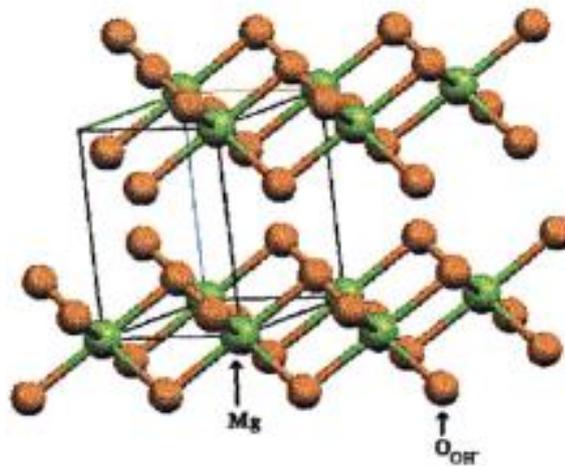
Fonte: adaptado de YAPRYNTSEV; BARANCHIKOV; IVANOV, 2020.

2.1.1 Lamelas positivamente carregadas

2.1.2 Hidróxidos duplos lamelares (HDLs)

Os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são compostos lamelares bidimensionais 2D da família de compostos inorgânicos com carga positiva (YAPRYNTSEV; BARANCHIKOV; IVANOV, 2020). Estes são também conhecidos como argilas aniônicas, compostos tipo hidrotalcita, ou do tipo brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, por apresentarem semelhança estrutural, formando sistemas lamelares com estruturas octaédricas coordenados por grupos hidróxidos, como se observa na Figura 1 (CUNHA et al., 2010).

Figura 1- Representação da estrutura da brucita

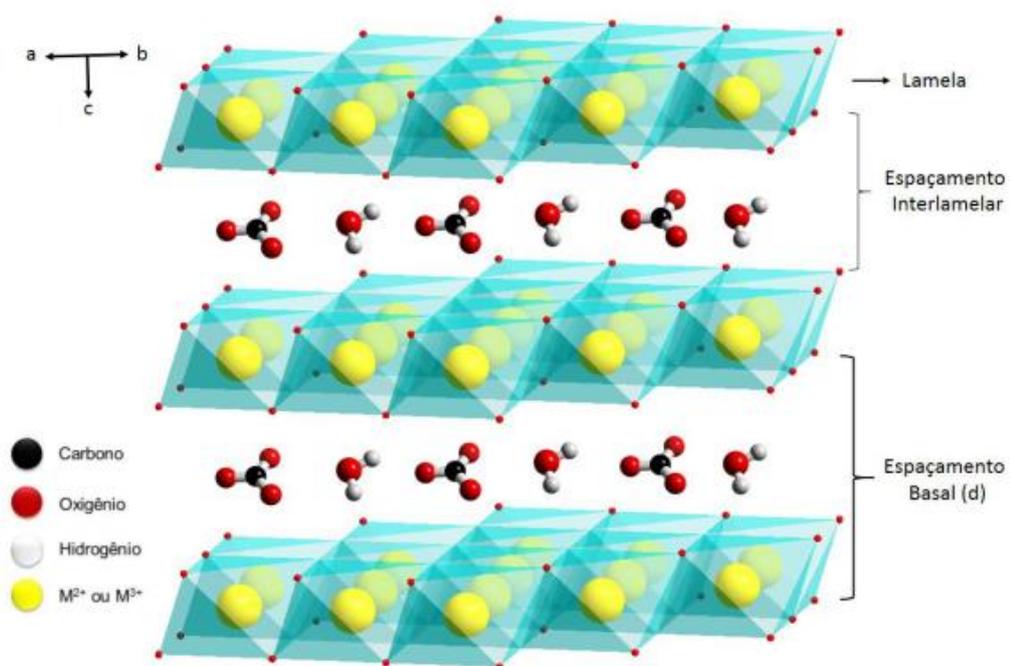


Fonte: Adaptada de CARBAJAL ARÍZAGA, 2004.

O que diferencia os HDLs da brucita é que alguns cátions divalentes M^{2+} são substituídos isomorficamente por cátions trivalentes M^{3+} , como resultado da substituição heterovalente, as lamelas adquirem uma carga residual positiva, que para ter estabilidade é necessária a presença de ânions entre as lamelas alcançando a eletroneutralidade do sistema (BENÍCIO et al., 2015). Na Figura 2, pode-se observar a desenho representativo de um HDLs. Estes materiais são representados pela fórmula química: $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})_2] \text{A}^{-n}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, onde M^{2+} são cátions divalentes podem ser Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} (61 - 95 pm), M^{3+} são cátions trivalentes que podem ser Al^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} e Fe^{3+} (54 - 64 pm) e A^{-n} é um ânion com valência n, incorporado no espaço interlamelar, que poderiam ser

halogênios (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , etc), não-metais oxoânions: (BO_3^{-3} , CO_3^{-2} , NO_3^- , HPO_4^{-2} , SO_4^{-2} , etc), ânions oxometálicos (VO_4^{-3} , CrO_4^{-2} , MnO_4^- , etc), complexos aniônicos de metais de transição (elementos *d* e *f*): $Fe(CN)_6^{-2}$, ânions orgânicos ($-COO^-$, $-PO_3^-$, $-SO_3^-$), biomoléculas aniônicas (aminoácidos, enzimas, proteínas, DNA, TPA, etc.) e polímeros aniônicos: poli(estireno sulfonato), poli(metil metacrilato), dentre outros (HE et al., 2005). Os cátions metálicos são acomodados nos centros do octaedro, e cada cátion contém seis íons OH^- que são apontados para os cantos formando as lamelas bidimensionais infinitas ao longo do espaço (EVANS; SLADE, 2005).

Figura 2 - Estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares.



Fonte: Adaptada de SANTOS BARRETO, 2023.

Além da organização espacial dos HDLs deve-se considerar também, a natureza dos cátions metálicos M^{2+}/M^{3+} , e sua razão molar. Esses são fatores importantes que determinam as propriedades como cristalinidade e troca iônica na estruturação do material lamelar. Desta forma, o aumento nesta razão leva a diminuição da cristalinidade do material, e uma redução, dificulta a capacidade de troca iônica (AHMED et al., 2012). Esta razão molar pode variar em uma faixa de 2:1 a 4:1, por exemplo na fórmula $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{2+} A_{x/n}^- \cdot mH_2O$, x corresponde à razão molar na faixa de $0,2 \leq x \leq 0,33$, sendo este intervalo mais adequado para síntese de HDLs. Além disso, todos os íons divalentes e trivalentes devem necessariamente apresentar raio iônico dentro da faixa de 0,50 a 0,80 Å para formar os HDLs, se um dos raios iônicos são superiores parece ser que perde-se a coordenação octaédrica pela abertura de um

lado do octaedro no domínio interlamelar, levando a uma coordenação adicional com uma molécula de água interlamelar (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018).

No Quadro 2, mostra-se as combinações comuns de cátions M^{2+} e M^{3+} usadas para obter HDLs,

Quadro 2 - Composições Químicas M^{2+} e M^{3+} reportadas na literatura para obtenção dos HDLs

M^{+2}/M^{+3}	Al^{+3}	Ga^{+3}	Sc^{+3}	Cr^{+3}	Mn^{+3}	Fe^{+3}	Co^{+3}
Mg^{+2}	x	x	x	x	x	x	x
Ca^{+2}	x	x	x			x	x
Mn^{+2}	x						
Fe^{+2}	x					x	
Co^{+2}	x	x		x		x	x
Ni^{+2}	x	x		x	x	x	x
Cu^{+2}	x			x		x	
Zn^{+2}	x	x		x		x	x

Fonte: Adaptado de FORANO et al., 2013.

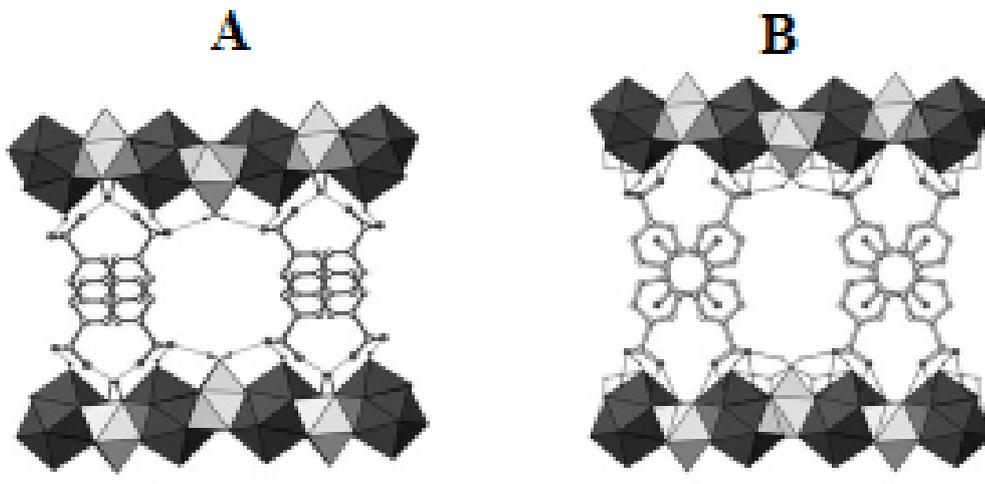
Com referência à síntese desses compostos, tradicionalmente, os HDLs são sintetizados usando métodos chamados “química suave”, no entanto, eles também podem ser obtidos por síntese mecanoquímica ou eletroquímica, sendo atualmente a técnica mais utilizada a co-precipitação, incluindo precipitação homogênea (YAPRYNTSEV; BARANCHIKOV; IVANOV, 2020).

Pela variação composicional nas lamelas e dos ânions intercaláveis, levam a uma diversidade de aplicações destes materiais, como tratamento de águas residuais, trocador de íons, retardador de chama sem halogênio, antiácidos, estabilizadores para polímeros, produtos farmacêuticos e agrícolas, materiais eletrofotográficos, catalisadores e/ou precursores de catalisadores (MISHRA; DASH; PANDEY, 2018; BENÍCIO et al., 2015).

2.1.3 Hidróxidos lamelares de terras raras (LREHs)

O interesse em novos sistemas híbridos lamelares baseados em HDLs e compostos de coordenação metal-orgânicos baseados em elementos de terras raras, levou à descoberta de uma nova família de compostos inorgânicos em lamelas, os conhecidos como hidróxidos lamelares de terras raras (LREHs). Este termo *LREHs* foi introduzido no ano 2006 por Gándara e colaboradores, que foram os pioneiros na determinação das estruturas cristalinas de compostos em lamelas da fórmula geral $[\text{Re}_4(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]_n\text{A}^{n-}$ (Re = Y, Dy, Ho, Yb; A^{n-} = naftaleno-2,6-dissulfonato ou antraquinona-2,6-dissulfonato ânion), apresentado na Figura 3. Sua publicação foi seguido por uma série de estudos para sintetizar LREHs contendo certos ânions inorgânicos mais simples, como cloreto, nitrato ou sulfato (YAPRYNTSEV; BARANCHIKOV; IVANOV, 2020; GÁNDARA et al., 2006).

Figura 3 - LREHs sintetizados por Gándara e colaboradores a) LREH- ânion naftaleno-2,6-dissulfonato e b) LREH - ânion antraquinona-2,6-dissulfonato



Fonte: adaptado de GÁNDARA et al., 2006.

Em 2008, o grupo de pesquisa de Andrew M. Fogg reportou a síntese e caracterização de uma nova série de hidróxidos de terras-raras com haletos intercalados, com fórmula geral $[\text{Re}_2(\text{OH})_5\text{X}_{1.5}\text{H}_2\text{O}]$, onde Re = Y, Dy, Er e Yb e X = Cl e Br (POUDRET et al., 2008). Sasaki e colaboradores especificaram dois principais categorias de LREHs, LREH-I do fórmula geral $\text{Re}_2(\text{OH})_5(\text{A}^{m-})_{1/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Re é um elemento de terras raras; $\text{A}^{m-} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$) e LREH-II do fórmula geral $\text{Re}_2(\text{OH})_4(\text{A}^{m-})_{2/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [Re é um elemento de terras raras; $\text{A}^{m-} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{O}_3\text{S}(\text{CH}_2)_n \text{SO}_3^-$ ($n = 3, 4$)] (LIANG; MA; SASAKI, 2014). Enquanto,

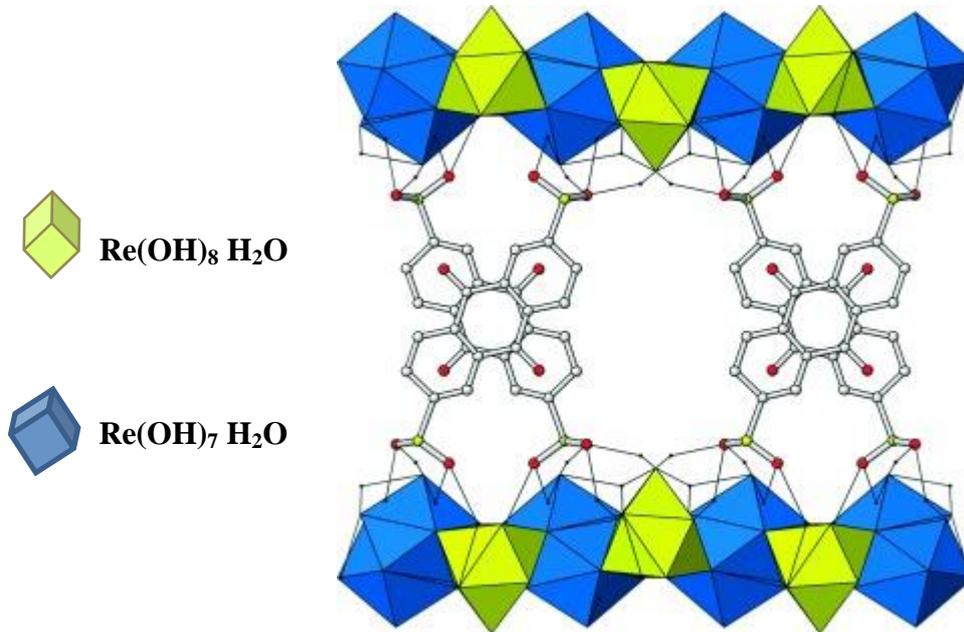
Wang e colaboradores consideraram três categorias, nomeando-as como fases *25I*, *24I* e *12I*. A fase *25I* de fórmula geral $\text{Re}_2(\text{OH})_5(\text{A}^{\text{m-}}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Re é um elemento de terras raras; $\text{A}^{\text{m-}} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$; $n \approx 1,5$), a fase *24I* de fórmula geral $\text{Re}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Re é um elemento de terras raras; $n \approx 2,0$) e a fase *12I* de fórmula geral $\text{Re}(\text{OH})_2(\text{A}^{\text{m-}}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Re é um elemento de terras raras; $\text{A}^{\text{m-}} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$; $n = 0; 1$). As três categorias possuem estruturas em lamelas, no entanto, nos compostos *24I* e *12I*, os ânions presentes no espaço interlamelar são constituintes da esfera de coordenação do cátion de terras raras, enquanto nos compostos *25I* eles estão principalmente ligados eletrostaticamente às lamelas hospedeiras (WANG et al., 2017).

Para poder entender as diferentes configurações estruturais destas três categorias de hidróxidos lamelares de terras raras se irá abordar cada categoria mencionada anteriormente e discutidos nos tópicos a seguir.

2.1.3.1 Categoria LREH-I

As estruturas cristalinas dos seguintes hidróxidos lamelares de terras raras foram determinados: hidroxicloreto, hidroxinitrato e hidróxidos intercalados com ânions naftaleno-2,6-dissulfonato (NDS^{2-}) e ânions antraquinona-2,6-dissulfonato (AQDS^{2-}) (Figura 4), estas duas últimas foram as primeiras em ser sintetizadas como hidróxido de itérbio em lamelas intercalados com ânions antraquinona-2,6-dissulfonato e em lamelas de hidróxido de ítrio intercalado com ânions de naftaleno-2,6-dissulfonato, sendo estes os primeiros representantes de uma nova família de hidróxidos lamelares de terras raras híbridos orgânicos-inorgânicos. As lamelas hospedeiras foram construídas de cadeias alternadas formadas pela coordenação poliedros dos átomos Re com número de coordenação oito e nove, conectados através de grupos $\mu_3\text{-OH}$ compartilhados, além disso, os ânions formam ligações de hidrogênio com as lamelas (GÁNDARA et al., 2006).

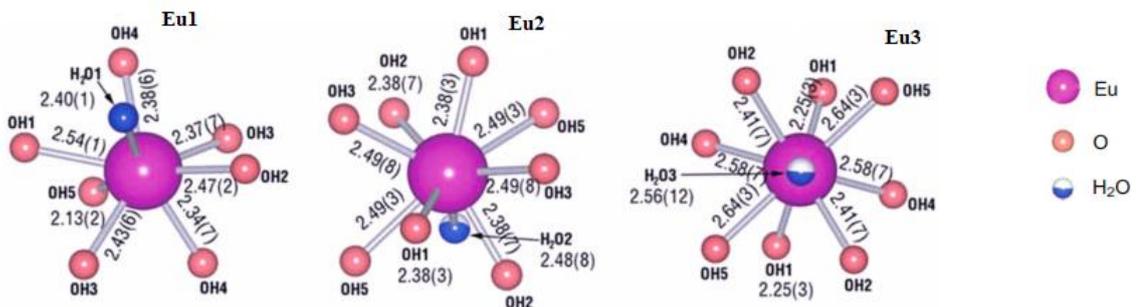
Figura 4 - Representação de hidróxido lamelar de itérbio (Re = Yb) intercalado com ânions antraquinona-2,6-dissulfonato (AQDS²⁻)



Fonte: Adaptada de GÁNDARA et al., 2006.

Um exemplo dos hidroxicloretos lamelares de terras raras, é o hidroxiclreto lamelar de európio, $[\text{Eu}_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_2]^+ \infty$, o qual apresenta três tipos de coordenação (três európios estruturalmente distintos): íon európio tipo 1 (*Eu1*) é rodeado por sete grupos OH e uma molécula de H₂O, tipo 2 e tipo 3 (*Eu2* e *Eu3*, respectivamente) são coordenados por oito grupos OH e uma molécula de H₂O, como se observa na Figura 5 (GENG et al., 2008a).

Figura 5 - Íon európio e seus três tipos de coordenação

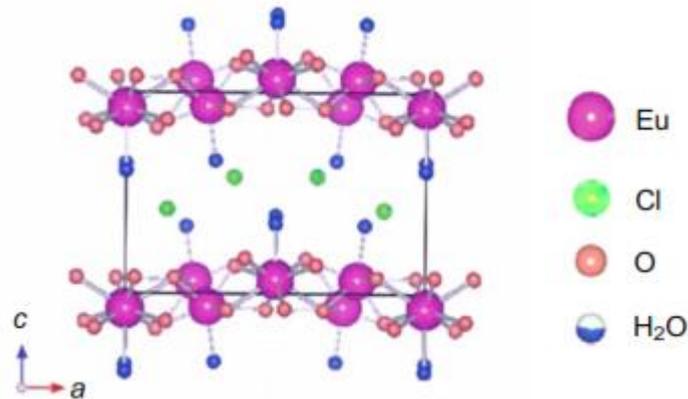


Fonte: adaptada de GENG et al., 2008a.

No caso dos hidroxicloretos de terras raras os ânions cloreto ocupam posições bem definidas no espaço interlamelar (ver Figura 6); na proximidade dos átomos de Cl e a molécula de água (~3,0 Å), o que sugere a formação de ligações entre eles. A distância interplanar *d*001 em estes compostos também está correlacionado com o grau de hidratação. O grau de hidratação depende do número de moléculas de água na coordenação esfera do

átomo Re, idealmente é 8. O refinamento da estrutura lamelar pelo método de Rietveld fornece os seguintes valores do grau de hidratação: 7,4; 6,3 e 7,2 para hidroxicloretos dos elementos do subgrupo cério (Nd, Sm e Eu) e 5,8; 5,6; 5,4 e 4,9 e para hidroxicloretos dos elementos do subgrupo ítrio (Tb, Dy, Ho e Er), respectivamente (GENG et al., 2008b).

Figura 6 - Representação estrutural de hidroxicloretos de európio



Fonte: Adaptado de GENG et al., 2008a.

A composição dos hidroxinitratos lamelares de terras raras é descrito pela fórmula geral $\text{Re}_2(\text{OH})_5\text{NO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Re} = \text{Y, La, Sm} - \text{Tm}$; $1 < n < 2$), a qual é análoga à fórmula geral para hidroxicloretos de terras raras, exceto que o ânion cloreto é substituído pelo íon nitrato (YAPRYNTSEV; BARANCHIKOV; IVANOV, 2020).

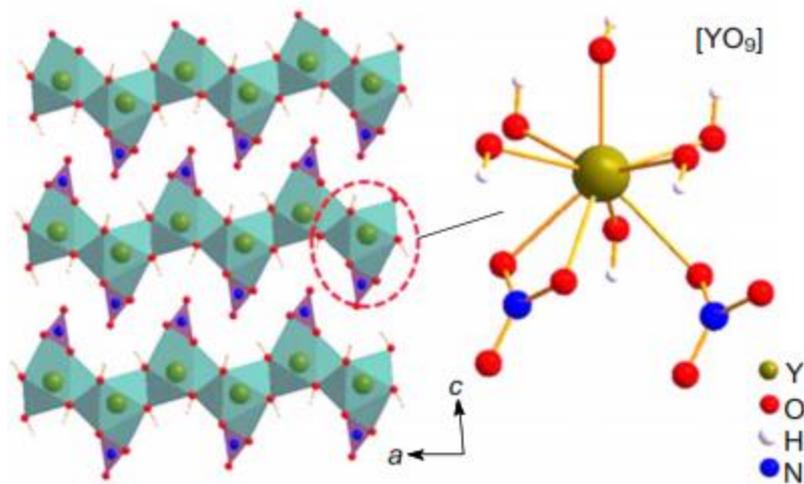
2.1.3.2 Categoria LREH-II

As estruturas cristalinas dos compostos da categoria II, apresentam a fórmula geral $\text{Re}(\text{OH})_2(\text{A}^{m-})_{1/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Re é um elemento de terras raras; $m = 1, 2$; $n = 0 - 2$), estas foram determinadas para correspondentes hidroxicloretos, hidroxinitratos, hidroxissulfatos e hidroxialcanodissulfonatos, sendo $\text{Re}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ($\text{Re} = \text{Y, Pr, Sm, Gd}$) as primeiras estruturas estudadas desta categoria no ano 1960, revelando a existência de dos polimorfos nos hidroxicloretos, monoclinicos (grupo espacial $P2_{1/m}$) e ortorrômbicas (grupo espacial Pbnm ou Pbn21) (KLEVTSOVA; GLINSKAYA, 1969). Atualmente, quase todas as estruturas cristalinas dos lantanídeos hidroxicloretos foram determinados, exceto de La, Ce e Pm, esses compostos cristalizam no sistema monoclinico (grupo espacial $P2_{1/m}$), mas existem

lantanídeos mais pesados (Tm, Yb, Lu) que também podem cristalizar em o sistema ortorrômbico (grupo espacial $Pnma$) (YAPRYNTSEV; BARANCHIKOV; IVANOV, 2020).

Os hidroxinitratos de terras raras com formula geral $Re(OH)_2NO_3 \cdot nH_2O$ ($n = 0, 1$; $Re = La, Y, Pr, Nd, Sm$ e Gd) cristalizam no sistema monoclinico (grupo espacial $P2_1$ para $n = 0$ e $C2/m$ para $n = 1$). Um Re^{3+} desta categoria é coordenado por nove átomos oxigênio: seis de grupos hidroxila, dois dos grupos nitrato separados e um de uma molécula de água (LIANG; MA; SASAKI, 2014), como pode-se observar na Figura 7.

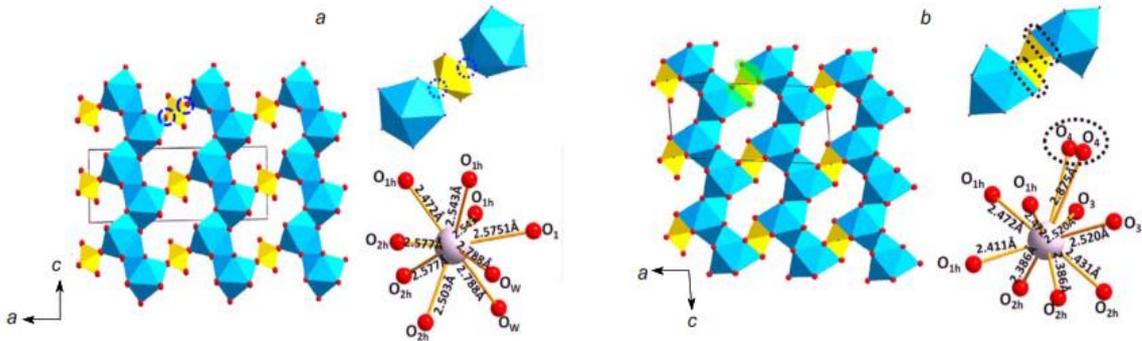
Figura 7 - Representação da estrutura cristalina de $Y(OH)_2NO_3$



Fonte: adaptada de SONG et al., 2017.

As estruturas cristalinas de hidroxissulfatos foram determinados hidratadas $[Re_2(OH)_4SO_4 \cdot 2H_2O]$; $Re = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$] e anidras $[Re_2(OH)_4SO_4]$; $Re = Eu, Lu, Y$], estes compostos cristalizam no sistema monoclinico (grupo espacial $A2/m$ para hidratados e $C2/m$ para fases anidras). O Re^{3+} na estrutura de hidroxissulfato hidratado esta cercado por seis átomos de oxigênio de grupos μ_3-OH , dois átomos de O de μ_2-H_2O e um átomo de O do ânion sulfato (Figura 8a). No caso da estrutura do hidroxissulfato anidro, o Re^{3+} também está rodeado por seis átomos de oxigênio de grupos μ_3-OH e três átomos de O do ânion sulfato (Figura 8b) (WANG et al., 2017).

Figura 8 - Representação da estrutura cristalina de a) $Gd_2(OH)_4SO_4 \cdot 2H_2O$ e b) $Gd_2(OH)_4SO_4$



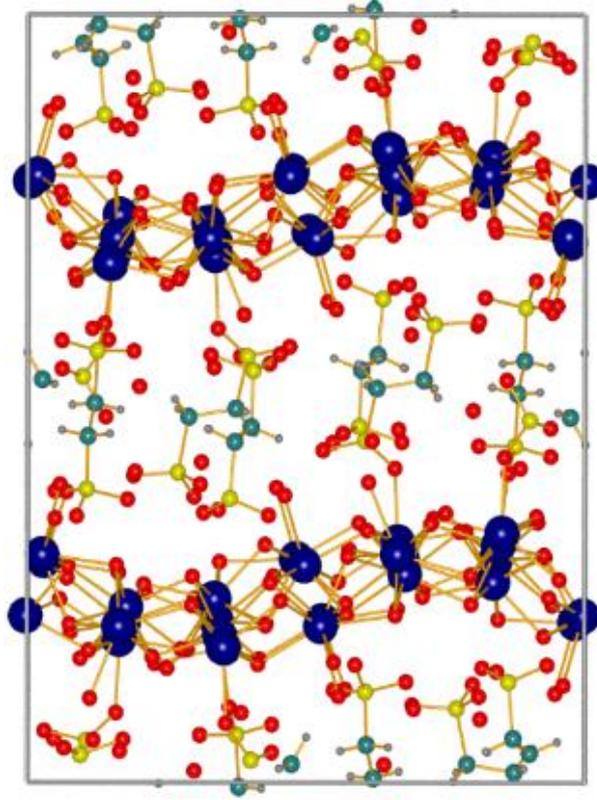
Fonte adaptada de WANG et al., 2017.

Finalmente, desta categoria temos os hidroxialcanodissulfonatos, apresentam a fórmula geral de $Re_2(OH)_4[O_3S(CH_2)_nSO_3] \cdot 2H_2O$ ($Re = La, Ce, Pr, Nd, Sm; n = 3, 4$) cristalizam no sistema monoclínico (grupo espacial $P2_1/m$). Eles são estruturalmente semelhantes aos hidroxissulfatos hidratados, exceto que nas lamelas catiônicas são ligadas por ânions alcanodissulfonato em vez de ânions sulfato (SERGO et al., 2015).

2.1.3.3 Categoria LREH-III

Estudos recentes demonstram que muitos LReHs não podem ser classificados nas categorias LReH-I nem LReH-II. Por exemplo, o hidróxido lamelar de érbio em lamelas intercalado com ânion etanodissulfonato, que é denotado como SLUG-27, sintetizado na Universidade da Califórnia, Santa Cruz, EUA, com fórmula geral $[Er_{12}(OH)_{29}(H_2O)_5][O_3SCH_2CH_2SO_3]_{3,5} \cdot 5H_2O$ ($Re = Y, Gd, Er, Yb; A^{-n} = \text{ânion naftaleno-1,5-dissulfonato}$). Na primeira estrutura os cátions de érbio ocupam 12 posições cristalográficas independentes enquanto os ânions etanodissulfonato ocupam quatro posições, organizando-se em um ambiente de coordenação de baixa simetria na estrutura. Dos 12 poliedros de coordenação dos cátions de érbio, três são distorcidos em bipirâmides pentagonais (número de coordenação 7), enquanto os outros nove são distorcidos em antiprismas quadrados (número de coordenação 8). Os ânions de etanodissulfonato se coordenam com Er^{3+} em formas monodentadas e bidentadas. Importante destacar que os ânions de etanodissulfonato também intercalam sem coordenação ao íon metálico, ver a Figura 9 (SERGO et al., 2015).

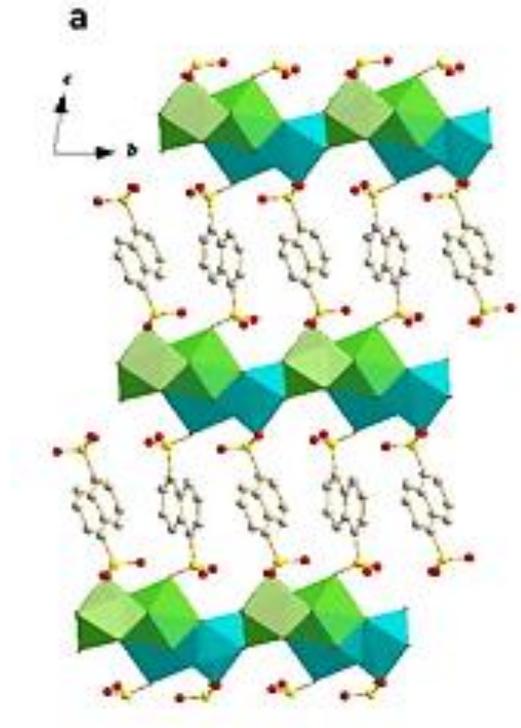
Figura 9 - Projeção cristalográfica do hidróxido lamelar de érbio em lamelas intercalado com ânion etanodissulfonato(Er, azul; O, vermelho; S, amarelo; C, azul-petróleo).



Fonte: adaptado de SERGO et al., 2015.

Na segunda estrutura, os átomos Re^{3+} ocupam três posições independentes e os oito vértices poliedros de coordenação desses átomos formando os hidróxidos lamelares. No espaço interlamelar o ânion naftaleno-1,5 dissulfonato pode ser coordenado com cátions de terras raras de forma bi e monodentada, pode-se ver na Figura 10 (LI et al., 2017).

Figura 10 - Representação estrutural de hidróxido lamelar interlamelar o ânion naftaleno-1,5dissulfonato



Fonte: Adaptado de LI et al., 2017.

2.1.3.4 Métodos de Síntese

Os compostos LReHs são sintetizados através de processos de solução. Existem dois principais rotas, uma começa a partir de precursores sólidos, reduzindo os óxidos de terras raras a hidróxidos via tratamento hidrotérmico. A outra rota é baseada na precipitação de Re^{3+} aquoso através de hidrólise via titulação ou alcalinização homogênea (LIANG; MA; SASAKI, 2015). Estas técnicas serão discutidas em detalhe nos tópicos a seguir.

A primeira técnica de síntese é a precipitação usando bases fortes, nesta técnica a precipitação de compostos hidroxocloreto de terras raras foi realizada usando-se NaOH como base. Deste modo, para determinar a composição e condições de formação dos hidróxidos de terras raras e sais básicos. Aksel'rud e Spivakovskii desenvolveram uma versão original do método potenciométrico, onde verificaram que a composição do precipitado depende na atividade de íons cloreto e a duração da síntese (N V AKSEL'RUD, 1963). Os hidróxidos

lamelares pertencentes as categorias LREH-I e LREH-III são geralmente obtidos por precipitação de soluções aquosas e alcoólicas, utilizando a proporção molar de 2: 1 para OH^- : Re^{3+} respectivamente, o qual é obtido entre um pH 6,5 - 7 para soluções aquosas. Uma diminuição do pH leva a um menor rendimento de LReHs, enquanto um aumento do pH causa a formação da impureza $\text{Re}(\text{OH})_3$ (LEE; BYEON, 2009b). Os compostos LREH-II (hidroxicloreto e hidroxinitrato) são sintetizados em proporções menores de OH^- : Re^{3+} ou em ausência de agentes precipitantes porque as sais já são hidrolisados por moléculas de água sob condições hidrotermais ou solvotérmicas. No caso de hidroxissulfatos a formação do precipitado aumenta significativamente para pH de 9 - 11 (YAPRYNTSEV; BARANCHIKOV; IVANOV, 2020).

Outra técnica, é o tratamento hidrotermal e solvotermal, onde a precipitação de hidroxicloreto e hidroxinitrato de terras raras pertencente à categoria LREH-I, leva à formação de sedimentos com baixo grau de cristalinidade, para aumentar o grau de cristalinidade e tamanho da partícula dos LReHs., as suspensões formadas após a precipitação usando NaOH (ou KOH) são frequentemente tratado termicamente a 60 - 220 °C, assim como sínteses de monocristais de hidroxinitrato de categoria LReH-II a 180 - 220 °C, durante 120 horas, e das categorias LReH-III, intercalados com ânions orgânicos a 170 °C, durante 72h. Além disso, foi desenvolvido um método para tratamento hidrotérmico de produtos com reações entre hidróxido de amônio, hidroxinitrato e sais contendo o ânion a ser intercalado (sulfato ou nitrato de amônio) a uma temperatura de 100 - 220 °C. Outros hidróxidos de terras raras como $\text{Re}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot \text{MNO}_3$ (Re = La, Nd; M = K, Rb, Cs) são sintetizados por tratamento solvotérmico em etanol ou metanol puro a 120 - 200 °C por 3 - 16 h., usando várias bases (KOH, RbOH, CsOH), como agentes precipitantes (LIANG; MA; SASAKI, 2015).

Finalmente temos a técnica de hidrólise homogênea a qual é um método para preparar materiais inorgânicos, baseado na criação de baixas e controladas supersaturações usando como reagentes água - compostos orgânicos solúveis capazes de sofrer uma hidrólise lenta com a formação de íons hidróxido (WILLARD; TANG, 1937). A hidrólise homogênea pode ser na presença de hexametilenotetramina, onde os reagentes orgânicos apropriados incluem ureia e seus análogos, hexametilenotetramina (HMT), formamida e melamina. Na maioria das vezes, os LReHs são sintetizados na presença de HMT. A hidrólise deste composto começa na faixa de 50 - 60 °C e abruptamente acelera em 140 - 160 °C. Para preparar LReHs, soluções aquosas contendo um sal correspondente e HMT misturados em uma proporção de quase 1:1 mol e o sal com o ânion a ser intercalado são fervido em atmosfera de nitrogênio na faixa de

90 - 140 °C por 4 - 20 h (LIANG; MA; SASAKI, 2015). No caso da hidrólise homogênea na presença de ureia, apresentam escassos estudos, um exemplo é a síntese do hidróxido lamelar de ítrio na presença de ureia nos sistemas heterofásicos xileno - água e butanol - água a 80 °C (YAPRYNTSEV; BARANCHIKOV; IVANOV, 2020). As técnicas de hidrólise homogênea não se limitam só à utilização de ureia e HMT, temos também como exemplo representativo à melamina (1,3,5-triazino-2,4,6-triamina), que foi proposto e usada pela primeira vez para a síntese de hidróxidos metálicos (incluindo LReHs) e óxidos. A hidrólise de melamina sob tratamento hidrotérmico no micro-ondas começa em temperaturas acima de 130 °C (IVANOVA et al., 2018).

2.1.3.5 Propriedades dos LReH

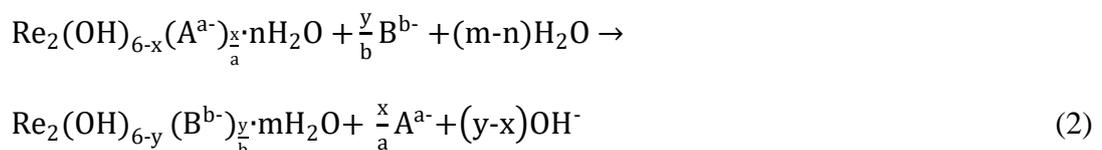
2.1.3.5.1 Reações de troca aniônica

Hidróxidos lamelares de terras pertencem ao grupo de compostos de troca iônica, sendo estes caracterizados por uma alta densidade de carga superficial (SCD), observe-se na Tabela 1, o que é indicativo de uma alta capacidade (C) de troca iônica:

$$C \approx \frac{\rho_m}{\rho_a} \quad (1)$$

Onde ρ_m é o SCD do material lamelar e ρ_a é a razão entre carga e tamanho de ânion. Os valores de SCD (ρ_{LReH}) para os hidroxicloretos da categoria LReH-I e para os hidroxissulfatos da categoria LReH-II são determinados a partir dos dados cristalográficos (GENG et al., 2008b), se, $\rho_{\text{LReH}} < \rho_a$ formam uma monolamela e se $\rho_{\text{LReH}} > \rho_a$ formam uma estrutura bilamelar (WANG et al., 2016).

A troca aniônica dos LReHs pode ser descrita pela seguinte reação:



Onde Re é o metal de terra rara, A^{a-} e B^{b-} são os ânions trocáveis, x e y tomam valores de 1 a 2.

As reações de troca aniônica com LReHs são realizadas em meio aquoso, água – álcool e soluções aquosas de formamida contendo quantidades excessivas do íon intercalante. Usualmente os solventes orgânicos são usados desde sais e resíduos de ácidos intercalados que são pouco solúveis ou instáveis em meio aquoso, as reações levam de 30 minutos a vários dias para serem concluídas a temperatura ambiente ou sob condições hidrotermais (70 - 140 °C). Como regra, as reações de troca aniônica são conduzidas em meio neutro (pH ~7 e superior). Até o momento, os LReHs foram intercalados com os seguintes tipos de ânions: ânions inorgânicos, polioxometalatos e heteropoliânions, aglomerado de ânions, ânions orgânicos (moléculas) e compostos de coordenação (YAPRYNTSEV; BARANCHIKOV; IVANOV, 2020).

Tabela 1 - Densidade de carga superficial de hidróxidos lamelares metálico em compostos lamelares inorgânico de troca iônica

Material	SCD /e A ⁻²
Materiais naturais	
Laponita Na[(Si ₈ Mg _{5,5} Li _{0,4})O ₂₀ (OH) ⁴]	0,014
Hectorita Na _{0,3} (Mg,Li) ₃ (Si ₄ O ₁₀)(F,OH) ₂	0,008 ± 0,010
Montmorilonita (Na,Ca) _{0,33} (Al,Mg) ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ .nH ₂ O	0,011 ± 0,017
Hidróxidos duplos lamelares	
Mg ₃ Al - NO ₃	0,031
Zn ₂ Al - NO ₃	0,041
Ca ₂ Al - Cl	0,035
LiAl ₂ - NO ₃	0,041
Zn ₂ Cr - NO ₃	0,040
Ni ₂ Al - NO ₃	0,040
Hidróxidos lamelares de terras raras	
LREH - I	0,041 ± 0,045
LREH - II	0,075 ± 0,087

Fonte: Adaptada de YAPRYNTSEV; BARANCHIKOV; IVANOV, 2020.

2.1.3.5.2 Esfoliação

Geralmente os compostos em lamelas são propensos à esfoliação para lamelas monoatômicas ou suas pilhas. Os exemplos mais conhecidos são fornecidos por grafite, sulfeto de molibdênio e nitreto de boro. Com a descoberta do grafeno se desenvolveram diversas técnicas de esfoliação (desde simples *peeling* a métodos químicos) destinados a quebrar as fracas interações de Van der Waals e ainda as interações eletrostáticas entre as lamelas que são muito mais fortes (MAS-BALLESTÉ et al., 2011).

O método mais utilizado de esfoliação de LReHs é com base na interação com formamida (FM) e envolve intercalação de hidroxinitratos ou hidroxicloretos lamelares de terras raras com ânions dodecilsulfato ou síntese em uma etapa de LReHs intercalados com estes ânions, como resultado, obtém-se fases lamelares com uma distância interplanar basal de cerca de 2,5 - 3,5 nm. A dispersão preparada com LReHs e FM ($0,5 - 3 \text{ gl}^{-1}$) incrementa o espaço interlamelar quase a 3,5 nm e com uma mistura intensa a 25 °C por 2 – 24 h, quebra a estrutura lamelar formando uma solução coloidal. O rendimento da esfoliação é de no máximo 50% (RODINA et al., 2021).

O segundo método, é a esfoliação em tolueno, neste caso é usado para LReHs intercalados com ânions oleato, geralmente sob sonicação. Os íons anfífilicos aumentam a distância interplanar basal para 4,7 nm e minimizam a interação eletrostática entre as lamelas carregadas. Interação com tolueno causa a solvatação de fragmentos hidrofóbicos dos anions intercalados enfraquecendo das interações de Van der Waals entre eles, formando finalmente uma solução coloidal, contendo partículas bidimensionais de 5 nm de espessura (LEE; BYEON, 2009a).

Um novo método de esfoliação de LReHs intercalados com o ânion dodecilsulfato é baseado no aumento da distância interlamelar (em 20%) em hidróxido lamelar de ítrio intercalado com ânion dodecilsulfato através de penetração de CO₂ supercrítico no espaço interlamelar. O produto da interação com CO₂ foi esfoliado em tolueno sob sonicação (ZHU et al., 2015).

A esfoliação de LReHs é confirmada usando microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Através da AFM pode-se detectar cristalitos 2D extremamente finos com uma superfície muito plano após secar a amostra diluída em um substrato. Se observam espessuras de 1,6 nm, demonstrando a formação de nanofolhas unilamelares, que analisando mediante a difração de raios X no plano, mostrou picos de

difração nítidos compatíveis com a rede 2D do composto lamelar original, confirmando a integridade da arquitetura da lamela (LIANG; MA; SASAKI, 2015).

2.1.3.5.3 Propriedades luminescentes

Os lantanídeos, têm configurações eletrônicas únicas $[Xe]4f^n$ ($n = 0 - 14$) e numerosos níveis de energia (ZHANG; ZHANG, 2022), caracterizados por transições radiativas $f - f$ [exceto o lantânio (La) e lutécio (Lu)], que promovem muitas propriedades ópticas fascinantes em uma ampla região espectral no UV (Gd^{3+}), visível (Pr^{3+} , Eu^{3+}) ou próximo do infravermelho (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+}), inclusive certos lantanídeos podem emitir tanto na região visível como na região infravermelha (Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+}). As transições de níveis radiativos dos lantanídeos podem causar tanto fluorescência (processo permitido pelo spin) quanto fosforescência (processo proibido pelo spin) (MILLER, 2013). Nos lantanídeos estão blindadas as orbitais f e praticamente não estão envolvidas na formação de ligações químicas, a geometria de ligação permanece inalterada nos estados fundamentais e excitados. Isso é implícito às características distintivas dos espectros de luminescência dos íons lantanídeos trivalentes, ou seja, bandas estreitas e grandes deslocamentos de Stokes (fornecidos pela excitação intrínseca). Também deve ser observado que as transições de dipolo elétrico radiativo mais fortes dos íons lantanídeos são proibidas pelas regras de seleção de Laporte. No entanto, considerando o campo cristalino, essa proibição é parcialmente relaxada devido à mistura das funções de onda dos elétrons $4f$ (BÜNZLI, 2010).

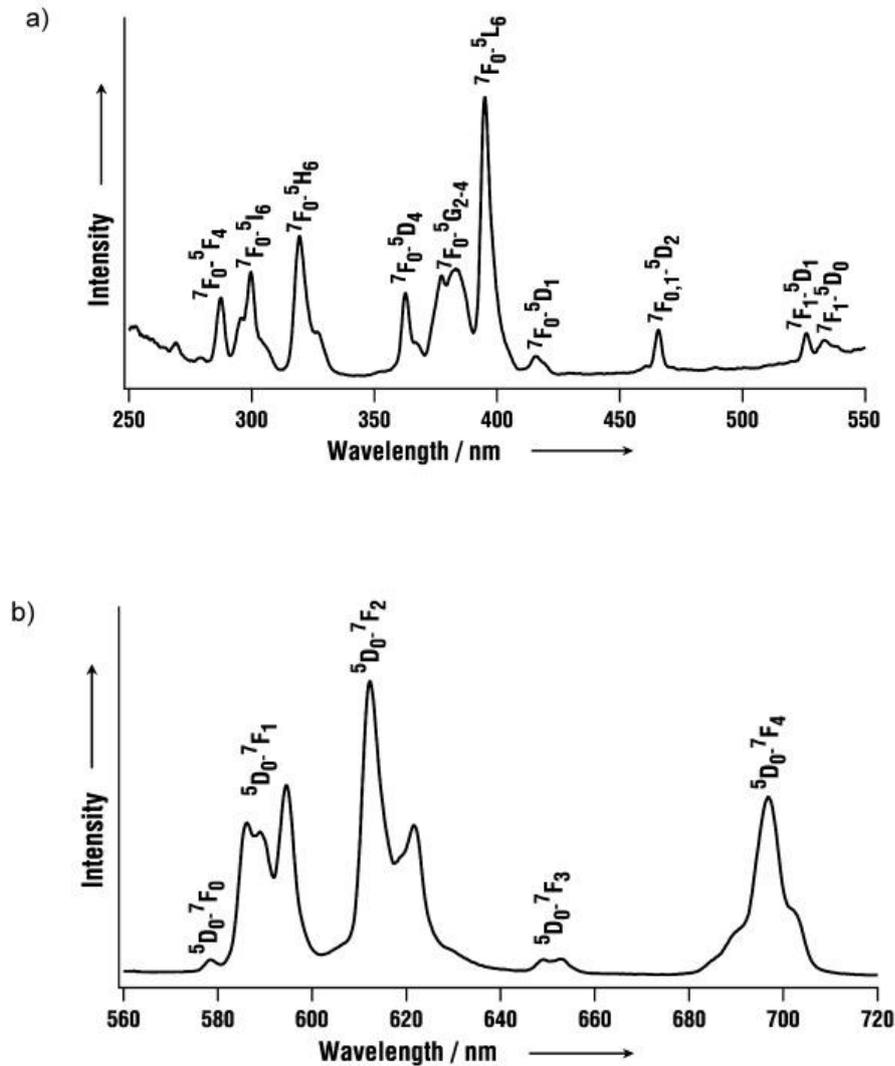
Na prática a aplicação de LReHs em dispositivos ópticos é amplamente limitada por suas baixas emissões de luminescência devido à coordenação direta de moléculas de água e grupos hidroxila aos centros de terras raras (LIANG; MA; SASAKI, 2014), este fenômeno impõe um coeficientes de extinção muito baixa ($\epsilon = 12,5 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) (UTOCHNIKOVA; KUZMINA, 2016). Para aumentar a eficiência da luminescência dos lantanídeos, realiza-se através de um ligante orgânico caracterizado por alto coeficiente de extinção, que transferida energia de excitação para o cátion lantanídeo, este método é conhecido como luminescência de sensibilização ou *efeito antena*. Também, existem métodos baseados na sensibilização de cátions de lantanídeos usando cátions de elementos de transição, outros cátions de lantanídeos e na excitação via bandas de transferência de carga (BINNEMANS, 2015).

Os compostos LReH-I, cujos ânions não está diretamente unidos aos centros de Re, são facilmente trocáveis aniônicamente, o que permite a incorporação de sensibilizadores ou

supressores aniônicos para ajustar o comportamento da fotoluminescência, no caso dos compostos LReH-II onde espécies aniônicas estão diretamente conectadas aos centros luminescentes através de ligações covalentes robustas, os comportamentos de fotoluminescência podem ser ajustados selecionando um ligante adequado (LIANG; MA; SASAKI, 2014).

Os LReHs contendo európio e térbio trivalentes foram os primeiros compostos estudados, devido às fortes bandas de luminescência desses sistemas (vermelho para európio e verde para térbio) na faixa espectral do visível (YAPRYNTSEV; BARANCHIKOV; IVANOV, 2020). Um exemplo representativo no LReH-I é de $\text{Eu}(\text{OH})_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$, o espectro de excitação, ver Figura 11a, monitorado nas linhas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em 612 nm, mostra uma série de linhas nítidas atribuíveis às transições intra- $4f^6$ com uma configuração eletrônica $4f^6$ dos íons Eu^{3+} . O espectro de emissão, ver Figura 11b, exibiu transições típicas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 4$) em 578, 595, 612, 649 e 697 nm. A emissão de níveis mais elevados como ${}^5\text{D}_1$ não foi detectada, indicando que a relaxação não radiativa para o nível ${}^5\text{D}_0$ foi eficiente. É sabido que as linhas de emissão ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ são sensíveis ao ambiente local dos íons Eu^{3+} . A intensidade relativa de cada linha e a divisão dos picos de emissão são frequentemente usadas para sondar a simetria local do campo cristalino. Teoricamente, se um íon Eu^{3+} estiver localizado em um local com simetria de inversão, a transição magnética dipolar de ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (aproximadamente em 590 nm) será dominante. No entanto, se a transição dipolar elétrica ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (aproximadamente em 610–620 nm) for proeminente, o íon deve estar localizado em um local sem centro de inversão. A emissão intensa em 612 nm sugere que os íons de Eu^{3+} estão acomodados em um local sem simetria de inversão. Além disso, as emissões ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ mostram divisões triplas e duplas, respectivamente, implicando um entorno de baixa simetria dos íons Eu^{3+} (LIANG; MA; SASAKI, 2015).

Figura 11 - Fotoluminescência a) espectro de excitação e b) espectro de emissão de $\text{Eu}(\text{OH})_{2.5}\text{Cl}_{0.5}\cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ à temperatura ambiente, monitorados a 612 nm e 395 nm, respectivamente.



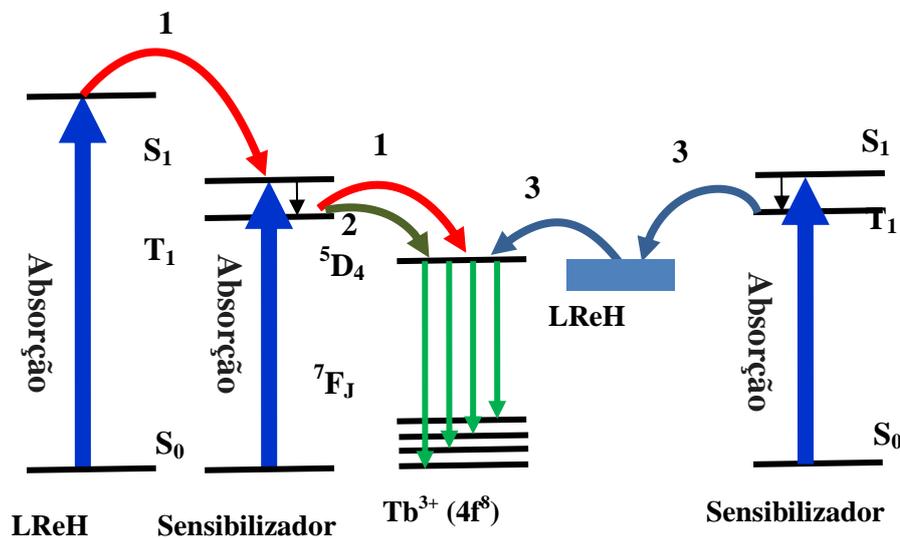
Fonte: adaptada de GENG et al., 2008a.

As propriedades luminescentes de LREHs intercalados (ou modificados superficialmente) com F^- (LI et al., 2016a), SO_4^{2-} (LIANG et al., 2010), $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (LEE; BYEON, 2011), $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ (JEONG; LEE; BYEON, 2012) e VO_4^{3-} (JEONG; LEE; BYEON, 2016) foram estudadas. Ânions de fluoreto e sulfato substituem grupos OH e moléculas de água no ambiente de coordenação dos átomos de lantanídeos, o que leva a uma menor extinção da luminescência dos cátions de terras raras (maior intensidade de luminescência) (CAPOBIANCO et al., 1990).

A luminescência dos íons lantanídeos pode ser sensibilizada usando β -dicetonatos, acilpirazonatos, fosforilfenolatos, complexos com bases de Schiff e carboxilatos aromáticos (UTOCHNIKOVA; KUZMINA, 2016).

Os LReHs têm características que geram a possibilidade de transferência de energia intra e interlamelas entre cátions de terras raras (por exemplo, $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ e $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$). Por exemplo, soluções sólidas dopadas com Tb^{3+}/Eu^{3+} frequentemente exibem sensibilização da luminescência de Eu^{3+} (WU et al., 2013; LI et al., 2023a), esse efeito também é típico de fluorídeos (KHUDOLEEVA et al., 2018) e certos compostos oxo (DAVESNNE et al., 2014). Também foram intercalados no espaço interlamelar os seguintes luminóforos orgânicos: ânions de ácido cumárico e seus derivados (GU et al., 2014). Foi reportado por Zhu e colaboradores a transferência de energia entre cátions de terras raras das lamelas do hidróxido hospedeiro e também complexos de lantanídeos intercamadas no espaço interlamelar. Por exemplo, na Figura 12, pode-se observar a transferência de energia de Tb^{3+} para Eu^{3+} de um complexo de térbio com hexafluoroacetilacetona para hidróxido lamelar de ítrio-európio (ZHU et al., 2018).

Figura 12 - Mecanismo de transferência de energia de hidróxido lamelar de gadolínio em camadas sensibilizado dopado com térbio. As setas 1 a 3 indicam processos de transferência de elétrons.



Fonte: Adaptada de ZHU et al., 2018.

2.1.3.5.4 Propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas dos LReHs são determinadas principalmente pelo orbital f semipreenchido dos íons de terras raras, por exemplo o íon gadolínio (Gd^{3+}) tem um orbital f semipreenchido com sete elétrons desemparelhados esta característica permite fortes propriedades magnéticas, enquanto a maioria dos compostos de gadolínio são paramagnéticos. Entre os exemplos temos ao hidróxido lamelar de gadolínio que são amplamente utilizados como componentes-chave de agentes de contraste para ressonância magnética (UTOCHNIKOVA; KUZMINA, 2016) e mostraram-se como excelentes candidatos como componentes para refrigeradores magnéticos criogênicos (ABELLÁN et al., 2015).

Atualmente a pesquisa sobre propriedades magnéticas de outros hidróxidos de terras raras (baseados em Tb, Dy, Ho, Er, Sm) vem aumentando ao longo dos anos. Um exemplo disso é a obtenção de hidróxido lamelar de disprósio que demonstram ser o primeiro sistema condensado com propriedades de um ímã de molécula única (MONTEIRO et al., 2014)

Estudos sobre interações magnéticas entre Re^{3+} a baixa temperatura em hidróxidos lamelares de Tb, Dy, Ho e Er mostraram que essas interações podem ser variadas pela preparação de soluções sólidas contendo um elemento diamagnético de terras raras (por exemplo, ítrio) (COUTINHO et al., 2018).

2.1.3.5.5 Propriedades catalíticas

Os LReHs podem ser tratados como catalisadores heterogêneos bifuncionais (ácido - base) de processos em baixa temperatura. Estes intercalados com ânions de naftaleno-2,6-dissulfonato e antraceno-2,6-dissulfonato são usados como catalisadores na hidrodessulfurização do tiofeno, oxidação do alquilbenzenotiol para sulfoxidos e oxidação do linalol para furanoides e piranoides (GÁNDARA et al., 2009).

Os hidróxidos lamelares de terras raras também são usados como componentes de sistemas catalíticos multicomponentes complexos, por exemplo, um sistema incluindo um líquido iônico hexafluorofosfato de 1-metil-3-octilimidazólio, peróxido de hidrogênio e hidróxido lamelar de európio intercalado com o ânion heteropolitungstato contendo európio ($[EuW_{10}O_{36}]^{9-}$) mostrou-se ser um catalisador altamente eficiente e reciclável de reações de hidrodessulfurização (WANG; CHEN; SONG, 2014).

Também os hidróxidos lamelares de terras raras podem exibir atividade fotocatalítica. Por exemplo, hidróxidos lamelares de ítrio - cério e európio - térbio intercalados com 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenil)porfirina (TPPS) podem gerar oxigênio singleto, um componente importante de muitos processos fotocatalíticos (DEMEL et al., 2013).

2.1.3.6 Aplicações dos hidróxidos lamelares de terras raras

Os LReHs tem diversas aplicações que incluem produção de materiais luminescentes (tanto luminóforos como sensores), biomateriais e catalisadores (YAPRYNTSEV; BARANCHIKOV; IVANOV, 2020).

Os materiais luminiscentes com LReHs intercalados com cátions de terras raras luminescentes e luminóforos orgânicos, por exemplo, se sintetizaram hidróxidos lamelar de disprósio intercalados com íons de dodecilsulfato (DS^- - LDyHs). Também, pode-se desenvolver métodos para fabricação de fontes de luz branca, por exemplo, foi sintetizado um fósforo, que gera luz branca sob excitação simultânea em 284, 318 e 377 nm, misturando suspensões coloidais de hidróxido lamelares de térbio, európio e disprósio, delaminadas em nanofolhas (WANG et al., 2016).

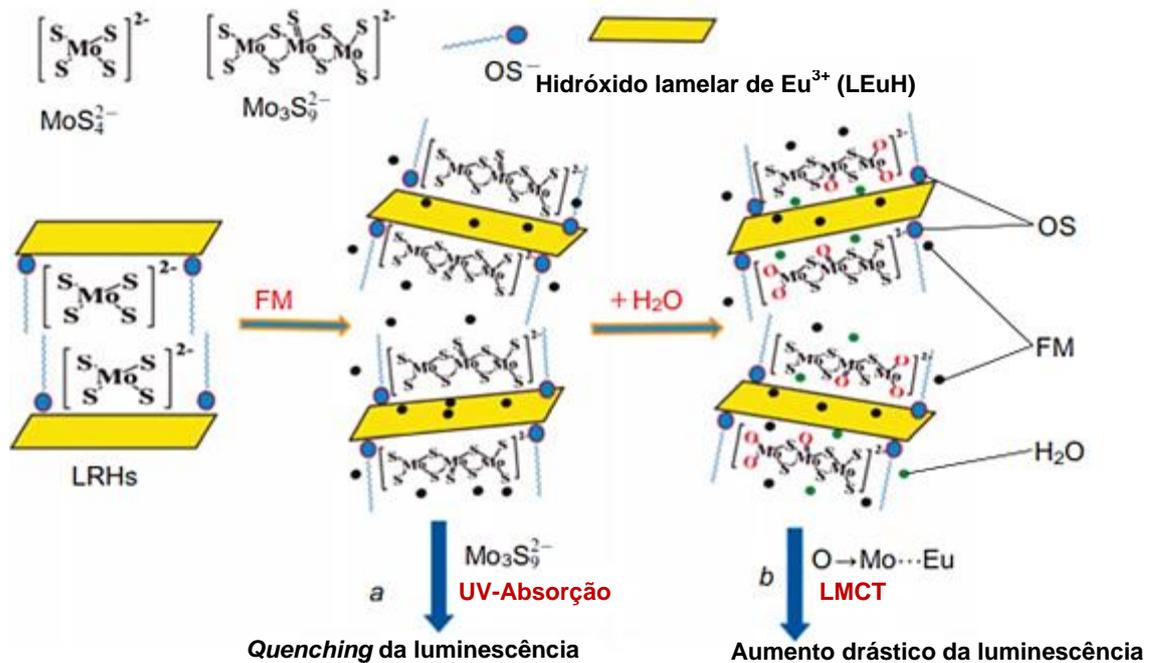
Fósforos mais eficientes são baseados em LReHs intercalados com sensibilizadores ou complexos de lantanídeos. Por exemplo, uma mistura de hidroxidos lamelares de gadolínio, európio e térbio intercalado com salicilato e ânions de sulfonato 4,4'-distirilbifenil, geram luz branca com uma boa eficiência quântica de 11% (SHEN et al., 2015).

Luminóforos baseados em LRHs podem ser encapsulados em matrizes poliméricas, produzindo assim hidrogéis ou filmes flexíveis para certas aplicações práticas. Filmes poliméricos luminescentes à base de álcool polivinílico (LEE; JEONG; BYEON, 2013) e poli(metacrilato de metila), bem como hidrogéis à base de poliacrilamida (YAPRYNTSEV; BARANCHIKOV; IVANOV, 2020).

No caso de sensores baseados em LReHs, se utilizam a intensidade da luminescência de cátions Tb ou luminóforos orgânicos intercalados em LRHs como sinal analítico, existem dois tipos de materiais de sensor. Um exemplo de materiais tipo I temos o hidróxido lamelar de európio intercalado com MoS_4^{-2} , quando é esfoliado, o material é altamente sensível à presença de água, que hidrolisa MoS_4^{-2} com a formação de $[Mo_{4-x}O_x]^{2-}$ atuando como

sensibilizador da luminescência do Eu^{3+} (Figura 13), deste caso, a sensibilização de Eu^{3+} , é alcançada através da transições de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{Mo}$ (XIE et al., 2017).

Figura 13 - Compósito $\text{MoS}_4/\text{OS-LEuH}$ mostrando estruturas versáteis e comportamentos de luminescência em diferentes sistemas de dispersão: *Quenching* da fotoluminescência em formamida pura (A) e emissão drasticamente aumentada no caso da presença de água (B).



Fonte: Adaptada de XIE et al., 2017.

O segundo tipo de sensores baseados em LReH utiliza o processo seletivo de desativação da luminescência de Tb^{3+} e Eu^{3+} por diferentes ânions. Por exemplo, a luminescência de Tb^{3+} em hidroxicloretos $\text{Y}_{1-x}\text{Tb}_x$ são eficientemente desativadas por HCrO_4^- e CrO_4^{2-} , sorvido na sua superfície (KIM; LEE; BYEON, 2015).

Além disso, existem sensores de quimioluminescência baseados em LReHs estes também chamados como cataluminescência referido assim as reações heterogêneas catalíticas de oxidação acompanhadas por quimioluminescência devido à formação de emitir intermediários em estados excitados. A intensidade do sinal de quimioluminescência é proporcional à concentração da substância que está sendo oxidada. Por exemplo, o hidróxido lamelar de ítrio - európio é um catalisador seletivo da oxidação do éter dietílico na presença de outros compostos orgânicos voláteis amplamente utilizados (WANG; SHI; LU, 2016).

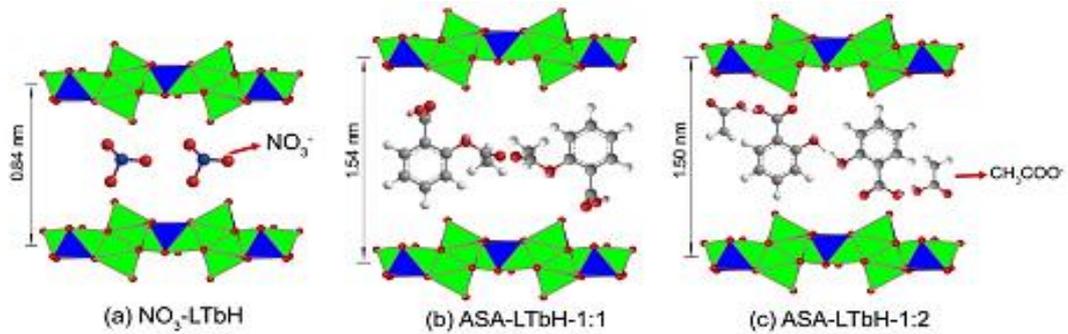
O potencial dos LReHs como materiais multifuncionais para a biomedicina é muito promissor, eles podem ser usados na administração de medicamentos, materiais sensores,

agentes de contraste para ressonância magnética e tomografia computadorizada, assim como na microscopia de fluorescência. No que se refere a matérias biomédicos temos que levar em consideração a segurança e efectividade dos matérias a base de LReH, sabendo que os cátions de terras raras são tóxicos para os organismos vivos. Entretanto, a toxicidade das Re^{3+} pode ser minimizada pelo uso de LReHs pouco solúveis mas solúvel em meio ácido $pH < 5$, para aumentar sua estabilidade em meio ácido deve modificar-se sua superfície com moléculas de surfactante (YOON et al., 2009).

A biocompatibilidade de LReHs em concentrações de 500 mg.ml^{-1} foi testado *in vitro* usando diferentes linhagens celulares e tecidos, incluindo células humanas, a maioria dos LReHs são caracterizados por efeitos citotóxicos fracos (YOON et al., 2009; GU et al., 2020).

Os hidróxidos lamelares de terras raras permitem melhorar a eficiência dos produtos farmacêuticos mediante a entrega direcionada e liberação controlada. Eles podem ser intercalados com muitos ânions de uso farmacológico como aspartato, glutamato, ânions de ácido nalidíxico (STEFANAKIS; GHANOTAKIS, 2010), ânions de ácido 1,3,5-benzenetricarboxílico (BTA) e ácido 2,2-bifenildicarboxílico (BDA), dois ânions de ácidos ácido quinolínico (QA) e ácido 2,5-piridinedicarboxílico (PDA) (GU et al., 2014), e dois ânions de fenilalanina (Phe) e tirosina (Tyr) (GU et al., 2012; GU et al., 2014), ânion de (S)-6-metoxi-a-metil-2-naftalenoacetato (naproxeno) (XU et al., 2018; STRIMAITE et al., 2021), ânion de acetilsalicilato (aspirina) (JU; GU, 2018; LI et al., 2023b), observa-se na Figura 14, (RS)-2-[4-(2-metilpropil)fenil]propanocarboxilato (ibuprofeno) (XU et al., 2018; STRIMAITE et al., 2021), 2-[2-(2,6-diclorofenil amino)fenil]acetato (diclofenaco) (XU et al., 2018; STRIMAITE et al., 2021), micro RNA (YOO et al., 2014).

Figura 14 - Representação esquemática de a) NO_3 -LTbH b) Aspirina-LTbH 1:1 c) Aspirina-LTbH 1:2



Fonte: Adaptada de JU; GU, 2018.

Os LReHs além de ser usado para o transporte e entrega de fármacos, podem ser usados na imageamento como agentes de contraste para vários tipos de biovisualização. Por exemplo os hidróxidos de lamelares de gadolínio são usados como agentes de contraste para ressonância magnética para obter imagens ponderadas em T1 (o tecido adiposo é destacado) (YOO et al., 2014) e ponderada em T2 (água em, por exemplo, tumores é destacado) (YOON et al., 2009; WU et al., 2014). De acordo com o estudo de Wu e colaboradores as partículas de hidróxido lamelar de gadolínio se acumulam em tecidos adiposos do fígado e dos rins reduzindo o contraste da imagem, mas quando se acumulam na bexiga rica em água e tumores aumentam o contraste da imagem (WU et al., 2014).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- ✓ Estudar o comportamento estrutural, morfológico composicional e térmico dos hidróxidos lamelares bimetálicos ($\text{Eu}^{3+}/\text{Sb}^{3+}$), assim como avaliar suas propriedades luminescentes.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar hidróxidos lamelares de Európio e hidróxidos lamelares de Európio contendo Sb^{3+} a razão porcentual de 5, 10, 15, 20, 25 e 30%.
- ✓ Investigar o comportamento estrutural, morfológico composicional e térmico dos hidróxidos lamelares obtidos.
- ✓ Estudar as propriedades fotoluminescência dos compostos obtidos.
- ✓ Avaliar a citotoxicidade e viabilidade celular dos compostos obtidos.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAL

4.1.1 Reagentes

Todos os procedimentos experimentais foram realizados utilizando reagentes sem nenhum processo prévio de purificação, com pureza igual ou superior a 99%. O cloreto de sódio (NaCl, 99,8%), hidróxido de sódio (NaOH, 99,8%) e etanol (C₂H₆O; 99,8%) foram adquiridos da Dinâmica (Indaiatuba, SP). Os produtos químicos Acetato de Antimônio (III) (Sb(CH₃CO₂)₃, 99,99%) e óxido de európio (Eu₂O₃, 99,9%) foram adquiridos da Sigma Aldrich (St. Louis, MO). O óxido de európio foi utilizado como recebido para preparar o cloreto de lantanídeo correspondente por tratamento com HCl concentrado (35%).

4.1.2 Síntese do hidróxido lamelar de európio (LEuH-Cl)

A metodologia utilizada foi adaptada de Strimatite e colaboradores (STRIMAITTE et al., 2021). Para a síntese do LEuH-Cl, uma solução contendo 3,00 mmol de EuCl₃.6H₂O, foi preparada em 7,5 mL de água deionizada, posteriormente foram adicionados lentamente, 2,5 mL de uma solução aquosa de NaCl (1,4 M) / NaOH (2,1 M), e a mistura foi agitada por 10 min a 400 rpm. A mistura resultante foi transferida para um reator hidrotérmico e aquecida a uma temperatura de 150 °C por 15h. Após o resfriamento, o sólido foi centrifugado a 3900 rpm por 15 min. O sistema foi lavado duas vezes com 30 ml de água deionizada e duas vezes com 30 ml de etanol sob as mesmas condições de centrifugação. Finalmente procede-se ao processo de secagem na estufa a 60° C por 24h.

4.1.3 Síntese do hidróxido lamelar de európio contendo antimônio (Sb⁺³) materiais LEuH:x% Sb (x = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 50%)

A rota de síntese para LEuH:x%Sb foi realizada utilizando um procedimento análogo descrito do ponto 4.1.2, para o material LEuH-Cl, exceto pela adição de Sb(CH₃CO₂)₃ (y = 0,3, 0,6, 0,9, 1,2, 1,5, 1,8, 2,1, 2,4, 2,7 e 3,0 mmol).

4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Difração de raios X (DRX)

Os compostos obtidos, LEuH-Cl e LEuH:x%Sb, foram analisados à temperatura ambiente usando o difratômetro Shimadzu XRD-6000 (Kyoto, Japão), com radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), onde 10 mg aproximadamente de amostra previamente macerada foi colocada no porta-amostras e analisada com as seguintes condições: tensão de 30 kV, 30 mA CuK α ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$), faixa 2θ de 5 a 80°, com velocidade do goniômetro de 2° min⁻¹ e passo angular de 0,02°. Os cálculos foram realizados através da equação de Bragg ($n\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$), o espaçamento interlamelar d(010) foi calculado.

O grau de cristalinidade foi calculado usando a equação (8), onde A_c representa a área abaixo de cada pico cristalino com índice i, e A_t significa a área total sob os picos do difratograma (DA SILVA et al., 2022).

$$x_c = \left(\frac{\sum_{i=1}^n A_{c_i}}{A_t} \right) \times 100 \quad (8)$$

O tamanho do cristalito (D) foi determinado utilizando a equação de Scherrer (9) com base nos difratogramas de raios-X (MASAI et al., 2012b; RODINA et al., 2022).

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (9)$$

Onde λ é o comprimento de onda dos raios-X (1,542 Å), k é o fator de forma com valor igual a 0,9, θ é o ângulo de Bragg no qual ocorre o pico e β é a largura total da linha de difração a meio da intensidade máxima (FWHM). Os cálculos foram realizados com o programa Origem Pro. Os experimentos foram realizados no laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas da Universidade Federal de Alagoas (TecNano/UFAL).

4.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos na faixa de 4.000-500 cm^{-1} , realizado no espectrômetro Shimadzu (modelo IR Prestige-21) equipado com uma célula Pike single-bounce diamond/ZnSe ATR. Os experimentos foram feitos no laboratório da central analítica do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (IQB/UFAL).

4.2.3 Termogravimetria (TGA)

Realizados em aparelho de termoanálise TA Instruments (modelo SDT 640), com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ onde 5 mg de cada amostra correu em um fluxo de gás nitrogênio de 50 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de 25 a 800 $^{\circ}\text{C}$. As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Medicamentos do Instituto de Ciências Farmacêuticas da Universidade Federal de Alagoas (ICF/UFAL).

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Realizado em microscópio foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura de baixo vácuo (TESCAN S8000G, modelo Vega3. As amostras previamente foram revestidas com ouro. As análises foram realizadas no Instituto Federal de Alagoas (IFAL).

4.2.5 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Foi realizada em um espectrômetro de fluorescência de raios X de energia dispersiva Shimadzu (Kyoto, Japão), EDX-7000, em atmosfera ambiente com colimador de 5 mm e corpo de amostra de polipropileno, as provas foram realizadas no laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas da Universidade Federal de Alagoas (TecNano/UFAL).

4.2.6 Espectroscopia de refletância difusa UV-vis (UV-vis DRS)

Foi medida em espectrofotômetro Shimadzu (UV-2600) com resolução espectral de 8 cm^{-1} , utilizando uma esfera externa integrada como acessório para análise de sólidos. Os espectros foram obtidos por absorvância em função do comprimento de onda. A faixa utilizada para análise foi de 200-800 nm, com espaçamento de 0,2 nm, realizada no Laboratório de Desenvolvimento e Instrumentação em Química Analítica da Universidade Federal de Alagoas (LINQA/UFAL).

4.2.7 Espectrometria de fotoluminescência

Foram investigadas utilizando um espectrofluorímetro Jobin-Yvon Fluorolog-3 (modelo FL3-22TAU3) com lâmpada de xenônio contínua de 450 W e tubo de flash de xenônio UV para excitação e um monocromador de dupla grade na excitação e UV-vis (ultravioleta- visível) posição de emissão. Todos os dados ópticos foram obtidos utilizando materiais de estado sólido a 273 K. Além disso, os espectros de emissão foram corrigidos para a resposta dependente do comprimento de onda do sistema de detecção. Um detector de referência de fotodiodo de silício foi utilizado para monitorar e compensar a variação na saída da lâmpada de Xenônio, utilizando espectros de correção típicos fornecidos pelo fabricante.

A avaliação da distorção de simetria em torno dos íons Eu^{3+} para os materiais foi realizada calculando a razão de assimetria ($R_{02/01}$) utilizando espectros de emissão experimentais ($\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$). Este parâmetro foi determinado utilizando a equação 10 (WEN et al., 2002; WEN; SUN; KIM, 2011)

$$R_{\frac{02}{01}} = \frac{I(^5D_0 \rightarrow ^5F_2)}{I(^5D_0 \rightarrow ^5F_1)} = \frac{I_{02}}{I_{01}} \quad (10)$$

Onde I_{02} representa a intensidade da transição governada por um dipolo elétrico ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), e I_{01} a intensidade da transição governada por um dipolo magnético ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$).

Os valores de tempo de vida 5D_0 (t_{exp}) de L EuH-Cl e L EuH:\%Sb foram adquiridos monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$) sob excitação de 393 nm ou 274 nm. O tempo de vida médio (τ_{avg}) foi calculado de acordo com a equação 11, a partir dos valores de decaimento exponencial obtidos.

$$\tau_{\text{avg}} = \frac{\sum_{i=1}^{i-2} A_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^{i-2} A_i \tau_i} \quad (11)$$

Onde A_i e τ_i são o fator pré-exponencial e o tempo de vida, respectivamente. Os experimentos foram realizadas no laboratório de terras raras BSTR – Departamento de química fundamental da Universidade Federal de Pernambuco

4.2.8 Espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos (HG AFS) .

Para determinar a quantidade de antimônio nos produtos foi utilizada a espectrometria de fluorescência atômica. O aparelho utilizado foi um espectrômetro de fluorescência atômica com geração de hidretos– HG AFS. A solução de borohidreto de sódio (NaBH_4 , Sigma-Aldrich) 1,0% (m.v^{-1}) foi preparada diariamente em solução aquosa de NaOH (Sigma-Aldrich) $0,4 \text{ molL}^{-1}$, enquanto a solução de HCl 2,0 M foi preparada a partir de HCl 37% (v/v) (Merck). A solução estoque de As(III) 1000 mg.L^{-1} foi obtida do padrão primário As_2O_3 (Sigma-Aldrich), e as soluções de antimônio foram preparadas em meio ácido (HCl 2 M). Para garantir que todo o antimônio estivesse na forma de Sb^{+3} utilizou-se uma solução de KI 1% (m.v^{-1}) como pré-redutor e, em seguida, utilizou-se ácido ascórbico 0,25% (m.v^{-1}) para eliminar o I_2 gerado. As amostras LEuH-Cl e $\text{LEuH:x}\%\text{Sb}$ foram solubilizadas diretamente em HCl 3 M e foram aplicados os mesmos protocolos para as soluções padrão quanto à adição de reagentes e compatibilidade de acidez final das soluções. Por fim, a faixa linear do método utilizado foi de 10 - 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para Sb(III) com limite de detecção (LOD, 3σ) de $2,87 \mu\text{g.L}^{-1}$. As provas foram realizadas no laboratório de Instrumentação em Química Analítica (LinQA), Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas(IQB/UFAL).

4.2.9 Ensaios de viabilidade celular

A viabilidade celular foi determinada através do ensaio bioquímico de redução de MTT [3(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazólio brometo], com base no protocolo descrito pela primeira vez por Mosmann e colaboradores. Este ensaio consiste em medir indiretamente a viabilidade celular através da atividade enzimática mitocondrial dos macrófagos, por meio da ação da succinato desidrogenase, sucedendo a formação de cristais de formazan de coloração roxa, que contribui para a quantificação no leitor de microplacas (MOSMANN, 1983).

Para isto, macrófagos da linhagem J774.A1 foram previamente cultivados em triplicatas em placas de 96 poços, na concentração de 1×10^5 células/poço e incubadas em estufa a 37°C com atmosfera úmida contendo 57% de CO_2 por 24h, para que haja adesão das células no fundo dos poços. Em seguida, os poços serão lavados com solução salina para a

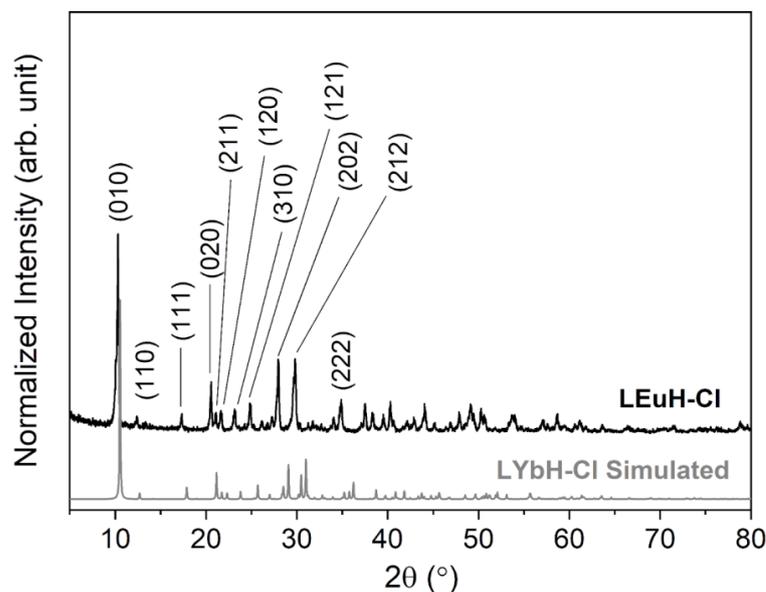
remoção dos macrófagos não aderentes e acrescentados os compostos de acetato de antimônio, LEuH-Cl, LEuH:x%Sb nas seguintes concentrações 1000, 100, 10 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, durante um período de 48h. Nos poços controles, as células serão cultivadas apenas com meio de cultura e 10% de SFB (soro fetal bovino). Após este tempo, o meio em contato com as células foi substituído por 100 μL de MTT (0,5 mg.mL^{-1}) e as células foram novamente incubadas por 4h. Depois as células foram lisadas com 1% Triton X – 100, 1h antes da adição do MTT, e se adicionado o DMSO (dimetilsulfóxido), com o objetivo de dissolver os cristais de formazan, formados pelas mitocôndrias das células viáveis, antes de ser analisado por um leitor de placas (ELISA) na faixa de 530 nm de absorbância. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e a viabilidade celular das culturas tratadas com os compostos é comparada ao padrão de morte obtido nas culturas controle (MOSMANN, 1983). Realizado no laboratório de Farmacologia e Imunidade das Ciências Biológicas e da Saúde da Universidade Federal de Alagoas (LAFI/UFAL).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.1 Avaliação estrutural e morfológica do L_{Eu}H-Cl e L_{Eu}H:x% Sb

As propriedades estruturais dos hidróxidos lamelares sintetizados foram investigadas por meio de análise de difração de raios-X (XRD), onde a amostra de L_{Eu}H-Cl exibiu padrões de difração semelhantes aos do sistema base de hidróxido lamelar de itérbio (LYbH-Cl; ICSD No. 419745; cúbico de corpo centrado, grupo espacial I-43m, com parâmetros de célula $a = b = c = 16,83 \text{ \AA}$) (POUDRET et al., 2008), Apresentando fortes reflexões basais (010) nítidas e simétricas o que sugere um bem ordenamento e regular empilhamento das sequências de hidróxidos lamelares com espaçamento interplanar $d(010)$ de 0,86 nm, conforme mostrado na Figura 15. Uma análise detalhada dos picos de difração para os materiais L_{Eu}H-Cl revelou um leve deslocamento em direção a ângulos de difração menores em comparação com os dados experimentais para o padrão de difração simulado do LYbH-Cl. O deslocamento dos picos de difração pode ser atribuído à diferença no raio iônico entre os íons trivalentes de itérbio ($r(\text{Yb(III)}) = 0,87 \text{ \AA}$) e európio ($r(\text{Eu(III)}) = 1,07 \text{ \AA}$) (DA ROCHA et al., 2021; SHANNON R.D., 1976).

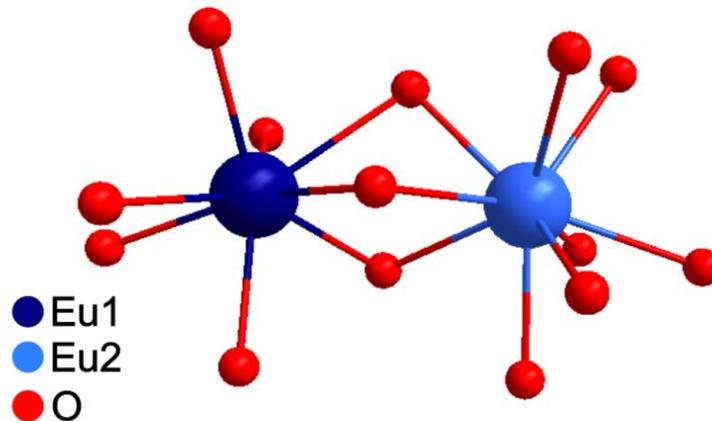
Figura 15 - Padrões experimentais de XRD para L_{Eu}H-Cl (linha preta) e LYbH-Cl simularam dados cristalográficos obtidos (linha cinza)



Fonte: Adaptada de POUDRET et al., 2008.

Além disso, a estrutura apresenta dois diferentes sítios cristalográficos de lantanídeo com números de coordenação 8 e 9, conforme mostrado na Figura 16, produzindo fileiras alternadas de átomos de Eu, que formam lamelas paralelas ao plano longo do eixo c.

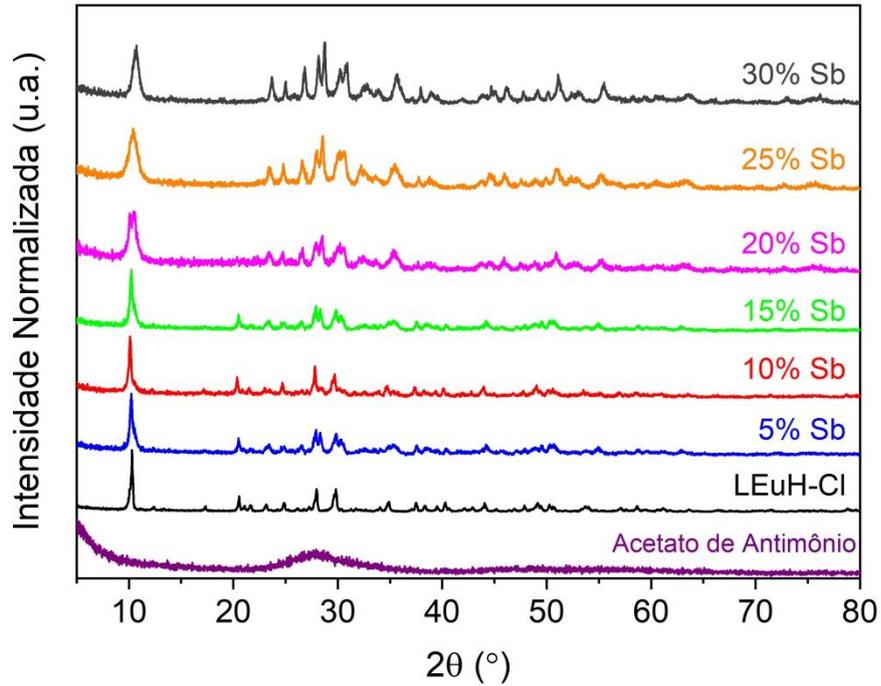
Figura 16 - Representação dos números de coordenação de Eu^{3+} no material lamelar L_{Eu}H-Cl



Fonte: AUTOR, 2024.

Em relação às amostras do L_{Eu}H:x% Sb (x = 5, 10, 15, 20, 25 ou 30%), Figura 17, também exibiram uma estrutura semelhante à do L_{Yb}H-Cl e L_{Eu}H-Cl, com reflexões semelhantes (002), (004) característicos das fases lamelares assim como nas reflexões não basal (220) que indicam pureza e um ótimo desenvolvido da estrutura lamelar dos compostos (YAO; ZHU; LI, 2022). Estas características não mudaram depois da incorporação de Sb^{3+} no L_{Eu}H-Cl; isso demonstra a invariabilidade estrutural das lamelas hospedeiras. No entanto, um aumento na quantidade de Sb^{3+} (20, 25 e 30 %) levou a um gradual alargamento da largura total à meia altura (FWHM) dos picos de difração, o que reflete uma diminuição no tamanho do cristalito (Tabela 2). Além disso, o desaparecimento dos planos (110) e (111) também pôde ser observado para os compostos L_{Eu}H:20% Sb e L_{Eu}H:25% Sb, indicando menor pureza das fases. Esses resultados sugerem que o íon antimônio ($r(\text{Sb(III)}) = 0,76 \text{ \AA}$) incorporado nas lamelas promove mudanças nos sítios de Eu^{3+} que causam microdeformações na estrutura 2D do material e, conseqüentemente, mudanças no perfil do difratograma, como descreve-se na literatura (ZHU; WANG; LI, 2017).

Figura 17 - Padrões experimentais de difração de raios-X para Acetato de Antimônio (linha roxa), LEuH-Cl (linha preta), LEuH:5%Sb (linha azul), LEuH:10%Sb (linha vermelha), LEuH:15%Sb (linha verde), LEuH:20%Sb (linha rosa), LEuH:25%Sb (linha laranja) e LEuH:30%Sb (linha cinza)



Fonte: AUTOR, 2024.

O grau de cristalinidade também foi calculado para LEuH-Cl e LEuH:x% Sb a partir dos padrões de difração de raios-X. Os resultados, ver Tabela 2, revelam que a incorporação de antimônio induz uma diminuição na cristalinidade do 72% para o LEuH-Cl sem antimônio e valores de 64%, 51%, 65%, 50%, 58% e 64% para LEuH:x% Sb ($x = 5, 10, 15, 20, 25$ e 30%), respectivamente. Essas mudanças no grau de cristalinidade são atribuídas ao efeito da incorporação de antimônio nos sítios cristalinos do európio, o que sugere a formação de distorções parciais na estrutura cristalina do LEuH-Cl (CULLITY, 1978). É importante observar que os materiais LEuH:x %Sb ($x = 20, 25$ e 30%), não seguem as tendências decrescentes de tamanho de cristalito e grau de cristalinidade, Isso provavelmente está relacionado a mudanças significativas na estrutura cristalina dos compostos com a incorporação de níveis mais altos de antimônio.

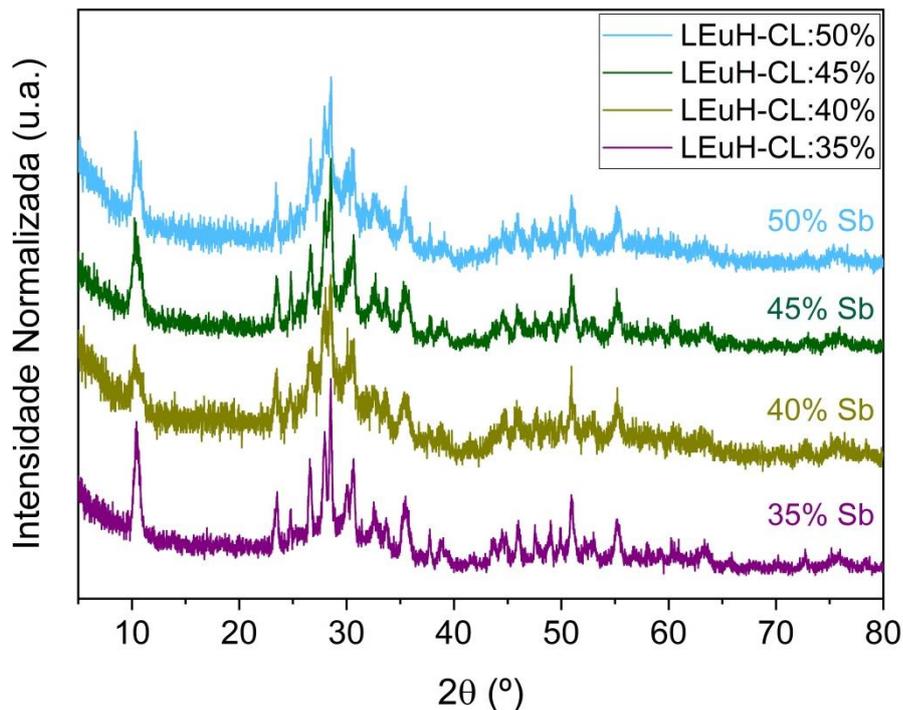
Tabela 2 - Valores experimentais do ângulo de difração (2θ), largura total à meia altura (FWHM), espaçamento d do plano (010) ($d_{(010)}$), grau de cristalinidade (χ) e tamanho de cristalito para os materiais LEuH-Cl sem antimônio e LEuH:x%Sb

Amostras	2θ ($^\circ$)	FWHM($^\circ 2\theta$)	$d_{(010)}$ (nm)	χ (%)	Tamanho cristalito (nm)
LEuH-Cl	10,30	0,21	0,86	72	37,50
LEuH: 5%Sb	10,24	0,34	0,86	64	23,04
LEuH: 10%Sb	10,12	0,26	0,87	51	30,44
LEuH: 15%Sb	10,24	0,35	0,87	65	23,05
LEuH: 20%Sb	10,46	1,10	0,87	50	7,26
LEuH: 25%Sb	10,42	1,18	0,87	58	6,76
LEuH: 30%Sb	10,74	0,69	0,83	64	11,56

Fonte: AUTOR, 2024.

Para observar a eliminação completa da estrutura lamelar do material, foi adicionado quantidades maiores de antimônio, LEuH:x% Sb ($x = 35, 40, 45$ ou 50%), e avaliado por meio de análise de XRD, conforme mostrado na Figura 18. A amorfização do material foi observada com o aumento da quantidade de antimônio presente nas lamelas. O foco desta pesquisa foi no materiais cristalinos, portanto, está investigação concentra-se em caracterizar os compostos LEuH:x%Sb ($x = 5, 10, 15, 20, 25$ e 30%).

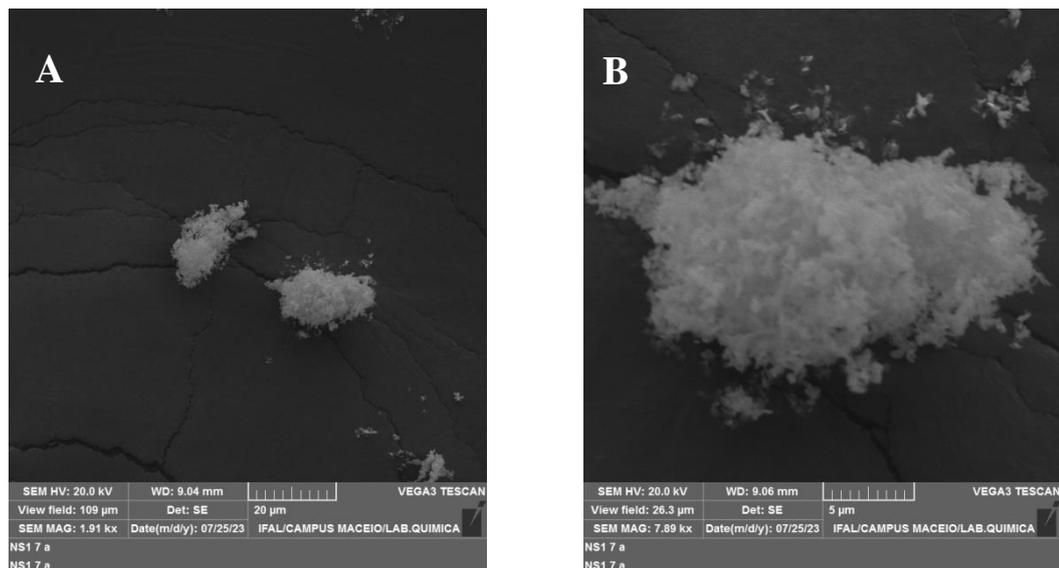
Figura 18 - Padrões experimentais de XRD para LEuH:30%Sb (linha cinza), LEuH:35%Sb (linha roxa), LEuH:40%Sb (linha amarela), LEuH:45%Sb (linha verde) e LEuH:50%Sb (linha Azul)

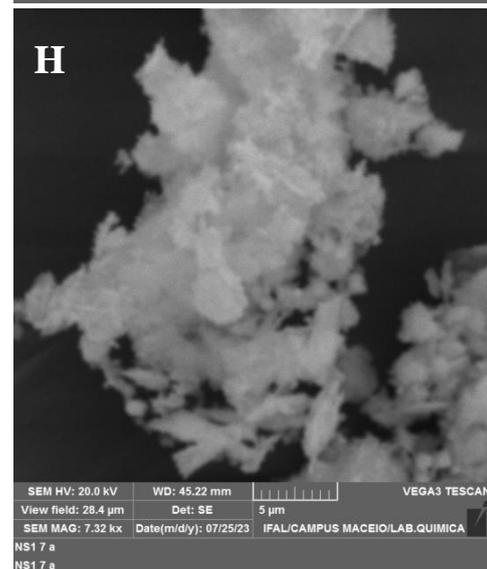
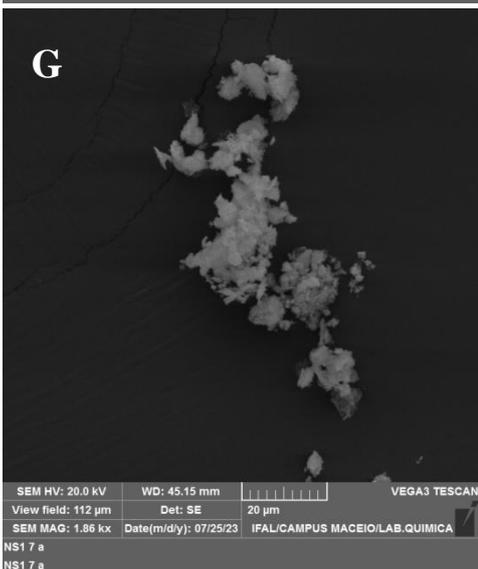
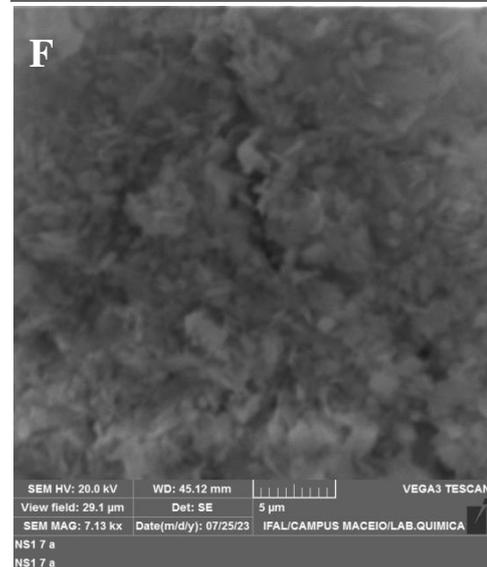
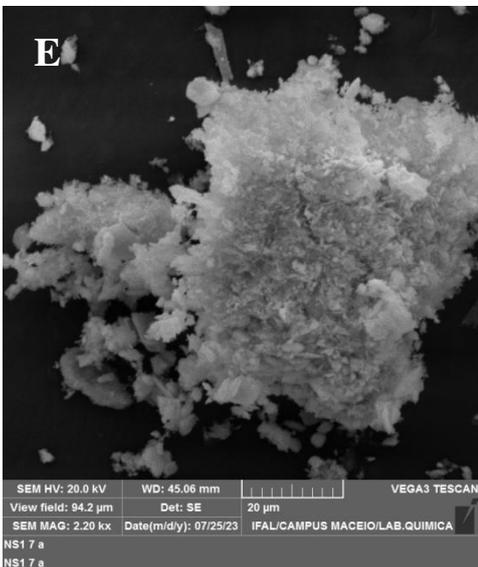
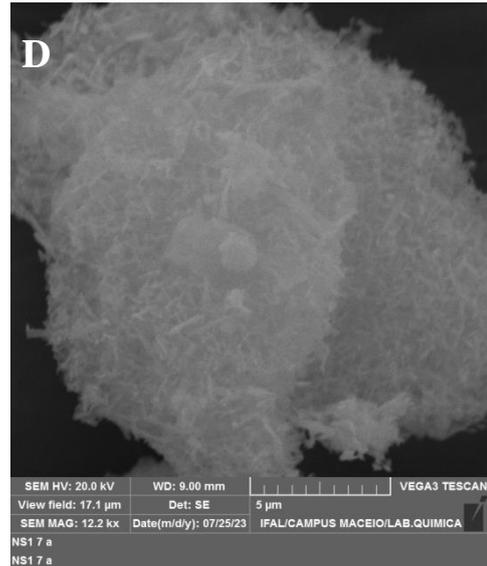
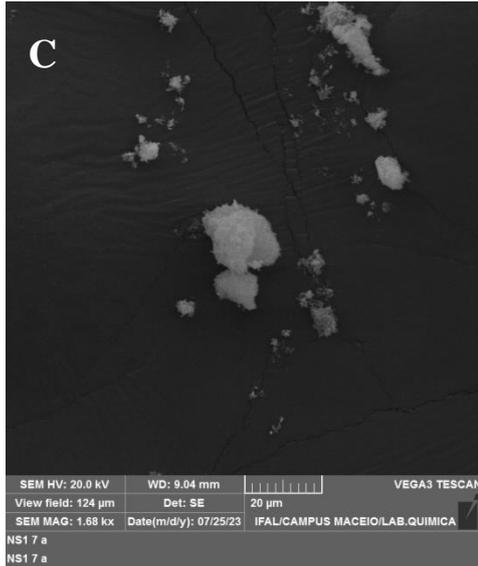


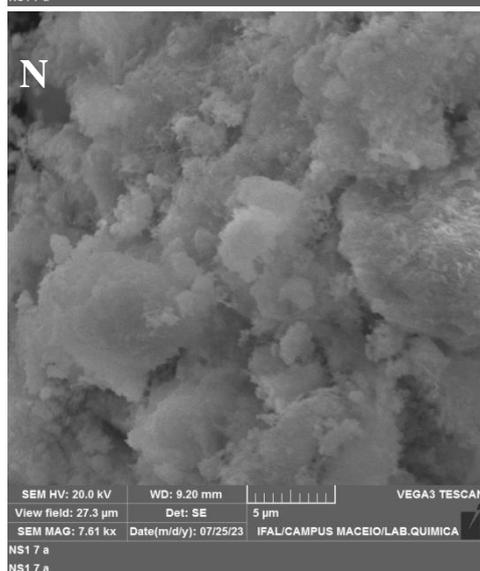
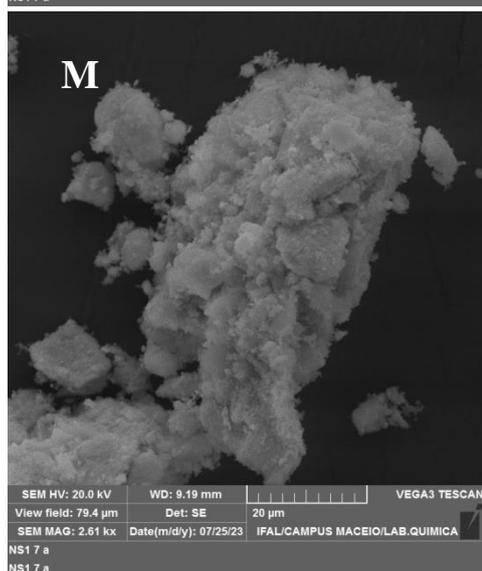
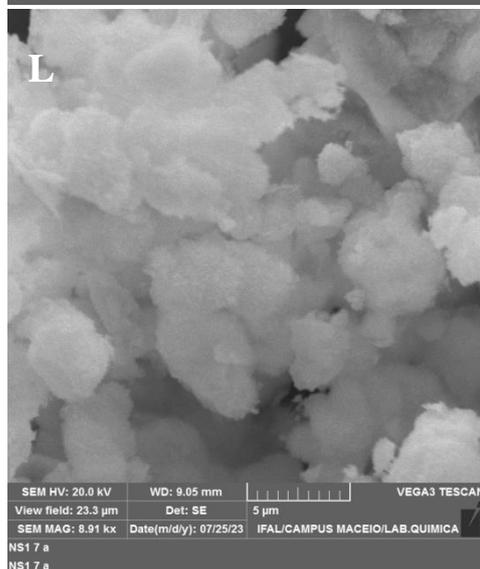
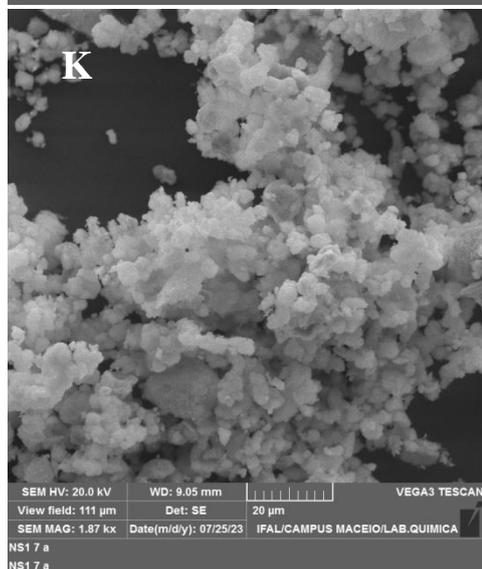
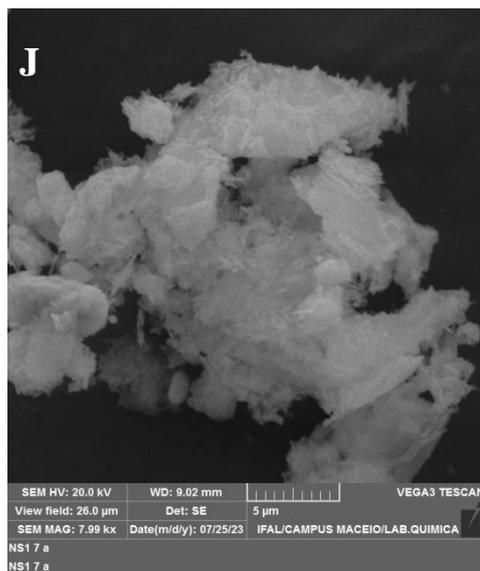
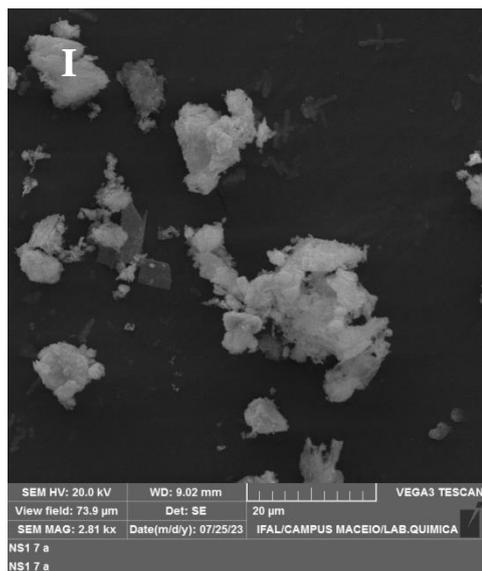
Fonte: AUTOR, 2024.

As propriedades morfológicas foram analisadas para L_{Eu}H-Cl e L_{Eu}H:x% Sb por meio de micrografias de Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nas Figuras 19A-B, é possível observar imagem MEV típicas dos materiais lamelares, o L_{Eu}H-Cl apresenta um conglomerados cristalizado com formas de plaquetas hexaédricas alongadas (GU et al., 2014), L_{Eu}H:5% Sb (Figuras 19C-D), exibe morfologia semelhante à do L_{Eu}H-Cl, O composto L_{Eu}H:10% Sb mostra uma redução no tamanho das partículas ao adicionar uma quantidade maior de antimônio, como visto nas Figuras 19E-F. As micrografias obtidas para os compostos L_{Eu}H:15% Sb (Figuras 19G-H) e L_{Eu}H:20% Sb (Figuras 19I-J) apresentam uma modificação radical da morfologia original em blocos retangulares. A morfologia muda de blocos retangulares para blocos quasi-esféricos para L_{Eu}H:25% Sb (Figuras 19K-L) e L_{Eu}H:30% Sb (Figuras 19M-N), este fenômeno pode-se dever á maior presença de antimônio nas lamelas hospedeiras.

Figura 19 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura (SEM) para A-B) L_{Eu}H-Cl, C-D) L_{Eu}H:5% Sb, E-F) L_{Eu}H:10% Sb, G-H) L_{Eu}H:15% Sb, I-J) L_{Eu}H:20% Sb, K-L) L_{Eu}H:25% Sb e M-N) L_{Eu}H:30% Sb







Fonte: AUTOR, 2024.

5.1.2 Análise composicional, química e térmica

Os espectros de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) foram obtidos para L_{Eu}H-Cl, L_{Eu}H:5%Sb, L_{Eu}H:10%Sb, L_{Eu}H:15%Sb, L_{Eu}H:20%Sb, L_{Eu}H:25%Sb e L_{Eu}H:30%Sb. A análise semi-quantitativa dos espectros de EDX fornece evidências conclusivas da presença de Eu e Cl em L_{Eu}H-Cl, assim como Eu, Cl e Sb nos compostos L_{Eu}H:x%Sb, revelando assim a composição estrutural, apresentados na Tabela 3.

Por outro lado, a análise dos elementos do EDX para os compostos L_{Eu}H:x%Sb, revelou uma redução significativa no conteúdo de európio e um aumento progressivo na concentração de antimônio incorporado dentro do material em lamelas, correlacionando-se com o conteúdo variável de acetato de antimônio empregado durante a síntese. Curiosamente, o composto L_{Eu}H:30%Sb desviou da tendência esperada de incorporação de Sb, exibindo um percentual de Sb inferior [20,69% (m/m)] em comparação com o composto L_{Eu}H:25%Sb [32,55% (m/m)]. Esta alteração linear da concentração de antimônio na lamela hospedeira, pode indicar uma pequena deformação uniforme da estrutura cristalina do L_{Eu}H-Cl com alteração na composição, gerando um desvio de uma tendência linear (lei de Vegard), segundo a qual, se o raio do íon deslocador for maior do que o íon deslocado, a rede é expandida e a constante da rede aumenta. O raio iônico do Eu³⁺ (1,07 Å), e é maior que do Sb³⁺ (0,76 Å), resultando no aumento gradual da constante da rede com o aumento do conteúdo de Eu³⁺ nas lamelas, em consequência o porcentagem de Sb³⁺ na lamela diminui, sendo um fenômeno bastante comum em sistemas multicomponentes metálicos (VEGARD, 1916; DUONG; THI HOAI HUONG; THUY NGUYET, 2018).

Tabela 3 - Análise elementar *semi-quantitativo* EDX de L_{Eu}H-Cl and L_{Eu}H:x%Sb (x = 5, 10, 15, 20, 25 e 30%)

Amostra	Elemento	Atômico %
L _{Eu} H-Cl	Cl	18,82
	Eu	81,18
	Sb	-
L _{Eu} H:Sb 5%	Cl	20,41
	Eu	78,33
	Sb	1,26
L _{Eu} H:Sb 10%	Cl	17,94
	Eu	74,32
	Sb	7,74

(continua)

Amostra	Elemento	(conclusão)
		Atômico %
LEuH:Sb 15%	Cl	16,72
	Eu	74,65
	Sb	8,63
LEuH:Sb 20%	Cl	18,65
	Eu	65,08
	Sb	16,27
LEuH:Sb 25%	Cl	17,34
	Eu	50,11
	Sb	32,55
LEuH:Sb 30%	Cl	19,81
	Eu	59,50
	Sb	20,69

Fonte: AUTOR, 2024.

Alem disso, foram realizados provas altamente sensíveis e seletivas para determinar concentrações quantitativas de *Sb total*, mediante a espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidretos, os resultados observam-se na Tabela 4. Nesse contexto, as amostras variam no percentual de massa de Sb de $0,44 \pm 0,10$ a $26,7\% \pm 1,52$ (m/m). Há uma mudança perceptível no perfil de inserção de Sb no material para valores iguais ou maiores que 20% (m/m) em Sb, onde a incorporação desse elemento foi mais eficaz do que amostras com menores razões de Eu:Sb. Possivelmente, essa mudança está relacionada a alterações nas distâncias interlamelares no material, conseguindo assim acomodar os íons Sb^{3+} de forma mais eficaz na estrutura cristalina.

Tabela 4 - Sb total contendo nas lamelas mediante HG AFS

Amostra	% Sb (m/m)
LEuH	< LOD
LEuH:Sb 5%	$0,44 \pm 0,10$
LEuH:Sb 10%	$4,46 \pm 0,30$
LEuH:Sb 15%	$7,48 \pm 0,80$
LEuH:Sb 20%	$7,28 \pm 1,12$
LEuH:Sb 25%	$20,1 \pm 1,38$
LEuH:Sb 30%	$26,7 \pm 1,52$

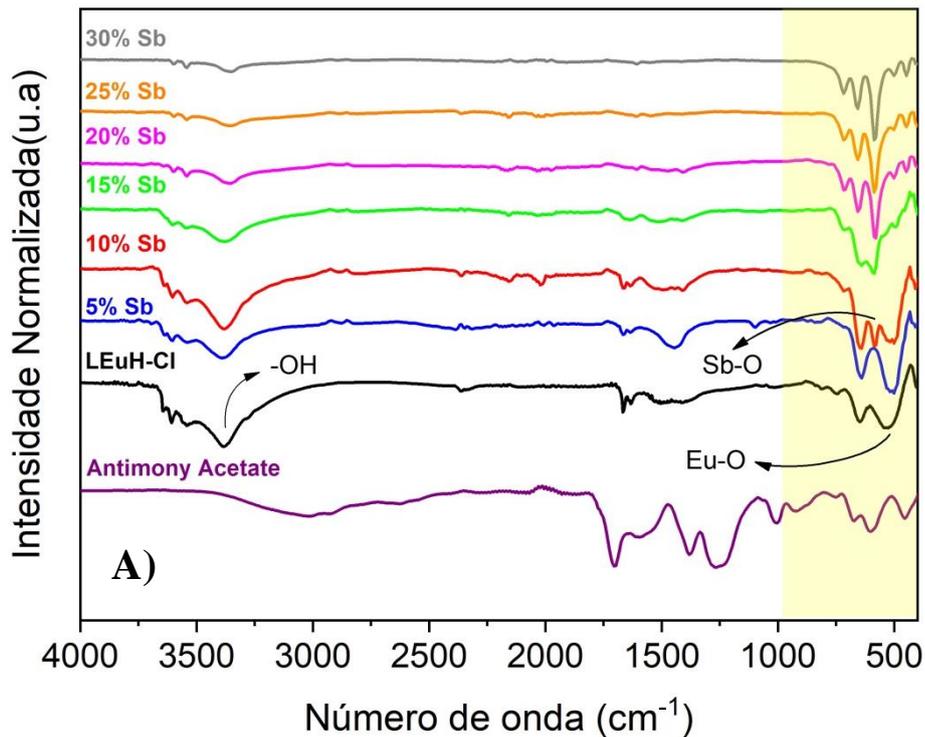
Fonte : AUTOR, 2024.

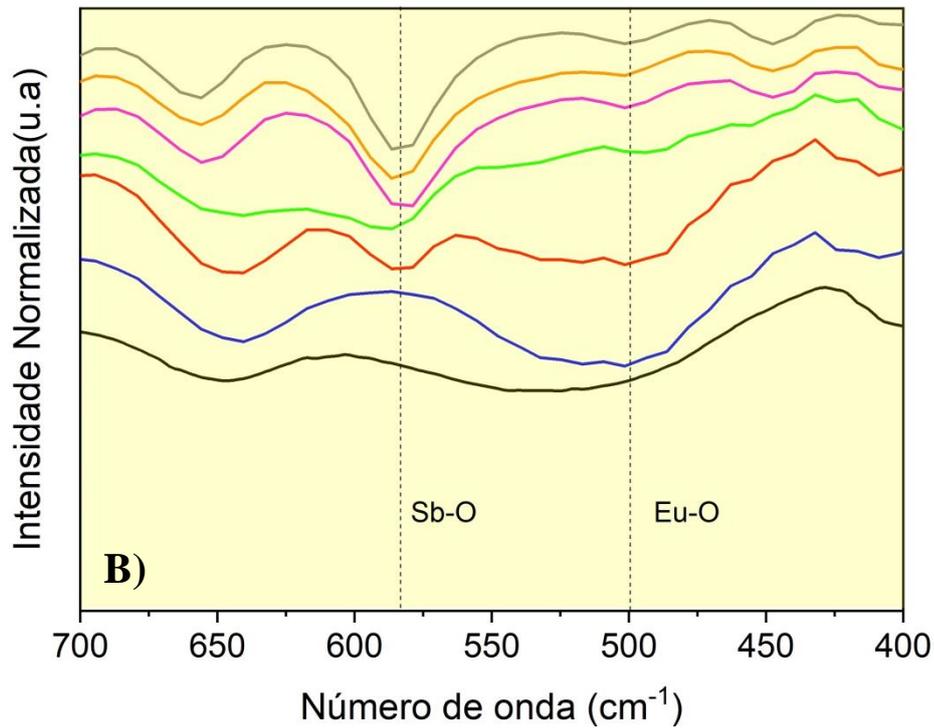
A estrutura química dos materiais investigados foi determinada usando espectroscopia FT-IR. O espectro para o LEuH-Cl sem antimônio (Figura 20 A e B; linha preta) revela uma banda larga entre $3659-3305\text{ cm}^{-1}$, relacionada ao O-H que se estende das moléculas de água intercaladas e grupos hidróxido ligados com Eu^{3+} , O pico de absorção centrado em 1669 cm^{-1} corresponde os modos de estiramento e flexão das moléculas de água. Além disso, o pico observado centrado em 500 cm^{-1} está relacionado às vibrações Eu-O. A literatura relata resultados semelhantes para hidróxidos lamelares de európio contendo NO_3^- e hidróxidos

lamelares de gadolínio e térbio (STRIMAITE et al., 2021b; LI et al., 2016b; XU et al., 2018b; LEE; BYEON, 2009b).

A incorporação de Sb^{3+} nas lamelas de L EuH-Cl (Figura 20A) apresenta perfis espectrais semelhantes, exceto para as vibrações Sb-O, que mostram o aparecimento de sinais em torno de 581 cm^{-1} , observe Figura 20B. Essas sinais sugerem a presença de estiramento Eu-O e Sb-O, o que também indica que a incorporação de Sb^{3+} ocorre pela substituição dos sítios Eu^{3+} nas lamelas, suportando os dados obtidos por XRD. Além disso, não são observados sinais referentes à presença de acetato de antimônio nos espectros dos compostos contendo antimônio, L $\text{EuH:x}\%\text{Sb}$, o que sugere que o ânion não foi incorporado entre as lamelas.

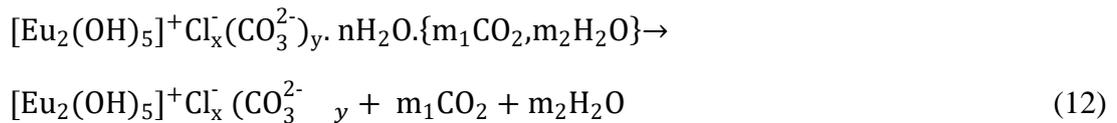
Figura 20 - Espectros FT-IR de A) L EuH-Cl e L $\text{EuH:x}\%\text{Sb}$ B) faixa dos metais



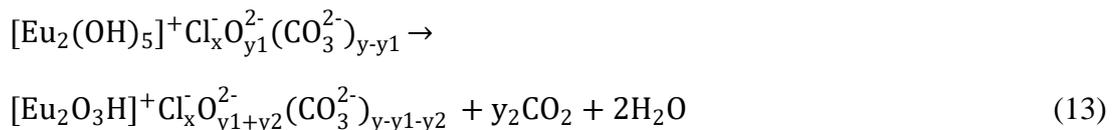


Fonte: AUTOR, 2024.

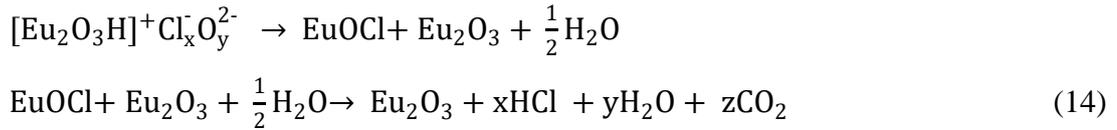
O termograma TGA para L_{Eu}H-Cl (Figura 21; linha preta) revela três eventos distintos de perda de massa. Inicialmente, uma perda de massa é observada dentro da faixa de temperatura de 100 a 180 °C (6,1% em massa), atribuída à dessorção de moléculas de água e o CO₂ fracamente ligados à superfície do L_{Eu}H-Cl



Posteriormente, com o incremento da temperatura outro evento de perda de massa é identificado entre 200 a 350 °C (5,8% em massa), está associada principalmente à desidroxilação das lamelas [Eu₂(OH)₅]⁺ e parcialmente a um processo adicional de descarbonatação.

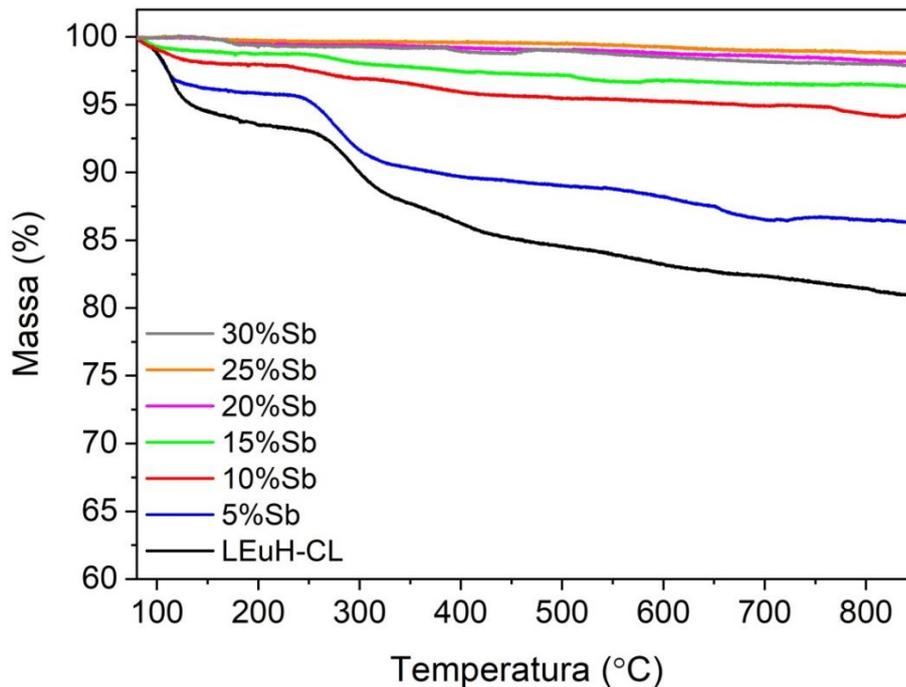


O terceiro evento de perda de massa ocorre entre 400-800 °C (4,8% em massa). Este evento atinge a uma segunda desidroxilação com posterior formação de óxido de európio, eliminação de íons Cl⁻ e CO₃²⁻, liberando os gases HCl e CO₂ (STRIMAITE et al., 2021).



O TGA para os materiais L_{Eu}H:xSb%, (x = 5, 10, 15, 20, 25 e 30%) pode-se observar na Figura 21, identificam três eventos menores de perda de massa para estes materiais o que indica que a estrutura em lamelas permaneceu preservada, além disso, pode-se observar na Tabela 5, que nos compostos lamelares contendo antimônio apresentam menos perda de massa, neste caso moléculas de água na superfície assim como no espaço interlamelar, o que indicaria que os L_{Eu}H:xSb%, são mais anidros que L_{Eu}H-Cl, Outro dado importante é o médio onde ocorre a reação, sendo o meio usado um gás inerte (nitrogênio), o que faz que a quebra das lamelas e posterior formação de óxidos seja muito lenta e precise maiores temperaturas (LEE et al., 2012).

Figura 21 - Análise termogravimétrica (TGA) realizada sob uma atmosfera de nitrogênio para as amostras sintetizadas: L_{Eu}H-Cl e L_{Eu}H:x%Sb



Fonte: AUTOR, 2024.

Tabela 5 - Dados experimentais de perda de massa obtidos a partir de termogramas TGA e avaliados dentro de três faixas de temperatura (entre 100-180°C, 200-300°C e 500-750°C) para os materiais LEuH-Cl e LEuH:x% Sb

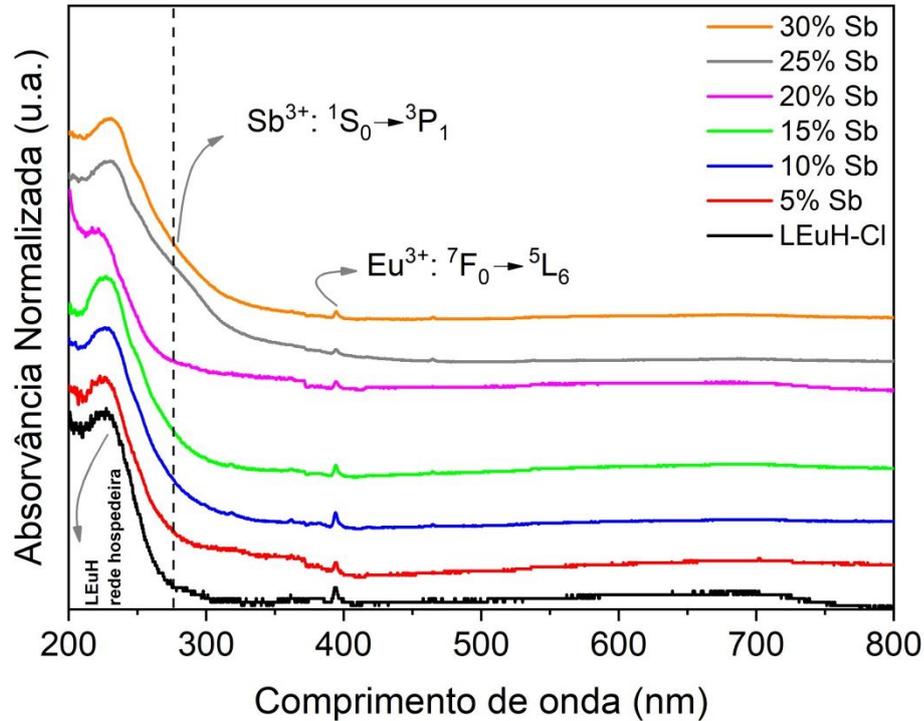
Amostra	Perdida de Massa (wt,%)			Resíduo (%)
	100-180 (°)	200-350 (°)	400-800 (°)	
LEuH-Cl	6,1	5,8	4,8	80,9
LEuH:Sb 5%	4,1	5,5	3,2	86,3
LEuH:Sb 10%	2,0	1,4	1,7	94,3
LEuH:Sb 15%	1,2	1,0	0,9	96,4
LEuH:Sb 20%	0,3	0,4	0,3	98,1
LEuH:Sb 25%	0,3	0,1	1,4	97,8
LEuH:Sb 30%	0,6	0,1	0,8	98,7

Fonte: AUTOR, 2024.

5.1.3 Propriedades ópticas

Espectros UV-vis DRS foram obtidos para LEuH-Cl, LEuH:5%Sb, LEuH:10%Sb, LEuH:15%Sb, LEuH:20%Sb, LEuH:25%Sb e LEuH:30%Sb, conforme apresentado na Figura 22, LEuH-Cl exibe uma banda de absorção ampla variando de 200 a 250 nm com um pico em 228 nm, correspondendo à absorção intrínseca da rede hospedeira (rede hospedeira de LEuH-Cl)(PANDA et al., 2023). Isso pode ser atribuído a transições de elétrons da banda de valência para a banda de condução em LEuH-Cl, Por outro lado, LEuH:x%Sb (x = 5, 10, 15, 20, 25 ou 30%) mostra o surgimento de um ombro centrado em 274 nm, que se torna mais pronunciado à medida que o teor de Sb^{3+} na amostra aumenta, Essa banda corresponde à transição de Sb^{3+} : $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$, Além disso, todos os espectros exibem a transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ centrada em 394 nm, originária do íon Eu^{3+} , Na literatura apresentam resultados similares com matérias misturados de Eu^{3+}/Sb^{3+} (WEN; SUN; KIM, 2011)(YU et al., 2014)(CHEN et al., 2014),

Figura 22 - UV/Vis DRS para LEuH-Cl (linha preta), LEuH:5%Sb (linha azul), LEuH:10%Sb (linha vermelha), LEuH:15%Sb (linha verde), LEuH:20%Sb (linha rosa), LEuH:25%Sb (linha laranja), LEuH:30%Sb (linha cinza)



Fonte: AUTOR, 2024.

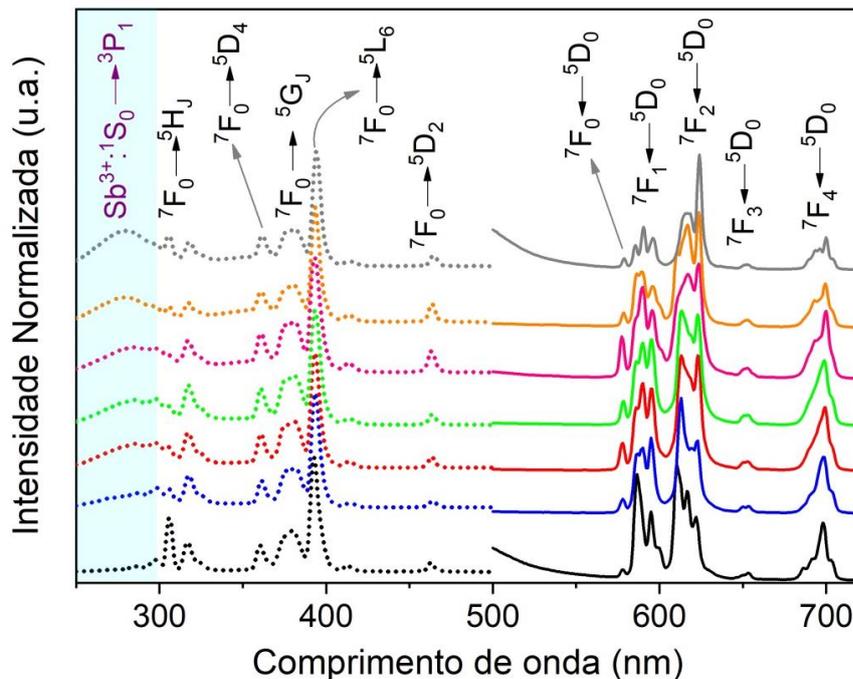
As propriedades de fotoluminescência do LEuH-Cl foram investigadas utilizando espectros de excitação ($\lambda_{Em} = 393$ nm) e emissão ($\lambda_{Ex} = 616$ nm) no estado sólido à temperatura ambiente. O espectro de excitação (Figura 23; linha pontilhada preta) revelou as transições intraconfiguracionais $f-f$ do Eu^{3+} : ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_J$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_J$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ entre 250-500 nm, O espectro de emissão (Figura 23; linha sólida preta) mostra as transições características do Eu^{3+} : ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$.

Por outro lado, os espectros de excitação ($\lambda_{Ex} = 616$ nm) para LEuH: $x\%$ Sb ($x = 5, 10, 15, 20, 25$ ou 30%) também mostram transições intraconfiguracionais $f-f$ do Eu^{3+} entre 250-500 nm e uma banda larga adicional centrada em 274 nm referente à transição do Sb^{3+} : ${}^1\text{S}_0 \rightarrow {}^3\text{P}_1$, que aumenta progressivamente com a incorporação de antimônio, sugerindo uma transferência de energia do Sb^{3+} para o Eu^{3+} (Figura 23; linhas pontilhadas)(YU et al., 2014).

O espectro de emissão ($\lambda_{Em} = 393$ nm) revela as transições $f-f$ características ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ do íon Eu^{3+} (Figura 23; linhas sólidas). É importante destacar que o aumento de Sb^{3+} na estrutura lamelar leva a alterações no perfil dos espectros de emissão, principalmente da transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, o que confirma a alteração do ambiente químico do Eu^{3+} .

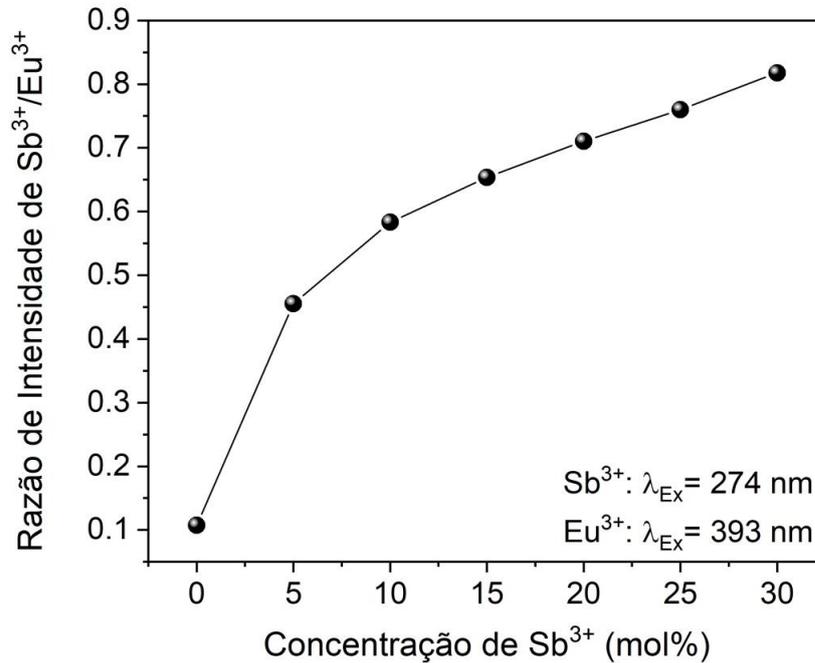
Para uma análise detalhada da ocorrência da transferência de energia observada, foi realizada uma análise da razão entre as intensidades de excitação de $\text{Sb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ($\Delta = \text{ISb}/\text{IEu}$), onde os valores de ISb e IEu foram obtidos para $\lambda_{\text{Ex}} = 274$ e 393 nm, respectivamente (Figura 24). Os resultados revelaram que a razão entre as intensidades mostra um aumento dos valores de Δ em função da quantidade de antimônio presente nos materiais, o que confirma a ocorrência da transferência de energia entre os dois centros metálicos (CHEN et al., 2014). Além disso, essas modificações do ambiente de coordenação do európio foram analisadas detalhadamente por meio da razão de assimetria (R02/01), calculado mediante a equação 10, consulte os resultados na Tabela 6. Os valores revelam um aumento progressivo nos valores de R02/01 com o aumento do Sb^{3+} incorporado nas lamelas. Esse resultado demonstra que a incorporação de Sb^{3+} leva a uma mudança no ambiente químico do Eu^{3+} em direção a simetrias mais baixas. É importante enfatizar que o aumento da assimetria do poliedro de coordenação resulta na relaxação das regras de seleção, permitindo a ocorrência efetiva de transições $f-f$ (BÜNZLI, 2010).

Figura 23 - Espectros de excitação (linhas pontilhadas; $\lambda_{\text{em}} = 616$ nm) e emissão (linhas completas; $\lambda_{\text{exc}} = 393$ nm) para LEuH-Cl (linha preta), LEuH:5% Sb (linha azul), LEuH:10% Sb (linha vermelha) e LEuH:15% Sb (linha verde), LEuH:20% Sb (linha rosa), LEuH:25% Sb (linha laranja), LEuH:30% Sb (linha cinza)



Fonte: AUTOR, 2024.

Figura 24 - Razão de intensidade de excitação para Sb^{3+} (ISb: $\lambda_{\text{ex}} = 274 \text{ nm}$) e Eu^{3+} (IEu: $\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$)



Fonte: AUTOR, 2024.

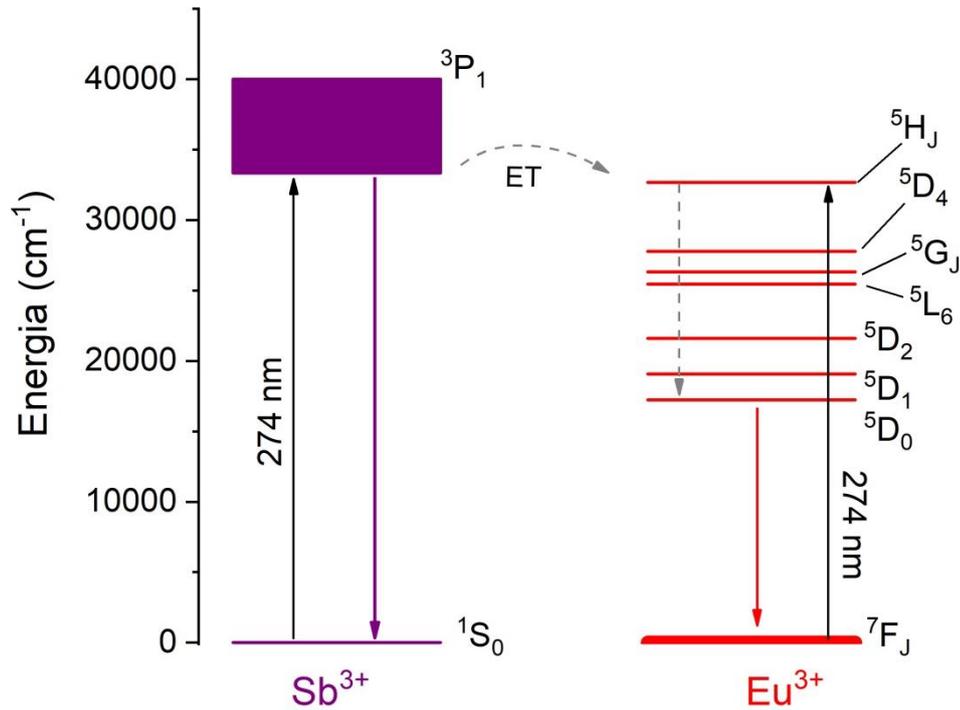
Tabela 6 - Valores experimentais da razão de assimetria ($R_{02/01}$) para os compostos LEuH-Cl, LEuH:5%Sb, LEuH:10%Sb, LEuH:15%Sb, LEuH:20%Sb, LEuH:25%Sb, LEuH:30%Sb obtidos dos espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$)

Amostras	$R_{02/01}$
LEuH-Cl	1,38
LEuH:Sb 5%	1,56
LEuH:Sb 10%	1,67
LEuH:Sb 15%	1,68
LEuH: Sb 20%	1,71
LEuH:Sb 25%	2,23
LEuH:Sb 30%	2,66

Fonte: AUTOR, 2024.

A Figura 25 apresenta um diagrama proposto dos níveis de energia dos íons Sb^{3+} e Eu^{3+} obtidos via espectros de excitação e emissão, descrevendo o mecanismo de transferência de energia $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ proposto neste trabalho. É importante ressaltar que um mecanismo similar foi observado no trabalho anterior relatado na literatura (CHEN et al., 2014) (YU et al., 2014). Esse resultado sugere que o antimônio atua como um centro sensibilizador e contribui para o aumento da luminescência do Eu^{3+} .

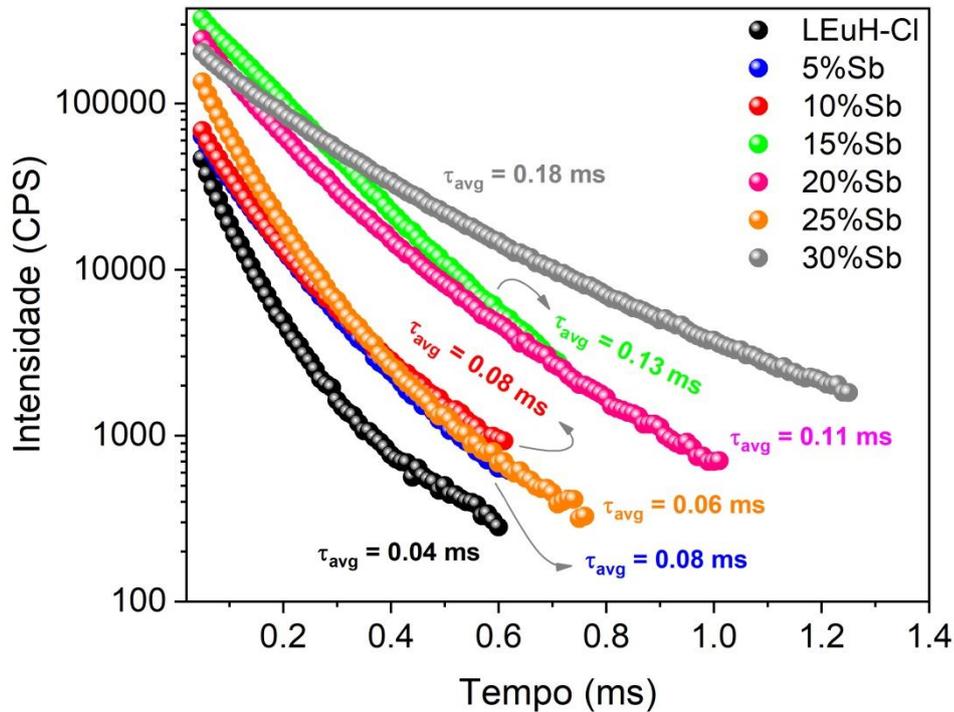
Figura 25 - Diagrama dos níveis de energia dos íons Sb^{3+} e Eu^{3+}



Fonte: AUTOR, 2024.

Medições de decaimento de fotoluminescência ($\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$) foram obtidas para L EuH -Cl (linha preta), L EuH :5% Sb (linha azul), L EuH : Sb 10% (linha vermelha), L EuH : Sb 15% (linha verde), L EuH : Sb 20% (linha rosa), L EuH : Sb 25% (linha laranja) e L EuH : Sb 30% Sb (linha cinza), conforme mostrado na Figura 26. Todos os materiais apresentaram uma curva de decaimento biexponencial, revelando dois tempos de vida útil $^5\text{D}_0$ em milissegundos (Tabela 7), o que está de acordo com os dados cristalográficos, indicando a presença de dois diferentes sítios de ambiente de coordenação do Eu^{3+} . Os valores médios de tempo de vida (τ_{avg}), mostram um aumento com a incorporação de antimônio, até 20% de Sb^{3+} . L EuH : Sb 25% e L EuH : Sb 30% se desviam dessa tendência de crescimento, provavelmente devido a mudanças na simetria original do Európio devido à entrada de Sb^{3+} nas camadas do material. Esses resultados demonstram que um aumento na incorporação de antimônio resulta em um aumento correspondente em τ_{avg} até L EuH : Sb 20%. No entanto, os materiais L EuH : Sb 25% e L EuH : Sb 30% se desviam desse padrão de crescimento, presumivelmente devido a modificações na simetria inerente do Eu^{3+} induzidas pela incorporação do Sb^{3+} nas lamelas dos materiais.

Figura 26 - Medições de decaimento de fotoluminescência ($\lambda_{exc} = 393 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 616 \text{ nm}$) para LEuH-Cl (linha preta), LEuH:5% Sb (linha azul), LEuH:10% Sb (linha vermelha), LEuH:15% Sb (linha verde), LEuH:20% Sb (linha rosa), LEuH:25% Sb (linha laranja) e LEuH:30% Sb



Fonte: (AUTOR, 2024).

Tabela 7 - Vida útil experimental de 5D0 (τ_1 , τ_2 e τ_{avg}), fatores pré-exponenciais (A_1 e A_2) e valor de r-quadrado (r^2) para LEuH-Cl, LEuH:%Sb, LEuH:10%Sb, LEuH:15%Sb, LEuH:20%Sb, LEuH:25%Sb e LEuH:30%Sb ($\lambda_{exc} = 393 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 616 \text{ nm}$),

Amostras	τ_1 (ms)	A_1	τ_2 (ms)	A_2	τ_{avg} (ms)	r^2
LEuH-Cl	0,02	166623,33	0,08	61901,26	0,04	0,999
LEuH:Sb 5%	0,03	54768,73	0,11	82437,45	0,08	0,999
LEuH:Sb 10%	0,04	67245,55	0,11	73368,55	0,08	0,999
LEuH:Sb 15%	0,13	233308,00	0,13	234763,18	0,13	0,999
LEuH:Sb 20%	0,06	190355,4	0,15	221765,53	0,11	0,999
LEuH:Sb 25%	0,04	165279,58	0,09	159904,15	0,06	0,999
LEuH:Sb 30%	0,07	84328,5	0,22	197199,45	0,18	0,999

Fonte: AUTOR, (2024).

5.1.4 Ensaio de citotoxicidade e viabilidade celular

É de ponderosa importância que os compostos a base de LEuH-Cl e LEuH:Sbx% sejam inócuos, isto é, que não apresentem toxicidade celular, às células alvo. Vários estudos mostram além de baixa toxicidade uma boa compatibilidade (YOO et al., 2014). Nossos

resultados mostram que não houve citotoxicidade significativa após o tratamento celular com L_{EuH}:Sb_x% (x = 10, 20 e 30%), por um período de 48 horas. Os compostos L_{EuH}:Sb5%, L_{EuH}-Cl e Acetato de antimônio apresentaram efeito deletério aos macrófagos, com efeito máximo de 24,65% ± 2,29 ***, 19,01% ± 1,05 ** e 36,5% ± 1,46 ***, respectivamente. Não foi possível calcular a IC₅₀ para estes compostos pois não foi alcançado um padrão de morte igual ou superior a 50%. Na Tabela 8, podem-se observar os resultados do ensaio de citotoxicidade com uma concentração máxima de até 1000 µg/ml dos compostos lamelares com antimônio.

Tabela 8 - Ensaio de citotoxicidade com macrófagos J774.A1- MTT: Concentrações: 1000, 100, 10,1 e 0,1 µg/ml

Amostras	CI ₅₀	Efeito máximo (%)
L _{EuH} :Sb 30%	> 1000 µg/ml	ND
L _{EuH} :Sb 20%	> 1000 µg/ml	ND
L _{EuH} :Sb 10%	> 1000 µg/ml	ND
L _{EuH} :Sb 5%	> 1000 µg/ml	24,65 ± 2,29 ***
L _{EuH} -Cl	> 1000 µg/ml	19,01 ± 1,05 **
Acetato de antimônio	> 1000 µg/ml	36,5 ± 1,46 ***

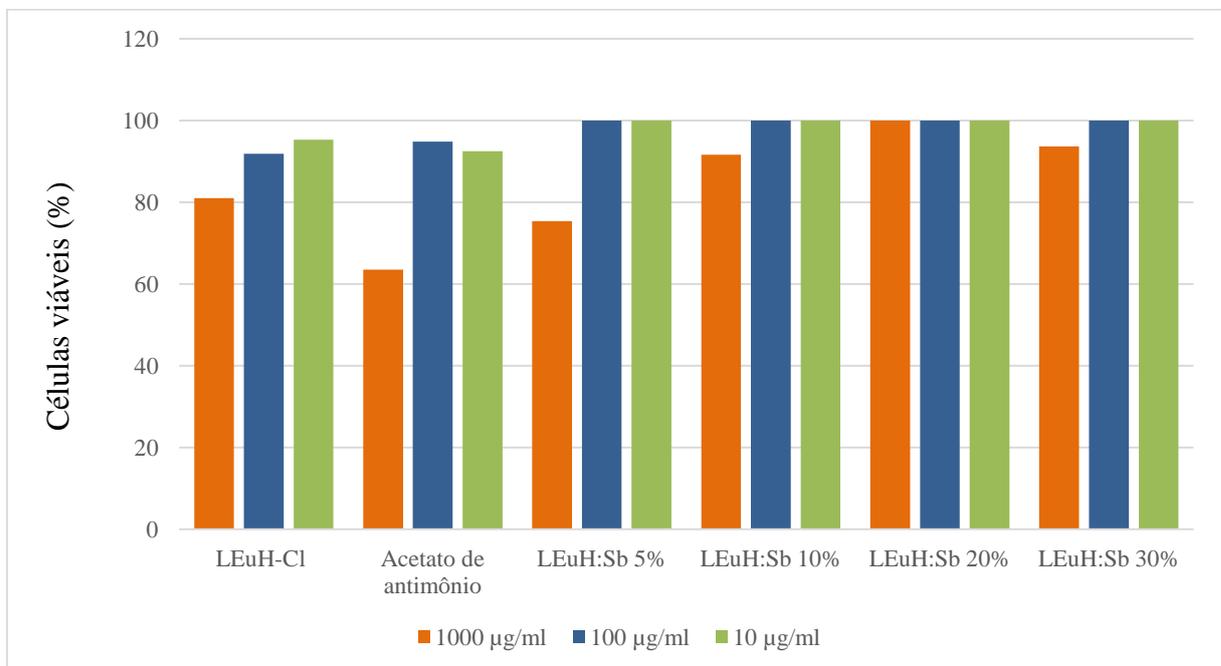
Fonte: AUTOR, 2024.

Comparando com a literatura, observou-se que existe uma alta viabilidade celular destes compostos lamelares, por exemplo, no caso do hidróxido lamelar de gadolínio, ele apresentou uma alta viabilidade celular com inclusive, concentrações de 526 µg.mL⁻¹ (XU et al., 2018c), também, observa-se resultados similares de viabilidade celular e baixa citotoxicidade com o hidróxido lamelar de térbio (STRIMAITE et al., 2021a). Alguns ensaios de viabilidade celular e citotoxicidade de L_{ReH} em diferentes tipos de células também são mencionadas, como por exemplo, em células de glioma cerebral U87MG, células MDA-MB-435S de câncer de mama, células endoteliais microvasculares de cérebro murino (BMVECs) e células endoteliais de veia umbilical humana (HUVECs) (GU et al., 2014), e linhas celulares Caco-2 e HEK 293 (STRIMAITE et al., 2021a). Neste trabalho se realizaram ensaios de viabilidade celular e citotoxicidade com macrófagos da linhagem J774.A1, através do método colorimétrico de MTT por triplicado.

Conforme apresentado no Gráfico 1, pode-se observar que os compostos L_{EuH}:Sb_x% (x = 10, 20 e 30%), exibem uma alta viabilidade celular, inclusive em concentrações de 1000 µg/ml. Embora os compostos L_{EuH}-Cl, L_{EuH}:Sb5% e Acetato de antimônio, tenham induzido efeito citotóxico aos macrófagos, a viabilidades celular permanece acima de 75%, o que sugere que podem ser usados em aplicações biomédicas como carregadores de fármacos e

imageamento (XU et al., 2018b). Os cátions livres de Eu^{3+} e Sb^{3+} são reportados como tóxicos para os organismos vivos, mas diminuem sua toxicidade quando formar hidróxidos lamelares, além disso, os L EuH-Cl e L EuH:Sbx\% tem baixa solubilidade no agua e médios com $\text{pH} < 5$ (YOON et al., 2009), esta caraterística faz que sejam inócuos em fluidos corporais a exceção de suco gástrico que tem um pH ácido(1-3) o que possibilita sua potencial aplicação biotecnológica.

Gráfico 1 - % de células viáveis em 1000, 100 e 10 $\mu\text{g/ml}$ para L EuH-Cl e L EuH:x\%Sb . Foi determinado a significância estatística ($p < 0,05$) dos resultados mediante o análise de variância unidirecional (ANOVA)



Fonte: AUTOR, 2024.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho é apresentado, pela primeira vez, a síntese de hidróxido lamelar de Eu^{3+} com Sb^{3+} (LEuH:Sbx\%-Cl) em diferentes concentrações ($x = 5, 10, 15, 20, 25$ e 30%), mediante o método hidrotérmico. Diferentes propriedades foram observadas com forte dependência na concentração de antimônio adicionado, os estudos de DRX, mostraram a formação de materiais muito cristalinos sim impurezas nas fases, não obstante, observou-se uma diminuição no grau de cristalinidade quando aumentava as concentrações de Sb^{3+} na estrutura lamelar, assim como no MEV observou-se uma mudança na morfologia de plaquetas quase-hexaédricas alongadas em partículas retangulares e quase esféricas.

As propriedades térmicas também foram afetadas alcançando uma alta estabilidade térmica com o aumento do teor de Sb^{3+} .

Os resultados qualitativos obtidos via EDX confirmaram a presença dos elementos Eu, Sb e Cl. A análise quantitativa obtida pelos resultados de HG AFS, confirmaram as porcentagens (m/m) de antimônio dentro da estrutura lamelar.

Os resultados de FT-IR, confirmam, também, a presença de Sb^{3+} dentro da estrutura da rede lamelar, dando sinais características na faixa dos metais, observando-se um incremento diretamente proporcional entre a concentração de Sb^{3+} e os picos do espectro.

Além disso, a caracterização óptica revelou que o ambiente de coordenação 8 e 9 do íon Eu^{3+} era modificado pela crescente presença de antimônio nas lamelas, levando a um aumento na eficiência de emissão causada pela transferência de energia $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, confirmando o reportado na literatura.

De acordo com os ensaios biológicos de citotoxicidade e viabilidade celular realizados para nossos compostos, não induzem toxicidade celular, apresentando seguem na literatura uma biocompatibilidade com organismos vivos.

Finalmente, pode-se concluir que foi sintetizado um novo material com alta estabilidade térmica e propriedades fotofísicas eficientes, inócuo para organismos vivos e que oferecem um potencial avance no estudo de materiais lamelares para aplicação não só nas áreas físico-químicas, mas também nas áreas biológicas e médicas.

REFERENCIAS

- ABELLÁN, G. et al. Layered gadolinium hydroxides for low-temperature magnetic cooling †. **Chem. Commun.**, [s/l], n. 51, p. 14207–14210, 2015.
- ALESHIN, D. K. et al. Fabrication of (Y_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃ phosphors with enhanced properties by co-precipitation of layered rare-earth hydroxide. **Journal of Alloys and Compounds**, [s/l], v. 805, p. 258–266, 2019.
- BAI, M. et al. General Synthesis of Layered Rare-Earth Hydroxides (RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y) and Direct Exfoliation into Monolayer Nanosheets with High Color Purity. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, [s/l], v. 12, n. 41, p. 10135–10143, 21 out. 2021.
- BENÍCIO, L. P. F. et al. Layered Double Hydroxides: Nanomaterials for Applications in Agriculture. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s/l], v. 39, n. 1, p. 1–13, 2015.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, [s/l], v. 295, p. 1–45, 2015.
- BÜNZLI, J. C. G. Lanthanide luminescence for biomedical analyses and imaging. **Chemical Reviews**, [s/l], v. 110, n. 5, p. 2729–2755, 2010.
- CAPOBIANCO, J. A. et al. Absorption and emission spectroscopy of Eu³⁺ in metaphosphate glasses. **Physical Review B**, [s/l], v. 42, n. 10, p. 5936–5944, 1990.
- CARBAJAL ARÍZAGA, G. G. **Modificação química de superfícies de brucita (hidróxido de magnésio) e hidroxinitrato de zinco com ácidos mono e dicarboxílicos**. 2004. 70 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, 2004.
- CHEN, L. et al. The energy transfer in the Sb³⁺ and Eu³⁺ co-activated YBO₃ phosphor and their white luminescence for deep ultraviolet LEDs application. **Journal of Luminescence**, [s/l], v. 149, p. 144–149, 2014.
- COUTINHO, J. T. et al. A magnetic study of a layered lanthanide hydroxide family: Ln₈(OH)₂₀Cl₄·nH₂O (Ln = Tb, Ho, Er). **Dalton Transactions**, [s/l], v. 47, p. 16211–16217, 2018.
- CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 2. ed. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1978.
- CUNHA, V. R. R. et al. Layered double hydroxides: Inorganic nanoparticles for storage and release of species of biological and therapeutic interest. **Química Nova**, [s/l], v. 33, n. 1, p. 159–171, 2010.
- DA ROCHA, T. R. et al. Study of the morphological, structural and photophysical properties of dual emission europium-doped ZIF-8 particles. **Optical Materials**, [s/l], v. 111, article id. 110581, 2021.
- DA SILVA, K. R. M. et al. Plate-like CDots/EuBDC nanocomposite for ratiometric luminescence thermometry. **Journal of Materials Chemistry C**, [s/l], v. 10, n. 32, p. 11614–11624, 2022.
- DAVESNNE, C. et al. Energy transfer mechanism between terbium and europium ions in

zinc oxide and zinc silicates thin films. **Thin Solid Films**, [s/1], v. 553, p. 33–37, 2014.

DEMEL, J. et al. Lanthanide-Porphyrin Hybrids: from Layered Structures to Metal – Organic Frameworks with Photophysical Properties. **Inorganic Chemistry**, [s/1], v. 5, n. 52, p. 2779–2786, 2013.

DUONG, N. P.; THI HOAI HUONG, V.; THUY NGUYET, D. T. Effect of substituted concentration on structure and magnetic properties of $Y_3Fe_{5-x}In_xO_{12}$. **VNU Journal of Science: Mathematics – Physics**, [s/1], v. 34, n. 4, 2018.

EVANS, D. G.; SLADE, C. T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. In: **Structure and Bonding**. Berlin, Heidelberg: Springer, 2005, p. 1–87.

FORANO, C. et al. Layered double hydroxides (LDH). In: **Developments in Clay Science**. v. 5. [s/1]: Elsevier, 2013, p. 745–782.

GÁNDARA, F. et al. Layered rare-earth hydroxides: A class of pillared crystalline compounds for intercalation chemistry. **Angewandte Chemie – International Edition**, [s/1], v. 45, n. 47, p. 7998–8001, 4 dez. 2006.

GÁNDARA, F. et al. Controlling the Structure of Arenedisulfonates toward Catalytically Active Materials. **Chem. Mater.**, [s/1], n. 21, p. 655–661, 2009.

GENG, F. et al. New layered rare-earth hydroxides with anion-exchange properties. **Chemistry – A European Journal**, [s/1], v. 14, n. 30, p. 9255–9260, 20 out. 2008a.

GENG, F. et al. General Synthesis and Structural Evolution of a Layered Family of $Ln_8(OH)_{20}Cl_4 \cdot nH_2O$ ($Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, \text{ and } Y$). **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 48, p. 16344–16350, 3 dez. 2008b.

GU, Q. et al. Intercalation of amino acids into Eu^{3+} -doped layered gadolinium hydroxide and quenching of Eu^{3+} luminescence. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [s/1], n. 28, p. 4407–4412, 2012.

GU, Q. et al. Intercalation of diverse organic guests into layered europium hydroxides – Structural tuning and photoluminescence behavior. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [s/1], n. 3, p. 559–566, 2014.

GU, Q. et al. Fabrication of novel bifunctional nanohybrid based on layered rare-earth hydroxide with magnetic and fluorescent properties. **Frontiers of Materials Science**, [s/1], v. 14, n. 4, p. 488–496, 2020.

GU, Y.-N. et al. Two Eu^{3+} Based Complexes Containing Uncoordinated Lewis Basic Pyridyl Sites and Chemical Sensing of 4-Nitrophenol and Fe^{3+} ions. **Crystal Growth & Design**, GU, Y.-N. et al. Two Eu^{3+} Based Complexes Containing Uncoordinated Lewis Basic Pyridyl Sites and Chemical Sensing of 4-Nitrophenol and Fe^{3+} ions. **Crystal Growth & Design**, [s/1], v. 22, n. 8, p. 4874–4884, 3 ago. 2022.

GUO, R. et al. Luminescence Tuning of Layered Rare-Earth Hydroxides (LRHs, $R = Tb, Y$) Composites with 3-Hydroxy-2-naphthoic Acid and Application to the Fluorescent Detection of Al^{3+} . **Inorganic Chemistry**, [s/1], v. 58, n. 8, p. 4979–4988, 2019.

HE, J. et al. Preparation of Layered Double Hydroxides. In: **Developments in Clay Science**. [s/1], v. 5, p. 89–119.

- IVANOVA, O. S. et al. Hydrothermal Microwave Synthesis of MnO₂ in the Presence of Melamine : The Role of Temperature and pH. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, [s/l], v. 63, n. 6, p. 708–713, 2018.
- JEONG, H.; LEE, B. IL; BYEON, S. H. Directional self-assembly of rare-earth hydroxocation nanosheets and paradodecatungstate anions. **Dalton Transactions**, [s/l], v. 41, n. 46, p. 14055–14058, 2012.
- JEONG, H.; LEE, B. IL; BYEON, S. H. Antenna Effect on the Organic Spacer-Modified Eu-Doped Layered Gadolinium Hydroxide for the Detection of Vanadate Ions over a Wide pH Range. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s/l], v. 8, n. 17, p. 10946–10953, 2016.
- JU, R.; GU, Q. Biohybrid based on layered terbium hydroxide and applications as drug carrier and biological fluorescence probe. **Applied Organometallic Chemistry**, [s/l], v. 32, n. 1, p. 1–8, 7 jan. 2018.
- KHAN, S. U. et al. Eu³⁺, Sm³⁺ Deep-Red Phosphors as Novel Materials for White Light-Emitting Diodes and Simultaneous Performance Enhancement of Organic–Inorganic Perovskite Solar Cells. **Nano.Micro Small**, [s/l], v. 16, n. 25, p. 1–10, 2020.
- KHUDOLEEVA, V. et al. Terbium-europium fluorides surface modified with benzoate and terephthalate anions for temperature sensing: Does sensitivity depend on the ligand? **Journal of Luminescence**, [s/l], v. 201, n. May, p. 500–508, 2018.
- KIM, H.; LEE, B.; BYEON, S. The inner filter effect of Cr(VI) on Tb-doped layered rare earth hydroxychlorides : new fluorescent adsorbents for the simple detection of Cr(VI). **Chem. Commun.**, [s/l], v. 51, p. 725–728, 2015.
- KLEVTSOVA, R. F.; GLINSKAYA, L. A. The Crystal Structures of Pr(OH)₂Cl, Sm(OH)₂Cl and Gd(OH)₂Cl. **Journal of structural chemistry**, [s/l], v. 10, n. 3, p. 408–410, 1969.
- LEE, B.; JEONG, H.; BYEON, S. Tunable color generation of transparent composite films reinforced with luminescent nanofillers. **Chem. Comm.**, [s/l], v. 49, n. 97, p. 11397–11399, 2013.
- LEE, B. IL; BYEON, S. H. Highly enhanced photoluminescence of a rose-like hierarchical superstructure prepared by self-assembly of rare-earth hydroxocation nanosheets and polyoxomolybdate anions. **Chemical Communications**, [s/l], v. 47, n. 14, p. 4093–4095, 2011.
- LEE, K.; BYEON, S. Synthesis and Aqueous Colloidal Solutions of RE₂(OH)₅NO₃·nH₂O (RE = Nd and La). **European Journal of Inorganic Chemistry**, [s/l], v. 2, n. 3, p. 4727–4732, 2009a.
- LEE, K. H.; BYEON, S. H. Extended members of the layered rare-earth hydroxide family, RE₂(OH)₅NO₃·H₂O (RE=Sm, Eu, and Gd): Synthesis and anion-exchange behavior. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [s/l], n. 7, p. 929–936, mar. 2009b.
- LEE, S. S. et al. Thermal decomposition and recovery behaviors of layered gadolinium hydroxychloride. **Inorganic Chemistry**, [s/l], v. 51, n. 19, p. 10222–10232, 2012.
- LI, H. et al. Synthesis, structure, characterization and multifunctional properties of a family of rare earth organic frameworks. **CrystEngComm**, [s/l], v. 19, p. 2106–2112, 2017.

LI, J. et al. Room-temperature fluorination of layered rare-earth hydroxide nanosheets leading to fluoride nanocrystals and elucidation of down-/up-conversion photoluminescence. **Materials and Design**, [s/l], v. 112, p. 207–216, 2016a.

LI, J. et al. Facile Synthesis of Organic–Inorganic Hybrid Layered Rare-Earth Hydroxide Nanocone for Multifunctional Drug Delivery System with Fluorescence Probe and Simultaneous Magnetic Resonance Imaging. **Advanced Optical Materials**, [s/l], v. 11, n. 13, p. 1–10, 2023a.

LI, J. et al. Facile Synthesis of Organic–Inorganic Hybrid Layered Rare-Earth Hydroxide Nanocone for Multifunctional Drug Delivery System with Fluorescence Probe and Simultaneous Magnetic Resonance Imaging. **Advanced Optical Materials**, [s/l], v. 11, n. 13, p. 2203146, 1 jul. 2023b.

LI, X. et al. Bioresource Technology Improving the bioremoval of sulfamethoxazole and alleviating cytotoxicity of its biotransformation by laccase producing system under coculture of *Pycnoporus sanguineus* and *Alcaligenes faecalis*. **Bioresource Technology**, [s/l], v. 220, p. 333–340, 2016b.

LIANG, J. et al. $\text{Ln}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr to Tb}; n \sim 2$): A New Family of Layered Rare-Earth Hydroxides Rigidly Pillared by Sulfate Ions. **Chem. Mater.**, [s/l], v. 2, p. 6001–6007, 2010.

LIANG, J.; MA, R.; SASAKI, T. Layered rare earth hydroxides (LREHs): Synthesis and structure characterization towards multifunctionality. **Dalton Transactions**, [s/l], v. 43, n. 27, p. 10355–10364, 21 jul. 2014.

LIANG, J.; MA, R.; SASAKI, T. Layered Rare Earth Hydroxides: Structural Aspects and Photoluminescence Properties. In: YAN, D.; WEI, M. (ed.). **Photofunctional Layered Materials**. Cham: Springer International Publishing, 2015. p. 69–103.

MAS-BALLESTÉ, R. et al. 2D materials: to graphene and beyond. **Nanoscale**, v. 3, p. 20–30, 2011.

MASAI, H. et al. Photoluminescent Properties of Sb -Doped Phosphate Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, [s/l], v. 95, n. 3, p. 862–865, mar. 2012a.

MASAI, H. et al. Photoluminescent Properties of Sb - Doped Phosphate Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, [s/l], v. 95, n. 3, p. 862–865, 16 mar. 2012b.

MILLER, G. J. **Metal-Rich Compounds of the d-Metals**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2013. v. 2

MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Applied Clay Science Layered double hydroxides : A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, [s/l], v. 153, p. 172–186, 2018.

Monteiro, B et al. Magnetic properties of the layered lanthanide hydroxide series $\text{Y}(x)\text{Dy}(8-x)(\text{OH})_{20}\text{Cl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: from single ion magnets to 2D and 3D interaction effects. **Inorg Chem.**, v. 54, n. 4, p. 1949-57, 2015.

MOSMANN, T. Rapid Colorimetric Assay for Cellular Growth and Survival: Application to Proliferation and Cytotoxicity Assays. **Journal of Immunological Methods**, [s/l], v. 65, p.

55–63, 1983.

N V AKSEL'RUD. Hydroxide Chlorides and Hydroxides of Elements of the Scandium Subgroup and of the Lanthanides. **Russian Chemical Reviews**, [s/l], v. 32, n. 7, p. 353, 1963.

PANDA, R. et al. Luminescence studies of high color purity red-emitting CaAl₄O₇:Eu³⁺ phosphor prepared by microwave-assisted synthesis technique. **Journal of Alloys and Compounds**, [n/l], v. 968, n. April, p. 171879, 2023.

PIERSON, H. O. **Handbook of Carbom, Graphite, Diamond and Fullerenes**. New Jersey: Wiley, 1993.

POUDRET, L. et al. Synthesis and crystal structures of new lanthanide hydroxyhalide anion exchange materials, Ln₂(OH)₅X·1.5H₂O (X = Cl, Br; Ln = Y, Dy, Er, Yb). **Chemistry of Materials**, [s/l], v. 20, n. 24, p. 7447–7453, 23 dez. 2008.

RODINA, A. A. et al. Layered Rare Earth Hydroxides React with Formamide to Give [Ln(HCOO)₃ · 2(HCONH₂)]. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, [s/l], v. 2, n. February, p. 125–132, 2021.

RODINA, A. A. et al. Layered Gadolinium-Europium-Terbium Hydroxides Sensitised with 4-Sulfobenzoate as All Solid-State Luminescent Thermometers. **Inorganics**, [s/l], v. 10, n. 12, p. 233, 1 dez. 2022.

ROZENGART, M. I.; V'YUNOVA, G. M.; ISAGULYANTS, G. V. Layered Silicates as Catalysts. **Russ. Chem. Rev.**, [s/l], v. 57, n. 115, p. 115–128, 1988.

SANTOS BARRETO, A. **Redes de Coordenação com Íons Lantanídeos: das Propriedades de Troca Aniônica à Sorção de Pesticidas**. 2023. 150 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2023.

SERGO, K. M. et al. Erbium Hydroxide Ethanedisulfonate: A Cationic Layered Material with Organic Anion Exchange Capability. **Inorganic Chemistry**, [s/l], v. 54, n. 8, p. 3883–3888, 20 abr. 2015.

SHANNON R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallogr**, [s/l], v. 10, n. 17, p. 751–776, 1976.

SHEN, T. et al. Novel multi-color photoluminescence emission phosphors developed by layered gadolinium hydroxide via in situ intercalation with positively. **Journal of Materials Chemistry C: Materials for optical and electronic devices**, [s/l], v. 3, p. 1807–1816, 2015.

SONG, Y. et al. Structural Modulation of Nitrate Group with Cations to Affect SHG Responses in RE(OH)₂NO₃ (RE = La, Y, and Gd): New Polar Materials with Large NLO Effect after Adjusting pH Values of Reaction Systems. **Chemistry of Materials**, [s/l], v. 29, n. 2, p. 896–903, 2017.

STEFANAKIS, D.; GHANOTAKIS, D. F. Synthesis and characterization of gadolinium nanostructured materials with potential applications in magnetic resonance imaging, neutron-capture therapy and targeted drug delivery. **Journal of Nanoparticle Research**, [s/l], v. 12, n. 4, p. 1285–1297, 19 maio 2010.

STRIMAITE, M. et al. Layered terbium hydroxides for simultaneous drug delivery and

imaging. **Dalton Transactions**, [s/l], v. 50, n. 29, p. 10275–10290, 2021.

SU, F. et al. Layered rare-earth hydroxide (LRH, R = Tb, Y) composites with fluorescein: Delamination, tunable luminescence and application in chemosensing for detecting Fe(III) ions. **Dalton Transactions**, [s/l], v. 47, n. 15, p. 5380–5389, 2018.

UTOCHNIKOVA, V. V.; KUZMINA, N. P. Photoluminescence of Lanthanide Aromatic Carboxylates. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, [s/l], v. 42, n. 10, p. 679–694, 2016.

VEGARD, L. LV. Results of crystal analysis.—III. . **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, [s/l], v. 32, n. 191, p. 505–518, 1916.

WANG, S.; SHI, W. Y.; LU, C. Chemisorbed Oxygen on the Surface of Catalyst – Improved Cataluminescence Selectivity Chemisorbed Oxygen on of Catalyst – Improved Cataluminescence Selectivity. **Anal. Chem.** **2016**, [s/l], v. 88, n. 9, p. 4987–4994, 2016.

WANG, X. et al. Structure, Delamination and Luminescence of Layered Dysprosium Hydroxides and the Generation of White Light with 2D Crystals. **Chemistry Select**, [s/l], p. 17–22, 2016.

WANG, X. et al. Hydrothermal crystallization of $aLn_2(OH)_4SO_4 \cdot nH_2O$ layered compound for a wide range of Ln (Ln= La–Dy), thermolysis, and facile transformation into oxysulfate and oxysulfide phosphors†. **Royal Society of Chemistry**, [s/l], p. 13331–13339, 2017.

WANG, X.; CHEN, W.; SONG, Y. Directional Self-Assembly of Exfoliated Layered Europium Hydroxide Nanosheets and $Na_9EuW_{10}O_{36} \cdot 32H_2O$ for Application in Desulfurization. **Inorganic Chemistry**, [s/l], v. 2014, n. 27, p. 2779–2786, 2014.

WEN, F. S. et al. Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties of Sb^{3+} -doped and (Sb^{3+}, Mn^{2+}) -co-doped calcium hydroxyapatite. **Journal of Materials Chemistry**, [s/l], v. 12, n. 12, p. 3761–3765, 2002.

WILLARD, H. H.; TANG, N. K. A Study of the Precipitation of Aluminum Basic Sulfate by Urea1. **Journal of the American Chemical Society**, [s/l], v. 59, n. 3, p. 1190–1196, 1937.

WU, M. et al. Multifunctional Layered Gadolinium Hydroxide Nanoplates for Ultrahigh Field Magnetic Resonance Imaging, Computed Tomography and Fluorescence Bioimaging. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, [s/l], v. 10, n. 12, p. 3620–3630, 2014.

WU, X. et al. Layered rare-earth hydroxide and oxide nanoplates of the Y/Tb/Eu system: Phase-controlled processing, structure characterization and color-tunable photoluminescence via selective excitation and efficient energy transfer. **Science and Technology of Advanced Materials**, [s/l], v. 14, n. 1, 2013.

XIE, L. et al. A unique delaminated $MoS_2/OS-LEuH$ composite exhibiting turn-on luminescence sensing for detection of water in formamide. **Dalton Transactions**, [s/l], v. 46, n. 10, p. 3110–3114, 2017.

XU, Y. et al. Layered gadolinium hydroxides for simultaneous drug delivery and imaging. **Dalton Transactions**, [s/l], v. 47, n. 9, p. 3166–3177, 2018.

YAO, J.; ZHU, Q.; LI, J. Garnet transparent ceramic film of $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{3+}$ fabricated through an interface reaction of layered rare-earth hydroxide nanosheets on amorphous alumina. **Applied Surface Science**, [s/l], v. 579, n. October 2021, p. 152226, 2022.

YAPRYNTSEV, A. D.; BARANCHIKOV, A. E.; IVANOV, V. K. Layered rare-earth hydroxides: a new family of anion-exchangeable layered inorganic materials. **Russian Chemical Reviews**, [s/l], v. 89, n. 6, p. 629–666, 1 jun. 2020.

YE, W. et al. High Quantum Yield $Gd_{4.67}Si_3O_{13}:Eu^{3+}$ Red-Emitting Phosphor for Tunable White Light-Emitting Devices Driven by UV or Blue LED. **ACS Applied Electronic Materials**, [s/l], v. 3, n. 3, p. 1403–1412, 2021.

YOO, S. S. et al. Layered gadolinium-based nanoparticle as a novel delivery platform for microRNA therapeutics. **Nanotechnology**, [s/l], v. 25, n. 425102, p. 1–12, 2014.

YOON, Y. et al. Surface Modification of Exfoliated Layered Gadolinium Hydroxide for the Development of Multimodal Contrast Agents for MRI and Fluorescence Imaging. **Advanced Functional Materials**, [s/l], v. 19, n. 21, p. 3375–3380, 9 nov. 2009.

YU, Q. et al. Novel Sb^{3+}/Eu^{3+} Co-doped phosphate luminescent glasses with adjustable emission. **Journal of Alloys and Compounds**, [s/l], v. 590, p. 92–95, 25 mar. 2014.

ZHANG, H.; ZHANG, H. Special Issue: Rare earth luminescent materials. **Light Science and Applications**, [s/l], v. 11, n. 1, p. 10–12, 2022.

ZHU, Q. et al. Hydrothermal-assisted exfoliation of Y/Tb/Eu ternary layered rare-earth hydroxides into tens of micron-sized unilamellar nanosheets for highly oriented and color-tunable nano-phosphor films. **Nanoscale Research Letters**, [s/l], v. 10, n. 1, p. 132, 14 dez. 2015.

ZHU, Q. et al. Luminescent Thermometry by a Y/Eu Binary Layered Rare-Earth Hydroxide (LRH) via In Situ Intercalation with Neutral Terbium(III) Complexes. **Chemistry – An Asian Journal**, [s/l], v. 13, n. 23, p. 3664–3669, 2018.

ZHU, Q.; WANG, X.; LI, J. G. Recent progress in layered rare-earth hydroxide (LRH) and its application in luminescence. **Journal of Advanced Ceramics**, [s/l], v. 6, n. 3, p. 177–186, 1 set. 2017.