



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Ciências de
Materiais

Hidrogéis Supramoleculares de Cor Sintonizável
para Aplicações Tecnológicas

José Yago Rodrigues Silva

Recife

2016

José Yago Rodrigues Silva

Hidrogéis Supramoleculares de Cor Sintonizável
para Aplicações Tecnológicas

Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
de Materiais da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial
necessário à obtenção do título de Mestre
em Ciência de Materiais

Orientador: Dr. Severino Alves Júnior

Recife

2016

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB 4- 1758

S586h Silva, José Yago Rodrigues.
Hidrogéis supramoleculares de cor sintonizável para aplicações tecnológicas / José Yago Rodrigues Silva. – 2016
82 f. fig., tab.

Orientador: Severino Alves Júnior.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Ciência de materiais. Recife, 2016.
Inclui referências e anexos.

1. Ciência de materiais. 2. Explosivos. 3. Géis metal-orgânicos. I. Alves Júnior, Severino. (Orientador) II. Título

620.11 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2017-61

JOSÉ YAGO RODRIGUES SILVA

**HIDROGÉIS SUPRAMOLECULARES DE COR SINTONIZÁVEL PARA
APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS**

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

Aprovada em: 04 / 03 / 2016

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Severino Alves Júnior (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Walter Mendes de Azevedo (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Rodrigo José de Oliveira (Examinador Externo)

Universidade Estadual da Paraíba

Agradecimentos

Ao meu orientador e companheiro, por todo o suporte, conhecimento compartilhado e idealizador deste trabalho. Sempre buscando agregar mais valores aos meus trabalhos. Professor Júnior, muito obrigado!

A minha companheira de noites mal dormidas, “Galo de Campina”.

A recifense mais fanática por Recife, lane, por todo conhecimento compartilhado e brincadeiras.

Aos meus Familiares e amigos da Paraíba, destacando os meus irmãos.

Aos amigos do BSTR, em especial ao meu Cumpade Leonis, Rodrigo e Filipe Gabriel, por toda parceria e amizade.

Ao casal 20 do interior de Recife (São Lourenço da Mata), Amandinha e Pescador (Dimas).

A toda família Menezes, em especial, Virnna Maria, Miguel e Vália.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução de Numero de Artigos Publicados até 2010 sobre Hidrogéis	14
Figura 2: MOG sensível a estímulos físicos e químicos.....	15
Figura 3: Hidrogel superhidratado.....	16
Figura 4: Reômetro para análises de escoamento e oscilatório	17
Figura 5: Modelo de Cisalhamento, para ilustrar a distribuição da velocidade de um fluido sobe cisalhamento. ⁸	18
Figura 6: Curvas de Fluxo:(1) idealmente viscoso / (2) desbaste / (3) comportamento de espessamento de cisalhamento. ⁸	18
Figura 7: Esquema ilustrativo do funcionamento de um reômetro oscilatório	19
Figura 8: Distribuição radial dos subcamadas dos lantanídeos	20
Figura 9: Diagrama dos níveis de energia para os íons Ln^{3+}	21
Figura 10: Complexos de Eu^{3+} com diferentes ligantes	22
Figura 11: Diagrama hipotético das interações ligante-íon.....	24
Figura 12: Diagrama hipotético das interações ligante-íon e íon-íon.....	24
Figura 13: Diagrama de Cromaticidade CIE.....	26
Figura 14: Esquema de Síntese dos MOGs.....	28
Figura 15: Cubeta invertida contendo G-Ln.....	31
Figura 16: Difração de Raio X de pó dos MOGs	32
Figura 17: FTIR do G-Eu (Linha Vermelha) e IDA (Linha Preta).....	33
Figura 18:FTIR dos MOG G-Ln	33
Figura 19: Análise Termogravimétrica do G-Eu.....	34
Figura 20: Análise Termogravimétrica dos G-Ln	34
Figura 21: Imagem de TEM para o G-Eu	35
Figura 22: G' e G'' vs Frequência Angular	36
Figura 23: Tangente(δ) vs Deformação	36

Figura 24: G' e G'' vs Tempo.....	37
Figura 25: tensão (τ) vs deformação ($\dot{\gamma}$).....	38
Figura 26: Espectros de Emissão e Excitação de G-Lu	39
Figura 27: Espectro de emissão do H ₂ IDA em estado solido (Linha preta) e em solução aquosa (Linha vermelha).	39
Figura 28: Distribuição espacial da densidade HOMO e LUMO do ácido iminodiacético (H ₂ IDA) calculada utilizando geometrias otimizadas.	40
Figura 29: Espectro de emissão do G-Lu em água, isopropanol e acetonitrila.	40
Figura 30: Espectros de Emissão e Excitação de G-Nd.....	41
Figura 31: Espectros de emissão (visível) e de absorção para G-Nd.....	42
Figura 32: Espectros de Emissão e Excitação de G-Sm	43
Figura 33: Espectros de Emissão e Excitação de G-Eu	44
Figura 34: Espectros de Emissão e Excitação de G-Gd.....	45
Figura 35: Espectros de Emissão e Excitação de G-Tb	45
Figura 36: Espectros de Emissões do G-Tb excitado em 272 e 370nm.....	46
Figura 37: Espectros de Emissão e Excitação de G-Dy.....	47
Figura 38: Espectros de Emissão e Excitação de G-Ho.....	47
Figura 39: Espectros de emissão (visível) e de absorção para G-Ho.....	48
Figura 40: Espectros de emissão (visível) e de absorção para G-Er.....	49
Figura 41: Espectros de emissão (visível) e de absorção para G-Tm.....	49
Figura 42: Espectros de Emissão e Excitações de G-Yb	50
Figura 43: Localidade dos MOGs (Eu, Gd e Tb) no diagrama de cromaticidade.....	51
Figura 44: Comparativo das propriedades fotoluminescentes dos MOGs G-Eu e G-Gd _{0,9} Eu _{0,1}	52
Figura 45: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Gd _{0,9} Eu _{0,1}	53

Figura 46: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Gd _{0,8} Eu _{0,2}	53
Figura 47: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Gd _{0,7} Eu _{0,3}	53
Figura 48: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Gd _{0,6} Eu _{0,4}	54
Figura 49: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Gd _{0,5} Eu _{0,5}	54
Figura 50: Comparativo das propriedades fotoluminescentes dos MOGs G-Tb e G-Gd _{0,9} Tb _{0,1}	55
Figura 51 Espectros de Emissões do G-Gd _{0,9} Tb _{0,1} excitado em 265 e 370nm.....	55
Figura 52: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Gd _{0,5} Tb _{0,5}	56
Figura 53: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Gd _{0,6} Tb _{0,4}	57
Figura 54: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Gd _{0,7} Tb _{0,3}	57
Figura 55; Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Gd _{0,8} Tb _{0,2}	57
Figura 56: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Gd _{0,9} Tb _{0,1}	57
Figura 57: Comparativo das propriedades fotoluminescentes dos MOGs G-Eu e G-Eu _{0,1} Tb _{0,9}	58
Figura 58: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Eu _{0,1} Tb _{0,9}	59
Figura 59: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Eu _{0,25} Tb _{0,75}	59
Figura 60: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Eu _{0,5} Tb _{0,5}	59

Figura 61: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Eu _{0,75} Tb _{0,25}	60
Figura 62: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Eu _{0,9} Tb _{0,1}	60
Figura 63: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Gd _{0,9} Eu _{0,025} Tb _{0,075} (A); Gd _{0,9} Eu _{0,05} Tb _{0,05} (B) e Gd _{0,9} Eu _{0,075} Tb _{0,025} (C).....	61
Figura 64: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Gd _{0,8} Eu _{0,05} Tb _{0,15} (A); Gd _{0,8} Eu _{0,10} Tb _{0,10} (B) e Gd _{0,8} Eu _{0,15} Tb _{0,05} (C).....	62
Figura 65: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Gd _{0,7} Eu _{0,10} Tb _{0,20} (A); Gd _{0,7} Eu _{0,15} Tb _{0,15} (B) e Gd _{0,7} Eu _{0,20} Tb _{0,10} (C).....	63
Figura 66: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Gd _{0,4} Eu _{0,2} Tb _{0,4} (A); Gd _{0,4} Eu _{0,30} Tb _{0,30} (B) e Gd _{0,4} Eu _{0,04} Tb _{0,20} (C).....	65
Figura 67: Espectro de emissão do LED.....	66
Figura 68: LED (A), LED Recoberto com o filme de G-Eu (B), e LED ligado	66
Figura 69: Espectro de Emissão do LED recoberto.....	67
Figura 70: Filme de G-Tb irradiando com lâmpada UV de 370nm	67
Figura 71: Emissão do G-Eu em Contato com a Luva	68
Figura 72: Fotoluminescência do Filme de G-Eu em contato com os benzeno derivados	69
Figura 73: Fotoluminescência do Filme de G-Tb em contato com os benzeno derivados	69
Figura 74: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 395\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 615\text{nm}$	75
Figura 75: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 274\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 312$	75
Figura 76: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 370\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 544\text{nm}$	76
Figura 77: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 395\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 615\text{nm}$	76
Figura 78: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 395\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 615\text{nm}$	77
Figura 79: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 395\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 615\text{nm}$	77
Figura 80: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 395\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 615\text{nm}$	78

Figura 81: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 395\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 615\text{nm}$	78
Figura 82: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 370\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 544\text{nm}$	79
Figura 83: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 370\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 544\text{nm}$	79
Figura 84: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 370\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 544\text{nm}$	80
Figura 85: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 370\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 544\text{nm}$	80
Figura 86: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 370\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 544\text{nm}$	81
Figura 87 Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 395\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 615\text{nm}$	81
Figura 88: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 370\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 544\text{nm}$	82

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Géis	15
1.1.2	Reologia	16
1.1.2.1	Reômetria	17
1.2	Luminescência Dos Íons Lantanídeos Trivalentes (Ln^{3+})	20
1.2.1	Transferências de Energias	22
1.2.1.1	Ligante-Íon.....	22
3.2.1.2	Íon-Íon.....	24
1.2.2	Diagrama de Cores	25
2	OBJETIVOS	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1	Reagentes	28
3.2	Síntese	28
3.2.1	Síntese dos Géis Metal-Orgânicos MOGLn (Ln= Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu)	28
3.2.2	Síntese dos Mix-MOGs	28
3.3	Preparação dos Filmes	29
3.4	Instrumentação	29
3.4.1	Difração de Raio X de Pó (DRX)	29
3.4.3	Transmitância de Infravermelho FTIR	29
3.4.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	29
3.4.5	Absorção do Ultravioleta e Visível	29
3.4.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	29
3.4.7	Espectroscopia de Luminescência	30
3.4.8	Análise Reológica	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
4.1	Caraterização Estrutural, Morfológica e Física	31

4.1.1	Difração de Raio X	31
4.1.2	Espectroscopia de Infravermelho	32
4.1.3	Análise Termogravimétrica	33
4.1.4	Microscopia eletrônica de Transmissão	35
4.1.4	Propriedades Reológicas	35
4.2	Propriedades Fotoluminescentes	38
4.2.1	G-Ln (Ln= Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu)	38
4.2.2	G-Gd _{1-x} Tb _x (Eu ³⁺ ou Tb ³⁺)	51
4.2.3	G-Eu _{1-x} Tb _x	58
4.2.4	G-Gd _{0,9} Eu _{0,1-x} Tb _x (x=0,025; 0,05; 0,075)	60
4.2.5	G-Gd _{0,8} Eu _{0,2-x} Tb _x (x=0,05; 0,1; 0,15)	61
4.2.6	G-Gd _{0,7} Eu _{0,3-x} Tb _x (x=0,1; 0,15; 0,20)	63
4.2.6	G-Gd _{0,4} Eu _{0,6-x} Tb _x (x=0,2; 0,3; 0,4)	64
4.3	Aplicações Tecnológicas	65
4.3.1	LED	65
4.3.2	Sensor de Benzeno Derivados	67
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	70
6	PERSPECTIVAS	71
	REFERENCIAS	72
	ANEXOS	75

RESUMO

A busca por novos materiais, multifuncionais, com propriedades que confirmem potenciais aplicações desde engenharia, óptica até a ciência da vida, está em crescente desenvolvimento. Logo, destaco os hidrogéis devido ao seu fácil manuseio, possível formação de filmes, obtenção rápida e simples. Através da técnica de micro-ondas, foi desenvolvido Géis Metal-Orgânicos (MOGs) transparentes com os íons da série dos lantanídeos e Mix-géis (mistura de íons Ln^{3+} , $\text{Ln} = \text{Eu}$, Gd e Tb), onde estes íons estão coordenados ao ácido iminodiacético (IDA). Os MOGs foram caracterizados por difração de raios X de pó, espectroscopia de FTIR, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de transmissão, reologia e espectroscopia de fotoluminescência. As propriedades espectroscópicas dos MOGs, foram investigadas com intuito de aplica-las em dispositivo eletrônico de geração de luz, detecção de benzenoderivados e para identificação humana. Obtivemos para os Mix-MOGs a sintonização da cor de fotoluminescência por meio do comprimento de onda de excitação, possibilitando gerar cores entre azul e verde ($\text{MOG Gd}_{1-x}\text{Tb}_x$), entre vermelho e verde ($\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x$), entre azul e vermelho ($\text{GGd}_{1-x}\text{Eu}_x$) e geração de luz branca, no caso dos géis $\text{Gd}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}$; $\text{GGd}_{0,8}\text{Eu}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}$; $\text{GGd}_{0,70}\text{Eu}_{0,10}\text{Tb}_{0,20}$ e $\text{GGd}_{0,70}\text{Eu}_{0,20}\text{Tb}_{0,10}$. A partir destes comportamentos, foi investigando o seu uso em Diodos Emissores de Luz (LED). Os MOGs contendo os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} foram testados como sensores de nitrobenzenos e seus derivados, mostrando-se alta sensibilidade a estes tipos de compostos, apresentando seletividade, supressão ou intensificação das bandas de emissão características dos íons Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}$ e Tb) dependente do tipo de analito estudado.

Palavras Chaves: Géis Metal-Orgânicos. Mix gel. Sensor. Explosivos

ABSTRACT

The search for new, multifunctional materials with properties that confront potential applications from engineering, optics to a life science, is under development. Therefore, I highlight the hydrogels due to their easy handling, possible formation of films, quick and simple obtaining. Through the microwave technique, transparent metal gels (MOGs) were developed with lanthanide and mixed-gels ions (mixture of ions Ln^{3+} , $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$ and Tb), where these ions are coordinated to the iminodiacetic acid (IDA). The MOGs were characterized by powder X-ray diffraction, FTIR spectroscopy, thermo gravimetric analysis, transmission electron microscopy, rheology and photoluminescence spectroscopy. As an optimization of MOG spectroscopies, they were investigated with the purpose of application in the electronic device of light generation, detection of benzene derivatives and for human identification. We obtained for the Mix-MOGs the photoluminescence color tuning by means of the excitation wavelength, allowing to generate nuclei between blue and green ($\text{MOG Gd}_{1-x}\text{Tb}_x$), between red and green ($\text{GEu}_{1-x}\text{Tb}_x$), between blue and red ($\text{GGd}_{1-x}\text{Eu}_x$) and white light generation, in the case of gels $\text{GEu}_{0.75}\text{Tb}_{0.25}$; $\text{GGd}_{0.8}\text{Eu}_{0.15}\text{Tb}_{0.05}$; $\text{GGd}_{0.70}\text{Eu}_{0.10}\text{Tb}_{0.20}$ and $\text{GGd}_{0.70}\text{Eu}_{0.20}\text{Tb}_{0.10}$. Based on behaviors, its use in light emitting diodes (LEDs) was investigated. MnOs containing the Eu^{3+} and Tb^{3+} ions were tested as nitrobenzenes and their derivatives, showing high sensitivity to these types of compounds, showing selectivity, suppression or intensification of the emission bands of the characteristics of the Ln^{3+} ions ($\text{Ln} = \text{Eu}$ and Tb) dependent on the type of analyte studied.

Keywords: Gels Metal-Organic. Mix gel. Sensor. Explosives

1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais, multifuncionais, com propriedades que confirmem potenciais aplicações desde engenharia, óptica e na ciência da vida, está em crescente desenvolvimento. Dentre tantos na literatura destaca-se os hidrogéis, pertencentes a uma subclasse de géis, devido seu fácil manuseio, sua flexibilidade e poder de adaptação a várias áreas de interesse, com obtenção rápida e simples.

As suas aplicabilidades em liberação controlada de fármaco e engenharia de tecidos, chama a atenção em grupos de pesquisas no mundo todo, em que dedica-se a síntese, caracterizações e desenvolvimentos de novos dispositivos com o uso de hidrogéis. A Figura 1 mostra a evolução no número de publicações sobre hidrogéis aplicados em liberação controlada de fármacos, nanotecnologia e hidrogéis inteligentes entre 1950 e 2010.¹

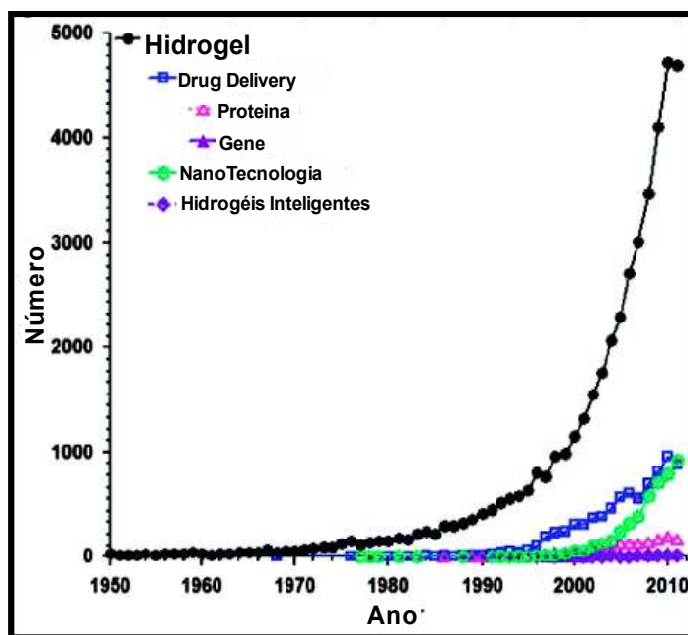


Figura 1: Evolução de Numeros de Artigos Publicados até 2010 sobre Hidrogéis

O desenvolvimento na área de gel fez surge uma nova “classe”, nomeada de MOG (Metal Organic Gels), esses materiais são sintetizados a partir de um Metal (íon metálico) e um ligante (composto orgânico), formando redes poliméricas.² Em 2015 foi sintetizado um **MOG** a base de polietileno glicol funcionalizado com tripiridina coordenada a íons lantanídeos ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$ e Tb^{3+}). Este material apresentou elevada luminescente, o qual

sintoniza a cor emitida por estímulos físicos (temperatura) e químicos (pH), que favorece a mudança na taxa de transferências de energias do íon Tb^{3+} para o Eu^{3+} , modificando a cor resultante de emissão característica de cada íon lantanídeo, como é mostrado na figura 2.³

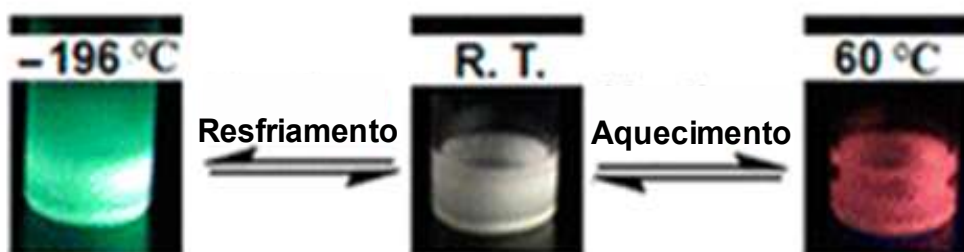


Figura 2: MOG sensível a estímulos físicos e químicos

Visando desenvolver um MOG contendo íon lantanídeo multifuncional, neste trabalho iremos abordar a síntese, caracterização e estudos espectroscópicos para a utilização em recobrimentos de LEDs visando a sintonização da cor de luz emitida, geração de um código de barra, captação de digitais de um indivíduo para uso em papiloscopia e detectar fragmentos de explosivos utilizado pelo mesmo. Além de ser possível utilizar este material em liberação controlada de fármaco.

1.1 GÉIS

Gel, do latim *Gelatus* (congelado, imóvel), é definido como uma rede polimérica tridimensional que possui uma parte estrutural e outra de intumescimento (inchaço) que vai reter (aprisionar) o solvente na estrutura. O gel pode ser rígido e de aparência sólida (sílica gel) e/ou elástico, flexível (gelatina). As propriedades físicas do gel estão diretamente relacionadas com as ligações cruzadas e as interações supramoleculares.⁴

Os géis podem ser classificados com relação ao tipo de solvente responsável pelo intumescimento. Sendo assim, destaca-se o gel intumescido com água que classifica como hidrogel. Os hidrogéis são geralmente constituídos de estrutura polimérica

hidrofílica, com uma grande capacidade de intumescimento pela absorção de água na sua rede chegando até 99,86% de água na relação massa:massa, como mostra a figura 3.⁵

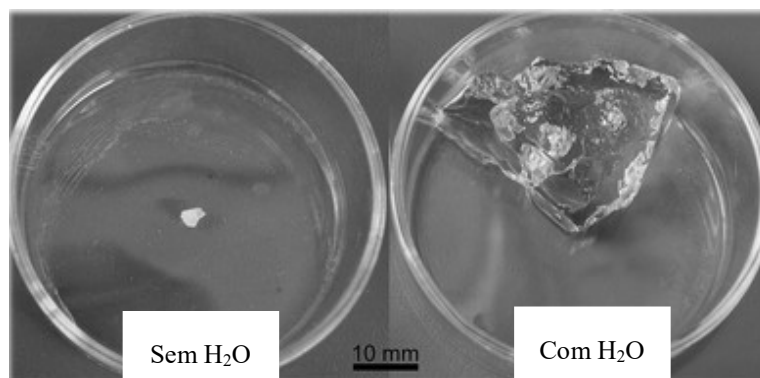


Figura 3: Hidrogel superhidratado

O hidrogel é um material promissor na área de ciências de materiais, possui propriedades que conferem possibilidades de aplicação em diversas áreas. Isto deve-se a facilidade de síntese, do manuseio, baixo custo e sua propriedade de intumescimento. Destaca-se ainda, a flexibilidade que o hidrogel possui, podendo ser moldado para que se adapte a distintas áreas de aplicações e a possível formação de hidrogéis biocompatíveis chamados de “inteligentes”.⁶

1.1.2 Reologia

Partindo do princípio, a reologia, é o estudo do fluxo, que trata a deformação dos materiais sólidos e descreve os mecanismos de fluxo para os líquidos, contudo os géis, de modo geral, possuem caráter solido-líquido, impossibilitando um estudo isolado de cada estado físico. Deste modo, o estudo físico do material é feito monitorando simultaneamente

Os estudos reológicos dos hidrogéis complicam-se pelo fato, das ligações cruzadas predominantes neles serem físicas, impossibilitando o número e posições dessas ligações com o tempo. O reômetro, é o equipamento capaz de descrever os comportamentos do material monitorando o caráter sólido chamado módulo elástico (G') e o caráter líquido e/ou módulo viscoso (G'').⁷

1.1.2.1 Reômetria

O estudo dos dados reológicos é realizado através de um Reômetro (Figura 4), equipamento capaz de submeter o material a diversos estímulos, como: Temperatura, Tensão, Tensão de cisalhamento, Campo Magnético. Podendo ainda ser acompanhado por um Microscópico eletrônico (fornecendo imagens com mudanças macro e microestrutural).



Figura 4: Reômetro para análises de escoamento e oscilatório

A Figura 5, mostra de forma vetorial os processos que ocorre em um reômetro, quando submetido a uma força (F), na placa superior de área (A), e imaginando que o material tenha adesão as placas inferior e superior, a velocidade resultante (V) é medida. Levando em conta que o material vai fluir de maneira lamelar, e que a placa inferior vai permanecer fixa, podemos aferir que:

A Tensão de cisalhamento (τ), é igual a força (F) sobre a área (A), $\tau = \frac{F}{A}$.

Observação, a unidade de τ é Pascal (Pa),

Já a taxa de cisalhamento (γ), é igual a velocidade (V) sobre a altura (h), $\gamma = \frac{V}{h}$.

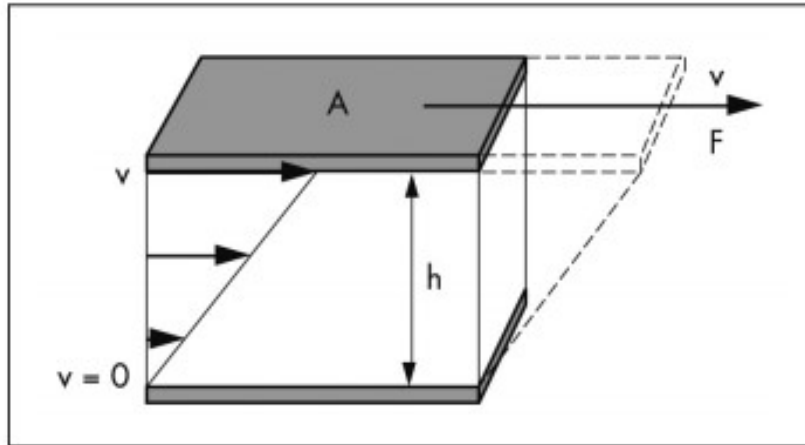


Figura 5: Modelo de Cisalhamento, para ilustrar a distribuição da velocidade de um fluido sobre cisalhamento.⁸

Essas medidas em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) ou da Tensão de cisalhamento (τ), gera um perfil no gráfico na qual podemos classificar o material (Figura 6) como um fluido newtoniano ou não newtoniano, se ele é um fluido idealmente viscoso entre outros. O material classificado, pode prever alguns comportamentos e sugerir algumas aplicações.

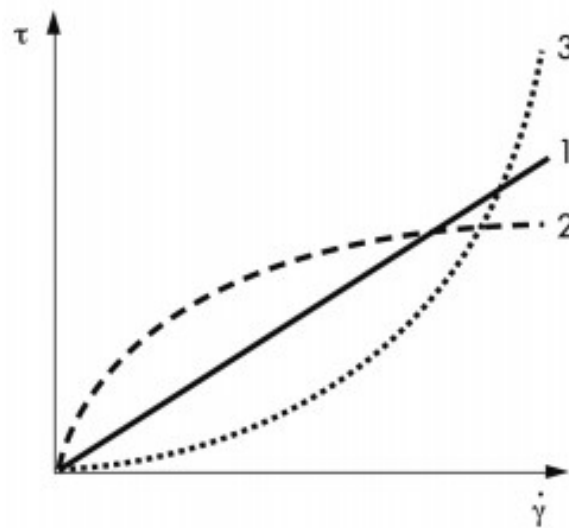


Figura 6: Curvas de Fluxo: (1) idealmente viscoso / (2) desbaste / (3) comportamento de espessamento de cisalhamento.⁸

Os principais métodos de medidas do reômetro são os testes rotacionais e oscilatórios, do qual o oscilatório é fundamental para materiais do tipo gel, por ele observar o comportamento do caráter sólido e líquido do material de maneira simultânea.

Em termos reológicos, o teste oscilatório consiste em um processo de estresse causado ao material por uma tensão ou frequência, que varia com o tempo. Esse tipo de

teste, gera mediadas simultâneas de várias propriedades viscoelásticas, como (Viscosidade Complexa (η^*), Ângulo de fase (δ), módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G''), módulo de cisalhamento complexo, entre outros. Outra componente importante é a tangente do ângulo de fase ou tangente de delta ($\tan \delta$) que é em função da frequência, e pode ser determinado pelos valores de G' e G'' , mostrado na equação $\tan \delta = G''/G'$, no qual é determinado que $\tan \delta = 1$ é o ponto de gel, e materiais com valores menores que 1, se comporta como um líquido viscoelástico. Valores maior que 1 o material pode ser classificado como gel e sólido viscoelástico, desde que G' não possua uma diferença de G'' maior que três ordens de grandeza, pois deixa de ser classificado como gel.

As medidas oscilatórias são realizadas como mostrada na figura 7, com o modelo de placa-placa. A placa inferior fica em modo estacionário, enquanto que a superior realiza uma força ($\pm F$) de ida e volta, sobre uma área (A) cortante, até um ângulo α numa deformação ($\pm d$), sobre uma altura (h).

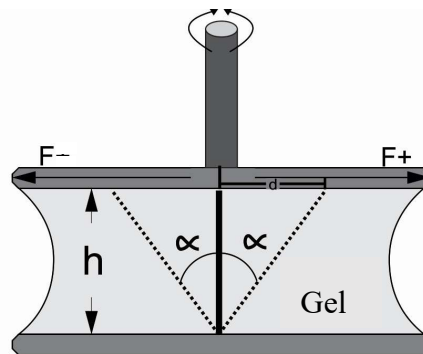


Figura 7: Esquema ilustrativo do funcionamento de um reômetro oscilatório

O módulo G' está relacionado com o caráter sólido do material, está relacionado como armazenamento de energia quando o material é deformado, e como a energia livre resultante da carga, onde a mesma, atua no processo inverso para restaurar parcialmente ou completamente a deformação. Já o módulo G'' , caráter líquido do material, está relacionado com o escoamento e energia de perda.

1.2 Luminescência Dos Íons Lantanídeos Trivalentes (Ln^{3+})

Os lantanídeos compreendem um conjunto de elementos químicos com número atômico variando de 57 a 71. Historicamente, estes elementos são conhecidos como terras raras, em conjunto com Sc ($Z = 39$) e Y ($Z = 21$). Devido a sua descoberta ter sido através do minério conhecido como itérbian, “minério raro” da época, eles ficaram conhecidos como os terras raras. Entretanto, estes elementos apresentam-se natureza com uma relativa abundância. No entanto essa designação ainda cabe, caso leve em conta as suas propriedades magnéticas e espectroscópicas únicas.⁹

Estas propriedades espectroscópicas, “únicas”, consistem das finas bandas de absorção e emissão, e suas energias relativamente fixas, apresentadas por compostos contendo íons Ln^{3+} . Essas características espectroscópicas estão intrinsicamente relacionadas à sua configuração eletrônica, $[\text{Xe}]4f^N$, na qual os orbitais 4f possuem menor extensão radial que as subcamadas preenchidas 5s, 5p, 6s e 5d (Figura 8).¹⁰ Como efeito, as subcamadas mais externas 5d e 6s são as responsáveis pelas ligações do íon e os elétrons do subnível 4f são blindados por estas subcamadas, quase não sofrendo alterações com a mudança do ambiente químico ao qual o íon está inserido.²⁸

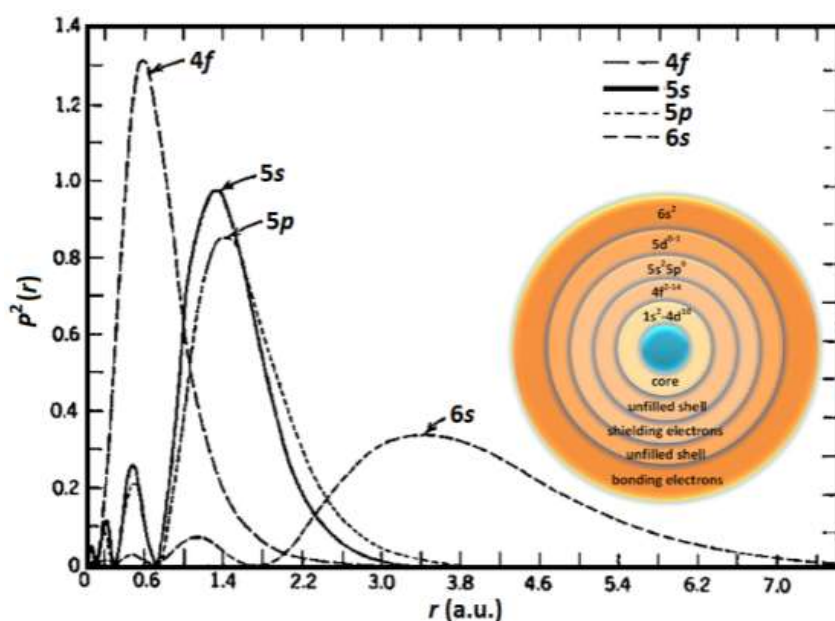


Figura 8: Distribuição radial das subcamadas dos lantanídeos

Considerando-se as regras de seleção que regem as transições eletrônicas pelo mecanismo de dipolo elétrico, as emissões de luz pelos íons lantanídeos não deveriam ser observadas, por este mecanismo. Entretanto, estas emissões são observadas graças à uma sucessão de acoplamentos intra-atômicos e com o campo ligante, dando origem ao termo dipolo elétrico forçado, explicado pela teoria de Judd-Ofelt.¹¹

A partir dos dados espectrais de compostos contendo íons Ln^{3+} é possível quantificar as energias dos níveis dos estados fundamentais e excitados destes íons (Figura 9):

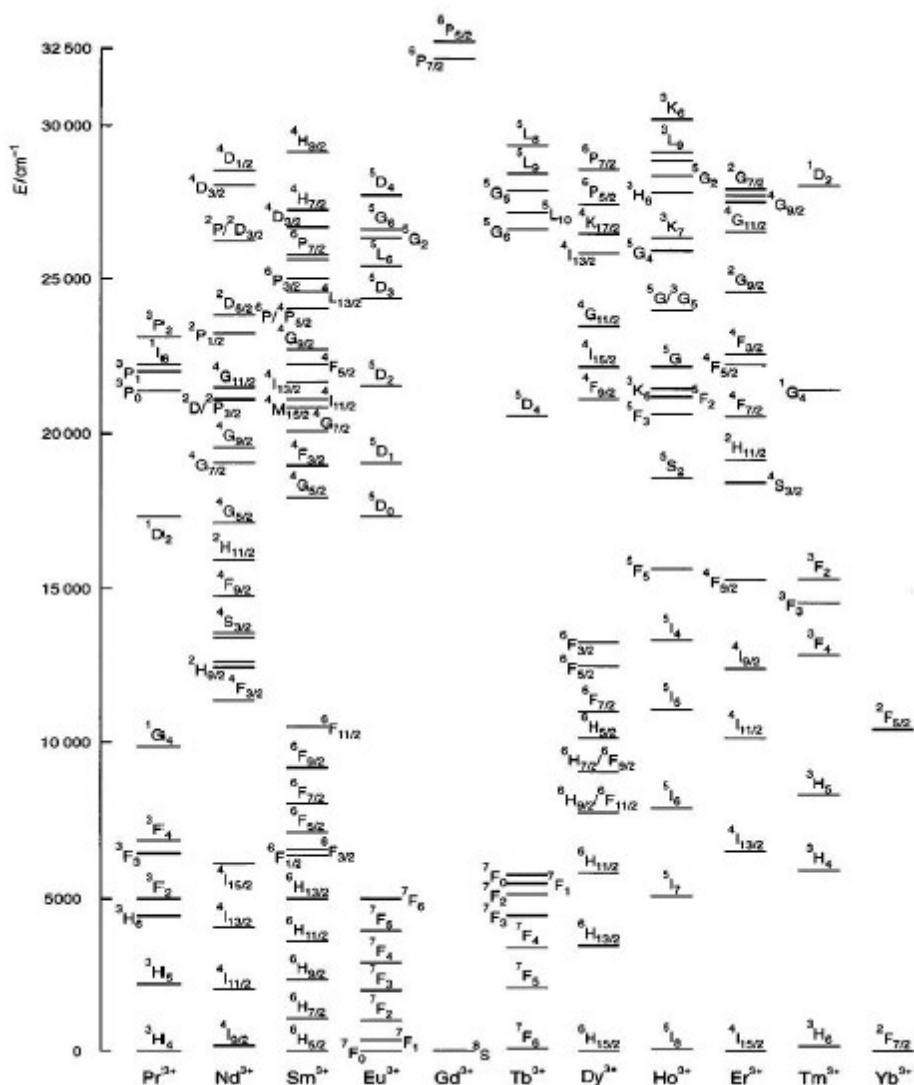


Figura 9: Diagrama dos níveis de energia para os íons Ln^{3+}

As propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos, são algumas vezes limitadas devido ao seu baixo coeficiente molar, sendo que esse problema é resolvido

quando são coordenados a ligantes orgânicos apropriados. Os ligantes orgânicos (cromóforo) quando coordenado ao íon lantanídeo absorve a radiação e transfere a energia (transferência intramolecular) para o íon lantanídeo, processo conhecido como efeito antena. Para esse mecanismo acontecer, alguns fatores tem que se levar em conta, como os níveis energéticos do ligante e do metal. A coordenação com um ligante orgânico as vezes é necessária, pois os íons lantanídeos possuem baixo coeficiente de absorção, e para resolver esse problema, coordenação com ligantes orgânico são necessária, desde que ele possua um alto coeficiente de absorvidade molar e a capacidade de transferir parte da energia absorvida para o íon metálico.

1.2.1 Transferências de Energias

1.2.1.1 Ligante-Íon

Por serem proibidas por dipolo elétrico, as transições f-f em compostos contendo íons Ln^{3+} apresentam baixo coeficiente de extinção molar. Como alternativa para melhorar esta e outras propriedades espectroscópicas, compostos orgânicos vêm sendo amplamente utilizados como sensibilizadores destes íons. Desta forma, aumenta-se o coeficiente de extinção molar do composto por meio do ligante e, conseqüentemente, a intensidade de emissão do íon (Figura 10), além da diferença de energia entre os comprimentos de onda de excitação e emissão do material, que tem fortes implicações em sua aplicação. Este processo em que o ligante absorve luz e transfere a energia para o íon metálico é conhecido como efeito antena.^{12,13}

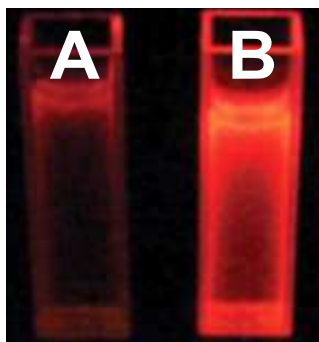


Figura 10: Complexos de Eu^{3+} com diferentes ligantes

A ocorrência e eficiência do efeito antena, depende de fatores como: ressonância entre os estados eletrônicos do ligante com o íon, banda de transferência de carga do ligante para o íon, taxas de desativação dos estados excitados, entre outros. Na **Figura 11** é ilustrado um diagrama hipotético dos estados eletrônicos do ligante e do íon, para demonstrar os principais processos envolvidos:²⁷

- 1- Absorção de energia do estado fundamental (S_0) para o estado excitado (S_1) (seta preta), e fluorescência do ligante (seta azul) , quando o processo 3 e 5 não é favorecido.
- 2- Decaimento não radiativo (Seta verde) do estado excitado S_1 para o estado fundamental, quando os processos 3 e 5 não é favorecida.
- 3- Decaimento não radiativo para o estado Tripleto (T_1) por relaxação cruzada interna;
- 4- Fosforescência do ligante, do estado tripleto T_1 para o estado fundamental S_0 , (seta azul) e processo não radiativo do estado excitado T_1 para o estado fundamental S_0 (seta verde);
- 5- Transferência de energia do estado singleto do ligante S_1 para o nível energético do íon Ln^{3+} ;
- 6- Transferência de energia do estado tripleto do ligante T_1 para o nível emissor do íon Ln^{3+} ,
- 7- Retro-transferência de energia, geralmente ocorre quando o estado S_1 ou T_1 estão próximos e ressonante com o estado excitado do Ln^{3+} . REF-retro
- 8- Decaimento não radiativo do estado mais energético para o estado emissor do íon Ln^{3+} ;
- 9- Decaimento radiativo do íon Ln^{3+} , resultando na emissão característica dos íons Ln^{3+} ;
- 10- Decaimento não radiativo pelo o não favorecimento do processo (9).

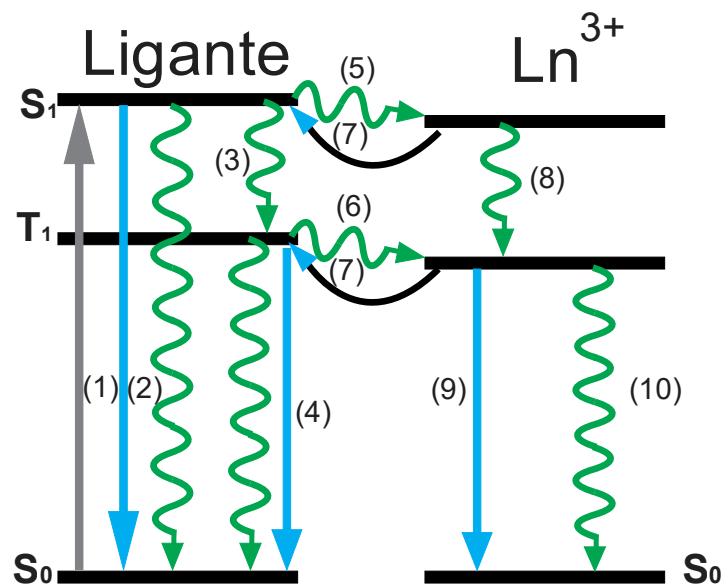


Figura 11: Diagrama hipotético das interações ligante-íon

3.2.1.2 Íon-Íon

Uma outra maneira de transferência, é quando existe um outro íon lantanídeo envolvido (íon-íon). Um caso bastante comum, são os materiais mistos de Térbio (Tb^{3+}) com Európio (Eu^{3+}), onde a transferência parte do íon Tb^{3+} (no nível emissor 5D_4) para o íon Eu^{3+} (no nível emissor 5D_1). Um caso comum é a existência dos mecanismos de transferências Ligante-íon e íon-íon simultâneos, como mostra a **figura 12**.²⁷

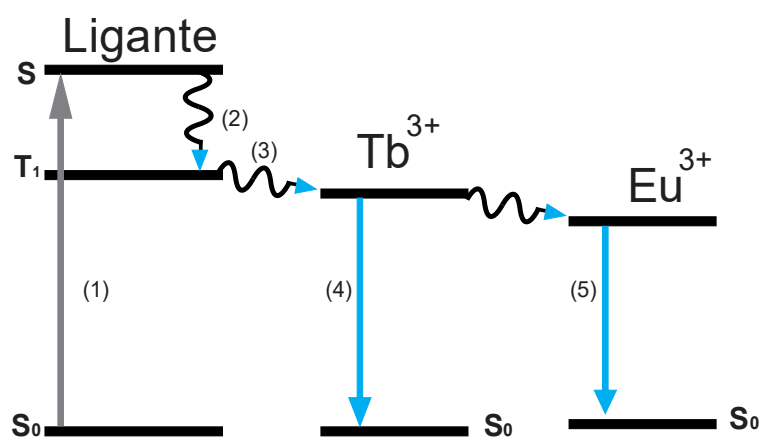


Figura 12: Diagrama hipotético das interações ligante-íon e íon-íon

No diagrama hipotético, onde consideramos apenas as transições radiativa, o ligante absorve energia para o estado S_1 (1) que decai não radiativamente para o estado tripleto T_1 (2), que transfere energia para o estado emissor do íon Tb^{3+} (5D_4) (3), que dependendo do favorecimento do decaimento radiativo pode ocorrer decaimento para seu estado fundamental (4) ou ele pode transferir energia para o estado emissor do Európio, decaindo radiativamente para o estado fundamental do Európio.

1.2.2 Diagrama de Cores

A cor é uma percepção do olho, sendo incapaz de ser medida por métodos matemáticos. Com isso, a comissão internacional de iluminação (Commission Internationale de l'Éclairage-CIE), se propôs como responsável pela padronização das cores, visto que, elas podem ser confundidas e distorcidas pelo modo de exposição e critério do observador.

Existem duas classes de misturas de cores, as subtrativas e aditivas. As subtrativas envolvem a absorção e reflexão de luz sobre o objeto, vista como cores de pigmentos. As aditivas são misturas de cores promovidas pelas ondas eletromagnéticas na região do visível (380-780nm) conhecidas como emissão de luz.

A CIE utiliza-se da teoria do tricromáticos para formação das cores aditivas, em que diz ser necessário três cores independentes, vermelha [R], verde [G], e azul [B] para formação das cores. Relatando que o somatório das três cores com intensidades idênticas resulta na emissão de cor branca. Em 1931, o CIE transformou os valores primários reais [R], [G], [B] em valores imaginários (X, Y e Z) onde afirma que um triestímulo com energias equivalentes possuem os valores iguais ($X=Y=Z$), e que as coordenadas de cores são representadas por x, y e z. ²⁴

Logo, os valores de X, Y e Z podem ser determinados pelas equações 2,3 e 4.

$$X = K \int_{380}^{780} \varphi_{\lambda}(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

$$Y = K \int_{380}^{780} \varphi_{\lambda}(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

$$Z = K \int_{380}^{780} \varphi_{\lambda}(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

- φ_{λ} é a função de estímulo da cor observada;
- K é uma constante;
- $\bar{x}$, $\bar{y}$ e $\bar{z}$, funções que representa as cores.

O diagrama de cromaticidade (figura 13) é formado por um gráfico de coordenadas (x,y) em um plano (X,Y) representando todas as cores. Têm-se ainda que toda cor pode ser representada no diagrama, sendo possível determinar sua pureza e saturação, e o centro é resultado da luz branca.²⁶

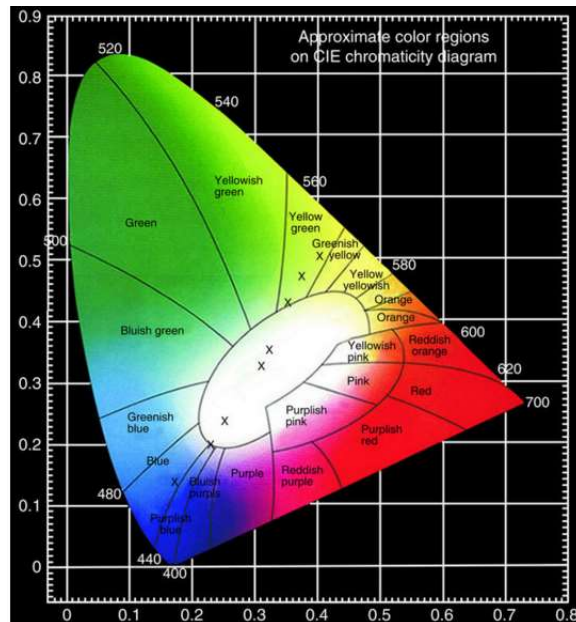


Figura 13: Diagrama de Cromaticidade CIE

2 OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar géis metalorgânicos (MOGs) e Mix-MOGs baseados em íons metálicos da série lantanídica e o ácido iminodiacético, bem como estudar suas propriedades fotoluminescentes para o desenvolvimento de um material multifuncional.

2.1 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar os MOGs e Mix-MOGs baseados nos íons trivalentes da série Lantanídica;
- Investigar as propriedades reológicas para os MOGs G-Ln;
- Investigar as propriedades fotoluminescentes dos MOGs e Mix-MOG correlacionando os espectros com suas respectivas cores de fotoluminescência;
- Utilizar os G-Ln no recobrimento de LEDs e no sensoriamento de benzeno derivados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nas sínteses: Ln_2O_3 em que ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ and Lu), Ácido aminodiacético (IDA), todos de grau analítico de procedência Sigma Aldrich, e Hidróxido de Sódio (NaOH) grau analítico e procedência NEON.

3.2 Síntese

3.2.1 Síntese dos géis metal-orgânicos MOGLn ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ e Lu)

O método de síntese dos géis de lantanídeos (G-Ln), foi baseado no método de Silva *et al* 2014. Na figura 14 é relatado o esquema de síntese em 2 etapas. 1 etapa 0,45mmol de IDA, mais 0,075 mmol de Ln_2O_3 e 4 ml de água em um reator de 10 mL e colocado em micro-ondas a 160 °C e 100 W de potência por 10 minutos (min.). A 2ª etapa consiste na adição da solução do NaOH a 2 mol/L até pH 9, e colocado novamente no micro-ondas a 160°C e 10min.

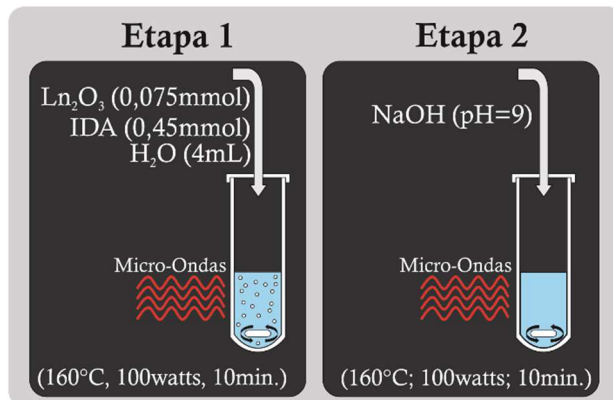


Figura 14: Esquema de Síntese dos MOGs

3.2.2 Síntese dos Mix-MOGs

Mix-MOGs: os $\text{G-Gd}_{1-x}\text{Ln}_x$ com $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ e 0.5 , e $\text{Ln} = \text{Eu}$ e Tb ; $\text{G-Eu}_{1-x}\text{Tb}_x$ com $x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$ e 0.9 ; $\text{G-Gd}_{0.9}\text{Eu}_{0.1-x}\text{Tb}_x$ com $x = 0.025, 0.050$ e 0.075 ; $\text{G-Gd}_{0.8}\text{Eu}_{0.2-x}\text{Tb}_x$ com $x = 0.05, 0.10$ e 0.15 ; $\text{G-Gd}_{0.7}\text{Eu}_{0.3-x}\text{Tb}_x$ com $x = 0.10, 0.15$ e 0.20 , e $\text{G-Gd}_{0.4}\text{Eu}_{0.6-x}\text{Tb}_x$ com $x = 0.2, 0.3$ e 0.4 ; foram sintetizados similar aos

G-Ln (**figura 14**), onde os 0,075 mmol de Ln_2O_3 equivale a soma dos respectivos lantanídeos presentes no Mix.

3.3 Preparação dos Filmes

Os filmes foram preparados sobre uma fita de carbono de 1 centímetro (cm) por 0,5cm de largura, onde 200 microlitros de MOG, G-Eu ou G-Tb, foram depositados em cima da fita de carbono e deixados em repouso até a total secagem.

3.4 Instrumentação

3.4.1 Difração de Raio X de Pó (DRX)

O difratograma de Raio-X de pó do gel, foi medido em um difratômetro de raios X da Bruker, modelo D8 Advance, com passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 1 segundo e janela angular de $5-50^\circ$.

3.4.3 Transmitância de Infravermelho FTIR

O Espectro de Transmitância no infravermelho foi obtido por um FTIR da marca Bruker, modelo IFS66, na região de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, à temperatura ambiente usando pastilha de KBr.

3.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termográficas, foram feitas em um analisador termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA-60/60H, em ar sintético, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $900\text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.5 Absorção do Ultravioleta e Visível

Os espectros de absorção no ultravioleta-visível foram adquiridos em um espectrofotômetro da marca PerkinElmer.

3.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A imagem foi obtida em um microscópio eletrônico de transmissão da marca FEI, modelo Morgagni M268, com tensão de aceleração de 100 kV, equipada com um CCD da Gatan Orius.

3.4.7 Espectroscopia de Luminescência

As medidas fotoluminescentes das MOGs (Espectro de Excitação, Emissão, tempo de vida e rendimento quântico) foram obtidos em um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog-3 ISA. Lâmpadas contínua de xenônio com potência de 450 W e pulsada de xênon de 150 W, fotomultiplicadora R928P. Os dados foram coletados em um ângulo de 90°, em relação ao feixe de emissão. A temperatura de 20°C, com fendas 3 e 2 de excitação e emissão, respectivamente. Usando filtro de 370nm.

3.4.8 Análise Reológica

As análises de reologia para G-Eu, G-Gd e G-Tb foram realizadas em um Reômetro Oscilatório da marca Anton Paar, modelo MCR 101 em um sistema placa-cone.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foi obtido um hidrogel (Figura 15) de aparência gelatinosa e transparente com os íons Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e MIX metal.

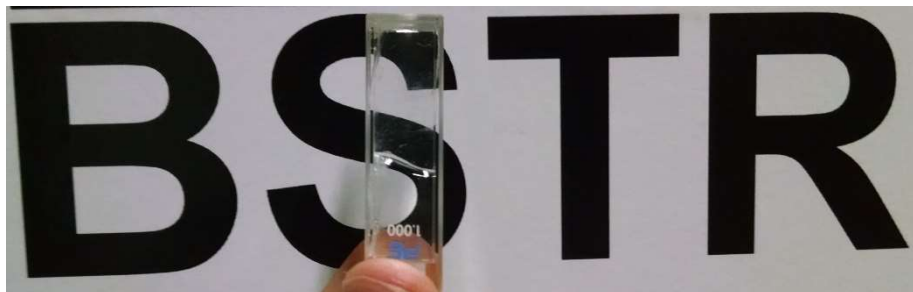


Figura 15: Cubeta invertida contendo G-Ln

Para realização das análises de DRX, FTIR e TGA, os MOGs foram submetidos previamente ao processo de secagem por liofilização, com o intuito de se evitar mudanças estruturais.

4.1 Caracterização Estrutural, Morfológica e Física

4.1.1 Difração de Raio X

A partir dos resultados de difração de raio x de pó apresentados na Figura 16 para os MOGs de Nd, Eu, Gd, Tb, Ho, Lu e Mix ($G-Eu_{0,5}Tb_{0,5}$), observa-se que todos apresentam picos correspondentes bem definidos, indicando que os materiais são cristalinos e isoestruturais.

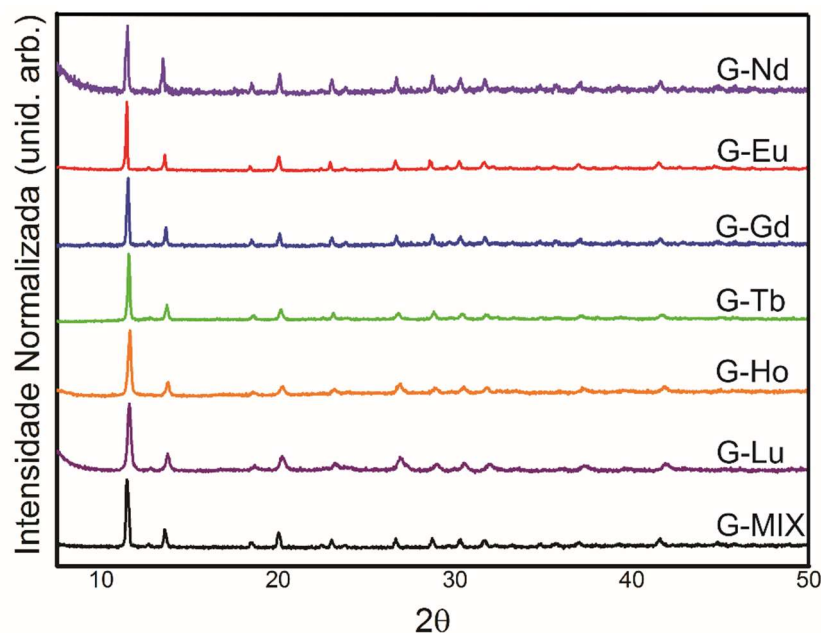


Figura 16: Difração de Raio X de pó dos MOGs

4.1.2 Espectroscopia de Infravermelho

Na espectroscopia de absorção de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), foi possível identificar os modos vibracionais dos estiramentos e deformações angulares de ligações químicas nos MOGs e IDA. A figura 14 apresenta o espectro de FTIR do IDA e do MOG G-Eu. A linha preta refere-se aos modos vibracionais do IDA livre. Nela, é apresentado uma banda larga com pico em 3109 cm^{-1} atribuído ao estiramento assimétrico O-H. As bandas do grupo estiramentos simétrico e assimétrico do grupo COO^- aparecem em 1584 cm^{-1} e 1404 cm^{-1} , respectivamente. Existe uma banda centrada em 1712 cm^{-1} que indica a presença de grupos carboxílicos protonados.

Para o MOG G-Eu (linha vermelha da figura 17), observa-se uma banda larga de absorção na região de $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ correspondente ao estiramento assimétrico O-H, proveniente das espécies OH^- e H_2O . As bandas do grupo estiramentos simétrico e assimétrico do grupo COO^- aparecem em 1600 cm^{-1} e 1404 cm^{-1} , respectivamente. Estas bandas aparecem deslocadas em relação ao IDA e indicam a coordenação do ligante por estes grupos. Adicionalmente, é observada a ausência da banda centrada em 1712 cm^{-1} , indicando a desprotonação dos grupos carboxílicos.

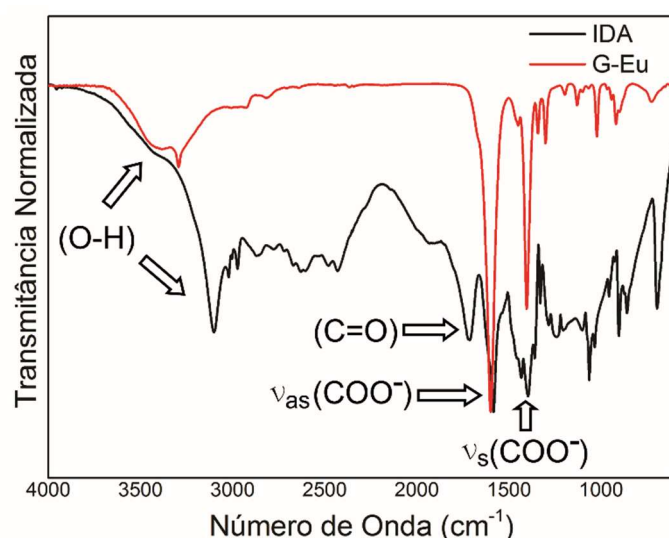


Figura 17: FTIR do G-Eu (Linha Vermelha) e IDA (Linha Preta)

Na Figura 18, são mostrados os espectros de FTIR para os MOGs de Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu, o qual apresentam o mesmo perfil de modos vibracionais, indicando que todos possuem ambiente de coordenação e interações dos ligantes com os íons Ln^{3+} semelhantes.

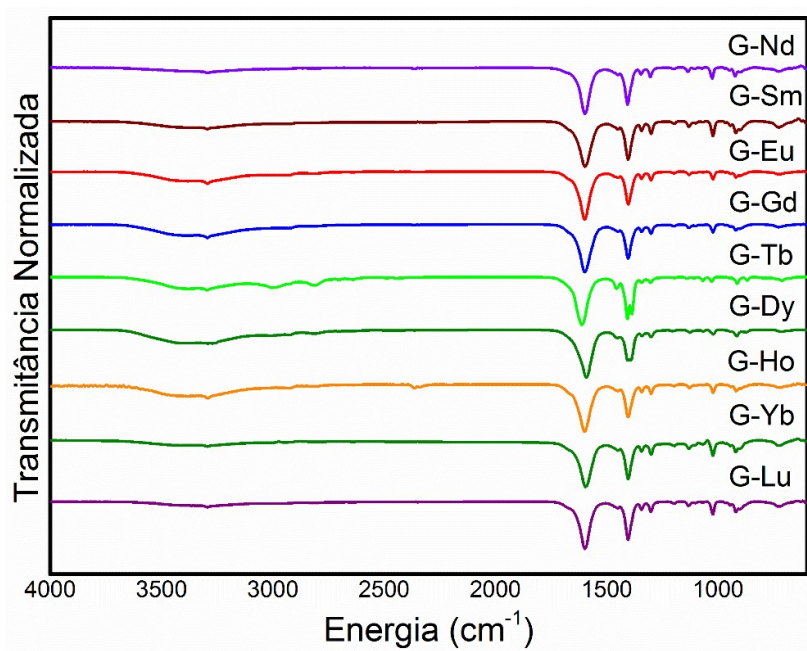


Figura 18: FTIR dos MOG G-Ln

4.1.3 Análise Termogravimétrica

Na Figura 19, mostra as curvas de TG e primeira derivada da TG (DTG) para o G-Eu, onde são observados cinco eventos de perda de massa na curva de TG e

evidenciados no DTG. Os dois primeiros eventos, iniciados em 65°C e o segundo 190°C, são atribuídos a perda de água de hidratação e de coordenação, respectivamente, totalizando uma perda de massa de 9,3%. Os demais eventos são atribuídos a decomposição do IDA (parte orgânica), de 288°C à 646°C equivalente a uma perda de massa de 44,7%, resultando na formação de 41,2% de óxido de európio.

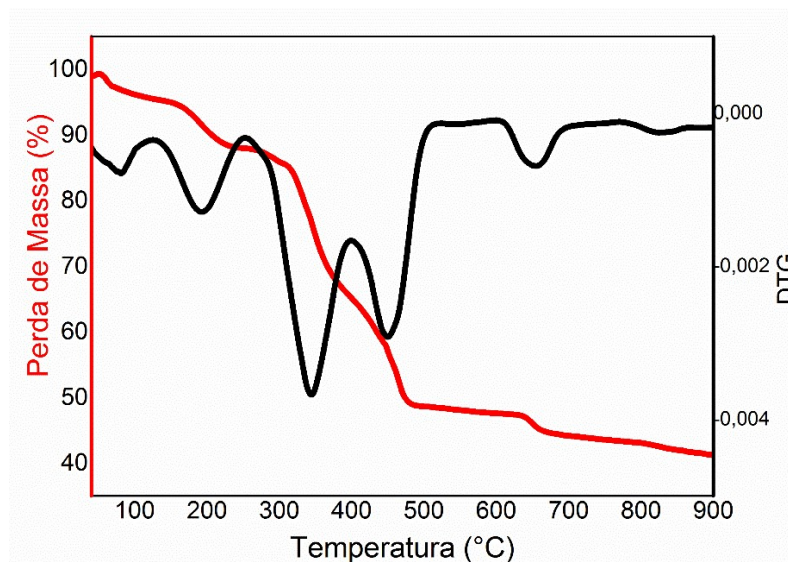


Figura 19: Análise Termogravimétrica do G-Eu

Para os demais MOGs (G-Gd, G-Dy, G-Eu, G-Tb e G-Yb) a curva de estabilidade térmica segue um perfil semelhante ao do G-Eu, apresentando os mesmos números de eventos na Figura 20.

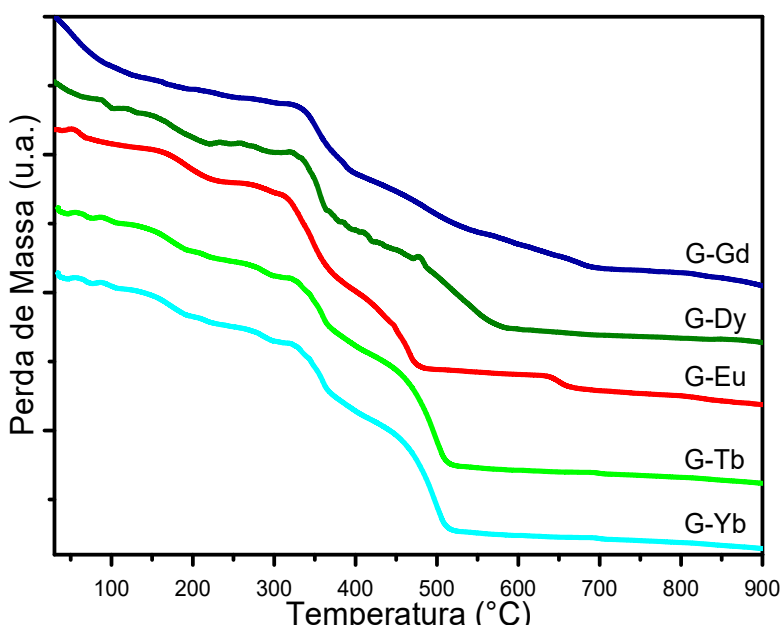


Figura 20: Análise Termogravimétrica dos G-Ln

4.1.4 Microscopia eletrônica de Transmissão

A partir da micrografia (Figura 21) para a MOG de Európio, é possível observar nanofibras alongadas de estruturas tridimensionais, com diâmetros menores que 15nm, podendo ser observado os entrelaçamentos das nanofibras.

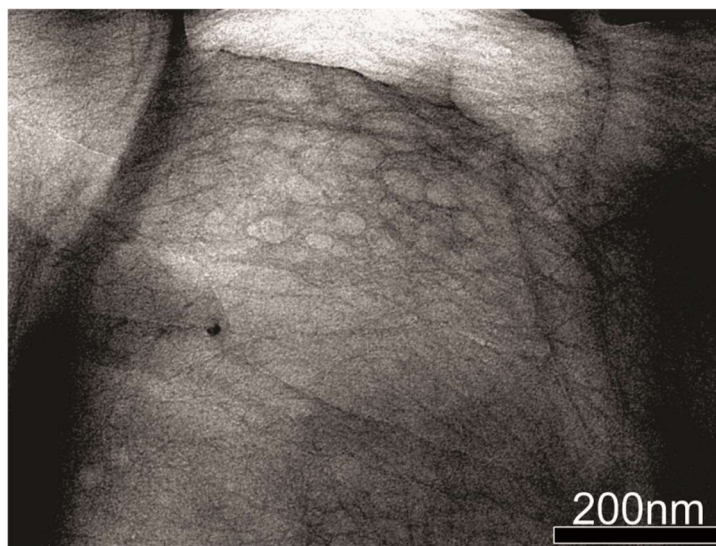


Figura 21: Imagem de TEM para o G-Eu

4.1.4 Propriedades Reológicas

A Figura 22 mostra a dependência de G' (modulo de armazenamento) e G'' (modulo de perda) em função da frequência angular (ω), para os materiais **G-Eu**, **G-Tb** e **G-Gd**. Verifica-se que o aumento de ω até $0,19 \text{ rad s}^{-1}$ acarreta a progressiva diminuição de G' e aumento de G'' , sugerindo o aumento líquido na taxa de quebra de ligações cruzadas correlacionadas ao caráter sólido viscoelástico dos materiais.^{4,15} Acima de $0,19 \text{ rad s}^{-1}$ observa-se a inversão no perfil das curvas de G' e G'' indicando a reorganização das nanofibras e formação de novas ligações cruzadas, fazendo com que os materiais não percam sua característica sólido viscoelástica ($G' > G''$).

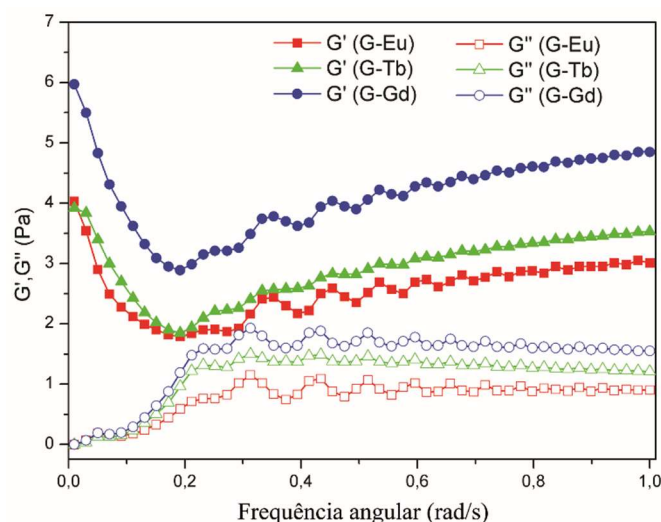


Figura 22: G' e G'' vs Frequência Angular

Na Figura 23, verifica-se que para aplicação de tensões ao redor de 2,53, 2,47 e 2,69 Pa, os géis **G-Eu**, **G-Tb** e **G-Gd**, respectivamente, apresentam $\tan(\delta) = 1$ (ponto de gel), para tensões acima destes valores os materiais perdem seu caráter de gel sólido viscoelástico, e passam a apresentar caráter líquido viscoelástico irreversivelmente.²⁹

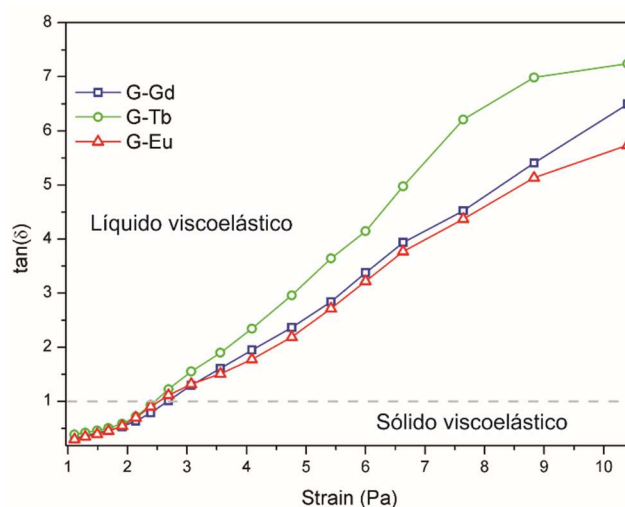


Figura 23: Tangente(δ) vs Deformação

Os dados de tixotropia apresentados na Figura 24, mostram a rápida perda do caráter sólido viscoelástico dos géis **G-Eu**, **G-Tb** e **G-Gd**, quando submetidos à uma tensão de cisalhamento variando de 0,1 para 3,6 Pa, por 2 minutos. O cruzamento das linhas dos módulos G' e G'' , neste intervalo, indicam que os géis passam a ser líquidos viscoelásticos. Após esse período, os géis são mantidos sob tensão e frequência angular

praticamente constantes por 5min, e então, a tensão de cisalhamento é progressivamente reduzida para 0,1 Pa, acarretando uma rápida recuperação de 115, 103 e 120%, respectivamente para os géis **G-Eu**, **G-Tb** e **G-Gd**, em 2 minutos, sugerindo que estes materiais se tornam mais sólido viscoelástico que as características iniciais. Adicionalmente, tem-se que esta tendência de recuperação, indica que estes materiais não se decompõem com a aplicação da tensão de cisalhamento.¹⁶

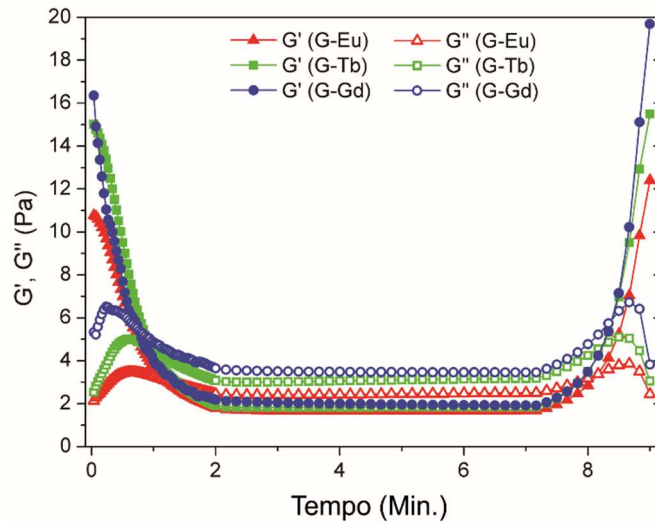


Figura 24: G' e G'' vs Tempo

Com os estudos reológicos, pode-se inferir que os géis **G-Eu**, **G-Tb** e **G-Gd** apresentam as mesmas propriedades físicas de um fluido não-newtoniano pseudoplástico, este comportamento é atribuído pelo o perfil da curva de tensão (τ) vs deformação ($\dot{\gamma}$) apresentado na Figura 25, visto que viscosidade aparente (η) diminui com o aumento da tensão, onde ($\eta = \tau / \dot{\gamma}$).¹⁷

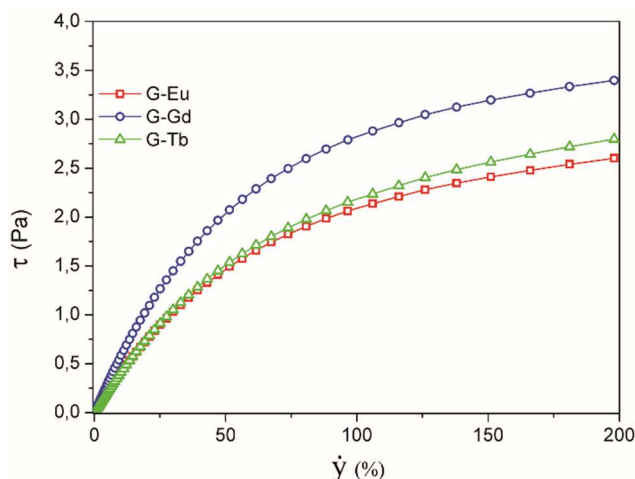


Figura 25: tensão (τ) vs deformação ($\dot{\gamma}$)

4.2 Propriedades Fotoluminescentes

4.2.1 G-Ln (Ln= Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu)

A Figura 26, apresenta os espectros de excitação ($\lambda_{Em}= 460\text{nm}$) e de emissão ($\lambda_{Ex}= 370$), do MOG G-Lu. O comportamento luminescente apresentado por este MOG, exibindo bandas largas de excitação (linha preta) e de emissão (linha violeta) centradas em 370 e 460 nm, nos leva a investigar a origem dessa banda, uma vez que o íon Lu^{3+} apresenta a subcamada 4f totalmente preenchida e o ligante ácido iminodiacético não apresenta ligações π conjugadas, não podendo, portanto, apresentar fluorescência nesta região espectral. Os tempos de vida dessa banda são curtos, não sendo possível fazer a aquisição dos dados, devido a limitações do equipamento.

É importante mencionar que esta banda no azul é presenciada em todos os MOGs, inclusive nos MOGs de G-Eu e G-Tb, mais não é possível visualizar nos espectros de emissão quando a excitação é feita diretamente no íon, uma vez que as emissões destes íons apresentam intensidade muito maior.

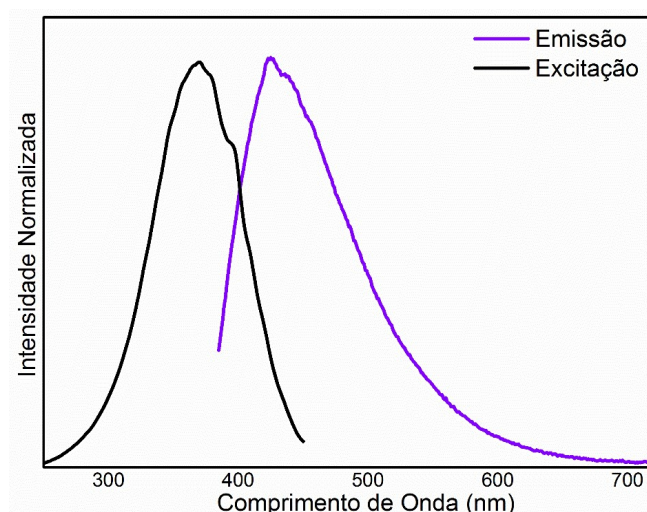


Figura 26: Espectros de Emissão e Excitação de G-Lu

Pesquisando as propriedades ópticas dos hidrogéis, verificamos que essa banda larga também é observada no liganteo puro (solução ou sólida, Figura 27). (DFT no nível B3LYP / 6-31G) para H₂IDA mostrou que a densidade HOMO e LUMO (Figura 28) é deslocalizada em toda a molécula, inferindo que a banda de emissão surge de um processo de transferência de carga (TC). A literatura refere que a presença do solvatocromismo prova a presença de TC.³⁰⁻³² Assim, foram realizados testes com a adição de 2 mL de solvente (água, isopropanol e Acetonitrila) em 2 mL de G-Lu (Figura 29). Em seguida, observou-se um solvatocromismo positivo nos espectros de emissão de G-Lu, inferindo que a banda de emissão azul está realmente associada ao processo de TC do ligante.

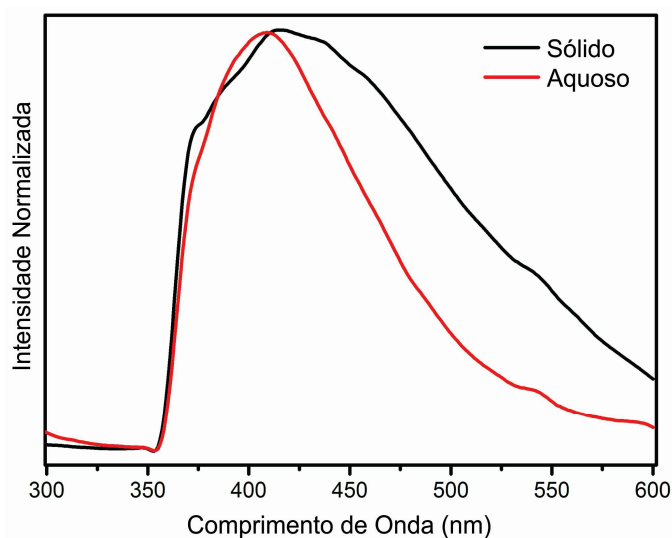


Figura 27: Espectro de emissão do H₂IDA em estado solido (Linha preta) e em solução aquosa (Linha vermelha).

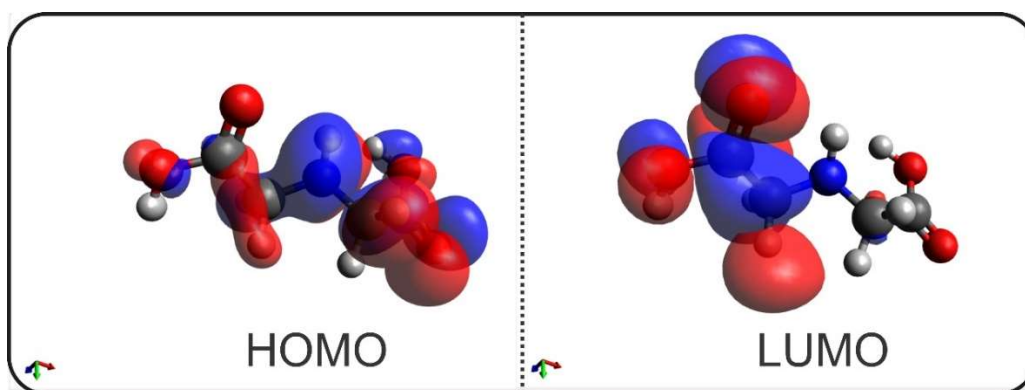


Figura 28: Distribuição espacial da densidade HOMO e LUMO do ácido iminodiacético (H2IDA) calculada utilizando geometrias otimizadas.

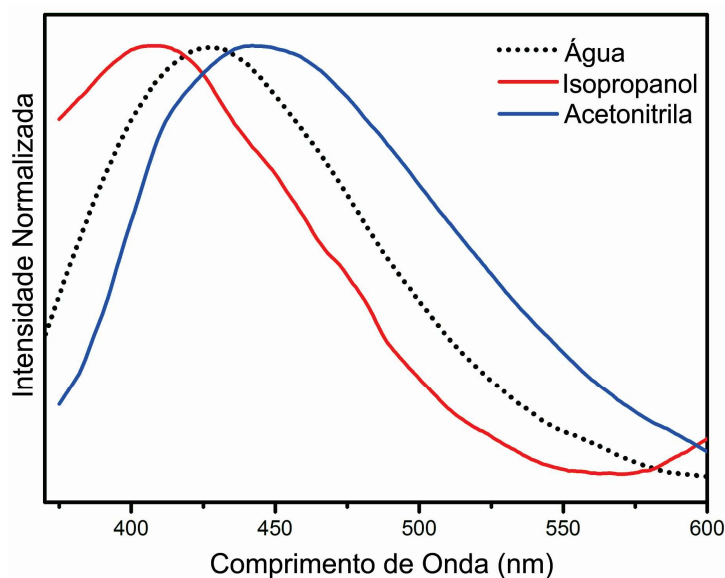


Figura 29: Espectro de emissão do G-Lu em água, isopropanol e acetonitrila.

Os espectros de fotoluminescência, para o G-Nd são apresentados na Figura 28. O espectro de excitação, linha preta da Figura 24, foi adquirido a partir do monitoramento da emissão do íon Nd^{3+} em 1070 nm ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$), com excitações variando de 250 a 800 nm. O espectro mostra picos intensos que são atribuídos as transições intraconfiguracionais f-f do íon Nd^{3+} , indicando que a excitação direta no íon é a única via para a fotoluminescência do material. O espectro de emissão (Figura 30) foi obtido a partir da excitação em 581 nm ($^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2,5/2}$) na transição do íon Nd^{3+} .

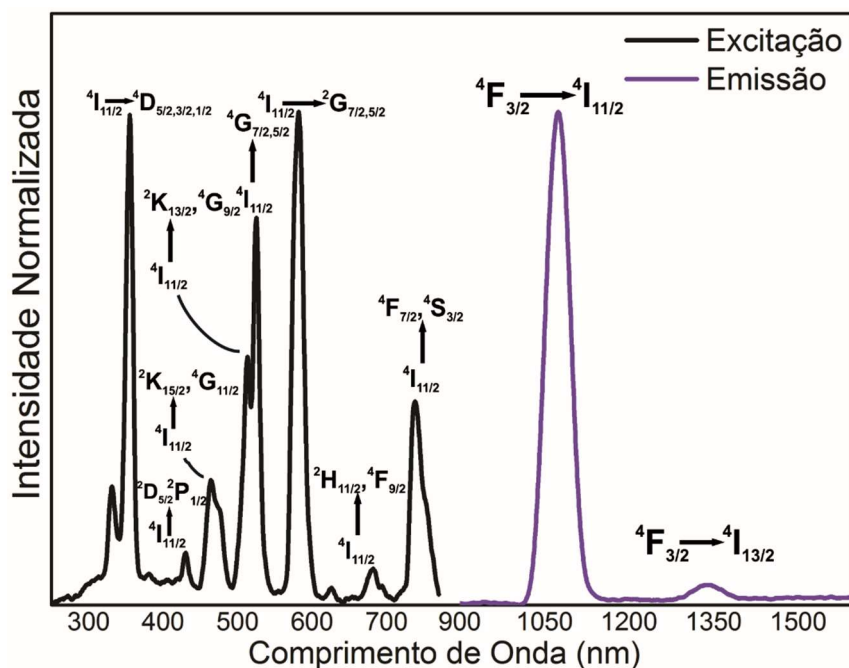


Figura 30: Espectros de Emissão e Excitação de G-Nd

Na Figura 31, é observado o espectro de emissão no visível ($\lambda_{\text{Ex}}=370 \text{ nm}$) em que não foi possível visualizar as emissões referente as transições f-f do íon neodímio. Apresentando-se uma banda larga de emissão no azul (TC) já observada para o G-Lu, mas a mesma é obtida com interferências, atribuídas a reabsorção das transições do Neodímio, observadas no espectro de absorção do neodímio (linha cinza). Este fenômeno é comum ser relatado para medidas a baixa temperatura, sendo já relatado em medidas a temperaturas ambiente por.^{18,19}

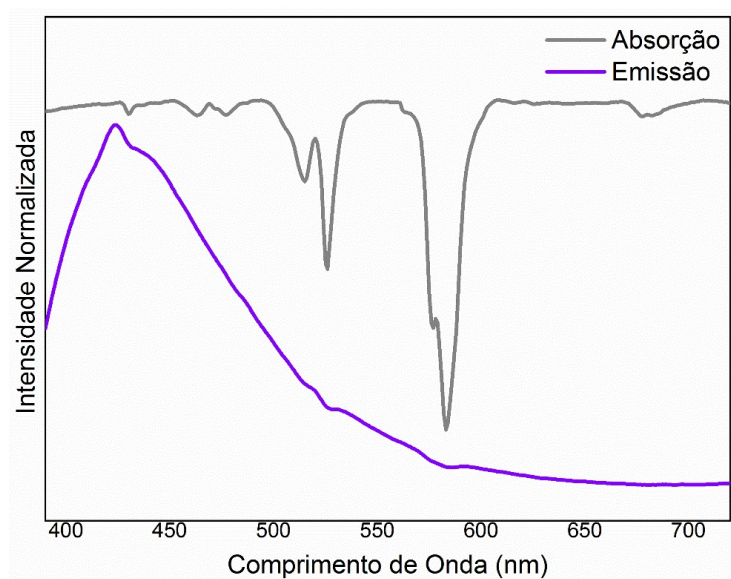


Figura 31: Espectros de emissão (visível) e de absorção para G-Nd

Os espectros de luminescência, para o G-Sm são apresentados na Figura 32. O espectro de excitação, linha preta da Figura 32, foi adquirido a partir do monitoramento da emissão do íon Sm^{3+} em 603 nm ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$), com excitações variando de 250 a 580 nm. A excitação possui a linha de base deslocada, devido a monitoração do íon em 603 nm, que ainda pega a banda larga de TC do ligante. O espectro mostra picos intensos que são atribuídos as transições intraconfiguracionais f-f do íon Sm^{3+} e indica que a excitação direta no íon é a via mais eficiente para a fotoluminescência do material. O espectro de emissão na Figura 32 foi obtido a partir da excitação em 404 nm ($^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{P}_{3/2}$) na transição do íon Sm^{3+} .

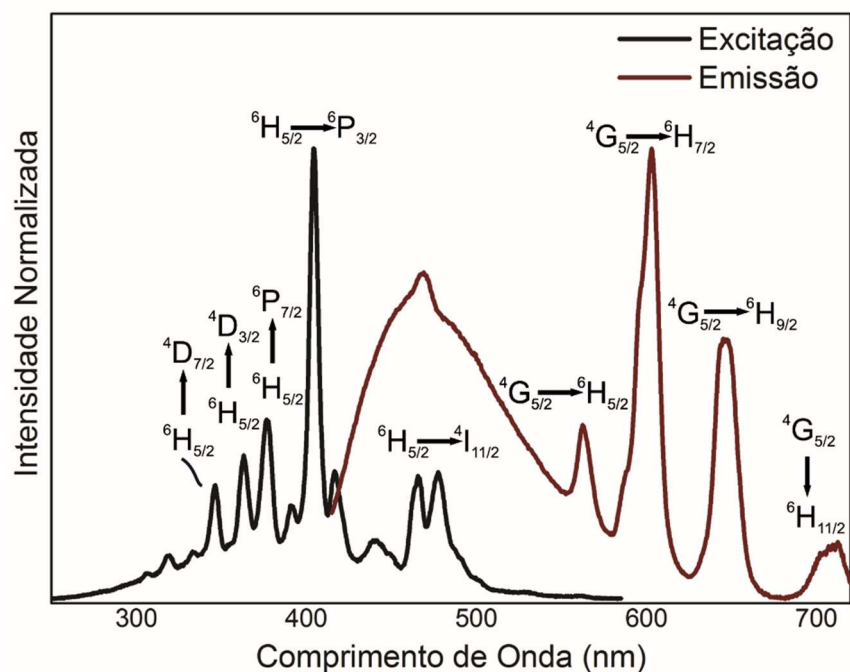


Figura 32: Espectros de Emissão e Excitação de G-Sm

As medidas de fotoluminescência, em estado “gel” para a G-Eu, são apresentados na Figura 33. O espectro de excitação, linha preta da Figura 33, foi adquirido a partir do monitoramento da emissão do íon Eu^{3+} em 615nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$). O espectro de excitação exibe transições intraconfiguracionais f-f de 300 a 580nm do íon Eu^{3+} , sendo a transição 395nm ($^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$) a mais intensa do espectro, indicando que é a de maior contribuição para fotoluminescência do composto. O espectro de emissão ($\lambda_{\text{ex}}=395\text{nm}$) mostra bandas estreitas das transições do íon Eu^{3+} , características das transições f-f dos lantanídeos. A medida de rendimento quântico absoluto para o G-Eu, excitando em 395nm foi de 32%.

O decaimento radiativo excitando em 395nm e monitorando em 615nm mostra uma monoexponencial de 0,30 milissegundo (ms) do íon Eu^{3+} , sugerindo a existência de uma única espécie de simetria local.

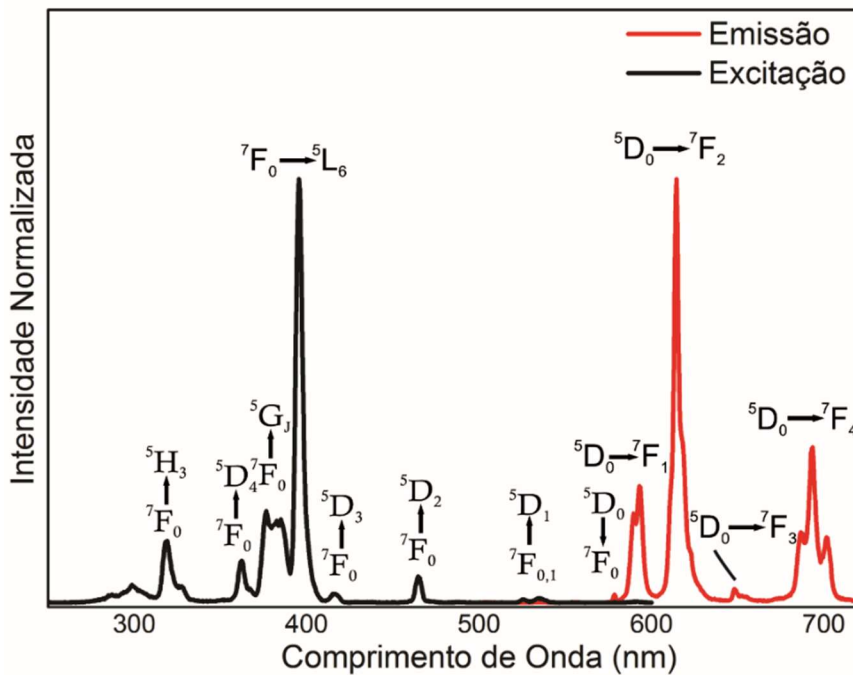


Figura 33: Espectros de Emissão e Excitação de G-Eu

A fotoluminescência para o G-Gd, é apresentado na Figura 34. O espectro de excitação, linha preta da Figura 34, foi adquirido a partir do monitoramento do estado emissor do íon Gd^{3+} em 311 nm ($^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$). O espectro de excitação exibe duas transições do Gd^{3+} , uma em 253 nm ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_{9/2}$) e outra de menor energia e de maior contribuição para a fotoluminescência em 273 nm ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$, com $J=7/2, 5/2, 3/2$), sendo possível observar os três desdobramentos existente para essa transição.²⁰ Para o íon Gd^{3+} foi indicado a presença de dois ambientes de simetria local, provenientes do decaimento radiativo biexponencial, excitando em 274 nm e monitorando em 311 nm, obtendo tempos de vida de ($\tau_1=0,13$ ms, e $\tau_2=3,5$ ms), próximo ao tempo de vida publicado por Dongbing *et al*, 2010.²¹

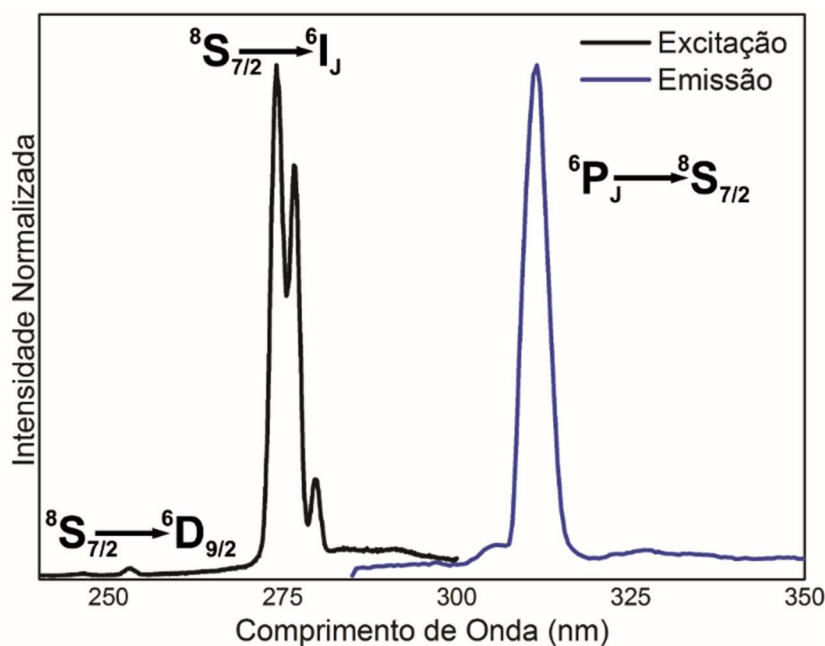


Figura 34: Espectros de Emissão e Excitação de G-Gd

As medidas de emissão e excitação para o G-Tb, estão mostrados na Figura 35. O espectro de excitação monitorando a emissão 544nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$), exibe as transições intraconfiguracionais f-f, e a transições f-d em 268nm ($4f^7 \rightarrow 5d^1, 4f^6$). A transição de maior contribuição para a fotoluminescência do íon Tb^{3+} , é quando excitado em 370nm ($^7F_6 \rightarrow ^5G_{2-6}$), sendo este o comprimento de onda de excitação para obtenção do espectro de emissão (linha Verde) Figura 35.

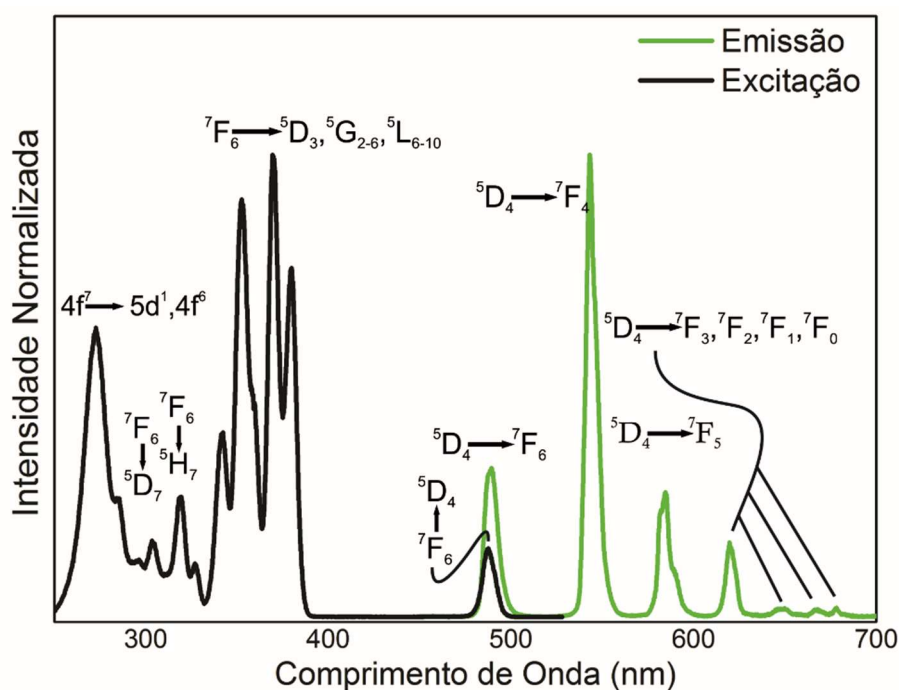


Figura 35: Espectros de Emissão e Excitação de G-Tb

O MOG G-Tb apresentou rendimento quântico absoluto de 62,9%, resultado bem a cima da média para compostos de lantanídeos que não apresenta efeito antena.^{22,23} O decaimento radiativo biexponencial ($\tau_1=0,67\text{ms}$, e $\tau_2=1,75\text{ms}$) indica a presença de dois ambientes distintos de simetria local. Um fator que comprova essa afirmação é a mudança no perfil espectral de emissão, quando excitado em 268nm e em 370nm, mostrado na Figura 36.

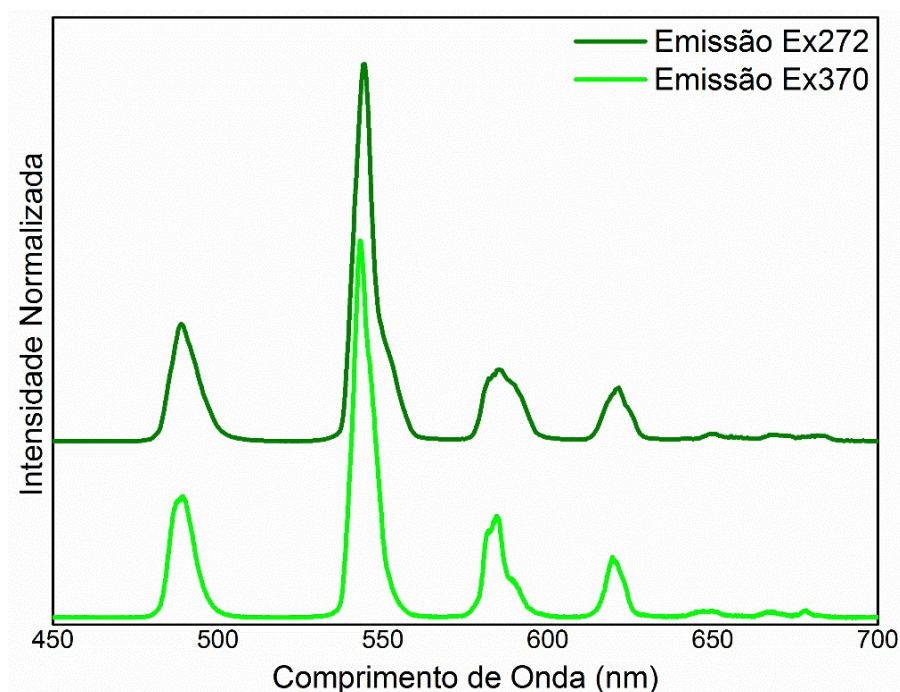


Figura 36: Espectros de Emissões do G-Tb excitado em 272 e 370nm

As medidas espectroscópicas para MOG G-Dy, estão mostrados na Figura 37. O espectro de excitação foi obtido com a monitoração da emissão em 574nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$), sendo exibidas as transições intraconfiguracionais f-f do íon Dy^{3+} . A via de maior contribuição para a luminescência do íon Dy^{3+} é quando excitado em 365nm ($^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$). O espectro de emissão (linha verde) foi obtido com excitação em 365nm podendo visualizar as transições do íon Dy^{3+} no G-Dy.

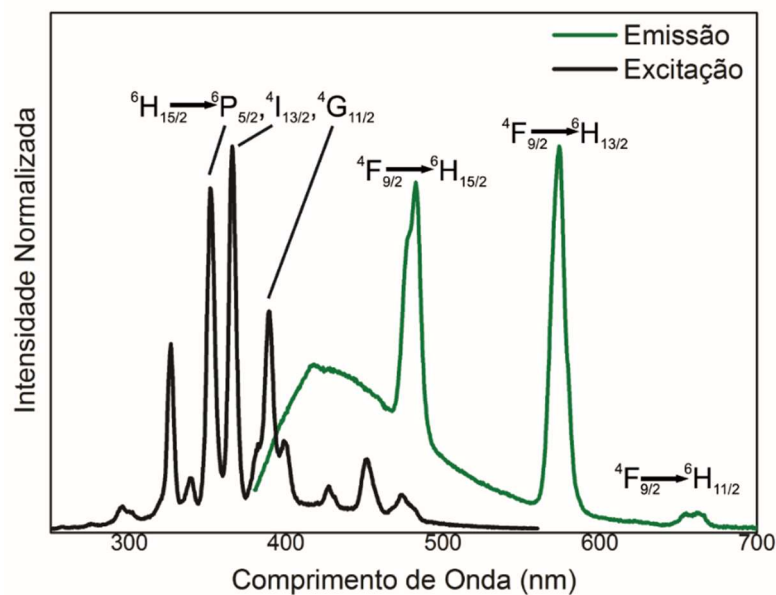


Figura 37: Espectros de Emissão e Excitação de G-Dy

Os espectros de luminescência, o MOG G-Ho são apresentados na Figura 38. O espectro de excitação, linha preta da Figura 32, foi adquirido a partir do monitoramento da emissão do íon Ho^{3+} em 982nm ($^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_7$), com excitações variando de 250 a 700nm. O espectro mostra bandas estreitas que são atribuídas a transições intraconfiguracionais f-f do íon Ho^{3+} , indicando que a emissão do MOG G-Ho tem que ser obtida com excitações direto no íon. O espectro de emissão na Figura 38 foi obtido a partir da excitação em 451nm ($^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_6, ^5\text{F}_1$) na transição do íon Ho^{3+} .

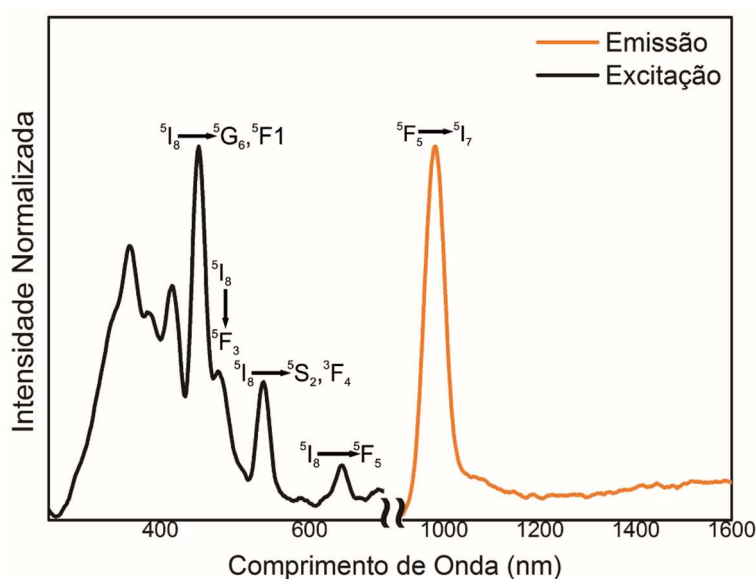


Figura 38: Espectros de Emissão e Excitação de G-Ho

Na Figura 39, é observado o espectro de fotoluminescência do G-Ho quando excitado 370nm. É detectado a banda de emissão no azul já observada para outros MOGs, porém a mesma é obtida com algumas interferências no espectro de emissão, da mesma forma que o MOG G-Nd. Este fenômeno é atribuído a auto absorção das transições do Hólmio, sendo provado pelo o espectro de absorção do Hólmio (linha preta), que possibilita a visualização das transições do íon Ho^{3+} .

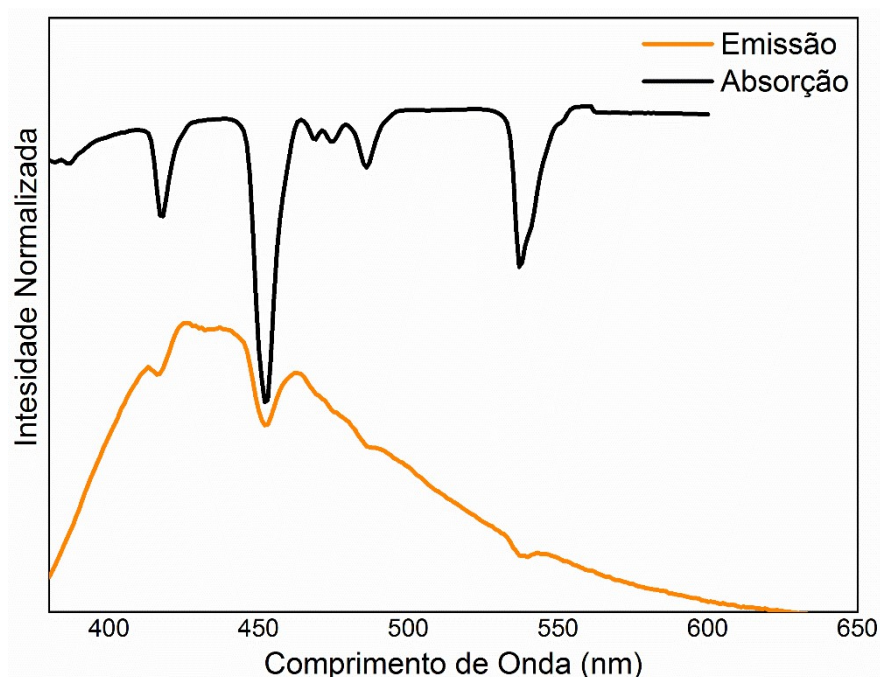


Figura 39: Espectros de emissão (visível) e de absorção para G-Ho

Para os MOGs G-Er, e G-Tm, Figura 40 e 41, os espectros de fotoluminescência foram obtidos, e não foi possível detectar as transições intraconfiguracionais f-f para os íons Er^{3+} e Tm^{3+} , no visível ou infravermelho. Entretanto é observado a banda larga de emissão em ambos os casos, mais o fenômeno de reabsorção é observado só para o G-Er, na banda larga de emissão no azul (TC), essa interferência é devida as transições do íon Er^{3+} , detectados no espectro de absorção (linha cinza).

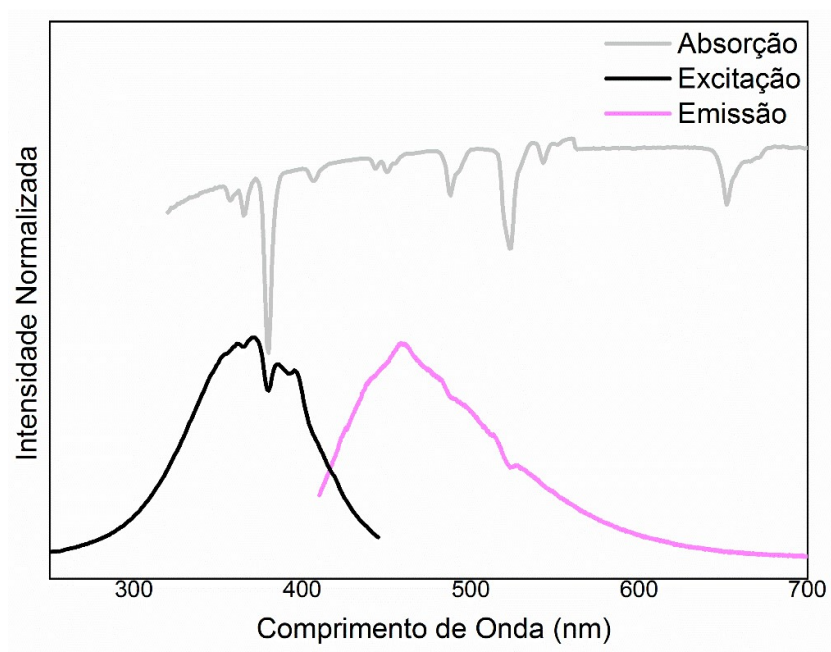


Figura 40: Espectros de emissão (visível) e de absorção para G-Er

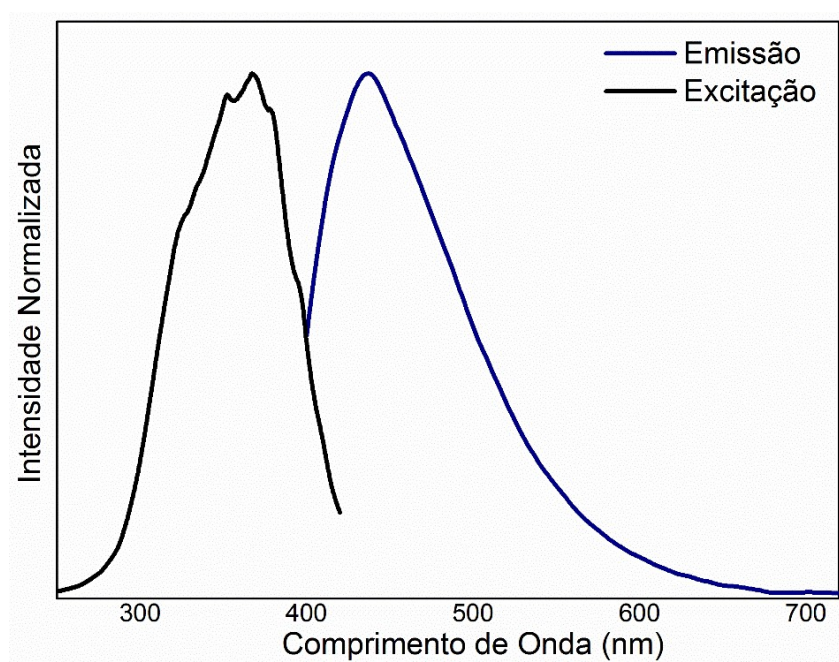


Figura 41: Espectros de emissão (visível) e de absorção para G-Tm

A Figura 42, apresenta os espectros de fotoluminescência do G-Yb com emissão no infravermelho. O espectro de excitação foi obtido ($\lambda_{Em} = 990\text{nm}$) transição $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, mostrando duas bandas larga (260 e 350nm) que possivelmente podem ser atribuídas as TCs. Os espectros de emissão ($\lambda_{Ex} = 260$ e 350nm), mostram a emissão da

única transição f-f do íon Yb. A mudança no comprimento de onda de excitação para o G-Yb indica a presença de dois sítios, ou seja, dois tipos de simetria local para o íon Yb, já que o perfil espectral de emissão muda.

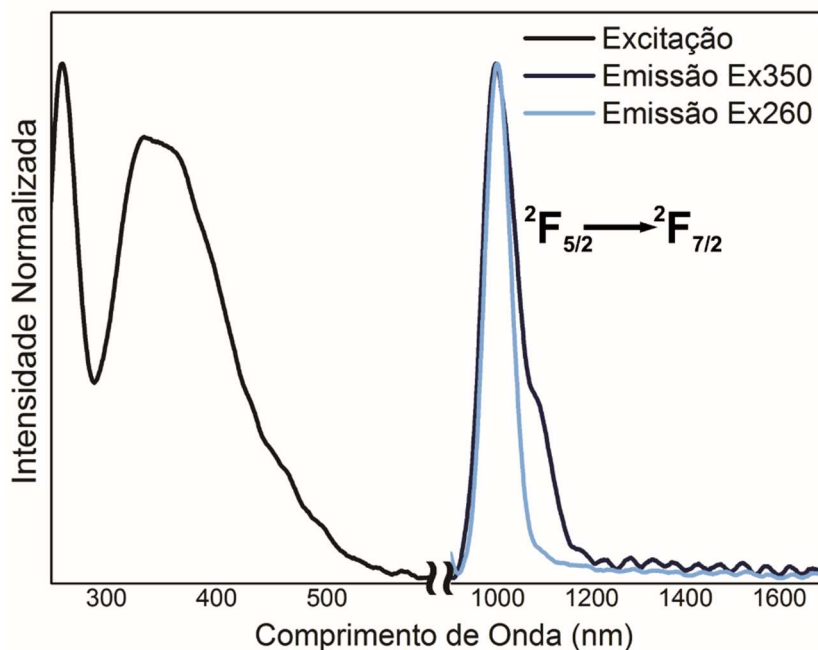


Figura 42: Espectros de Emissão e Excitações de G-Yb

A Figura 43, apresenta as cores resultantes de emissão dos géis de (Eu, Gd e Tb) no diagrama de cromaticidade CIE, quando excitadas em 395nm, 360nm e 370nm, respectivamente. Apresentando cores primárias, o G-Eu exibe cor de fotoluminescência vermelha com coordenados $x=0,68$ e $y=0,32$, o G-Gd emite no azul com coordenadas de cores $x=0,17$ e $y=0,25$ e o G-Tb emite cor resultante no verde, com coordenadas de cores $x=0,31$ e $y=0,54$. Desta forma, tem-se as três cores primárias fotoluminescentes pelo sistema CIE, sendo este um ótimo atrativo para a produção de géis com misturas destes íons (Mix-MOG) com cores fotoluminescentes sintonizáveis pelo comprimento de onda de excitação e/ou pela concentração de cada íon. Com isso, estudos de Mix géis foram estudos tópicos a seguir.

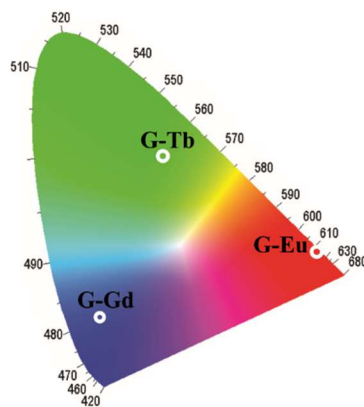


Figura 43: Localidade dos MOGs (Eu, Gd e Tb) no diagrama de cromaticidade

4.2.2 G-Gd_{1-x}Tb_x (Eu³⁺ ou Tb³⁺)

Os resultados a seguir, mostram as propriedades fotoluminescentes dos Mix MOGs bimetálicos, exibindo as mudanças ocorridas em seus espectros de emissão, excitação e tempo de vida, além de se observar dependência da cor resultante emitida com relação a concentração dos íons e comprimento de onda de excitação.

A Figura 44, apresenta os espectros de emissão, excitando em 395nm e o de excitação monitorando a emissão em 615nm para os MOGs G-Eu e G-Gd_{0,9}Eu_{0,1}. Foi escolhido o G-Gd_{0,9}Eu_{0,1} para uma melhor visualização das mudanças no espectro, já que os MOGs G-Gd_{0,5}Eu_{0,5}; G-Gd_{0,6}Eu_{0,4}; G-Gd_{0,7}Eu_{0,3}; G-Gd_{0,8}Eu_{0,2} as mudanças são mais sucintas. Como pode ser observado na Figura 44, a seta preta no espectro de excitação do Mix MOG, indica o aparecimento de uma banda estreita em 274nm, que é atribuída a transição do íon Gd³⁺, comprovando a transferência de energia íon-íon, do íon Gd³⁺ para o íon Eu³⁺. Outra mudança observada é no espectro de emissão, onde a seta vermelha indica um aumento na intensidade da banda larga de TC em relação as transições do íon Eu³⁺.

Entretanto, a curva monoexponencial de decaimento radiativo para os MOGs de G-Gd_{1-x}Eu_x (X=0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 1) permaneceram constantes ($\tau=0,30\text{ms}$).

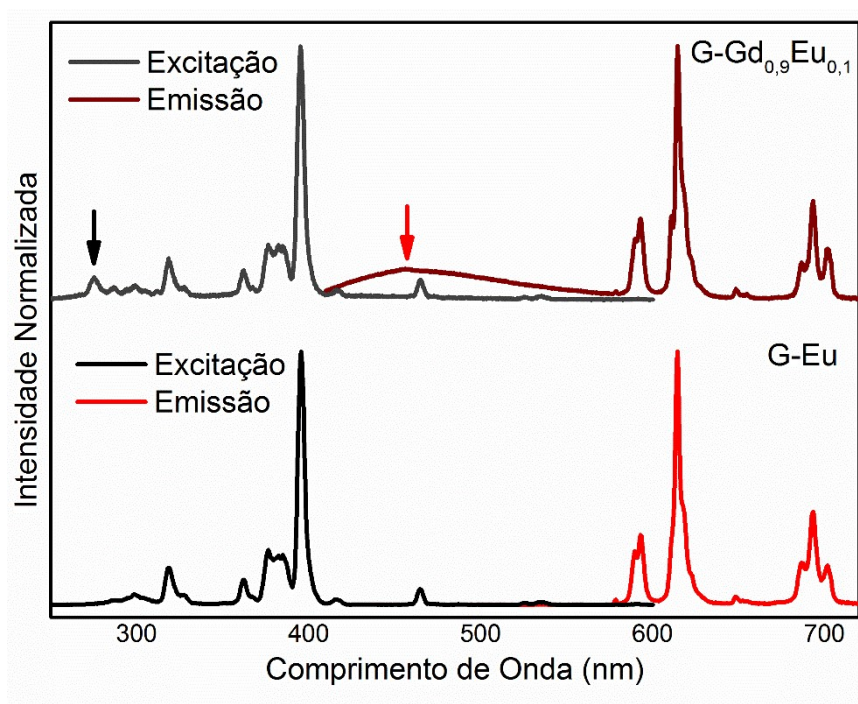


Figura 44: Comparativo das propriedades fotoluminescentes dos MOGs G-Eu e G-Gd_{0,9}Eu_{0,1}

Para as Figuras 45, 46, 47, 48, 49; mostra o gráfico 3D dos espectros de emissão (Eixo x e y) com excitações (Eixo z) de 260 a 395nm, em que a cor da linha de emissão representa a cor resultante do espectro no diagrama de cromaticidade CIE mostrado ao lado. Sendo assim, pode ser observado uma dependência da cor no diagrama com relação ao comprimento de onda de excitação e concentração dos íons Gd³⁺ e Eu³⁺. É observado que para todas as concentrações a uma predominância da cor azul, sendo explicada pelo espectro de excitação do íon Eu³⁺ possuir bandas estreitas e de intensidades muito variada favorecendo em muitos casos a excitação apenas da banda larga de TC, ou a predominância da mesma.

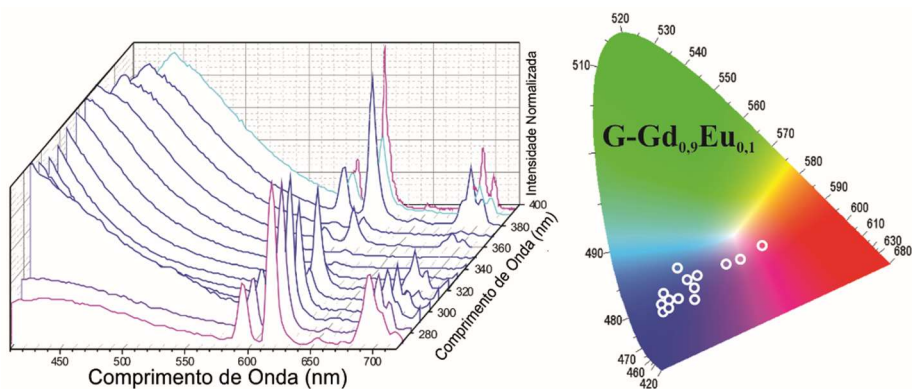


Figura 45: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para $G-Gd_{0.9}Eu_{0.1}$

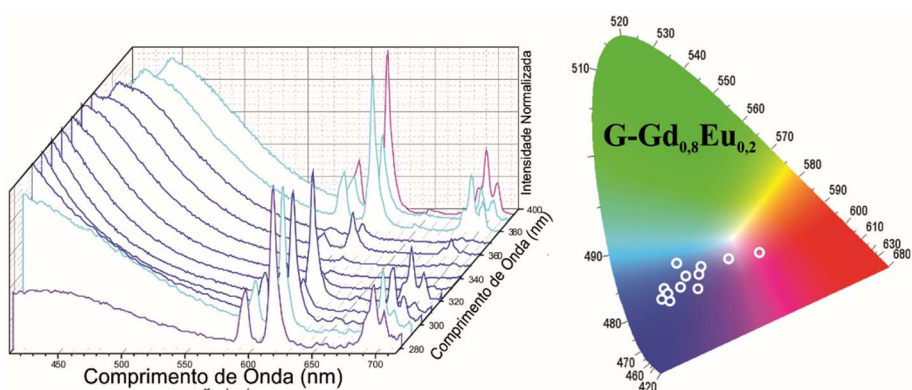


Figura 46: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para $G-Gd_{0.8}Eu_{0.2}$

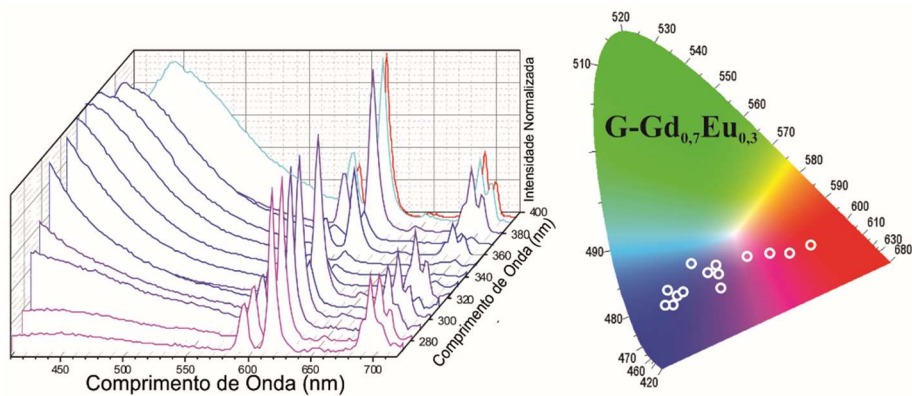


Figura 47: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para $G-Gd_{0.7}Eu_{0.3}$

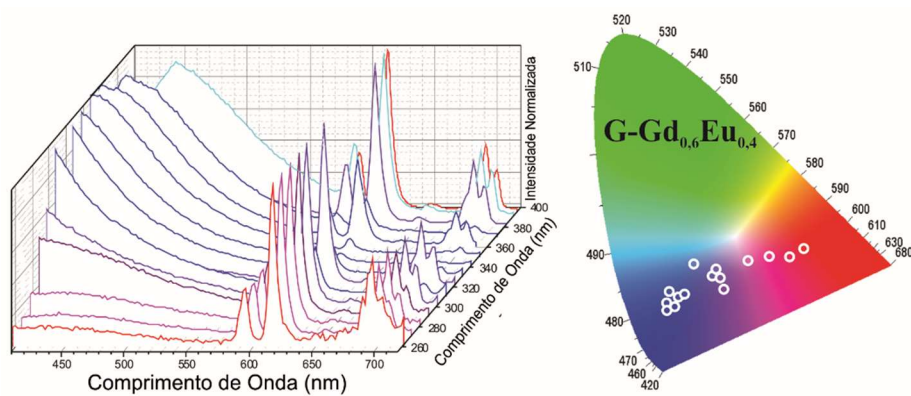


Figura 48: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para $G-Gd_{0,6}Eu_{0,4}$

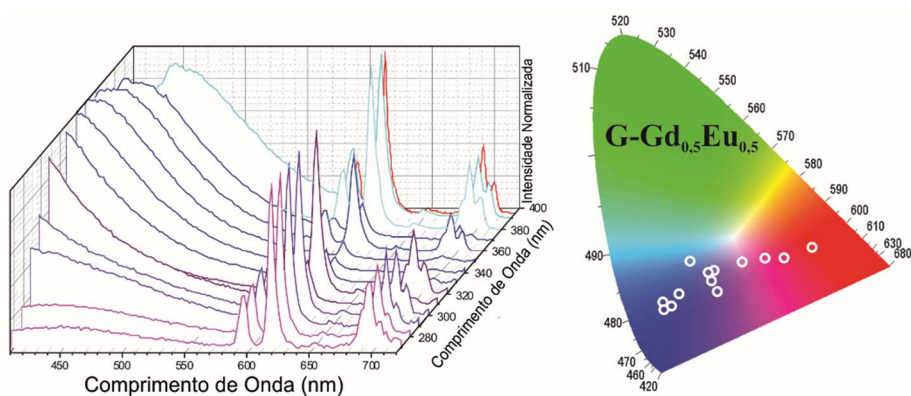


Figura 49: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para $G-Gd_{0,5}Eu_{0,5}$

A Figura 50, apresenta os espectros de emissão ($\lambda_{Ex}= 370$) e excitação ($\lambda_{Em}= 544nm$) para os géis $G-Tb$ e $G-Gd_{0,9}Tb_{0,1}$. O espectro de excitação do $G-Gd_{0,9}Tb_{0,1}$ (linha cinza), apresenta um pico adicional (seta preta) além de um aumento relativo de intensidade nessa região de transição f-d do Tb^{3+} , esse fenômeno está relacionada com a sobreposição com a transição do Gd^{3+} ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_1$, com $J=7/2, 5/2, 3/2$). Isso indica que a transferência de energia íon-íon do Gd^{3+} para o Tb^{3+} , é evidenciado.

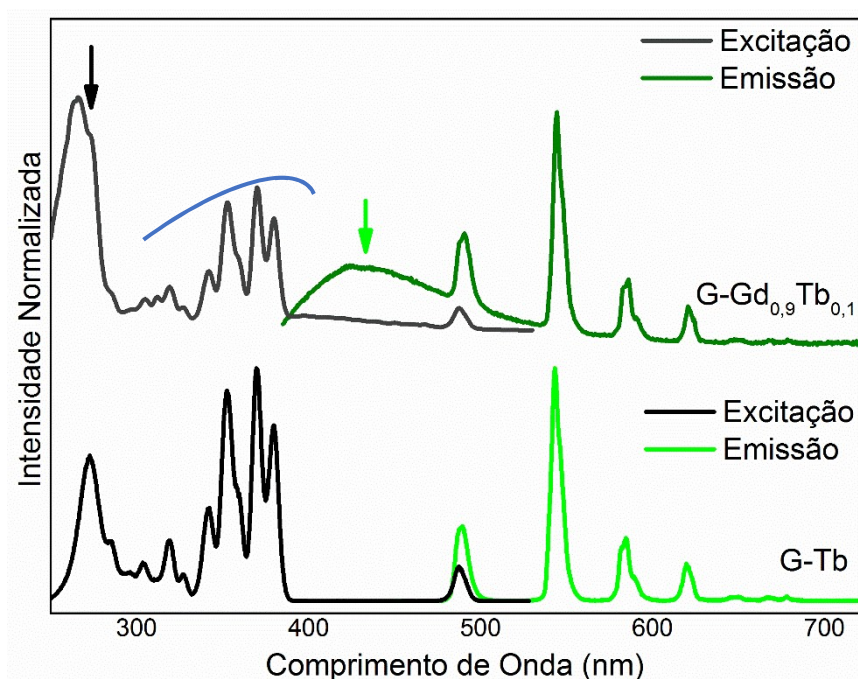


Figura 50: Comparativo das propriedades fotoluminescentes dos MOGs G-Tb e G-Gd_{0,9}Tb_{0,1}

Para o G-Gd_{0,9}Tb_{0,1} foi possível visualizar nos espectros de emissão, excitando em 265 e 370nm Figura 51, a evidencia com maior clareza de dois ambientes de simetria local distintos para o íon Tb³⁺. Em que a emissão com excitação em 265nm apresenta um número maior de desdobramento.

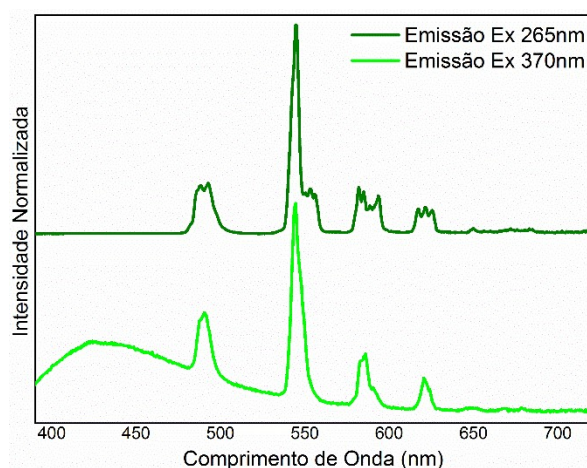


Figura 51 Espectros de Emissões do G-Gd_{0,9}Tb_{0,1} excitado em 265 e 370nm

A Tabela 1 mostra os valores de τ_1 e τ_2 para os MOGs G-Gd_{1-x}Tb_x (x= 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5) do decaimento radiativo, excitando em 370nm e monitorando emissão em 544nm. Observa-se em geral que os valores de tempo de vida τ_1 e τ_2 ao diminuir a

quantidade de Tb na mistura. Esse fenômeno pode ser atribuído ao efeito de concentração do íon Tb^{3+} , favorecendo uma maior interação Tb-Tb com o aumento das proporções de Tb no Mix, contribuindo para um aumento na taxa de decaimentos não-radiativos de energia.^{19,25}

Tabela 1: Tempos de Vida para os $G-Gd_{1-x}Tb_x$

	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)
G-Gd _{0,5} Tb _{0,5}	0,30148	1,57188
G-Gd _{0,6} Tb _{0,4}	0,1594	1,6695
G-Gd _{0,7} Tb _{0,3}	0,78449	1,75395
G-Gd _{0,8} Tb _{0,2}	0,76776	2,11371
G-Gd _{0,9} Tb _{0,1}	0,98109	2,83202

As Figuras 52, 53, 54, 55 e 56; mostra os gráficos 3D com os espectros de emissão com variação na excitação (eixo z), para os MOGs $G-Gd_{1-x}Tb_x$ ($x=0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$), em que a cor da linha do espectro de emissão é equivalente a cor do espectro no diagrama de cromaticidade CIE. As figuras mostraram a possibilidade de sintonização de cores do azul ao verde através do comprimento de onda de excitação e/ou através das concentrações dos íons.

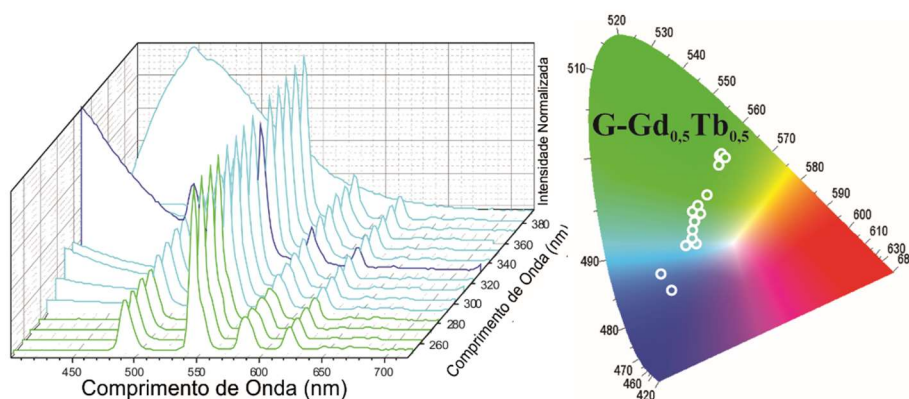


Figura 52: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para $G-Gd_{0,5}Tb_{0,5}$

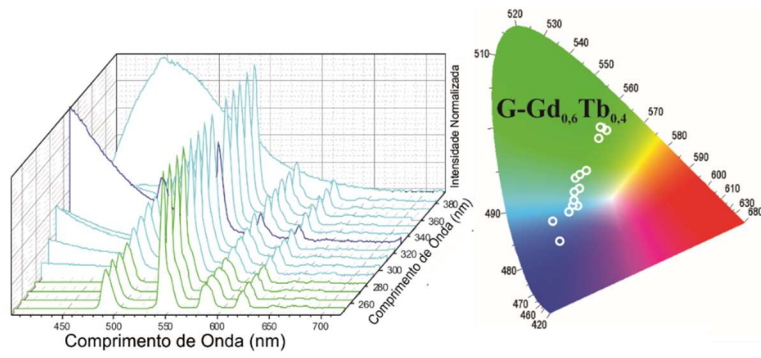


Figura 53: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para $Gd_{0,6}Tb_{0,4}$

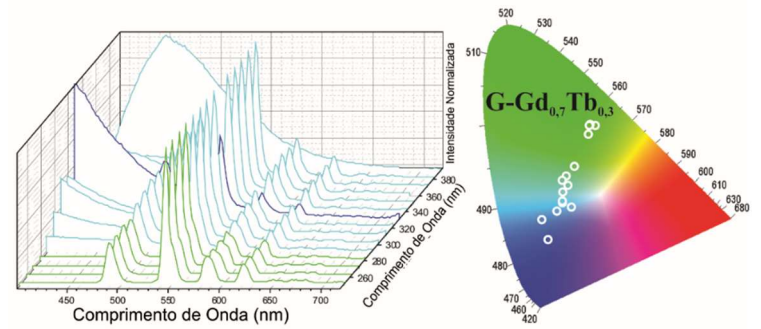


Figura 54: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para $Gd_{0,7}Tb_{0,3}$

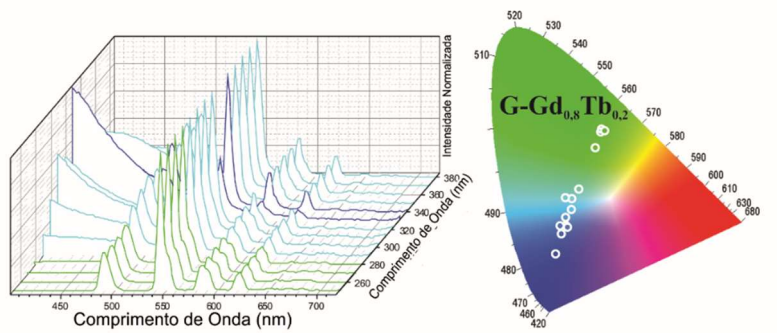


Figura 55; Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para $Gd_{0,8}Tb_{0,2}$

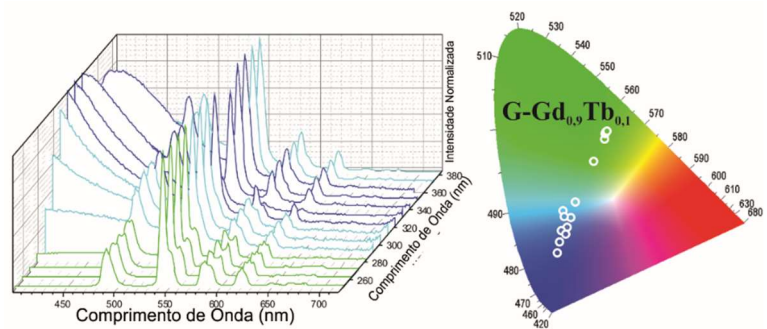


Figura 56: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para $Gd_{0,9}Tb_{0,1}$

4.2.3 G-Eu_{1-x}Tb_x

Os resultados para as mostras Mix MOGs G-Eu_{1-x}Tb_x apresentaram propriedades fotoluminescentes que exibiram mudanças claras em seus espectros de emissão, excitação e tempo de vida, além de evidenciar mais cores fotoluminescentes para um mesmo MOG.

Os espectros fotoluminescentes dos MOGs G-Eu e G-Eu_{0,1}Tb_{0,9} foram apresentados na Figura 57. Os espectros de excitação para os MOGs G-Eu e G-Eu_{0,1}Tb_{0,9} foram monitorados em 615nm. O espectro de excitação monitorando a transição do íon Eu³⁺ mostra o aparecimento de bandas estreitas, mostradas na Figura pelas setas verdes, indicando transferência de energia por parte do íon Tb³⁺ para o Eu³⁺. Essa transferência fica mais evidente, quando é observado o espectro de emissão do Mix-MOG G-Eu_{0,1}Tb_{0,9} excitando no íon Tb³⁺ 370nm, apresentando bandas estreitas do íon Eu³⁺ (setas vermelhas). A confirmação da transferência de energia é no decaimento radiativo do íon Tb³⁺ quando excitado em 370nm e monitorado em 544nm ocorrendo uma diminuição em $\tau_1=0,15\text{ms}$ e $\tau_2=1,45\text{ms}$ e um aumento no tempo de vida do íon Eu³⁺ para $\tau=0,44\text{ms}$ quando excitado em 370nm e monitorando em 615nm.

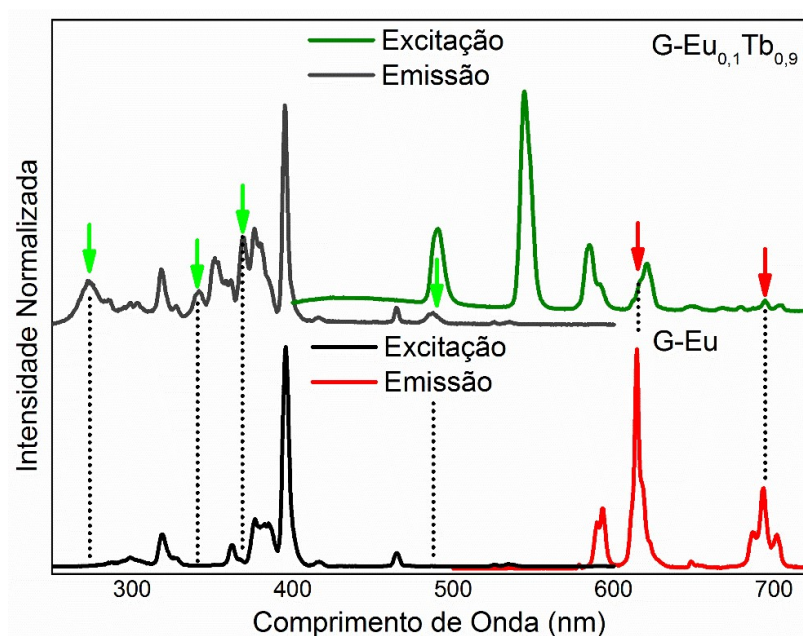


Figura 57: Comparativo das propriedades fotoluminescentes dos MOGs G-Eu e G-Eu_{0,1}Tb_{0,9}

As Figuras 58, 59, 60, 61 e 62; mostram os espectros de emissão e o seu ponto no diagrama de cromaticidade, representando a cor do diagrama CIE na cor da linha do espectro. É evidenciado a sintonização de todas as cores do diagrama, e para o G-Eu_{0,75}Tb_{0,25} em particular obteve-se a cor fotoluminescente Branca (Ponto Marcado em Preto no Diagrama), como resultado das emissões azul (TC), vermelho (íon Eu³⁺) e verde (íon Tb³⁺) de mesmas intensidades, gerando as coordenadas x=0,33 e y=0,33 quando excitado em 380nm.

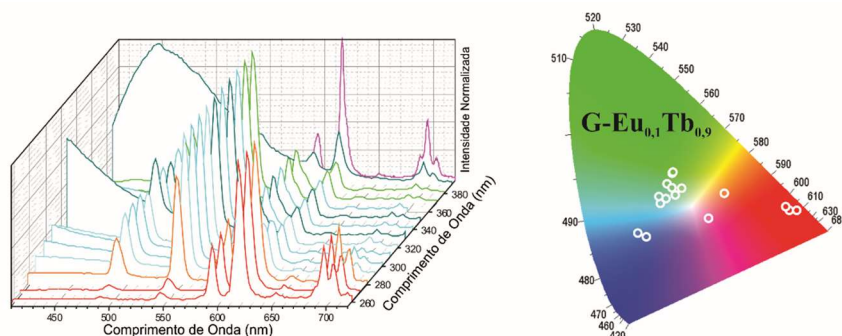


Figura 58: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Eu_{0,1}Tb_{0,9}

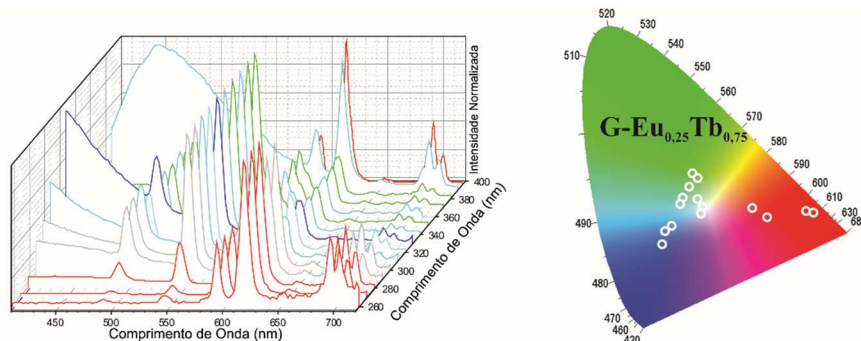


Figura 59: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Eu_{0,25}Tb_{0,75}

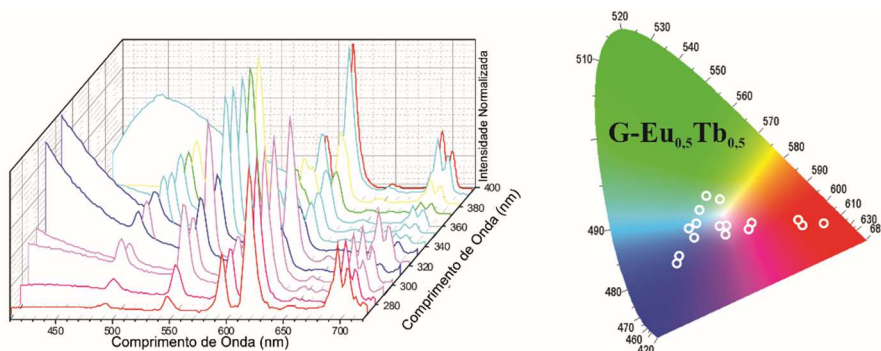


Figura 60: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Eu_{0,5}Tb_{0,5}

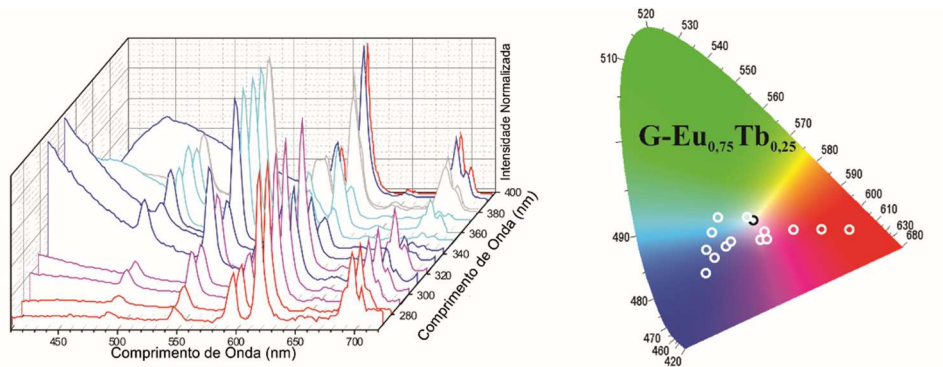


Figura 61: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Eu_{0,75}Tb_{0,25}

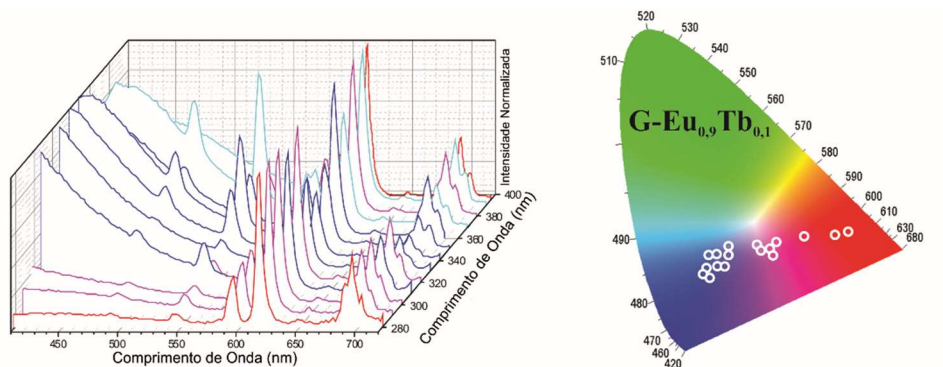


Figura 62: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Eu_{0,9}Tb_{0,1}

4.2.4 G-Gd_{0,9} Eu_{0,1-x}Tb_x (x=0,025; 0,05; 0,075)

Os Mix MOGs trimetálicos foram sintetizados no intuito da geração de luz branca em comprimentos de ondas de excitação variáveis e em concentrações de európio e térbio em menores quantidades. Visto que para os MOGs bimetálicos só foi possível obter a geração de luz branca para um único MOG (G-Eu_{0,75}Tb_{0,25}) em um único comprimento de excitação (381nm).

Foram sintetizados os MOGs G-Gd_{0,9} Eu_{0,1-x}Tb_x e analisado seus espectros de emissão com relação ao seu ponto no diagrama de cromaticidade Figura 63, daí foi observado na Figura 63A a Figura 63C que o aumento gradativo na quantidade do íon Eu³⁺ promove um deslocamento uniforme nos pontos do diagrama de cromaticidade CIE, aproximando-se da geração de luz branca e vermelha, mas não sendo o suficiente para obtê-las, sendo necessário a síntese de outros Mix MOGs.

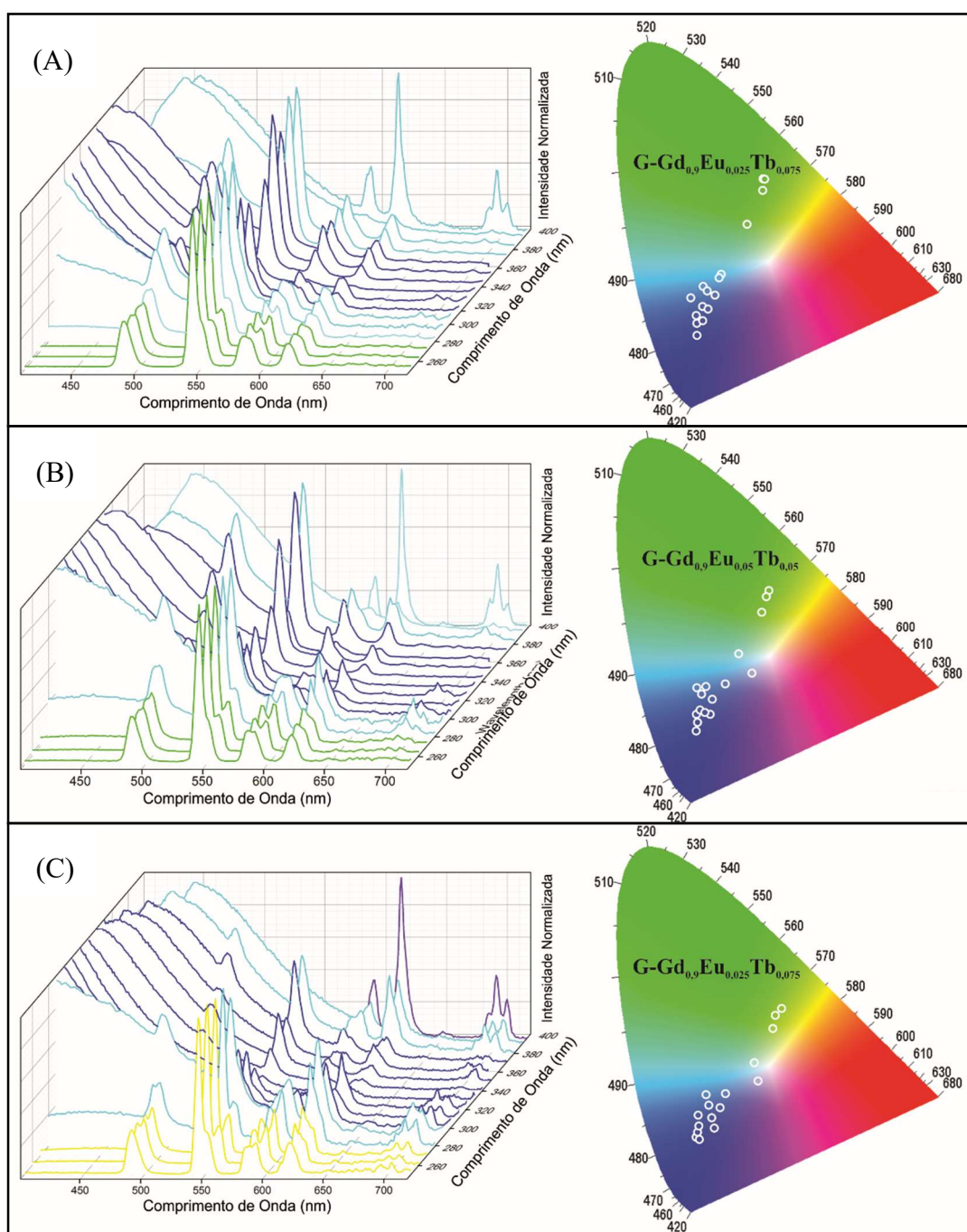


Figura 63: Gráfico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para $G-Gd_{0.9}Eu_{0.025}Tb_{0.075}$ (A); $G-Gd_{0.9}Eu_{0.05}Tb_{0.05}$ (B) e $G-Gd_{0.9}Eu_{0.075}Tb_{0.025}$ (C).

4.2.5 $G-Gd_{0.8}Eu_{0.2-x}Tb_x$ ($x=0.05; 0.1; 0.15$)

Os MOGs $G\text{-Gd}_{0,8}\text{Eu}_{0,2-x}\text{Tb}_x$ revelam o mesmo comportamento do $G\text{-Gd}_{0,9}\text{Eu}_{0,1-x}\text{Tb}_x$, com deslocamento uniforme dos espectros de emissão e no diagrama de cromaticidade, Figura 64, quando aumenta a quantidade de íon Eu^{3+} . Mas no caso do $G\text{-Gd}_{0,8}\text{Eu}_{0,2-x}\text{Tb}_x$ o de $G\text{-Gd}_{0,8}\text{Eu}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}$ Figura 64, as quantidades foram suficientes para geração de luz branca ($x=0,33$ e $y=0,33$) excitando em 279nm, marcado no diagrama com um ponto preto.

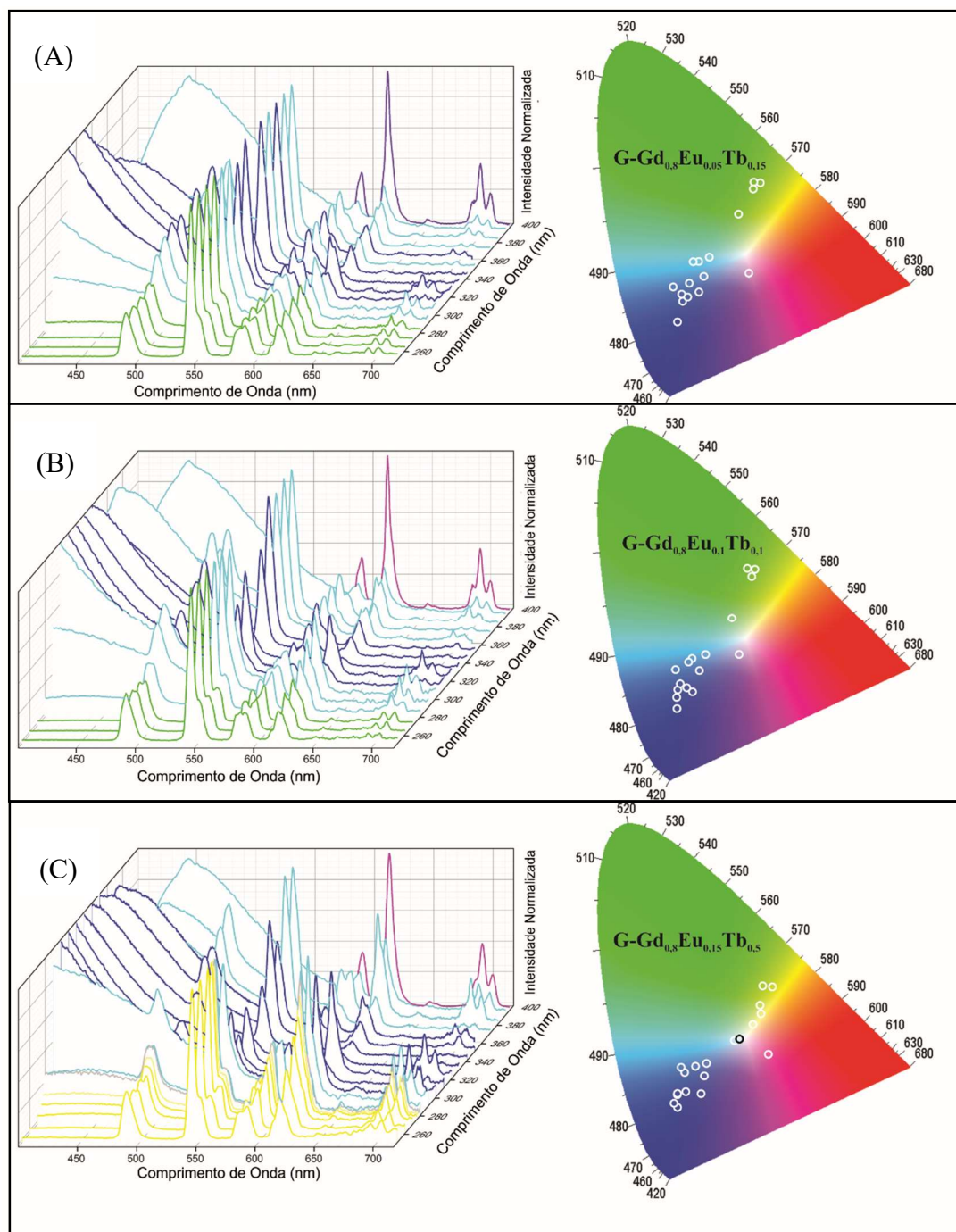


Figura 64: Grafico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para $G\text{-Gd}_{0,8}\text{Eu}_{0,05}\text{Tb}_{0,15}$ (A); $G\text{-Gd}_{0,8}\text{Eu}_{0,1}\text{Tb}_{0,1}$ (B) e $G\text{-Gd}_{0,8}\text{Eu}_{0,15}\text{Tb}_{0,05}$ (C).

4.2.6 G-Gd_{0,7} Eu_{0,3-x}Tb_x (x=0,1; 0,15; 0,20)

Os Mix MOG trimetálicos G-Gd_{0,7} Eu_{0,3-x}Tb_x foi o que apresentou o maior número de pontos com geração de luz branca (Figura 65). Em dois de seus MOGs, o G-Gd_{0,7} Eu_{0,1}Tb_{0,2} (Figura 65A e G-Gd_{0,7} Eu_{0,2}Tb_{0,1} (Figura 65C) foi obtido a geração de luz branca, para G-Gd_{0,7} Eu_{0,1}Tb_{0,2} foi obtida a luz branca excitando em 282nm (x=0,33 e y=0,33) e para o G-Gd_{0,7} Eu_{0,2}Tb_{0,1} a geração de luz branca foi obtida quando excitado em 262nm (x=0,33 e y=0,33) e ainda, quando excitado em 260nm obtém as coordenadas x=0,35 e y= 0,33, obtendo luz próxima ao branco. Para alguns autores é considerada branca e esses que possui coordenadas (x=0,33 e y=0,33) eles consideram que é a geração de luz branca pura.²⁴

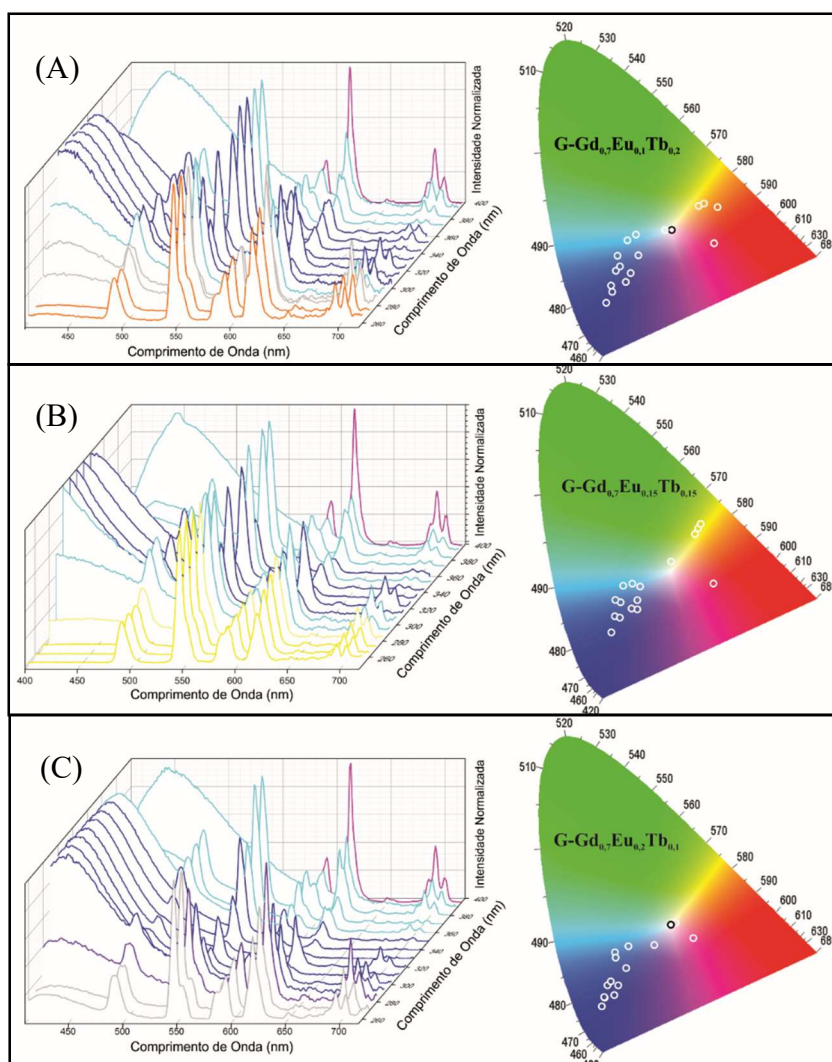


Figura 65: Gráfico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para G-Gd_{0,7}Eu_{0,10}Tb_{0,20} (A); Gd_{0,7}Eu_{0,15}Tb_{0,15} (B) e Gd_{0,7}Eu_{0,20}Tb_{0,10} (C).

4.2.6 G-Gd_{0,4} Eu_{0,6-x}Tb_x (x=0,2; 0,3; 0,4)

Para os Mix MOGs do sistema G-Gd_{0,4} Eu_{0,6-x}Tb_x não possível obter a geração de luz branca, pela predominância das cores azul e vermelho, verificadas no diagrama Figura 66. Uma justificativa para não obtenção da luz branca no G-Gd_{0,4}Eu_{0,4}Tb_{0,2}, é o fato da transferência de energia íon-íon do Tb³⁺ para o Eu³⁺. Sendo evidente esta transferência ao verificar os tempos de vida do íon Tb³⁺, para os MOGs G-Gd_{0,4} Eu_{0,6-x}Tb_x, onde o tempo de vida do Tb³⁺ no G-Gd_{0,4}Eu_{0,4}Tb_{0,2} diminui bastante para os dois sítios.

	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)
GGd ₄₀ Eu ₂₀ Tb ₄₀	0,283	1,9407
GGd ₄₀ Eu ₃₀ Tb ₃₀	0,209	1,84714
GGd ₄₀ Eu ₄₀ Tb ₂₀	0,046	0,68443

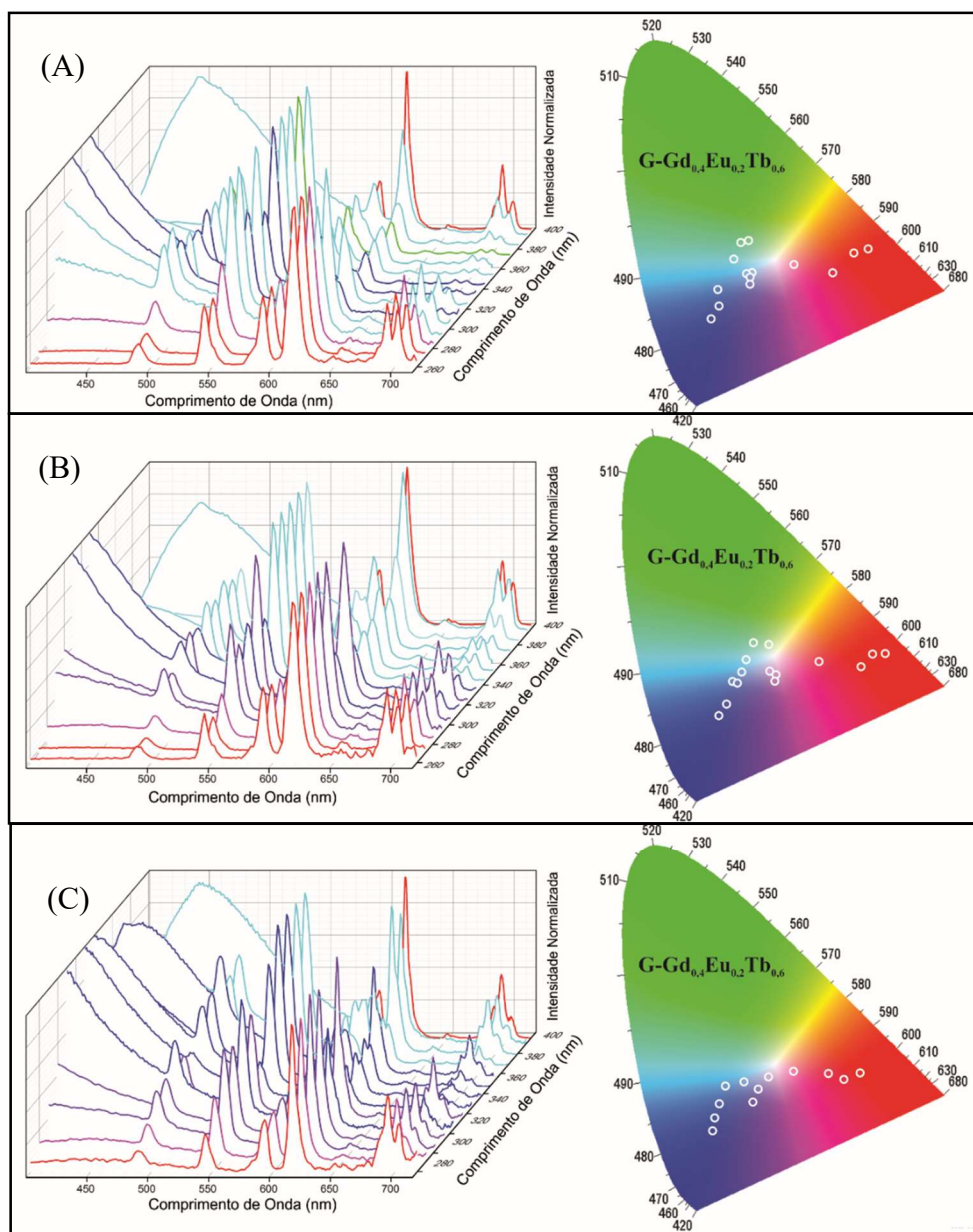


Figura 66: Gráfico 3D de Emissão vs Excitações(z) e Diagrama de Cromaticidade para $Gd_{0.4}Eu_{0.2}Tb_{0.6}$ (A); $Gd_{0.4}Eu_{0.3}Tb_{0.3}$ (B) e $Gd_{0.4}Eu_{0.4}Tb_{0.2}$ (C).

4.3 Aplicações Tecnológicas

4.3.1 LED

A partir dos resultados fotoluminescentes dos Mix MOGs, onde foi mostrado a possibilidade de sintonização de cores e a geração de luz branca com a mudança no comprimento de excitação, foi estudada a aplicação deste material em recobrimento de dispositivo LED que possui emissão no Ultravioleta.²⁶

Para o experimento, foi utilizado um LED de 9 volts, com uma banda larga de emissão (375-425nm), Figura 67. Possuindo pico máximo de emissão em 391nm, optou-se por usar o MOG de G-Eu, por ter máximo de excitação em 395nm.

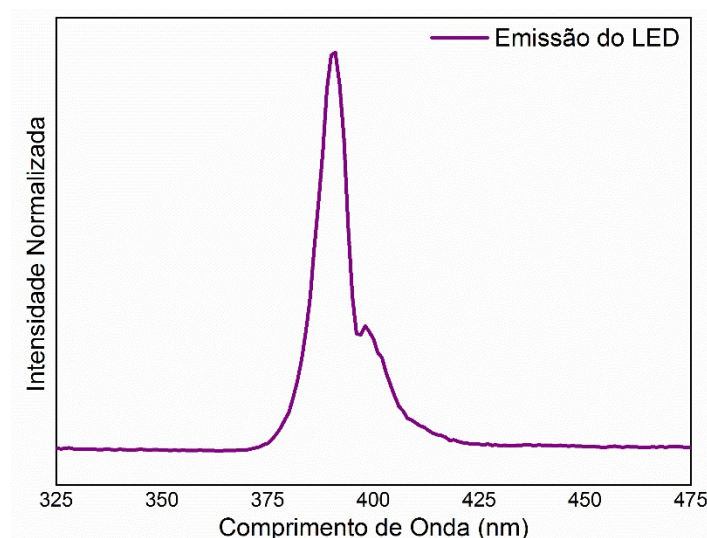


Figura 67: Espectro de emissão do LED

A Figura 68 mostra o LED sem recobrimento (A), com recobrimento (B), e com recobrimento e ligado em 9 volts (C).

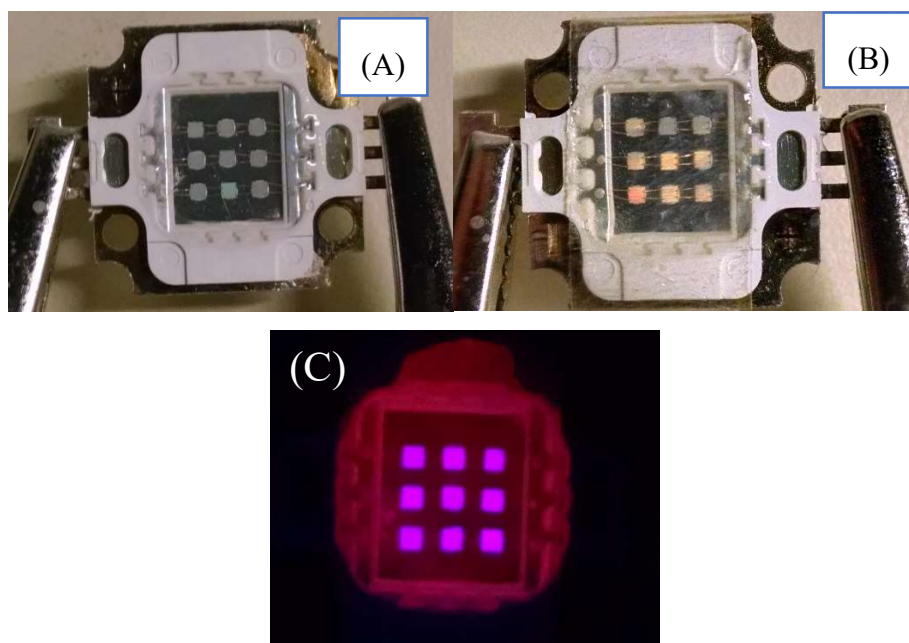


Figura 68: LED (A), LED Recoberto com o filme de G-Eu (B), e LED ligado

Após o recobrimento, foi medido o espectro de emissão do LED recoberto com G-Eu, usando o LED como fonte de excitação. A Figura 69 mostra que o espectro de

emissão contém bandas estreitas referentes as transições do íon Eu^{3+} . Este experimento mostra a existência de uma potencial utilização do material em dispositivos óticos.

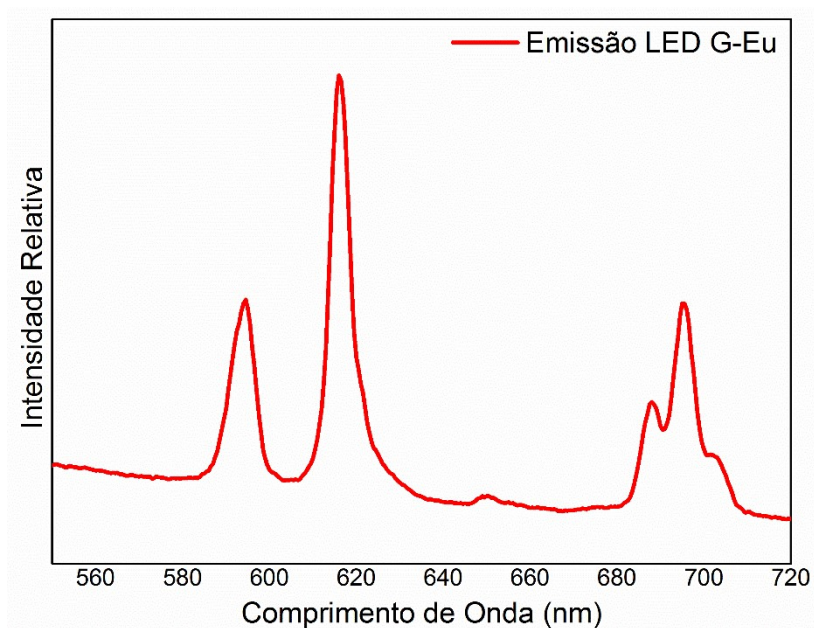


Figura 69: Espectro de Emissão do LED recoberto

4.3.2 Sensor de benzeno derivados

Foram testados os filmes MOGs G-Eu e G-Tb (Figura 70) para detecção residual de compostos benzeno derivados (Nitrobenzeno e Tolueno) manipulados com as mãos. A fotoluminescência dos MOGs foi monitorada antes e depois do contato com os benzenos derivados.



Figura 70: Filme de G-Tb irradiando com lâmpada UV de 370nm

Inicialmente, os filmes (G-Tb e G-Eu) foram submetidos ao contato com a luva sem resíduo e medida a fotoluminescência do filme, afim de mostrar que não há interferência na luminescência do filme quando submetido a contato com a luva (Figura 71). A figura mostra o espectro de emissão para o filme de MOG G-Eu, quando em

contato com a luva por duas vezes e constatou-se uma diferença na área integrada do espectro de contato 1 para o contato 2 de 0,9%.

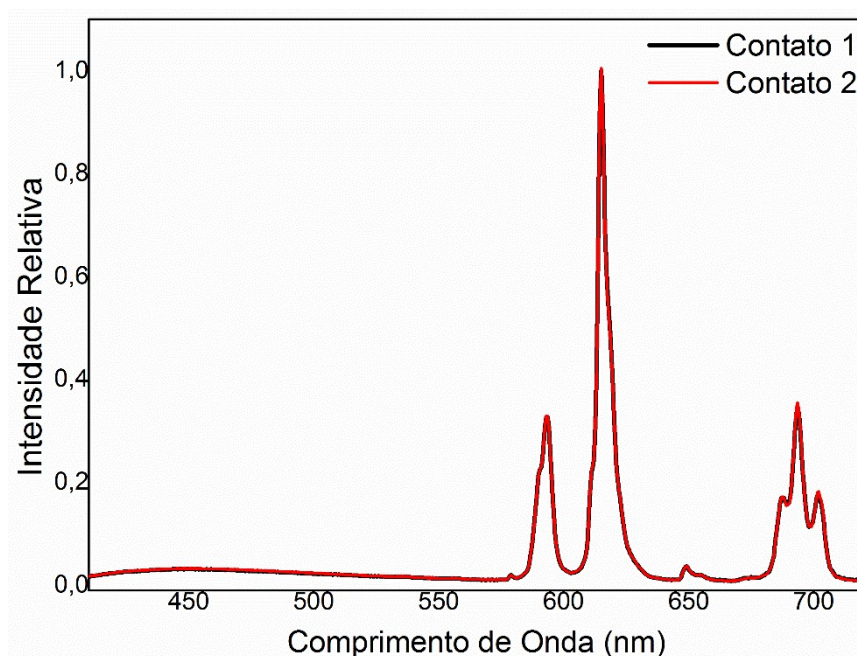


Figura 71: Emissão do G-Eu em Contato com a Luva

O experimento para detecção, ocorreu com o uso de uma luva de nitrila, previamente contaminada com os compostos (Tolueno ou Nitrobenzeno) em seguida deixada em repouso, para que houvesse a evaporação dos compostos orgânicos, restando apenas os resíduos.

A Figura 72 mostra os espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}}=395\text{nm}$) para o filme de MOG G-Eu padrão (st-GEu) e quando submetido a contato com o nitrobenzeno e o tolueno. A partir dos espectros de emissão é possível observar que o material é sensível para estes compostos. Com a integração das áreas dos espectros, resultou que o nitrobenzeno sensibiliza o filme G-Eu em 14%, e o tolueno suprime a luminescência em 93%.

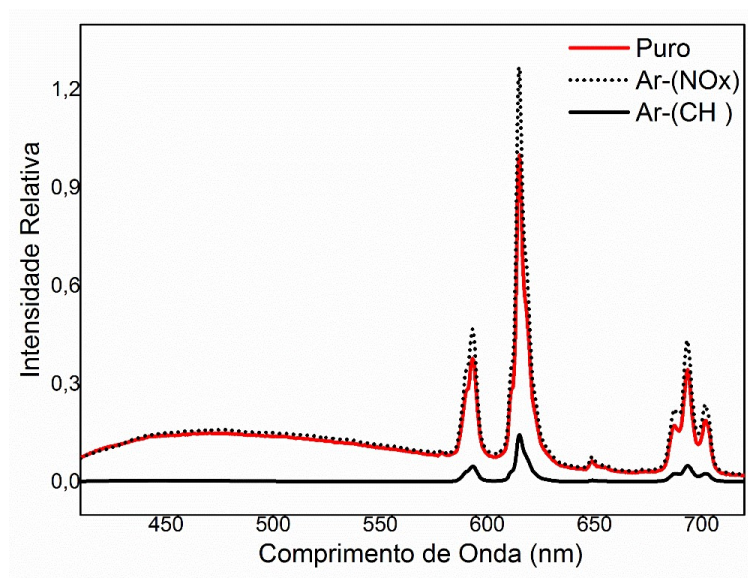


Figura 72: Fotoluminescência do Filme de G-Eu em contato com os benzeno derivados

A Figura 73 mostra o comportamento fotoluminescentes do filme de MOG G-Tb quando em contato com o nitrobenzeno e tolueno. Os espectros de emissão mostram um comportamento inverso ao mostrado para o filme de G-Eu, onde o nitrobenzeno suprime a luminescência para em 69,9% e o tolueno sensibiliza em 52,4%, a partir das áreas integradas dos espectros.

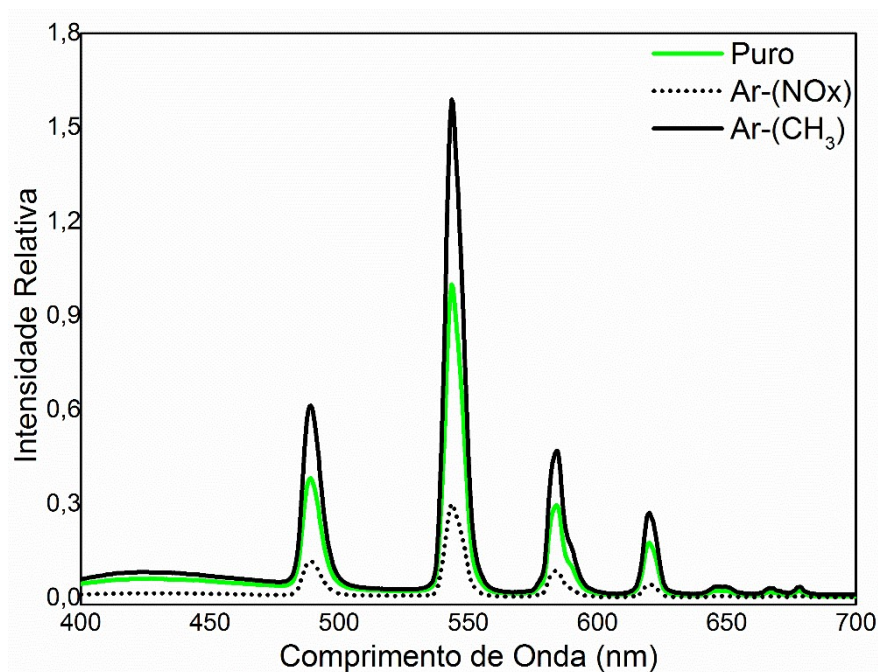


Figura 73: Fotoluminescência do Filme de G-Tb em contato com os benzeno derivados

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi relado a sínteses de MOGs G-Ln (Ln=Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) e Mix-MOG, caracterizado por DRX, FTIR, TGA e TEM. Podendo determinar que os MOGs sintetizados, apresentam estruturas similares.

O estudo da propriedade física (Reologia) dos hidrogéis G-Eu, G-Gd e G-Tb; concluiu-se que os MOGs ao submeter a frequência angular, possui a capacidade de reorganiza-se, restaurando parcialmente os valores de G' e G'' . Eles possuem a capacidade de restaurações a cima de 100%.

Com os estudos fotoluminescentes para cada íon, onde foi possível visualizar as emissões intraconfiguracionais para alguns íons Ln^{3+} e observado fenômenos de reabsorção para algumas MOGs (G-Nd, G-Ho e G-Er) possibilitando estudos de transferência de energia com compostos ressonantes no visível.

Os estudos Fotoluminescentes dos Mix-MOGs mostram a existência de interações entre os íons Ln^{3+} : transferência de energia (íon-íon) e efeito de concentração (favorecendo o decaimento não radiativo do íon).

Os Mix-MOGs possui a capacidade de sintonização de cor dependente das proporções dos íons Ln^{3+} (Európio, Gadolínio e Térbio) no material e /ou em função do comprimento de onda de excitação. Sendo capaz de gerar a luz branca com os Mix-MOGs com comprimentos de ondas de excitações diferentes.

O teste com o dispositivo de emissão de luz (LED), mostrou-se que os MOGs e/ ou os Mix-MOGs podem ser utilizados em revestimentos de LEDs para emissão de cores no ultravioleta, visível e infravermelho.

Os filmes de G-Eu e G-Tb apresentam grande potencial para aplicação como detector de resíduos de benzenos derivados.

6 PERSPECTIVAS

A partir destes resultados, proponho como perspectivas:

- Finalizar as caracterizações de DRX, FTIR e TGA para os MOG G-Ln e Mix-MOGs que faltaram;
- Elucidar a banda de emissão no azul, que sugere ser interação Ligante-Solvente
- Estudo de Transferência de Energia por Ressonância (RET), em sistemas mistos, no intuito de melhorar as propriedades fotoluminescentes dos MOGs;
- Sintetizar filmes com os MOGs G-Eu e G-Tb para detectar a digital e resíduos de explosivos (Nitrobenzeno) simultaneamente;
- Desenvolver um sistema de liberação de fármaco com uso tópico;
- Desenvolver um sistema de código de barras para os Mix-MOGs

REFERENCIAS

- [1] VASHIST, Arti et al. Recent advances in hydrogel based drug delivery systems for the human body. **J. Mater. Chem. B**, [s.l.], v. 2, n. 2, p.147-166, 2014.
- [2] ZHANG, Jianyong; SU, Cheng-yong. Metal-organic gels: From discrete metallogelators to coordination polymers. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 257, n. 7-8, p.1373-1408, abr. 2013.
- [3] CHEN, Pangkuan et al. White-Light-Emitting Lanthanide Metallogels with Tunable Luminescence and Reversible Stimuli-Responsive Properties. **J. Am. Chem. Soc.**, [s.l.], v. 137, n. 36, p.11590-11593, 16 set. 2015.
- [4] ZACCARELLI, Emanuela et al. Colloidal gels: equilibrium and non-equilibrium routes. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, [s.l.], v. 19, n. 32, p.323101-323151, 17 jul. 2007.
- [5] NYKÄNEN, Virginia Paula Silva et al. Dual-responsive and super absorbing thermally cross-linked hydrogel based on methacrylate substituted polyphosphazene. **Soft Matter**, [s.l.], v. 7, n. 9, p.4414-4424, 2011.
- [6] Bayer, C. L., & Peppas, N. A. (2008). Advances in recognitive, conductive and responsive delivery systems. **J. Control. Release**, 132(3), 216–221.
- [7] ROSS-MURPHY, Simon B.. RHEOLOGICAL CHARACTERISATION OF GELS. **Journal Of Texture Studies**. Kensington, London W8 7ah, U.k., p. 391-400. mar. 1994.
- [8] MEZGER, Thomas G.. Flow behavior and viscosity. In: MEZGER, Thomas G.. **The Rheology Handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers**. 4. ed. Hanover: Vincentz Network, 2014. Cap. 2, p. 22.
- [9] CARO. P. em Rare Earths, editado por R. Saez e P.Caro (Editorial Complutense, Madrid, 1998).
- [10] RIVERA, V.a.g.; FERRI, F.a.; MAREGA, E.. Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions. **Plasmonics - Principles And Applications**, [s.l.], p.283-312, 24 out. 2012. InTech.
- [11] BINNEMANS, Koen. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 295, p.1-45, jul. 2015.
- [12] SHAVALEEV, Nail M. et al. Influence of Symmetry on the Luminescence and Radiative Lifetime of Nine-Coordinate Europium Complexes. **Inorganic Chemistry**, [s.l.], v. 54, n. 18, p.9166-9173, 21 set. 2015.

- [13] YANG, Chaolong et al. The effect of two additional Eu 3+ lumophors in two novel trinuclear europium complexes on their photoluminescent properties. **Photochem. Photobiol. Sci.**, [s.l.], v. 12, n. 2, p.330-338, 2013.
- [14] SILVA, Fausthon Fred da et al. Supramolecular luminescent hydrogels based on β -amino acid and lanthanide ions obtained by self-assembled hydrothermal reactions. **New J. Chem.**, [s.l.], v. 38, n. 3, p.893-896, 2014.
- [15] HAO, Jinkun; WEISS, R.a.. Mechanical behavior of hybrid hydrogels composed of a physical and a chemical network. **Polymer**, [s.l.], v. 54, n. 8, p.2174-2182, abr. 2013.
- [16] TAO, Yongzhen et al. Rheological behavior and microstructure of release-controlled hydrogels based on xanthan gum crosslinked with sodium trimetaphosphate. **Food Hydrocolloids**, [s.l.], v. 52, p.923-933, jan. 2016.
- [17] Rheology of Fluid and Semisolid Foods: Principles and Applications, M. A. Rao, Publisher: Springer, 2nd edition.
- [18] M. C. Silva, A. S. S. de Camargo, L. A. O. Nunes, R. A. Silva and A. Marletta, J. Non-Cryst. Solids, 2008, 354, 5496-5503.
- [19] JESUS, Roberta Anjos de et al. Dual emission tunable in the near-infrared (NIR) and visible (VIS) spectral range by Mix-LnMOF. **Dalton Trans.**, [s.l.], v. 44, n. 39, p.17318-17325, 2015.
- [20] MARES, J.A. et al. A role of Gd^{3+} in scintillating processes in Tb-doped Na-Gd phosphate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 94, n. 95 p. 321-324, 2011.
- [21] HE, Dongbing et al. Energy transfer between Gd^{3+} and Tb^{3+} in phosphate glass. **Journal Of Rare Earths**, [s.l.], v. 29, n. 1, p.48-51, jan. 2011.
- [22] LIMA, Patrícia P.; MALTA, Oscar L.; ALVES JÚNIOR, Severino. Estudo espectroscópico de complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos. **Química Nova**, [s.l.], v. 28, n. 5, p.805-808, out. 2005.
- [23] DONG, Hailong et al. Polyol-mediated C-dot formation showing efficient Tb^{3+}/Eu^{3+} emission. **Chemical Communications**, [s.l.], v. 50, n. 56, p.7503-7506, 2014.
- [24] Schanda, J. Colorimetry: Understanding the CIE System; Wiley, 2007.
- [25] PELLÉ, Fabienne et al. Interactions between Eu^{3+} ions in inorganic-organic hybrid materials. **Journal Of Solid State Chemistry**, [s.l.], v. 183, n. 4, p.795-802, abr. 2010
- [26] SUN, Chun-yi et al. Efficient and tunable white-light emission of metal-organic frameworks by iridium-complex encapsulation. **Nature Communications**, [s.l.], v. 4, p.1-8, 11 nov. 2013.
- [27] Bünzli, J.-C.; Eliseeva, S. In *Lanthanide Luminescence*; Hänninen, P., Härmä, H., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: 2011; Vol. 7, p 1-45.

- [28] LAKOWICZ, Joseph R.. Introduction to Fluorescence. In: LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3. ed. New York: Springer, 2006. p. 12-20.
- [29] CHAKRABORTY, Priyadarshi et al. Rheological and fluorescent properties of riboflavin–poly(N-isopropylacrylamide) hybrid hydrogel with a potentiality of forming Ag nanoparticle. *Rsc Adv.*, [s.l.], v. 4, n. 97, p.54684-54693, 1 out. 2014.
- [30] Kulkarni, A. P.; Kong, X.; Jenekhe, S. A. High-Performance Organic Light-Emitting Diodes Based on Intramolecular Charge-Transfer Emission from Donor–Acceptor Molecules: Significance of Electron-Donor Strength and Molecular Geometry. *Adv. Funct. Mater.* 2006, 16 (8), 1057–1066.
- [31] Jenekhe, S. A.; Lu, L.; Alam, M. M. New Conjugated Polymers with Donor–Acceptor Architectures: Synthesis and Photophysics of Carbazole– Quinoline and Phenothiazine– Quinoline Copolymers and Oligomers Exhibiting Large Intramolecular Charge Transfer. *Macromolecules* 2001, 34 (21), 7315–7324.
- [32] Peng, X.; Song, F.; Lu, E.; Wang, Y.; Zhou, W.; Fan, J.; Gao, Y. Heptamethine Cyanine Dyes with a Large Stokes Shift and Strong Fluorescence: A Paradigm for Excited-State Intramolecular Charge Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127 (12), 4170–4171.

ANEXOS

Curvas de Tempo de Vida

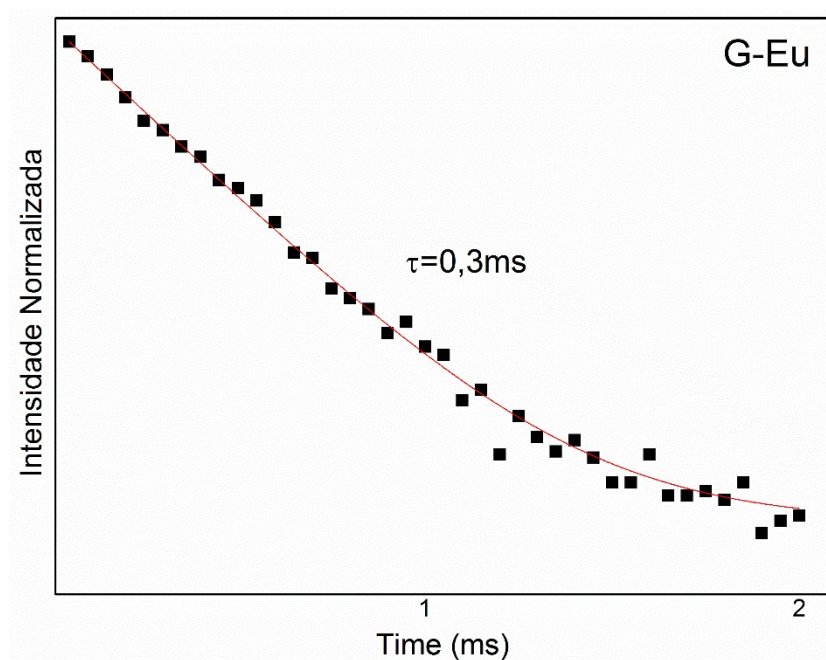


Figura 74: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 395\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 615\text{nm}$

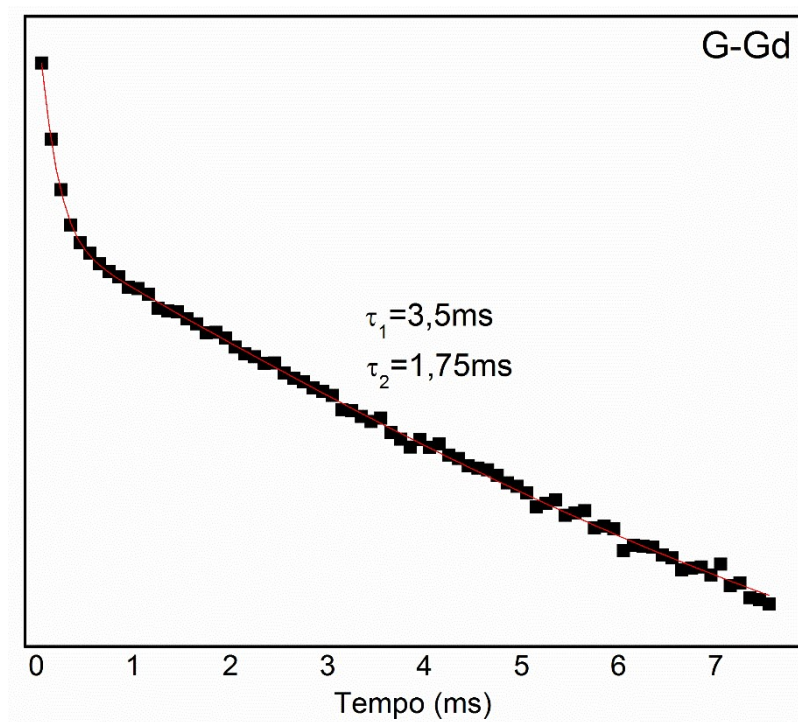


Figura 75: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 274\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 312$

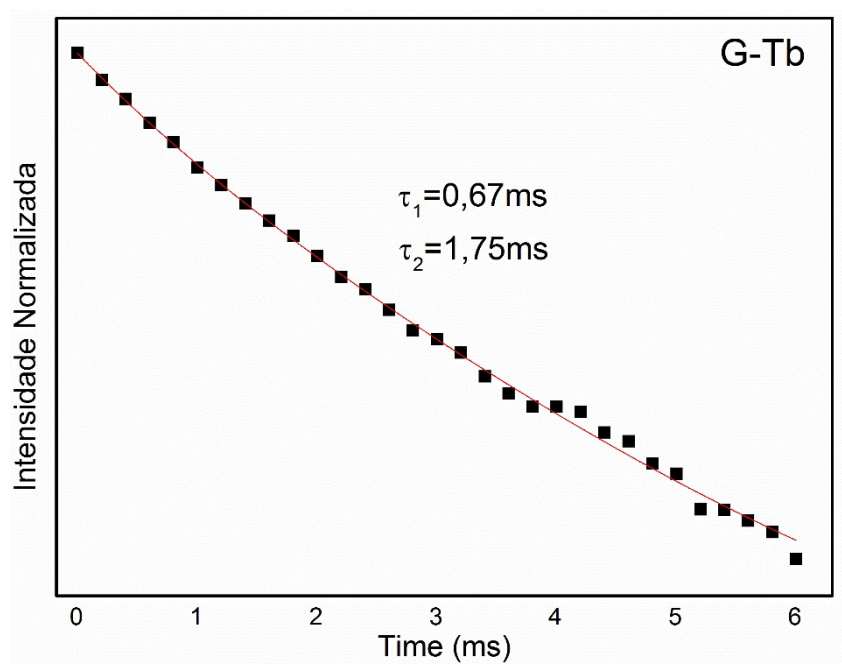


Figura 76: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 370\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 544\text{nm}$

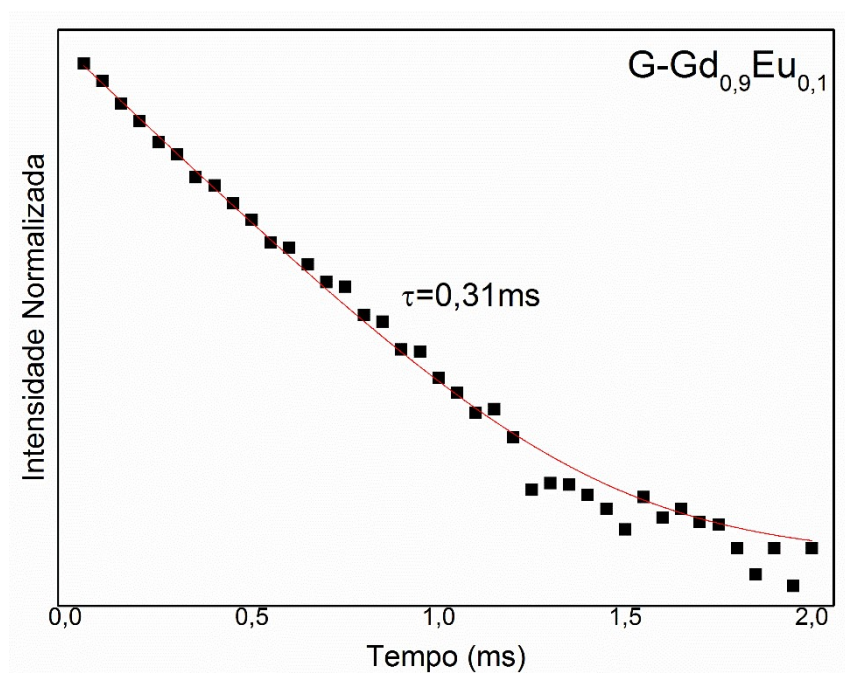


Figura 77: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 395\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 615\text{nm}$

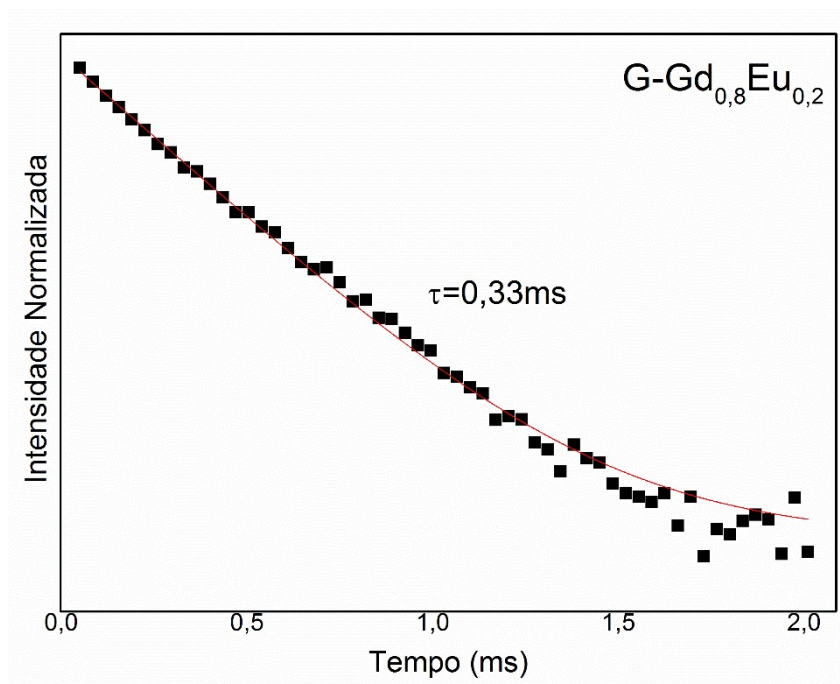


Figura 78: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 395\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 615\text{nm}$

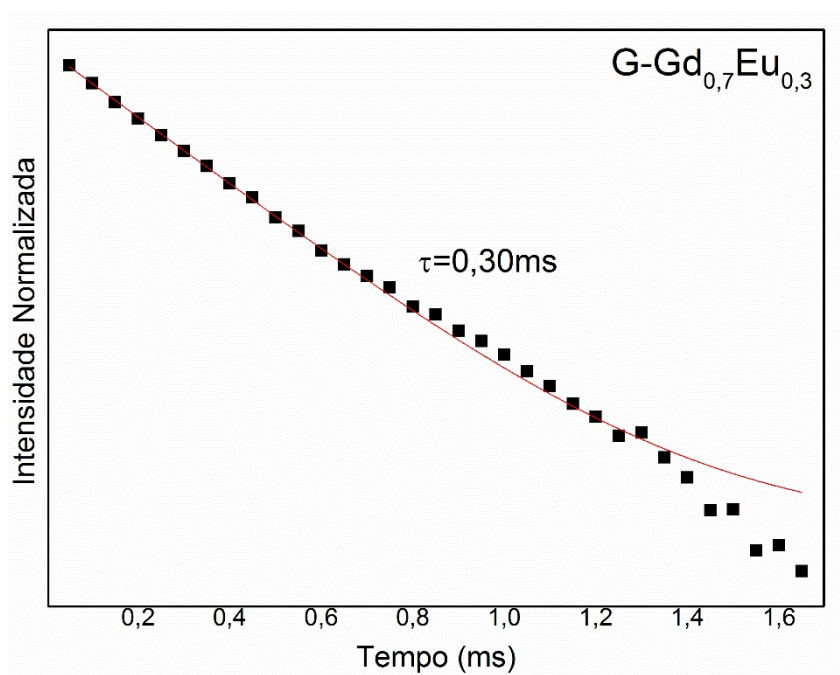


Figura 79: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 395\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 615\text{nm}$

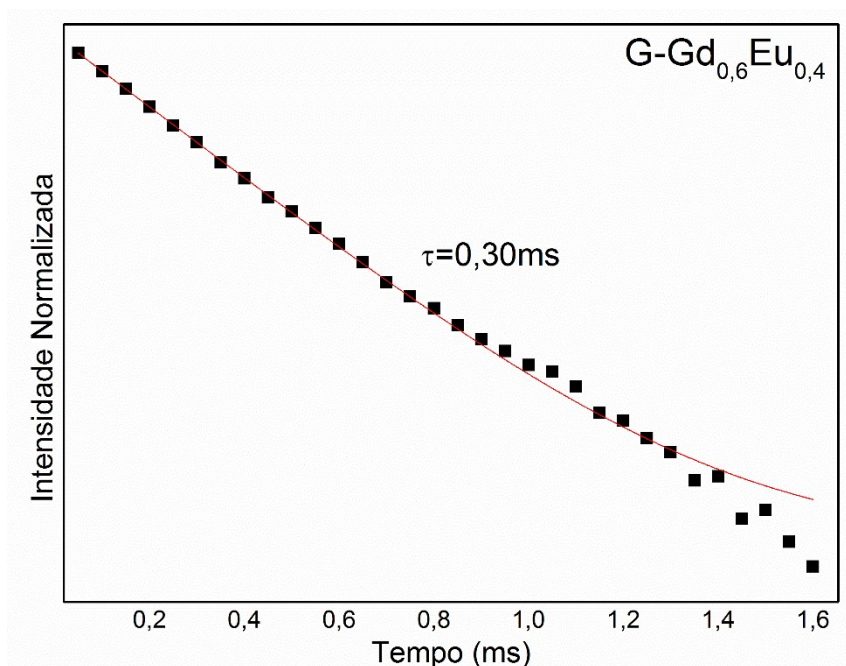


Figura 80: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 395nm$ e $\lambda_{em} = 615nm$

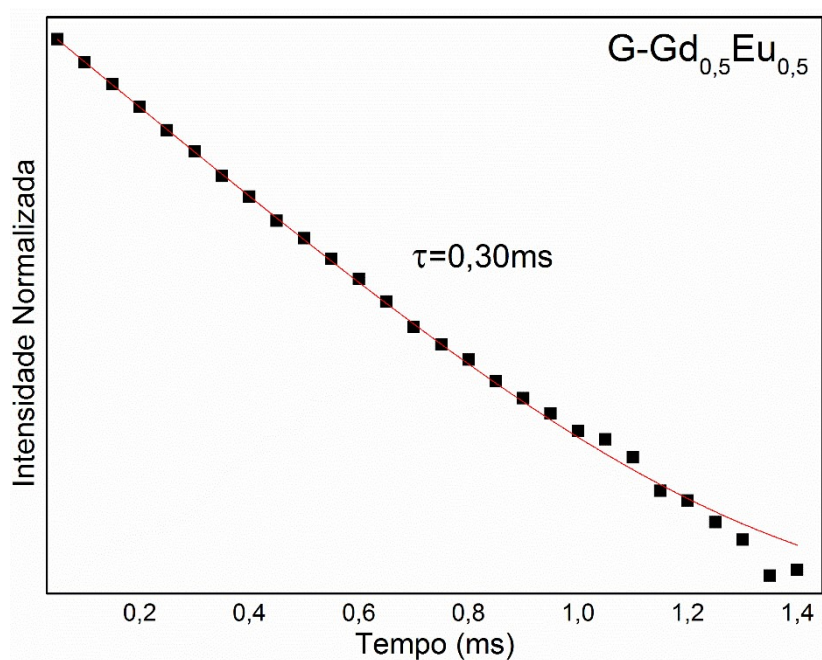


Figura 81: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 395nm$ e $\lambda_{em} = 615nm$

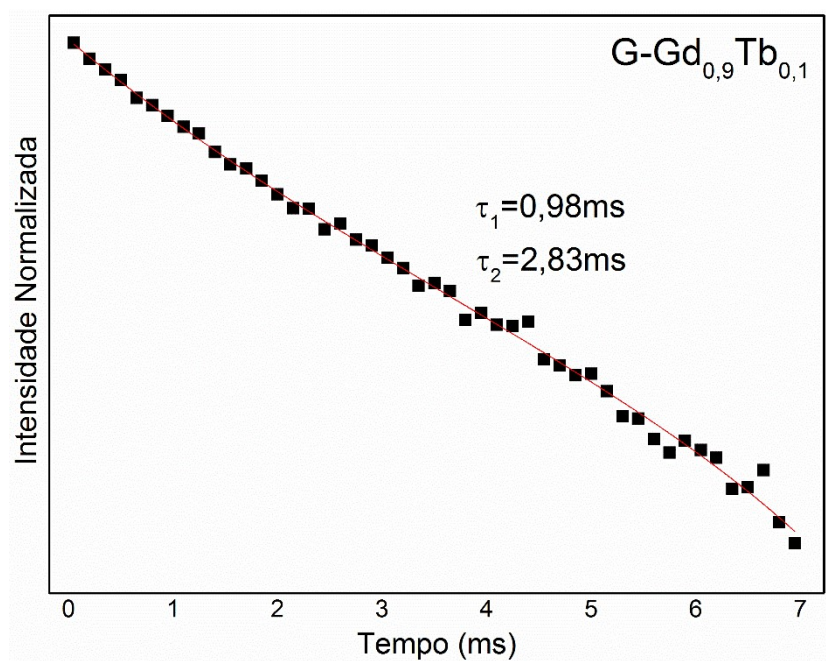


Figura 82: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 370 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 544 \text{ nm}$

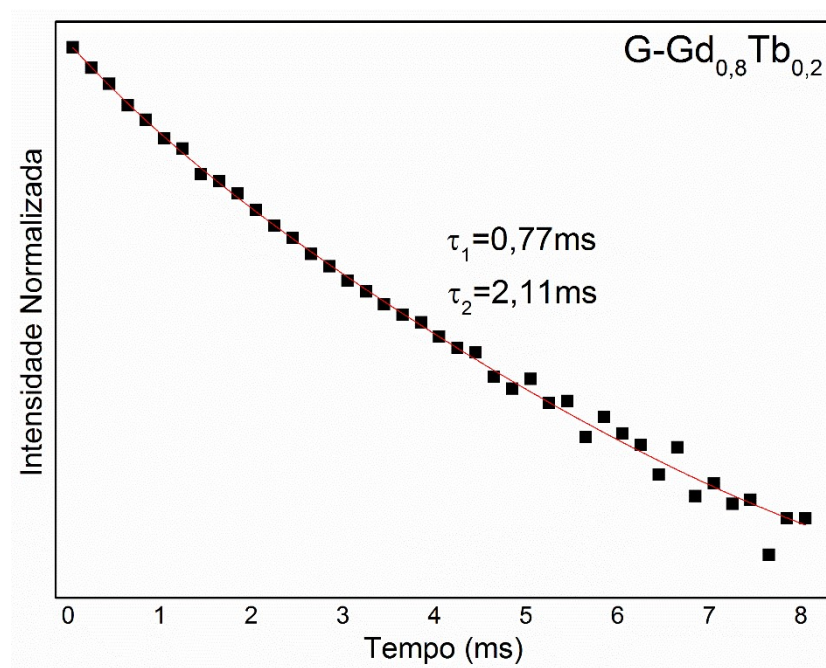


Figura 83: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 370 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 544 \text{ nm}$

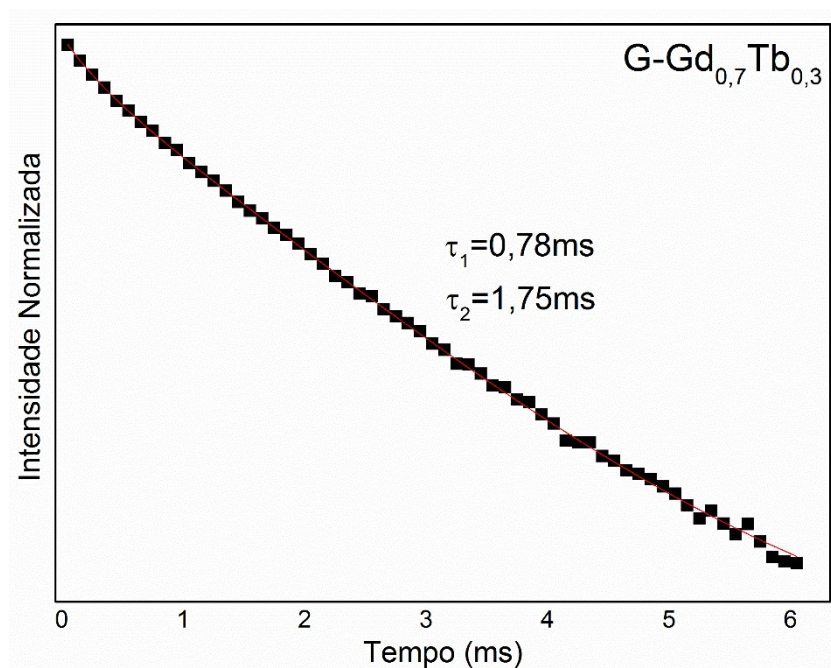


Figura 84: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 370\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 544\text{nm}$

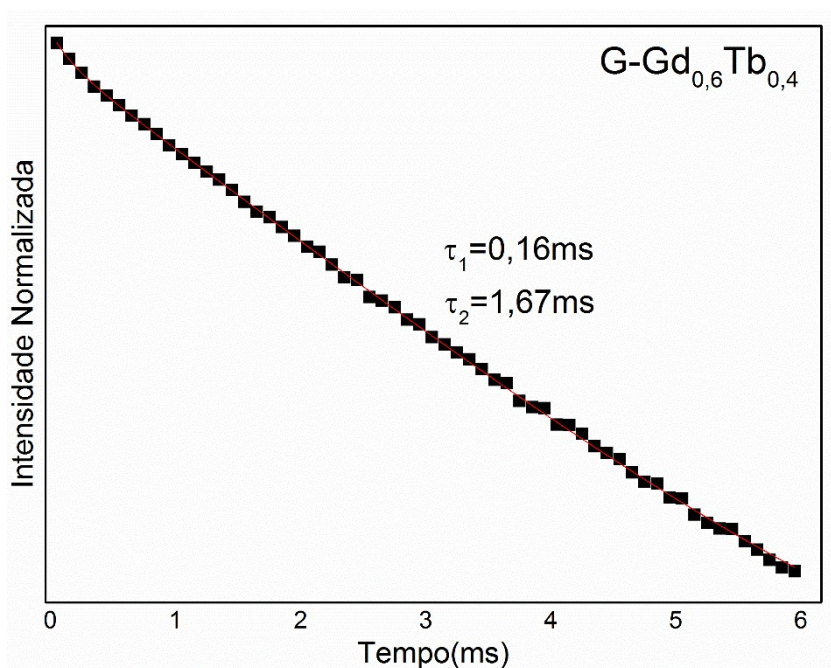


Figura 85: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 370\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 544\text{nm}$

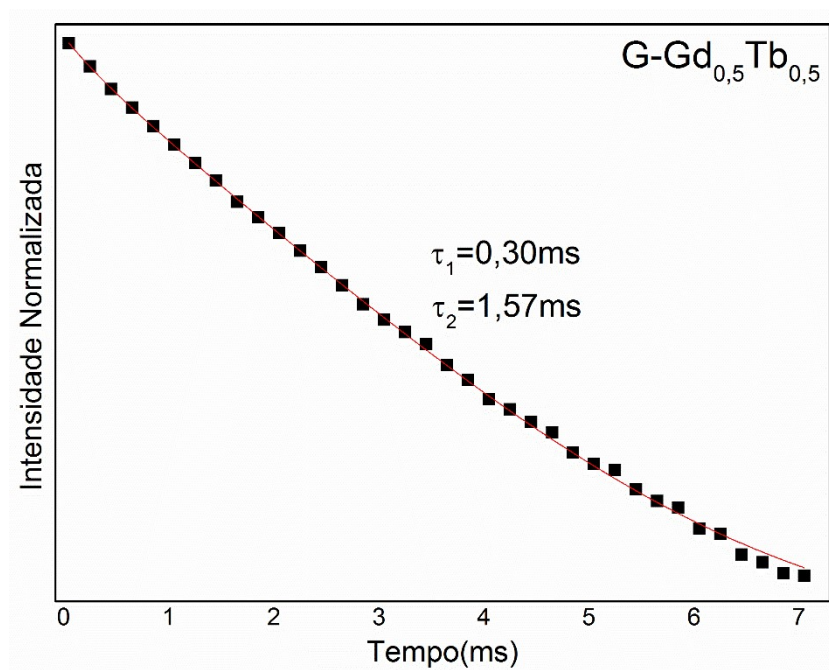


Figura 86: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 370\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 544\text{nm}$

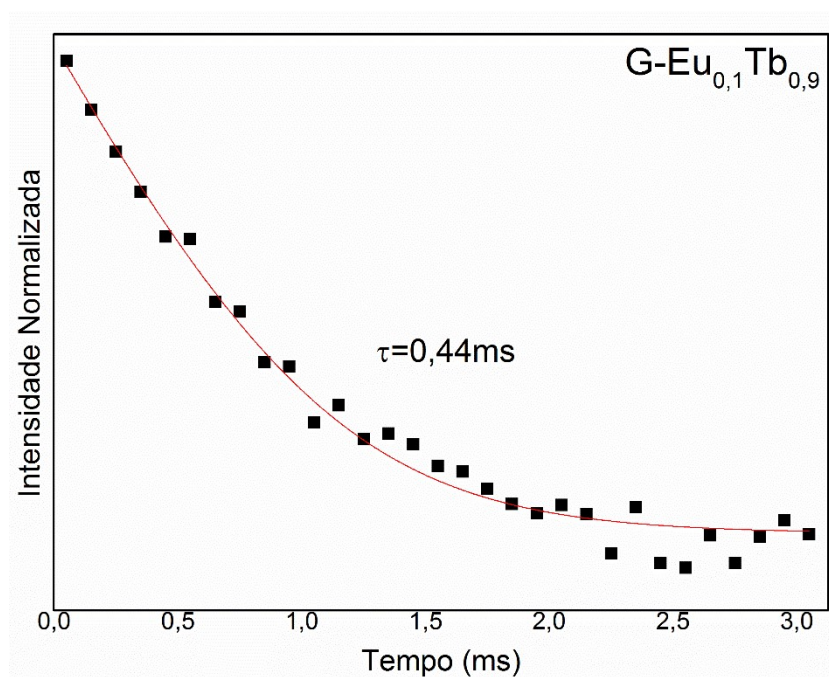


Figura 87 Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 395\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 615\text{nm}$

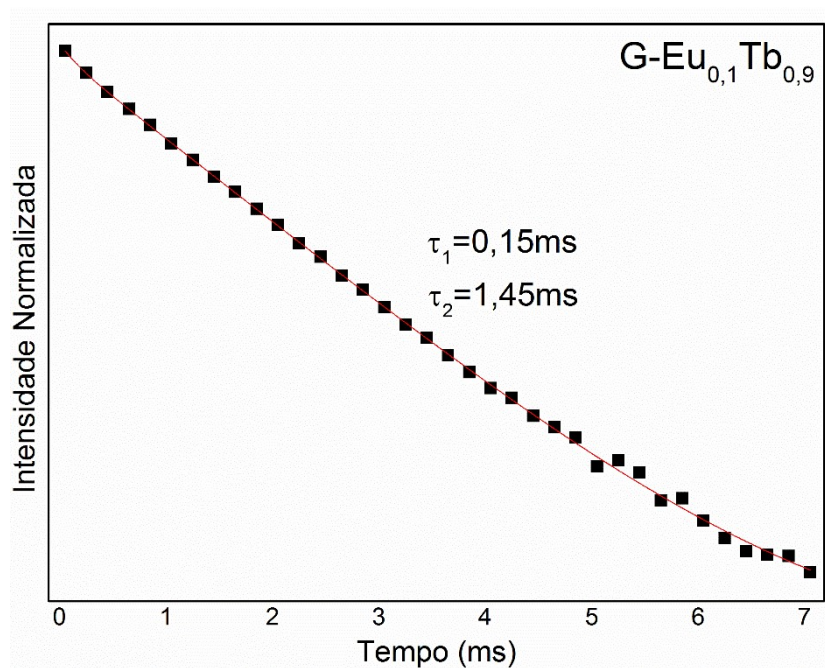


Figura 88: Curva de decaimento radiativo com $\lambda_{ex} = 370\text{nm}$ e $\lambda_{em} = 544\text{nm}$