



BUAP

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

**“Inserción de Tb^{3+} en Nafión, sus propiedades
ópticas y aplicación como sensor luminiscente
de oxalato”**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN QUÍMICA**

**Presenta
Liliana Gálvez Vázquez**

**Director de Tesis
Dra. Rocío Aguilar Sánchez**

Mayo de 2021

*A mis amados padres, Oscar y Esperanza
y a mis queridas hermanas, Mary y Alinne.*

Agradecimientos

Primero que nada, le agradezco a Dios por permitirme llegar a este momento de mi vida, por darme fuerza y voluntad para seguir adelante en cada momento y sobre todo en los momentos de incertidumbre.

A mi asesora, la Dra. Rocío por confiar en mi y permitirme trabajar con ella en este proyecto, por compartirme sus conocimientos y siempre tener la paciencia y disponibilidad para resolverme cualquier duda por muy pequeña que fuera.

A los integrantes de la comisión revisora, la Dra. María del Pilar Trujillo García, el maestro Esteban Sánchez Muñoz y el Dr. José Luis Gárate Morales que con sus comentarios y observaciones pudieron hacer de esta tesis un mejor trabajo.

A mis padres Oscar y Esperanza que siempre me han brindado más apoyo del que he necesitado en cualquier aspecto, por motivarme día a día a seguir adelante y no darme por vencida, por ser siempre la fuerza que me impulsa a continuar y no tener miedo a lo que vendrá. A mis hermanas Mary y Alinne que siempre me han acompañado en cada momento y sobre todo en las noches de desvelo que con sus risas y comentarios las han hecho mucho más amenas, por siempre ayudarme cuando lo he necesitado y por nunca dejarme sola. Sin ustedes no hubiera sido posible esto.

A mis profesores de la Facultad de Ciencias Químicas por todos sus conocimientos y sobre todo a la Dra. Patricia Amador y al profesor Alejandro Sainz por todo lo enseñado en sus clases y en sus pláticas.

A mis amigos de la universidad, Yola, Paco, Isabel y Mich que hicieron que este trayecto fuera mas agradable inclusive en los finales de cuatrimestre. En ustedes he encontrado una verdadera amistad.

A mis amigos, Luis Ángel, Héctor, Any y Sandy que siempre han estado conmigo y me han escuchado y que con sus palabras de aliento me han motivado a terminar todas mis tareas para poder pasar un momento agradable, gracias por todos esos momentos.

Sin duda alguna todas y cada una de las personas anteriormente mencionadas representan una pequeña parte de este trabajo, ¡gracias por todo!

Índice general

Resumen.....	1
Capítulo 1: Antecedentes	2
1.1 Lantánidos -ni tierras ni raras -	2
1.2 Abundancia.....	2
1.3 Configuración electrónica	5
1.4 Características de los lantánidos.....	5
1.5 Contracción de lantánidos.....	6
1.6 Propiedades de coordinación.....	7
1.7 Espectro electrónico.....	8
1.8 Hipersensibilidad.....	9
1.9 Espectro de luminiscencia.....	9
1.10 Quelatos	10
1.11 Efecto antena	11
1.12 Terbio como una sonda luminiscente	11
1.13 Síntesis, estructura, propiedades y aplicaciones del Nafión.....	13
1.14 Modelo estructural del Nafión	15
1.15 Presencia del oxalato en el organismo humano	16
Capítulo 2: Justificación, hipótesis y objetivos	18
2.1 Justificación	18
2.2 Hipotesis.....	19
2.3 Objetivo general.....	19
2.4 Objetivos particulares	19
Capítulo 3: Metodología e instrumentación.....	20
3.1 Sustancias y reactivos.....	20
3.2 Preparación de las películas luminiscentes del polímero	20
3.3 Técnicas de caracterización empleadas	20

3.3.1 Técnicas espectroscópicas: Conceptos generales.....	20
3.3.2 Naturaleza del proceso de absorción.....	22
3.3.3 Proceso de luminiscencia	22
3.3.4 Espectroscopia de infrarrojo	24
3.3.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Rayos-X de Energía Dispersiva (EDS).....	25
Capítulo 4	27
Presentación y discusión de resultados	27
Inserción de Tb ³⁺ en Nafión y caracterización óptica de las membranas Naf/Tb ³⁺	27
Detección de la presencia de Tb ³⁺ en la película de Nafión por SEM y EDS	29
Detección óptica de oxalato empleando el sistema Nafión/Tb ³⁺ e incremento en la luminiscencia de Tb ³⁺ por interacción con el analito	30
Conclusiones	36
Referencias	37

Resumen

En los últimos años ha habido un estudio creciente en el interés por los compuestos derivados de los lantánidos debido a sus propiedades ópticas y posibles aplicaciones como son: (i) su uso continuo en la industria de la iluminación para la ingeniería de fósforos de lámparas, (ii) su capacidad para proporcionar materiales electroluminiscentes para diodos emisores de luz orgánicos y fibras ópticas para telecomunicaciones, y (iii) su capacidad para producir complejos funcionales para ensayos biológicos y con fines de obtención de imágenes médicas. Los iones metálicos lantánidos, predominantemente Tb^{3+} y Eu^{3+} son los más estudiados ya que tienen una fuerte emisión al irradiarse con radiación UV.

La posibilidad de preparar dispositivos luminiscentes factibles para la detección de sustancias químico-biológicas y diversas aplicaciones en estado sólido, dependen del éxito en la obtención de materiales luminiscentes estables químicamente y fáciles de preparar. Puesto que las propiedades de los iones de lantánidos, depende mucho de las características del ambiente químico en el cual se encuentran, la posibilidad de realizar reacciones químicas dentro de materiales poliméricos abre una oportunidad única para controlar y preparar materiales para diversas aplicaciones en estado sólido.

Con base en la afinidad de los iones Tb^{3+} por el oxígeno, en este trabajo de tesis se prepararon materiales luminiscentes que consisten de iones Tb^{3+} insertados en membranas poliméricas de Nafion mediante la formación de un complejo con oxalato. La formación de un complejo de tipo terbio-oxalato mejora la emisión de luminiscencia del Tb^{3+} , que podría aprovecharse para la construcción de dispositivos para la detección de oxalato y la fabricación de materiales altamente luminiscentes. La caracterización óptica de dichos materiales se realizó empleando la técnica de espectroscopia de absorción y los estudios estructurales se realizaron empleando microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de rayos X.

Capítulo 1: Antecedentes

1.1 Lantánidos -ni tierras ni raras -

Los lantánidos antes conocidos como “tierras raras”, tenían este nombre debido a la antigua denominación que se daba a lo que hoy se conoce como óxidos, y que correspondía a materiales con apariencia amorfa, insolubles en agua y que no cambiaban su estado físico con el calentamiento. Erróneamente se considera que la palabra “rara” se adoptó por su baja concentración en los materiales a partir de los cuales se purificaban, pero varios de ellos son más abundantes incluso que los metales preciosos o que el mismo cobre y el plomo. También cabe la acepción de que se trataba de elementos que se utilizaban muy raramente, pues para la época de su descubrimiento tenían poca utilidad práctica. Pero, ante todo, la palabra hace referencia a la dificultad para extraerlos y purificarlos.

Según la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), las tierras raras corresponden a quince elementos de los llamados lantánidos ($Z=57$ a $Z=71$), además del escandio y el itrio. Ellos, a su vez, se han dividido en dos series según su masa molecular: los lantánidos pesados, o ítricos, que son de menor concentración e incluyen el europio, el gadolinio, el terbio, el disprosio, el holmio, el erbio, el tulio, el iterbio y el lutecio, y los ligeros o céricos, como el lantano, el cerio, el praseodimio, el neodimio, el promecio y el samario.

Dentro de la tabla periódica las tierras raras hacen parte del grupo 3 (que define sus propiedades químicas), el período 6 (ordenados de acuerdo con el número creciente de protones), y el bloque f, que indica la presencia de electrones en ese orbital. De esta manera, los elementos de los lantánidos se incluyen como un periodo de acuerdo con su número atómico creciente (secuencia de izquierda a derecha en la tabla), pero por sus propiedades químicas son más bien un grupo (secuencia de arriba abajo). En la figura 1 podemos ver la ubicación en la tabla periódica de los lantánidos [1].

1.2 Abundancia

Las tierras raras varían en abundancia en la corteza terrestre en las mismas cantidades que el cobre. Son considerablemente más abundantes que los metales preciosos como el oro y los elementos del grupo del platino. Los elementos de las tierras raras ligeros son hasta 200 veces más

abundantes que los elementos de las tierras raras pesadas y los elementos de estas de número atómico impar son más abundantes que los elementos de números pares [2].

Las abundancias de lantánidos son tales que el suministro de cada uno de estos elementos es potencialmente ilimitado. En la práctica, sin embargo, el suministro real está limitado por la medida en que estos elementos están dispersos entre rocas y minerales [3].

Tabla1. Abundancia de los lantánidos en rocas ígneas de la corteza terrestre

Z	Nombre	Símbolo	g/tonelada métrica (ppm)	% en peso
57	Lantano	La	18.3	1.83×10^{-3}
58	Cerio	Ce	46.1	4.61×10^{-3}
59	Praseodimio	Pr	5.53	5.53×10^{-4}
60	Neodimio	Nd	23.9	2.39×10^{-3}
61	Promecio	Pm	4.5×10^{-20}	4.5×10^{-21}
62	Samarium	Sm	6.47	6.47×10^{-4}
63	Europio	Eu	1.06	1.06×10^{-5}
64	Gadolinio	Gd	6.36	6.36×10^{-4}
65	Terbio	Tb	0.91	9.1×10^{-5}
66	Disprosio	Dy	4.47	4.47×10^{-4}
67	Holmio	Ho	1.15	1.15×10^{-4}
68	Erbio	Er	2.47	2.47×10^{-4}
69	Tulio	Tm	0.20	2.0×10^{-5}
70	Yterbio	Yb	2.66	2.66×10^{-4}
71	Lutecio	Lu	0.75	7.5×10^{-5}
21	Escandio	Sc	5	5.0×10^{-4}
39	Ytrio	Y	28.1	2.81×10^{-3}

IUPAC Periodic Table of the Elements

1																	18																																												
1 H hydrogen 1.008 <small>[1.0078, 1.0082]</small>																	2 He helium 4.0026																																												
3 Li lithium 6.94 <small>[6.938, 6.997]</small>	4 Be beryllium 9.0122																																																												
		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> Key: atomic number Symbol name <small>conventional atomic weight standard atomic weight</small> </div>																																																											
11 Na sodium 22.990	12 Mg magnesium 24.305 <small>[24.304, 24.307]</small>																																																												
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td>13</td><td>14</td><td>15</td><td>16</td><td>17</td><td colspan="8"></td><td>18</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">5 B boron 10.81 <small>[10.806, 10.821]</small></td> <td style="text-align: center;">6 C carbon 12.011 <small>[12.009, 12.012]</small></td> <td style="text-align: center;">7 N nitrogen 14.007 <small>[14.006, 14.008]</small></td> <td style="text-align: center;">8 O oxygen 15.999 <small>[15.999, 16.003]</small></td> <td style="text-align: center;">9 F fluorine 18.998</td> <td style="text-align: center;">10 Ne neon 20.180</td> <td colspan="8"></td> <td style="text-align: center;">18 Ar argon 39.95 <small>[39.792, 39.963]</small></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">13 Al aluminium 26.982</td> <td style="text-align: center;">14 Si silicon 28.085 <small>[28.084, 28.086]</small></td> <td style="text-align: center;">15 P phosphorus 30.974</td> <td style="text-align: center;">16 S sulfur 32.06 <small>[32.059, 32.076]</small></td> <td style="text-align: center;">17 Cl chlorine 35.45 <small>[35.446, 35.457]</small></td> <td style="text-align: center;">18 Ar argon 39.95 <small>[39.792, 39.963]</small></td> <td colspan="8"></td> <td style="text-align: center;">18 Ar argon 39.95 <small>[39.792, 39.963]</small></td> </tr> </table>																		13	14	15	16	17									18	5 B boron 10.81 <small>[10.806, 10.821]</small>	6 C carbon 12.011 <small>[12.009, 12.012]</small>	7 N nitrogen 14.007 <small>[14.006, 14.008]</small>	8 O oxygen 15.999 <small>[15.999, 16.003]</small>	9 F fluorine 18.998	10 Ne neon 20.180									18 Ar argon 39.95 <small>[39.792, 39.963]</small>	13 Al aluminium 26.982	14 Si silicon 28.085 <small>[28.084, 28.086]</small>	15 P phosphorus 30.974	16 S sulfur 32.06 <small>[32.059, 32.076]</small>	17 Cl chlorine 35.45 <small>[35.446, 35.457]</small>	18 Ar argon 39.95 <small>[39.792, 39.963]</small>									18 Ar argon 39.95 <small>[39.792, 39.963]</small>
13	14	15	16	17									18																																																
5 B boron 10.81 <small>[10.806, 10.821]</small>	6 C carbon 12.011 <small>[12.009, 12.012]</small>	7 N nitrogen 14.007 <small>[14.006, 14.008]</small>	8 O oxygen 15.999 <small>[15.999, 16.003]</small>	9 F fluorine 18.998	10 Ne neon 20.180									18 Ar argon 39.95 <small>[39.792, 39.963]</small>																																															
13 Al aluminium 26.982	14 Si silicon 28.085 <small>[28.084, 28.086]</small>	15 P phosphorus 30.974	16 S sulfur 32.06 <small>[32.059, 32.076]</small>	17 Cl chlorine 35.45 <small>[35.446, 35.457]</small>	18 Ar argon 39.95 <small>[39.792, 39.963]</small>									18 Ar argon 39.95 <small>[39.792, 39.963]</small>																																															
19 K potassium 39.098	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.956	22 Ti titanium 47.867	23 V vanadium 50.942	24 Cr chromium 51.996	25 Mn manganese 54.938	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933	28 Ni nickel 58.693	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.38(2)	31 Ga gallium 69.723	32 Ge germanium 72.630(8)	33 As arsenic 74.922	34 Se selenium 78.971(8)	35 Br bromine 79.904 <small>[79.901, 79.907]</small>	36 Kr krypton 83.798(2)																																												
37 Rb rubidium 85.468	38 Sr strontium 87.62	39 Y yttrium 88.906	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906	42 Mo molybdenum 95.95	43 Tc technetium 101.07(2)	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.91	46 Pd palladium 106.42	47 Ag silver 107.87	48 Cd cadmium 112.41	49 In indium 114.82	50 Sn tin 118.71	51 Sb antimony 121.76	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.90	54 Xe xenon 131.29																																												
55 Cs caesium 132.91	56 Ba barium 137.33	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.95	74 W tungsten 183.84	75 Re rhenium 186.21	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.22	78 Pt platinum 195.08	79 Au gold 196.97	80 Hg mercury 200.59	81 Tl thallium 204.38 <small>[204.38, 204.39]</small>	82 Pb lead 207.2	83 Bi bismuth 208.98	84 Po polonium	85 At astatine	86 Rn radon																																												
87 Fr francium	88 Ra radium	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium	105 Db dubnium	106 Sg seaborgium	107 Bh bohrium	108 Hs hassium	109 Mt meitnerium	110 Ds darmstadtium	111 Rg roentgenium	112 Cn copernicium	113 Nh nihonium	114 Fl flerovium	115 Mc moscovium	116 Lv livermorium	117 Ts tennessine	118 Og oganesson																																												



57 La lanthanum 138.91	58 Ce cerium 140.12	59 Pr praseodymium 140.91	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150.36(2)	63 Eu europium 151.96	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.93	66 Dy dysprosium 162.50	67 Ho holmium 164.93	68 Er erbium 167.26	69 Tm thulium 168.93	70 Yb ytterbium 173.05	71 Lu lutetium 174.97
89 Ac actinium	90 Th thorium 232.04	91 Pa protactinium 231.04	92 U uranium 238.03	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 1 December 2018.
Copyright © 2018 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

Figura1. Tabla periódica de los elementos según la IUPAC (2018) resaltando al grupo de los lantánidos y actínidos

1.3 Configuración electrónica

Las tierras raras están caracterizadas por el llenado progresivo de las capas 4f o 5f de su configuración electrónica; lo cual los divide en dos grupos: los lantánidos y los actínidos. La serie de los lantánidos está asociada con el llenado de la capa 4f, comienza con el Lantano ($Z=57$) y termina con el Lutecio ($Z=71$); mientras que la serie de los actínidos, están asociados con el llenado de la capa 5f. Los Lantánidos poseen una configuración electrónica similar a la del Xenón ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$) con dos o tres electrones externos ($6s^2$ o $5d6s^2$), adicionando en forma consecutiva la capa 4f según el número de electrones. Los átomos de los lantánidos o tierras raras se ionizan removiendo electrones sucesivamente; en la primera etapa se remueve un electrón de la capa $6s^2$, en la segunda etapa de ionización se remueve el último electrón de la capa $6s^2$ y para la forma trivalente se ioniza uno de los electrones de la capa 4f en forma consecutiva para cada lantánido. La tabla 2, muestra la configuración electrónica para los lantánidos en sus distintas etapas de ionización [4].

Los iones de lantánidos que se encuentran con mayor frecuencia son aquellos que presentan un estado de oxidación +III, debido a la combinación de una baja energía de ionización y una alta energía de solvatación. Otros estados de oxidación estables son, por ejemplo, Cerio (+ IV) y Europio (+ II), que se originan debido a la existencia de un orbital 4f vacío o semi lleno [5].

1.4 Características de los lantánidos

Los lantánidos exhiben diversas características químicas que los hacen diferentes a los metales del bloque d, entre sus características se encuentran las siguientes [5]:

- Amplio rango de números de coordinación (6-12, pero los números 2, 3 y 4 son los más conocidos).
- Su geometría de coordinación está determinada por los factores estéricos de los ligantes y no por los efectos del campo cristalino.
- Forman complejos iónicos lábiles que se someten a un intercambio fácil de ligantes.
- Los orbitales 4f en los iones de lantánidos Ln^{3+} no participan directamente en la formación de enlaces, ya que están bien protegidos por los orbitales $5s^2$ y $5p^6$. Por lo tanto, sus propiedades magnéticas y espectroscópicas no se ven afectadas en gran medida por el ligante.
- Preferencia por los ligantes aniónicos con átomos donores de electrones y alta electronegatividad como el oxígeno y el flúor.

- Rápidamente forman compuestos hidratados (debido a la alta energía de hidratación que presentan los iones Ln^{3+}). Esto puede causar incertidumbre asignando los números de coordinación.
- Los hidróxidos insolubles se precipitan a un pH neutro a menos que haya agentes complejos.
- No forman enlaces dobles con oxígeno y enlaces múltiples con nitrógeno como lo hacen los metales de transición.
- A diferencia de los metales de transición, no forman carbonilos estables y no tienen ninguna química estable con un estado de oxidación de 0.

Tabla 2. Configuración electrónica de los átomos y iones de lantánidos y sus etapas de ionización

Z	Nombre	Símbolo	Configuración electrónica Átomo $\left[\frac{\text{Xe}}{54}\right] 4f^x 6s^y$	Configuración electrónica Ion Ln^+	Configuración electrónica Ion Ln^{2+}	Configuración electrónica Ion Ln^{3+}
57	Lantano	La	$4f^1 6s^2$	$4f^1 6s^1$	$4f^1 6s^0$	$4f^0 6s^0$
58	Cerio	Ce	$4f^2 6s^2$	$4f^2 6s^1$	$4f^2 6s^0$	$4f^1 6s^0$
59	Praseodimio	Pr	$4f^3 6s^2$	$4f^3 6s^1$	$4f^3 6s^0$	$4f^2 6s^0$
60	Neodimio	Nd	$4f^4 6s^2$	$4f^4 6s^1$	$4f^4 6s^0$	$4f^3 6s^0$
61	Promecio	Pm	$4f^5 6s^2$	$4f^5 6s^1$	$4f^5 6s^0$	$4f^4 6s^0$
62	Samario	Sm	$4f^6 6s^2$	$4f^6 6s^1$	$4f^6 6s^0$	$4f^5 6s^0$
63	Europio	Eu	$4f^7 6s^2$	$4f^7 6s^1$	$4f^7 6s^0$	$4f^6 6s^0$
64	Gadolinio	Gd	$4f^8 6s^2$	$4f^8 6s^1$	$4f^8 6s^0$	$4f^7 6s^0$
65	Terbio	Tb	$4f^9 6s^2$	$4f^9 6s^1$	$4f^9 6s^0$	$4f^8 6s^0$
66	Disproscio	Dy	$4f^{10} 6s^2$	$4f^{10} 6s^1$	$4f^{10} 6s^0$	$4f^9 6s^0$
67	Holmio	Ho	$4f^{11} 6s^2$	$4f^{11} 6s^1$	$4f^{11} 6s^0$	$4f^{10} 6s^0$
68	Erbio	Er	$4f^{12} 6s^2$	$4f^{12} 6s^1$	$4f^{12} 6s^0$	$4f^{11} 6s^0$
69	Tulio	Tm	$4f^{13} 6s^2$	$4f^{13} 6s^1$	$4f^{13} 6s^0$	$4f^{12} 6s^0$
70	Iterbio	Yb	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14} 6s^1$	$4f^{14} 6s^0$	$4f^{13} 6s^0$
71	Lutecio	Lu	$4f^{15} 6s^2$	$4f^{15} 6s^1$	$4f^{15} 6s^0$	$4f^{14} 6s^0$

1.5 Contracción de lantánidos

A medida que la serie de los lantánidos avanza desde el lantano al lutecio, hay una disminución en el radio atómico e iónico de los iones Ln^{3+} , este fenómeno es conocido como “contracción de los lantánidos” que consiste en una disminución significativa y constante del tamaño de los átomos y de los iones a medida que aumenta el número atómico y la etapa de

ionización. La contracción de las funciones de onda de los estados 4f provoca que estos orbitales estén protegidos de las interacciones con fuerzas exteriores, por los electrones de los orbitales externos $5s^2$ y $5p^6$. Esta es la razón por la cual las propiedades ópticas de los iones lantánidos trivalentes son afectadas solo ligeramente por los alrededores y permanecen prácticamente constantes cuando son incorporados como impurezas en materiales [3].

1.6 Propiedades de coordinación

Debido a que los orbitales f están menos extendidos en el espacio que los orbitales 5s y 5p, los electrones f no participan en enlaces químicos, por lo tanto, las interacciones electrostáticas son las predominantes en complejos de lantánidos y las geometrías de coordinación están determinadas por factores estéricos del ligando, además del tamaño del ion lantánido, lo que se traduce en una gran variedad de esferas de coordinación.

Todos los iones de Ln^{3+} presentan propiedades de coordinación muy comunes en comparación con los metales de transición del bloque d. Debido a que los iones de lantánidos son ácidos de Lewis, estos se unen preferentemente a ligandos aniónicos que contienen átomos electronegativos y donadores de electrones como el O, N y S. Por ejemplo, las moléculas de agua y los iones hidróxido ($-\text{OH}$) generalmente son ligandos fuertes, por lo que en solución acuosa sólo ligandos que contienen grupos donadores como los átomos de oxígeno cargados negativamente pueden unirse fuertemente al ion Ln^{3+} .

Las principales características de coordinación de los iones de Ln^{3+} se enlistan a continuación:

- Alta preferencia por la carga negativa de los grupos donadores, que también son bases fuertes, en ligandos neutros el orden de preferencia por los átomos donadores es $\text{O} > \text{N} > \text{S}$.
- Números de coordinación variables que van desde seis a doce (en estado sólido y en solución) siendo ocho y nueve los más comunes.
- Las moléculas de agua y los iones hidróxido son ligandos muy fuertes que se coordinan con los iones de Ln^{3+} .
- En una solución acuosa neutra o básica, solo los ligandos que contienen grupos donadores cargados negativamente como el oxígeno son los que se unen fuertemente al ion Ln^{3+} previniendo la precipitación de $\text{Ln}(\text{OH})_3$.
- Los complejos de lantánidos son muy ácidos en solución acuosa.

- En ausencia de ligandos fuertemente coordinantes, el número de coordinación de hidratación para Eu^{3+} y Tb^{3+} son ocho y nueve.

Los complejos de lantánidos preparados bajo condiciones anhidras generalmente contienen pequeñas cantidades de agua [6].

1.7 Espectro electrónico

La mayoría de los iones de lantánidos absorben en la región visible del espectro electromagnético, excitando al ion desde su estado fundamental de energía hasta un estado superior, como consecuencia de la subcapa 4f parcialmente llena.

Las transiciones electrónicas f-f son excitadas tanto por dipolos magnéticos como eléctricos. Normalmente las transiciones por dipolo magnético no se ven, pero en el caso de los lantánidos las transiciones del dipolo eléctrico son mucho más débiles que las de los metales de transición y las transiciones de dipolo magnético se pueden ver, especialmente en el espectro de fluorescencia. No todos los iones lantánidos dan lugar a transiciones f-f [5]. En la figura 2, se muestran los diagramas de energía parcial para los iones lantánidos. Mientras que las principales transiciones luminiscentes se enumeran en la tabla 3 [7]

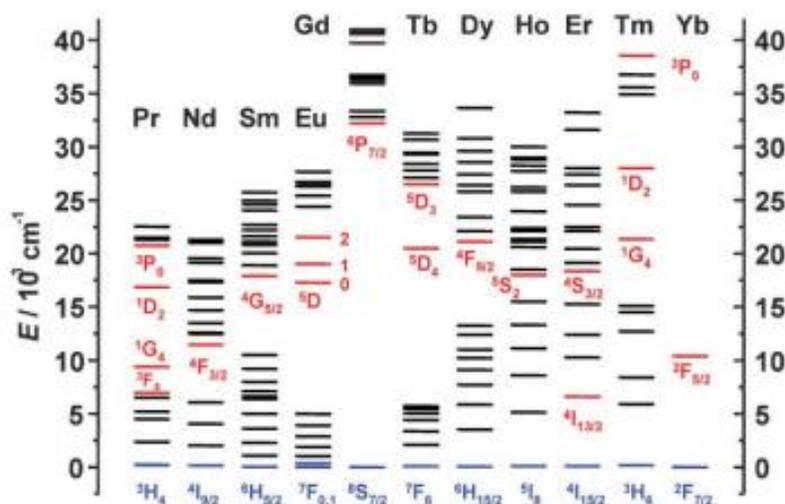


Figura 2. Diagrama parcial de energía para los iones acuosos de lantánidos. Los principales estados luminiscentes se encuentran en color rojo, mientras que los estados fundamentales se encuentran en azul [7].

Tabla 3. Principales transiciones luminiscentes de los iones lantánidos trivalentes acuosos

Ln	Estado excitado	Estado Final		Tipo de luminiscencia	λ , nm	Color de emisión
Pr	1G_4	3H_J	4-6	P*	1300	NIR
	1D_2	3H_J	2-4	P	890,1060	NIR
	3P_0	3H_J	4-6	F*	525-680	Orange
Nd	$^4F_{3/2}$	4I_J	9/2-15/2	F	1060	NIR
Sm	$^4G_{5/2}$	6H_J	5/2-15/2	P	590	Orange
Eu	5D_0	7F_J	0-6	P	620	Red
Gd	$^6P_{7/2}$	$^8S_{7/2}$		P	312	UV
Tb	5D_4	7F_J	6-0	P	550	Green
Dy	$^4F_{9/2}$	6H_J	15/2-5/2	P	570	Yellow-orange
Ho	5F_5	5I_J	8-4	F	970,1450	NIR
	5S_2	5I_J	8-4	F	540	Green
Er	$^4S_{3/2}$	4I_J	15/2-9/2	F		
	$^4I_{13/2}$	$^4I_{15/2}$		F	1530	NIR
Tm	1G_4	3H_J	6-4	P		
Yb	$^2F_{5/2}$	$^2F_{7/2}$		F	980	NIR

*P: fosforescente, F: fluorescente [7].

1.8 Hipersensibilidad

Como se mencionó anteriormente, los electrones f no están muy influenciados por los cambios en su ambiente, debido a un gran apantallamiento por los orbitales 5s y 5p, como resultado de esto las intensidades de las transiciones no son muy afectadas. Sin embargo, algunas transiciones son muy sensibles a pequeños cambios en la esfera de coordinación del ligando, estas transiciones son llamadas "transiciones hipersensibles" y son una herramienta muy útil para estudiar y analizar datos espectroscópicos de los iones de lantánidos trivalentes [5].

1.9 Espectro de luminiscencia

Muchos iones lantánidos exhiben luminiscencia, emitiendo radiación desde un estado electrónico excitado, la luz emitida tiene líneas definidas características de las transiciones f-f de un ion Ln^{3+} .

La luminiscencia se puede mejorar uniendo un ligante orgánico al lantánido como más adelante veremos.

El mecanismo de luminiscencia de un complejo de lantánidos es el siguiente: un electrón se promueve a un estado singlete excitado en un ligante tras la absorción de una cantidad de energía (por ejemplo, de la luz ultravioleta). Este fotón vuelve al estado más bajo del singlete excitado, desde donde puede volver al estado fundamental directamente (fluorescencia del ligante) o seguir una ruta no radiativa hasta un estado triplete del ligante. Desde allí, puede volver al estado fundamental (fosforescencia) o, alternativamente, sufrir un cruce entre sistemas no radiativo, esta vez a un estado excitado cercano de un ion Ln^{3+} , desde donde puede volver al estado fundamental ya sea por emisión no radiativa o por la fluorescencia del metal-ion que implica una transición f-f. En la figura 3 se muestra el mecanismo de luminiscencia [5].

Ciertos iones Ln^{3+} tienen estados excitados que se encuentran ligeramente más bajos en energía que los estados tripletes de los ligantes típicos y exhiben una fuerte fluorescencia metal-ion, más marcada para Eu^{3+} y Tb^{3+} y posiblemente para otros como Sm^{3+} y Dy^{3+} .

1.10 Quelatos

Un problema con la luminiscencia en solución acuosa es que hay otra vía disponible para la desactivación del estado excitado del lantánido, en forma de transferencia de energía vibratoria a moléculas de agua en particular. Esta extinción de la luminiscencia se puede minimizar (además de trabajar en estado sólido o usar disolventes no acuosos) mediante el uso de ligantes multidentados que excluyen el agua de la esfera de coordinación del metal, y también mediante el uso de ligantes que tienden a encapsular el ion lantánido [5].

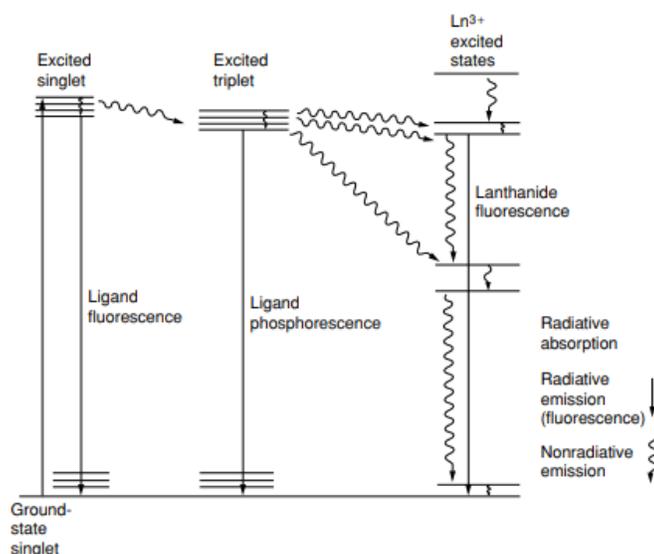


Figura 3. Mecanismo de luminiscencia en un complejo de lantánidos [5]

1.11 Efecto antena

La luminiscencia de los lantánidos es inherentemente débil pero una mejora considerable en la luminiscencia consiste en usar un cromóforo como ligante, que absorbe fuertemente una longitud de onda adecuada de radiación (actúa como una antena) que luego puede transferir al lantánido y excitarlo al estado emisor, usando esa excitación en la región 330-430 nm. En la figura 4 podemos ver un diagrama del efecto antena [5].

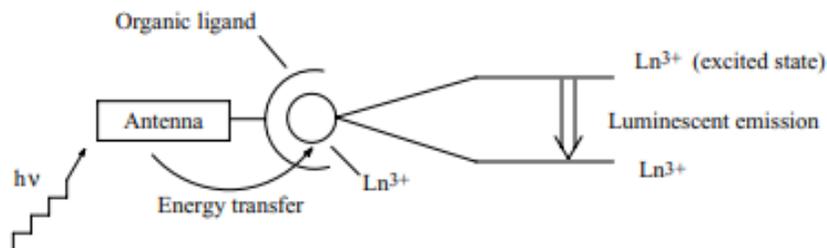


Figura 4. Efecto antena [5]

1.12 Terbio como una sonda luminiscente

Los complejos luminiscentes Ln^{3+} tienen un amplio uso como dispositivos emisores de luz, seguridad de la información, análisis inmunofluorescentes, terapia, transformación de luz ultravioleta en el infrarrojo cercano emisión roja (NIR) o visible. Los iones metálicos lantánidos, predominantemente Eu^{3+} y Tb^{3+} son los más estudiados.

El Tb^{3+} presenta un color verde al irradiarse con radiación UV. Las principales emisiones responsables de los complejos de terbio en solución acuosa son ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=6-0$) siendo ${}^5\text{d}_4 \rightarrow {}^7\text{f}_5$ la más fuerte, transición que ocurre entre 540-555 nm. Las intensidades de las emisiones restantes caen en orden ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6 > {}^7\text{F}_4 > {}^7\text{F}_3 > {}^7\text{F}_2$. En la figura 5, podemos ver el diagrama con los niveles de energía y transiciones del ion trivalente de terbio [8]. En la tabla 4 se muestran las principales transiciones luminiscentes del Tb^{3+} [5] y en la figura 6, se muestra el espectro de emisión del Tb^{3+} [9], en la interacción con proteínas como transferrina, hemocianina y acetilcolina [10], como agente de tinción de membranas para estudios morfológicos de células [11].

Tabla 4. Principales transiciones luminiscentes $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ del ion Tb^{3+}

J	Región (nm)	Intensidad
6	480-505	Media-Fuerte
5	535-555	Fuerte-Muy fuerte
4	580-600	Media-Fuerte
3	615-625	Media
1	640-655	Débil

Tabla 4. Principales transiciones luminiscentes $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ del ion Tb^{3+} [5]

Los complejos de terbio presentan varias aplicaciones como: sensores para la bilirrubina [12], como detector de piridina [13], como imanes en partes automotrices [2], como láser y amplificadores [14], en materiales dopados como polímeros [15] y copolímeros [16], como quimiosensores para la detección de fosfatos [17] y en sensores fotoelectroquímicos en estado sólido [18].

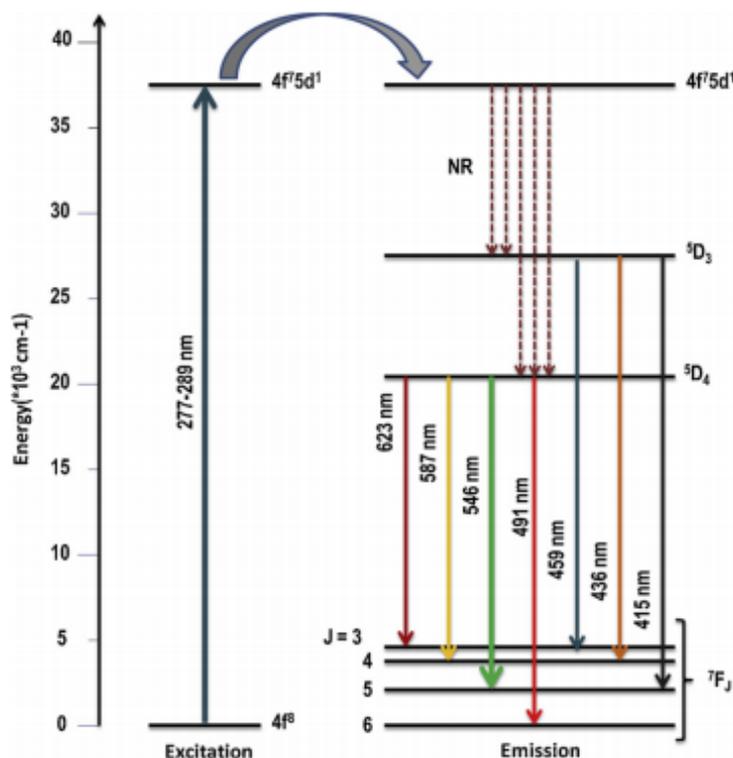


Figura 5. Diagrama de los niveles de energía y transiciones del ion Tb^{3+} [8].

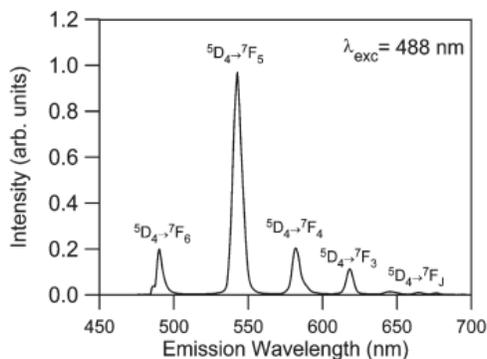


Figura 6. Espectro de emisión del Tb^{3+}

Cabe resaltar que la intensidad luminiscente de los iones de Ln^{3+} depende principalmente de su ambiente químico, así, por ejemplo, las soluciones acuosas de Eu^{3+} y Tb^{3+} presentan luminiscencia casi nula por sus interacciones con los grupos OH^- . En cambio, con ligantes orgánicos como 2,2-bipiridina, 1,10-fenantrolina, β dicetonatos etc., presentan luminiscencia. Se sabe que los iones de lantánidos trivalentes comparten una serie de propiedades comunes de coordinación. Con el fin de obtener materiales con luminiscencia específica alta, con estados de excitación de vida media larga y con alta estabilidad química, térmica y mecánica, en este trabajo de tesis se pretende encapsular y proteger a los iones lantánidos (de las moléculas de agua y de cualquier otro solvente que disminuya su intensidad luminiscente) en matrices poliméricas que contengan grupos C-F (hidrofóbicos) como el Nafión. Este polímero el cual es una resina de intercambio catiónico contiene grupos iónicos los cuales pueden extraer iones cargados en solución y anclarlos por unión electrostática.

1.13 Síntesis, estructura, propiedades y aplicaciones del Nafión

El Nafión fue introducido por DuPont en 1960. Ha tenido aplicaciones que incluyen la diálisis de Donan, procesos electroquímicos (cloro-álcali), baterías, catalizadores super ácidos para reacciones orgánicas [19], separaciones de líquidos y gases, celdas de combustible, etc. [20]. El Nafión es un ionómero que actúa como intercambiador catiónico, posee alta estabilidad térmica y mecánica, presenta alta conductividad de protones, es de fácil manejo, y especialmente es inerte química y biológicamente. Hoy en día es uno de los polímeros más empleados y estudiados en diversas aplicaciones y estudios fundamentales.

El Nafión es un copolímero elaborado a partir de tetrafluoro de etileno (TFE) y perfluoro sulfonil fluoruro de etil propil vinil éter (PSEPVE). La parte terminal del polímero (fluoruro de sulfonilo) se convierte en la sal de sulfonato mediante hidrólisis básica (utilizando NaOH o KOH), y posteriormente por adición de ácido sulfúrico se produce la forma ácida del polímero. Para la elaboración de las películas solidas de Nafión se ha empleado la técnica de extrusión realizada a condiciones ambientales, dichas membranas tienen una concentración de H^+ de 2.0×10^{-4} mol/g de Nafión (1100 de su peso equivalente) y un grosor de 0.19 mm

Las propiedades iónicas del Nafión son el resultado de la incorporación de grupos perfluorovinil éter terminando con grupos sulfonato, ambas regiones consisten en aglomerados iónicos integrados en una matriz perfluorosulfonada. La estructura química del Nafión se muestra en la figura 1.7, en la cual es posible observar que el polímero contiene regiones hidrofóbicas $[-CF_2 - CF_2-]_n$ y otras hidrofílicas las cuales están implicadas en el proceso de conducción de protones e intercambio catiónico del grupo sulfónico $(-SO_3H)$.

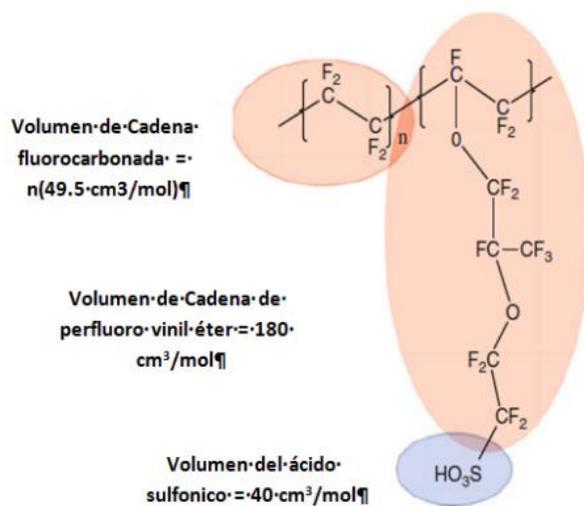


Figura 1.7. Estructura del Nafión [21]

La existencia de interacciones electrostáticas entre los grupos presentes en la estructura del Nafión provoca que estos tiendan a agregarse para formar regiones estrechamente empaquetadas y semicristalinas llamadas “clúster”. La presencia de estas interacciones electrostáticas entre los iones sirve para mejorar las fuerzas intermoleculares y de este modo ejercer un efecto significativo sobre las propiedades del polímero [21].

Estudios recientes, han demostrado que las membranas perfluorosulfonadas tienen una gran variedad de aplicaciones, muchas de ellas involucran el cambio de cationes a través de membranas para separar soluciones de diferente composición iónica. Se ha demostrado, que es posible la transferencia de energía entre iones donadores-aceptores que se encuentran dentro de membranas de Nafión [22].

1.14 Modelo estructural del Nafión

La presencia de clusters en el Nafion se ha demostrado a partir de estudios realizados mediante dispersión de rayos X y dispersión de neutrones. La figura 1.8 muestra un modelo de la estructura morfológica del polímero en la cual se observa una separación de regiones hidrófobas e hidrófilas y una región interfacial. La región hidrófoba se compone de la cadena principal del polímero de fluorocarbono y proporciona una región químicamente muy estable y amorfa, e interacciona de modo hidrofóbico con las especies orgánico-inorgánicas que residan en su interior. Mientras que, la región hidrófila es ligeramente más reactiva, cristalina y contiene los grupos iónicos y sus contraiones [20] que permiten interacciones de tipo electrostático y por lo tanto de intercambio iónico.

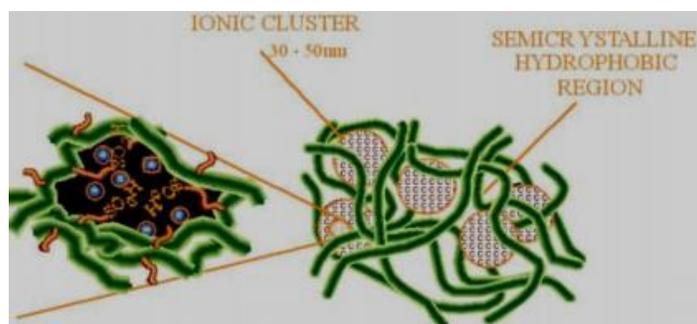


Figura 1.8. Morfología del Nafión [20]

La combinación de estas regiones dentro de la estructura del polímero Nafión, le proporcionan las propiedades características apropiadas para su utilización como son: alta estabilidad química y térmica, resistencia a ataques químicos (sólo los metales alcalinos, especialmente sodio) pueden degradar al Nafión en condiciones ambientales), solubilidad en una mezcla binaria etanol-agua a alta temperatura [23], alta selectividad y permeabilidad al agua.

Hoy en día el Nafión se utiliza en una gran cantidad de aplicaciones como por ejemplo; en la producción de sensores [24], en pilas de combustible y dispositivos electroquímicos, como membrana de separación en celdas electroquímicas, celdas de diálisis Donnan [19] en recuperación

de iones metálicos, electrólisis del agua, tratamiento superficial de metales y baterías. También varios estudios han demostrado sus propiedades catalíticas y de oxidación [25]. La posibilidad de llevar a cabo reacciones dentro de la matriz polimérica ha sido estudiada por Rubistein y Bard [26]. Las propiedades ópticas de los iones de lantánidos incorporados en membranas de Nafión han recibido mucha atención en posibles aplicaciones tecnológicas [27], específicamente el Eu^{3+} y Tb^{3+} hacen de estos iones excelentes candidatos para su uso como sondas luminiscentes de sustancias biológicas [28]. Recientemente, las propiedades de coordinación de estos iones han sido utilizadas para detectar y cuantificar avidina [29] y cationes metálicos [30]. Su utilización como sensores de otras sustancias biológicas importantes como el oxalato aún no ha sido reportada, a pesar de que el ion Tb^{3+} presenta una gran afinidad por ligantes fuertes como el oxígeno, el cual se coordinaría al terbio formando compuestos estables favoreciendo su detección.

1.15 Presencia del oxalato en el organismo humano

Tanto el oxalato de sodio como los citratos pueden utilizarse para eliminar iones de calcio (Ca^{2+}) del plasma sanguíneo. También previene la coagulación de la sangre, pero no tiene ningún uso por su toxicidad. Puede causar ardor en la boca, la garganta y el estómago, vómitos con sangre, dolor de cabeza, calambres musculares, espasmos y convulsiones, disminución de la presión arterial, insuficiencia cardíaca, shock, coma e incluso la muerte. Al eliminar el calcio de la sangre, el oxalato de sodio puede dañar las funciones cerebrales y provocar depósitos de oxalato de calcio (cálculos) en los riñones.

La urolitiasis es una enfermedad común que se caracteriza por una alta prevalencia e incidencia, alta morbilidad y altas tasas de recurrencia. Esta enfermedad provoca la formación de cálculos renales. La composición química de la mayoría de los cálculos es de oxalato de calcio (80%) siendo el resto fosfato de calcio, fosfato de magnesio y amonio (estruvita), ácido úrico y cistina principalmente [31].

El oxalato urinario se deriva de fuentes tanto exógenas como endógenas que, dependiendo de la ingesta dietética, pueden contribuir igualmente a la excreción urinaria de oxalato. Existe nueva evidencia de que el oxalato dietético puede contribuir hasta en un 50-80% del oxalato excretado en la orina. Las fuentes exógenas de oxalato son las verduras, las frutas y el té. Los alimentos con alto contenido de oxalato son las espinacas, el ruibarbo, el té, las espinacas y las habas. Las fuentes endógenas de oxalato son sintetizadas principalmente por los eritrocitos y el hígado. Las fuentes endógenas de oxalato incluyen ácido ascórbico, proteínas (mediante el metabolismo de los

aminoácidos tirosina, triptófano, fenilalanina e hidroxiprolina) y los precursores inmediatos del oxalato, como el L-glicerato, glicolato y glioxilato [32].

Se recomienda que la ingesta diaria de oxalato sea de 70 a 150 mg [33].

El nivel normal de excreción de oxalato en orina es menor de 45 miligramos por día (mg/día). Un nivel más alto de oxalato en la orina podría significar que corre riesgo de presentar cálculos renales. El riesgo de formación de cálculos parece aumentar incluso en niveles superiores a 25 mg/día, que se considera dentro de los límites normales [34].

Una dieta baja en contenido de oxalato está implicada con frecuencia en el tratamiento de las enfermedades mencionadas anteriormente, por lo que la detección y cuantificación de oxalato en productos alimenticios, así como en los fluidos biológicos es de gran importancia.

Generalmente los métodos empleados para la detección de oxalatos tales como cromatografía de gases y líquidos [35,36] y la electroforesis capilar [31] a menudo requieren un tratamiento previo de la muestra a analizar, un equipo costoso y una gran cantidad de reactivos, por lo que la estrategia empleada en el presente trabajo se basa en la detección directa de oxalato a partir de la incrustación de iones de lantánido en estado de oxidación 3+ en Nafión, llevando a cabo reacciones dentro de la membrana del polímero modificada con Tb³⁺.

Adicionalmente, se induce un cambio en las propiedades luminiscentes del polímero modificado con Ln³⁺, a través de agentes químicos que actúan como co-reactantes en la generación de luminiscencia. Lo anterior lleva a la obtención de compuestos dentro de la matriz polimérica en estado sólido con lo cual se tiene la posibilidad de ampliar su campo de aplicación (celdas solares, celdas de combustible, dispositivos luminiscentes, sensores químicos y biológicos en estado sólido).

Capítulo 2: Justificación, hipótesis y objetivos

2.1 Justificación

En los últimos años, se ha prestado mucha atención a la luminiscencia del infrarrojo cercano (NIR) de los iones lantánidos, especialmente Eu^{3+} y Tb^{3+} . Entre los materiales modificados con Europio y Terbio, los complejos orgánicos se han investigado ampliamente por su interés académico y el desarrollo de amplificadores infrarrojos para integrarlos en circuitos fotónicos para comunicaciones ópticas y muchas otras aplicaciones. Sin embargo, la luminiscencia de los lantánidos experimentan una desactivación no-radiativa de sus estados excitados, por osciladores de alta energía como aquellas moléculas que contienen enlaces C–H y O–H (como los solventes), lo que conduce a una disminución de las intensidades de luminiscencia y una vida más corta del estado excitado. Además la desactivación por osciladores de alta energía (como el agua) limita mucho las aplicaciones en ambientes húmedos implicados en sensores de sustancias químicas y biológicas. Asimismo, los complejos de lantánidos sufren baja resistencia mecánica, escasa estabilidad térmica y baja resistencia a la humedad, lo que los hace inadecuados para aplicaciones prácticas.

Una estrategia para resolver estos problemas consiste en encapsular a los iones Tb^{3+} en materiales que sean osciladores de baja energía. A este respecto el polímero Nafión ofrece una oportunidad excelente para diseñar materiales luminiscentes, puesto que sus grupos SO_3^- pueden enlazar de modo electrostático a los iones lantánidos y además su matriz fluorocarbonada es altamente hidrofóbica y proporciona estabilidad química, mecánica y resiste altas temperaturas. También, el Nafión puede actuar como un reactor en estado sólido para hacer reacciones químicas in-situ lo que en esta tesis, aprovecharemos para coordinar el Tb^{3+} al oxalato dentro de la membrana de Nafión y así construir sensores de oxalato al mismo tiempo que se incrementa la luminiscencia de Tb^{3+} en un material sólido.

2.2 Hipotesis

Debido a la presencia de grupos SO_3^- , el Nafión puede incrustar a los iones Tb^{3+} por interacción electrostática. Al tener gran afinidad por ligantes como el oxígeno, los iones Tb^{3+} se podrán coordinar a compuestos que posean este elemento. Los compuestos que contienen oxígeno en su estructura, tales como el oxalato, pueden ser detectados mediante el incremento en las propiedades ópticas del sistema Nafión/ Tb^{3+} , derivadas de una coordinación fuerte entre Tb^{3+} y oxígeno. Lo anterior permitirá la detección de oxalato y la mejora de propiedades luminiscentes de Tb^{3+} .

2.3 Objetivo general

Preparar y caracterizar materiales basados en el sistema Nafión y el ion lantánido Tb^{3+} (Nafión/ Tb^{3+}) empleando técnicas de caracterización espectroscópica (UV-vis, Fluorescencia, Fotoluminiscencia). Explorar las propiedades de las membranas Nafión/ Tb^{3+} para detectar y cuantificar oxalato en soluciones estándar empleando técnicas espectroscópicas.

2.4 Objetivos particulares

- Preparar materiales luminiscentes basados en membranas de Nafión con iones Tb^{3+} mediante el proceso de intercambio catiónico.
- Determinar la presencia de iones Tb^{3+} dentro de la membrana del polímero empleando técnicas espectroscópicas y de caracterización superficial (SEM y EDS).
- Caracterizar películas sólidas Nafión/ Tb^{3+} por medio de técnicas espectrofotométricas.
- Caracterizar películas Nafión/ Tb^{3+} y estudiar su respuesta como sensor óptico de oxalato.
- Incrementar la luminiscencia de Tb^{3+} insertado en Nafión mediante coordinación in-situ con oxalato

Capítulo 3: Metodología e instrumentación

3.1 Reactivos

Todos los reactivos y sustancias químicas se emplearon tal cual se recibieron de las casas comerciales, sin mayor purificación. Se empleó $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99.9% trace metal basis grade, Sigma). Como analito (co-reactivo) se empleó oxalato de sodio $Na_2C_2O_4$ (99.99% purity, Merck). Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada Millipore-Q Gradient (18.2 M Ω) antes de cada experimento. Las concentraciones bajas del analito se obtuvieron mediante dilución de la solución de oxalato sódico. Como soporte para las sales de lantánidos se empleó una membrana de Nafión[®] 117 (Aldrich) de 0.1778 mm de espesor.

3.2 Preparación de las películas luminiscentes del polímero

Para la inserción de los lantánidos en la membrana (0.1778 mm de espesor), las películas fueron lavadas con HNO_3 concentrado durante 1 hora. Después se hirvieron varias veces en agua desionizada para eliminar el ácido.

Las películas limpias se introdujeron en una solución de 0.01M Tb^{3+} durante 24 horas, una vez transcurrido este tiempo fueron retiradas de la solución y se dejaron secar a temperatura ambiente, posteriormente se preparó una solución de $Na_2C_2O_4$ [0.1 M] de la cual se elaboraron disoluciones de diferentes concentraciones [5×10^{-6} M – 1×10^{-2} M], en las cuales se sumergieron las películas de Nafión/ Tb^{3+} por 30 minutos. Una vez transcurrido este tiempo se retiran las películas de las disoluciones y se dejan secar a temperatura ambiente para su posterior análisis.

3.3 Técnicas de caracterización empleadas

3.3.1 Técnicas espectroscópicas: Conceptos generales

Cuando una molécula absorbe un fotón aumenta su energía, por lo tanto, se dice que la molécula ha pasado a un estado excitado (figura 3.1), y si una molécula emite un fotón, disminuye su energía. El estado de mínima energía de una molécula se llama estado fundamental [37].

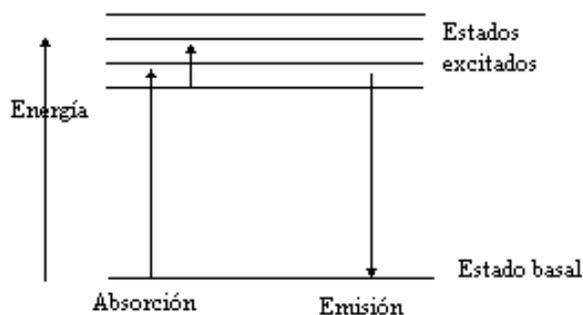


Figura 3.1. Cuando una molécula absorbe luz, aumenta su energía. al emitir luz disminuye su energía

Debido a que el efecto del campo cristalino en los iones lantánidos es casi despreciable respecto al efecto de la repulsión electrónica y del acoplamiento espín-órbita, los espectros electrónicos de los iones del bloque f se pueden explicar a partir de los diagramas del ion libre. Por tal motivo las bandas que tiene lugar en los lantánidos y actínidos tienen su origen en tres tipos de transiciones [38].

- **Transiciones f-f:** Al igual que las transiciones d-d, se trata de transiciones formalmente prohibidas. Pero al igual que las transiciones d-d, las transiciones f-f dan lugar, experimentalmente, a un número importante de bandas, generalmente estrechas y bien definidas. Los patrones de bandas de absorción obtenidos de especies en solución están estrechamente relacionados con el espectro de emisión del ion correspondiente.
- **Transiciones $nf \rightarrow (n + 1)d$:** Estas son bandas permitidas en las que un electrón 4f (lantánidos) o 5f (actínidos) se promueve a un orbital 5d y 6d respectivamente. Dan lugar a bandas bastante intensas y anchas.
- **Ligante \rightarrow metal:** Suelen ser bandas anchas e intensas que se encuentran en la región ultravioleta. La transferencia de carga significa que en el estado excitado hay un electrón f más que en el estado fundamental.

3.3.2 Naturaleza del proceso de absorción

La figura 3.2 muestra un diagrama de niveles de energía parcial para una molécula fotoluminiscente. La línea horizontal gruesa que se encuentra en la parte inferior del diagrama representa la energía del estado fundamental de la molécula, que normalmente es un estado singlete (S_0). A temperatura ambiente este estado representa la energía de prácticamente todas las moléculas.

Las líneas gruesas superiores son los niveles de energía de los estados vibracionales fundamentales de los tres estados electrónicos excitados. Las dos líneas situadas a la izquierda representan los estados electrónicos singlete primero (S_1) y segundo (S_2). La línea de la derecha (T_1) representa la energía del primer estado electrónico triplete [39,40].

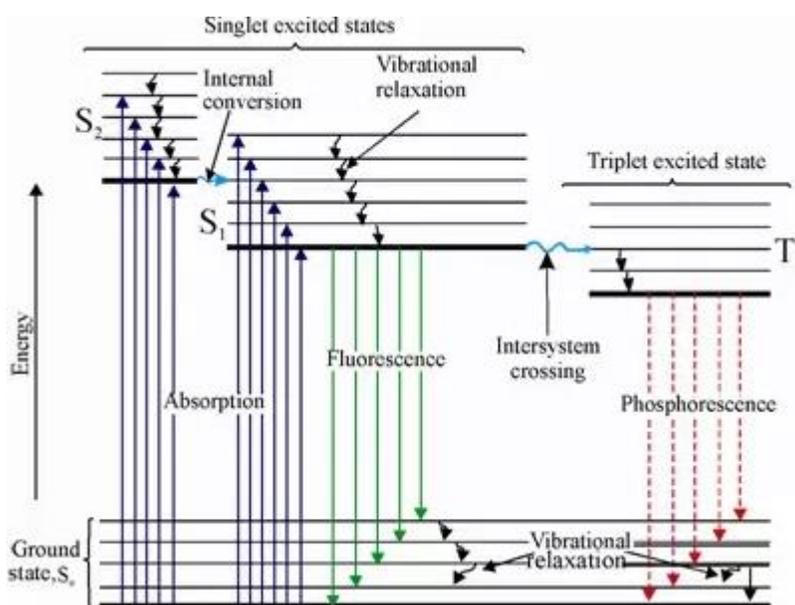


Figura 3.2. Diagrama de energía parcial para un sistema fotoluminiscente (Diagrama de Jablonski).

3.3.3 Proceso de luminiscencia

La fluorescencia y la fosforescencia son ejemplos de luminiscencia, las cuales son fenómenos de emisión de luz desde cualquier estado excitado de una molécula, siendo las medidas de emisión más sensibles que las de absorción. La figura 3.3 muestra que la energía de la emisión es menor que la de absorción.

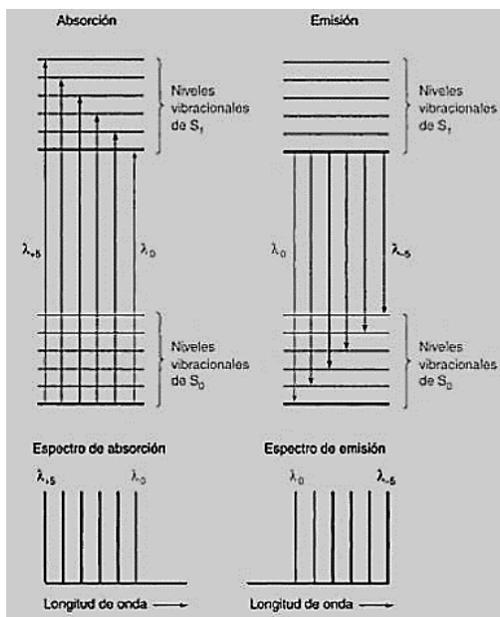


Figura 3.3. Diagrama de niveles energéticos que explica la estructura de los espectros de absorción y emisión. En absorción, la longitud de onda λ_0 corresponde a la transición de mínima energía, y λ_{+5} al de máxima energía. En la emisión, λ_0 corresponde a la transición de máxima energía y λ_{-5} al de mínima energía.

En el espectro de absorción, la longitud de onda λ_0 corresponde a la transición desde el nivel fundamental vibracional S_0 al nivel vibracional más bajo S_1 . Los máximos de absorción de mayor energía (menor longitud de onda) corresponden a la transición S_0 a S_1 , acompañada de absorción de uno o más cuantos de energía vibracional. Después de una absorción, la molécula excitada vibracionalmente en el nivel S_1 se relaja de nuevo hacia nivel vibracional más bajo de S_1 , antes de emitir radiación. La emisión desde S_1 puede llevar a cualquier nivel vibracional de S_0 . La transición de máxima energía ocurre a λ_0 , siguiendo una serie de picos de mayor longitud de onda.

En este trabajo, la caracterización óptica de las membranas Nafión/ Tb^{3+} se realizó empleando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary-Varian. Para la observación visible se utilizó una lámpara UV de 254/366 nm.

Las técnicas de caracterización óptica empleadas fueron la espectroscopia de absorción y la fluorescencia de emisión con las cuales se confirmó la presencia de los iones Tb^{3+} dentro de la matriz polimérica del Nafión. La fluorescencia de emisión es un tipo particular de luminiscencia, que caracteriza a las sustancias que son capaces de absorber energía en forma de radiaciones electromagnéticas y luego emitir parte de esa energía en forma de radiación electromagnética de

longitud de onda diferente, de esta manera podemos asociar a cada banda observada en el espectro de absorción y emisión su respectiva transición electrónica característica del ion lantánido.

3.3.4 Espectroscopia de infrarrojo

Para los precipitados de las soluciones de Tb^{3+} con oxalato se empleó la espectroscopia de infrarrojo (IR), utilizando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary-Varian Resolutions, modelo: FT-IR similar, S/N 010-0231-0095. Dicha técnica se basa en la absorción de la radiación infrarroja por los compuestos químicos. Cuando la energía absorbida es lo suficientemente necesaria la molécula comienza a vibrar de una manera determinada gracias a la energía que se le suministra.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O_2 y Br_2) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de los grupos funcionales que componen a la molécula.

En general pueden distinguirse dos tipos de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la 3.4 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares, además de las frecuencias de vibración características de algunos grupos funcionales [41].

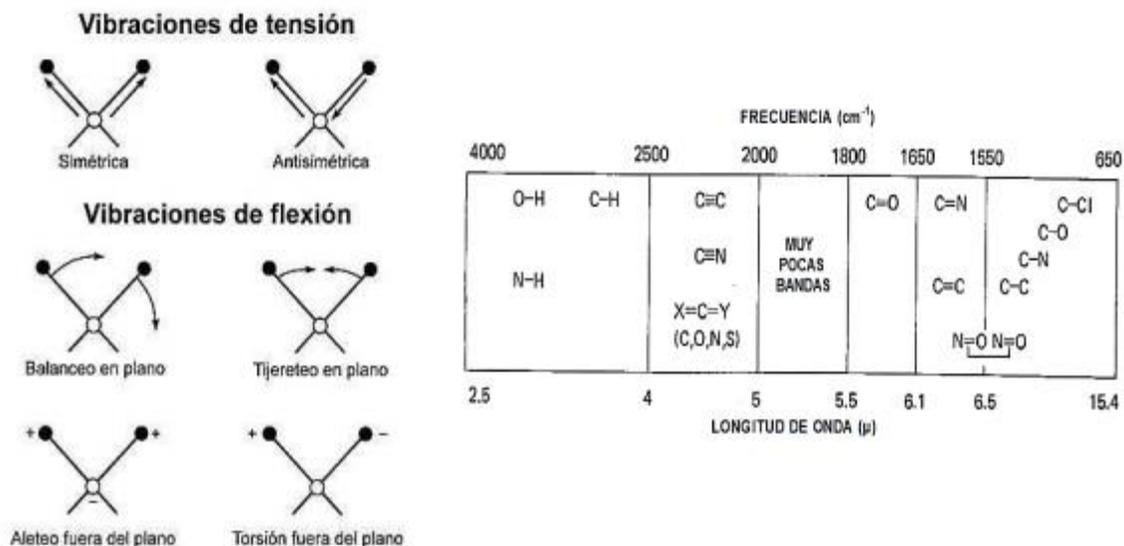


Figura 3.4. Vibraciones características y frecuencias vibracionales características de moléculas orgánicas [41].

3.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Rayos-X de Energía Dispersiva (EDS)

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, también abreviada EDX o XEDS) es una técnica analítica que permite la caracterización química y de análisis elemental de materiales. Una muestra excitada por una fuente de energía (como el haz de electrones de un microscopio electrónico) disipa parte de la energía absorbida expulsando un electrón de una capa interna. Un electrón de capa exterior de mayor energía continúa ocupando su posición, liberando la diferencia de energía como un rayo X que tiene un espectro característico basado en su átomo de origen (Figura 3.5). Esto permite el análisis de composición de una muestra específica excitada por la fuente de energía. La posición de los picos en el espectro identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración del elemento. La técnica se basa en el principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única lo que permite un espectro con una serie de señales únicas para cada elemento.

Como se ha indicado anteriormente, un haz de electrones proporciona suficiente energía para expulsar los electrones internos y causar la emisión de rayos X. La información de composición, hasta un nivel atómico, se puede obtener con un detector EDS acoplado a un microscopio electrónico. A medida que se explora la sonda de electrones en la muestra, se emiten y miden rayos

X característicos; cada espectro EDS registrado se asigna a una posición específica en la muestra. La calidad de los resultados depende de la intensidad de la señal y de la limpieza del espectro. La intensidad de la señal depende en gran medida de una buena relación señal-ruido, especialmente para la detección de elementos traza.

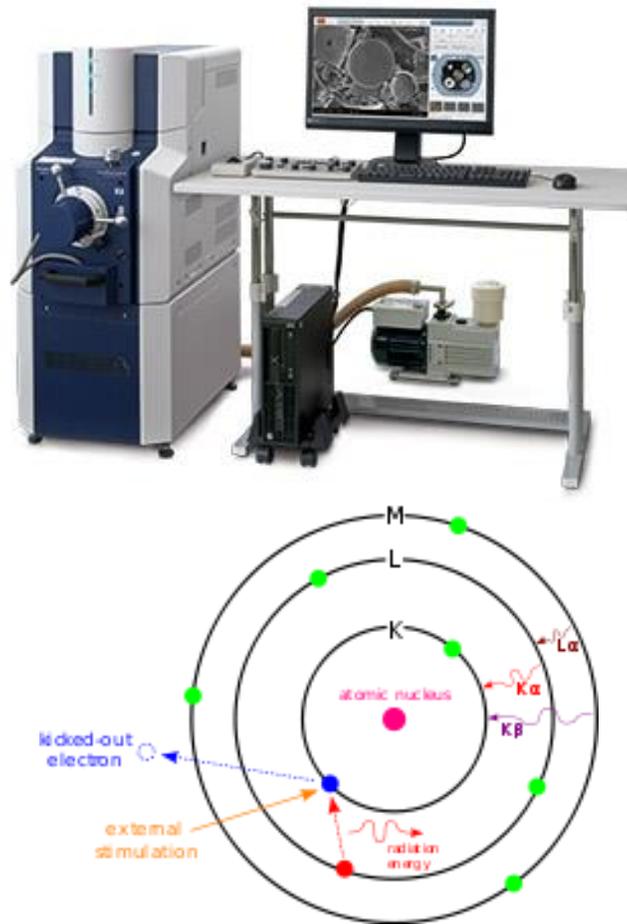


Figura 3.5 a) Imagen de un microscopio electrónico de barrido. b) Esquema representando el principio de la técnica EDS

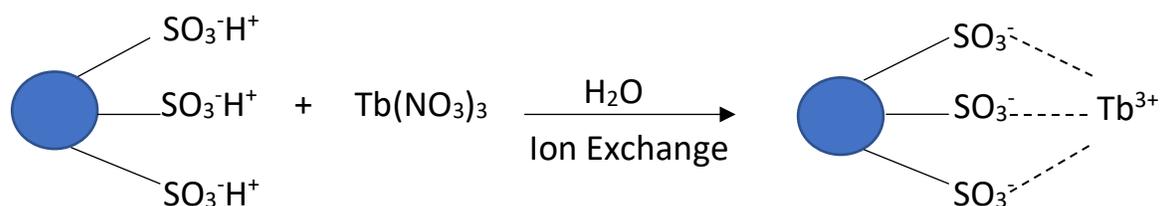
El haz de excitación usado en EDS es generalmente el mismo que se usa en un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés). La microscopía electrónica de barrido produce imágenes de una muestra escaneando su superficie con un haz de electrones. Los electrones interactúan con los átomos en la muestra produciendo señales que contienen información acerca de la topografía y composición de la muestra. El haz de electrones se escanea en un patrón de barrido sobre la muestra y la posición del haz se combina con la intensidad de la señal detectada para producir una imagen. Algunos SEM alcanzan resolución de un nanómetro. Ambos estudios fueron realizados en colaboración con la Universidad de Berna (Suiza).

Capítulo 4

Presentación y discusión de resultados

Inserción de Tb^{3+} en Nafión y caracterización óptica de las membranas Naf/ Tb^{3+}

La inserción del ion Tb^{3+} en Nafión se realizó a través de la interacción electrostática entre el polímero y el ion Tb^{3+} . En el esquema 4.1 se ilustra el posible mecanismo de intercambio catiónico mediante el cual se incrusta el ion Tb^{3+} en el Nafion. Acorde a este esquema, el Tb^{3+} se une de manera electrostática a los grupos sulfónicos del Nafión (resina de intercambio catiónico) y desplaza a los H^+ durante la modificación en solución. Se presume que el ion Tb^{3+} se encuentra enlazado a tres grupos sulfónicos (SO_3^-) de Nafión presentes en la terminal de la cadena lateral del polímero estabilizando así la carga positiva del Tb^{3+} [42].



Esquema 4.1. Ilustración del mecanismo de intercambio catiónico entre $Tb(NO_3)_3$ y Nafión.

En la figura 4.1 se muestra el espectro de absorción de la membrana de Nafión en donde se puede observar que no hay alguna señal prominente a excepción de un pequeño hombro en aproximadamente 380 nm. Este estudio se realiza con el fin de registrar las señales de fondo de la membrana de Nafión que actúa como soporte de los iones Tb^{3+} .

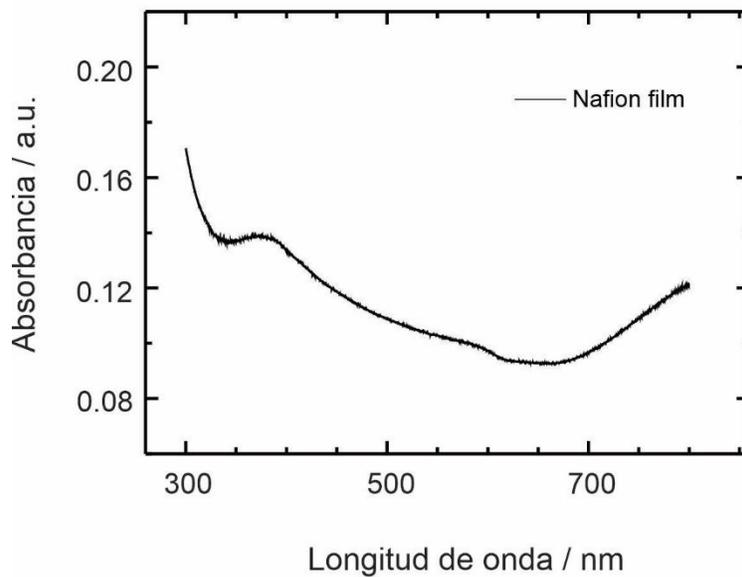


Figura 4.1. Espectro de absorción de la película de Nafión en la región UV-Vis, tomado en el modo de transmisión a través de la película

Las bandas de absorción observadas en cada espectro corresponden a las transiciones f-f características de los iones Ln^{3+} . El espectro de absorción UV-Vis de Tb^{3+} en Nafión ($\text{Nafión}/\text{Tb}^{3+}$) se muestra en la figura 4.2 y consiste de una fuerte banda de absorción en 258 nm, la cual se puede atribuir a un efecto combinado de la transición $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ y una banda de transferencia de carga Tb-O cuyo máximo depende fuertemente del campo cristalino de la matriz huésped debido a un apantallamiento débil del orbital 5d. Además, en el espectro se observan varias bandas de absorción muy débiles en la región visible, en 319, 340, 352, 359, 369 y 379 nm que pueden ser asignadas a las transiciones del estado basal al estado excitado del ión Tb como ${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_7, {}^7F_6 \rightarrow {}^5L_7, {}^7F_6 \rightarrow {}^5G_4, {}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6, {}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}, {}^7F_6 \rightarrow {}^5G_8$, respectivamente [43].

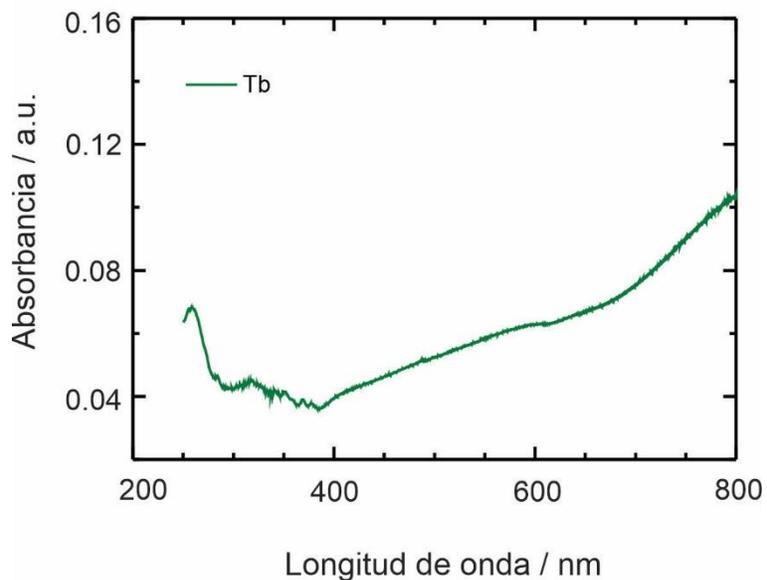


Figura 4.2. Espectro de absorción en la región UV-Vis para Tb^{3+} insertado en Nafión (Nafión/ Tb^{3+}) y tomado en el modo de transmisión a través de la película

Detección de la presencia de Tb^{3+} en la película de Nafión por SEM y EDS

La morfología y composición elemental se estudió empleando SEM y EDS. Las figuras 4.3a,b muestran las micrografías de la estructura morfológica de la película de Nafión y Nafión modificada con Tb^{3+} . La morfología es bastante suave para ambas membranas. Como es de esperarse la morfología no cambia entre una muestra y otra, puesto que por SEM las diferencias no podrían observarse a menos que haya un cambio notable en la estructura morfológica macroscópica. Los estudios de análisis elemental realizados mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X, reveló la presencia de Tb en el espectro EDS en las membranas de Nafión modificadas con la tierra rara (Figura 4.3d). Las señales de un triplete para terbio se observan a una energía entre 0.9 y 1.5 kiloelectron-volts.

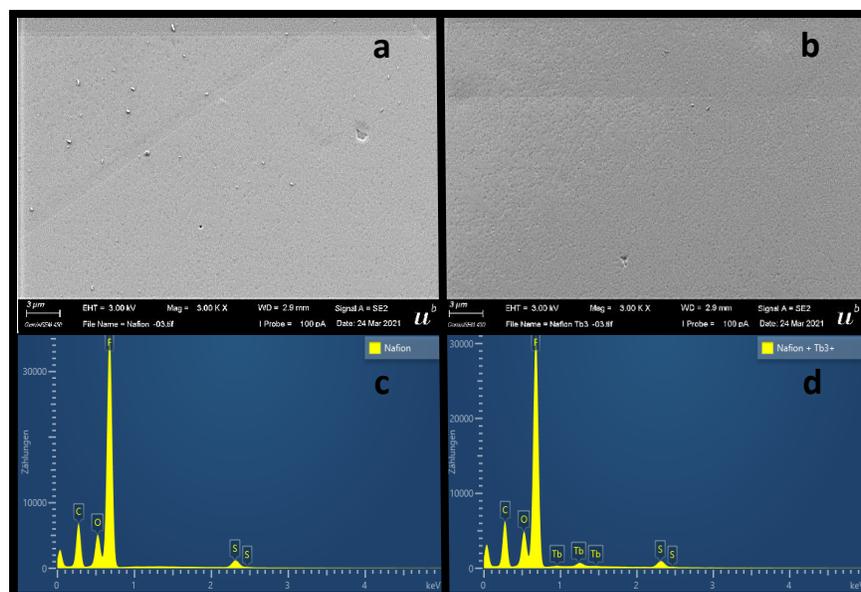


Figura 4.3. Micrografías mediante SEM y análisis elemental empleando EDS, de muestras de (a,c) Nafión y (b,d) Nafion/Tb³⁺ respectivamente.

Detección óptica de oxalato empleando el sistema Nafión/Tb³⁺ e incremento en la luminiscencia de Tb³⁺ por interacción con el analito

Se ha demostrado que la coordinación de los iones de lantánidos (Ln³⁺) ocurre a través de interacciones iónicas [44] por lo que muestran una gran afinidad por especies químicas donadoras cargadas negativamente, tales como O, N y S [6]. Tal enlazamiento entre Tb³⁺ y oxalato, generalmente se puede aprovechar para incrementar la luminiscencia del Tb³⁺ debido a que el oxalato desplaza las moléculas de agua de los alrededores del ion Tb³⁺ para formar un complejo quelato del tipo Tb³⁺-oxalato. La formación de este posible complejo se puede observar en la Figura 4.4 que muestra la respuesta óptica de absorción de membranas de Nafión modificadas con Tb³⁺ (Nafión/Tb³⁺) (línea negra), las cuales a su vez fueron modificadas con oxalato (Nafión/Tb³⁺/oxa) (línea roja) mediante inmersión en una solución 0.1M de oxalato de sodio. Se observa que la intensidad de la banda de absorción fuerte que aparece en 218 nm, perteneciente al Tb³⁺ incrustado en Nafión, disminuye cuando el oxalato entra en contacto con la membrana (línea roja). Este fenómeno se aprovechó para estudiar la detección analítica de oxalato empleando estas membranas como se demuestra más adelante.

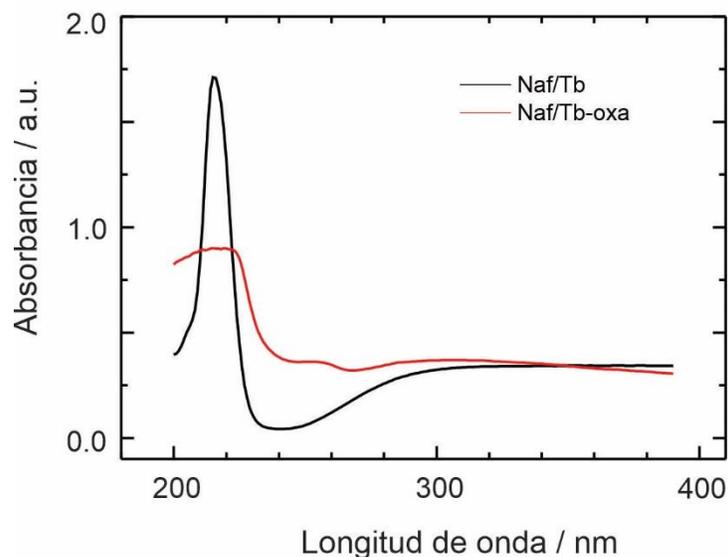


Figura 4.4. Espectro de absorción de membranas de Nafión modificadas con Tb^{3+} (Nafión/ Tb^{3+}) y a su vez modificadas con oxalato (Nafión/ Tb^{3+} -oxa)

La Figura 4.5 muestra una fotografía de la emisión de luz verde del Tb^{3+} tal cual se insertó en la membrana de Nafión (Figura 4.5a) y después de haber estado en contacto con una solución 0.1 M de oxalato durante 15 minutos (Figura 4.5b). Las fotografías fueron registradas bajo luz ultravioleta (de onda corta $\lambda \approx 393$ nm)) usando una cámara digital. Se observa que la intensidad de la luminiscencia de color verde muy intenso y característico del Tb^{3+} , se incrementa después de que la membrana ha permanecido en contacto con el oxalato. Al parecer, el incremento en la luminiscencia (Fig. 4.5b) es debido a la formación de un compuesto entre el ion Tb^{3+} y oxalato, mediante una reacción química dentro de la membrana [45]. Tal compuesto presenta características ópticas diferentes de la membrana Naf/ Tb^{3+} y permite la detección de oxalato al actuar éste como un co-reactante.

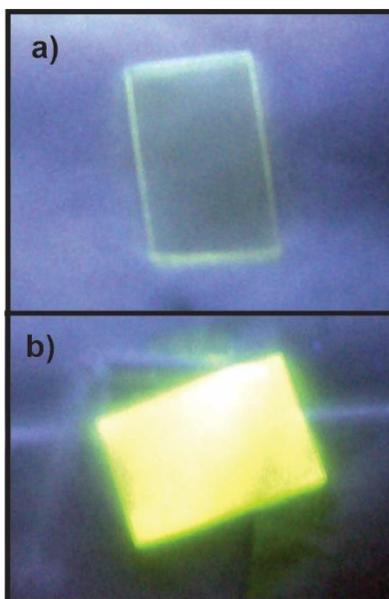


Figura 4.5. Imagen digital de la membrana a) Nafión/Tb³⁺, b) Nafión/Tb³⁺/oxa, bajo radiación UV ($\lambda \approx 366$ nm).

Un poco de evidencia acerca de la formación de un enlace o de un compuesto entre los iones Tb³⁺ y el oxalato se obtuvo empleando espectroscopia infrarroja. La Figura 4.6 muestra los espectros representativos de muestras de oxalato de sodio y Tb³⁺/oxalato de sodio, ambos secos y dispersados en KCl seco. El estudio se hizo empleando la técnica de transmisión. En el rango entre 400 y 900 cm⁻¹ se observan bandas muy intensas y estrechas correspondientes a la vibración de inclinación del enlace C-O las cuales disminuyen de intensidad al interactuar con el ión terbio. Entre 1200 y 1800 cm⁻¹ se observan las bandas que coinciden con vibraciones de enlaces C-O y la banda fuerte en aprox 1650 cm⁻¹, atribuida a la vibración de estiramiento del grupo carbonil C=O, también disminuyen en el compuesto formado entre oxalato y terbio. Una de las características más notables es que la banda ancha que se encuentra en aproximadamente 3400 cm⁻¹ correspondiente a la vibración del enlace O-H, se incrementa mucho en presencia del terbio, lo que nos hace suponer que el terbio es más hidrófilo.

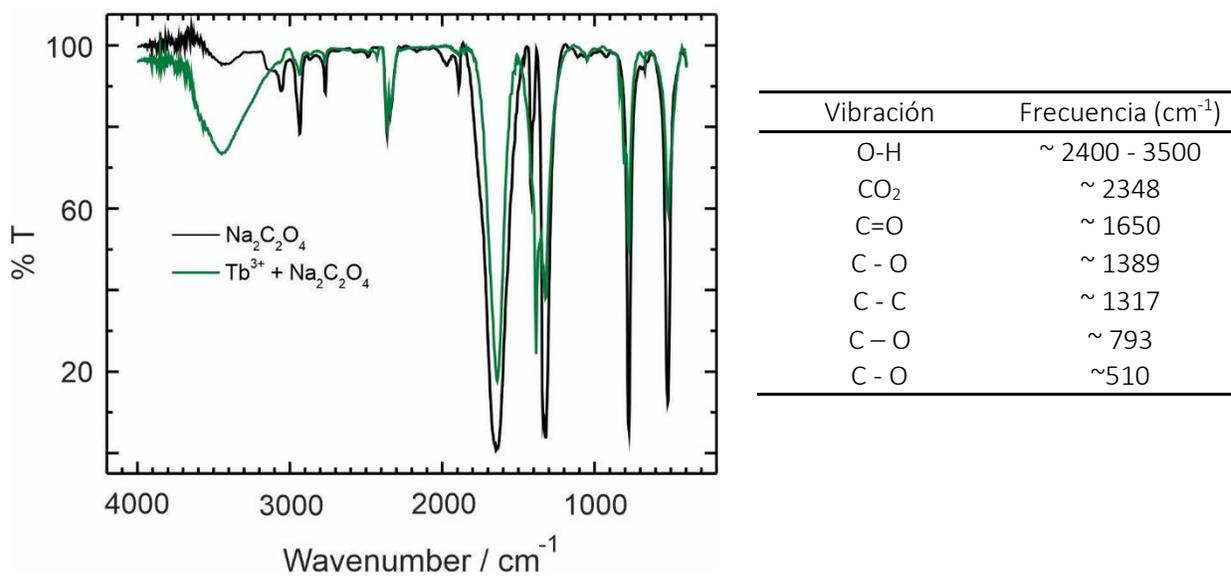


Figura 4.6 Espectro infrarrojo de oxalato (línea negra) y Tb³⁺/oxalato (línea verde)

Bajo luz visible la membrana Naf/Tb³⁺/oxa se observa opaca (Figura 4.7a) y no transparente como la membrana de Nafión/Tb³⁺, esta perspectiva cambia cuando se observa bajo una luz UV de onda corta como se puede observar en la figura 4.7b.

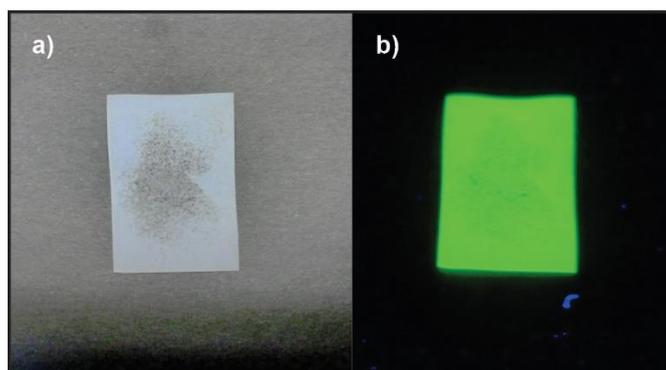


Figura 4.7. Membrana Naf/Tb³⁺/oxalato vista bajo a) luz visible y b) bajo luz ultravioleta en fondo oscuro

Con el fin de relacionar cualitativamente las propiedades ópticas de las películas, se realizó un estudio de la emisión de luz a diferentes concentraciones de oxalato (intervalo de 0.05 – 100 mM) empleando las muestras Naf/Tb³⁺ (Figura 4.8). Después de un tiempo de inmersión de 15

minutos en una solución de oxalato, las muestras Naf/Tb³⁺ exhiben cierta intensidad de luminiscencia dependiendo de la concentración de oxalato. Las fotografías fueron tomadas usando una cámara digital bajo radiación UV. Es muy claro que la intensidad de luminiscencia depende de la concentración de oxalato.

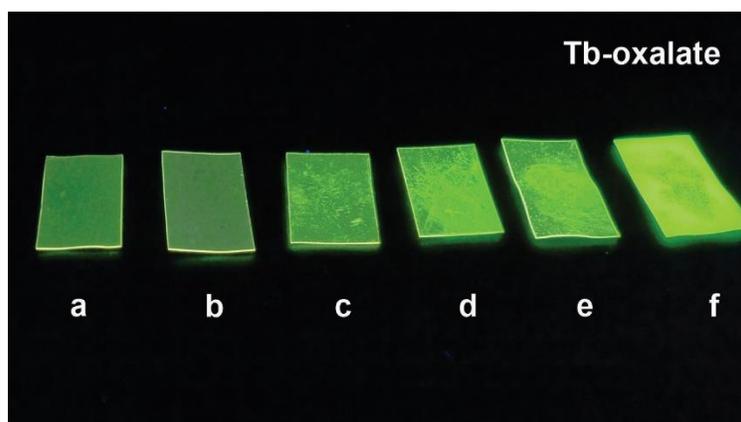
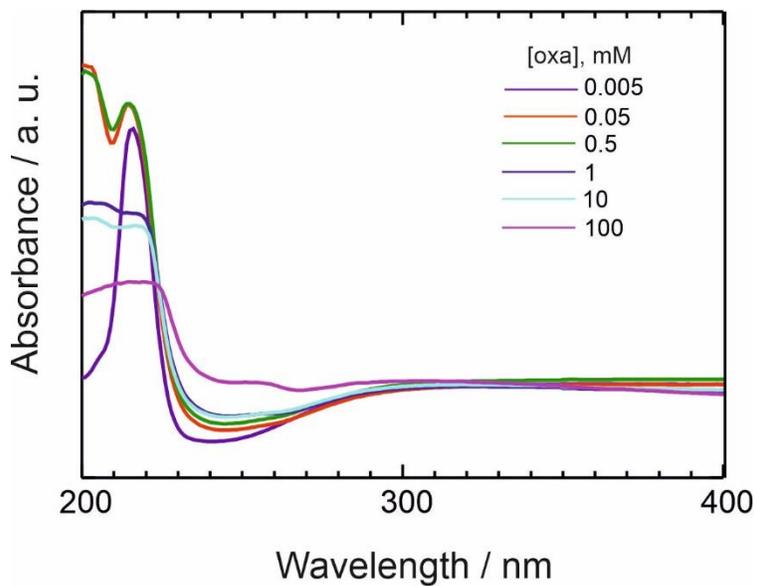


Figura 4.8. Imagen digital de las membranas Nafión/Tb³⁺/oxa, que estuvieron en contacto con diferentes concentraciones de oxalato. La intensidad de la luminiscencia es proporcional a la concentración de oxalato (0, 0.5, 1, 5, 10 y 100 mM, muestras a-f).

Es claro un cambio en la intensidad luminiscente al variar la concentración de oxalato, lo cual probablemente se debe a la formación de un compuesto entre el ion Tb³⁺ y el oxalato (oxalato de terbio) dentro de la matriz polimérica de Nafión. Tal fenómeno puede ser aprovechado para la detección de oxalato y de modo paralelo incrementar la luminiscencia de materiales sólidos basados en tierras raras. Lo anterior tiene importancia significativa a nivel práctico y de aplicación. Cabe resaltar que la fuerte luminiscencia observada no disminuye para las mismas muestras, ya que después de haber sido almacenadas durante tres meses y observadas nuevamente bajo radiación UV se siguió notando su fuerte luminiscencia.

Con el fin de relacionar cuantitativamente las propiedades ópticas de las películas modificadas, se realizó un estudio de la absorción de luz UV con las mismas muestras, empleando espectrofotometría en la región UV. La Figura 4.9 muestra los espectros de absorción de películas Nafión/Tb³⁺/oxa y la evolución de la respuesta óptica con respecto a la concentración de oxalato de sodio que va desde 5x10⁻⁶ hasta 0.1 M. Claramente se observa una disminución de la intensidad de la banda de absorción conforme aumenta la concentración de oxalato, lo que probablemente da

lugar al incremento en la emisión, aunque la dependencia no es lineal. Actualmente se está realizando un estudio con espectroscopia de emisión para investigar este fenómeno.



Figuras 4.9. Espectros de absorción de las membranas Naf/Tb³⁺ que estuvieron en contacto previo con soluciones de oxalato a diferentes concentraciones (0.005 – 100 mM).

Conclusiones

- Se encontró una metodología simple de preparación de materiales luminiscentes en estado sólido mediante la incrustación de iones Tb^{3+} por atracción electrostática en una membrana polimérica de Nafión.
- Se demostró la incrustación exitosa de Tb^{3+} en las películas de Nafión corroborando su presencia mediante análisis elemental por EDS y técnicas espectroscópicas.
- La respuesta óptica (emisión de luz) de los iones Tb^{3+} puede ser incrementada enormemente mediante la posible formación de un compuesto quelato entre terbio y oxalato dentro de la película de Nafión.
- Las membranas modificadas Nafión/ Tb^{3+} , son factibles para la fabricación de dispositivos sensores de sustancias de interés biológico (como el oxalato) que actúen como co-reactantes.
- Se demostró que la intensidad luminiscente de las membranas de Nafión modificadas con Tb^{3+} , presenta un incremento con la concentración de oxalato lo cual da la oportunidad de fabricar dispositivos sensores luminiscentes.
- Es posible llevar a cabo reacciones químicas dentro del polímero, lo cual amplía la gama de aplicaciones como en catálisis orgánica, sensores de diferentes analitos y dispositivos ópticos en estado sólido.

Referencias

1. Echeverri, F. L., & Parra, J. J. B. (2019). The lanthanides: Neither earths nor rare. *Revista de La Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 43(167), 291–296.
<https://doi.org/10.18257/raccefyn.917>
2. Wall, F. (2013). Rare earth elements. *Critical Metals Handbook*, 312–339. doi:10.1002/9781118755341.ch13
3. Moeller, T., 1975. *The chemistry of the lanthanides*. Oxford: Pergamon, p.44.
4. Wybourne, B., 1965. *Spectroscopic properties of rare earths*. New York: Wiley, pp.1-5.
5. Cotton S., 2006. *Lanthanide and Actinide Chemistry*. UK: Willey, pp. 9-12
6. Richardson, F. S. (1982). Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems. *Chemical Reviews*, 82(5), 541–552. doi:10.1021/cr00051a004
7. Bünzli, J.-C. G., & Piguet, C. (2005). Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chemical Society Reviews*, 34(12), 1048. doi:10.1039/b406082m
8. Singh, D., Nehra, K., Saini, R. K., Dalal, A., Bhagwan, S., Singh, K., ... Kumar, S. (2020). Luminescence Intensification of Terbium(III) ion Complexes with Dipivaloylmethane (tmhd) and Monodentate Auxiliary Ligands. *Optik*, 164338. doi:10.1016/j.ijleo.2020.164338
9. Cepeda, J., Balda, R., Beobide, G., Castillo, O., Fernández, J., Luque, A., Vallejo-Sánchez, D. (2011). Lanthanide(III)/Pyrimidine-4,6-dicarboxylate/Oxalate Extended Frameworks: A Detailed Study Based on the Lanthanide Contraction and Temperature Effects. *Inorganic Chemistry*, 50(17), 8437–8451. doi:10.1021/ic201013v
10. Evans, C. H. (1983). Interesting and useful biochemical properties of lanthanides. *Trends in Biochemical Sciences*, 8(12), 445–449. doi:10.1016/0968-0004(83)90032-4
11. Bünzli, J.-C. G., Comby, S., Chauvin, A.-S., & Vandevyver, C. D. B. (2007). New Opportunities for Lanthanide Luminescence. *Journal of Rare Earths*, 25(3), 257–274. doi:10.1016/s1002-0721(07)60420-7
12. He, A., Li, Q., Yu, Z., Tian, J., Son, J., Feng, J., Xu, Y., Noda, I., Ozaki, Y., (2021). Investigation on the luminescence behavior of terbium acetylsalicylate/bilirubin system via 2D-COS approaches. *Elsevier*, 251, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119427>
13. Shi, Y., He, L., Wang, X., Wu, Z., Gao, N., Zhang, H., ... Cui, J. (2019). A novel terbium metal-organic framework for luminescence sensing of pyridine: Synthesis, structure, selectivity, sensitivity and recyclability. *Journal of Rare Earths*. doi:10.1016/j.jre.2019.09.001

14. Kuriki, K., Koike, Y., & Okamoto, Y. (2002). Plastic Optical Fiber Lasers and Amplifiers Containing Lanthanide Complexes. *Chemical Reviews*, *102*(6), 2347–2356. doi:10.1021/cr010309g
15. Okamoto, Y. (1987). Synthesis, Characterization, and Applications of Polymers Containing Lanthanide Metals. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, *24*(3-4), 455–477. doi:10.1080/00222338708074461
16. Rajagopalan, P., Tsatsas, A. T., & Risen, W. M. (1996). Synthesis and near infrared properties of rare earth ionomers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *34*(1), 151–161. doi:10.1002/(sici)1099-0488(19960115)34:1<151::aid-polb13>3.0.co;2-d
17. Banerjee, S., Bhuyan, M., & König, B. (2013). Tb(iii) functionalized vesicles for phosphate sensing: membrane fluidity controls the sensitivity. *Chemical Communications*, *49*(50), 5681. doi:10.1039/c3cc42132e
18. Kitsuda, M., & Fujihara, S. (2011). Quantitative Luminescence Switching in CePO₄:Tb by Redox Reactions. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*(17), 8808–8815. doi:10.1021/jp201406y
19. Laporta, M., Pegoraro, M., & Zanderighi, L. (1999). Perfluorosulfonated membrane (Nafion): FT-IR study of the state of water with increasing humidity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *1*(19), 4619–4628. doi:10.1039/a904460d
20. Nafion perfluorosulfonate ionomer membranes, abril 2005, www.psrc.usm.edu/mauritz/nafion.html (April 2005)
21. Benziger, J., Bocarsly, A., Cheah, M. J., Majsztrik, P., Satterfield, B., & Zhao, Q. (2011). Mechanical and Transport Properties of Nafion: Effects of Temperature and Water Activity. *Fuel Cells and Hydrogen Storage*, 85–113. doi:10.1007/430_2011_41
22. Nagata, I., Li, R., Banks, E., & Okamoto, Y. (1983). Energy transfer from donor to acceptor ions in perfluorosulfonate membranes. *Macromolecules*, *16*(6), 903–905. doi:10.1021/ma00240a014
23. Martin, C. R., Rubinstein, I., & Bard, A. J. (1982). Polymer films on electrodes. 9. Electron and mass transfer in Nafion films containing tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(2+). *Journal of the American Chemical Society*, *104*(18), 4817–4824. doi:10.1021/ja00382a014
24. Balasubramanian, K., & Burghard, M. (2006). Biosensors based on carbon nanotubes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *385*(3), 452–468. doi:10.1007/s00216-006-0314-8
25. Yu, L., Chen, D., Li, J & Wang, P.G. (1997). Preparation, characterization, and synthetic uses of lanthanide (III) Catalysts supported on ion exchange resins. *J.Org. Chem*, *62*, 3575-3581

26. Rubinstein, I., & Bard, A. J. (1980). Polymer films on electrodes. 4. Nafion-coated electrodes and electrogenerated chemiluminescence of surface-attached tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(2+). *Journal of the American Chemical Society*, *102*(21), 6641–6642. doi:10.1021/ja00541a080
27. Song, L.-M., Zhen, Z., & Liu, X.-H. (2010). Erbium (Er³⁺) containing perfluorosulfonic polymer film with high photoluminescence quantum yield. *Materials Letters*, *64*(15), 1745–1747. doi:10.1016/j.matlet.2010.04.030
28. Wolfson, J. M., & Kearns, D. R. (1975). Europium as a fluorescent probe of transfer RNA structure. *Biochemistry*, *14*(7), 1436–1444. doi:10.1021/bi00678a014
29. Pershagen, E., Nordholm, J., & Borbas, K. E. (2012). Luminescent Lanthanide Complexes with Analyte-Triggered Antenna Formation. *Journal of the American Chemical Society*, *134*(24), 9832–9835. doi:10.1021/ja3004045
30. Pershagen, E., Nordholm, J., & Borbas, K. E. (2012). Luminescent Lanthanide Complexes with Analyte-Triggered Antenna Formation. *Journal of the American Chemical Society*, *134*(24), 9832–9835. doi:10.1021/ja3004045
31. Muñoz, J. A., López-Mesas, M., & Valiente, M. (2010). Development and validation of a simple determination of urine metabolites (oxalate, citrate, uric acid and creatinine) by capillary zone electrophoresis. *Talanta*, *81*(1-2), 392–397. doi:10.1016/j.talanta.2009.12.014
32. Huang, Y., Zhang, Y.H., Chi, Z.P., Huang, R., Huang, H., Lui, G., Zhan, Y., Yang, H., Lin, Y., Yang, T., Cao, S.Z, (2020), The handling of oxalate in the body and the origin of oxalate in calcium oxalate stones. *Urologia Internationalis*, 104.
33. Bsc, S. N. (1999). Oxalate content of foods and its effect on humans. *Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition*, *8*(1), 64–74. doi:10.1046/j.1440-6047.1999.00038.
34. Healthlibrary.brighamandwomens.org. 2021. *Oxalato (en orina)*. http://healthlibrary.brighamandwomens.org/Spanish/RelatedItems/167,oxalate_urine_ES#:~:text=Para%20saber%20qu%C3%A9%20significan%2C%20hable,riesgo%20de%20presentar%20c%C3%A1lculos%20renales>.
35. Skotty, D. R., Lee, W.-Y., & Nieman, T. A. (1996). Determination of Dansyl Amino Acids and Oxalate by HPLC with Electrogenerated Chemiluminescence Detection Using Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) in the Mobile Phase. *Analytical Chemistry*, *68*(9), 1530–1535. doi:10.1021/ac951087

36. Maya, F., Estela, J. M., & Cerdà, V. (2010). Multisyringe ion chromatography with chemiluminescence detection for the determination of oxalate in beer and urine samples. *Microchimica Acta*, 173(1-2), 33–41. doi:10.1007/s00604-010-0511-1
37. C. Harris. Daniel. “*Técnicas Electroanalíticas*”. En: *Análisis Químico Cuantitativo*. 3rd Ed. (2007) 388
38. Kettle, S., 2013. *Physical Inorganic Chemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin / Heidelberg, p.257.
39. Skoog, A. D. “*Espectrometría de Luminiscencia Molecular*”. En: *Principios de Análisis Instrumental*. 5ta Ed. (2001) 381-407. 63.
40. Hirschlaff E. *Fluorescence and Phosphorescence*. 3rd Ed. (1938) 130.
41. L. G. Wade, Jr. “*Espectroscopia de Infrarrojo*”. En: *Química Orgánica*. Quinta Edición (2009) 490-514.
42. Libing Y, Depu C, Jun L. Peng George W. J. Org. Chem. 1997, 62, 3575-358]
43. Carnall, W. T., Fields, P. R., & Rajnak, K. (1968). Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. III. Tb³⁺. *The Journal of Chemical Physics*, 49(10), 4447–4449. doi:10.1063/1.1669895
44. Parker, D., & Williams, J. A. G. (1996). Getting excited about lanthanide complexation chemistry. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (18), 3613. doi:10.1039/dt9960003613
45. Aguilar-Sánchez, R., Zelocualtecatl-Montiel, I., Gálvez-Vázquez, M. de J., & Silva-González, R. (2017). Analyte-triggered luminescence of Eu³⁺ ions encapsulated in Nafion membranes - preparation of hybrid materials from in membrane chemical reactions-. *Materials Chemistry and Physics*, 191, 206–214. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.01.051