



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental

ETELINO JOSÉ MONTEIRO VERA CRUZ FEIJÓ DE MELO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E
EFEITO FOTOTÉRMICO EM NANOFÍBRAS DE
COMPÓSITOS A BASE DE PVA CONTENDO
Ln-MOFs E NANOPARTÍCULAS DE
Au/YVO₄:Yb,Er e Fe₃O₄**

Recife
2017

Etelino José Monteiro Vera Cruz Feijó de Melo

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E
EFEITO FOTOTÉRMICO EM NANOFÍBRAS DE
COMPÓSITOS A BASE DE PVA CONTENDO
Ln-MOFs E NANOPARTÍCULAS DE
Au/YVO₄:Yb,Er e Fe₃O₄**

*Trabalho apresentado ao Programa
de Pós-Graduação em Química do
Centro de Ciências Exatas e da
Natureza da Universidade Federal de
Pernambuco como requisito para a
obtenção do grau de Doutor em*

Orientadores: Prof. Dr.
Severino Alves Junior (DQF –
UFPE)

Prof. Dr. Celso Pinto de Melo
(DF – UFPE)

Coorientadores: Prof. Dr.
Kleber Gonçalves B.
Alves (DEMEC – UFPE)

Prof. Dr. Marcelo Oliveira
Rodrigues (UNB)

*Agência Financiadora: CNPq.

Recife
2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB4-1758

M528e Melo, Etelino José Monteiro Vera Cruz Feijó de.
Estudo das propriedades fotofísicas e efeito fototérmico em nanofibras de compósitos a base de PVA contendo Ln-MOFs e nanopartículas de Au/YVO₄:Yb,Er e Fe₃O₄/ Etelino José Monteiro Vera Cruz Feijó de Melo . – 2017.
186 f.: fig., tab.

Orientador: Severino Alves Júnior
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental. Recife, 2017.
Inclui referências e anexos.

1. Química Inorgânica. 2. Novos materiais 3. Nanotecnologia. 4. Eletrofição I. Alves Júnior, Severino (Orientador). II. Título.

546 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2018-14

ETELINO JOSÉ MONTEIRO VERA CRUZ FEIJÓ DE MELO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS E EFEITO
FOTOTÉRMICO EM NANOFIBRAS DE COMPOSITOS A BASE DE
PVA CONTENDO Ln-MOFs E NANOPARTÍCULAS DE
Au/YVO₄:Yb,Er E Fe₃O₄**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: 10/03/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Severino Alves Junior (Orientador)

Departamento de Química
Universidade Federal de Sergipe

Prof. Marcos Malta dos Santos

Instituto de Química
Universidade Federal da Bahia

Prof. Eduardo Padrón Hernández

Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Beate Saegesser Santos

Departamento de Ciências Farmacêuticas
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Juliana Angeiras Batista da Silva

Centro Avançado do Agreste
Universidade Federal de Pernambuco

À minha mãe, ao meu pai, aos meus irmãos, à minha esposa, à minha filha e
aos meus cunhados.

Este trabalho é dedicado especialmente a vocês que me deram forças para
continuar.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, que tudo criou. A minha mãe a eterna guerreira, que todo dia me mostra como vencer as batalhas da vida. Mãe, muito obrigado por tudo, e principalmente por ser essa pessoa maravilhosa e inspiradora em minha vida. Ao meu pai, que sempre me proporcionou a melhor educação possível e as vezes até impossível. Muitas horas de discussão me mostraram como ser um ser pensante, paciente e crítico com as coisas do mundo, além de gostar de Elvis. Ao meu irmão, esse sim, também me inspirou e me mostrou como saber lidar com as relações interpessoais. Ele deveria ser professor nisso, é um verdadeiro doutor no assunto. Minha irmã Pel, que mesmo distante, tenho certeza que emana muitas energias positivas para mim, é notório isso. Minha esposa Marcela Gomes de Miranda Brito Monteiro Vera Cruz Feijó de Melo, minha eterna companheira, que como próprio nome dela já diz, pois aceitou colocar todo o meu sobrenome no seu. Esteve todo momento ao meu lado me dando força para eu chegar ao fim desta etapa. A minha filhinha de 1 ano, Celina Maria que sempre sorrindo me ensina que a vida é para ser vivida com felicidade. Minha cunhada-irmã Jacqueline que sempre conversou comigo quando eu ficava só, mesmo que fossem aperreios, mas ela sempre estava ali; e sei que posso contar com ela para o que der e vier. Ao meu cunhado Myrtson, que me ajudou em minha formação como pessoa. Ao meu sogro Marcelo, grande figura, amigo e parceiro. Minha sogra, Dona Roza, sempre com muita religiosidade nos ensina a viver. Aos cavaleiros de aço, sem cosmo, da outra dimensão, Saulo, Filipinho e Herbert que nunca deixam o “cara cair”. Ao meu orientador Severino Alves Junior pelos ensinamentos, discussões, sempre proveitosas e pela paciência em me orientar em todos os momentos do desenvolver deste trabalho. Ao meu eterno orientado Celso Pinto de Melo uma pessoa extremamente ética, competente e inspiradora. A Kleber, Paula e Guilherme, uma família de eternos amigos. Aos meus amigos da UFPE Marcelo Moreno, Wagner Cesar, Patrícia, Sergio da microscopia do DF (sabe tudo de microscópio), Renata Francisca. A Clécio Gomes dos Santos grande amigo e companheiro que contribuiu bastante para a minha formação, me dando as diretrizes iniciais para o meu desenvolvimento como estudante de pós

graduação além de ter me ajudado muito em diversos aspectos. Aos meus amigos do IFPE Welliton, Cláudio Uiêda, Claudio Perdigão, Otávio, Ronaldo, Magadã (pessoa que tenho a certeza que sempre poderei contar), Ana Patricia, Davson, Daricson, Kilma, Erick, Francisca, Diego e toda a equipe. Ao IFAL campus Maceió pela oportunidade do uso de seu microscópio eletrônico de varredura. Do IFAL destaco a equipe que faz a coordenação de química Johnatan, Alan John, Jonas, Phabyanno, Demetrius e Joacy, esses serão meus eternos amigos. Ao meu parceiro Anderson Bomfim por todo o companheirismo. Ao CNPq pela bolsa de doutorado fornecida.

*“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais volta ao seu tamanho
original”.*

Albert Einstein

Resumo

No presente trabalho é mostrado a obtenção de novos materiais compósitos a base de PVA sob a forma de nanofibras. Foram estudadas as propriedades luminescentes, magnéticas, morfológicas, estruturais e térmicas das nanofibras preparadas. Através da preparação de nanofibras luminescentes compostas por duas redes de coordenação (LnMOF onde Ln = Eu^{3+} ou Tb^{3+}) reportamos pela primeira vez na literatura nanofibras luminescentes a base de LnMOFs. De acordo com a incorporação das diferentes LnMOF na matriz de PVA, e da mistura em proporções distintas dessas mesmas MOFs, obtivemos cinco tipos de nanofibras compostas por LnMOFs de Ln(DPA)(H₂DPA), em que Ln = íons Tb^{3+} ou Eu^{3+} , sendo a primeira nanofibra a de EuMOF, a segunda de TbMOF, enquanto que a terceira, quarta e quinta foram fibras contêm as duas LnMOFs no mesmo sistema, variando apenas a proporção TbMOF:EuMOF na seguinte ordem: 95:0,5, 80:20 e 50:50, respectivamente, obtendo assim sistemas que apresentavam diferentes coordenadas de cor na emissão, quando excitadas com radiação ultravioleta. Outro tipo de nanofibras foram preparadas: nanofibras bifuncionais, luminescentes e magnéticas de LnMOF (onde Ln= Eu^{3+} ou Tb^{3+}) e nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4 _NF). Foi verificado que a depender do núcleo metálico utilizado na LnMOF, essas nanofibras apresentam uma emissão que pode ser verde (núcleo de Tórbio) ou vermelha (núcleo de Európio). Enquanto que observou-se um comportamento superparamagnético quando realizadas as medidas de suscetibilidade magnética. Esta característica magnética é típica das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4 _NP), como verificado. Por fim no último tipo de nanofibras estudada, foram incorporadas nanopartículas de ouro (Au_NP) a matriz de PVA, junto com ortovanadato de ítrio codopado com itórbio e érbio (YVO_4 :Yb,Er). Essas nanofibras apresentam um comportamento fototérmico, isto é, aumenta a sua temperatura quando excitadas com um laser em 980 nm, além de luminescerem através da emissão que ocorre pelo fenômeno de transferência de energia por conversão ascendente (*upconversion*). Ainda foi possível verificar, pela primeira vez na literatura, a transferência de energia entre o YVO_4 :Yb,Er e as Au_NP, pois a incorporação do YVO_4 :Yb,Er aumenta a eficiência do fenômeno fototérmico, diminuindo o tempo de resposta do aquecimento do material pela incidência do laser em 980 nm. Este fato ocorre uma vez que o YVO_4 :Yb,Er emite próximo a 535 nm, que é a região de absorção plasmônica das Au_NP. Dessa forma o ouro passa a ser excitado tanto de forma direta pelo laser, quanto de forma indireta, o que se dá através do YVO_4 :Yb,Er, o que diminui pela metade o tempo de resposta fototérmica do material.

Palavras-chave: Eletrofiação. Luminescência. Nanopartículas. MOFs; Magnetita. Conversão ascendente de energia.

Abstract

In this work it is presents new composites materials based on PVA matrix onto nanofibres form. The luminescent, magnetic, morphological, structural and thermal properties of the nanofibers were studied. Through the preparation of luminescent nanofibers composed of two metal - organic framework (LnMOF where Ln = Eu^{3+} or Tb^{3+}) we report for the first time about luminescent nanofibers with LnMOFs. Due to the incorporation of the different LnMOF in the PVA matrix, and the mix in different proportions of these MOFs, we obtained five nanofibers composed of LnMOFs of Ln (DPA) (H2DPA), where Ln = ions Tb^{3+} or Eu^{3+} , where EuMOF is the first nanofiber and TbMOF the second, while the third, fourth and fifth were fibers contain the two different LnMOFs in the same system, where the ratio TbMOF: EuMOF are: 95: 0.5, 80:20 And 50:50, respectively, so we obtaining systems that have different emission color coordinates when excited with ultraviolet radiation. Was also prepared bifunctional nanofibers: luminescent and magnetic with LnMOF (where Ln = Eu^{3+} or Tb^{3+}) and magnetite nanoparticles (Fe_3O_4 _NF). It has been found that depending on the metal core used in the LnMOF, these nanofibers have an emission that can be either green (Terbio nucleus) or red (Europium nucleus). While a superparamagnetic behavior was observed when measurements of magnetic susceptibility were performed. This magnetic characteristic is typical of magnetite nanoparticles (Fe_3O_4 _NP), as verified. Finally, in the last type of nanofibers studied, gold nanoparticles (Au _NP) were incorporated into the PVA matrix, together with yttrium orthovanadate coded with ytterbium and erbium (YVO_4 : Yb, Er). These nanofibers have a photothermal behavior, that is, they increase their temperature when excited with a laser at 980 nm, as well as luminescerem through the emission that occurs by the phenomenon of energy transfer by upconversion. It was also possible to verify, for the first time in the literature, the energy transfer between YVO_4 : Yb, Er and Au _NP, because the incorporation of YVO_4 : Yb, Er increases the photothermal phenomenon efficiency, decreasing the heating response time of the The incidence of the laser at 980 nm. This fact occurs since the YVO_4 : Yb, Er emits near 535 nm, which is the region of plasmonic absorption of Au _NP. In this way the gold is excited both directly by the laser and indirectly, which occurs through YVO_4 : Yb, Er, which reduces the photothermal response time of the material by half.

Keywords: Electrospinning. Luminescence. Nanoparticles. MOFs. Magnetite. Upconversion.

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema mostrando como ocorre a formação do cone de Taylor a partir da aplicação de uma alta-tensão. α é o ângulo do semi-vertical do cone.

Figura 2: Esquema mostrando as possibilidades de aplicações das nanofibras poliméricas obtidas através da técnica de electrospinning.

Figura 3: Esquema de um aparato de eletrofiação.

Figura 4: Representação das forças eletroestáticas de coesão e de repulsão em uma gota submetida ao processo de eletrificação.

Figura 5: Mecanismos de de-excitação das moléculas no estado excitado.

Figura 6: Diagrama de Jablonski para os fenômenos de (a) fluorescência e (b) fosforescência.

Figura 7: Curvas de decaimento típicas em processos de fluorescência e fosforescência.

Figura 8: Representação do mecanismo de transferência de energia por ressonância de Förster.

Figura 9: Mecanismo simplificado de transferência de energia: do ligante (T_1) para o nível de baixa energia do íon lantanídeo em (a), do ligante (S_1) para o nível (N_1) do lantanídeo em (b) e do ligante (S_1) para o nível (N_2) do lantanídeo em (c).

Figura 10: Esquema dos níveis de energia envolvidos no processo de transferência de energia ligante metal.

Figura 11: Transferência de energia em processos ETU. (a) Transferência de energia por absorção do estado excitado, (b) Transferência sucessiva de energia e (c) upconversion por relaxação cruzada.

Figura 12: Transferência de energia em processos ETU. (a) Sensibilização cooperativa e (b) Luminescência cooperativa.

Figura 13: Estrutura química do álcool polivinílico (PVA).

Figura 14: Ligantes orgânicos que são mais tradicionalmente utilizados nas sínteses das MOFs.

Figura 15: Em (a) exemplo de uma ligação cruzada em uma rede de coordenação (a fraca coordenação dos ânions de sulfonato de trifluormetano, não é mostrada). (b) Exemplo de uma rede de coordenação que também é um polímero de coordenação 3D.

Figura 16: Estrutura da cela unitária da magnetita. Os círculos com borda cinza representam íons em posições tetraédricas (ou número de coordenação quatro) e os círculos pretos representam íons em posições octaédricas (ou de coordenação seis).

Figura 17: Comportamento magnético típico de um material ferromagnético.

Figura 18: Curva de magnetização típica de um nanomaterial superparamagnético, com coercividade e remanência iguais ou muito próximos de zero.

Figura 19: Esquema representando a ressonância plasmônica.

Figura 20: Posição dos picos dos plasmons de ressonância em função do diâmetro das nanopartículas de ouro em água. Os círculos são valores calculados, triângulos são valores experimentais. A linha se refere ao ajuste da curva pela Eq. 5.

Figura 21: Estrutura química do ácido piridino 2,6 – dicarboxílico (H₂DPA).

Figura 22: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos cristais de (a) EuMOF e (b) TbMOF, após macerados.

Figura 23: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das nanofibras de (a) PVA, (b) EuMOF, (c) TbMOF, (d) EuMOF e (e) distribuição de diâmetro das nanofibras de LnMOFs.

Figura 24: Espectro de excitação da (linha vermelha) EuMOF e das nanofibras de (linha preta) EuMOF@PVA com emissão em 615 nm.

Figura 25: Espectros de emissão (linha vermelha) EuMOF e das nanofibras de (linha preta) EuMOF@PVA com excitação em 310 e 280 nm respectivamente.

Figura 26: Curvas de tempo de decaimento do (a) EuMOF e (b) das nanofibras de EuMOF@PVA, obtidas à temperatura ambiente, sob uma excitação de 310 e 280 nm respectivamente, e emissão em 615 nm referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. A linha sólida vermelha corresponde ao melhor ajuste da curva ($R > 0,99$).

Figura 27: Refinamento Rietveld. (a) [Eu(DPA)(HDPA)] e (b) [Tb(DPA)(HDPA)]. Os dados experimentais, são indicados como círculos azuis. O melhor ajuste experimental é dado pela linha verde, enquanto que a diferença entre os dados experimentais e o ajuste é mostrado na linha vermelha. Barras pretas e verticais indicam as posições angulares das reflexões permitidas de Bragg. Fatores de confiabilidade do refinamento são: Rp: 9,22; Rwp: 12,51; χ^2 : 2,10; RF²: 5,25 e Rp: 7,77; Rwp: 11,54; χ^2 : 1,56; RF²: 3,05. Em (c), tem-se a representação da estrutural cristalográfica do [Ln(DPA)(HDPA)].

Figura 28: Espectro de excitação da nanofibras de TbMOF@PVA (linha preta) e da TbMOF (linha verde). As linhas vermelhas são a deconvolução dos picos sobrepostos da excitação da TbMOF@PVA.

Figura 29: Espectro de emissão das nanofibras de TbMOF@PVA (linha preta sólida) e TbMOF (linha verde). No detalhe, microscopia de fluorescência das nanofibras excitadas em 254 nm).

Figura 30: Curvas de tempo de vida da (a) TbMOF e das (b) nanofibras de TbMOF@PVA obtidas à temperatura ambiente sob a excitação de 310 e 280 nm respectivamente, monitorando a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ a 543 nm. As linhas verdes sólidas correspondem ao melhor ajuste ($R > 0,99$).

Figura 31: Espectros de emissão das nanofibras de $Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA$, $Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA$ e $Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA$ excitados em 280 nm.

Figura 32: Diagrama de cromaticidade (obtido com o software Spectra Lux da ponto quântico) os pontos marcados para as nanofibras obtidas. A imagem mostra uma respectivas fotografias das nanofibras, quando excitadas a 254 nm.

Figura 33: Curva de decaimento de tempo de vida do $Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA$ adquirido à temperatura ambiente sob excitação de 280 nm. Em (a) tem-se a monitorada a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do Eu^{3+} e em (b) a ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ do Tb^{3+} . A linha vermelha sólida corresponde ao melhor ajuste ($R > 0,99$).

Figura 34: Curva de decaimento de tempo de vida do $Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA$ adquirido à temperatura ambiente sob excitação de 280 nm. Em (a) tem-se a monitorada a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do Eu^{3+} e em (b) a ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ do Tb^{3+} . A linha vermelha sólida corresponde ao melhor ajuste ($R > 0,99$).

Figura 35: Curva de decaimento de tempo de vida do $Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA$ adquirido à temperatura ambiente sob excitação de 280 nm. Em (a) transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do Eu^{3+} e em (b) a ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ do Tb^{3+} . A linha vermelha sólida corresponde ao melhor ajuste ($R > 0,99$).

Figura 36: Microscopia eletrônica de (a) varredura e (b) transmissão das nanopartículas de Fe_3O_4 . Em (c) é apresentado o histograma do diâmetro das nanopartículas medidos a partir de (b).

Figura 37: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de (a) $TbMOF$ e de (b) $EuMOF$ após as amostras serem maceradas.

Figura 38: MEV das amostras de (a) e (b) $Fe_3O_4/TbMOF@PVA_NF$ e (c) e (d) $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$. As setas vermelhas indicam os aglomerados de $Fe_3O_4_NP$ formados.

Figura 39: Histograma dos diâmetros das nanofibras de (a) $Fe_3O_4/TbMOF@PVA_NF$ e (b) $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$.

Figura 40: Histograma dos diâmetros das nanofibras de (a) $Fe_3O_4/TbMOF@PVA_NF$ e (b) $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$, excluindo as medidas que apresentaram diâmetros maiores do que 500 nm.

Figura 41: Difrátogramas de raio-x das amostras (a) $Fe_3O_4_NP$, (b) $Fe_3O_4/TbMOF@PVA_NF$ e (c) $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$.

Figura 42: Espectros de excitação da $TbMOF$ (em linha verde sólida) e das $Fe_3O_4/TbMOF@PVA_NF$ (em linha preta sólida) com emissão em 543 nm.

Figura 43: Espectros de emissão da $TbMOF$ (em linha preta sólida) e das $Fe_3O_4/TbMOF@PVA_NF$ (linha verde sólida) com excitação em 280 nm.

Figura 44: Curva de tempo de vida das nanofibras de $Fe_3O_4/TbMOF@PVA_NF$ obtidas à temperatura ambiente sob a excitação de 280 nm, em que a transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ a 543 nm foi monitorada. A linha verde sólida corresponde ao melhor ajuste ($R > 0,99$).

Figura 45: Espectro de excitação da EuMOF (linha sólida vermelha) e das nanofibras de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF}@PVA_NF$ (linha sólida preta) com emissão em 615 nm.

Figura 46: Espectros de emissão (em linha sólida preta) EuMOF e das nanofibras de (linha sólida vermelha) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF}@PVA_NF$ com excitação em 310 nm e 280 nm respectivamente.

Figura 47: Curva de tempo de decaimento da $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF}@PVA_NF$, obtidas à temperatura ambiente, sob uma excitação de 280 nm e emissão em 615 nm referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. A linha sólida vermelha corresponde ao melhor ajuste da curva ($R > 0,99$).

Figura 48: Interface do software LUMPAC - Lanthanide Luminescence Software - version 1.2.0 utilizado para o cálculo que define os parâmetros espectroscópicos de compostos de lantanídeos.

Figura 49: Diagrama de cromaticidade (obtido com o software com Spectra Lux da Ponto Quântico) os pontos marcados para as nanofibras obtidas.

Figura 50: Propriedades magnéticas de Fe_3O_4_NP . No detalhe um aumento da região próxima a zero, mostrando a pequena magnetização remanescente do ciclo de histerese.

Figura 51: Propriedades magnéticas das nanofibras de (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@PVA_NF$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF}@PVA_NF$ e (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF}@PVA_NF$. No detalhe um aumento da região próxima a zero, mostrando a pequena magnetização remanescente do ciclo de histerese.

Figura 52: Fotografia da montagem experimental utilizada no preparo das nanofibras.

Figura 53: Espectro de absorção de 400 – 1000 nm da dispersão de ouro coloidal obtida.

Figura 54: Fotografia das nanofibras de $\text{Au_NP}/\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}@PVA_NF$ obtidas através do método de eletrofiação.

Figura 55: Microscopia eletrônica de varredura para as respectivas nanofibras: (a) e (b) $\text{Au_NP}@PVA_NF$, (c) e (d) $\text{YVO}_4:\text{Er,Yb}@PVA_NF$ e (e) e (f) $\text{Au_NP}/\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}@PVA_NF$.

Figura 56: Histograma da medida dos diâmetros das respectivas: (a) $\text{Au_NP}@PVA_NF$, (b) $\text{YVO}_4:\text{Er,Yb}@PVA_NF$ e (c) $\text{Au_NP}/\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}@PVA_NF$.

Figura 57: Microscopia eletrônica de varredura das partículas de $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$.

Figura 58: Espectro de EDS e EDS semiquantitativo (detalhe) das nanofibras de $\text{Au_NP}/\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}@PVA$.

Figura 59: Mapas de EDS das nanofibras de $\text{Au_NP}/\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}@PVA_NF$.

Figura 60: Espectro de emissão do $\text{YVO}_4:\text{Er,Yb}$ excitado em 327 nm.

Figura 61: Espectro de emissão de $\text{YVO}_4:\text{Er},\text{Yb}$ excitado com laser 980 nm (2500 mW).

Figura 62: Espectro de emissão do $\text{YVO}_4:\text{Er},\text{Yb}@PVA_NF$ excitado em 317 nm.

Figura 63: Espectro de emissão de $\text{YVO}_4:\text{Er},\text{Yb}@PVA_NF$ excitado com laser 980 nm (2500 mW).

Figura 64: Fotografia das nanofibras de $\text{YVO}_4:\text{Er},\text{Yb}@PVA$ sob a incidência do laser (980 nm) a uma potência de 2500 mW. Em (a) com a luz ambiente acesa e em (b) no escuro. A luz vermelha observada em (a) é a luz guia do laser.

Figura 65: Sobreposição do espectro de absorção das nanopartículas de ouro com o espectro de emissão do $\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}$, excitado com o laser em 980 nm.

Figura 66: Espectros de emissão do $\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}$ (em linha verde sólida), $\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}_NF$ (em linha preta sólida) e das $\text{Au_NP}/\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}@PVA_NF$ (em linha vermelha sólida). Em linha azul tracejada é apresentado o espectro de absorção das nanopartículas de ouro.

Figura 67: Curvas de decaimento do $\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}$, $\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}@PVA_NF$ e das $\text{Au_NP}/\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}@PVA_NF$, sob a excitação em 327 nm.

Figura 68: Montagem experimental utilizada para aferir a temperatura da dispersão de ouro coloidal, quando excitada com o laser em 980 nm.

Figura 69: Curva de aquecimento da dispersão de ouro coloidal, a partir da excitação da amostra com laser em 980 nm a uma potência de 4,5 W.

Figura 70: Montagem experimental para a medida de temperatura das amostras sólidas (nanofibras), em função do aquecimento da amostra com o laser de comprimento de onda igual a 980 nm.

Figura 71: Imagens termográficas para as amostras (a) $\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}@PVA_NF$, (b) $\text{Au_NP}@PVA_NF$ e (c) $\text{Au_NP}/\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}@PVA_NF$. As imagens foram feitas com o laser (980 nm) ligado (on) e desligado (off).

Figura 72: Exemplo de imagem termográfica mostrando o ponto (no centro da cruz em destaque) onde foi aferida a temperatura das amostras.

Figura 73: Curvas de aquecimento das amostras, temperatura em função do tempo para o laser ligado e desligado.

Figura 74: Diagrama de energia simplificado mostrando o mecanismo de absorção, transferência de energia e emissão de $\text{Au_NP}/\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}@PVA_NF$.

Lista de Tabelas

Tabela 1: Os vários tipos de luminescência e os respectivos efeitos causadores¹.

Tabela 2: Parâmetros experimentais de (Ω_2 , Ω_4), taxas de emissões radiativas (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e tempo de vida (τ) de EuMOF@PVA e de EuMOF.

Tabela 3: Valores de tempos de vida para as nanofibras de TbMOF@PVA, Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA, Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA e Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA.

Tabela 4: Parâmetros experimentais de (Ω_2 , Ω_4), taxas de emissões radiativas (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e tempo de vida (τ) de Fe₃O₄/EuMOF@PVA_NF.

Tabela 5: Coordenadas de cor para os respectivos materiais.

Tabela 6: Coercividade e magnetização de saturação das nanopartículas de Fe₃O₄ e das nanofibras Fe₃O₄@PVA, Fe₃O₄/TbMOF@PVA_NF e Fe₃O₄/EuMOF@PVA_NF.

Tabela 7: Tempos de vida do estado excitado de YVO₄:Yb,Er, YVO₄:Yb,Er@PVA_NF e das Au_NP/YVO₄:Yb,Er@PVA_NF.

Tabela 8: Temperaturas máximas atingidas pelas amostras e tempos mínimos necessários para as amostras atingirem a temperatura máxima.

Sumário

1	Introdução	18
2	Descrição de técnicas e propriedade dos materiais	19
2.1	Eletrofiação	19
2.1.1	<i>Um breve histórico da técnica de eletrofiação:</i>	19
2.1.2	<i>A técnica de eletrofiação</i>	21
2.2	Luminescência (Fluorescência e Fosforescência)	24
2.3	Transferência de Energia	28
2.3.1	<i>Transferência de Energia por Ressonância de Förster:</i>	28
2.3.2	<i>Transferência de energia ligante-metal em compostos de coordenação com íons lantanídeos.</i>	30
2.3.3	<i>Transferência de Energia por Conversão Ascendente</i>	33
2.4	Polímeros	36
2.5	Redes de Coordenação Metal-Orgânica (MOF)	37
2.6	Materiais Compósitos	41
2.7	Propriedades Magnéticas de Nanopartículas de Magnetita (Fe_3O_4)	43
2.8	Ressonância Plasmônica	45
3	Nanofibras de LnMOF@PVA: Transferência de energia e dispositivos emissores de múltiplas cores	48
3.1	Introdução	48
3.2	Objetivo:	50
3.2.1	<i>Objetivo Geral</i>	50
3.2.2	<i>Objetivos Específicos</i>	50
3.3	Parte Experimental	51
3.3.1	<i>Síntese das MOFs</i>	51
3.3.2	<i>Preparação dos Nitratos de Lantanídeos</i>	51
3.3.3	<i>Síntese das MOFs</i>	52
3.3.4	<i>Preparação das LnMOFs@PVA por eletrofiação</i>	52
3.4	Resultados e Discussão	56
3.4.1	<i>Análise Morfológica das Nanofibras</i>	56
3.4.2	<i>Fotoluminescência</i>	58
3.5	Conclusões	72
4	Preparação e Caracterização de Nanofibras Bifuncionais Magnéticas e Luminescentes de Fe_3O_4/LnMOF@PVA	73

4.1	Introdução	73
4.2	Objetivos	75
4.2.1	<i>Objetivo Geral:</i>	75
4.2.2	<i>Objetivos Específicos:</i>	75
4.3	Parte Experimental	76
4.3.1	<i>Síntese das nanopartículas de magnetita</i>	76
4.3.2	<i>Síntese das MOFs</i>	76
4.3.3	<i>Preparação das nanofibras por eletrofição.</i>	76
4.3.4	<i>Caracterização dos Materiais</i>	77
4.4	Resultados e Discussão	79
4.4.1	<i>Análise Morfológica das Nanofibras</i>	79
4.4.2	<i>Análise da estrutura cristalina das nanofibras</i>	82
4.4.3	<i>Fotoluminescência</i>	83
4.4.4	<i>Magnetismo</i>	92
4.5	Conclusões.....	96
5	“Upconversion”, Propriedades Fototérmicas e Transferência de Energia em Nanofibras de Au/YVO₄:Yb,Er@PVA.....	98
5.1	Introdução	98
5.2	Objetivos	100
5.2.1	<i>Objetivo Geral:</i>	100
5.2.2	<i>Objetivos Específicos:</i>	100
5.3	Parte Experimental	101
5.3.1	<i>Síntese das Nanopartículas de Ouro.</i>	101
5.3.2	<i>Síntese do Ortovanadato de Ítrio Codopado com Érbio e Itérbio</i>	101
5.3.3	<i>Preparação das Nanofibras</i>	101
5.3.4	<i>Caracterizações dos Materiais</i>	103
5.4	Resultados e Discussão	104
5.4.1	<i>Caracterização óptica da solução de nanopartículas de ouro.</i>	104
5.4.2	<i>Análise morfológica</i>	105
5.4.3	<i>Luminescência</i>	109
5.4.4	<i>Estudo Térmico</i>	117
5.5	Conclusões.....	126
6	Conclusão Geral.....	128
7	Perspectivas	129
	Referências	130

Anexos: Artigos Publicados Durante o Doutorado139

1 Introdução

Neste trabalho de tese para a obtenção do título de doutor em química, serão apresentados resultados obtidos no Laboratório de Terras Raras (BSTR) do Departamento de Química Fundamental (DQF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), em parceria com o Laboratório de Polímeros Não-Convencionais (PNC) do Departamento de Física (DF) da UFPE. Esta tese está dividida em quatro seções. Na seção 2 é feita uma revisão da literatura sobre os temas teóricos que serão tratados nas seguintes seções. Na seção 3, intitulada: “Nanofibras de LnMOF@PVA: transferência de energia e dispositivos multicores emissores de luz”, é mostrado um estudo de nanofibras poliméricas luminescentes à base de redes de coordenação luminescentes, que foi publicado na revista *Journal of Materials Chemistry C*, no ano de 2013. Na seção 4, intitulada: “Preparação e Caracterização de Nanofibras Bifuncionais Magnéticas e Luminescentes de Fe₃O₄/LnMOF@PVA”, é dada uma continuidade ao projeto desenvolvido na seção 3, uma vez que incorporamos nanopartículas de magnetita nas mesmas nanofibras de LnMOF preparadas. Por fim, na sessão 5 foi realizado o trabalho: “Upconversion, Propriedades Fototérmicas e Transferência de Energia em Nanofibras de Au/YVO₄:Yb,Er@PVA” no qual são apresentados resultados acerca de estudos de hipertemia com nanofibras contendo nanopartículas de ouro (que se constituem no agente responsável pelo aquecimento) e YVO₄ codopado com Érbio e Itérbio. Este óxido foi incorporado à nanofibra para o estudo da influência dos seus níveis de emissão radiativos sobre o aumento da temperatura do sistema, através de mecanismos de transferência de energia.

2 Descrição de técnicas e propriedade dos materiais

2.1 Eletrofiação

2.1.1 Um breve histórico da técnica de eletrofiação:

Por volta de 1600, William Gilbert observou que quando uma gota esférica de água, em uma superfície, se aproxima a uma certa distância de um âmbar que fora previamente atritado, é atraída por ele e adquire uma forma cônica. Os primeiros estudos sobre a influência de forças eletroestáticas sobre a água foram realizados por Stephen Gray por volta de 1731. Anos mais tarde, Joseph Larmor (1800) tentou explicar o comportamento de um líquido dielétrico sob a influência de uma carga elétrica. Isto provavelmente contribuiu para a invenção do que viria a ser o processo de eletrofiação (*electrospinning*), no início do século XX, o qual seria utilizado por Cooley e Morton para a produção de fibras. Cooley patenteou um sistema de eletrofiação no qual são utilizados eletrodos auxiliares para direcionar a deposição das fibras produzidas. A partir de então, diversos pesquisadores têm desenvolvido outros sistemas baseados na montagem básica da eletrofiação. Em 1914, John Zeleny publicou trabalhos sobre o comportamento de gotículas na extremidade de capilares metálicos, e seus trabalhos serviram para dar início à modelagem matemática do comportamento dos fluidos quando afetados por forças eletroestáticas. A partir do estudo da influência do campo elétrico em soluções viscosas, entre 1964 e 1969 Geoffre Ingram Taylor estudou e fundamentou a teoria da eletrofiação². Neste estudo foi explicado como se dava a formação do cone na ponta do capilar, quando a solução era submetida a um campo elétrico. Devido a isto, o cone ficou conhecido como cone de Taylor. Taylor ainda explicou que as fibras só seriam formadas se o ângulo semi-vertical do cone, em destaque na Fig. 1, fosse de aproximadamente $49,3^\circ$; somente nessa condição de equilíbrio é que poderia ser formado um jato estável capaz de produzir as fibras^{3,4}.

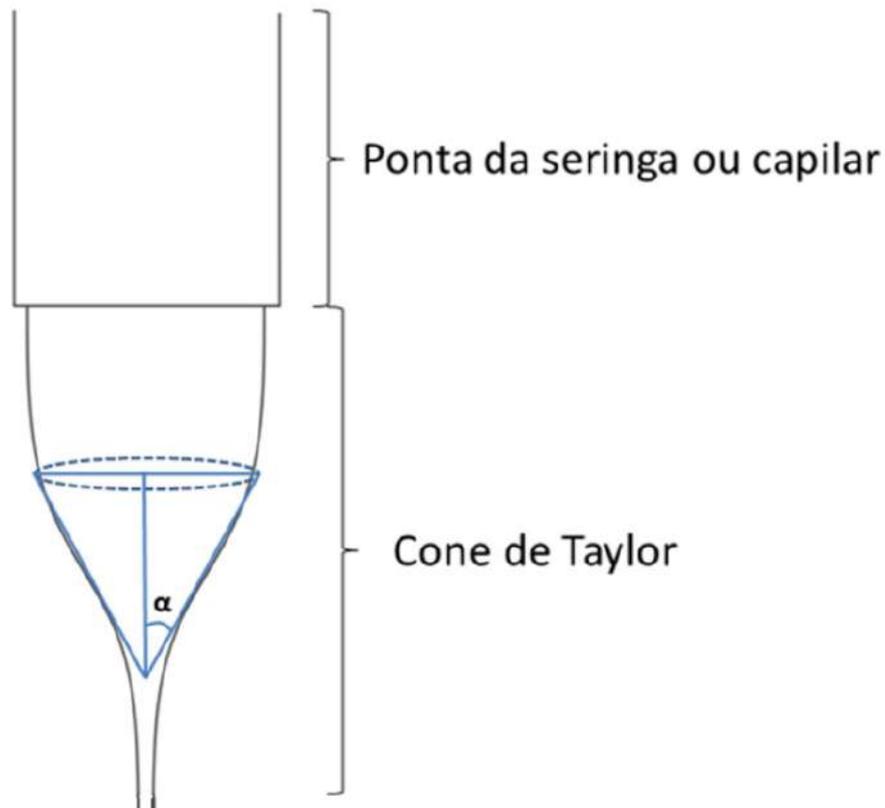


Figura 75: Esquema mostrando como ocorre a formação do cone de Taylor a partir da aplicação de uma alta-tensão. α é o ângulo do semi-vertical do cone.

A técnica de eletrospinning desperta interesse de vários pesquisadores no mundo inteiro, devido a sua fácil utilização, versatilidade e possibilidades de aplicações nas mais diversas áreas, tais como em medicina^{5,6}, biotecnologia, dispositivos eletrônicos^{7,8}, dispositivos óticos^{9,10}, etc. Na Fig. 2, podemos ver um quadro que mostra algumas possibilidades de aplicações de nanofibras poliméricas obtidas pela eletrospinning.



Figura 76: Esquema mostrando as possibilidades de aplicações das nanofibras poliméricas obtidas através da técnica de electrospinning. Fonte: próprio autor.

2.1.2 A técnica de eletrofiação

O processo de eletrofiação é um método simples e versátil para produção de nanofibras contínuas (com comprimentos entre 3 e 1000 nm) a partir de uma solução ou uma amostra de polímero fundido submetida a uma alta-tensão (tipicamente na faixa de 5 – 50 kV)¹¹. O esquema de um aparato experimental típico utilizado para este processo pode ser visualizado na Fig. 3. Na técnica de eletrofiação, um potencial elétrico é aplicado entre a solução polimérica e um anteparo metálico¹². O processo normalmente é conduzido à temperatura ambiente. Na montagem, a fonte de alta-tensão é o elemento principal, pois a tensão deve ser alta o suficiente para induzir as cargas na solução polimérica, além de criar um campo elétrico que irá atrair a solução carregada¹².

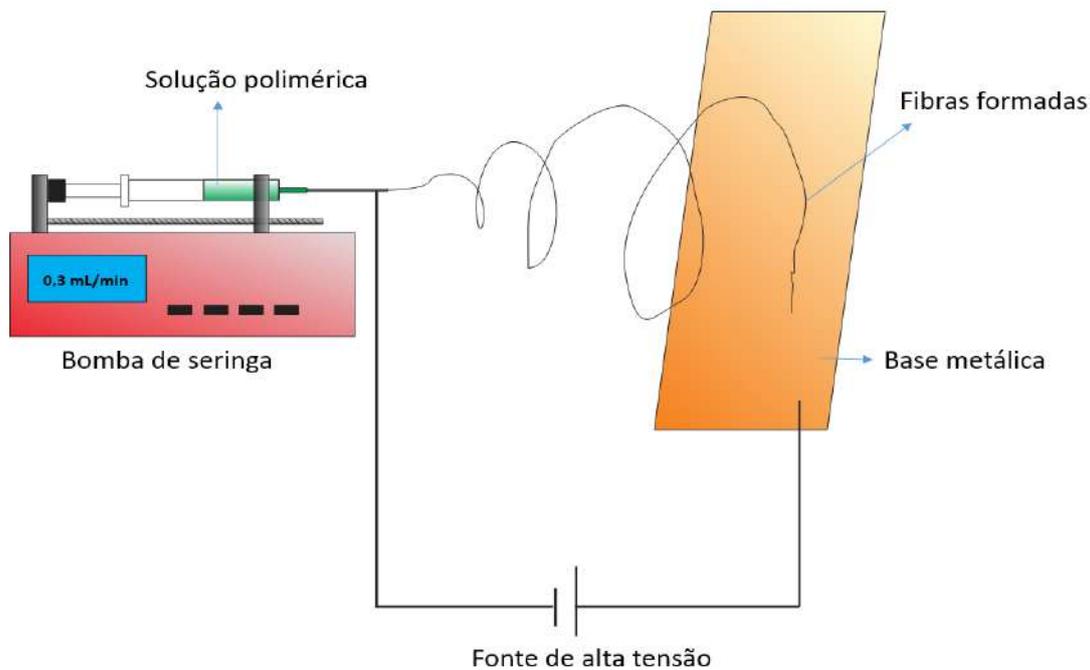


Figura 77: Esquema de um aparato de eletrofição. Fonte: próprio autor.

Quando o potencial elétrico é aplicado, a solução que se encontra na ponta da seringa adquire carga elétrica. Esta carga promoverá uma força elétrica que irá se opor à tensão superficial do líquido, como mostrado na Fig. 4. A partir da desestabilização da força de coesão do líquido, o campo elétrico gerado pela fonte tenderá a atrair as cargas que se encontram na superfície da solução. Quando o campo elétrico aplicado atinge um valor crítico, as forças elétricas repulsivas superam as forças de tensão superficial. Eventualmente, um jato de solução carregada é ejetado a partir da ponta da agulha, ocorrendo então a formação do cone de Taylor. Se o ângulo da semi-vertical do cone for próximo a $49,3^\circ$, pode ocorrer a formação das fibras. O solvente é evaporado rapidamente, devido à grande área superficial dos jatos, deixando o polímero em forma de uma fibra sólida fina e alongada. Se as forças de coesão do líquido não forem fortes o suficiente para possibilitar a alongação do material, ao invés de fibras, são ejetadas gotículas e o processo passa a ser conhecido como *electrospray*. Geoffre Ingram Taylor, a partir de medidas experimentais, chegou a propor uma equação (Eq. 1) para determinar a tensão crítica (V_c) necessária para se ter a formação do cone de Taylor^{2,3},

$$V_c^2 = 4 \frac{H^2}{L^2} \left(\ln \frac{2L}{R} - \frac{3}{2} \right) (0,117\pi\gamma R) \quad (\text{Eq. 1})$$

em que nessa equação, H é a distância entre os eletrodos, L é o comprimento do tubo capilar (agulha da seringa), R é o raio do tubo e γ é a tensão superficial do fluido [2].

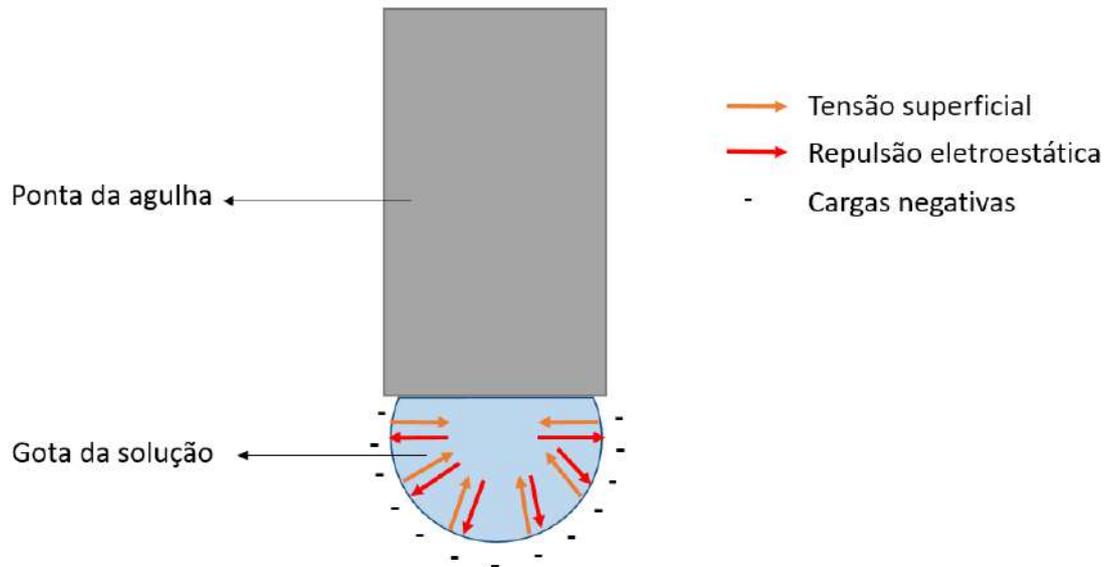


Figura 78: Representação das forças eletrostáticas de coesão e de repulsão em uma gota submetida ao processo de eletrificação. Fonte: próprio autor.

O jato formado só é estável na ponta do capilar, e logo se torna instável. Devido a isto, as fibras são depositadas no coletor de forma desordenada. Várias estratégias têm sido utilizadas para controlar a deposição das fibras, tais como a utilização de anteparos com eletrodos paralelos, para a obtenção de fibras alinhadas, ou coletores cilíndricos em constante rotação, para obtenção de fibras enroladas, etc^{7,11}.

Os parâmetros mais importantes no processo de produção das fibras por eletrificação podem ser organizados em: variáveis governadas pelas propriedades da solução, parâmetros influenciados pelas condições locais, variáveis como a pressão hidrostática no tubo capilar, diferença de potencial elétrico aplicado entre a ponta do capilar e o coletor, a distância entre o coletor e a ponta do capilar e o tipo de coletor. As variáveis dependentes da solução são: concentração, peso molecular, viscosidade, tensão superficial, condutividade, pH da solução e elasticidade. Já as que dependem das condições locais são: temperatura da solução, a umidade e a velocidade do ar na câmara ou capela^{13,14}.

Nos últimos anos, a comunidade científica também tem se preocupado com a produção de materiais unidimensionais que sejam emissores de luz, isto é, nanofibras luminescentes (fotoluminescentes e eletroluminescentes). Esses estudos visam a obtenção de novos materiais para serem aplicados em diodos emissores de luz, displays coloridos, lasers, armazenadores de dados, etc. O número de publicações que reportam a preparação de nanofibras luminescentes tem crescido de maneira substancial. Em princípio, três tipos de componentes básicos são utilizados na preparação dessas fibras: a) Tem-se as fibras de polímeros conjugados, que são geralmente utilizadas blendas poliméricas, b) são preparadas fibras utilizando compósitos híbridos de polímeros convencionais e *quantum dots*, óxidos metálicos: óxido de Zinco, óxido de titânio, etc.^{15,16}, c) por fim, uma classe que também tem crescido muito é a das nanofibras que utilizam complexos de metais de transição como material ativo para a luminescência¹⁷.

Quanto às nanofibras luminescentes que utilizam terras raras, os íons comumente utilizados são Európio (Eu), Érbio (Er), Térbio (Tb), Samário (Sm), Cério (Ce) e Disprósio (Dy). O número de nanofibras preparadas por eletrofiação contendo complexos de Európio é considerável. Nestes sistemas, em geral, as propriedades luminescentes são controladas a partir dos complexos que estão dispersos nas nanofibras¹⁷. Porém, o nosso grupo é o pioneiro na preparação de nanofibras poliméricas que utilizam MOFs luminescentes de íons de Európio e Térbio¹⁸, e a preparação e caracterização destas é descrita nesta Tese de doutorado.

2.2 Luminescência (Fluorescência e Fosforescência)

A luminescência é o fenômeno de emissão de fótons que ocorre devido ao decaimento de um estado eletrônico excitado de uma espécie. Esta palavra, que é uma tradução derivada do termo em latim *Lúcifer* (aquele que brilha), foi primeiramente introduzida pelo físico Eilhardt Wiedemann, que, em 1888, diferenciou os fenômenos de emissão de luz em “emissão fria” e “emissão quente”; dessa maneira, o fenômeno da luminescência se diferencia do fenômeno da incandescência, pois neste a emissão se daria por uma “luz quente”, enquanto que no outro seria por uma “luz fria”. Assim, emissões que apresentam uma intensidade luminosa maior do que a de um corpo negro na

mesma temperatura e frequência foram classificadas como luminescência por Wiedemann. Alguns desses fenômenos são chamados de luminescência, e estes se classificam de acordo com o tipo de excitação, como mostrado na Tabela 1¹.

Tabela 9: Os vários tipos de luminescência e os respectivos efeitos causadores¹.

Fenômeno	Modo de excitação
Fotoluminescência (fluorescência e fosforescência)	Absorção de luz (fótons)
Radioluminescência	Radiação ionizante (raios-X, α , β , γ)
Catodoluminescência	Raios catódicos (feixe de elétrons)
Eletroluminescência	Campo elétrico
Termoluminescência	Calor
Quimiluminescência	Processos químicos (ex.: oxidação)
Bioluminescência	Processos bioquímicos
Sonoluminescência	Ultrassom
Triboluminescência	Atrito

A partir da absorção do fóton pela molécula, vários fenômenos podem contribuir para a desexcitação da mesma. tais como (Fig. 5): a) a conversão interna (i.e., a molécula pode retornar ao seu estado fundamental sem que ocorra emissão), b) cruzamentos intersistemas, c) transferência de carga intramolecular e d) mudança conformacional e interações com outras moléculas (através de transferência de elétrons, transferência de energia, transferência de próton, formação de *exciplex* ou *excimer*)¹.

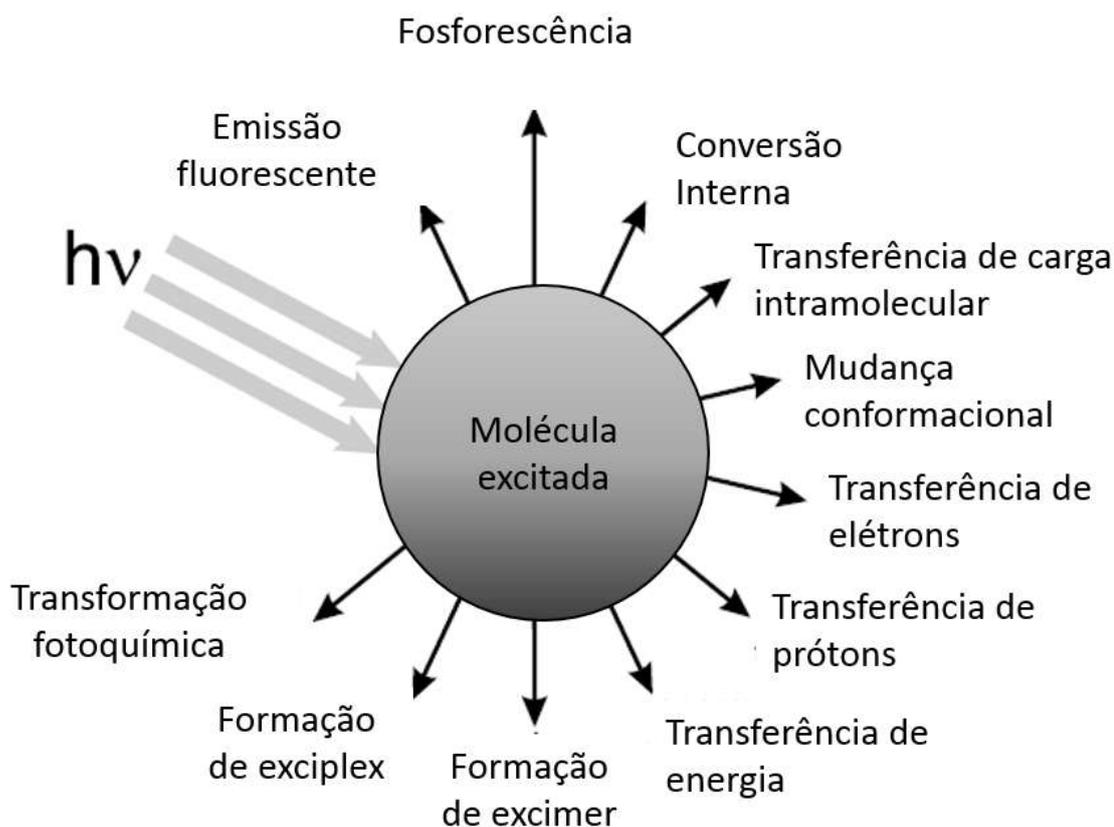


Figura 79: Mecanismos de de-excitação das moléculas no estado excitado¹.

Dependendo do mecanismo de emissão, a luminescência pode ser dividida em fluorescência e a fosforescência, nas quais é a absorção de um fóton é o que provoca a excitação da molécula para um estado eletrônico de maior energia. A emissão do fóton acompanhada pela de-excitação da espécie é chamada de fotoluminescência, que é um efeito físico resultante da interação da luz com a matéria. Em termos de níveis de energia, esses sistemas (fluorescentes e fosforescentes) podem ser representados no diagrama de Jablonski apresentado na Fig. 6¹.

A partir do diagrama da Fig. 6, pode ser observado que a absorção dos fótons promove a molécula a um estado excitado no qual, como dito anteriormente, poderá apresentar decaimentos não radiativos.

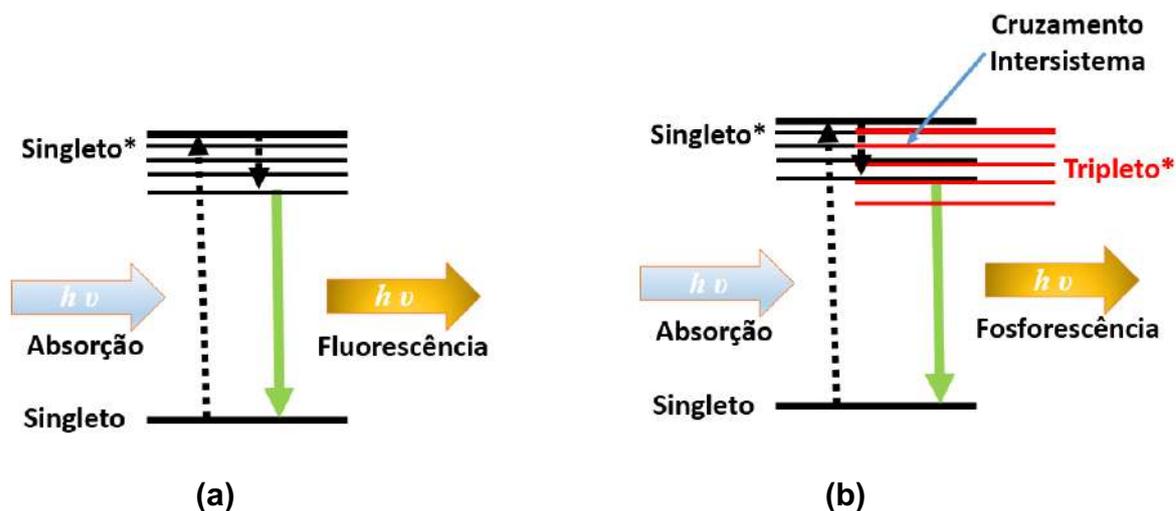


Figura 80: Diagrama de Jablonski para os fenômenos de (a) fluorescência e (b) fosforescência¹.

Porém, se a diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental for muito grande, e a molécula não conseguir perder toda a energia através de processos não radiativos, então o processo de de-excitação poderá ser acompanhado da emissão de um fóton, que permitirá o retorno da molécula para o estado fundamental. A diferença básica entre os processos de fluorescência e de fosforescência é a presença nesse último fenômeno de um estado tripleto, com energia e geometria de orbital muito parecida ao do estado singlete excitado Fig. 6 (b)¹. Como a molécula possui um estado tripleto com geometria semelhante à do estado singlete excitado, no ponto em que as respectivas curvas de energia potencial se cruzam pode haver uma possibilidade de desemparelhamento de dois elétrons e, com isso, ocorrer um cruzamento intersistema, que é uma transição não radiativa entre estados de diferente multiplicidade, o que levará a molécula a um estado tripleto. Como a transição do estado tripleto para o estado singlete é proibida por regra de seleção, então o elétron irá permanecer mais tempo no estado excitado, o que provoca um retardo no decaimento da molécula. Isso pode ser observado nas curvas de decaimento, típicas de materiais fluorescentes e fosforescentes, Fig. 7.

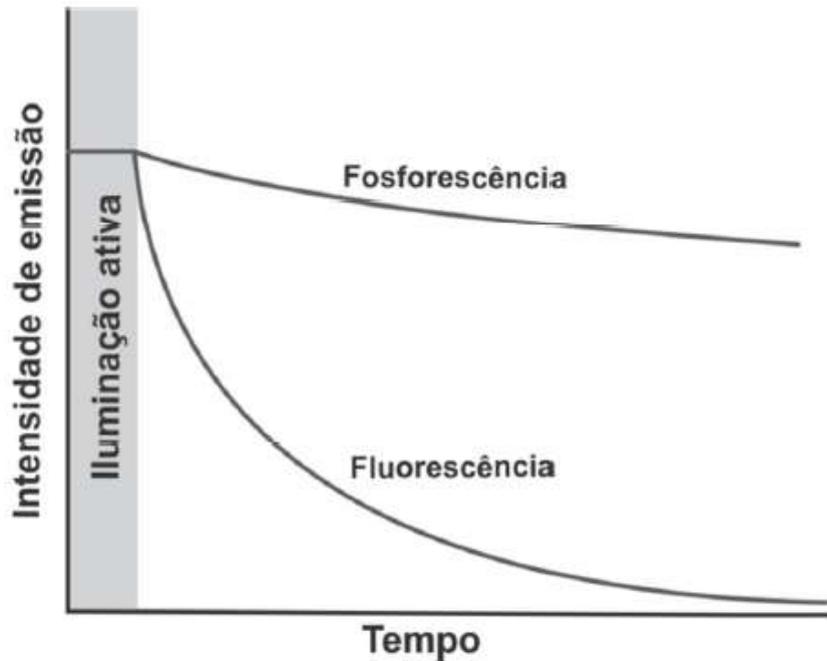


Figura 81: Curvas de decaimento típicas em processos de fluorescência e fosforescência.

O tempo de vida de luminescência corresponde ao tempo no qual a população de um estado excitado decai a $1/e$ do valor da população inicial e equivale ao decaimento radiativo do estado excitado ao fundamental. Além do tempo de vida, outro parâmetro muito importante a ser medido em um processo de fluorescência nos materiais é a eficiência quântica:

$$\varphi_F = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} = k_r \tau_s \quad , \quad (\text{Eq.2})^1$$

onde φ_F é a eficiência quântica, k_r é a taxa de decaimento radiativo, k_{nr} é a taxa de decaimento não radiativo e τ_s é o tempo de vida do estado excitado. Em outras palavras, a eficiência quântica é igual à razão do número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvido.

2.3 Transferência de Energia

2.3.1 Transferência de Energia por Ressonância de Förster:

Em moléculas fluorescentes, parte da radiação absorvida é convertida em fótons de menor energia que a absorvida. Alguns processos que ocorrem no

intervalo de tempo entre a absorção e a emissão podem alterar a característica da emissão. Um desses processos, conhecido como transferência de energia, pode ser observado em sistemas nos quais coexistem duas moléculas fluorescentes. Caso os dipolos dos fluoróforos entrem em ressonância a partir da excitação de uma das moléculas (denominada de doador), o processo é conhecido como transferência de energia por ressonância de Förster (FRET)¹⁹. Este processo pode ser esquematizado como mostrado na Fig. 8. Neste esquema, a molécula doadora recebe a radiação da fonte (a). Em (b), é mostrado que, a partir da excitação, o dipolo da molécula doadora começa a vibrar, entrando em ressonância com a frequência de vibração do dipolo da molécula aceitadora. A partir de então, ocorre a transferência de energia no sistema. Já em (c), a molécula doadora sofre uma supressão na emissão, devido à perda de energia através da transferência de energia, enquanto ocorre uma emissão da molécula aceitadora^{20,1}.

A partir deste processo de transferência de energia, é possível obter informações acerca da distância entre as moléculas doadoras e aceitadoras. Essas medidas são amplamente utilizadas para determinar distâncias entre sítios ativos em biomoléculas e associações supramoleculares²⁰.

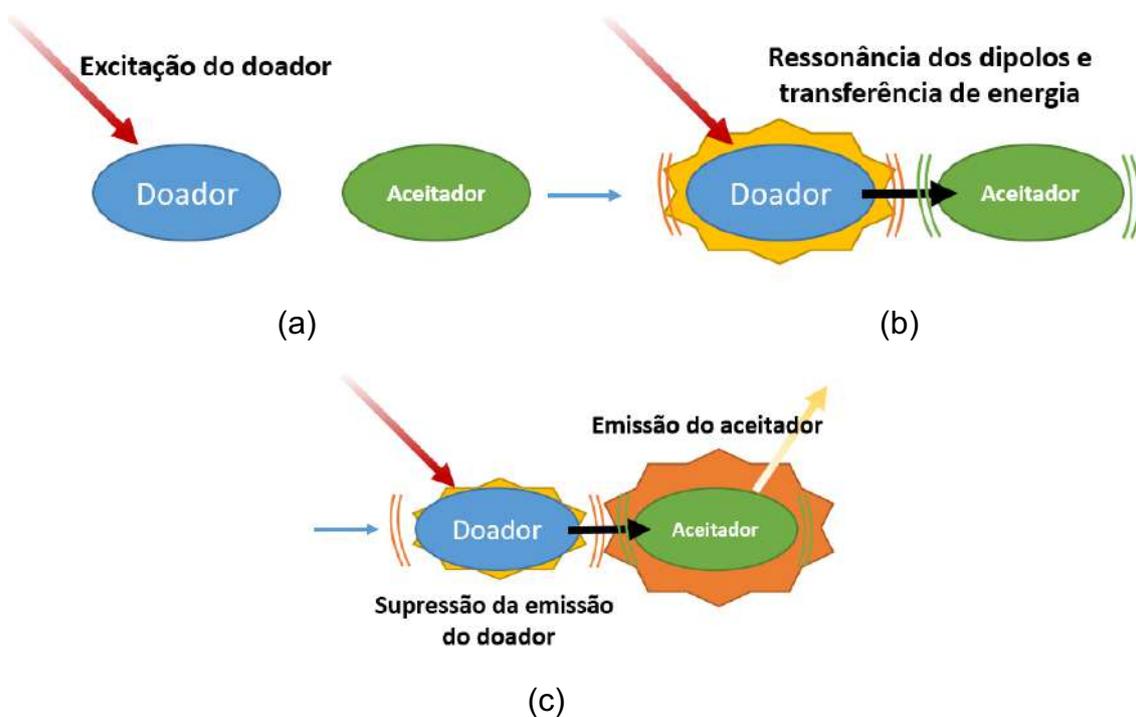


Figura 82: Representação do mecanismo de transferência de energia por ressonância de Förster.

A distância entre os cromóforos pode ser estimada (para sistemas que estejam a distâncias de 1 a 10 nm) a partir da eficiência quântica do doador na presença do aceitador, descrita na formula¹

$$r = \left(\frac{1}{\varphi_T} - 1 \right)^{1/6} R_0 \quad , \quad (\text{Eq. 3})$$

em que r é igual à distância entre os cromóforos, φ_T é o rendimento quântico do doador na presença do aceitador, R_0 é o raio crítico de Förster, que pode ser obtido através da Eq. 4, em que κ^2 representa o fator orientacional, que pode apresentar valores entre 0 a 4 (este fator é considerado 3/4 para uma distribuição de orientação aleatória), φ_D^0 é o rendimento quântico do doador na ausência do aceitador, η é o índice de refração do meio, $I_D(\lambda)$ é o espectro de fluorescência do doador normalizado, de forma que $\int_0^\infty I_D(\lambda) d\lambda = 1$, $\varepsilon_A(\lambda)$ é o coeficiente de absorvitividade molar do aceitador e λ é o comprimento de onda em nm. A integral da mesma equação representa a sobreposição do espectro de emissão do doador com o espectro de absorção do aceitador²¹,

$$R_0 = 0,2108 \left[\kappa^2 \varphi_D^0 \eta^{-4} \int_0^\infty I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right]^{1/6} \quad , \quad (\text{Eq. 4})$$

e a dependência com a raiz sexta da distância entre o cromóforos explica porque a transferência de energia por ressonância é mais sensível à distância do doador-aceitador quando as suas distâncias são comparáveis ao raio crítico de Förster¹⁹.

2.3.2 Transferência de energia ligante-metal em compostos de coordenação com íons lantanídeos.

Em 1942, Weissman e colaboradores, ao estudar as propriedades de derivados de dibenzoilmetano com os íons trivalentes de Al, Sc, Y, La, Gd e Lu, foram os primeiros a reportar a fotoluminescência de compostos de coordenação contendo íons lantanídeos (III). Foi observado que, excitando no ultravioleta (comprimento de onda em que os ligantes absorviam), havia uma emissão característica do íon lantanídeo (III) central. O processo de transferência de energia entre um ligante, chamado de sensibilizador (o qual pode ser um íon ou molécula), e um íon lantanídeo (chamado de ativador) é composto por três etapas: na primeira, o sensibilizador é excitado por uma fonte externa, em

seguida a energia absorvida pelo sensibilizador é transferida para o ativador por um processo eletrônico de conversão interna (intramolecular) e, por fim, o ativador emite a radiação característica do mesmo. Este processo de transferência de energia é ilustrado na Fig. 9 (a), na qual se mostra um mecanismo de transferência de energia em que o ligante é excitado do seu estado fundamental singlete (S_0) para o estado singlete excitado (S_1), que então decai de forma não radiativa para o estado tripleto (T_1). Em seguida, o elétron é transferido por conversão interna para o estado excitado do metal (N_1), de onde decai para o estado fundamental do metal, com a emissão de radiação²².

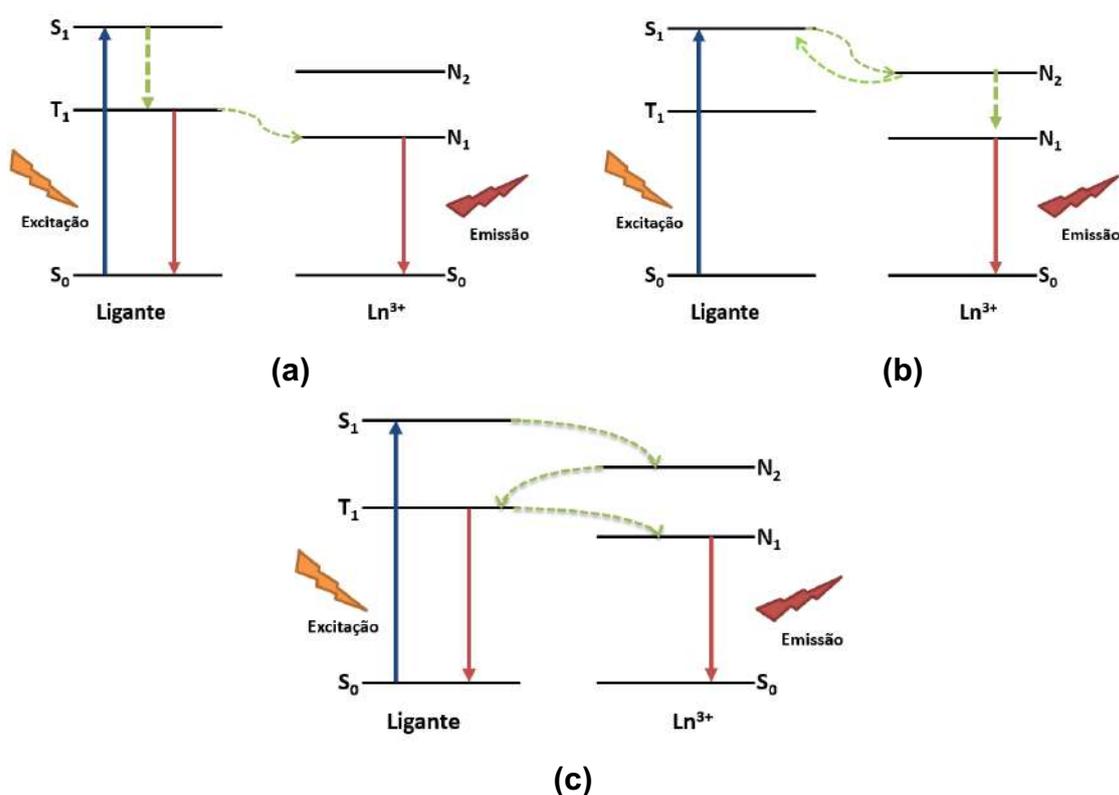


Figura 83: Mecanismo simplificado de transferência de energia: do ligante (T_1) para o nível de baixa energia do íon lantanídeo em (a), do ligante (S_1) para o nível (N_1) do lantanídeo em (b) e do ligante (S_1) para o nível (N_2) do lantanídeo em (c).

Outros mecanismos alternativos também são propostos, tais como excitação do ligante para o estado singlete (S_1), em seguida, conversão sem emissão radiativa, para o estado excitado N_2 do metal, como mostrado na Fig. 9 (b). Ou ainda, a excitação do ligante para o estado singlete S_1 , seguida da

conversão para o estado excitado N_2 , e depois da conversão do estado N_2 do metal para o estado T_1 do ligante, e novamente conversão do estado T_1 do ligante para o estado N_1 metal, e, por fim, a emissão radiativa do metal, como mostrado na Fig. 9 (c). O mecanismo da Fig. 9 (a), porém, é o que mais está de acordo com os resultados experimentais.

Na Fig. 10 estão mostrados os principais mecanismos fotofísicos envolvidos no processo de transferência de energia intramolecular entre o ligante e o metal em compostos de coordenação contendo íons lantanídeos. Estes processos podem ser descritos da seguinte forma:

- Os ligantes absorvem energia na região do UV e são excitados para estado de energia singleto (S_1);
- O estado excitado S_1 pode sofrer decaimento não radiativo (W_{NR}) para o estado T_1 , ou transferir energia a uma taxa de W_{TE} para um estado ressonante excitado do lantanídeo (N_3).
- O estado tripleto (T_1) pode transferir energia de forma não radiativa para o estado N_2 do metal, a uma taxa de W_{TE}^* .
- O nível N_2 pode perder energia de forma não-radiativa (relaxação) para um nível de mais baixa energia excitado do íon (N_1), sendo este o responsável pela emissão de luz.

Os canais de supressão de luminescência se devem a diversos processo entre os quais, retrotransferência (W_{RT}), e ao processo de transferência de carga (TC) para níveis que tenham mais baixa energia (Fig. 10)²³.

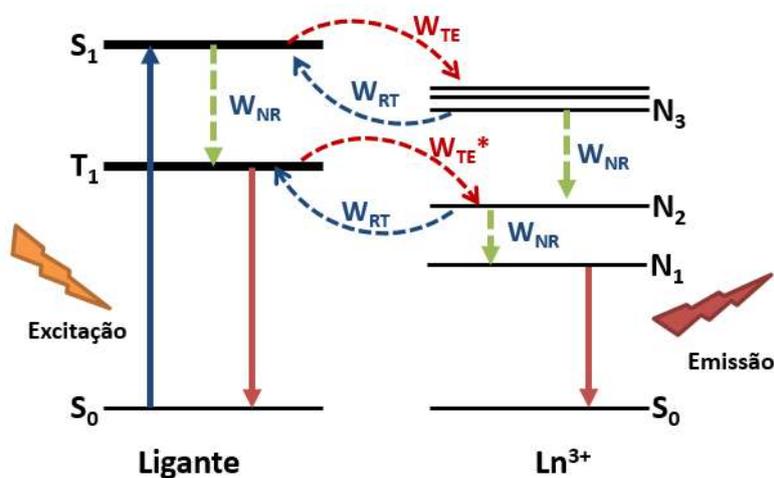


Figura 84: Esquema dos níveis de energia envolvidos no processo de transferência de energia ligante metal.

2.3.3 Transferência de Energia por Conversão Ascendente

Como dito anteriormente, o processo de luminescência depende da forma de excitação do material. Na fotoluminescência, o agente que promove a excitação é o fóton. Porém, a energia esperada da emissão oriunda da amostra deve ser menor do que a radiação incidente, pois o material irradiado irá perder parte da energia de forma não radiativa (conversão descendente, do inglês: *down conversion*). No entanto, foi estudado há algumas décadas um fenômeno que ocorre em alguns tipos de materiais para os quais, a depender da forma de excitação, a radiação emitida pode apresentar um comprimento de onda menor do que a radiação incidente. Um desses fenômenos podem ser obtidos por meio da Transferência de Energia por Conversão Ascendente (*Energy Transfer Upconversion* - ETU)^{24,25}.

O fenômeno *upconversion* é um processo que pode ser caracterizado por técnicas de ótica não linear que são baseadas na absorção sequencial de dois ou mais fótons, por um estado de energia baixa (infravermelho ou infravermelho próximo) para um estado excitado com um tempo de vida longo, seguida da emissão de fótons de energia alta (visível). Esse processo foi observado algumas décadas atrás com íons lantanídeos em matrizes vítreas e cristalinas. Mais recentemente, sistemas de *upconversion* têm sido estudados em nanopartículas e em redes de coordenação metal orgânicas^{26,27,28}.

Esses novos tipos de materiais têm sido investigados ao longo dos últimos anos devido ao seu potencial de aplicação nas diversas áreas da tecnologia (diodos emissores de luz, comunicações ópticas, células solares, displays finos, armazenamento de dados, sensores de temperatura, etc.), bem como na área de saúde (bioimagem, biosensores, imunoenaios e outras análises biomédicas)^{29,30,21}.

O uso do *upconversion* na área de saúde é extremamente promissor, pois permite que o material seja excitado em uma região do espectro eletromagnético conhecida como janela terapêutica, que é aquela em que a radiação não causa danos aos tecidos humanos.

Para que ocorra a transferência de energia por *upconversion*, tem que haver o envolvimento de dois íons vizinhos. Em um sistema contendo dois íons, podem haver diferentes processos de transferência de energia. Um dos íons é o

sensibilizador (S), que é primeiro diretamente excitado por uma fonte externa, enquanto que o outro íon é o ativador (A), que receberá a energia transferida pelo S e emitirá o fóton de saída. Quando as energias de excitação de S e A são quase iguais, e a distância entre eles é suficiente, a energia pode ser transferida de S para A. Se a transferência de energia é radiativa, fótons são emitidos pelo sensibilizador e posteriormente absorvidos por qualquer dos ativadores, que estão numa dada distância. Outra possibilidade é a transferência não radiativa, em que os íons S promovem os íons A do seu estado fundamental para o estado excitado, sem a emissão de fótons pelo sensibilizador. Quando existe uma pequena diferença entre os estados excitados dos sensibilizadores e ativadores, o processo de transferência de energia necessita que haja emissão de fônons, sendo este processo conhecido como transferência não radiativa assistida por fônons^{31,32}.

Na Fig. 11 (a) podemos ver a representação da transferência de energia convencional, em que há transferência do íon S para o A, que o promove ao estado excitado 1, no qual ocorre a ETU, fazendo com que o elétron passe do estado 2 para o estado superior 3 do ativador, seguido por um decaimento radiativo. Já na Fig. 11 (b), o processo esquematizado é conhecido por transferência sucessiva de energia. Neste caso, apenas o íon S absorve fótons da radiação incidente. Depois disso, o ativador é promovido ao estado intermediário 2, em uma primeira transferência de energia, e posteriormente promovido ao estado 3 por uma segunda transferência. Retornando ao estado fundamental 1, liberando um fóton de mais alta energia. O fenômeno de *upconversion* por relaxação cruzada (Fig. 11 (c)), ocorre entre íons idênticos, aonde o fóton da radiação de excitação pode ser absorvido tanto pelo sensibilizador, quanto pelo ativador, promovendo-os, simultaneamente, ao estado excitado 2. Em seguida, um desses íons transfere energia, decaindo não radiativamente, promovendo o outro ao estado excitado 3. Para esses três casos, considerou-se que o mais alto nível do ativador é o estado 3^o; entretanto, em todos esses processos (a), (b) e (c), transferências de energia posteriores podem levar a níveis energéticos mais altos, caso existam.

Quando mais de um centro ativo participa do processo de sensibilização, ou luminescência, pode-se falar de um efeito cooperativo. Os mecanismos

representados na Figura 11 (a), (b) e (c) não envolvem qualquer efeito cooperativo.

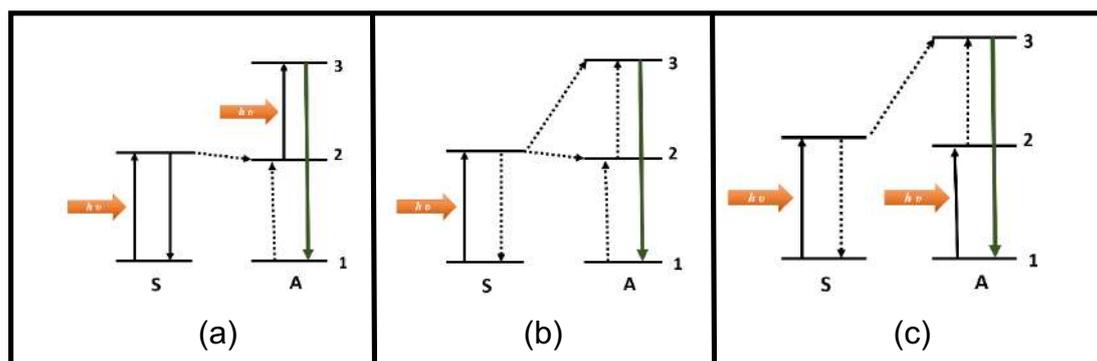


Figura 85: Transferência de energia em processos ETU. (a) Transferência de energia por absorção do estado excitado, (b) Transferência sucessiva de energia e (c) upconversion por relaxação cruzada.

Porém, na Fig. 12 (a), em que se demonstra um processo de sensibilização cooperativa, a energia acumulada pelos dois íons excitados é transferida a um terceiro íon, que alcança um estado excitado de maior energia; este, por sua vez, decai ao estado de menor energia em um processo radiativo. Contudo, se dois íons excitados interagem emitindo um fóton, num processo único, teremos a luminescência cooperativa demonstrada na Fig. 12 (b)³².

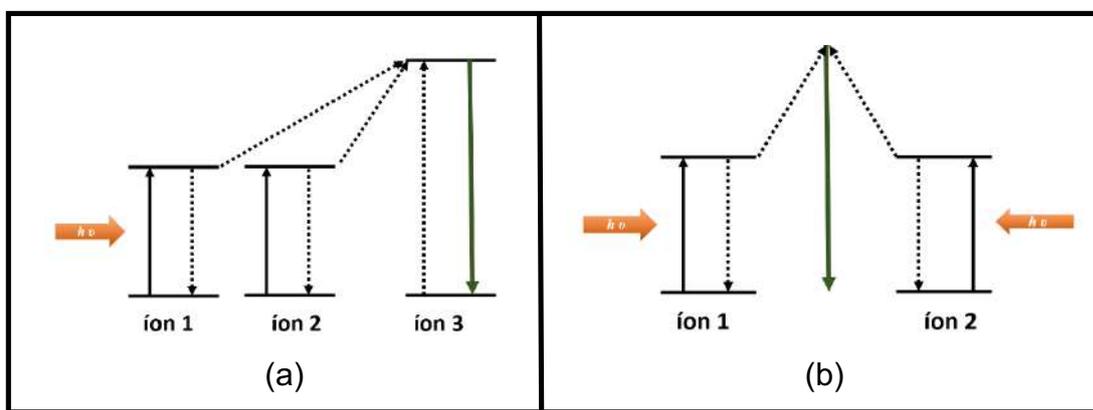


Figura 86: Transferência de energia em processos ETU. (a) Sensibilização cooperativa e (b) Luminescência cooperativa.

Materiais baseados em mecanismos de upconversion, especialmente os dopados com íons de terras raras, têm recebido considerável atenção por converter radiação infravermelha em luz visível (por meio da absorção de fótons

de baixa energia, seguido da emissão de fótons de alta energia). Devido a isto, esses materiais têm sido estudados exaustivamente para diversas aplicações, como já mencionado.

A transferência de energia é um importante processo nos mecanismos de upconversion e, sobretudo, desempenha um papel importante nos mecanismos ETU para as combinações de íons $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, que são, até a presente data, identificados como os mais eficientes pares de íons quando excitados a 980 nm ^{25,33,34}.

2.4 Polímeros

Segundo as recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os polímeros podem ser definidos como uma classe de macromoléculas³⁵. Deve ser feita uma distinção entre as definições de macromoléculas e polímeros, uma vez que ambos apresentam elevada massa molecular. Todos os polímeros são macromoléculas, mas nem toda macromolécula é um polímero. As macromoléculas são definidas como moléculas longas constituídas por um grande número de moléculas menores ligadas quimicamente, formando assim longas cadeias. Já os polímeros são constituídos por uma sequência repetida de monômeros. É observado que os polímeros apresentam certa ordem quanto à sequência de suas cadeias, enquanto que as macromoléculas podem não apresentar tal ordem, nem sequências ordenadas³⁶. Como um exemplo de polímeros, temos o álcool polivinílico (PVA), cujo a estrutura química é apresentada na Fig. 13³⁷.

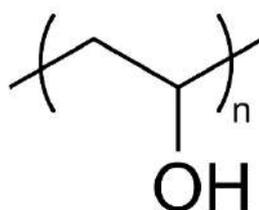


Figura 87: Estrutura química do álcool polivinílico (PVA).

Os polímeros podem ser classificados de diversas maneiras. Segundo a origem, um polímero pode ser natural ou sintético. Quanto ao número de monômeros envolvidos, os polímeros podem ser classificados em

homopolímeros e copolímeros; são homopolímeros aqueles constituídos apenas por um tipo de monômero, enquanto um copolímero é composto por dois ou mais tipos de monômeros³⁸. Os polímeros também podem ser classificados de acordo com a estrutura química da cadeia, como, por exemplo, polihidrocarbonetos, poliamidas, poliésteres, poliéteres, poliacetais, polialcoois, poliuretanos, etc. De acordo com as características de fusibilidade, os polímeros podem ser agrupados em termoplásticos e termorrígidos. Os polímeros termoplásticos fundem sob aquecimento e solidificam por resfriamento, em um processo reversível. Já os polímeros termorrígidos são infusíveis quando aquecidos pois assumem estrutura reticulada, com ligações cruzadas³⁹. Quanto às suas propriedades elétricas, polímeros podem ser classificados em convencionais ou condutores. Os polímeros convencionais são eletricamente isolantes, enquanto que os polímeros condutores, também conhecidos como polímeros-não-convencionais, apresentam características semicondutoras³⁸.

Como suas principais características, os polímeros convencionais são excelentes isolantes térmicos e elétricos, facilmente moldáveis, leves, apresentando boa resistência ao impacto, baixo custo de produção e de tratamento e podendo ainda ser reciclados. Devido a essas propriedades, os polímeros convencionais sintéticos podem ser encontrados comercialmente sob diferentes formas, tais como fibras, filmes e folhas, espumas, formando peças com geometria simples e complexas. Esses polímeros são comumente conhecidos como plásticos. Os polímeros convencionais naturais podem ser encontrados sob a forma de madeira, borracha, algodão, lã, couro e seda. Outros polímeros naturais são bastante importantes em processos biológicos e fisiológicos de plantas e animais, como proteínas (enzimas, anticorpos), o amido e a celulose^{7,40,41,42}.

2.5 Redes de Coordenação Metal-Orgânica (MOF)

Na década passada houve um grande crescimento no que tange a preparação e caracterização de redes de coordenação metal-orgânicas (*Metal Organic Framework* - MOF). Esses materiais são construídos basicamente por meio da ligação coordenada entre um ligante orgânico e um centro metálico⁴³.

Na Fig. 14 são mostrados os ligantes orgânicos mais comumente utilizados nas sínteses das MOFs. Para uma definição mais precisa acerca do que vem a ser uma MOF, são necessários ainda alguns conceitos que qualificam os compostos de coordenação, polímeros de coordenação e as redes de coordenação.

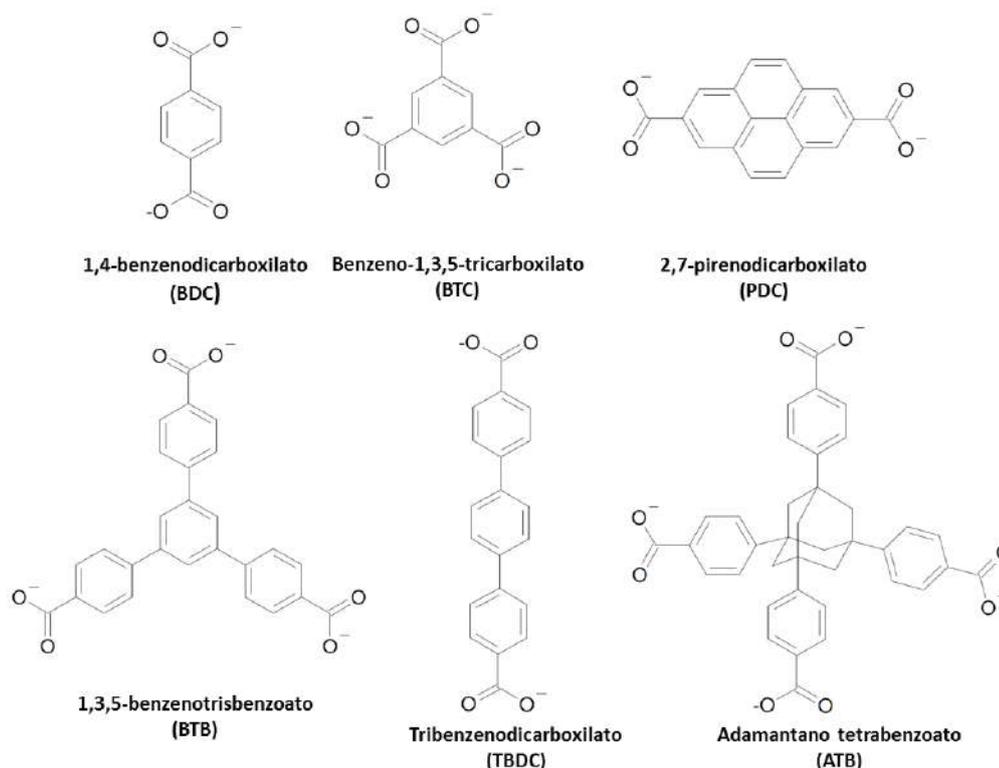
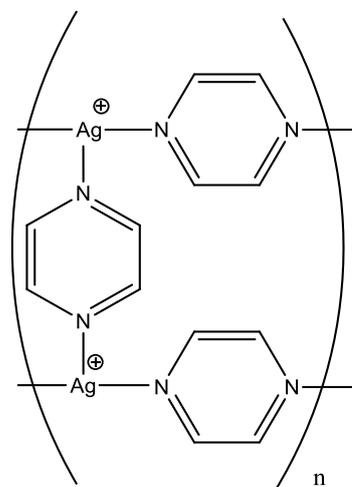
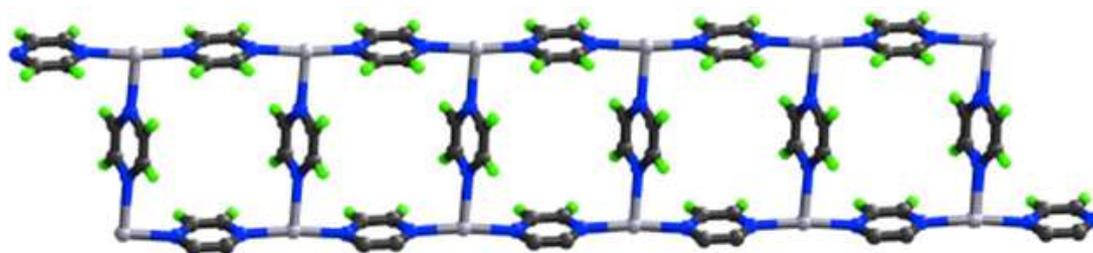


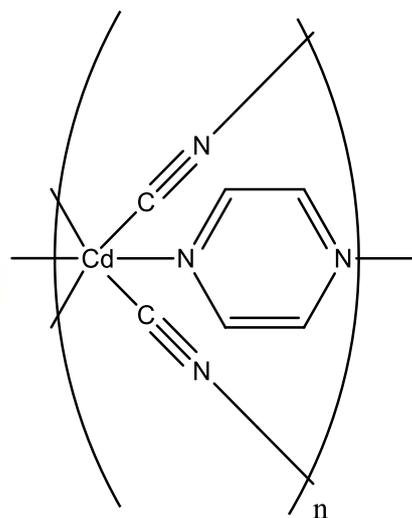
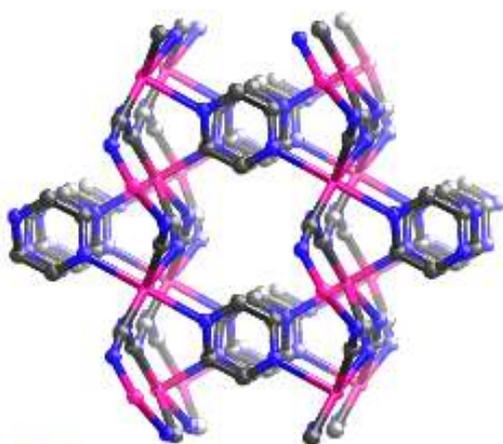
Figura 88: Ligantes orgânicos que são mais tradicionalmente utilizados nas sínteses das MOFs.

De acordo com a IUPAC, os compostos de coordenação são definidos como sendo compostos que se estendem continuamente em 1, 2 ou 3 dimensões, através de ligações coordenadas⁴⁴. Por sua vez, os polímeros de coordenação são aqueles que apresentam ligações coordenadas ao longo de suas cadeias; por recomendação da IUPAC, as redes de coordenação são consideradas como compostos de coordenação estendidos, em uma dimensão, como exemplo de ligações cruzadas (*cross-links*) por ligações coordenadas entre duas ou mais cadeias individuais, ou um composto coordenado estendido através de ligações coordenadas com 2 ou 3 dimensões. Na Fig. 15 é possível verificar exemplos de redes de coordenação formadas por diferentes tipos de ligações. Por fim, uma MOF é um polímero de coordenação (ou alternativamente uma rede de coordenação) porosa, isto é, que contém cavidades⁴⁴.

A depender de sua estrutura, as MOFs podem ser aplicadas em diferentes áreas, tais como armazenamento de energia, adsorção de CO₂, adsorção/separação de hidrocarbonetos, catálise, sensores, liberação controlada de fármaco, etc^{45,46,47,48}. Recentemente, as MOFs têm emergido como uma classe de materiais promissores para potenciais aplicações como dispositivos emissores de luz^{49,50,51}. As MOFs apresentam um alto grau de previsibilidade estrutural, química e robustez física, e um ambiente químico bem definido para os centros emissivos. Suas características fotofísicas têm sido exploradas na ciência dos materiais e, em particular, para o desenvolvimento de sensores óticos, sondas óticas, em investigações forenses e em medidas de temperatura⁵². Em particular, as MOFs preparadas com íons lantanídeos apresentam grande potencial para aplicações práticas no desenvolvimento de dispositivos, pois os íons lantanídios, além de serem mais abundantes do que muitos metais de transição, exibem diversas propriedades interessantes. Segundo a definição da IUPAC, os lantanídeos constituem a série de elementos químicos com números atômicos compreendidos entre 58 e 71⁵³. Os lantanídeos são bastante conhecidos por possuírem propriedades espectroscópicas especiais, como tempo de vida longo e bandas de emissão estreitas e bem definidas.



(a)



(b)

Figura 89: Em (a) exemplo de uma ligação cruzada em uma rede de coordenação (a fraca coordenação dos ânions de sulfonato de trifluormetano, não é mostrada). (b) Exemplo de uma rede de coordenação que também é um polímero de coordenação 3D⁴⁴.

É importante destacar que as propriedades atômicas dos íons lantanídeos permanecem praticamente invariáveis, mesmo depois da formação de

complexos, pois, íons trivalentes (Ln^{3+}) desses elementos são os mais estáveis e possuem configuração fundamental $[\text{Xe}], 4f^N$. Esses íons se caracterizam pelo preenchimento gradativo da subcamada $4f$, a qual é fortemente blindada do ambiente químico pelas subcamadas mais externas $5s$ e $5p$, totalmente preenchidas. Devido ao efeito de blindagem desempenhado pelos elétrons mais externos, os elétrons localizados no subnível $4f$ fornecem linhas espectrais bastante estreitas, típicas de transições $f - f$, em decorrência do fraco acoplamento dos elétrons com o reticulado cristalino.

De acordo com suas propriedades luminescentes, os íons lantanídeos podem ser classificados em três grupos: emissores fortes, emissores fracos e não emissores. São pertencentes ao grupo dos emissores fortes (e que apresentam luminescência na região do visível), os íons de Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , e Dy^{3+} . Pertencem ao grupo dos emissores fracos (e que emitem na região do infravermelho próximo), os íons Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , e Yb^{3+} (nesses íons, a emissão fraca se deve ao fato de que os seus níveis eletrônicos são muito próximos, o que favorece a transição não radiativa). Por fim existem aqueles pertencentes ao grupo dos que não luminescem (os íons Gd^{3+} e Lu^{3+}), o que se deve ao fato de que seu primeiro nível excitado está acima dos níveis tripleto das matrizes ou dos ligantes utilizados comumente. O nosso grupo de pesquisa (BSTR do Departamento de Química Fundamental da UFPE) é pioneiro em trabalhos de MOF e MOFs luminescentes no Brasil, e até os dias atuais vem desenvolvendo pesquisas nas diversas áreas de aplicações dessas redes de coordenação, tais como trabalhos com marcadores para armas de fogo, liberação controlada de fármacos, cristais luminescentes multicores, etc^{52,54,55,56}.

2.6 Materiais Compósitos

Com o avanço da tecnologia, cada vez mais a humanidade tem recorrido ao longo dos anos a novos materiais que possam suprir suas necessidades crescentes. Desde sua pré-história o homem tem utilizado materiais naturais para lhe auxiliar nas diversas tarefas. Com o passar do tempo, o homem aprendeu a preparar e obter os chamados materiais sintéticos, uma classe de materiais que são totalmente produzidos artificialmente e não extraídos da

natureza⁵⁷. Dentro da classificação dos materiais naturais e sintéticos, podemos também observar uma classe de compostos que têm atraído cada vez mais pesquisadores, os chamados materiais compósitos. Os materiais compósitos podem ser definidos como uma classe de materiais que possuam pelo menos dois componentes (ou duas fases), com propriedades físicas e químicas nitidamente distintas em sua composição. Uma das fases deve ser contínua (matriz) e a outra fase dispersa (reforço ou modificador), contínua ou não, cujas propriedades são obtidas a partir da combinação das propriedades dos constituintes individuais (regra da mistura)⁵⁸. Além de poder combinar as propriedades individuais de seus componentes, em alguns casos é possível se obter uma propriedade nova e distinta, através de efeitos sinérgicos. Os compósitos podem ser de origem natural ou sintética. Na classe dos compósitos naturais podemos destacar a madeira (fibras de celulose resistentes e flexíveis envolvidas por uma matriz mais rígida de lignina), os ossos (constituídos por uma proteína (colágeno) impregnada por um mineral duro e frágil (apatita). Já como exemplo de compósitos sintéticos, temos o concreto, que é composto por brita, areia e cimento, e a fibra de vidro composta por fios de vidro agregados em resinas, silicones, fenóis e outros compostos solúveis em solventes orgânicos. Os compósitos podem ser formados por fases orgânicas, inorgânicas, ou pela combinação das duas, e são materiais que apresentam diferentes propriedades mecânicas, elétricas, ópticas, eletroquímicas, catalíticas e estruturais em relação a cada constituinte individual⁵⁹.

Quando ao menos um dos componentes, dispersos na matriz, apresenta uma de suas dimensões na escala nanométrica⁶⁰, o material passa a ser denominado de nanocompósito. Os nanocompósitos apresentam algumas vantagens em relação aos compósitos tradicionais⁶¹. Por exemplo, devido ao baixo teor de “carga” (que é definida como a razão entre a quantidade da fase descontínua em relação a fase contínua), não há perda de processabilidade e nem aumento significativo da densidade do produto final, efeitos que são comuns aos compósitos tradicionais. A dispersão em nível nanométrico aumenta a área de contato entre a carga da matriz (interface), melhorando a compatibilidade entre a mesma e a fase dispersa. Além disso, devido às dimensões tão reduzidas, o material pode ter transparência óptica. Um nanocompósito pode apresentar propriedades iguais ou superiores aos compósitos convencionais

mesmo quando a quantidade adicionada de fase descontínua seja pequena. Recentemente, o interesse pelo desenvolvimento de compósitos orgânicos-inorgânicos tem crescido rapidamente devido ao amplo potencial de aplicação desses materiais, por exemplo, em sensores, dispositivos fotovoltaicos, catalisadores, dispositivos ópticos, etc^{62,63,5}.

2.7 Propriedades Magnéticas de Nanopartículas de Magnetita (Fe₃O₄).

A utilização de magnetismo para orientações em navegações data do século VIII na China. Entretanto, materiais magnéticos encontrados na natureza, que eram conhecidos como “pedras carregadas” têm sido utilizados em dispositivos desde 200 anos A. C. É sabido que na Natureza algumas bactérias utilizam estruturas magnéticas em nanoescala para sua orientação em especial em função do campo geomagnético local. Os materiais magnéticos utilizados tanto pelos marinheiros chineses, quanto por bactérias, são quimicamente compostos de magnetita Fe₃O₄⁶⁴. O termo Magnetita deriva do distrito de Magnésia na Ásia Menor, aonde foi descoberto um grande depósito de magnetita, mineral que contém íons ferro em dois estados de oxidação diferentes, ferroso (Fe²⁺) e férrico (Fe³⁺). Um simples esquema da síntese da magnetita pode ser escrito como



Quanto às propriedades magnéticas da magnetita, podemos ter comportamentos diferentes a depender do tamanho do material. O comportamento magnético esperado para um sistema *bulk* é de um ferromagnético, pois, na estrutura cristalina do Fe₃O₄ (Fig. 16), observam-se sítios tetraédricos e octaédricos. Nos sítios tetraédricos é observado o alinhamento dos momentos magnéticos, enquanto que nos sítios octaédricos temos spins antiparalelos. Devido a isto, o seu comportamento magnético frente a uma medida de suscetibilidade magnética é o verificado na Fig. 17, isto é, exhibe coercividade e remanência⁶⁵.

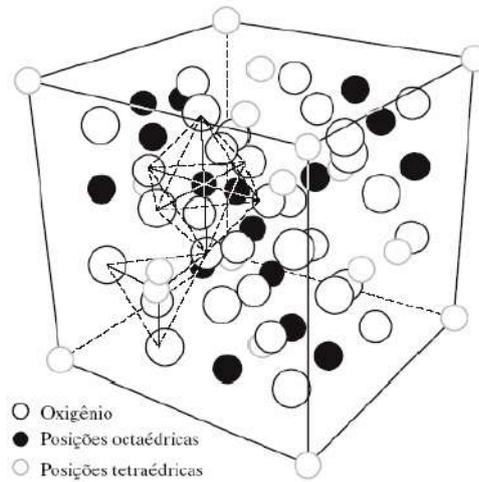


Figura 90: Estrutura da cela unitária da magnetita. Os círculos com borda cinza representam íons em posições tetraédricas (ou número de coordenação quatro) e os círculos pretos representam íons em posições octaédricas (ou de coordenação seis).

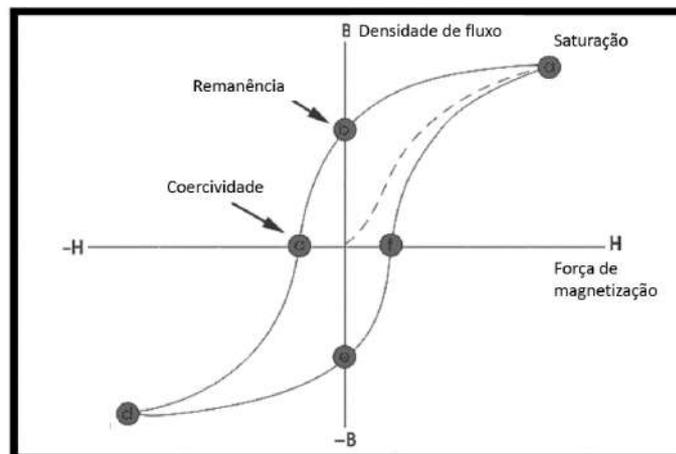


Figura 91: Comportamento magnético típico de um material ferromagnético.

Com a diminuição do tamanho da partícula, a quantidade de spins acoplados que resistem a reorientação magnética é espontaneamente diminuído, e o material tende para um comportamento paramagnético ou superparamagnético. No comportamento superparamagnético, as nanopartículas de magnetita apresentam coercividade e remanência iguais a zero, como mostrado na Fig. 18.

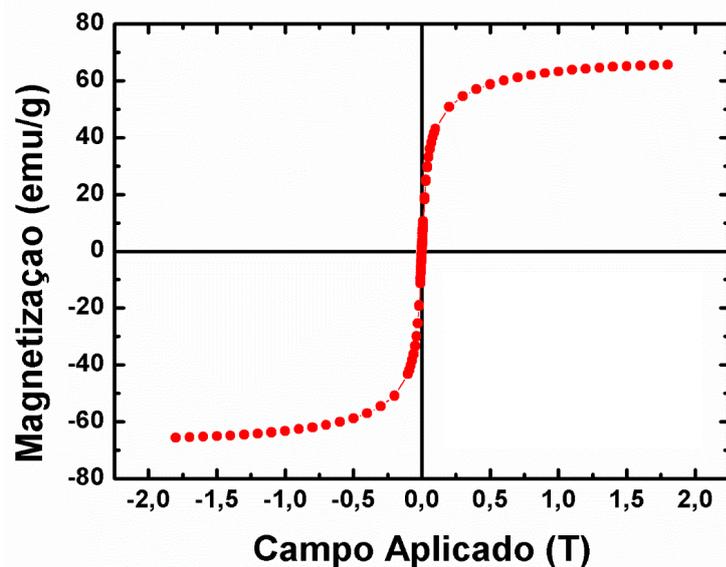


Figura 92: Curva de magnetização típica de um nanomaterial superparamagnético, com coercividade e remanência iguais ou muito próximos de zero.

Devido ao fato da magnetita em nanoescala apresentar comportamento magnético (superparamagnético) esse tipo de nanopartículas têm sido amplamente utilizadas em carreadores de fármacos, terapias de câncer, tratamento por hipertermia, separação magnética, imagem de ressonância magnética, sensor, etc^{66,67,68}.

2.8 Ressonância Plasmônica

Em sistemas nanométricos, os efeitos de superfície são acentuados, pois neles a razão área de superfície/volume da partícula é muito maior do que no caso dos outros sistemas. O efeito de ressonância plasmônica é um efeito que resulta do comportamento dos elétrons que compõem a superfície da partícula metálica. Esses elétrons, por sua vez, podem apresentar um movimento ondulatório com uma frequência de ressonância que dependerá do tamanho, da geometria e da estrutura química da partícula. Um plasmon pode ser entendido como onda proveniente da oscilação coletiva de elétrons presentes em um composto (na superfície, quando se trata de metais). Porém, em sistemas nanoparticulados, a profundidade de penetração da radiação eletromagnética é aproximadamente

igual às dimensões das nanopartículas⁶⁹. Diversos estudos mostram o comportamento do *plasmon* do ouro, seja em forma de nanoesferas, nanobastão ou “nanopratos”⁷⁰. No caso de nanoesferas, estudos têm mostrado que elas apresentam apenas um modo de ressonância, o que implica em apenas um sinal em seu espectro de absorção, em uma região próxima a 530 nm. Isso se dá devido à simetria da partícula. Como dito anteriormente, os elétrons da superfície da partícula apresentam uma frequência de ressonância característica que, dependendo do tamanho da partícula, pode se encontrar na região visível do espectro eletromagnético. Logo, se a partícula de ouro for submetida a um campo eletromagnético que apresenta a mesma frequência de vibração dos seus elétrons de superfície, esses entrarão em ressonância com o campo e a partícula passará para um estado excitado (esse fenômeno está ilustrado na Fig. 19). Nanopartículas metálicas cristalinas podem de forma eficiente liberar calor quando excitadas opticamente (por exemplo com um laser)^{71,72}. Esse mecanismo é bastante simples: quando o campo elétrico do laser movimenta fortemente os portadores no interior dos nanocristais (a absorção provoca a excitação de vibrações na rede de átomos do cristal), a energia adquirida se transforma em calor. Em seguida, o calor se difunde para longe das nanopartículas e eleva a temperatura das vizinhanças. A geração de calor torna-se especialmente forte no caso de nanopartículas de metal no regime de ressonância de plasmon⁷³. Esse calor pode ser utilizado para aquecer o meio ao qual a partícula está inserida⁷⁴.

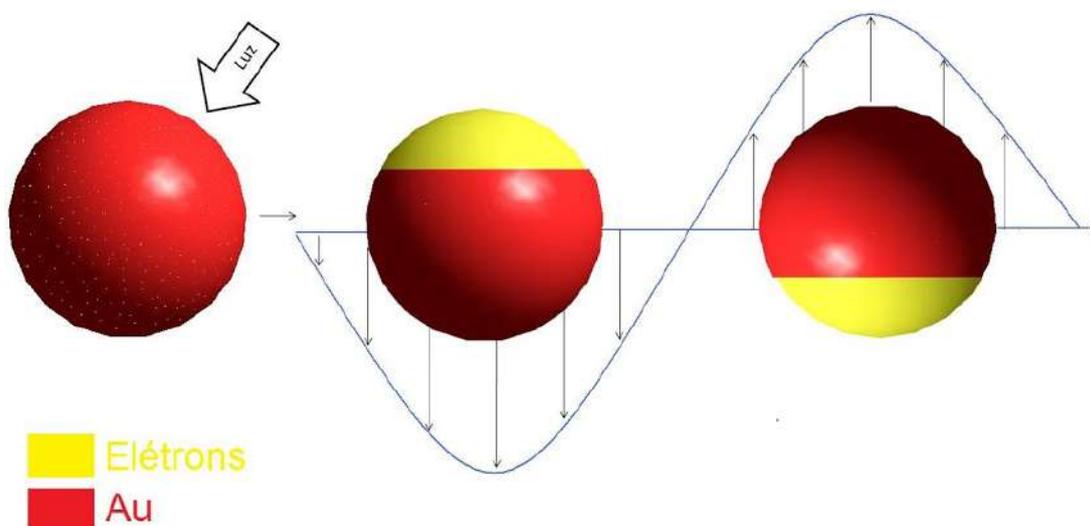


Figura 93: Esquema representando a ressonância plasmônica.

Estudos anteriores⁷⁵ mostraram que é possível calcular o tamanho da partícula através da medida do comprimento de onda da ressonância plasmônica (essa medida pode ser feita em um espectrofotômetro de absorção eletrônica na região do UV-Visível) pela Eq. 5, que permite estimar o diâmetro das partículas (d) cujo esteja compreendidos entre 35 – 100 nm, uma vez que esta equação tem sua origem no ajuste da curva experimental apresentada na Fig. 20 (a qual representa tamanho x comprimento de onda plasmônico), e a exponencial só é bem ajustada para este intervalo de diâmetro.

$$d = \frac{\ln\left(\frac{\lambda_{spr}-\lambda_0}{L_1}\right)}{L_2} \quad , \quad (\text{Eq. 5})$$

Nesta equação, λ_{spr} é o comprimento de onda da ressonância plasmônica, λ_0 é igual a 512; L_1 é 6,53 e L_2 é 0,0216⁷⁵.

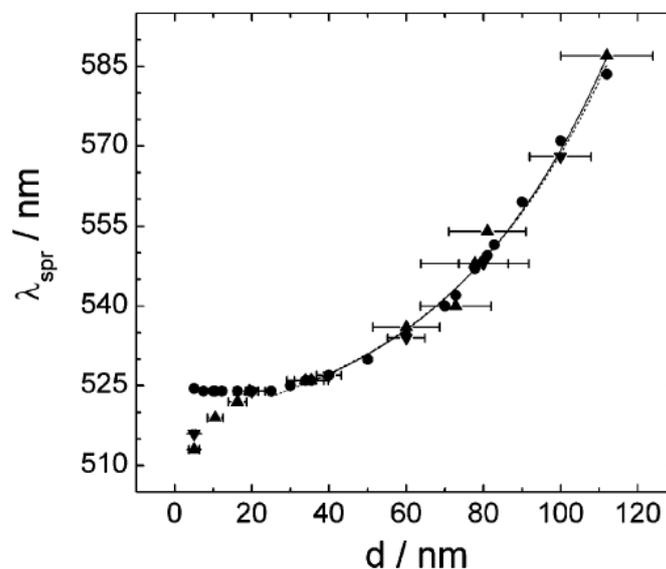


Figura 94: Posição dos picos dos plasmons de ressonância em função do diâmetro das nanopartículas de ouro em água. Os círculos são valores calculados, triângulos são valores experimentais. A linha se refere ao ajuste da curva pela Eq. 5⁷⁵.

A Eq. 5 não pode ser utilizada para o cálculo do diâmetro no caso de partículas menores do que 35 nm uma vez que desvios dos valores experimentais em relação aos teóricos se tornam muito grandes.

3 Nanofibras de LnMOF@PVA: Transferência de energia e dispositivos emissores de múltiplas cores

3.1 Introdução

O interesse pelo desenvolvimento de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCLs) tem crescido substancialmente nas últimas décadas devido à possibilidade de suas aplicações em áreas como displays eletroluminescentes, iluminação, sensores, sondas óticas em imunoensaios, etc⁷⁶. Recentemente, redes metalorgânicas (metal-organic framework (MOF)) têm emergido como uma classe de materiais cristalinos altamente interessantes para o desenvolvimento de materiais emissores de luz. De fato, as MOFs apresentam diversas propriedades óticas que podem ser consideradas como atípicas quando comparadas com aquelas de materiais inorgânicos emissores de luz convencionais. Estas peculiaridades decorrem do caráter híbrido dessas MOFs, Uma vez que em suas estruturas incluem juntos centros metálicos (ou clusters metálicos) e ligantes orgânicos^{52,54,77}.

Entre o vasto número de MOFs luminescentes relatados, as redes metalorgânicas que possuem íons lantanídeos (LnMOF's) merecem uma atenção especial devido ao seu grande potencial para a preparação de eficientes DMCLs, nos quais os ligantes coordenados absorvem a radiação incidente e transferem a energia para o íon metálico, que irá emitir com maior intensidade, resultando no aumento da eficiência luminescente do sistema^{50, 78,79}. Na área da ciência dos materiais, em particular, essas características fotofísicas têm sido exploradas para o desenvolvimento de sistemas emissores no infravermelho, sensores e sondas para investigações forenses e medidas de temperatura. Para aplicações mais sofisticadas, como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), displays e células solares, é crucial o apropriado processamento (moldagem) das LnMOFs.

Recentemente, a técnica de eletrofiação foi estabelecida como um valioso método de encapsulação de compostos funcionais e produção de materiais nanométricos unidimensionais (1D). Essas nanofibras-1D podem ser preparadas a partir de polímeros naturais ou sintéticos com diversas morfologias, o que abre

a possibilidade de sua utilização para uma vasta gama de aplicações, como, por exemplo, em avanços na engenharia de tecidos, *drug-delivery*, materiais luminescentes, sensores, células solares, nanodispositivos, etc^{80,52}. No entanto, é importante notar que, apesar da produção de nanofibras contendo MOF ter sido previamente reportada, nenhum trabalho da literatura até o momento diz respeito à preparação de nanofibras contendo LnMOFs. De acordo com o nosso interesse em espectroscopia de compostos de lantanídeos e no desenvolvimento de dispositivos óticos, neste trabalho apresentamos o primeiro relato de nanofibras compósitas contendo LnMOFs de Ln(DPA)(H₂DPA), em que Ln = íons Tb³⁺ ou Eu³⁺, preparadas pelo método de eletrofiação.

3.2 Objetivo:

3.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo a preparação, por meio da técnica de eletrofiação, de nanofibras poliméricas contendo Ln(DPA)(H₂DPA), em que Ln = íons Tb³⁺ ou Eu³⁺ em uma matriz de PVA, e a caracterização do material obtido através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de medidas de luminescência com resolução temporal.

3.2.2 Objetivos Específicos

- Preparar cinco soluções de Ln(DPA)(H₂DPA), onde Ln = íons Tb³⁺ ou Eu³⁺ e PVA em água, sendo a primeira a de Eu(DPA)(H₂DPA), a segunda de Tb(DPA)(H₂DPA), a terceira de 95% de Tb(DPA)(H₂DPA) e 0,5% de Eu(DPA)(H₂DPA), a quarta de 80% de Tb(DPA)(H₂DPA) e 20% de Eu(DPA)(H₂DPA) e a quinta de 50% de Tb(DPA)(H₂DPA) e 50% de Eu(DPA)(H₂DPA);
- Preparar nanofibras através da técnica de eletrofiação das dispersões obtidas;
- Caracterizar o material através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de luminescência;
- Calcular os parâmetros de *Judd-Ofelt* do sistema EuMOF@PVA.
- Calcular eficiência de transferência de energia para os sistemas contendo Eu e Tb simultaneamente.

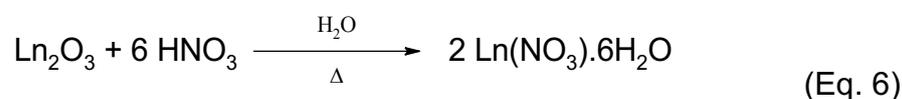
3.3 Parte Experimental

3.3.1 Síntese das MOFs

Os óxidos dos lantanídeos (Eu_2O_3 e Tb_4O_7) 99,9%, obtidos da Aldrich (EUA), foram calcinados a 900 °C por 6 horas. O ácido 2,6-dipicolínico, também da Aldrich (EUA), foi utilizado sem procedimentos prévios de purificação. O ácido nítrico concentrado foi obtido da Merck (EUA).

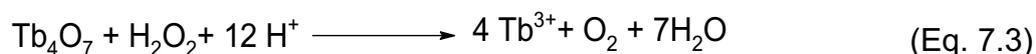
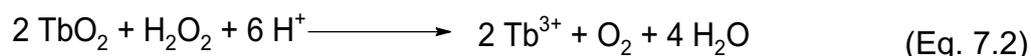
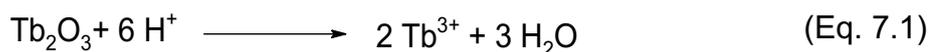
3.3.2 Preparação dos Nitratos de Lantanídeos

O nitrato de Eu^{3+} foi obtido pela reação do óxido de európio (III), previamente calcinado a 900 °C por 6 horas, com ácido nítrico concentrado e 15 mL de água deionizada, conforme a reação de precipitação



O fim da reação é determinado pela estabilização do pH em 5, após sucessivas evaporações do solvente. Finalmente, o sólido formado foi transferido para um recipiente lacrado e colocado em um dessecador.

O nitrato de térbio foi obtido de maneira similar ao nitrato de európio. Porém, como o óxido de térbio consiste de uma mistura de óxido de Térbio (III) e óxido de Térbio (IV), faz-se necessária a prévia redução do Tb^{4+} para Tb^{3+} . Isso foi conseguido segundo a reação mostrada na Eq. 7.1, com a adição de alíquotas de 0,5 mL de peróxido de hidrogênio à mistura dos óxidos, até que a solução resultante se tornasse límpida. Em seguida, o material foi filtrado e acondicionado em um dessecador.



3.3.3 Síntese das MOFs

As MOFs foram sintetizadas utilizando-se uma modificação da metodologia proposta por Rodrigues, M. O. e colaboradores⁸¹. Uma mistura de 0,7 mmol de ácido piridino 2,6 – dicarboxílico (H₂dpa), 0,35 mmol de nitrato de Ln (Ln = Eu³⁺ ou Tb³⁺) e 5 mL de água deionizada foi colocada em um reator de 10 mL do tipo *IntelliVent*. A mistura reacional foi colocada no microondas CEM Focused Microwave™ Synthesis System Discover S-Class (CEM Corporation, EUA) a uma temperatura de 160 °C por 10 minutos. O material final foi lavado com água deionizada, e, em seguida, com acetona, e então seco. A reação apresentou um rendimento de aproximadamente 90%. A estrutura química do H₂DPA pode ser observada na Fig. 21.

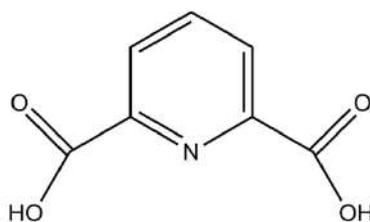


Figura 95: Estrutura química do ácido piridino 2,6 – dicarboxílico (H₂DPA).

3.3.4 Preparação das LnMOFs@PVA por eletrofição

As nanofibras de LnMOF@PVA foram preparadas por meio do método de eletrofição, utilizando uma dispersão polimérica de 5% de [LnMOF(DPA)(H₂DPA)] em relação à massa de PVA e 10% de PVA em função da massa da solução aquosa final. A mistura foi deixada em agitação por 30 min à temperatura ambiente. A suspensão foi sonicada por 15 min e transferida para uma seringa contendo uma agulha hipodérmica. Uma alta voltagem (15 kV) foi aplicada entre a agulha e um anteparo metálico, a uma distância de 15 cm. As nanofibras foram coletadas em uma lâmina de microscópio.

Também foram preparadas nanofibras de LnMOF/PVA, contendo os dois diferentes tipos de LnMOF (a de Tébrio e a de Európio), e que foram utilizadas para estudos de transferência de energia entre a EuMOF e a TbMOF. Foram obtidas três diferentes tipos de nanofibras, as quais se diferenciavam pela razão, em massa, entre as concentrações de EuMOF com TbMOF. As amostras foram identificadas como: Tb_{0,95}Eu_{0,05}MOF@PVA, Tb_{0,8}Eu_{0,2}MOF@PVA e

Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA, em razão da proporção de concentração de EuMOF:TbMOF. Na primeira amostra, foi utilizada uma proporção de massa de 95% de TbMOF e 5% de EuMOF, na segunda amostra foi utilizada uma relação de massa de 80% de TbMOF e 20% de EuMOF, e na terceira amostra foi utilizada uma proporção de massa de 50% para ambas as MOFs. Todas as fibras mantiveram a relação LnMOF/PVA igual às das fibras preparadas anteriormente, isto é: 5% de LnMOF, em relação a massa de PVA.

3.3.5 Equipamentos Utilizados.

Os equipamentos utilizados na caracterização dos materiais são listados abaixo:

1) Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos usando pastilhas de KBr, com resolução de 4 cm⁻¹, em um espectrofotômetro modelo IFS 66 (Brucker, Alemanha, utilizando uma faixa de medida de 400 – 4000 cm⁻¹).

2) Microscopia de Fluorescência

As imagens de microscopia de fluorescência foram obtidas utilizando-se um microscópio de fluorescência invertido modelo DMI 4000B (Leica, Alemanha) equipado com os filtros UV A4 com excitação 360/40 e emissão 470/40, verde L5 com excitação 480/40 nm e emissão 527/30, e com o filtro TX2 vermelho com excitação 560/40 e emissão 645/75. O *software* de aquisição de imagem utilizado foi o Leica Microsystems LAS AF. Para a obtenção das imagens de fluorescência das nanofibras de PVA com MOFs, como fonte de excitação foi utilizado uma lâmpada UV com comprimento de onda de 253 nm.

3) Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica das nanofibras foram obtidas em um microscópio JEOL modelo JSM-5690, com a utilização de lâminas de vidro como substrato. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro, de aproximadamente 15 nm, no metalizador SDS050 (Bal-Tec – Japão).

4) Difração de raio-x (DRX)

A análise de difratometria de raios-X pelo método de pó foi realizada à temperatura ambiente, utilizando-se um difratômetro da Bruker modelo D8 Advance com design Davinci, equipado com um sensor de posição linear LynxEye e uma fonte de radiação de Cobre (Cu) ($\lambda K\alpha_1 = 1,5404 \text{ \AA}$, $\lambda K\alpha_2 = 1,5444 \text{ \AA}$, $I \alpha_1 / I \alpha_2 = 0,5$).

5) Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência e medidas de tempo de vida foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FLUOROLOG3 ISA/Jobin-Yvon (EUA) equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P e um fosforímetro SPEX 1934 D, uma lâmpada de Xe de 450 W e uma lâmpada pulsada de Xe-Hg de 150 W. Todos os espectros foram corrigidos para as respostas espectrais dos monocromadores e detectores, com base nos espectros de correção fornecidos pelo fabricante. Os tempos de vida dos Ln^{3+} foram obtidos através do ajuste da integral da curva de decaimento de luminescência com a função multiexponencial

$$I(t) = I_0 + \sum_1^n A_i \exp(-t/\tau_i) \quad , \quad (\text{Eq. 8})$$

em que I_0 é a intensidade em $t = 0,05 \text{ ms}$, A_i é a amplitude e τ_i é o tempo de vida.

3.3.6 Parâmetros de Intensidade de Judd-Ofelt e eficiências quânticas de emissão.

A partir dos espectros de emissão da EuMOF foi possível calcular os valores dos parâmetros de intensidade, Ω_2 e Ω_4 , as posições energéticas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ e os valores das respectivas áreas sob as curvas referentes a cada transição. O valores dos parâmetros Ω_2 e Ω_4 são funções das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, respectivamente, e, por sua vez, são presumidos usando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ como referência, uma vez que esta está relacionada ao mecanismo de dipolo magnético, sendo sua intensidade independente dos efeitos do campo ligante. A emissão espontânea A_{01} (referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) é determinada pelo espectro de emissão e pode ser estimada de acordo com^{82,83}

$$A_{01} = 0,31 \cdot 10^{-11} \cdot \eta^3 \cdot (\sigma_1)^3 \quad , \quad (\text{Eq. 9})$$

em que σ_{01} é a respectiva energia do baricentro e η é o índice de refração. Os valores dos índices de refração utilizados foram 1,5 para a EuMOF e 1,7 para a EuMOF@PVA. O valor de η para a EuMOF@PVA foi tomado com base em medidas experimentais reportadas anteriormente na literatura, para filmes de PVA dopados com materiais inorgânicos. A taxa de emissão radiativa espontânea, medida experimentalmente, A_{rad} , é determinada pela consideração de todas as contribuições espontâneas. O coeficiente de emissão espontânea A_{0J} ($J = 0-4$) pode ser obtido pela Eq. 10.

$$A_{0J} = A_{01} \sum_J S_{0J} \cdot \sigma_{11} / S_{01} \cdot \sigma_{0J} \quad ,$$

Na Eq. 10 S_{01} e S_{0J} é a integral da intensidade das emissões ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$) e σ_{01} e σ_{0J} é a energia do baricentro, respectivamente. A taxa de emissão não radiativa A_{nrad} é determinada através de (Eq. 10)

$$\tau^{-1} = A_{tot} = A_{rad} + A_{nrad} \quad ,$$

e a eficiência quântica de emissão, pode ser expressa pela equação (Eq. 11)

$$\eta(\%) = A_{rad} / A_{tot} \quad , \quad (Eq. 12)$$

Os parâmetros de intensidade experimentais, Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4) para EuMOF@PVA e para EuMOF, foram determinados utilizando a equação

$$\Omega_\lambda = \frac{4e^2 \omega^3 A_{0J}}{3\hbar \chi \langle {}^7F_J || U^\lambda || {}^5D_0 \rangle^2} \quad , \quad (Eq. 13)$$

onde A_{0J} é o coeficiente de emissão espontânea para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, χ é o termo de correção do campo local de Lorentz, que é dado por $\chi = n(n^2 + 2)^2/9$, com os índices de refração tomados com 1,5 ou 1,7, a depender do material. O termo $\langle {}^7F_J || U^\lambda || {}^5D_0 \rangle$ se refere ao elemento de redução da matriz quadrática, cujos valores na tabela de Carnall são 0,0032 e 0,0026, para $\lambda = 2$ e $\lambda = 4$ respectivamente⁸⁴.

3.4. Resultados e Discussão

3.4.1 Análise Morfológica das Nanofibras

A partir da incorporação dos cristais de LnMOF na solução 10% em massa de PVA, e, posterior, processamento da solução por eletrospinação, foi possível obter os nanocompósitos sob a forma de fibras, cuja a matriz foi constituída pelo PVA, sendo o material disperso as LnMOFs. De posse das fibras, foi realizada a caracterização morfológica dos materiais através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Fig. 22, pode-se observar a micrografia das LnMOFs após serem maceradas com o auxílio do almofariz e pistilo. Na Fig. 23 podem ser observadas as imagens das fibras de PVA e das fibras do compósito LnMOF@PVA.

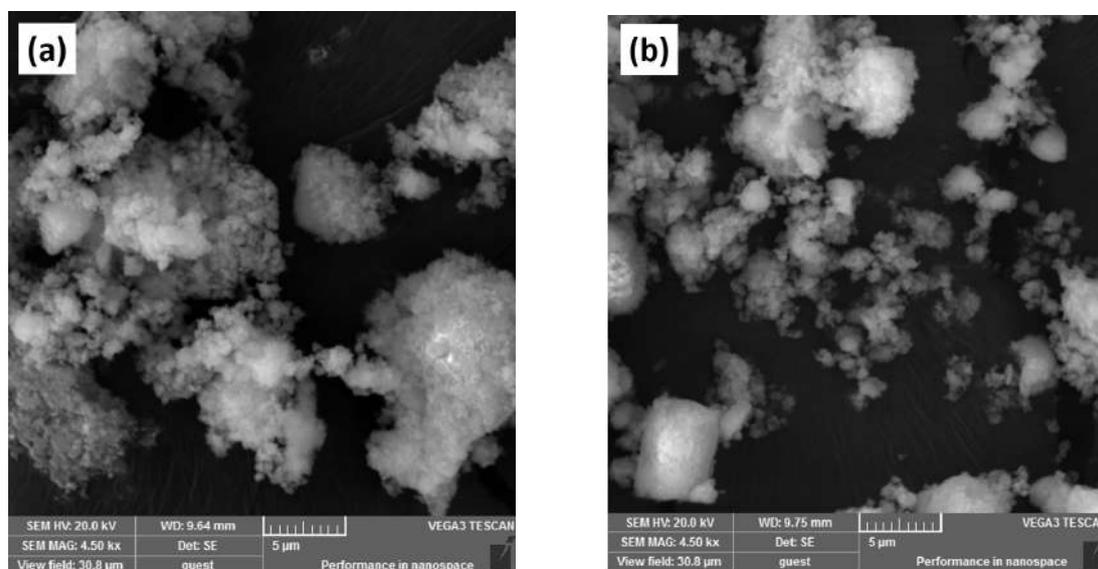


Figura 96: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos cristais de (a) EuMOF e (b) TbMOF, após macerados.

A partir da Fig. 22, podemos verificar que as duas LnMOFs apresentam uma estrutura semelhante, quando analisadas a uma mesma magnificação. A morfologia observada é aparentemente formada por pequenos cristais sob a forma de pequenos cristais, o que pode ter ocorrido devido ao método de síntese utilizado (a síntese assistida por micro-ondas induz a produção de pequenos cristais)²³ e, devido ao maceramento efetuado que teve por função de quebrar os cristais maiores.

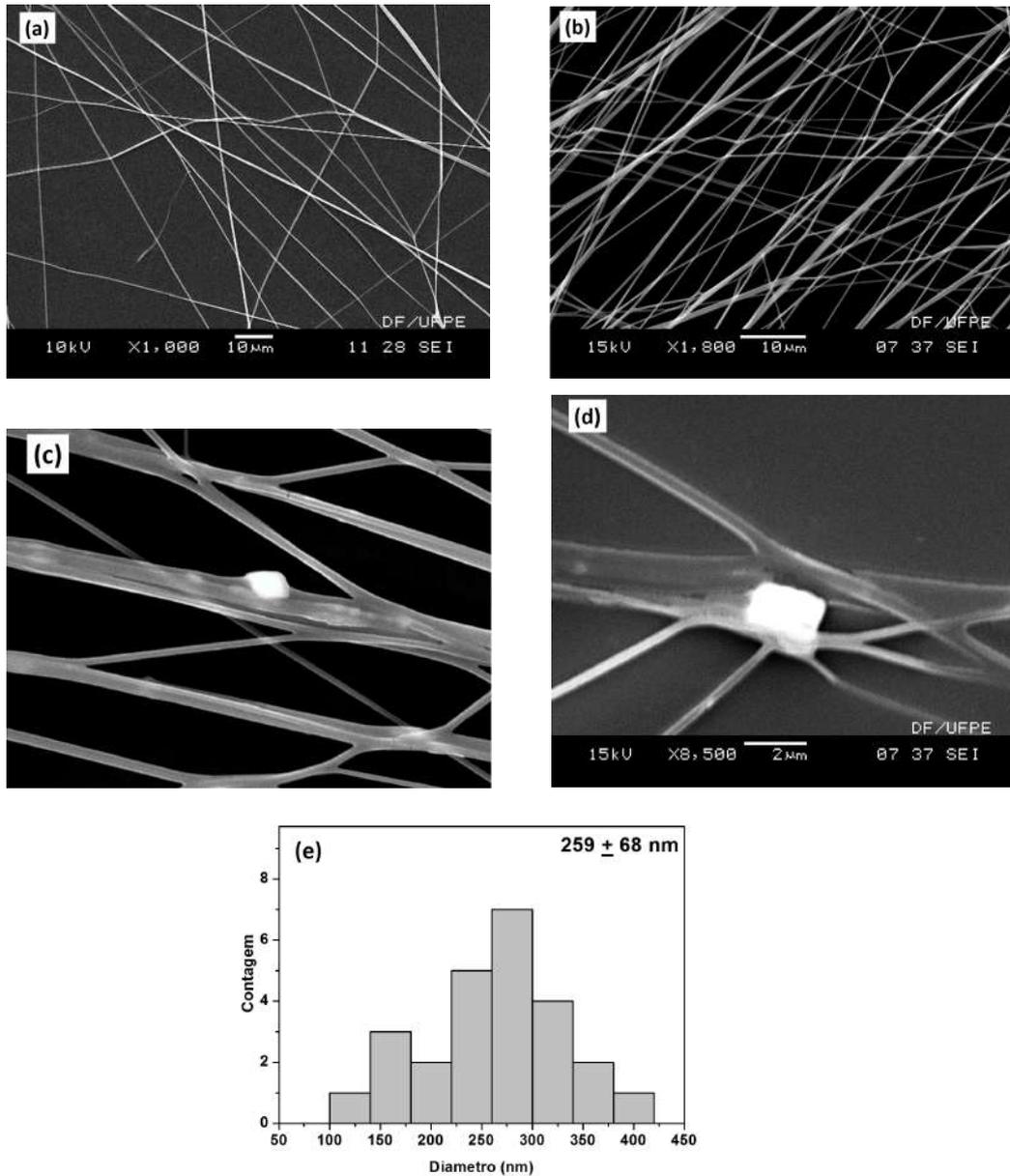


Figura 97: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das nanofibras de (a) PVA, (b) EuMOF, (c) TbMOF, (d) EuMOF e (e) distribuição de diâmetro das nanofibras de LnMOFs.

Verificando a Fig. 23, observa-se que as nanofibras de PVA apresentam uma superfície lisa, sendo compridas e de diâmetro pequeno (259 ± 68 nm). As fibras de LnMOF têm tipicamente a mesma morfologia das fibras de PVA. Porém, em algumas regiões da amostra foram observadas pequenas estruturas regulares (melhor percebidas nas imagens (c) e (d) da Fig. 23), que indicam a provável presença de estruturas cristalinas, o que pode ter ocorrido devido a uma má dispersão dos cristais de LnMOF nas nanofibras, ou devido a um maceramento (realizado com o almofariz e pistilo) incompleto¹⁸⁸⁵. Observando

novamente a Fig. 22, pode-se verificar a presença de cristais maiores. Esses, por sua vez, podem ser os responsáveis pelas estruturas regulares mostradas nas fibras da imagem (c) e (d) da Fig. 23. De forma geral, a partir das micrografias podemos observar que as MOFs se encontram distribuídas regularmente nas nanofibras. As nanofibras de LnMOF apresentaram um diâmetro médio de (259 ± 68) nm, como mostrado na distribuição de diâmetro da Fig. 23 (e).

3.4.2 Fotoluminescência

A caracterização óptica da luminescência foi realizada a partir da análise dos espectros de excitação, emissão e de medidas de tempo de vida das LnMOFs puras, e das nanofibras de LnMOF@PVA. Na Fig. 24, pode ser observado o espectro de excitação da EuMOF pura e das nanofibras de EuMOF@PVA, monitorando-se a emissão em 615 nm, e que é oriunda da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} ^{54,86}. Pode-se observar que o material puro apresenta tipicamente a banda de excitação do ligante (H2DPA) e as bandas de transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_j$ e $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ do Eu^{3+} . As intensidades relativas da transição do tipo $f-f$ são mais fracas do que as dos ligantes orgânicos, o que revela que o mecanismo de emissão na EuMOF é acompanhado pela transferência de energia não-radiativa entre o ligante orgânico e o centro metálico, pois este caminho é mais eficiente do que no caso da excitação $f-f$ direta do Eu^{3+} .

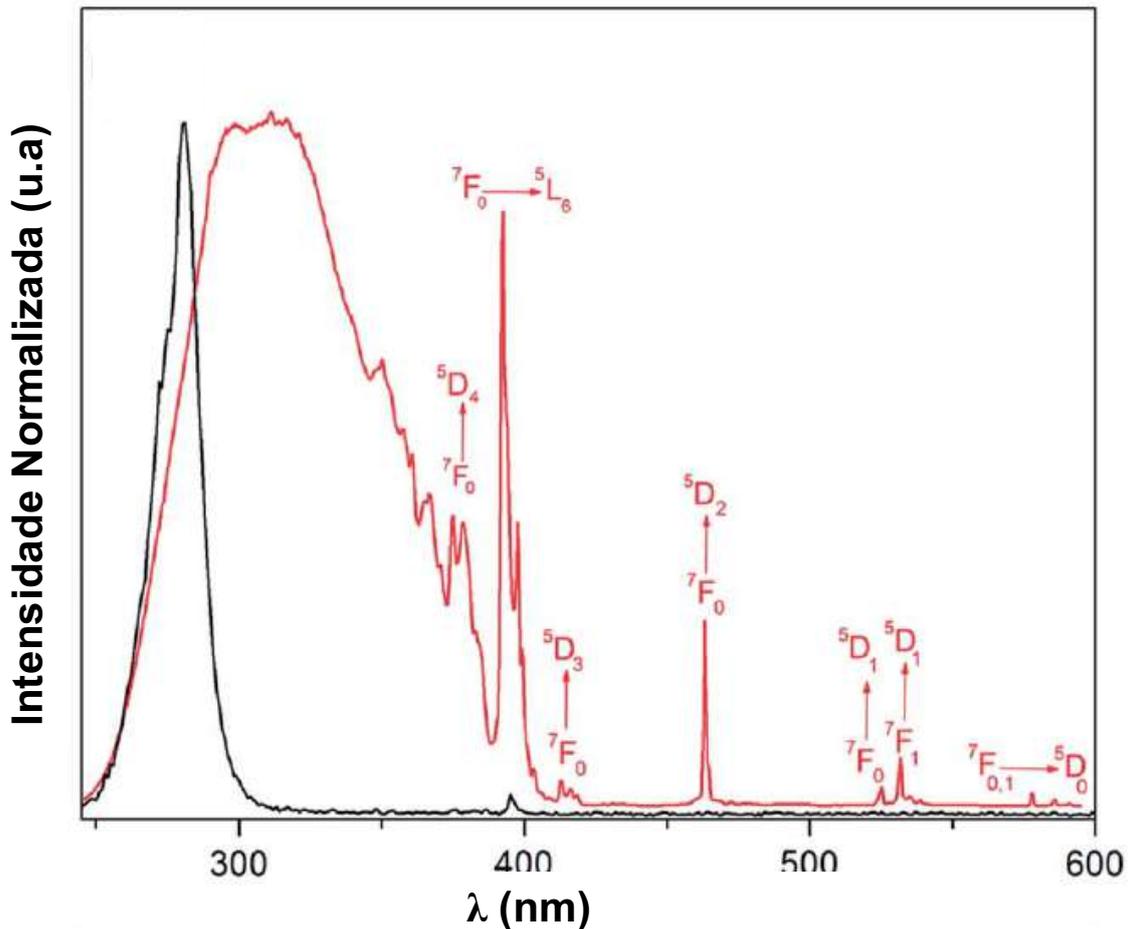


Figura 98: Espectro de excitação da (linha vermelha) EuMOF e das nanofibras de (linha preta) EuMOF@PVA com emissão em 615 nm.

Porém, verificando o espectro de excitação da nanofibras, pode ser observada uma banda de excitação em 280 nm, que é oriunda do PVA parcialmente hidrolisado. Este perfil do espectro de excitação de EuMOF@PVA indica que a matriz de PVA é o principal canal responsável pela alta luminescência vermelha da amostra, pois a banda de excitação mais intensa no espectro do EuMOF@PVA é a da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do PVA¹².

Os espectros de emissão da EuMOF@PVA e do EuMOF (Fig. 25) mostram bandas características das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do Eu^{3+} . A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é aquela que dá a maior contribuição para a cor vermelha emitida pelos materiais, por apresentar a maior intensidade. Como as transições dos íons Eu^{3+} são influenciadas pelo ambiente químico da primeira esfera de coordenação, as intensidades relativas e a multiplicidade das bandas de emissão podem ser utilizadas como sondas de simetria dos sítios metálicos. O material precursor apresenta três componentes Stark bem definidos na transição

$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, enquanto que EuMOF@PVA apresenta apenas dois. Além disso, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ pode ser identificada em ambos os espectros. No entanto, para o EuMOF@PVA, esta transição apresenta uma largura a meia altura (LMA) de 48 cm^{-1} , refletindo as distribuições estreitas dos ambientes químicos de íons Eu^{3+} , que são sobrepostos uns com os outros sobre o espectro total das emissões. É bem estabelecido que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é uma transição hipersensível bastante afetada pelo ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} . O espectro de emissão da EuMOF@PVA mostra uma linha única centrada em 615 nm, que pode ser atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, em contraste com o material puro de Eu^{3+} , onde quatro picos a 610, 617, 619,5 e 620 nm estão presentes. Os resultados indicam que o grupo pontual do íon Eu^{3+} em EuMOF @ PVA é distorcido a partir de uma simetria local C_1 (da mesma forma que no material puro), para o grupo pontual C_2 , C_3 ou C_{nv} ²². O detalhe na Fig. 25, mostra a microscopia de fluorescência das nanofibras obtidas, quando excitadas por uma lâmpada ultravioleta de comprimento de onda igual a 253 nm.

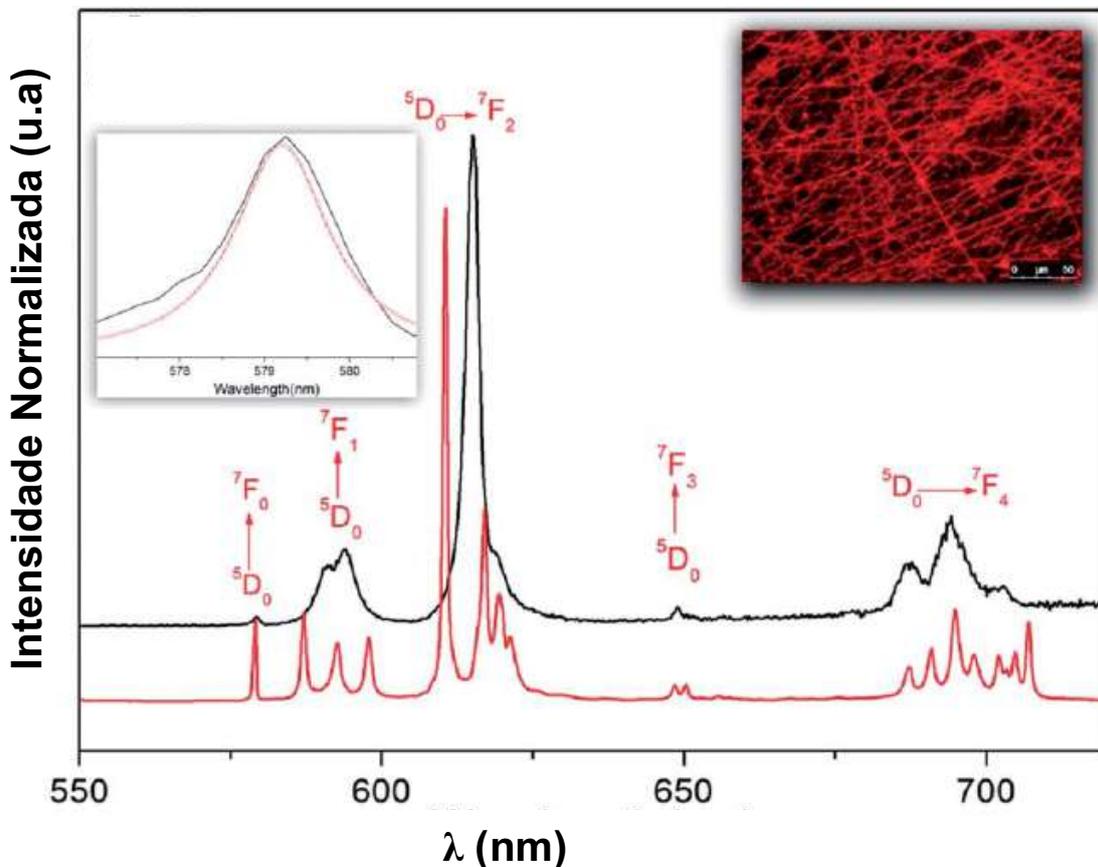


Figura 99: Espectros de emissão (linha vermelha) EuMOF e das nanofibras de (linha preta) EuMOF@PVA com excitação em 310 e 280 nm respectivamente.

A teoria Judd-Ofelt é uma ferramenta importante para o cálculo das propriedades espectroscópicas de materiais de Eu^{3+83} . Os valores dos parâmetros de intensidade (Ω_2 , Ω_4), taxas de emissões radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e tempo de vida (τ) de EuMOF@PVA e de EuMOF são apresentadas na Tabela 2, que foram determinados de acordo com as equações descritas no procedimento experimental.

Tabela 10: Parâmetros experimentais de (Ω_2 , Ω_4), taxas de emissões radiativas (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e tempo de vida (τ) de EuMOF@PVA e de EuMOF.

	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$	τ (ms)	η (%)
EuMOF@PVA	$3,53 \pm 0,08$	$2,75 \pm 0,005$	332,1	678	$1,00 \pm 0,13$	$33,00 \pm 0,13$
[Eu(DPA)(HDP)]	$3,97 \pm 0,007$	$1,11 \pm 0,010$	301,1	445,3	$1,34 \pm 0,10$	$40,30 \pm 0,10$

O parâmetro de intensidade Ω_2 é muito sensível aos efeitos de coordenação de curto alcance e seu valor aumenta com o aumento da basicidade do ligante, a simetria da esfera de coordenação ou o número de coordenação. O valor de Ω_2 de EuMOF@PVA é ligeiramente mais baixo do que a do composto precursor, o que sugere que as respectivas polarizabilidades em torno do Eu^{3+} são bastante semelhantes nos dois materiais. O parâmetro Ω_4 é menos sensível à esfera de coordenação do que Ω_2 . No entanto, o seu valor reflete a rigidez do ambiente químico em volta do cátion Eu^{3+} . O valor Ω_4 para EuMOF@PVA é mais elevado (ver Tabela 2) do que a do EuMOF, indicando uma redução da rigidez em torno do Eu^{3+} , possivelmente devido a perturbações no efeito quelante do DPA por fatores estéricos a partir da matriz de PVA circundante²².

O valor do tempo de vida do estado excitado $^5\text{D}_0$, que foi determinado a partir do ajuste da curva de decaimento (Fig. 26 (a)) por uma exponencial de primeira ordem, também é consistente com a existência de um único sítio de simetria para o íon Eu^{3+} , de acordo com o espectro de fotoluminescência observado.

A inclusão da EuMOF na matriz de PVA, e posterior processamento sob a forma de nanofibras, tem um considerável efeito nos valores de taxa de emissão radiativa ($A_{\text{rad}} = 321,25 \text{ s}^{-1}$), taxa não-radiativa ($A_{\text{nrad}} = 678,5 \text{ s}^{-1}$), tempo

de vida ($\tau = 1,00$ ms) e eficiência quântica ($\eta = 33,00\%$), quando comparado com a EuMOF pura. Este efeito pode ser possivelmente atribuído ao aumento de canais de decaimentos não radiativos, e que são oriundos da diminuição da rigidez em torno do íon Eu^{3+} , e à presença de osciladores O-H existentes na matriz de PVA e em moléculas de água circundantes.

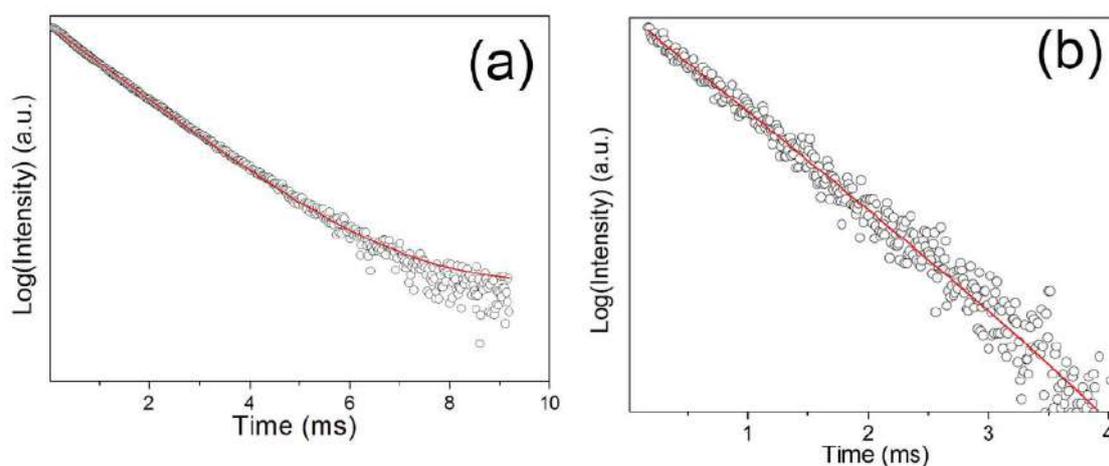


Figura 100: Curvas de tempo de decaimento do (a) EuMOF e (b) das nanofibras de EuMOF@PVA, obtidas à temperatura ambiente, sob uma excitação de 310 e 280 nm respectivamente, e emissão em 615 nm referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. A linha sólida vermelha corresponde ao melhor ajuste da curva ($R > 0,99$).

É bem sabido que a presença de osciladores O-H provoca supressões bastante efetivas na luminescência do estado excitado ${}^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} , sendo que mesmo moléculas não coordenadas podem contribuir para este efeito. A presença de moléculas de água coordenadas, ou próximas do íon Eu^{3+} após a incorporação na matriz de PVA, pode ser estimada usando a equação fenomenológica proposta por Supkowski e Horrocks⁸⁷,

$$n_w = 1,11(A_{tot} - A_{rad} - 0,31) \quad ,$$

onde A_{tot} e A_{rad} são expressos em ms^{-1} (Tabela 2). Embora esta regra empírica não seja apropriada para compostos sólidos, tem sido explorada com sucesso na avaliação de taxas não-radiativas induzidas por O-H em materiais híbridos. O valor estimado para n_w na EuMOF é de 0,15, o que está em concordância com a hipótese de que não há molécula de água coordenando o íon Ln^{3+} , como evidenciado pela avaliação estrutural realizada por meio da cristalografia (Fig. 27)⁸⁸.

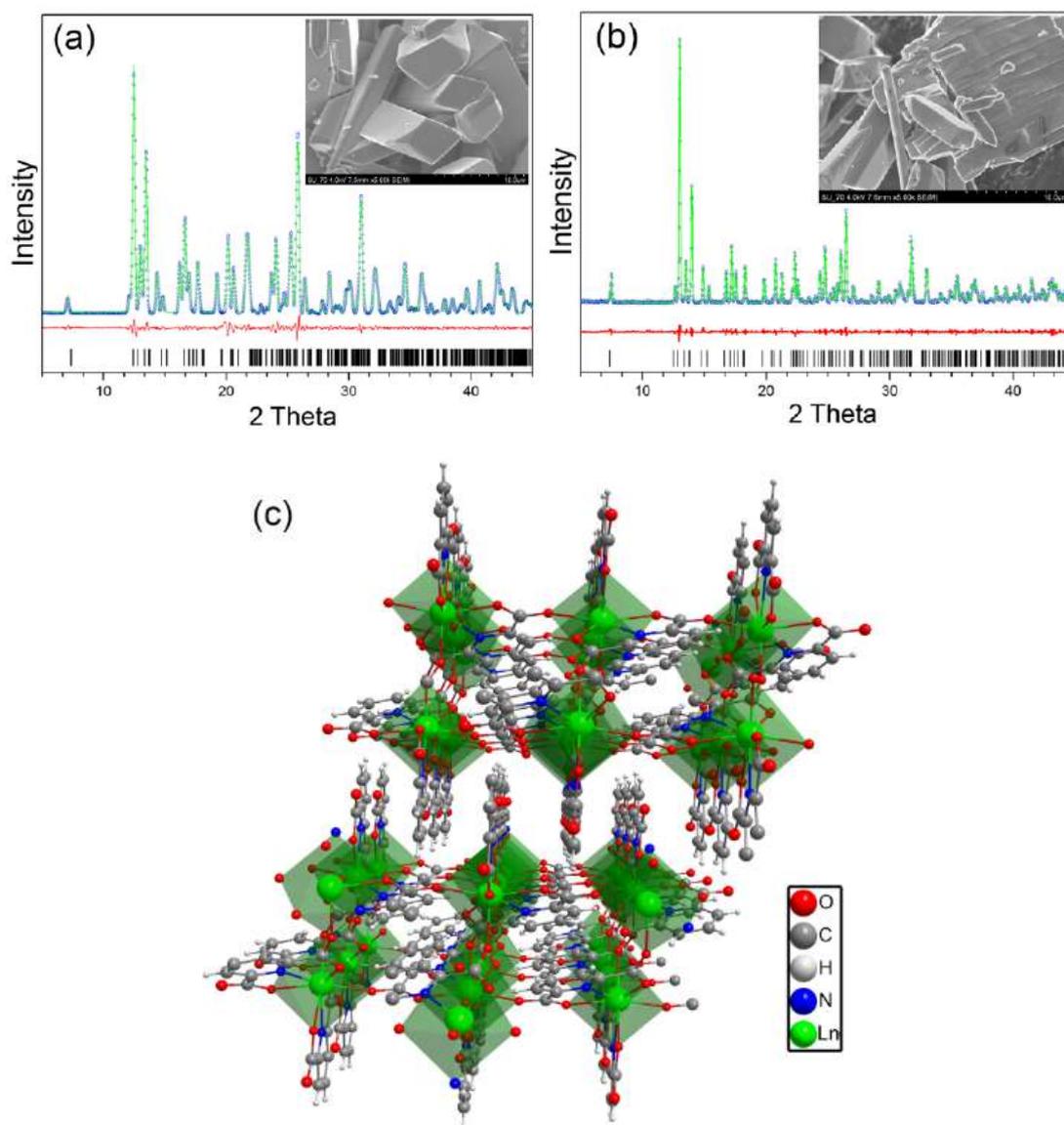


Figura 101: Refinamento Rietveld. (a) $[Eu(DPA)(HDPA)]$ e (b) $[Tb(DPA)(HDPA)]$. Os dados experimentais, são indicados como círculos azuis. O melhor ajuste experimental é dado pela linha verde, enquanto que a diferença entre os dados experimentais e o ajuste é mostrado na linha vermelha. Barras pretas e verticais indicam as posições angulares das reflexões permitidas de Bragg. Fatores de confiabilidade do refinamento são: R_p : 9,22; R_{wp} : 12,51; χ^2 : 2,10; RF^2 : 5,25 e R_p : 7,77; R_{wp} : 11,54; χ^2 : 1,56; RF^2 : 3,05. Em (c), tem-se a representação da estrutural cristalográfica do $[Ln(DPA)(HDPA)]$.

A aplicação da regra de Horrocks (que indica o número de água de coordenação) para $EuMOF@PVA$ fornece o valor de $n_w = 0,40$, indicando que a encapsulação do $EuMOF$ pela matriz de PVA não implica na coordenação de moléculas de água na esfera de coordenação do Eu^{3+} ; assim, a distorção da

simetria em torno do centro metálico só pode ser associada ao efeito estereoquímico das cadeias de PVA.

Na Fig. 28, podemos observar os espectros de excitação e de emissão das nanofibras de TbMOF@PVA e do TbMOF.

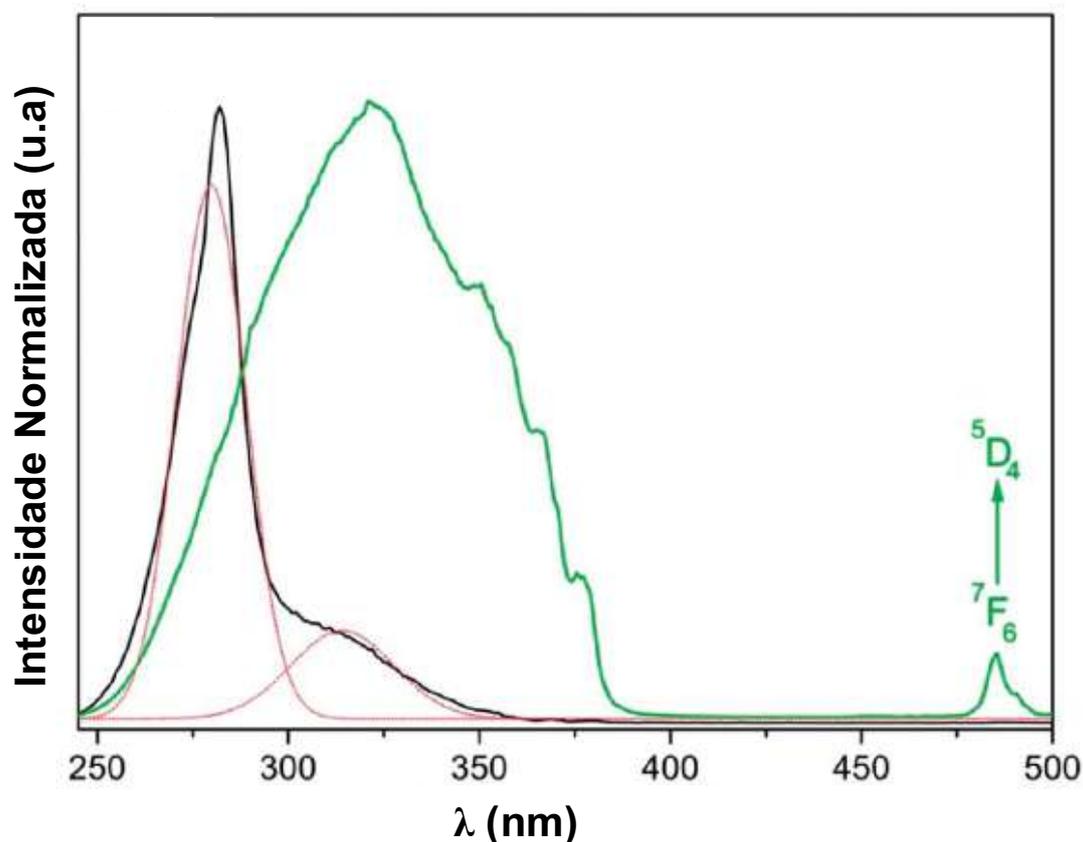


Figura 102: Espectro de excitação das nanofibras de TbMOF@PVA (linha preta) e do TbMOF (linha verde). As linhas vermelhas são a deconvolução dos picos sobrepostos da excitação da TbMOF@PVA.

Realizando a deconvolução na curva de excitação da TbMOF@PVA, podemos observar que o espectro de excitação é composto nitidamente por dois picos sobrepostos. O pico localizado em 280 nm é relativo à matriz de PVA, e o pico em 318 nm está relacionado ao ligante DPA. O espectro de excitação mostra que a excitação indireta é a principal via fotofísica responsável pela elevada luminescência das amostras, pois é através do PVA que haverá a maior intensidade de emissão.

Os espectros de emissão dos compostos de Tb³⁺, adquiridos à temperatura ambiente, são apresentados na Fig. 29. O verde típico da emissão dos materiais ocorre devido às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$.

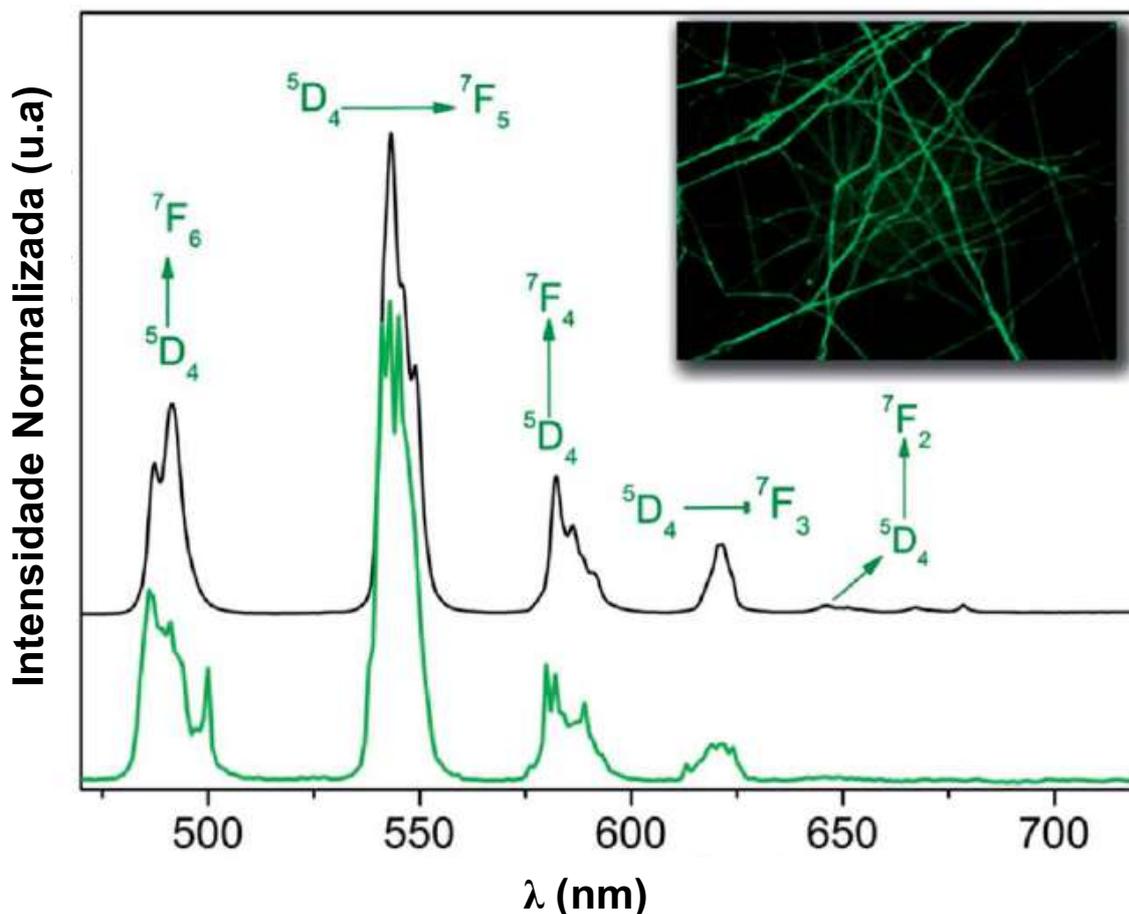


Figura 103: Espectro de emissão das nanofibras de TbMOF@PVA (linha preta sólida) e TbMOF (linha verde). No detalhe, microscopia de fluorescência das nanofibras excitadas em 254 nm).

As “impressões digitais” das linhas de emissão demonstram que o confinamento da TbMOF nas nanofibras é responsável pelo aumento da simetria em volta do íon Tb^{3+} , o que resulta na redução da multiplicidade das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$. No espectro de emissão das nanofibras de TbMOF@PVA pode ser observado um sinal forte em 543 nm, que corresponde a 52% da integral total do espectro relativo à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Já a emissão $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$, normalmente detectada em 437 nm, está ausente, indicando um processo de relaxamento eficiente de 5D_3 para 5D_4 , o que pode ser induzido pela alta frequência vibrônica resultante de ligantes orgânicos, ou através de uma desativação do nível excitado (5D_3) através de transferência de energia por ressonância entre centros de Tb^{3+} adjacentes^{89,90}. A curva de decaimento para TbMOF@PVA (Fig. 30) é bem ajustada por uma exponencial de primeira ordem, o que indica existir apenas um ambiente químico em torno do Tb^{3+} . O tempo de vida do estado 5D_4

do Tb^{3+} nas nanofibras de $TbMOF@PVA$ medido a 300 K mostra um aumento de aproximadamente 30% em comparação com a do composto puro (1,40 e 1,1 ms, respectivamente). Isso pode ser justificado como sendo principalmente devido ao efeito de supressão energética (*quenching*) por parte dos grupos O-H do PVA, os quais são menos eficientes no caso do Tb^{3+} do que para o íon Eu^{3+} .

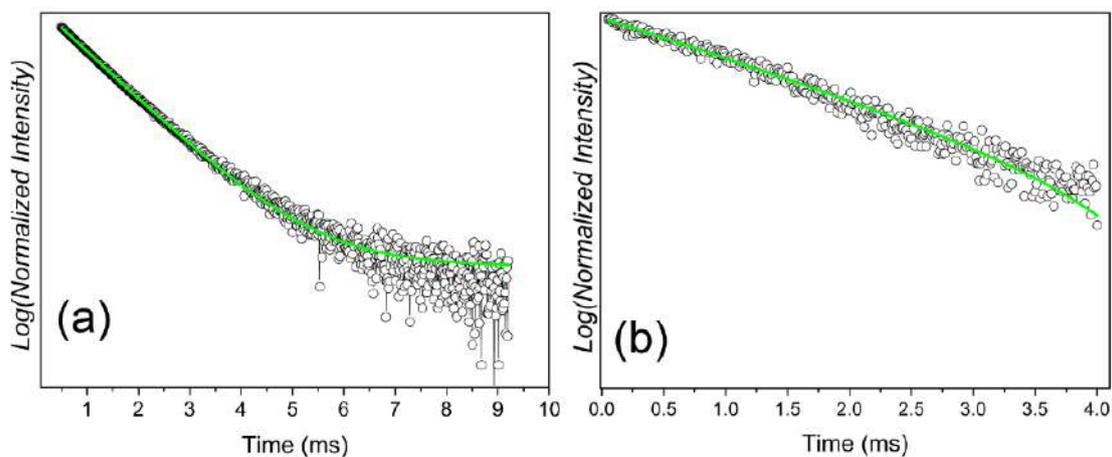


Figura 104: Curvas de tempo de vida da (a) $TbMOF$ e das (b) nanofibras de $TbMOF@PVA$ obtidas à temperatura ambiente sob a excitação de 310 e 280 nm respectivamente, monitorando a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ a 543 nm. As linhas verdes sólidas correspondem ao melhor ajuste ($R > 0,99$).

Na Fig. 31 podem ser observados os espectros de emissão das nanofibras de $Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA$, $Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA$ e $Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA$,

obtidos à temperatura ambiente, sob excitação a 280 nm.

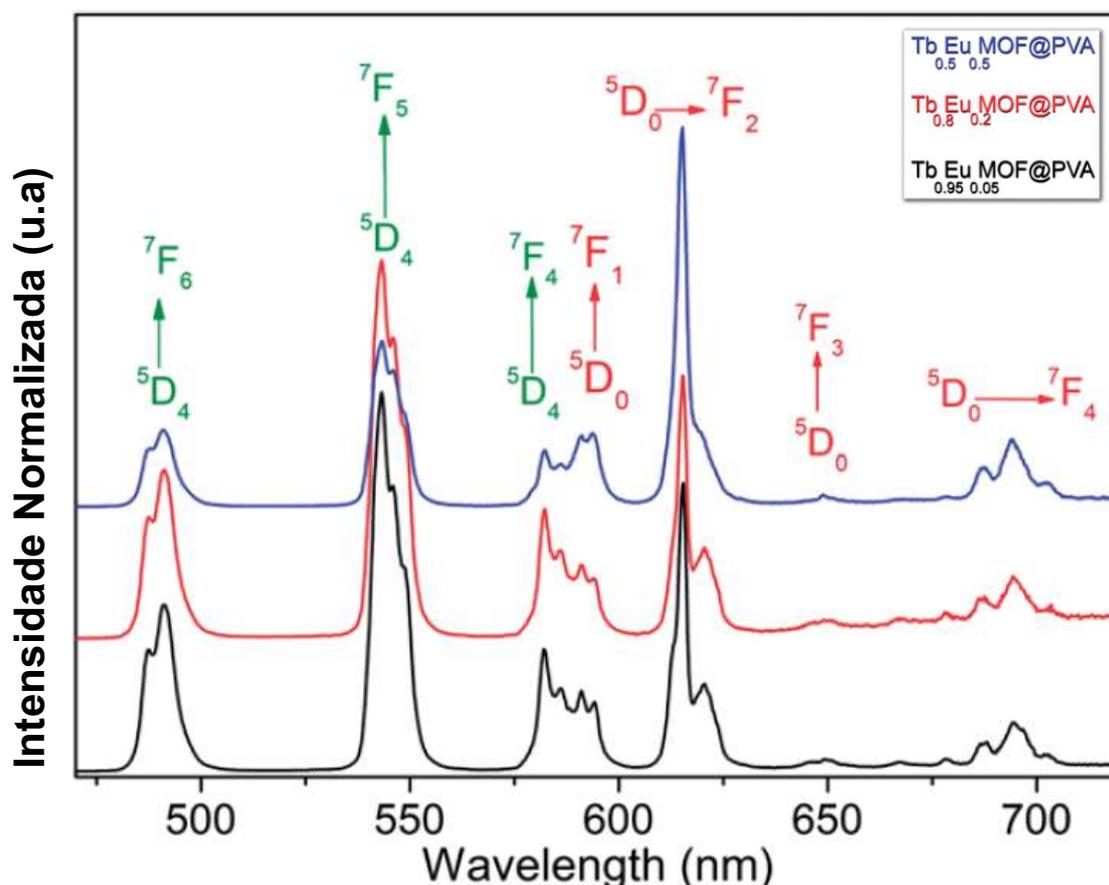


Figura 105: Espectros de emissão das nanofibras de $Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA$, $Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA$ e $Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA$ excitados em 280 nm.

Os espectros apresentam linhas de emissão características dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . É importante notar que as intensidades relativas das transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ se mostra gradualmente menores com a diminuição da proporção $TbMOF:EuMOF$, sugerindo que transferência de energia entre $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$, permite um possível ajuste na cor da emissão do material. As cores emitidas por esses materiais são deslocadas gradualmente do verde (0,2991; 0,5436) para amarelo-esverdeado (0,4083; 0,4803), amarelo (0,4364; 0,4616), laranja (0,5042; 0,4212) e vermelho (0,6635; 0,3230) a partir das nanofibras de $TbMOF@PVA$, $Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA$, $Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA$, $Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA$ e $EuMOF@PVA$, respectivamente. Esses resultados são mostrados na Fig. 32, onde se apresenta o diagrama de cromaticidade, junto com as fotografias dos materiais.

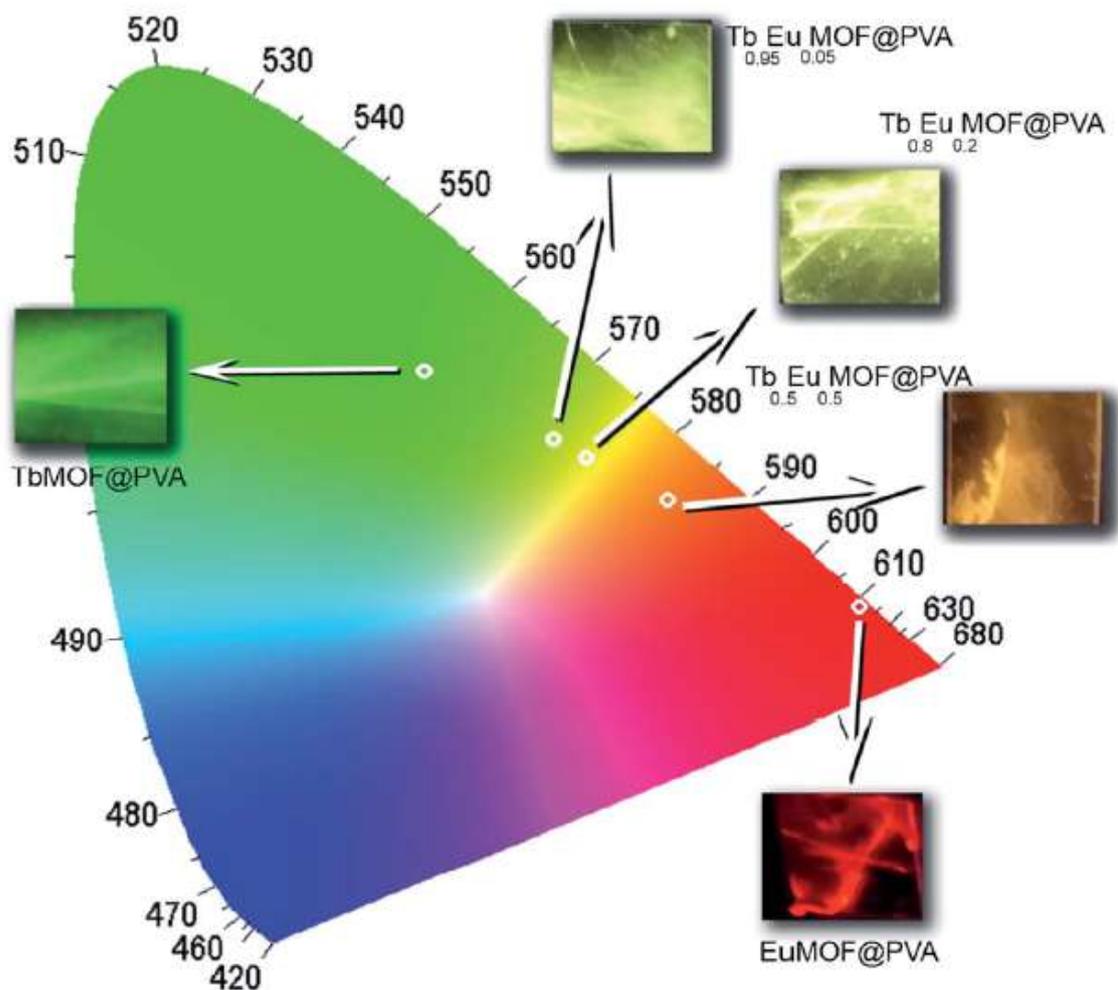


Figura 106: Diagrama de cromaticidade (obtido com o software Spectra Lux da ponto quântico) os pontos marcados para as nanofibras obtidas. A imagem mostra uma respectivas fotografias das nanofibras, quando excitadas a 254 nm.

Na Tabela 3 são mostrados os valores médios do tempo de vida ($\langle\tau\rangle$), da taxa da transferência de energia ($\langle W_{ET}\rangle$) do $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ e da eficiência de transferência de energia ($\langle n_{ET}\rangle$) do TbMOF@PVA, do $Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA$, do $Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA$ e do $Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA$ ⁹¹.

Tabela 11: Valores de tempos de vida para as nanofibras de TbMOF@PVA, $Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA$, $Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA$ e $Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA$.

	τ^a (ms) $Tb^{3+} \ ^5D_4 \rightarrow \ ^7F_5$	$\langle \tau \rangle$ $Tb^{3+} \ ^5D_4 \rightarrow \ ^7F_5$	τ^a (ms) $Eu^{3+} \ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_2$	$\langle \tau \rangle$ (ms) $Eu^{3+} \ ^5D_0 \rightarrow \ ^7F_2$	$\langle W_{FET} \rangle$ (ms ⁻¹) $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$	$\langle \eta_{FET} \rangle$ (%) $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$
TbMOF@PVA	1.40	1.11	—	—	—	—
Tb _{0.95} Eu _{0.05} MOF@PVA	$\tau_1 = 1.31$ (58%) $\tau_2 = 0.34$ (3.3%) $\tau_3 = 0.12$ (9%)	0.91	$\tau_1 = 1.32$ (81%) $\tau_2 = 0.80$ (19%)	1.15	0.19	18
Tb _{0.8} Eu _{0.2} MOF@PVA	$\tau_1 = 1.34$ (67%) $\tau_2 = 0.41$ (14.5%) $\tau_3 = 0.07$ (15.5%)	0.95	$\tau_1 = 1.35$ (72%) $\tau_2 = 0.80$ (28%)	1.13	0.15	14
Tb _{0.5} Eu _{0.5} MOF@PVA	$\tau_1 = 1.40$ (60%) $\tau_2 = 0.47$ (18%) $\tau_3 = 0.10$ (2.2%)	0.95	$\tau_1 = 1.57$ (33%) $\tau_2 = 0.60$ (67%)	1.10	0.15	14

As curvas de decaimento das nanofibras de Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA, Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA e Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA são apresentadas nas Figs. 33, 34 e 35, respectivamente, as quais foram adquiridas à temperatura ambiente, o monitoramento da emissão ⁵D₄ do Tb³⁺ a 542 nm e da transição ⁵D₀ do Eu³⁺ a 616 nm, sob uma excitação de 280 nm.

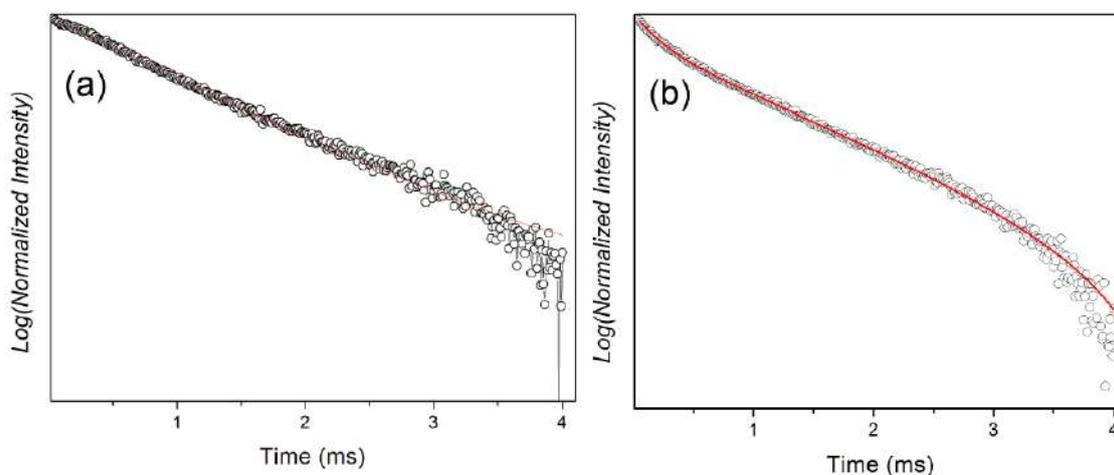


Figura 107: Curva de decaimento de tempo de vida do Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA adquirido à temperatura ambiente sob excitação de 280 nm. Em (a) tem-se a monitorada a transição ⁵D₀ → ⁷F₂ do Eu³⁺ e em (b) a ⁵D₄ → ⁷F₅ do Tb³⁺. A linha vermelha sólida corresponde ao melhor ajuste ($R > 0,99$).

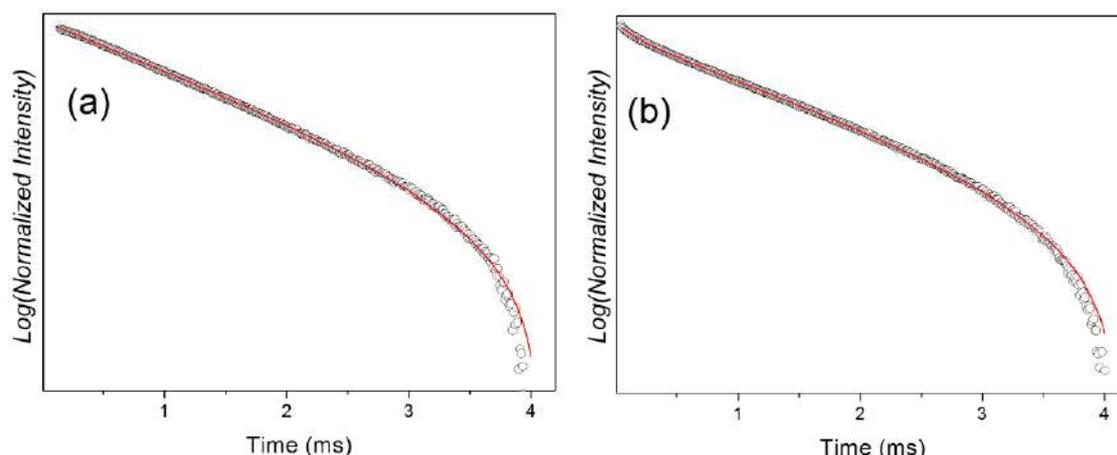


Figura 108: Curva de decaimento de tempo de vida do $Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA$ adquirido à temperatura ambiente sob excitação de 280 nm. Em (a) tem-se a monitorada a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do Eu^{3+} e em (b) a ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ do Tb^{3+} . A linha vermelha sólida corresponde ao melhor ajuste ($R > 0,99$)

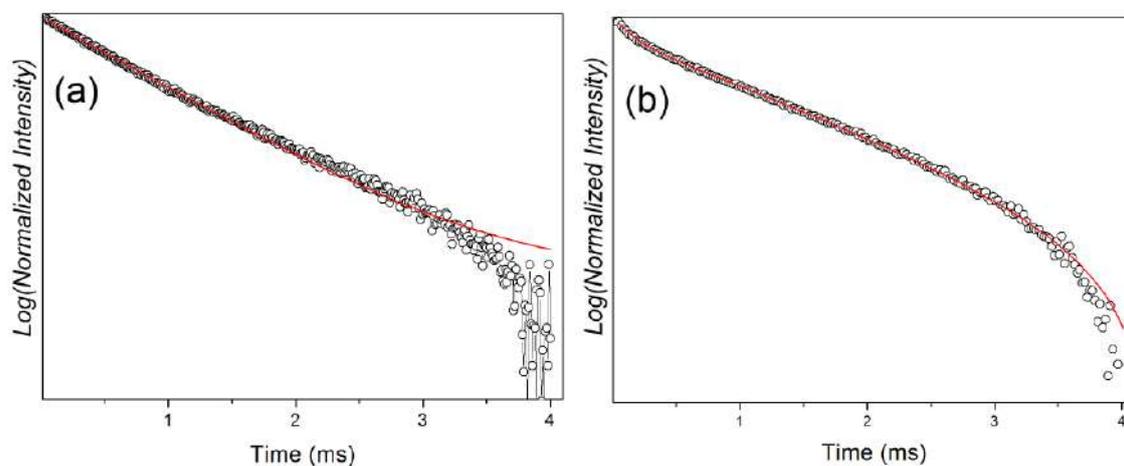


Figura 109: Curva de decaimento de tempo de vida do $Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA$ adquirido à temperatura ambiente sob excitação de 280 nm. Em (a) transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do Eu^{3+} e em (b) a ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ do Tb^{3+} . A linha vermelha sólida corresponde ao melhor ajuste ($R > 0,99$).

As curvas apresentadas não exibem um perfil de decaimento exponencial, mas correspondem a uma representação de uma média de subpopulações heterogêneas de núcleos de Tb^{3+} e Eu^{3+} distribuídas aleatoriamente na matriz de PVA. Considerando a complexidade dos múltiplos processos de transferência de energia nestes materiais, os tempos de decaimentos do Tb^{3+} e do Eu^{3+} foram analisados em termos de valores médios de tempos de vida, usando¹

$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_{t_0}^{\infty} I(t) dt}{\int_{t_0}^{\infty} I_0 dt} \quad . \quad (\text{Eq. 15})$$

Na Eq. 15, $I(t)$ é a intensidade de fotoluminescência no tempo t e I_0 é a intensidade de fotoluminescência no tempo igual a 0,05 ms.

Os valores médios das taxas de transferência de energia ($\langle W_{ET} \rangle$) do $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e da eficiência de transferência de energia ($\langle n_{ET} \rangle$) são calculados de acordo com⁸⁴

$$\langle W_{ET} \rangle = \langle \tau_1^{-1} \rangle - \langle \tau_0^{-1} \rangle \quad , \quad (\text{Eq. 16})$$

e

$$\langle n_{ET} \rangle = \frac{\langle \tau_1^{-1} \rangle - \langle \tau_0^{-1} \rangle}{\langle \tau_1^{-1} \rangle} \quad . \quad (\text{Eq.17})$$

Um comportamento de transferência de energia do tipo Förster foi observado neste sistema, uma vez que, para longas distâncias o processo foi assistido por meio de fônons.

A taxa e a eficiência de transferência de energia do $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ não varia com o aumento da concentração do aceitador Eu^{3+} . A taxa de transferência de energia apresenta valores baixos em comparação com o reportado para transferências de energia entre Tb^{3+} e Eu^{3+} em sistemas onde esses metais se encontram no mesmo domínio cristalino. Isso se deve ao fato de que a interação entre doador-aceitador é uma função da distância, e diminui com r^{-6} , ou r^{-8} ou r^{-9} , para os casos de interações de dipolo elétrico-dipolo elétrico (D-D), dipolo elétrico-quadrupolo elétrico (D-Q) e quadrupolo elétrico-quadrupolo elétrico (Q-Q), respectivamente⁸⁴.

3.5 Conclusões

Neste trabalho, nós mostramos que a técnica de eletrofiação é um método útil e versátil para a produção de nanofibras altamente luminescentes de PVA com LnMOFs. Nosso estudo espectroscópico indicou que a inclusão de [Eu(DPA) (HDPA)] na matriz de PVA provoca uma distorção na simetria em torno do centro metálico. O grau de coordenação (ou proximidade) da molécula de água ao redor do íon Eu^{3+} após a inclusão da matriz de PVA foi avaliado através da regra de Horrock's. Os resultados mostraram que a encapsulação do LnMOF pelo PVA não implica na coordenação de moléculas de água na primeira esfera de coordenação do íon lantanídeo. A perturbação da matriz de PVA nas propriedades espectroscópicas do LnMOF foi evidenciada pelos valores da taxa de emissão radiativa ($A_{\text{rad}} = 321,25 \text{ s}^{-1}$), da não radiativa ($A_{\text{nrad}} = 678,5 \text{ s}^{-1}$), do tempo de vida ($\tau = 1,00 \text{ ms}$) e da eficiência quântica ($\eta = 32,00\%$). Isso é atribuído ao aumento dos canais de decaimento não-radiativos devido ao defeito na matriz, que aumenta a flexibilidade do composto de Eu^{3+} , e a presença de osciladores O-H oriundos do PVA e de moléculas de água. As nanofibras de TbMOF@PVA são um material que apresentam alta fotoluminescência, uma propriedade que é justificada devido à presença do efeito antena do ligante orgânico e a matriz de PVA com o nível $^5\text{D}_4$ do Tb^{3+} . As nanofibras de $\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{MOF@PVA}$, $\text{Tb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{MOF@PVA}$ e $\text{Tb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{MOF@PVA}$ apresentaram linhas de emissão características dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , simultaneamente, e que correspondem às seguintes coordenadas de cor: amarelo esverdeado (0.4083, 0.4803), amarelo (0.4364, 0.4616) e laranja (0.5042, 0.4212). Os valores médios das taxas e eficiências de transferência de energia entre $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ não foram afetadas pela aumento da concentração do aceitador Eu^{3+} . Este fato ocorre devido que a interação doador aceitador depende fortemente da distância entre os cromóforos.

Esse conjunto de resultados confirmou claramente a eficácia da metodologia de eletrofiação para a produção de fibras funcionais baseadas em redes de coordenação metal-orgânica pode este ser considerado um resultado que abre novas janelas de possibilidades para o futuro processamentos de LnMOFs fotoluminescentes, para aplicações em dispositivos ópticos.

4 Preparação e Caracterização de Nanofibras Bifuncionais Magnéticas e Luminescentes de Fe₃O₄/LnMOF@PVA.

4.1 Introdução

A eletrospinação é uma técnica simples e eficiente para a produção de nanofibras poliméricas. É extremamente atrativa não apenas para pesquisas acadêmicas, como também é aplicável em diversas áreas, como filtração, sensores químicos e ópticos, estruturas biológicas, em nanocabos e materiais elétricos. Recentemente, alguns estudos acerca de nanofibras magnéticas e luminescentes têm atraído a atenção devido ao amplo potencial de aplicações em diagnósticos médicos, imageamento, blindagem magnética, etc^{66,67,92}.

As redes de coordenação metal orgânica (MOFs), cujo as estruturas contêm simultaneamente centro metálico (ou clusters metálicos) e ligantes orgânicos, são alto interesse para o desenvolvimento de dispositivos emissores de luz. Porém, esses cristais não apresentam normalmente uma boa propriedade de processamento, isto é, o preparo de filmes, partículas e fibras com esses materiais não são muito comuns, devido as suas características cristalinas. Isso pode ser um fator que dificulte a aplicação desses materiais. Logo, para melhorar as propriedades desse material é interessante combiná-lo com outros, como polímeros convencionais que apresentem uma alta capacidade de serem moldados.

Nanopartículas magnéticas são materiais interessantes de serem estudados para diversas aplicações como em blindagens magnéticas, dispositivos de armazenamento de memória, na área médica, etc. Um tipo de partícula promissora para tais fins é a de óxido de ferro em suas diferentes fases como magnetita (Fe₃O₄), maghemita (γ -Fe₂O₄) e hematita (α -Fe₂O₄). Esses materiais têm sido amplamente utilizados em carreadores de fármacos, terapias de câncer, hipertermia, separação magnética, imagem de ressonância magnética, sensor, etc. No entanto, devido ao seu comportamento superparamagnético com uma alta saturação de magnetização à temperatura ambiente quando expostas a um campo magnético, as nanopartículas de magnetita são as mais estudadas⁹³.

Os compósitos são materiais extensamente estudados na ciência dos materiais uma vez que podem ser obtidos a partir de diferentes componentes. Uma vantagem dos compositos é justamente a possibilidade de agregar em apenas um material propriedades distintas que são características de seus componentes precursores, ou como resultado de um efeito sinérgico, obter uma nova propriedade. Os materiais bifuncionais são aqueles que apresentam duas propriedades diferentes que podem ser combinadas para serem aplicadas, como por exemplo para o uso em teragnósticos, aonde um determinado tipo de compósito pode ser utilizado tanto para efeitos terapêuticos como para o próprio diagnóstico de doenças^{57,94}.

Nesta seção, utilizamos a eletrofição como método de preparação de nanofibras bifuncionais contendo uma rede de coordenação metal orgânica (MOF) e nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4 _NP).

Foram preparadas três diferentes nanofibras, sendo a primeira uma nanofibra contendo Fe_3O_4 _NP dispersas em uma matriz de PVA (Fe_3O_4 @PVA_NF), a segunda e a terceira fibra foram obtidas através da dispersão de Fe_3O_4 _NP e de $[\text{LnMOF}(\text{DPA})(\text{H}_2\text{DPA})]$ em PVA, em que Ln = Tb^{3+} ou Eu^{3+} . Essas duas últimas amostras foram denominadas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF}@PVA_NF$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF}@PVA_NF$ respectivamente¹⁸.

As amostras obtidas foram caracterizadas por espectroscopia de fluorescência, medidas de suscetibilidade magnética, difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.2 Objetivos

4.2.1 Objetivo Geral:

O objetivo do trabalho apresentado nesta seção foi o da incorporação de nanopartículas de magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4_{\text{NP}}$) nas nanofibras de EuMOF@PVA e de TbMOF@PVA , assim, obtendo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF@PVA}_{\text{NF}}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF@PVA}_{\text{NF}}$, respectivamente. E o estudo das propriedades morfológicas, luminescentes, cristalográficas e magnéticas das nanofibras obtidas.

4.2.2 Objetivos Específicos:

- Preparar nanopartículas de Fe_3O_4 através da técnica de co-precipitação do FeCl_3 e FeSO_4 ;
- Preparar uma dispersão contendo $\text{Fe}_3\text{O}_4_{\text{NP}}$, $\text{Ln}(\text{DPA})(\text{H}_2\text{DPA})$, em que $\text{Ln} = \text{Tb}^{3+}$ ou Eu^3 e PVA em água;
- Preparar as nanofibras bifuncionais magnéticas e luminescentes, através da técnica de eletrofiação a partir das dispersões obtidas;
- Caracterizar as nanofibras a partir de medidas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de luminescência, difração de raios-x e medidas de suscetibilidade magnética.

4.3 Parte Experimental

4.3.1 Síntese das nanopartículas de magnetita

As nanopartículas de magnetita foram obtidas através do método químico de coprecipitação. Para isso, primeiramente foi preparada uma solução com água ultrapura, obtida através do sistema Nanopure (Barnstead, EUA), contendo cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1 M e sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 1,5 M. 50 mL dessa solução foram transferidos para um balão de fundo redondo e mantido sob intensa agitação à temperatura ambiente por 10 min. Posteriormente, 50 mL de uma solução 50% (v/v) de $\text{NH}_4(\text{OH})$ foram rapidamente adicionados ao balão ficando a solução turva e preta. O sistema ficou sob agitação por um período adicional de 2 h à temperatura ambiente. O precipitado formado foi separado por decantação magnética e, então, lavado algumas vezes com água deionizada, e duas vezes com etanol, quando, finalmente, o solvente foi evaporado em estufa até se obter um pó fino escurecido⁹⁵.

4.3.2 Síntese das MOFs

As MOFs utilizadas nesta seção foram as mesmas discutidas na seção 3, com o procedimento experimental aqui utilizado sendo o mesmo apresentado na seção 3.3.3.

4.3.3 Preparação das nanofibras por eletrofição.

As nanofibras contendo Fe_3O_4 _NP e LnMOF foram eletrofiadas a partir de uma suspensão de 18% (m/m) de Fe_3O_4 _NP e 5% (m/m) de LnMOF em relação a massa ao álcool polivinílico (PVA) (de massa molecular média igual a 100000 Da com 86% de grau de hidrólise, e obtido da VETEC, Brasil), que se encontrava em uma solução 10% (m/V) de PVA em água. Para a primeira nanofibras eletrofiada Ln = Tb^{3+} (do que resulta a amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF}@PVA_NF$) e para a segunda Ln = Eu^{3+} (resultando assim na amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF}@PVA_NF$). As suspensões foram sonicadas por 15 min e transferidas para uma seringa

hipodérmica conectada a uma fonte de alta voltagem (15 KV). A separação entre o coletor e a seringa foi de aproximadamente 15 cm.

4.3.4 Caracterização dos Materiais

As caracterizações foram realizadas com seguintes equipamentos, utilizando os parâmetros detalhados a seguir:

1) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica das nanofibras foram obtidas em um microscópio JEOL modelo JSM-5690 (Japão), com a utilização de lâminas de vidro como substrato. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro, de aproximadamente 15 nm, no metalizador SDS050 (Bal-Tec – Japão).

2) Difração de Raio-x (DRX)

A análise de raios-X de pó foi realizada à temperatura ambiente, utilizando um difratômetro da Bruker (EUA) modelo D8 Advance com design Davinci, equipado com um sensor de posição linear LynxEye e uma fonte de radiação de Cobre (Cu) ($\lambda K\alpha_1 = 1,5404 \text{ \AA}$, $\lambda K\alpha_2 = 1,5444 \text{ \AA}$, $I \alpha_1 / I \alpha_2 = 0,5$). Os dados foram obtidos a uma faixa de 2θ de 0 a 70 em passos de 0,02, com o tempo de contagem de 1 s por passo.

3) Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência e medidas de tempo de vida foram obtidos da mesma forma que a descrita na Seção 3.3.5, isto é, utilizando-se um espectrofotômetro FLUOROLOG3 ISA/Jobin-Yvon equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P e um fosforímetro SPEX 1934 D, uma lâmpada de Xe de 450 W e uma lâmpada pulsada de Xe-Hg de 150 W. Todos os espectros foram corrigidos para as respostas espectrais dos monocromadores e detectores, através dos espectros de correção fornecidos pelo fabricante. Os tempos de vida dos Ln^{3+} foram obtidos através do ajuste da integral da curva de decaimento de luminescência com a função multiexponencial

$$I(t) = I_0 + \sum_1^n A_i \exp(-t/\tau_i) \quad , \quad (\text{Eq. 8})$$

onde I_0 é a intensidade a $t = 0,05$ ms, A_i é a amplitude e τ_i é o tempo de vida.

4) Caracterização Magnética

Para a obtenção das curvas de magnetização, foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante modelo EV7An EV7 (MicroSense, EUA) operando sob uma faixa de campo magnético aplicado de $-2,0 - 2,0$ T.

4.4 Resultados e Discussão

4.4.1 Análise Morfológica das Nanofibras

As nanopartículas de Fe_3O_4 foram examinadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As micrografias realizadas por essas duas técnicas, podem ser observadas na Fig. 36. Enquanto que na micrografia realizada por MEV verificamos os aglomerados das nanopartículas de Fe_3O_4 , na microscopia de transmissão podemos observar a separação das partículas, que apresentam uma geometria predominantemente esférica com diâmetros de (12 ± 3) nm que foram medidos utilizando-se o programa de tratamento de imagem "imageJ 1.6.0". O histograma da imagem (b) da Fig. 36 pode ser observado na Fig. 36 (c).

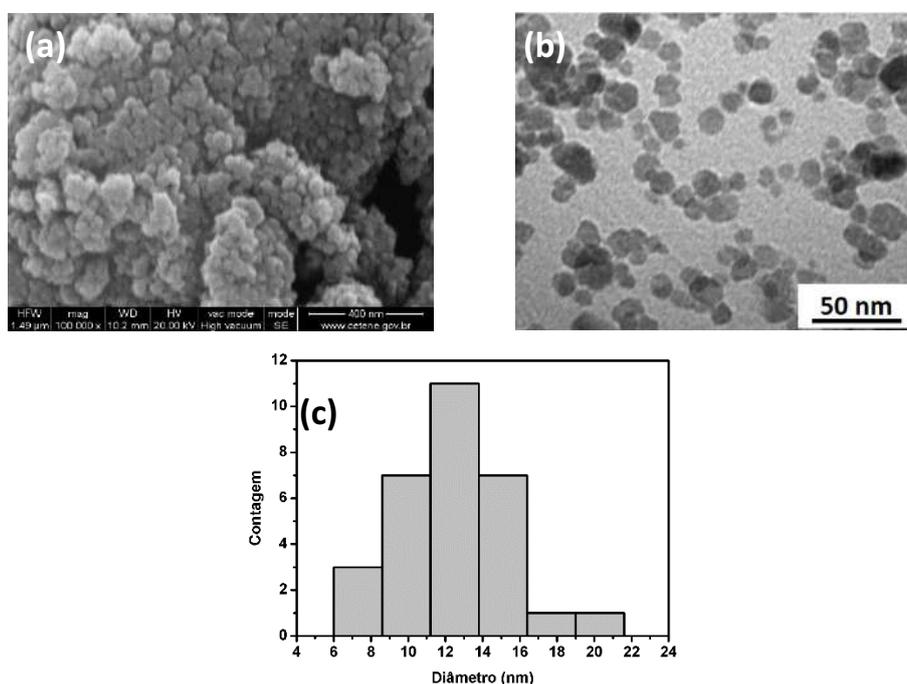


Figura 110: Microscopia eletrônica de (a) varredura e (b) transmissão das nanopartículas de Fe_3O_4 . Em (c) é apresentado o histograma do diâmetro das nanopartículas medidos a partir de (b).

As micrografias obtidas através MEV das partículas de TbMOF e de EuMOF são apresentadas na Fig 37. Podemos verificar a semelhança na morfologia das amostras de TbMOF e EuMOF. Na magnitude observada o material apresenta cristais grandes, aparentemente formados por aglomerados cristalinos menores.

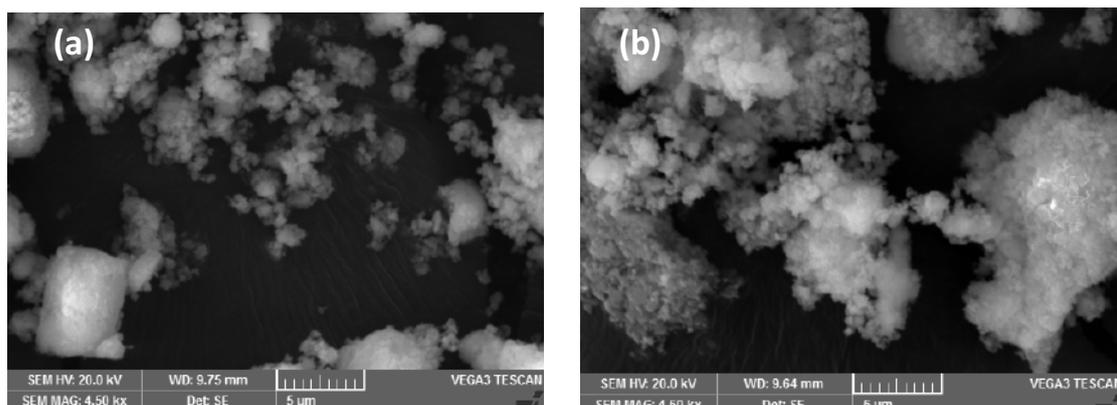


Figura 111: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de (a) TbMOF e de (b) EuMOF após as amostras serem maceradas.

As imagens das nanofibras de nanopartículas de magnetita contendo TbMOF disperso em PVA ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF@PVA_NF}$) e das nanofibras de nanopartículas de magnetita contendo EuMOF também disperso em PVA ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF@PVA_NF}$) são apresentadas na Fig. 38. No estudo anteriormente apresentado na seção, verificamos que a incorporação das MOFs, na concentração utilizada, não interfere na morfologia das nanofibras de PVA. Fica claro, porém, nas imagens apresentadas na Fig. 38 que a adição das $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NP}$ na concentração utilizada altera consideravelmente a morfologia das nanofibras, quando comparada com aquele das nanofibras de PVA e das de LnMOF@PVA . É observado que aparentemente ocorre a presença de aglomerados de nanopartículas (em destaque, com setas vermelhas na Fig. 38 (b) e (d)). Isso pode ter ocorrido devido à alta concentração de nanopartículas de Fe_3O_4 utilizada na solução precursora das nanofibras. Também foi verificado que em alguns pontos as nanofibras se encontram coalescidas, o que provoca uma variação grande no diâmetro destas. Esse fato pode ter novamente decorrido de uma alta concentração de partículas de óxido metálico, o que pode afetar o processamento das nanofibras. De fato, são diversos os fatores que podem afetar a processabilidade das fibras por eletrospinning, como, por exemplo, a viscosidade da solução, cujo aumento impede a secagem da fibra, uma vez que diminui a mobilidade do solvente^{85,96,97}. Quando as morfologias das amostras $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF@PVA_NF}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF@PVA_NF}$ são comparadas, pode ser observada a semelhança entre as fibras, uma vez que o

centro metálico da MOF não afeta a morfologia das nanofibras, como observado na seção 3.

A partir das imagens (a) e (c) da Fig. 38 foi medido o diâmetro das nanofibras (utilizando o programa ImageJ 1.6.0) e os histogramas correspondentes estão expostos na Fig. 39, onde verificamos que o diâmetro médio das nanofibras de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF}@PVA_NF$ é de (423 ± 199) nm, enquanto que os das $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF}@PVA_NF$ é de (480 ± 283) nm.

Observando o histograma das amostras $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF}@PVA_NF$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF}@PVA_NF$ e o diâmetro médio das nanofibras, verificamos que existe uma dispersão muito grande nos valores correspondentes. Como observado na Fig. 38, isso decorre do fato de que muitas nanofibras estão coalescidas. Devido a isso, o diâmetro das nanofibras é muito variável.

Realizamos então uma nova análise para a medida dos diâmetros das amostras, em cujos cálculos da média dos diâmetros e para a construção do histograma foram desprezadas aquelas nanofibras que apresentaram diâmetros maiores do que 500 nm.

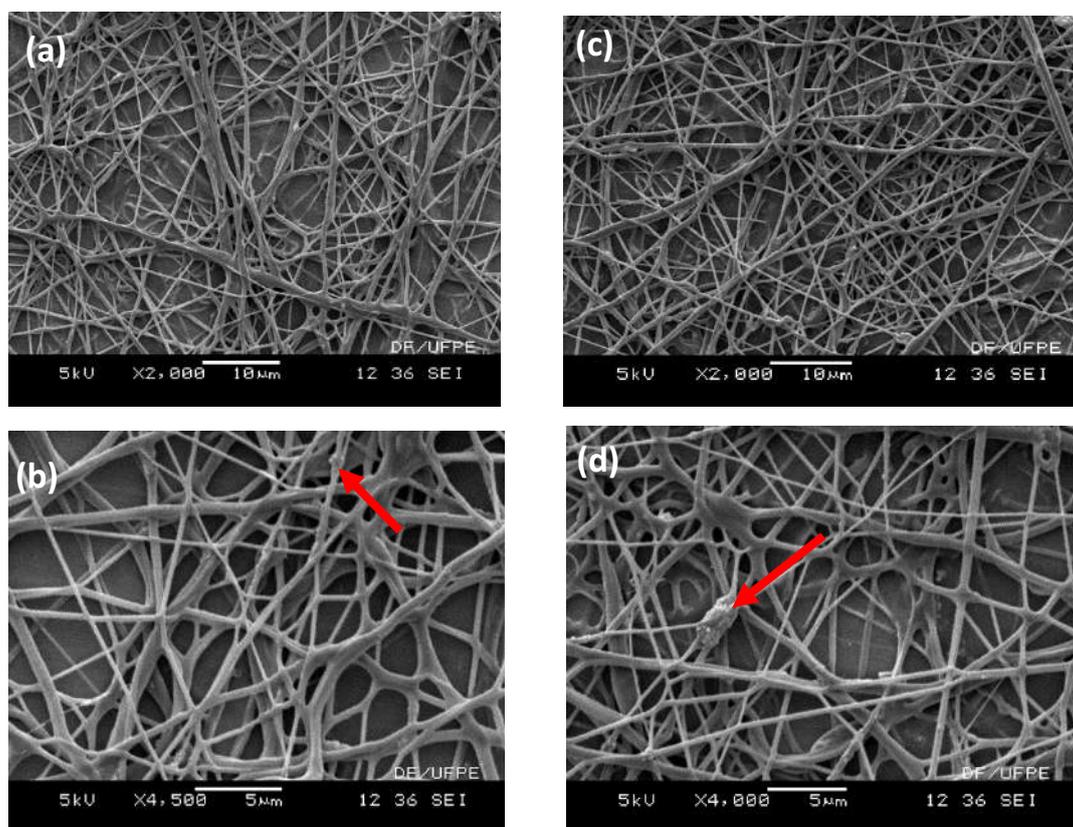


Figura 112: MEV das amostras de (a) e (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF}@PVA_NF$ e (c) e (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF}@PVA_NF$. (➡) indicam os aglomerados de Fe_3O_4_NP formados.

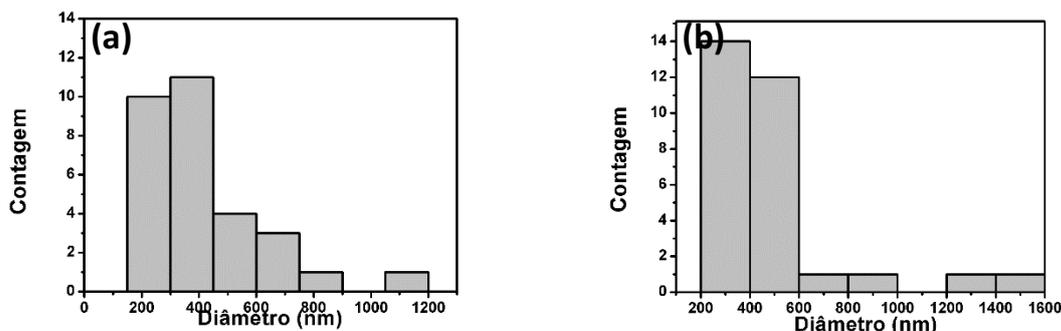


Figura 113: Histograma dos diâmetros das nanofibras de (a) $Fe_3O_4/TbMOF@PVA_NF$ e (b) $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$.

Com isso, estaremos considerando que essas nanofibras com diâmetros maiores do que 500 nm são compostas por duas fibras unidas, dando a falsa impressão de ser apenas uma fibra. Construindo esse novo histograma e calculando novamente os diâmetros das fibras, obtemos o resultado mostrado na Fig. 40, onde são apresentados os novos histogramas para os seguintes diâmetros: $Fe_3O_4/TbMOF@PVA_NF = (324 \pm 73)$ nm e $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF = (339 \pm 68)$ nm, que apontam para uma dispersão de diâmetro das nanofibras bem menor, quando comparado aos resultados que consideram as nanofibras com diâmetros maiores do que 500 nm.

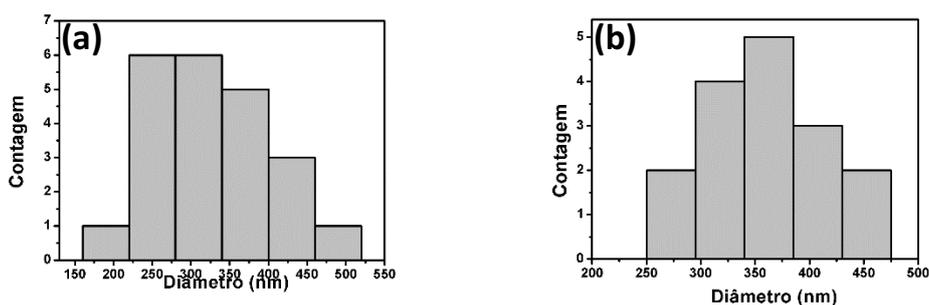


Figura 114: Histograma dos diâmetros das nanofibras de (a) $Fe_3O_4/TbMOF@PVA_NF$ e (b) $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$, excluindo as medidas que apresentaram diâmetros maiores do que 500 nm.

4.4.2 Análise da estrutura cristalina das nanofibras

Realizamos medidas de difração de raio-X das amostras obtidas, no intuito de verificar sua cristalinidade. Na Fig. 41, são apresentados os resultados

para as amostras de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{_{NP}}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF@PVA_NF}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF@PVA_NF}$. A partir desses difratogramas podemos verificar que as $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{_{NP}}$ apresentam cristalinidade, uma característica que é expressa nos planos de reflexão definidos pelos índices de Miller indicados na figura. Pode ser notado também que tanto na nanofibra de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF@PVA_NF}$ quanto na de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF@PVA_NF}$, os planos de reflexão das amostras se devem apenas às $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{_{NP}}$ e que esses mesmos planos não se encontram deslocados, indicando que tanto a incorporação das nanopartículas de magnetita em PVA, quanto o processamento das nanofibras por eletrofiação não afetam a estrutura cristalina das $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{_{NP}}$. Não foi possível detectar os planos cristalinos das MOFs nessas amostras possivelmente devido que a concentração das MOFs utilizadas foram muito baixas. Com isso, a assinatura do difratograma das nanofibras é característico apenas das $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{_{NP}}$ ^{98,99}.

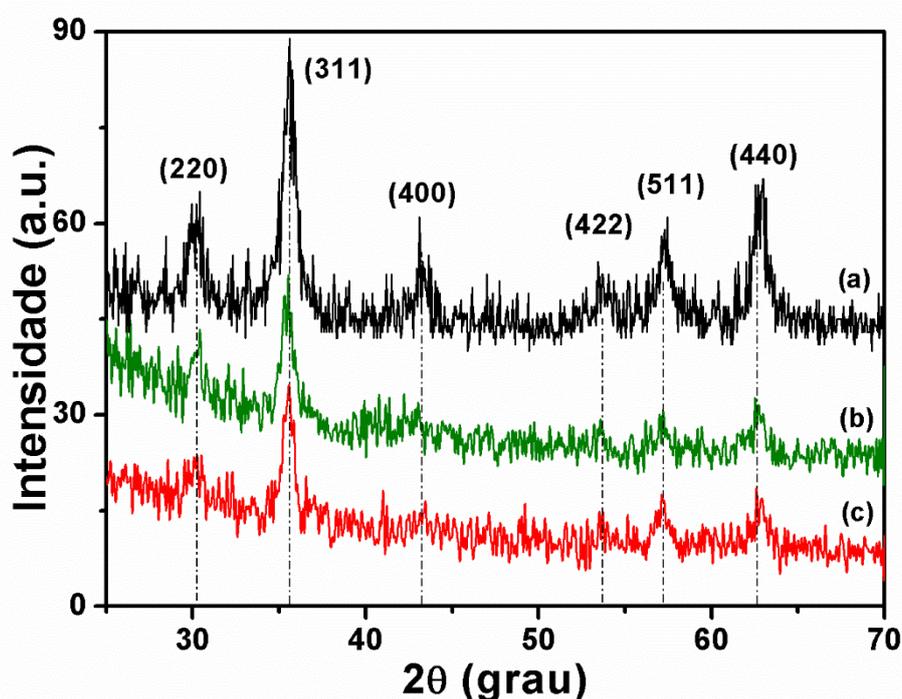


Figura 115: Difratogramas de raio-x das amostras (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{_{NP}}$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF@PVA_NF}$ e (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF@PVA_NF}$.

4.4.3 Fotoluminescência

As redes de coordenação metal orgânica que apresentam íons lantanídeos podem apresentar luminescência, a depender do centro metálico e

do ligante utilizado. Devido a isto realizamos medidas de fotoluminescência das nanofibras obtidas, pois, como descrito no Capítulo II desta Tese, nanofibras compostas por $[\text{LnMOF}(\text{DPA})(\text{H}_2\text{DPA})]$ em PVA, em que $\text{Ln} = \text{Tb}^{3+}$ ou Eu^{3+} , apresentaram uma alta luminescência com cores de emissão resultante variando do verde para o vermelho. A espectros de excitação das fibras de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF}@PVA_NF$ são mostrados na Fig. 42. A partir desses espectros, notamos que a excitação máxima da nanofibra ocorre para o mesmo comprimento de onda de absorção do PVA, isto é, em 280 nm, o mesmo fenômeno que foi observado para a amostra de $\text{TbMOF}@PVA$ (Seção 3). Isso demonstra que a incorporação das Fe_3O_4_NP não afetou a região de excitação da TbMOF^{18} .

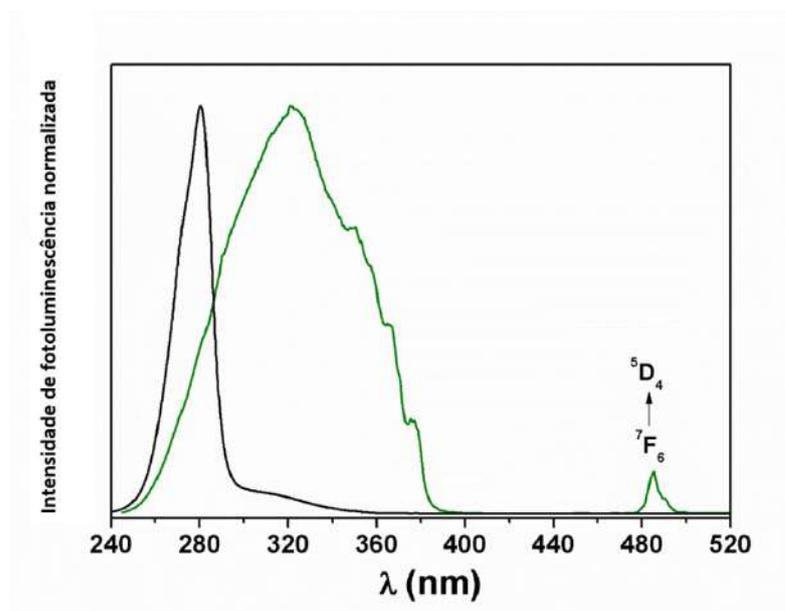


Figura 116: Espectros de excitação da TbMOF (em linha verde sólida) e das $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF}@PVA_NF$ (em linha preta sólida) com emissão em 543 nm.

Os espectros de emissão das amostras de TbMOF e de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF}@PVA_NF$ estão apresentados na Fig 43.

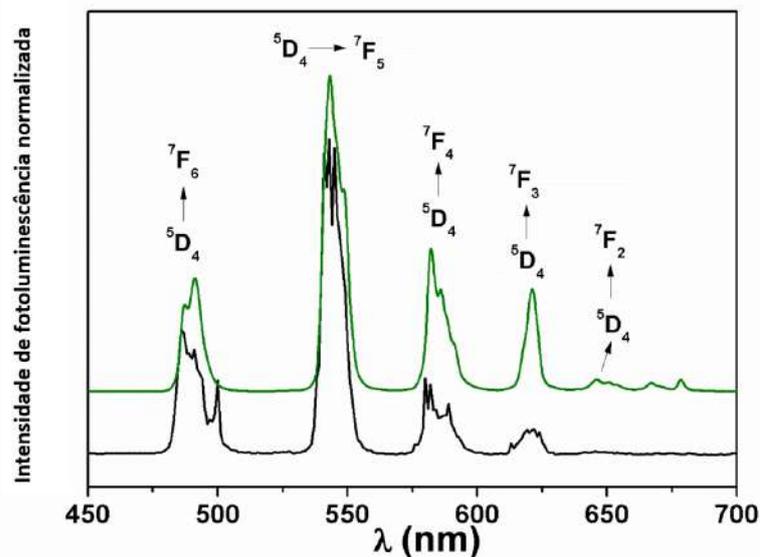


Figura 117: Espectros de emissão da TbMOF (em linha preta sólida) e das $Fe_3O_4/TbMOF@PVA_NF$ (linha verde sólida) com excitação em 280 nm.

As assinaturas das linhas de emissão demonstram que o confinamento da TbMOF nas nanofibras é responsável pelo aumento da simetria em torno do íon Tb^{3+} , o que é indicado pela redução da multiplicidade das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$. No espectro de emissão das nanofibras de $Fe_3O_4/TbMOF@PVA_NF$ pode ser observado um sinal forte em 543 nm, que corresponde a 47% da integral total do espectro relativo à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Já a emissão $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, normalmente detectada em 437 nm, está ausente, indicando um processo de relaxação eficiente de 5D_3 para 5D_4 , que pode ser induzido pela alta frequência vibrônica resultante da presença de ligantes orgânicos, nanopartículas de óxidos metálicos de Fe_3O_4 no entorno das MOFs, à ocorrência de uma desativação do nível excitado (5D_3) através de transferência de energia por ressonância entre centros de Tb^{3+} adjacentes. É verificado que a presença das $Fe_3O_4_NP$ afeta a integral do termo $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, que representa uma menor parcela da área total quando comparada com o sistema em que nanopartículas de Fe_3O_4 estão ausentes (para o qual essa integral representa 52% do espectro)¹⁰⁰.

A curva de decaimento da população do estado excitado com o tempo para as amostras de $Fe_3O_4/TbMOF@PVA_NF$ (Fig. 44) é bem ajustada por uma exponencial de primeira ordem, o que indica existir apenas um ambiente químico em torno do Tb^{3+} . O tempo de vida do estado 5D_4 do Tb^{3+} nas nanofibras de $Fe_3O_4/TbMOF@PVA_NF$, obtidos do ajuste dessa curva a 300 K, mostra uma

pequena diminuição no tempo de vida em comparação com a do composto puro (1,08 e 1,1 ms, respectivamente). Isso pode ser justificado principalmente devido ao efeito dos grupos O-H do PVA e à presença das nanopartículas de Fe_3O_4 (que também apresentam grupamentos O-H na superfície da partícula) envolta das TbMOFs^{101,99}.

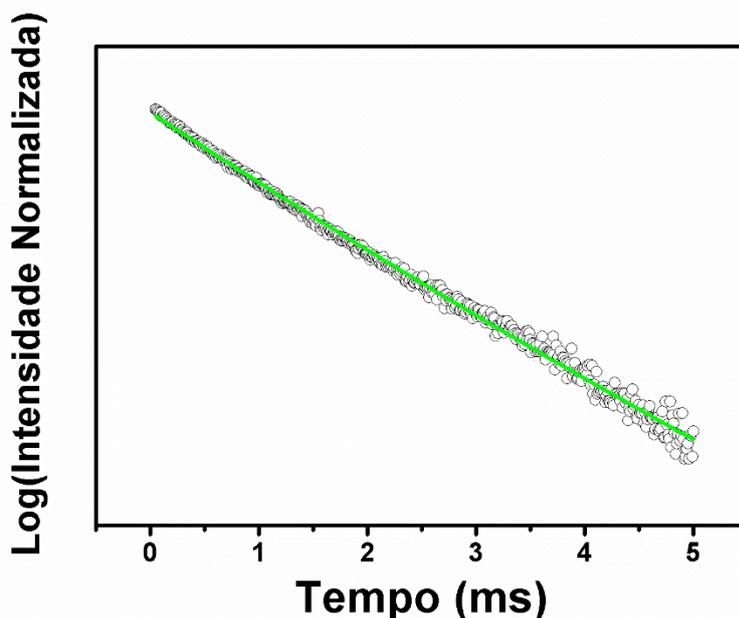


Figura 118: Curva de tempo de vida das nanofibras de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF}@PVA_NF$ obtidas à temperatura ambiente sob a excitação de 280 nm, em que a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ a 543 nm foi monitorada. A linha verde sólida corresponde ao melhor ajuste ($R > 0,99$).

Na Fig. 45 pode ser observado o espectro de excitação da EuMOF e das nanofibras de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF}@PVA_NF$, em que foi monitorada a emissão em 615 nm oriunda da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} . Pode-se observar que EuMOF apresenta a banda larga e intensa de excitação do ligante (H2DPA) e as estreitas do Eu^{3+} . As intensidades relativas da transição do tipo $f - f$ são mais fracas do que as dos ligantes orgânicos, o que revela que o mecanismo de emissão na EuMOF é acompanhado pela transferência de energia não-radiativa entre o ligante orgânico e o centro metálico, pois este caminho é mais eficiente do que no caso da excitação $f - f$ direta do Eu^{3+} , pois o processo de transferência de energia entre o ligante e o metal é muito eficiente⁹¹.

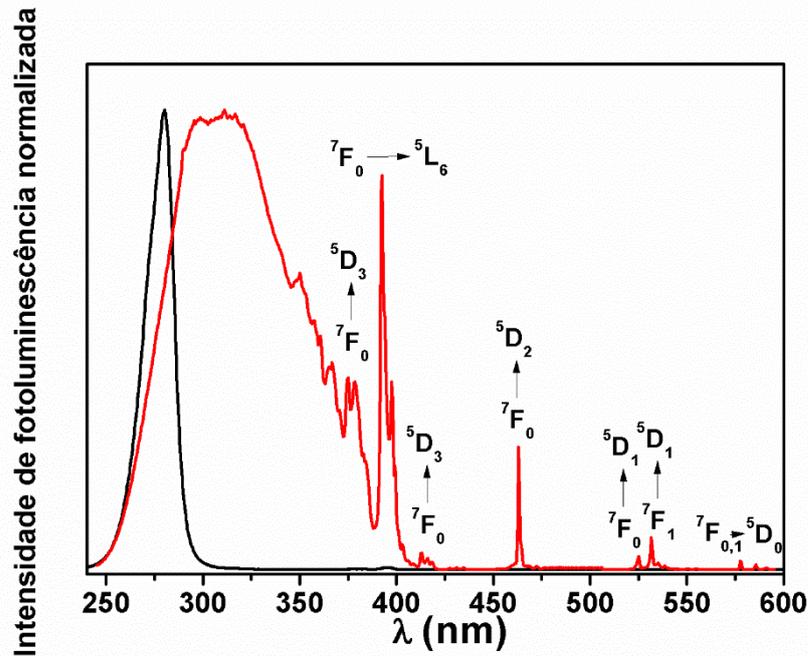


Figura 119: Espectro de excitação da EuMOF (linha sólida vermelha) e das nanofibras de $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$ (linha sólida preta) com emissão em 615 nm.

Analisando mais uma vez o espectro de excitação da nanofibras de $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$, pode ser observado que seu perfil indica que a matriz de PVA é o principal canal responsável pela alta luminescência vermelha da amostra. Pode ser observado ainda que, quando comparado com o material obtido na seção 3, a incorporação das $Fe_3O_4_NP$ não afeta (ao menos qualitativamente) o espectro de emissão das nanofibras de $EuMOF@PVA$.

Por fim, os espectros de emissão da $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$ e do $EuMOF$ apresentados na Fig. 46 mostram bandas características das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do Eu^{3+} . Assim como na $EuMOF$, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é aquela que dá a maior contribuição para a emissão de cor vermelha desses materiais, uma vez que é ela que apresenta a maior intensidade. Assim como nas análises qualitativas do espectro do $EuMOF@PVA$, verificamos que o material precursor apresenta três componentes Stark bem definidas na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, enquanto que $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$ apresenta apenas duas. Novamente, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ pode ser identificada em ambos os espectros sendo sua largura a meia altura (LMA) igual a 50 cm^{-1} , o que reflete em distribuições estreitas dos ambientes químicos dos íons Eu^{3+} , que se encontram sobrepostos

uns com os outros no espectro total das emissões (no destaque da figura pode ser observada a comparação entre a $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ da EuMOF com a da $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$). O espectro de emissão da $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$ mostra uma linha única centrada em 615 nm, que pode ser atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, o que deve ser contrastado com o espectro do material puro de Eu^{3+} , em que quatro sinais a 610, 617, 619,5 e 620 nm estão presentes. Todos estes resultados indicam que o grupo pontual do íon Eu^{3+} em $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$ é distorcido a partir de uma simetria local C_1 (assim como no material puro), para o grupo pontual C_2 , C_3 ou C_{nv} ¹⁸.

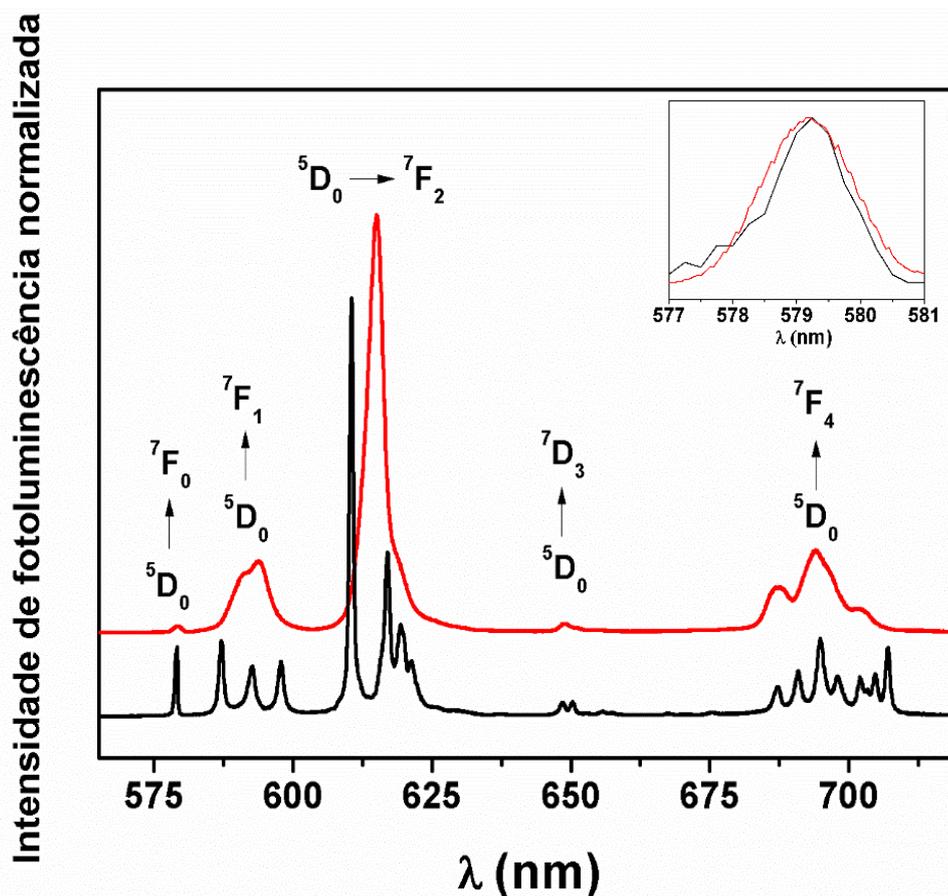


Figura 120: Espectros de emissão (em linha sólida preta) EuMOF e das nanofibras de (linha sólida vermelha) $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$ com excitação em 310 nm e 280 nm respectivamente.

O valor do tempo de vida do estado excitado 5D_0 , que foi determinado a partir do ajuste da curva de decaimento (Fig. 47) por uma exponencial de primeira ordem, também é consistente com a existência de um único sítio de simetria para o íon Eu^{3+} , de acordo com o espectro de fotoluminescência

observado. Foi verificada uma diminuição de $(1,3 \pm 0,1)$ para $(1,0 \pm 0,1)$ ms no tempo de vida da EuMOF, quando ela foi incorporada à matriz de PVA, como observado no Capítulo II. Quando as nanopartículas de Fe_3O_4 são inseridas no material, novamente é observada uma diminuição no tempo de vida, sendo esse o menor dos três materiais examinados $(0,5400 \pm 0,0052)$ ms).

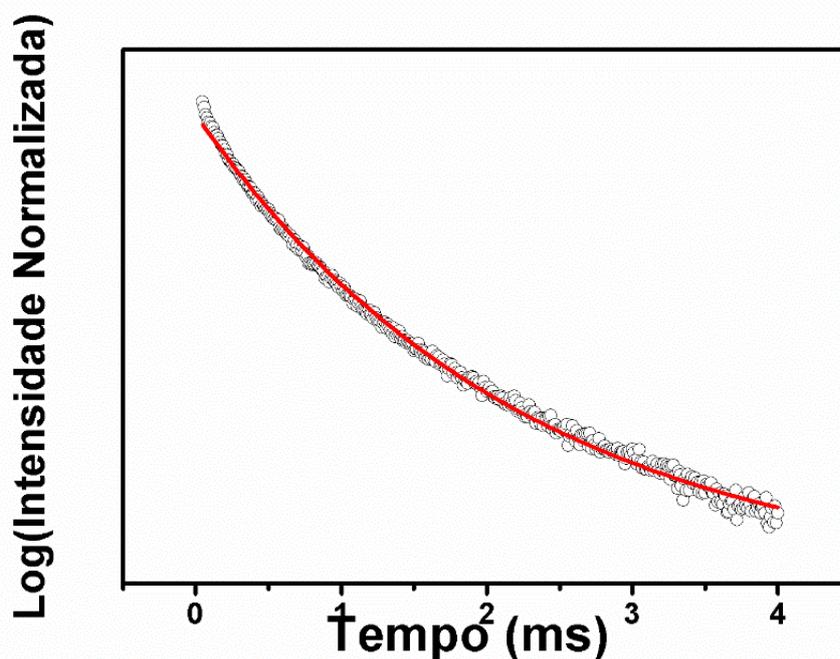


Figura 121: Curva de tempo de decaimento da $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF}@PVA_NF$, obtidas à temperatura ambiente, sob uma excitação de 280 nm e emissão em 615 nm referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. A linha sólida vermelha corresponde ao melhor ajuste da curva ($R > 0,99$).

Para o cálculo das propriedades espectroscópicas de materiais de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF}@PVA_NF$ foi utilizado o software “LUMPAC - Lanthanide Luminescence Software - version 1.2.0 (DOI:10.1002/jcc.23542)”, cuja interface é apresentada na Fig. 48.

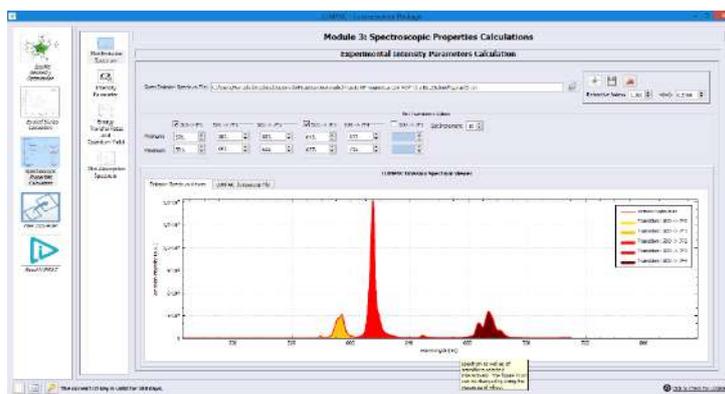


Figura 122: Interface do software LUMPAC - Lanthanide Luminescence Software - version 1.2.0 utilizado para o cálculo que define os parâmetros espectroscópicos de compostos de lantanídeos.

Os valores dos parâmetros de intensidade (Ω_2 , Ω_4), taxas de emissões radiativas (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e tempo de vida (τ) de $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$ são apresentados na Tabela 4.

Tabela 12: Parâmetros experimentais de (Ω_2 , Ω_4), taxas de emissões radiativas (A_{rad}) e não-radiativa (A_{nrad}), eficiência quântica (η) e tempo de vida (τ) de $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$.

	$\Omega_2(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4(10^{-20} \text{ cm}^2)$	$A_{rad} (\text{s}^{-1})$	$A_{nrad} (\text{s}^{-1})$	τ (ms)	η (%)
$Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$	6,36	6,58	514,62	1337,23	0,54	27,79

O parâmetro de intensidade Ω_2 é muito sensível aos efeitos de coordenação de curto alcance e seu valor aumenta com o aumento da basicidade do ligante, a simetria da esfera de coordenação ou o número de coordenação. O valor de Ω_2 de $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$ ($6,36 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$) é consideravelmente mais alto do que a do composto precursor, que foi de $3,97 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$, o que sugere que as respectivas polarizabilidades em torno do Eu^{3+} são afetadas pela incorporação da $Fe_3O_4_NP$ e não pela presença da matriz de PVA, como verificado na seção 3. Quanto ao Ω_4 , foi verificado também seu aumento quando comparado com o composto $EuMOF$ e do $EuMOF@PVA$, o que indica uma ainda maior redução da rigidez em torno do Eu^{3+} no $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$ do que nos outros dois materiais. Isso revela que as $Fe_3O_4_NP$ interferem consideravelmente com o ambiente químico da $EuMOF$.

É verificado também uma diminuição na eficiência quântica do $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF}@PVA_NF$ ($\eta = 27,79\%$), quando comparado com a das outras duas amostras: EuMOF ($\eta = 40,30\%$) e $\text{EuMOF}@PVA$. ($\eta = 33,00\%$), algo diretamente revelado pelo aumento da taxa de emissão não radiativa (A_{nrad}). Esses valores podem ser comparados quando observamos os valores apresentados na Tabela 4 e Tabela 2.

O diagrama de cromaticidade de emissão das nanofibras e das LnMOF (Fig. 49) revela as coordenadas de cor para as amostras luminescentes, cujo os valores são resumidos na Tabela 5. Verificando esses valores e o diagrama, podemos observar que houve um deslocamento na cor da $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF}@PVA_NF$ quando comparada com a TbMOF , o que ocorre devido à diminuição da proporção de emissão da transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ da nanofibra, enquanto que para o material puro, essa transição representa 52% do espectro de emissão (Fig. 43), para a $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF}@PVA_NF$ esse valor representa 47%. Como este sinal é responsável pela coloração verde do material e o mais intenso, um deslocamento na cor emitida do material é observado. Porém, comparando as coordenadas de cor do $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF}@PVA_NF$ com a de EuMOF apenas uma pequena mudança é observada, ou seja, mesmo que alguns parâmetros do espectro de emissão (tais como Ω_2 , Ω_4 e η) tenham mudado, a cor de emissão do material não sofreu uma variação significativa.

Tabela 13: Coordenadas de cor para os respectivos materiais.

Amostra	Coordenadas de cor (x,y)
TbMOF	(0,26575767 , 0,53461877)
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF}@PVA_NF$	(0,35492531 , 0,53286149)
EuMOF	(0,67443357 , 0,32258290)
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF}@PVA_NF$	(0,68028925 , 0,31779497)

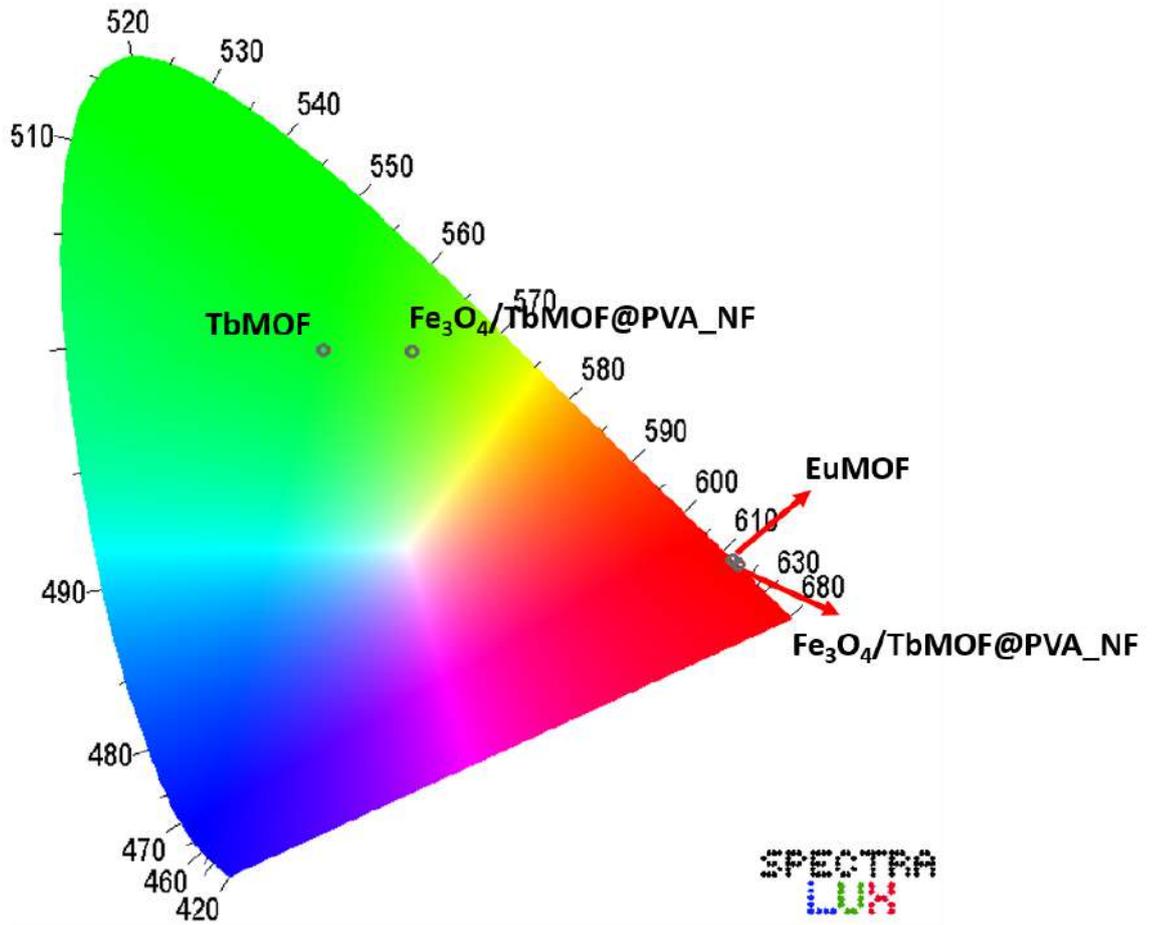


Figura 123: Diagrama de cromaticidade (obtido com o software com Spectra Lux da Ponto Quântico) os pontos marcados para as nanofibras obtidas.

4.4.4 Magnetismo

O Fe_3O_4 _NP apresenta (Fig. 50) superparamagnetismo com baixíssima magnetização remanescente (em destaque na figura), o que indica a presença de poucos domínios magnéticos nas partículas. Esse efeito é bem característico nas nanopartículas magnéticas⁹³.

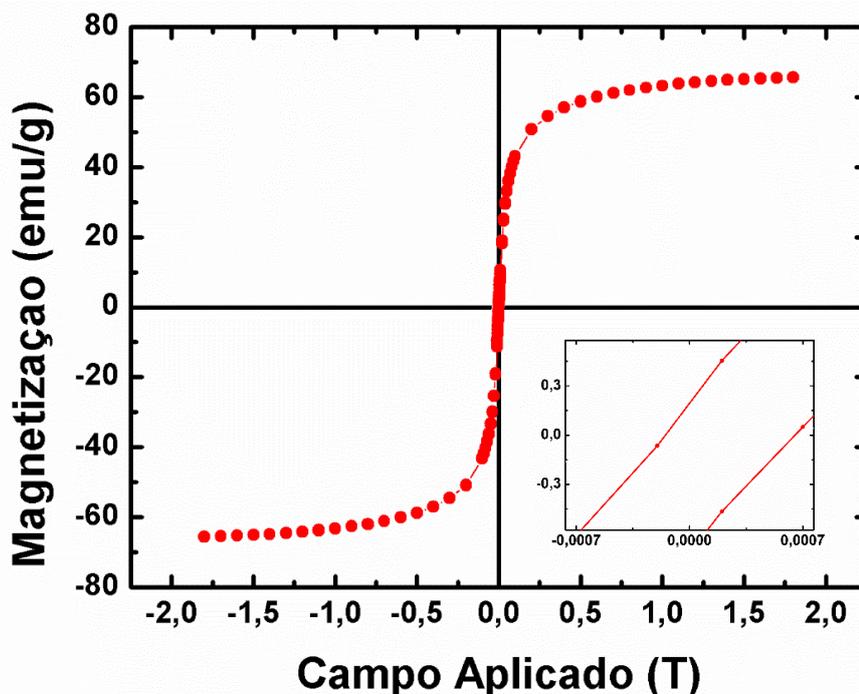


Figura 124: Propriedades magnéticas de Fe₃O₄_NP. No detalhe um aumento da região próxima a zero, mostrando a pequena magnetização remanescente do ciclo de histerese.

As nanopartículas de Fe₃O₄ foram incorporadas à matriz de PVA e processadas sob a forma de nanofibras por eletrospinação, para então, ser realizada a medida de suscetibilidade magnética e assim permitir a comparação com as das nanofibras de Fe₃O₄/TbMOF@PVA_NF e de Fe₃O₄/EuMOF@PVA_NF.

As propriedades magnéticas foram medidas à temperatura ambiente (Fig. 51). O ciclo de histerese mostrado em destaque Fig. 51 revela um comportamento superparamagnético semelhante nos três materiais: Fe₃O₄@PVA_NF, Fe₃O₄/TbMOF@PVA_NF e Fe₃O₄/EuMOF@PVA_NF, que apresentam uma magnetização remanescente e valor de coercividade próximo de zero⁶⁴.

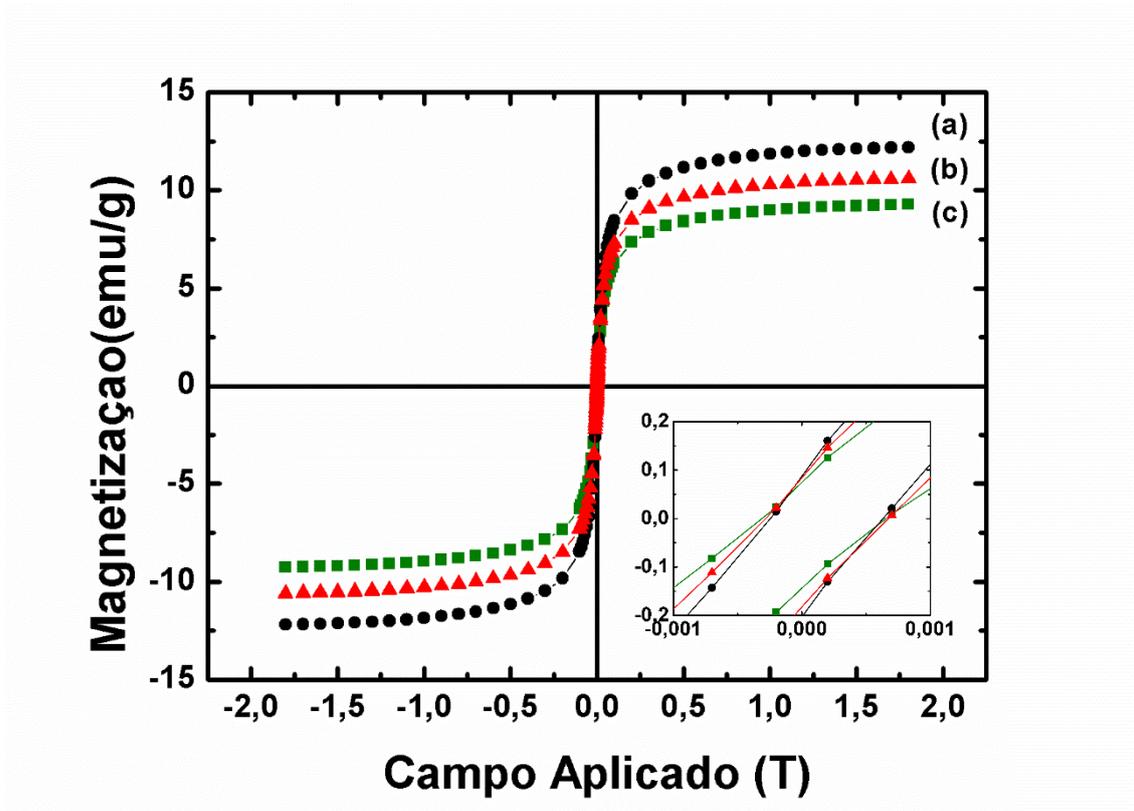


Figura 125: Propriedades magnéticas das nanofibras de (a) $Fe_3O_4@PVA_NF$, (b) $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$ e (c) $Fe_3O_4/TbMOF@PVA_NF$. No detalhe um aumento da região próxima a zero, mostrando a pequena magnetização remanescente do ciclo de histerese.

Os valores de magnetização de saturação (M_s) e coercividade (H_c) das amostras são indicados na Tabela 6.

Tabela 14: Coercividade e magnetização de saturação das nanopartículas de Fe_3O_4 e das nanofibras $Fe_3O_4@PVA$, $Fe_3O_4/TbMOF@PVA_NF$ e $Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$.

Amostra	Coercividade H_c (T/10 ⁴)	Magnetização de saturação M_s (emu/g)
$Fe_3O_4_NP$	4,015	65,6783
$Fe_3O_4@PVA_NF$	4,379	12,1941
$Fe_3O_4/TbMOF@PVA_NF$	4,328	9,2690
$Fe_3O_4/EuMOF@PVA_NF$	4,802	10,5831

Pode ser verificado que as propriedades magnéticas das nanofibras são oriundas exclusivamente das nanopartículas de Fe_3O_4 , uma vez que o perfil das curvas de magnetização e os valores de M_s e H_s são semelhantes para todas as nanofibras. Quando comparamos os valores de M_s e H_s das nanofibras com as das Fe_3O_4 _NP, é observado uma diminuição na M_s , pois esse fator é dependente da massa. Como a porção de partículas magnéticas representa apenas 18% da massa das nanofibras, a magnetização de saturação correspondente foi atenuada para valores próximos a 18% da magnetização de saturação das Fe_3O_4 _NP. Quanto ao valor de H_c uma semelhança entre os valores para todas as amostras é observado, o que revela que a incorporação da Fe_3O_4 _NP na matriz de PVA, e posteriormente na matriz de LnMOF@PVA, não afeta a polarização dos domínios magnéticos das nanopartículas.

4.5 Conclusões

Por meio da técnica de eletrofiação nós preparamos nanofibras bifuncionais magnéticas e luminescentes. As propriedades magnéticas foram determinadas por conta da presença das nanopartículas de magnetita, sintetizadas através da coprecipitação de íons Fe^{3+} e Fe^{2+} , enquanto que as LnMOF (em que Ln = Tb^{3+} ou Eu^{3+}), incorporadas à matriz do material (PVA contendo Fe_3O_4 _NP) foram as responsáveis pela obtenção das propriedades luminescentes nas nanofibras. O sistema de PVA contendo LnMOF LnMOF@PVA já havia sido discutido na seção 3 desta tese. Estudos morfológicos foram feitos com base no uso de microscopia eletrônica de varredura, que revelou ser o material obtido de aparência fibrosa, com diâmetros médios de aproximadamente 250 nm, e superfície lisa onde a morfologia de nanofibras de PVA era preservada. Através de medidas de difração de raios-x foi possível verificar que o padrão de difração das nanofibras é exatamente igual aquele encontrado nas Fe_3O_4 _NP, o que revela que a incorporação dessas nanopartículas nas nanofibras não afeta a estrutura cristalina da magnetita. Não foi observado o padrão de difração dos cristais de LnMOF, uma vez que estes foram incorporados em concentrações muito baixas nas fibras. Quanto às propriedades luminescentes, ficou evidente a assinatura espectral de emissão da TbMOF nas nanofibras de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TbMOF@PVA_NF}$ e da EuMOF na $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF@PVA_NF}$. Para as nanofibras contendo os íons Tb^{3+} , foi observada uma variação na cor do material fibroso (como indicado pelas variação das coordenadas de cor no diagrama de cromaticidade), quando comparado com a TbMOF pura, um fato que pode ser atribuído à variação na contribuição do pico $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ do Tórbio. Para a $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{EuMOF@PVA_NF}$ houve também uma variação nos parâmetros espectrais, do quando comparados com a EuMOF pura. Tais variações se devem essencialmente à mudança do ambiente químico quando a EuMOF é incorporada na matriz de PVA contendo as Fe_3O_4 _NP. Por fim, as características magnéticas, tanto das Fe_3O_4 _NP quanto das $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LnMOF@PVA_NF}$ são de um material superparamagnético, que é o perfil característico das nanopartículas de Fe_3O_4 , que exibem poucos

domínios magnéticos, devido ao pequeno tamanho das partículas, de aproximadamente 12 nm.

5 “Upconversion”, Propriedades Fototérmicas e Transferência de Energia em Nanofibras de Au/YVO₄:Yb,Er@PVA

5.1 Introdução

Entre as enfermidades presentes no cenário nacional e mundial, o câncer continua a ter um grande destaque, devido a seu caráter mutilador e muitas vezes letal. Assim, é crescente o número de pesquisas relacionadas ao tratamento e diagnóstico desta doença, com novas pesquisas voltadas para o desenvolvimento de métodos de prevenção e de tratamento, em contraste com os atuais métodos tradicionais utilizados (cirurgia, quimioterapia e radioterapia), que não sejam invasivos e que não apresentem efeitos colaterais.

Diversos estudos têm mostrado que as células cancerígenas são sensíveis ao calor. O efeito de citotoxicidade de células é observado quando as células são mantidas a uma temperatura de 42 °C, por aproximadamente 1 h. A duração da exposição pode ser encurtada para 3-4 min mantendo o mesmo efeito de citotoxicidade se forem utilizadas temperaturas mais altas, por volta de 70 - 80 °C. É conhecido também que nanopartículas de ouro (Au_NP) quando expostas a um laser cujo comprimento de onda seja próximo ao da sua banda de absorção de ressonância de plasmons, podem absorver energia e provocar um aquecimento local no ambiente a seu redor. Este efeito pode ser utilizado para provocar a morte de células cancerígenas sem que ocorram danos aos tecidos saudáveis vizinhos. Para isso, porém, o comprimento de onda de emissão do laser utilizado na excitação da partícula deve estar compreendido na assim chamada janela terapêutica (750 – 1100 nm), que é a faixa de comprimento de onda que não afeta os tecidos saudáveis¹⁰². A banda de absorção de Au_NP com geometria esférica normalmente se encontra em comprimentos de onda próximos a 550 nm. Devido a isto, quando se utiliza um laser com comprimento de onda na janela terapêutica não há usualmente a excitação direta na banda de absorção das partículas de ouro. É bem conhecido que ouro coloidal apresenta propriedades ópticas diversas, a depender do tamanho e forma dessas partículas. Por exemplo, enquanto nanopartículas de

ouro esféricas exibem um espectro de absorção com um pico próximo a 530 nm, nanobastões de ouro podem exibir dois picos de absorção, um próximo a 530 e outro próximo a 800 nm. Algumas estratégias têm sido adotadas para a modificação da partícula de forma a deslocar seu comprimento de onda de máxima absorção. Uma que é comumente utilizada consiste em recobrir partículas de sílicas com uma fina camada de ouro, o que desloca a banda de absorção para comprimentos de onda de menor energia, permitindo assim a excitação direta da banda com o uso do laser na região do infravermelho¹⁰³.

O ortovanadato de ítrio codopado com itérbio e érbio (YVO₄:Yb,Er) apresenta um espectro de emissão característico do érbio, devido ao processo de *upconversion* (definido na Sessão 2.2) observado nesse sistema. Trabalhos anteriores têm demonstrado que partículas cristalinas de YVO₄:Yb,Er não são muito sensíveis à relaxação não radiativa e que, devido a isto, apresentam uma forte emissão de cor verde, quando excitadas com lasers no infravermelho, mesmo que em meio aquoso²⁵.

Nanopartículas de ouro preparadas a partir da redução do sal de ouro com citrato de sódio forma um dos sistemas mais simples de obtenção de ouro coloidal. Como o comprimento de onda do plásmon, nesse sistema, está compreendido na faixa de 510 – 550 nm, essas partículas não seriam as mais indicadas para um processo de excitação em que um laser com comprimento de onda da janela terapêutica fosse utilizado.

Podemos verificar que a absorção de Au_NP ocorre na região em que ocorre a emissão do Érbio para sistemas do tipo YVO₄:Yb,Er. Por isso, propusemos neste trabalho a preparação de nanofibras contendo ouro coloidal e YVO₄:Yb,Er em uma matriz polimérica de álcool polivinílico (PVA), com o intuito de melhorar a eficiência do sistema fototérmico. Com esse objetivo, utilizamos a eletrofiação como técnica de processamento do nosso material que foi obtido sob a forma de nanofibras de estrutura polimérica contendo o PVA, Au_NP, e YVO₄:Yb,Er.

5.2 Objetivos

5.2.1 Objetivo Geral:

O objetivo do trabalho apresentado nesta seção é obter nanofibras contendo nanopartículas de ouro (Au_NP) e ortovanadato de ítrio codopado com érbio e itérbio (YVO₄:Er,Yb) em uma matriz polimérica de PVA que além de serem luminescentes, possam ser aquecidas quando excitadas com um laser de comprimento de onda na região do infravermelho (980 nm).

5.2.2 Objetivos Específicos:

- Preparar uma dispersão de ouro coloidal em água, a partir da redução do sal de ouro com o citrato de sódio;
- Preparar uma emulsão contendo nanopartículas de ouro, YVO₄:Er,Yb e PVA em água;
- Através do processamento da emulsão pelo método de eletrofiação, preparar um nanocompósito sob a forma de nanofibras;
- Verificar as propriedades morfológicas, fotoluminescentes e fototérmicas das nanofibras obtidas.

5.3 Parte Experimental

5.3.1 Síntese das Nanopartículas de Ouro.

As nanopartículas de ouro foram preparadas através da redução do ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) com o citrato de sódio dihidratado $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Em um erlemayer de 50 mL foi adicionado 20 mL de solução aquosa de HAuCl_4 1 mM, sendo em seguida o sistema colocado em uma chapa aquecedora até a ebulição do líquido. Após a ebulição, foram adicionados 2 mL de uma solução 1% (m/V) em água de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O sistema ficou então sob agitação e aquecimento, até ser observada uma mudança de cor da solução inicialmente amarelo para o azul e, por fim, vinho (este processo durou aproximadamente 10 minutos). Quando a solução assumiu a coloração vinho, o sistema foi retirado do aquecimento e deixado naturalmente resfriar até a temperatura ambiente. A dispersão finalmente foi estocada em geladeira¹⁰⁴.

5.3.2 Síntese do Ortovanadato de Ítrio Codopado com Érbio e Itérbio

A amostra de $\text{YVO}_4:\text{Er},\text{Yb}$ foi preparada pelo grupo do prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília - UNB e então disponibilizada para que o nosso grupo realizasse os testes de incorporação do óxido nas nanofibras. O óxido foi preparado utilizando uma concentração relativa de 2% de Er e 8% de Yb em relação ao Y.

5.3.3 Preparação das Nanofibras

Nessa etapa foram preparados três tipos de nanofibras, a primeira de Au_NP em PVA (Au_NP@PVA_NF), a segunda, de $\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}$ em PVA ($\text{YVO}_4:\text{Er},\text{Yb@PVA_NF}$), e a terceira, de Au_NP com $\text{YVO}_4:\text{Yb},\text{Er}$ em PVA ($\text{Au_NP/YVO}_4:\text{Yb},\text{Er@PVA_NF}$).

Para a preparação de Au_NP@PVA_NF , foi usada a própria dispersão coloidal de ouro como dispersão precursora. A um volume de 9 mL de suspensão coloidal de ouro foi adicionado 1 g de PVA, e em seguida o sistema permaneceu sob agitação por 24 h, até a completa dissolução do PVA. As amostras de

YVO₄:Er,Yb@PVA_NF foram obtidas através da adição de 0,05 g de YVO₄:Er,Yb a uma solução 10% de PVA em água. O sistema ficou em agitação por 24 h, até a completa homogeneização da amostra. Por fim, para a preparação de Au_NP/YVO₄:Yb,Er@PVA_NF, a partir de 9 mL da suspensão de ouro coloidal adicionado de 1 g de PVA, foi inserido 0,05 g de YVO₄:Er,Yb seguida de agitação por 24 h.

A preparação das nanofibras seguiram a mesma metodologia de preparo, apenas diferenciando a ausência ou a presença de um determinado aditivo. As três soluções viscosas obtidas foram eletrofiadas utilizando uma tensão de 15 kV e uma distância do coletor até a ponta da seringa de 15 cm. O fluxo de infusão foi mantido constante a uma taxa de 0,3 mL/h, durante 3 h.

A montagem experimental utilizada para a preparação das nanofibras pode ser observada na fotografia mostrada na Fig. 52, onde são destacados a bomba de infusão, o coletor e a fonte de alta tensão (de fabricação própria) utilizada no experimento.

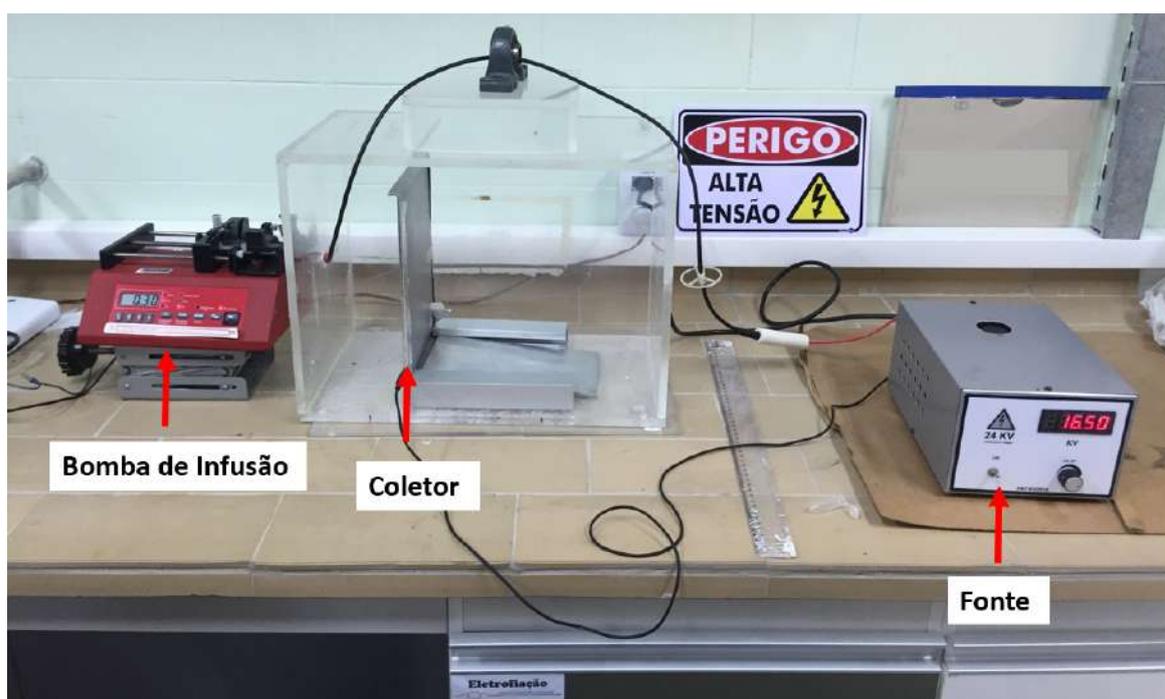


Figura 126: Fotografia da montagem experimental utilizada no preparo das nanofibras.

5.3.4 Caracterizações dos Materiais

As caracterizações dos materiais foram realizadas usando as seguintes técnicas:

1) Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva:

As micrografias foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura de filamento de tungstênio VEGA3 LM/TESCAN, (Japão). Equipado com um detector de energia dispersiva (EDS) da Oxford (EUA),

2) Espectroscopia de absorção da região do UV-Vis:

As medidas de absorção de luz na região do UV-Vis foram realizadas no espectrofotômetro UV-2600, capaz de operar em uma faixa de 185 – 1400 nm, fabricado pela Shimadzu Corporation (Japão).

3) Fotoluminescência:

Os espectros de fotoluminescência e os tempos de vida foram obtidos utilizando um espectrofotômetro FLUOROLOG3 ISA/Jobin-Yvon (EUA) equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P e um fosforímetro SPEX 1934 D, uma lâmpada de Xe de 450 W e uma lâmpada pulsada de Xe-Hg de 150 W. Todos os espectros foram corrigidos para as respostas espectrais dos monocromadores e detectores, através dos espectros de correção fornecidos pelo fabricante.

4) Imagens termográficas:

As imagens termográficas foram obtidas através da utilização de uma câmera de infravermelho ThermaCAM S45 fabricado pela FLIR System (EUA), adquirida pelo Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE.

5.4 Resultados e Discussão

5.4.1 Caracterização óptica da solução de nanopartículas de ouro.

Após a preparação das nanopartículas de ouro coloidal, o espectro de absorção das partículas foi obtido na região de 400 - 1000 nm, que pode ser observado na Fig. 53.

A partir do espectro das nanopartículas de ouro pode ser visto que a absorção máxima ocorre para o comprimento de onda de 535 nm, que está associado à banda plasmônica das nanopartículas. Utilizando a Eq. 5 e com o valor de λ_{spr} obtido de 535 nm, o diâmetro das partículas de ouro coloidal foi em média 60,3 nm⁷⁵. Logo, para obtermos uma excitação direta na banda plasmônica da partícula deveremos excitar o material em 535 nm, um comprimento de onda que não está compreendido na janela terapêutica. Com isso, a princípio, esse sistema não seria o ideal para a utilização em hipertermia.

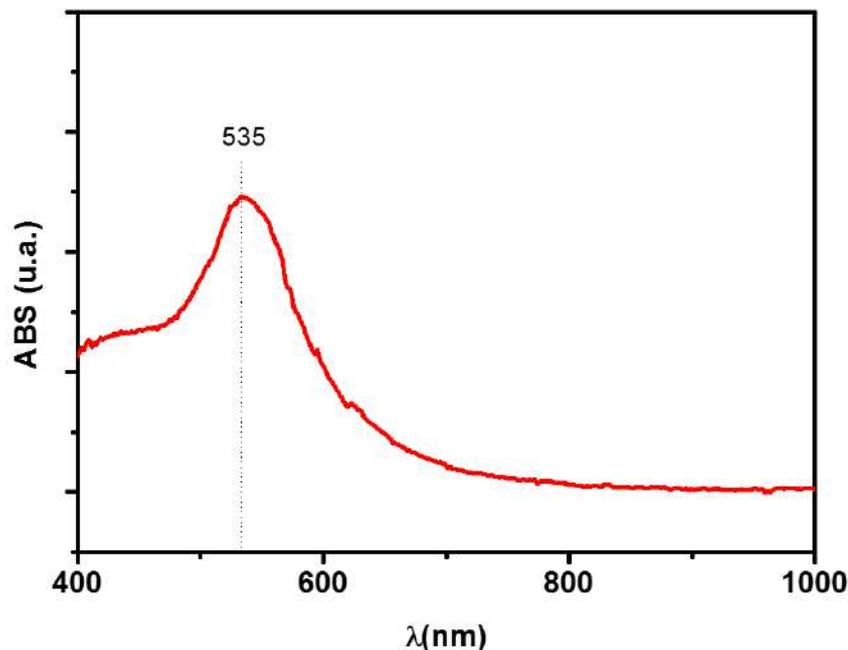


Figura 127: Espectro de absorção de 400 – 1000 nm da dispersão de ouro coloidal obtida.

Como relatado no procedimento experimental desta seção (5), foram preparadas três diferentes tipos de nanofibras: Au_NP@PVA_NF,

YVO₄:Er,Yb@PVA_NF e Au_NP/YVO₄:Yb,Er@PVA_NF. As amostras obtidas apresentaram características macroscópicas mostrada na Fig. 54, ou seja, filmes macroscopicamente homogêneos.



Figura 128: Fotografia das nanofibras de Au_NP/YVO₄:Yb,Er@PVA_NF obtidas através do método de eletrofiação.

5.4.2 Análise morfológica

Na Fig. 55 podem ser observadas as micrografias das respectivas amostras obtidas em diferentes magnificações, (a) e (b) Au_NP@PVA_NF, (c) e (d) YVO₄:Er,Yb@PVA_NF e (e) e (f) Au_NP/YVO₄:Yb,Er@PVA_NF. Analisando essas micrografias, verificamos que a morfologia das diferentes amostras é a mesma, o que sugere que os diferentes materiais (YVO₄:YbEr e o Au_NP), nas proporções utilizadas, não afetam o processamento das fibras, mostrando que isto é apenas dependente da matriz polimérica utilizada, PVA^{37,85}. A superfície da fibra é lisa, como verificado nas imagens (b), (d) e (f) da Fig. 55 com uma dispersão de diâmetros uniformes, que foram medidos com o auxílio do software imageJ: Au_NP@PVA_NF = (358 ± 60) nm, YVO₄:Er,Yb@PVA_NF = (353 ± 60) nm e Au_NP/YVO₄:Yb,Er@PVA_NF (277 ± 60) nm. Os histogramas das distribuições de diâmetros para cada uma das nanofibras podem ser encontrados na Fig. 56.

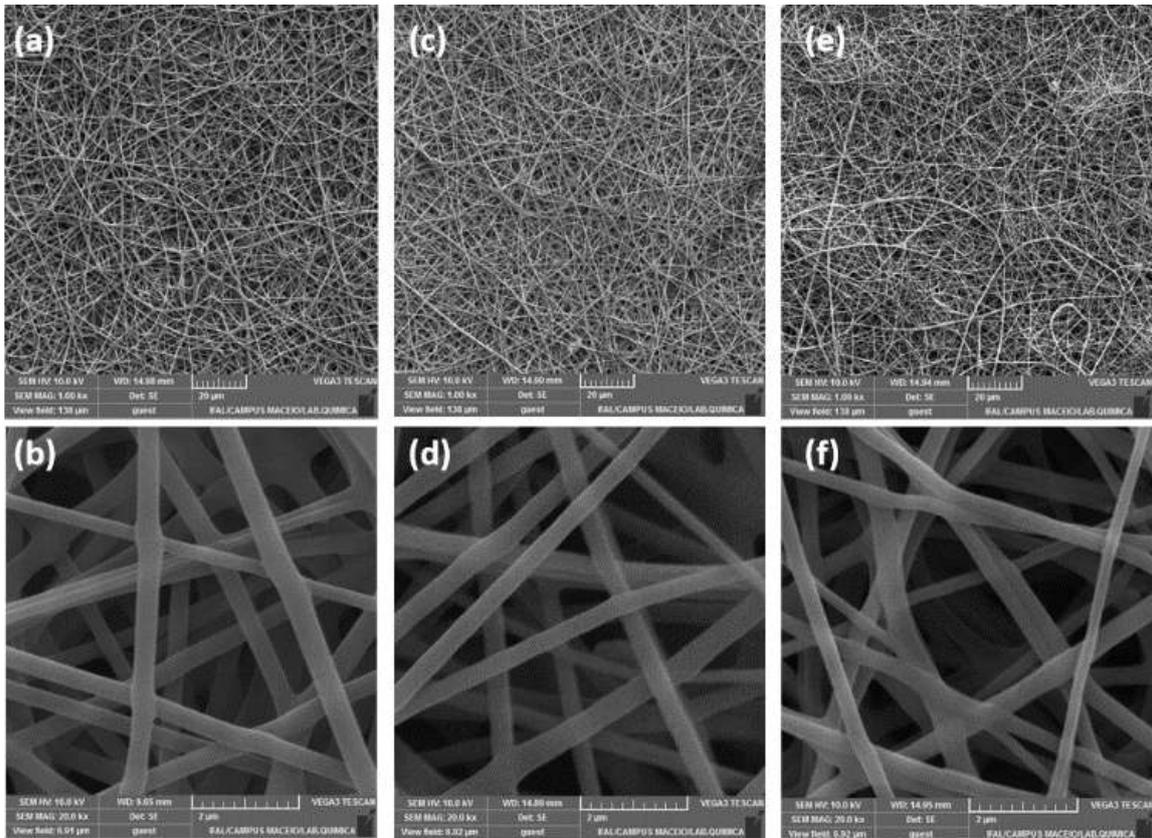


Figura 129: Microscopia eletrônica de varredura para as respectivas nanofibras: (a) e (b) $Au_NP@PVA_NF$, (c) e (d) $YVO_4:Er,Yb@PVA_NF$ e (e) e (f) $Au_NP/YVO_4:Yb,Er@PVA_NF$.

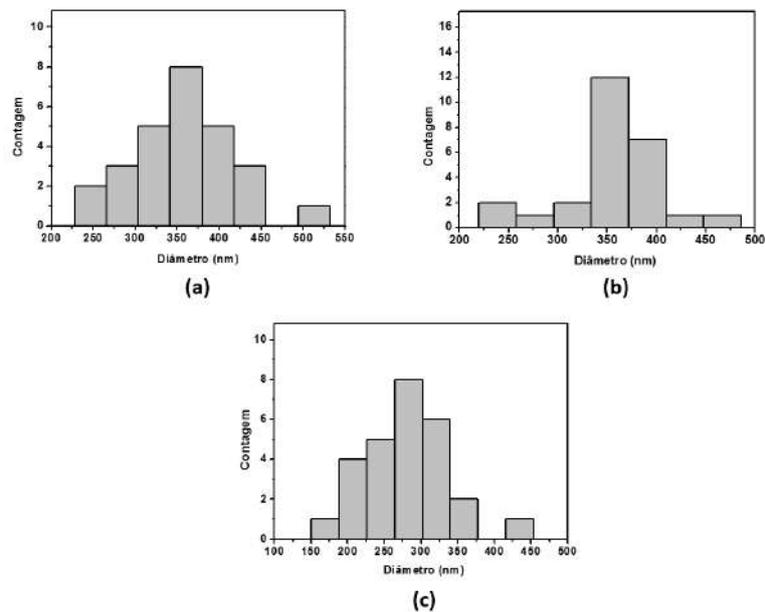


Figura 130: Histograma da medida dos diâmetros das respectivas: (a) $Au_NP@PVA_NF$, (b) $YVO_4:Er,Yb@PVA_NF$ e (c) $Au_NP/YVO_4:Yb,Er@PVA_NF$.

Foram também obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas de $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$, mostradas na Fig 57, onde pode ser observado em (a) a presença de diversos aglomerados formados por partículas menores. Analisando a imagem (b), que apresenta maior magnificação, podemos notar que o sistema é de fato formado por aglomerados de partículas menores, devido a isto temos a heterogeneidade dos tamanhos das partículas verificada sob o aumento utilizado.

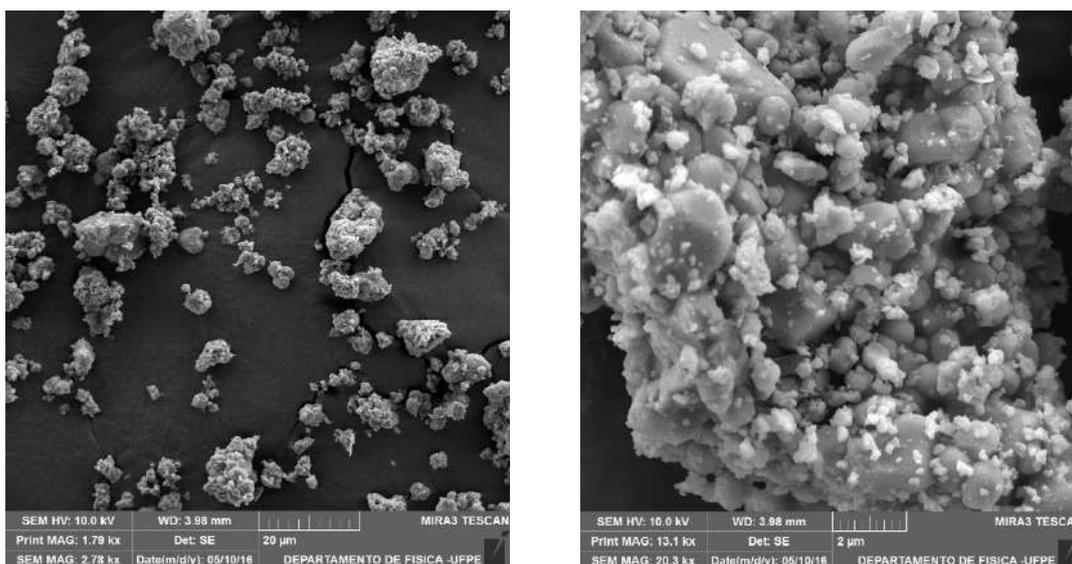


Figura 131: Microscopia eletrônica de varredura das partículas de $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$.

Foi realizada uma análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para observar os elementos químicos que estariam presentes na amostra $\text{Au_NP/YVO}_4:\text{Yb,Er@PVA_NF}$. O espectro de EDS obtido é mostrado na Fig. 58 onde pode ser mostrado que na amostra analisada se encontravam os seguintes elementos químicos oxigênio, alumínio, ouro, vanádio, ítrio, sódio e itérbio. No *inset* da figura estão indicadas as proporções relativas desses elementos. O oxigênio encontrado se deve principalmente aos grupos OH pertencentes ao PVA e também ao oxigênio do óxido $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$; já o alumínio, não é devido à amostra, e sim ao suporte metálico usado para esta análise. Por sua vez, o ouro provém do processo de metalização, quando foi depositada uma fina camada de 20 nm de ouro na amostra, com o intuito de aumentar sua condutividade permitindo a obtenção das imagens no MEV. O vanádio e o itérbio encontrados

têm origem no $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$, e por fim, o sódio é devido ao $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ utilizado na síntese das nanopartículas de ouro.

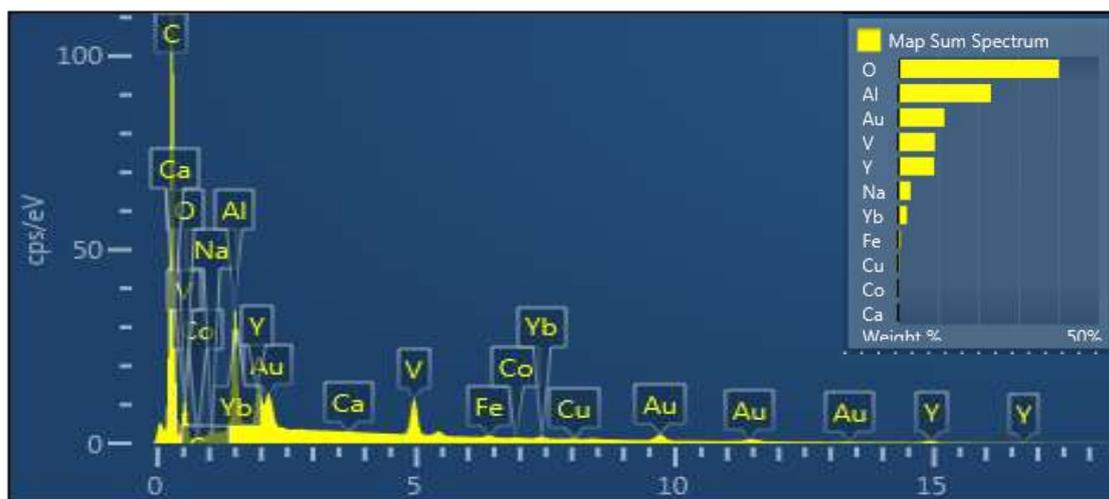


Figura 132: Espectro de EDS e EDS semiquantitativo (detalhe) das nanofibras de $\text{Au_NP/YVO}_4:\text{Yb,Er@PVA}$.

Também foi realizado um mapa de EDS da amostra $\text{Au_NP/YVO}_4:\text{Yb,Er@PVA_NF}$, de forma que nos permitisse observar como os elementos se encontravam dispersos na amostra. Esse diagrama é apresentado na Fig. 59, que revela em (a) a sobreposição dos mapas de vanádio, oxigênio e carbono. Os mapas individuais de carbono, oxigênio, vanádio e itérbio são indicados na mesma figura em (b), (c), (d) e (e), respectivamente. A partir dos mapas obtidos podemos verificar que o carbono, oxigênio, vanádio e itérbio se encontram homogeneamente dispersos na amostra, o que revela a dispersão total das partículas de $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ na matriz de PVA. Os elementos ouro, alumínio e sódio não foram mapeados pelas seguintes razões: como o ouro foi depositado através do processo de *sputtering*, é natural que esse elemento recubra a amostra completamente. Por sua vez como o alumínio faz parte do suporte da amostra não havia interesse em seu mapeamento; e o sódio que por ser apenas um íon não poderá chegar a interferir nas propriedades da amostra.

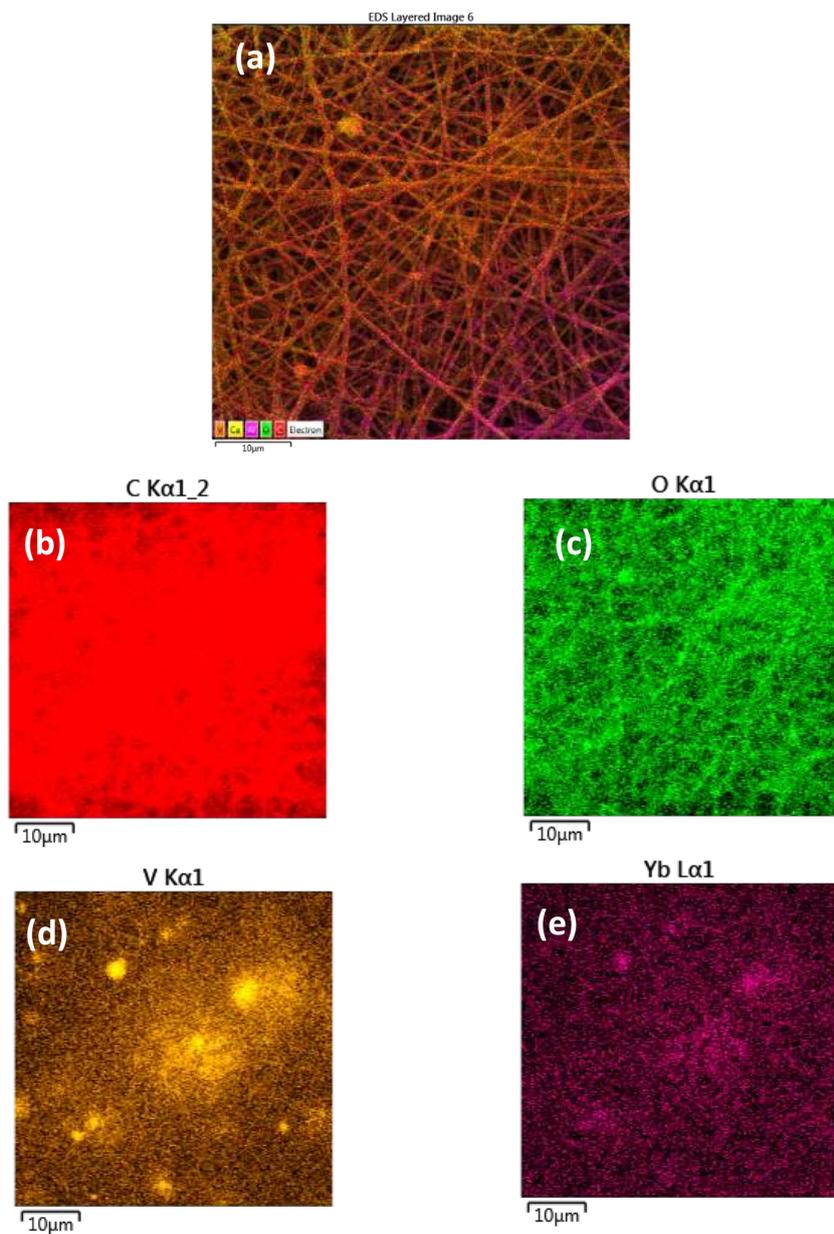


Figura 133: Mapas de EDS das nanofibras de $Au_NP/YVO_4:Yb,Er@PVA_NF$.

5.4.3 Luminescência

Foram ainda realizadas medidas de fotoluminescência das partículas de $YVO_4:Yb,Er$ e das nanofibras que continham o $YVO_4:Yb,Er$, isto é: $YVO_4:Yb,Er@PVA_NF$ e $Au_NP/YVO_4:Yb,Er@PVA_NF$. A partir dessas medidas foi possível obter os espectros de emissão das amostras e quando verificamos como a incorporação das partículas de $YVO_4:Yb,Er$ em PVA e em PVA contendo Au_NP afetavam o comportamento óptico do $YVO_4:Yb,Er$. Todos

os materiais foram excitados por uma lâmpada de xênonio e por um laser de comprimento de onda de 980 nm³¹.

A partir do YVO₄:Er,Yb obtido, foram realizadas as medidas de fotoluminescência que nos forneceram os espectros de emissão, com excitação em 327 e 980 nm, apresentados nas Figs. 60 e 61, respectivamente. Para a excitação em 980 nm, foi utilizada como fonte de radiação um laser. Os dois principais picos de emissão observados nessas figuras, em torno de 520-535 nm e 540-565 nm, são atribuídos às transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ radiativas dos íons érbio, respectivamente^{105,106}.

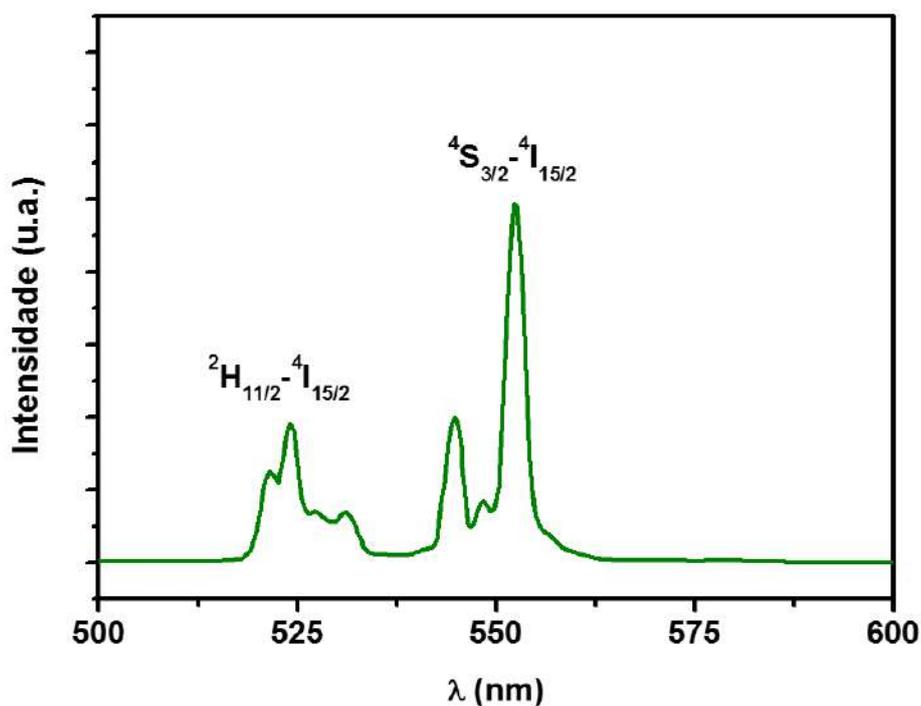


Figura 134: Espectro de emissão do YVO₄:Er,Yb excitado em 327 nm.

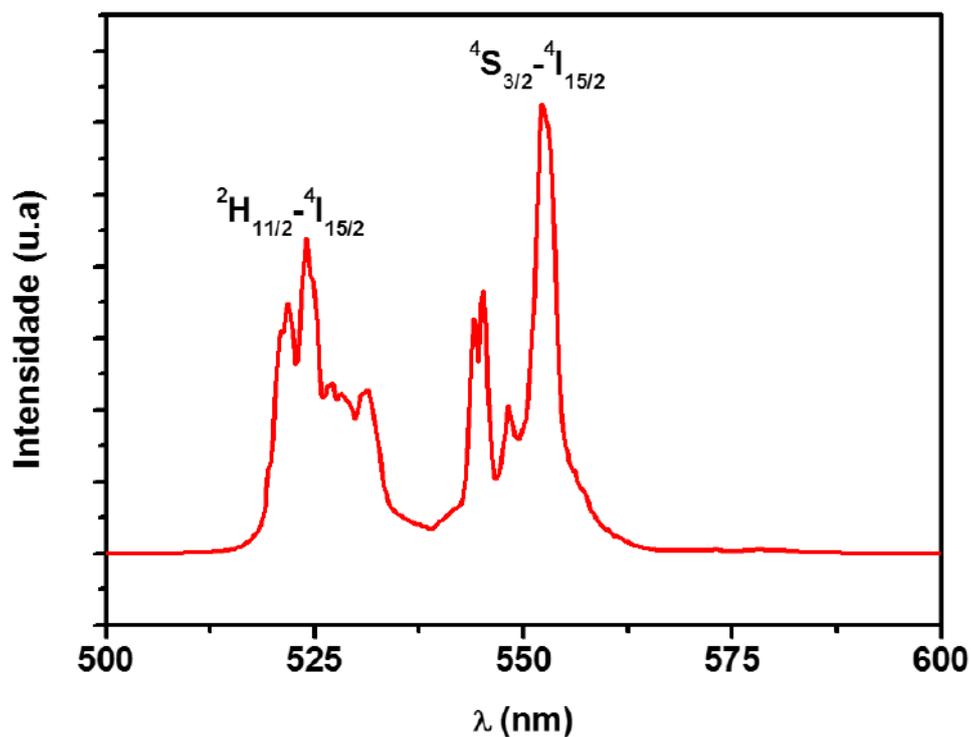


Figura 135: Espectro de emissão de $YVO_4:Er,Yb$ excitado com laser 980 nm (2500 mW).

Comparando os espectros das Figs. 60 e 61, verificamos que é possível observar mais linhas de emissão quando a amostra é excitada com o laser, o que pode ocorrer pelo fato de a largura de banda de emissão do laser ser mais estreita do que a da outra fonte utilizada (no caso a lâmpada de xenônio).

Após a preparação de $YVO_4:Er,Yb@PVA_NF$, novamente obtivemos os espectros de emissão para a excitação em 317 e 980 nm e esses resultados são apresentados nas Figs. 62 e 63, respectivamente.³

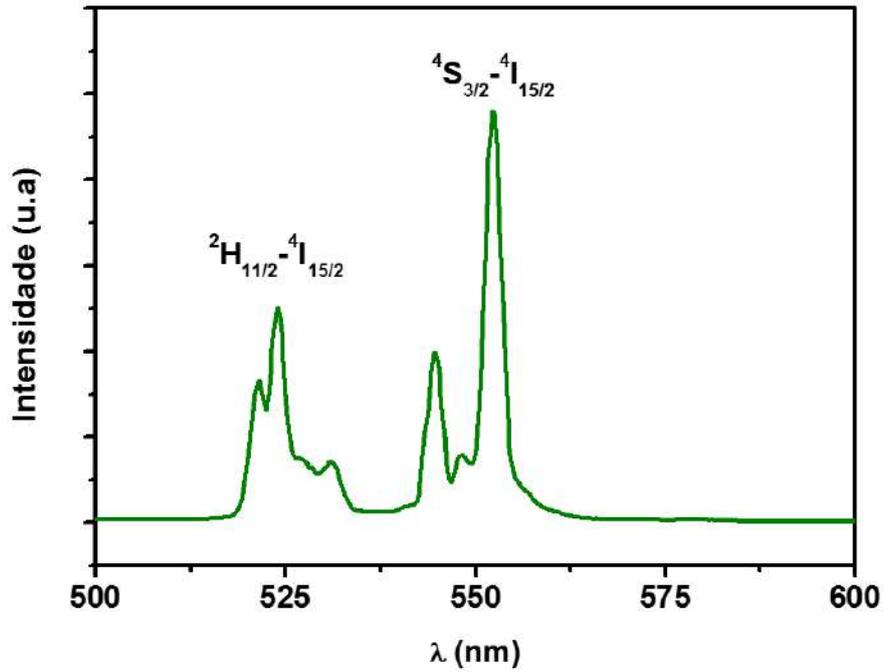


Figura 136: Espectro de emissão do $YVO_4:Er, Yb@PVA_NF$ excitado em 317 nm.

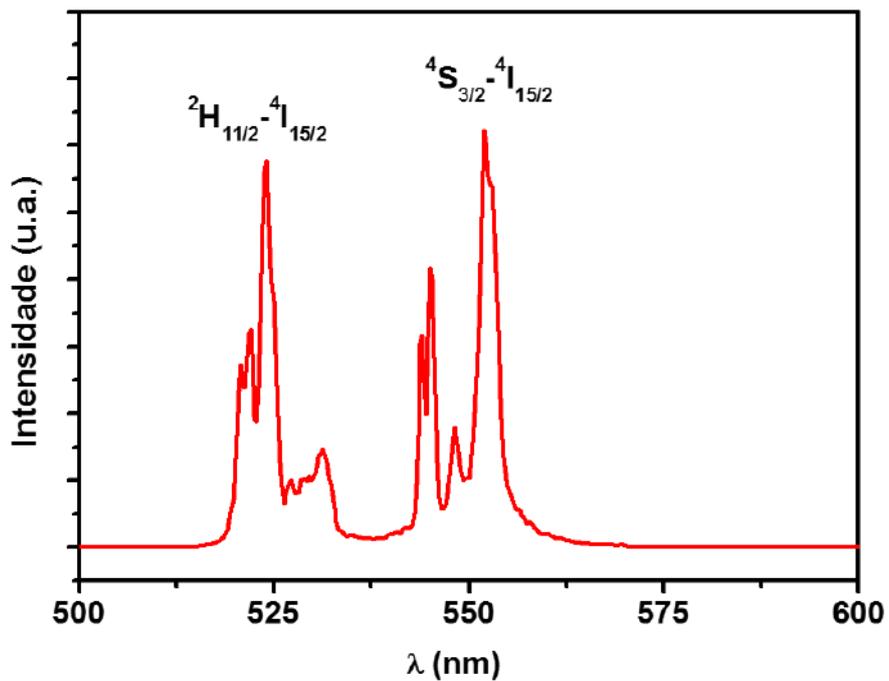


Figura 137: Espectro de emissão de $YVO_4:Er, Yb@PVA_NF$ excitado com laser 980 nm (2500 mW).

Comparando mais uma vez os espectros de emissão das nanofibras com diferentes fontes de excitação, verificamos que quando a amostra é excitada com o laser foi possível verificar identificar maior número de linhas de emissão. Porém, comparando as Figs 60, 61, 62 e 63, observamos que em todos os casos são verificadas as mesmas linhas de emissão atribuídas às transições radiativas $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons érbio. É sabido que no processo de *upconversion* há o envolvimento da absorção de dois fótons de menor energia e emissão de um fóton de maior energia. No caso da excitação com o laser em 980 nm, que é uma radiação de baixa energia (infravermelho), verificamos uma forte emissão no verde (Fig. 64); assim, podemos atribuir essa observação ao fenômeno do *upconversion*.

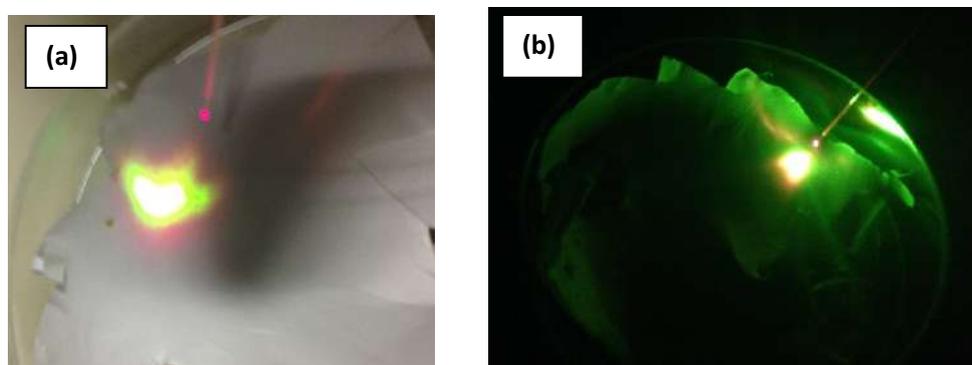


Figura 138: Fotografia das nanofibras de $YVO_4:Er, Yb@PVA$ sob a incidência do laser (980 nm) a uma potência de 2500 mW. Em (a) com a luz ambiente acesa e em (b) no escuro. A luz vermelha observada em (a) é a luz guia do laser.

Comparando o espectro de absorção da dispersão de ouro coloidal, com qualquer espectro de emissão dos materiais contendo o $YVO_4:Er, Yb$ (isto é, os espectros das Figs. 60, 61, 62 e 63) pode ser notado que o espectro de absorção das nanopartículas de ouro se sobrepõe completamente às linhas de emissão verde do $YVO_4:Er, Yb$ como pode ser verificado na Fig. 65. Neste espectro, o pico localizado em 658 nm é devido à luz guia do laser, e sendo assim, não deve ser considerada como característica do material.

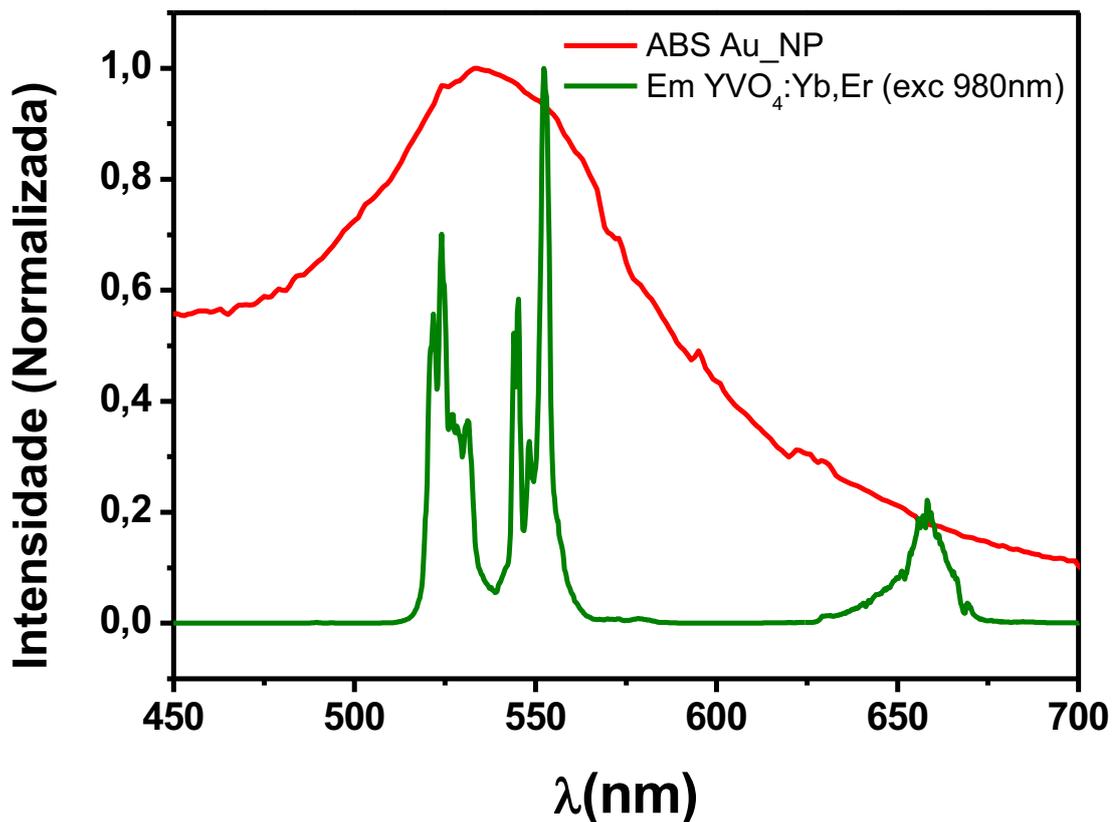


Figura 139: Sobreposição do espectro de absorção das nanopartículas de ouro com o espectro de emissão do $YVO_4:Yb,Er$, excitado com o laser em 980 nm.

Essas observação nos chama a atenção para a proximidade entre os níveis de energia de absorção do ouro e os de emissão do $YVO_4:Yb,Er$. Isso sugere a possibilidade de ocorrência de um mecanismo de transferência de energia entre o $YVO_4:Yb,Er$ e o ouro coloidal²⁰. Por essa razão, realizamos a incorporação das nanopartículas de ouro à fibra contendo $YVO_4:Yb,Er$ do que, resulta a amostra $Au_NP/YVO_4:Yb,Er@PVA_NF$. Os espectros de emissão de todas as nanofibras preparadas estão mostrados na Fig. 66.

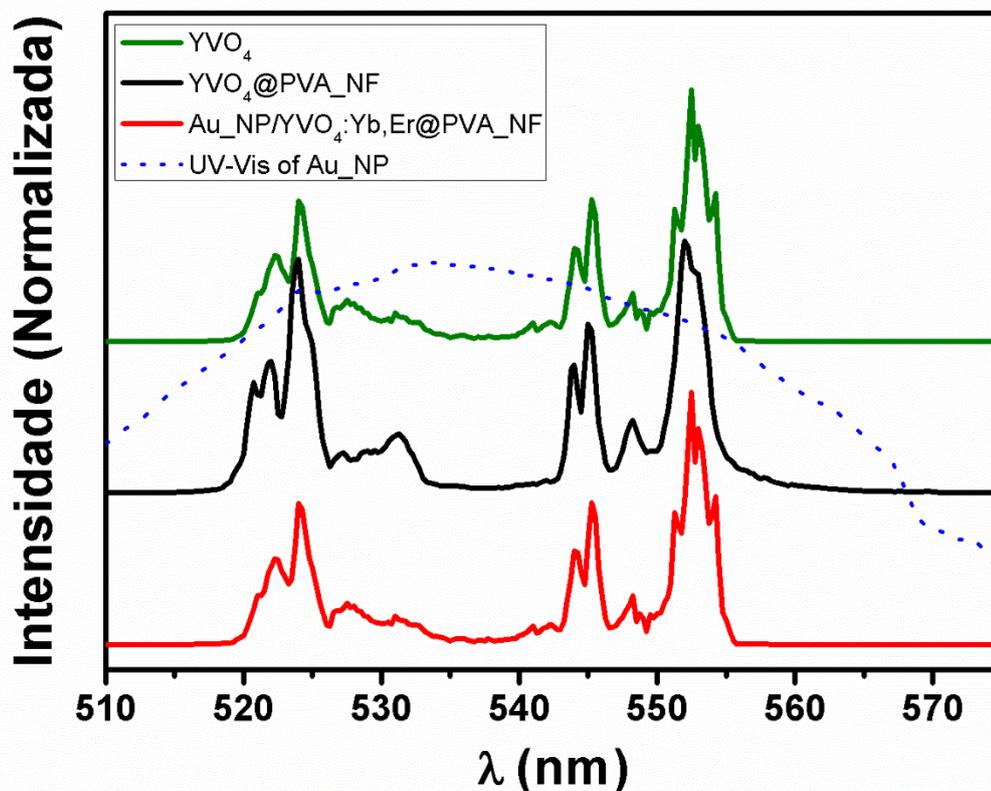


Figura 140: Espectros de emissão do $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ (em linha verde sólida), $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}_\text{NF}$ (em linha preta sólida) e das $\text{Au_NP}/\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}@PVA_NF$ (em linha vermelha sólida). Em linha azul tracejada é a apresentado o espectro de absorção das nanopartículas de ouro.

Na Fig. 66 podem ser observados os espectros de emissão dos sistemas: $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$, de $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}@PVA_NF$, e $\text{Au_NP}/\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}@PVA_NF$. Em azul tracejado é mostrado o espectro de absorção da nanopartículas de ouro obtidas, com diâmetro estimado em 60 nm. Em primeira análise, podemos observar a semelhança entre os três espectros de emissão da partícula de $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ com as das nanofibras quando excitadas em 980 nm. As duas bandas ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ são bem características e definidas nos três espectros. Por fim, se verifica uma completa sobreposição dos espectros de emissão pelo espectro de absorção do ouro coloidal, o que reforça a possibilidade de transferência de energia do $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$ (e assim este atuaria como doador) para as Au_NP (o aceitador)¹⁹.

Na Fig. 67, podem ser encontradas as curvas de decaimento radiativo das espécies emissoras estudadas. Notamos que quando comparado com o da

YVO₄:Yb,Er@PVA_NF o tempo de vida das partículas de YVO₄:Yb,Er, não diferem (na margem de erro estudada) o que está de acordo com estudos anteriores, uma vez que o PVA apresenta uma grande quantidade de osciladores O-H em sua estrutura polimérica, com isso, podemos fazer a analogia com o comportamento dessas partículas em solução aquosa previamente estudada por Boilot, J. P. et al (2010), em que é mostrado que o efeito de *upconversion* não é muito afetado quando partículas são inseridas em meio aquoso, isto é, um ambiente rico em osciladores O-H¹⁰⁷.

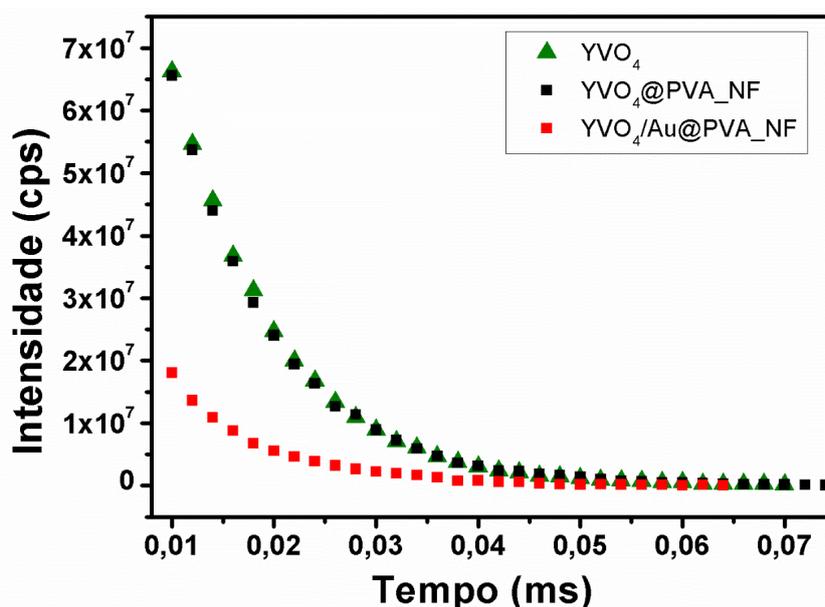


Figura 141: Curvas de decaimento do YVO₄:Yb,Er, YVO₄:Yb,Er@PVA_NF e das Au_NP/YVO₄:Yb,Er@PVA_NF, sob a excitação em 327 nm.

A incorporação das nanopartículas de ouro nas nanofibras com o YVO₄:Yb,Er ocasiona uma diminuição do tempo de relaxação do YVO₄:Yb,Er. Isso pode ser explicado pelo fato de que as nanopartículas de ouro oferecem um novo caminho de decaimento para o sistema excitado de YVO₄:Yb,Er o que sugere que as partículas de ouro possa ser excitado não apenas pelo laser (excitação direta), mas também pelas partículas de YVO₄:Yb,Er (excitação indireta). A Tabela 7 resume os valores de tempos de vida calculados a partir do ajuste das curvas com a exponencial de primeira ordem apresentada na Eq. 8.

Tabela 15: Tempos de vida do estado excitado de YVO₄:Yb,Er, YVO₄:Yb,Er@PVA_NF e das Au_NP/YVO₄:Yb,Er@PVA_NF.

Amostra	Tempo de vida (μs)
YVO ₄ :Yb,Er	10,1 \pm 0,1
YVO ₄ :Yb,Er@PVA_NF	9,9 \pm 0,1
Au_NP/ YVO ₄ :Yb,Er@PVA_NF	8,8 \pm 0,1

Uma das possíveis formas para o decaimento energético das nanopartículas de ouro excitadas é através da emissão de calor. O calor dissipado nesse processo pode ser aproveitado para aquecer um determinado sistema de forma controlada, como, por exemplo, pelo controle da intensidade de um laser, e com isso esse sistema poderia ser utilizado em tratamento por hipertermia. Desse modo, para verificarmos o fenômeno de aquecimento das nanopartículas de ouro, foram efetuados diversos experimentos, que consistiram em testar através da excitação com o laser, o comportamento térmico da dispersão de ouro coloidal e das nanofibras preparadas⁷².

5.4.4 Estudo Térmico

Para testar a resposta fototérmica da Au_NP, nós utilizamos a montagem experimental apresentada na Fig. 68. Como mostrado, medimos a temperatura da solução com um termômetro analógico de bulbo de mercúrio imerso na mesma. A fibra ótica ficou a uma distância aproximada de 2 cm da solução, que estava sob ação de um agitador magnético. O laser utilizado apresentava o comprimento de onda de emissão igual a 980 nm¹⁰⁸.

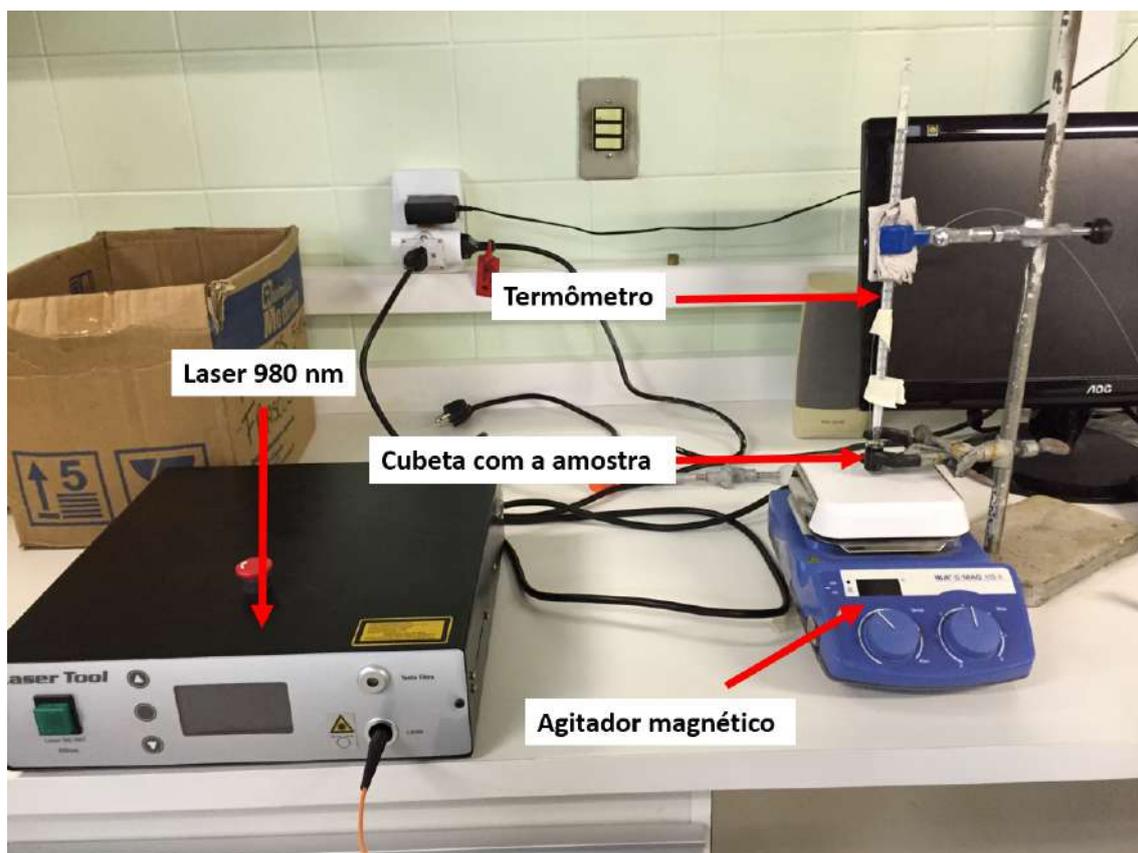


Figura 142: Montagem experimental utilizada para aferir a temperatura da dispersão de ouro coloidal, quando excitada com o laser em 980 nm.

Deste experimento, obtivemos as medidas de temperatura em função do tempo, cujos resultados estão apresentados na Fig. 69. Realizando o teste com laser a uma potência de 4,5 W, observamos a partir da curva que a saturação da temperatura ocorre a uma temperatura de 35 °C, que é alcançada após decorridos aproximadamente 11 minutos. Esses resultados mostram que esse material não consegue atingir uma temperatura suficiente para causar a apoptose celular induzida pela ação da hipertemia. Com isso, concluímos que seria de fato necessário uma modificação no sistema, de forma a que fosse possível aumentar a temperatura de saturação, junto com a diminuição do tempo mínimo necessário para que a amostra viesse a alcançar essa temperatura.

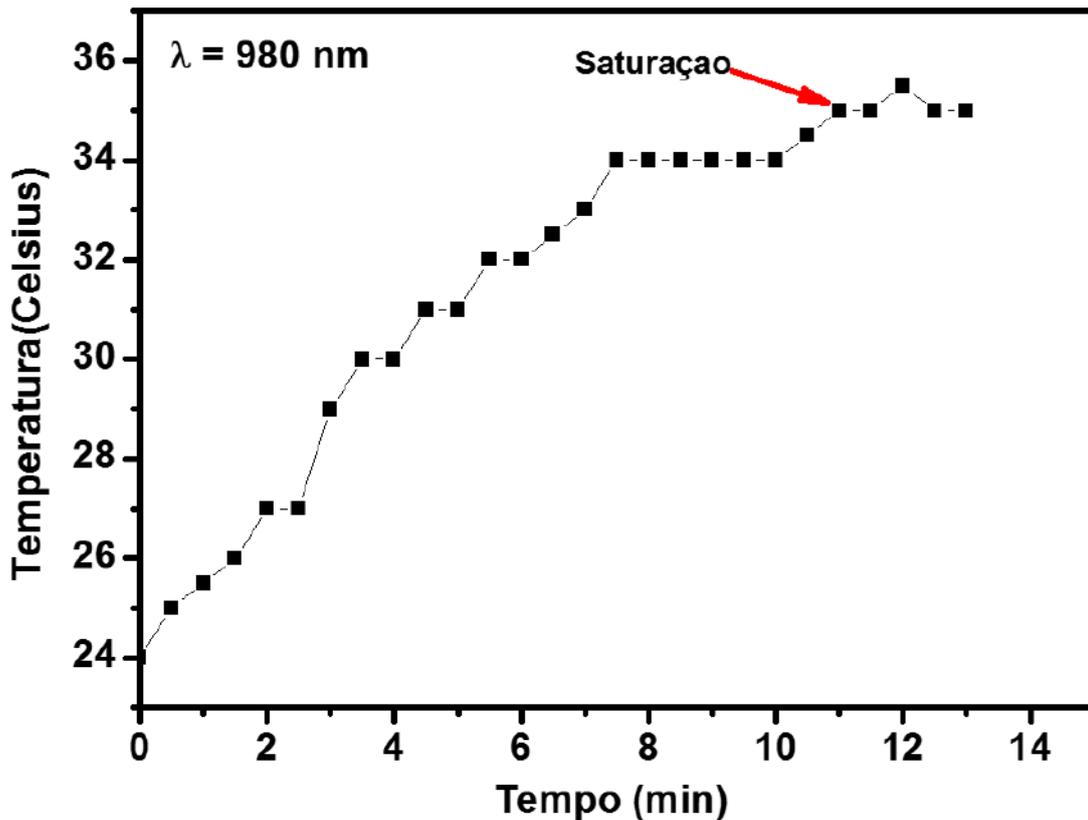


Figura 143: Curva de aquecimento da dispersão de ouro coloidal, a partir da excitação da amostra com laser em 980 nm a uma potência de 4,5 W.

Na verdade, a utilização das nanofibras como material para provocar um aquecimento local aparece como promissor, uma vez que as fibras “aprisionam” as Au_NP impedindo a difusão das mesmas pelo o meio. Esse fato é de grande importância no caso de terapias localizadas. Além disso, o processamento das nanofibras com as Au_NP aumenta a densidade de partículas no meio, pois é esperado que a água do meio seja evaporada ao serem formadas as fibras, restando apenas o PVA como matriz. Isso deve levar ao aumento de concentração de Au_NP, pois o volume da amostra é consideravelmente diminuído. Como o aquecimento está diretamente ligado ao aumento da concentração de partículas fotossensíveis deverá ser esperado um consequente aumento de temperatura do meio¹⁰³.

Para a realização dos testes de medidas de temperatura nas nanofibras através da excitação com o laser, não seria possível a utilização da aparelhagem experimental mostrada na Fig. 68, uma vez que, a medida de temperatura com

o termômetro de bulbo de mercúrio não nos forneceria um resultado significativamente preciso. Para isso, então, passamos a utilizar uma câmera termográfica, na montagem experimental mostrada na Fig. 70.

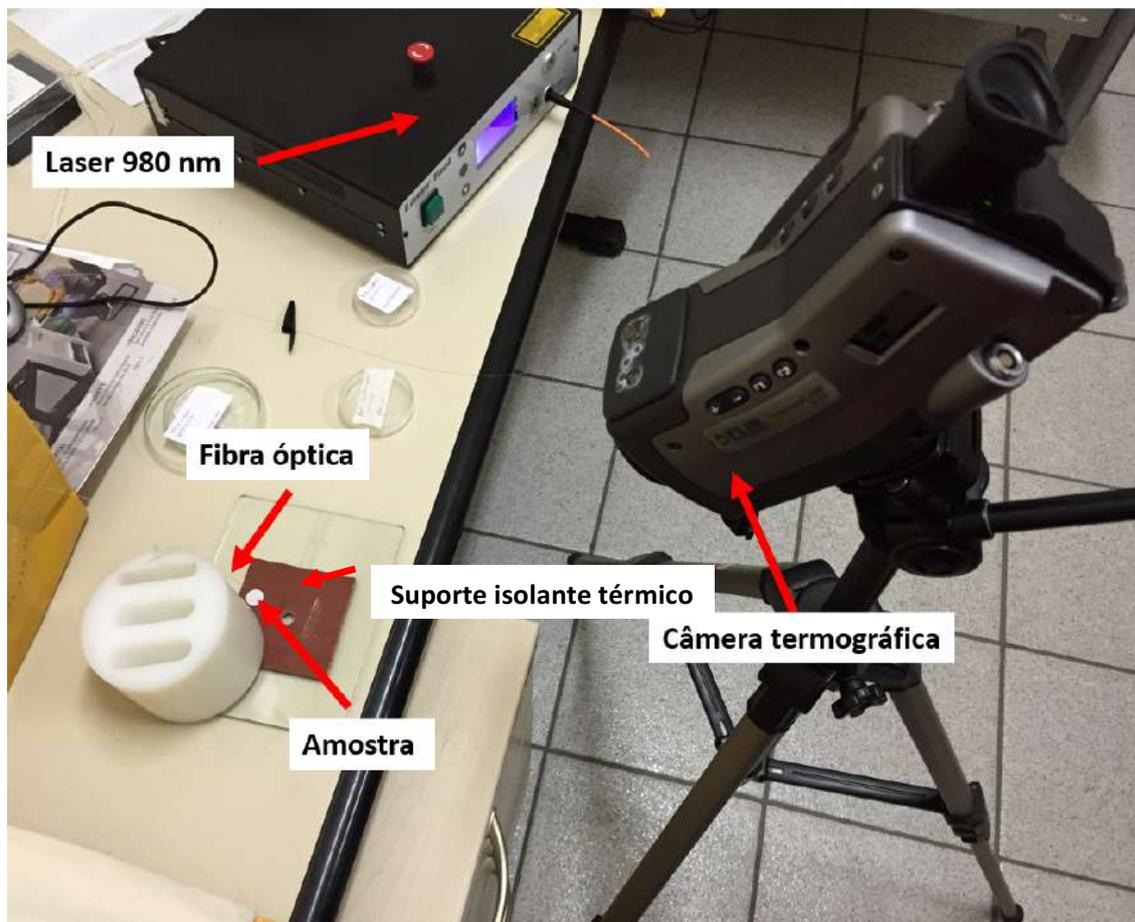


Figura 144: Montagem experimental para a medida de temperatura das amostras sólidas (nanofibras), em função do aquecimento da amostra com o laser de comprimento de onda igual a 980 nm.

As medidas de temperatura foram realizadas usando um laser com 2,5 W de potência, pois quando a amostra era excitada com a mesma potência usada para a dispersão de ouro coloidal, (4,5 W), ela queimava rapidamente, não sendo então possível realizar a medida da temperatura. Logo, a potência foi diminuída para 2,5 W. A partir de então, foram feitas as imagens termográficas para as diferentes amostras, algumas das quais estão mostradas na Fig. 71. Para medir a temperatura em função do tempo, as imagens foram obtidas com o laser sendo ligado e logo em seguida desligado, no intuito de verificar o comportamento térmico durante o aquecimento e o resfriamento das amostras.

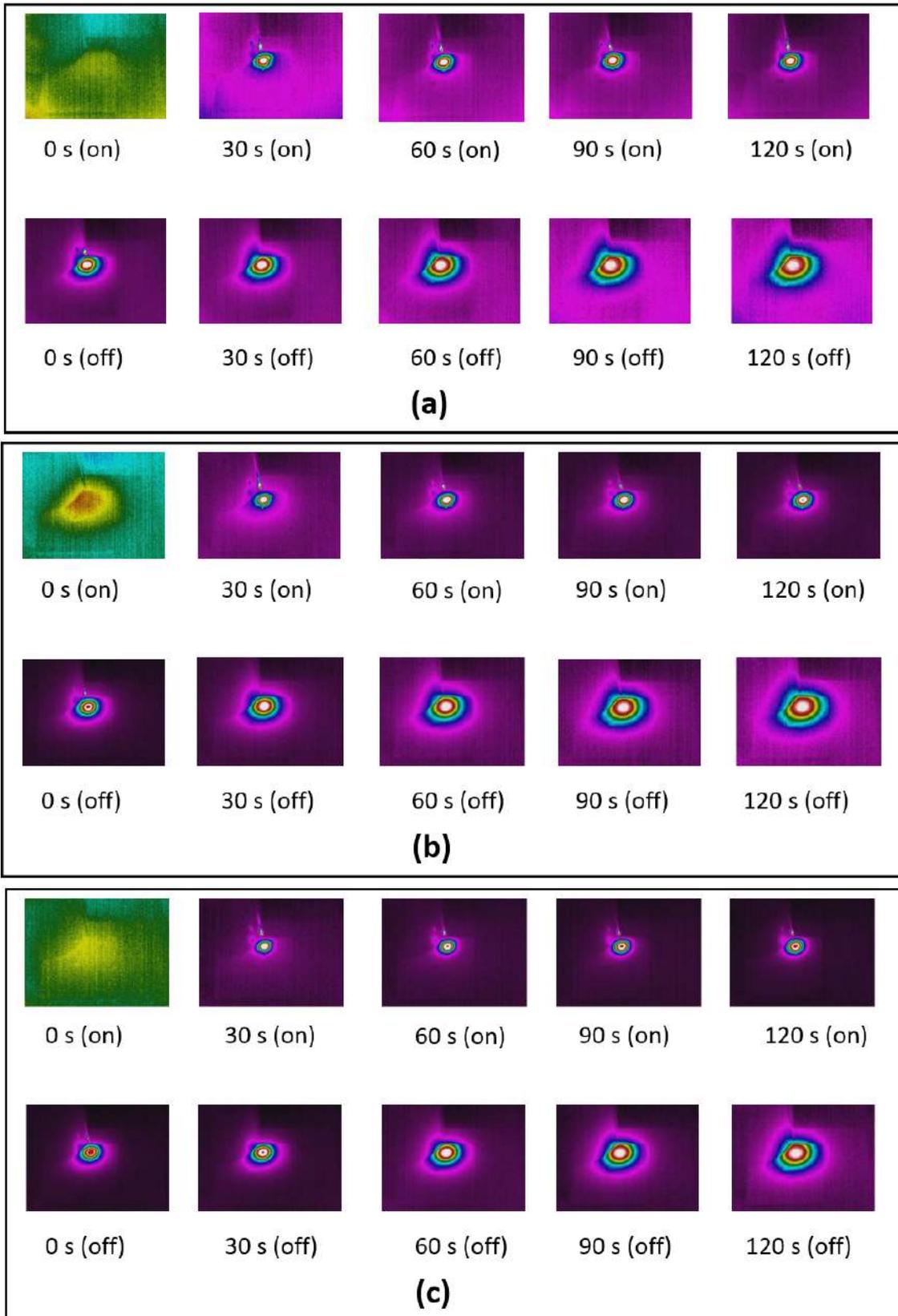


Figura 145: Imagens termográficas para as amostras (a) $YVO_4:Yb,Er@PVA_NF$, (b) $Au_NP@PVA_NF$ e (c) $Au_NP/YVO_4:Yb,Er@PVA_NF$. As imagens foram feitas com o laser (980 nm) ligado (on) e desligado (off).

Através das imagens termográficas foi possível verificar que a temperatura da amostra aumenta de forma mais concentrada na região de incidência do laser (ou seja, no centro da amostra), sendo a temperatura aparentemente dissipada de forma homogênea através da amostra.

As imagens foram tratadas no software FLIR Quick Report 1.2, o qual nos permite obter a temperatura nas diferentes regiões das imagens térmicas, que foram obtidas através da medida da temperatura no centro da amostra, como mostrado no exemplo na Fig. 72.

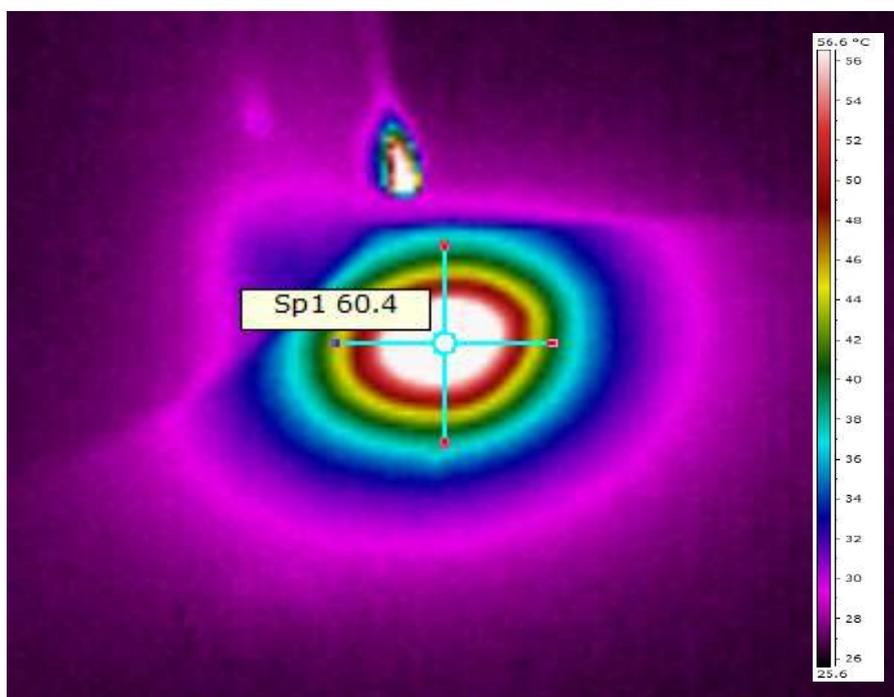


Figura 146: Exemplo de imagem termográfica mostrando o ponto (no centro da cruz em destaque) onde foi aferida a temperatura das amostras.

Para a obtenção da temperatura foi utilizada uma emissividade igual a 0,98, que é o valor padrão atribuído para materiais carbonáceos. Com isso, foi possível construir as curvas de aquecimento e de resfriamento para as diferentes amostras, que são mostradas na Fig. 73.

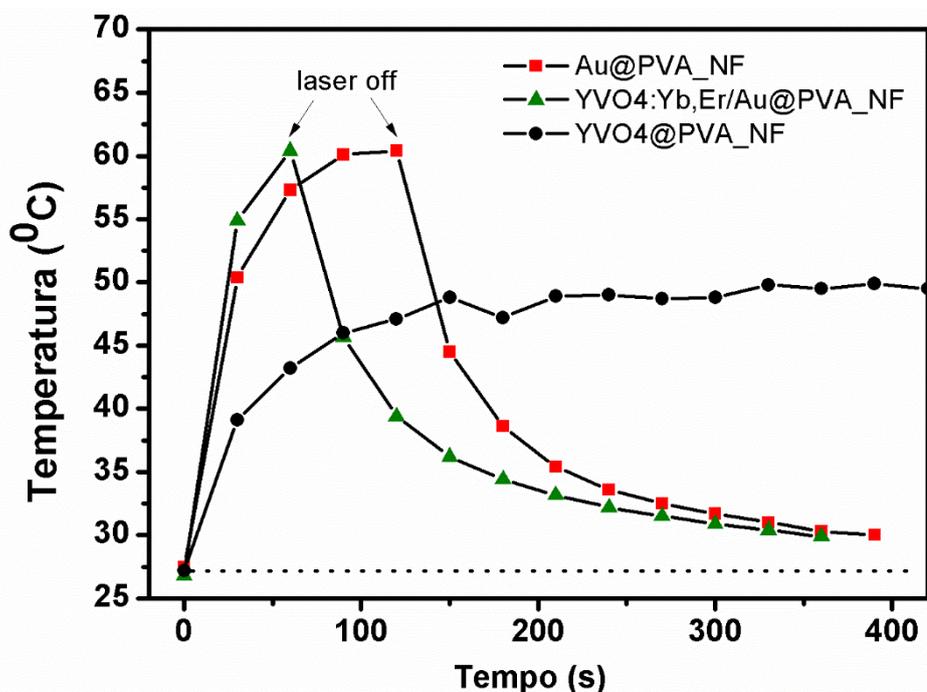


Figura 147: Curvas de aquecimento das amostras, temperatura em função do tempo para o laser ligado e desligado.

Para a obtenção dessas curvas, o laser foi ligado, sendo a temperatura aferida de 30 em 30 segundos, tempo mínimo para que a câmera termográfica utilizada pudesse registrar as imagens. A partir deste gráfico podemos observar que a amostra Au_NP/YVO₄:Yb,Er@PVA_NF aqueceu de maneira mais rápida do que a amostra Au_NP@PVA_NF, que por sua vez aqueceu mais rápido do que a YVO₄:Yb,Er@PVA_NF. Vemos ainda que a amostra YVO₄:Yb,Er@PVA_NF não atingiu a temperatura máxima alcançada pelas outras duas amostras que continham as nanopartículas de ouro. Isso nos mostra que o agente responsável pela alta temperatura atingida nas amostras são exatamente as Au_NP, o está de acordo com o observado pela literatura, ou seja, de que o ouro coloidal permite aquecer um meio através da sua excitação plasmônica. Logo, sem essas nanopartículas a amostra não deve se mostrar capaz de atingir altas temperaturas. Verificamos também que, comparando a amostra Au_NP@PVA_NF com Au_NP/YVO₄:Yb,Er@PVA_NF, pudemos observar que, embora ambas atingiram a mesma temperatura máxima, as nanofibras que contém o YVO₄:Yb,Er além do ouro leva um tempo menor para atingir tal temperatura (tipicamente metade do tempo). Isso revela que a incorporação do YVO₄:Yb,Er melhora a resposta fototérmica das nanofibras

contendo nanopartículas de ouro, o que abre uma nova possibilidade de aplicação dessas nanofibras, uma vez que com isso o tempo de resposta da amostra pode ser melhor controlado. Retardar o tempo de aquecimento da amostra é algo que pode ser controlado através do tipo de pulso do laser (se contínuo ou pulsado), como, por exemplo, a utilização de um modo de operação de laser pulsado pode provocar esse efeito. Porém, o tempo mínimo de aquecimento da amostra é uma propriedade que depende apenas do material e não da montagem experimental^{103,109}. A diminuição no tempo da resposta de aquecimento da amostra pela incorporação do YVO₄:Yb,Er indica que as nanopartículas de ouro podem ser excitadas, não apenas pelo laser, mas também pelo YVO₄:Yb,Er presente no *bulk* na amostra. Isso pode ocorrer devido à proximidade entre os níveis de energia da banda plasmônica das nanopartículas de ouro e as linhas de emissão do YVO₄:Yb,Er, o que foi identificado através da sobreposição espectral apresentada na Fig. 65. Com isso, verificamos um fenômeno pelo qual ao excitarmos as nanofibras no infravermelho (980 nm), a radiação é absorvida e provoca o mecanismo de *upconversion* do YVO₄:Yb,Er, o qual, por sua vez, fica excitado, podendo decair através dos níveis $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Érbio (Fig. 61 ou 63) (ou ainda, essa energia pode ser transferida para as nanopartículas de ouro e como consequência excitar a banda plasmônica das Au_NP). Essa transferência pode ser evidenciada pela diminuição do tempo de vida de emissão (Tabela 7) do YVO₄:Yb,Er (que funciona como doador de energia) na presença de Au_NP (o aceitador). Com isso, o ouro pode ser excitado por dois caminhos: a excitação direta, através do laser, como também por uma excitação indireta, através do YVO₄:Yb,Er. Essa fato pode explicar a diminuição da resposta fototérmica da amostra Au_NP/YVO₄:Yb,Er@PVA_NF quando comparada com a Au_NP@PVA_NF, a qual contém apenas as Au_NP. Um modelo proposto que mais se ajusta à observação feita é o mecanismo de transferência de energia por ressonância de Förster, o qual admite que a energia possa ser transferida do doador para o aceitador através da ressonância dos dipolos elétricos, quando o doador é excitado¹¹⁰. Na Fig. 74 é apresentado um diagrama de níveis de energia que resume os mecanismos de emissão e transferência de energia entre o YVO₄:Yb,Er e as nanopartículas de ouro no interior das nanofibras de PVA.

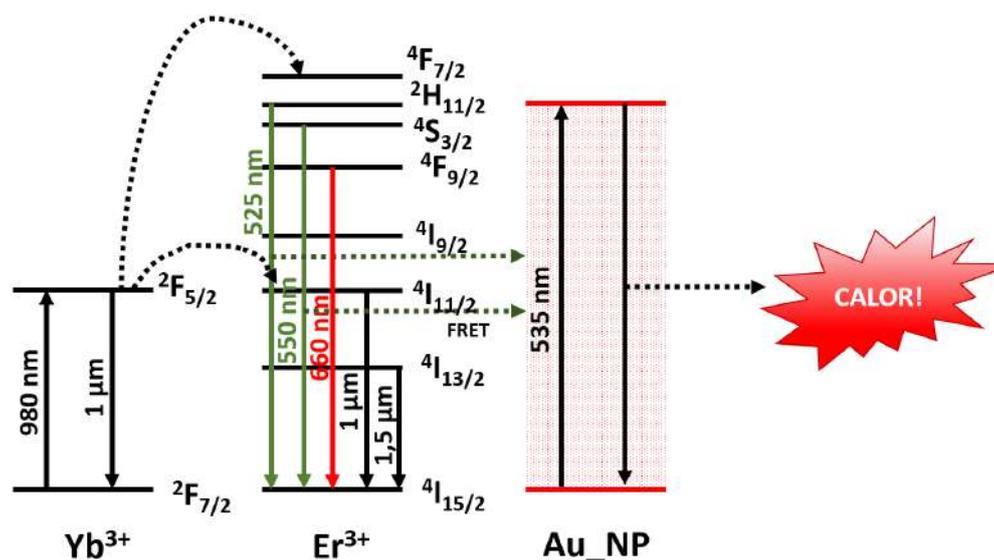


Figura 148: Diagrama de energia simplificado mostrando o mecanismo de absorção, transferência de energia e emissão de Au_NP/YVO₄:Yb,Er@PVA_NF.

As temperaturas máximas que as amostras atingiram e o tempo mínimo necessário para que isso ocorresse são resumidos na Tabela 8.

Tabela 16: Temperaturas máximas atingidas pelas amostras e tempos mínimos necessários para as amostras atingirem a temperatura máxima.

Amostra	Temperatura máxima (°C)	Tempo mínimo para atingir a temperatura máxima (s)
YVO ₄ :Yb,Er	48,1	150
YVO ₄ :Yb,Er@PVA_NF	60,4	120
Au_NP/YVO ₄ :Yb,Er@PVA_NF	60,4	60

Na Tabela 8 podemos identificar o aumento da temperatura máxima de aquecimento da amostra, quando o ouro está presente, enquanto que, a diminuição no valor do tempo de aquecimento é observado quanto temos no mesmo sistema coexistem o YVO₄:Yb,Er e as Au_NP.

5.5 Conclusões

No presente trabalho, preparamos uma solução de nanopartículas de ouro que apresentaram um espectro de absorção com máxima intensidade em 535 nm. Usando os dados do espectro de absorção, pudemos calcular o diâmetro médio das nanopartículas como sendo de aproximadamente 60 nm. Incorporamos, então, ortovanadato de ítrio codopado com Iterbio e Erblio, além de álcool polivinílico a solução de ouro. O processamento dessa solução através da técnica de eletrofiação nos permitiu a obtenção de nanofibras com um diâmetro médio de (277 ± 60) nm. Essas nanofibras apresentaram características bifuncionais, uma vez que, além de luminescente, apresenta propriedades fototérmicas, isto é, podem ser aquecidas quando excitadas por um laser no infravermelho (980 nm). Essa característica luminescente do material pode ser atribuída à presença do $YVO_4:Yb,Er$, uma vez que a assinatura do espectro de emissão das nanofibras é característico deste material. Já o efeito fototérmico da amostra, porém, se deve às Au_NP , uma vez que os testes em solução mostraram que essas partículas respondiam ao estímulo do laser com o aumento de temperatura do sistema. Além desses resultados obtidos, foi verificado um efeito corporativo entre as partículas de $YVO_4:Yb,Er$ e as Au_NP , ou seja, nas nanofibras de $Au_NP/YVO_4:Yb,Er@PVA_NF$ a temperatura máxima de $60,4^\circ C$ do sistema foi atingida na metade do tempo daquela obtida com as nanofibras contendo apenas nanopartículas de ouro ($Au_NP@PVA_NF$). Já para as nanofibras contendo apenas o $YVO_4:Yb,Er$ e o PVA não foi possível observar um aumento de temperatura tão significativo. Com isso, verificamos que com incorporação de $YVO_4:Yb,Er$ foi possível melhorar a resposta fototérmica das nanopartículas de ouro, o que pôde ocorrer devido ao fato de que as nanopartículas de ouro, além de serem excitadas com um laser de 980 nm (que não é o comprimento de onda de máxima absorção das nanopartículas cujo o pico ocorre em 535 nm), pode também sofrer excitações pelo $YVO_4:Yb,Er$, uma vez que este pode capturar a radiação do laser em 980 nm e emitir uma radiação compreendida pela região de absorção do ouro coloidal obtido. Para explicar esse fenômeno, propusemos então que ocorre uma transferência de energia entre o $YVO_4:Yb,Er$ (doador) e as Au_NP (aceitador).

Esses observações, que são apresentados pela primeira vez na literatura, demonstram que a utilização desse sistema é extremamente promissor pra os casos e que é desejado um tipo de material que apresente uma alta eficiência tanto em termos de máximo de temperatura a ser atingida quanto de tempo de resposta fototérmica¹¹¹.

6 Conclusão Geral

Na presente tese foram apresentados três trabalhos que versam sobre propriedades luminescentes, magnéticas, fototérmicas e transferência de energia em nanofibras poliméricas contendo íons lantanídeos e que foram obtidas através da técnica de eletrospinning. No primeiro trabalho, verificamos altas intensidades e eficiências quânticas (tipicamente 20%) para nanofibras contendo LnMOFs de európio e térbio; além disso, por meio da combinação em dessas duas MOFs em diferentes proporções pudemos verificar variações nas coordenadas de cor de emissão, o que abre a possibilidade de utilização desses materiais em dispositivos multicores. No segundo trabalho, incorporamos nanopartículas de Fe_3O_4 nas nanofibras descritas na seção 4 dessa tese, o que possibilitou a obtenção de uma nanofibra bifuncional (magnética e fluorescente), de forma que a luminescência apresentada pelo material é tipicamente a das LnMOFs utilizadas (isto é, TbMOF e EuMOF), porém a característica superparamagnética é típica das nanopartículas de Fe_3O_4 incorporadas. Por fim, o terceiro material obtido foi uma nanofibra que apresenta o fenômeno de conversão ascendente de energia (*upconversion*), além de aquecer, quando excitada com um laser em 980 nm, efeito fototérmico. A partir das medidas de luminescência ficou evidente que as características luminescentes do material é devido à presença do $\text{YVO}_4:\text{Yb,Er}$, enquanto, o efeito fototérmico é oriundo das Au_{NP} incorporadas à matriz de PVA. Nesta nanofibras foi verificado pela primeira vez na literatura a transferência de energia entre o $\text{YVO}_4:\text{Er,Yb}$ e as nanopartículas de ouro, essa observação que foi baseada na conversão ascendente de energia pelo $\text{YVO}_4:\text{Er,Yb}$, o qual emite na região em que as Au_{NP} absorvem, que por sua vez, decai pela emissão de calor. Isto é, a radiação é capturada na região do infravermelho e convertida para a emissão na região do visível a qual por sua vez é absorvida pelas nanopartículas de ouro. Isto provoca um aumento na eficiência do efeito fototérmico das nanofibras uma vez que nanofibras contendo $\text{YVO}_4:\text{Er,Yb}$ e Au_{NP} atingem a temperatura máxima na metade do tempo em que as nanofibras contendo apenas Au_{NP} .

7 Perspectivas

As perspectivas deste trabalho serão divididas de acordo com o tema dos seções 3, 4 e 5.

-Perspectivas do trabalho abordado na seção 3:

Estudar a possibilidade de aplicação das nanofibras contendo LnMOF em dispositivo óptico eletrônicos, além da utilização em terapias fotodinâmicas;

-Perspectivas do trabalho abordado na seção 4:

Publicar os resultados obtidos e verificar a possibilidade de aplicação das nanofibras de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LnMOF}@PVA$ em dispositivos ópticos eletrônicos, em dispositivos para blindagens magnéticas e em tratamento por hipertermia induzida por campo magnético oscilante;

-Perspectivas do trabalho abordado na seção 5:

Realizar uma microscopia eletrônica de transmissão para verificar a presença das nanopartículas de ouro nas nanofibras, fazer imagens hiperespectral, de forma que possamos mapear tanto os espectros de emissão, quanto os de absorção em toda a porção da amostra. Além disso, verificar a eficiência desse sistema em tecidos biológicos *in vitro*.

Referências

1. Valeur, B. *Related Titles from WILEY-VCH Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas Handbook of Analytical Techniques Single-Molecule Detection in Solution . Methods and Applications*. **8**, (2001).
2. Taylor, G. Electrically Driven Jets. *JSTOR* **313**, 453–475 (1969).
3. He, J. A Mathematical Model for Preparation by AC-Electrospinning Process. **6**, 243–248 (2005).
4. Cooley, J. F. Apparatus for electrically dispersing fluids. (1902).
5. Park, Y. *et al.* Ionically crosslinked Ad / chitosan nanocomplexes processed by electrospinning for targeted cancer gene therapy. *J. Control. Release* **148**, 75–82 (2010).
6. Chen, Y. *et al.* Multifunctional electrospinning composite fibers for orthotopic cancer treatment in vivo. *Nano Res.* **8**, 1917–1931 (2015).
7. Luzio, A., Canesi, E. V., Bertarelli, C. & Caironi, M. Electrospun Polymer Fibers for Electronic Applications. *Materials (Basel)*. 906–947 (2014). doi:10.3390/ma7020906
8. Cho, H., Min, S. & Lee, T. Electrospun Organic Nanofiber Electronics and Photonics. *Macromol. Mater. Engineering* **298**, 475–486 (2013).
9. Morello, G., Camposeo, A., Mo, M. & Pisignano, D. Electrospun Amplified Fiber Optics. *Appl. Mater. Interfaces* **7**, 5213–5218 (2015).
10. Berry, S. M., Harfenist, S. A. & Cohn, R. W. Optical waveguiding in an electrospun polymer nanofiber. *J. Phys. Conf. Ser.* **433**, (2013).
11. Ahmed, F. E., Lalia, B. S. & Hashaikeh, R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. *DES* **356**, 15–30 (2015).
12. De Melo, E. F., Alves, K. G. B., Junior, S. A. & De Melo, C. P. Synthesis of fluorescent PVA/polypyrrole-ZnO nanofibers. *J. Mater. Sci.* **48**, 3652–3658 (2013).
13. Greiner, A. & Wendorff, J. H. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie - International Edition* **46**, 5670–5703 (2007).
14. Pham, Q. P., Sharma, U. & Mikos, A. G. Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications : A Review. *TISSUE Eng.* **12**, 1197–1211 (2006).

15. Madhugiri, S., Sun, B., Smirniotis, P. G., Ferraris, J. P. & Balkus, K. J. Electrospun mesoporous titanium dioxide fibers. *Microporous Mesoporous Mater.* **69**, 77–83 (2004).
16. Singh, N., Mondal, K., Misra, M., Sharma, A. & Gupta, R. K. titanium dioxide hollow nano fi bers for photocatalytic applications †. *RSC Adv.* **6**, 48109–48119 (2016).
17. Dandekar, M. P., Kondawar, S. B., Itankar, S. G. & Nandanwar, D. V. Luminescence properties of electrospun nanofibers of europium complex Eu(TTA) 3- phen / polymers. *Procedia Mater. Sci.* **10**, 580–587 (2015).
18. Feijó de Melo, E. *et al.* LnMOF@PVA nanofiber: energy transfer and multicolor light-emitting devices. *J. Mater. Chem. C* **1**, 7574 (2013).
19. Kyrychenko, A., Rodnin, M. V, Ghatak, C. & Ladokhin, A. S. Joint re fi nement of FRET measurements using spectroscopic and computational tools. **522**, 1–9 (2017).
20. Goryacheva, O. A., Beloglazova, N. V, Vostrikova, A. M., Pozharov, M. V & Sobolev, A. M. Talanta Lanthanide-to-quantum dot Förster resonance energy transfer (FRET): Application for immunoassay. **164**, 377–385 (2017).
21. Cardoso, M., Santos, D. & Hildebrandt, N. Trends in Analytical Chemistry Recent developments in lanthanide-to-quantum dot FRET using time-gated fluorescence detection and photon upconversion. **84**, 60–71 (2016).
22. Donega, C. D. M. & Silva, E. F. *Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes.* **196**, (2000).
23. Rodrigues, M. O. *et al.* Tb³⁺ → Eu³⁺ Energy Transfer in Mixed -Lanthanide - Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **116**, 19951–19957 (2012).
24. Gonçalves, F. R., Capelo, R. G. & Albuquerque, R. Q. Recent advances in lanthanide spectroscopy in Brazil. *J. Lumin.* **170**, 472–483 (2016).
25. Shyichuk, A. *et al.* Energy transfer upconversion dynamics in YVO 4 : Yb 3 p , Er 3 p. *J. Lumin.* **170**, 560–570 (2016).
26. Bao, Y. N. *et al.* Thermal-induced local phase transfer on Ln 3 p -doped NaYF 4 nanoparticles in electrospun ZnO nano fi bers: Enhanced upconversion luminescence for temperature sensing. **42**, 12525–12530 (2016).
27. Yang, R., Qin, G., Zhao, D., Zheng, K. & Qin, W. Synthesis and upconversion properties of Ln 3 + doped YOF nanofibers. **140**, 38–42 (2012).
28. Weber, I. T. *et al.* RSC Advances Up-conversion properties of lanthanide-

- organic frameworks and how to track ammunitions using these materials { 3083–3087 (2012). doi:10.1039/c2ra01214f
29. Jiang, P., He, M., Shen, L., Shi, A. & Liu, Z. Sensors and Actuators B : Chemical A paper-supported aptasensor for total IgE based on luminescence resonance energy transfer from upconversion nanoparticles to carbon nanoparticles. *Sensors Actuators B. Chem.* **239**, 319–324 (2017).
 30. Hom Nath Luitel, Shintaro Mizuno, Toshihiko Tani, Yasuhiko TakedaTakeda, Y. Effect of A-site cations on the broadband-sensitive upconversion of. *Opt. Mater. (Amst)*. **64**, 314–322 (2017).
 31. Shyichuk, A. *et al.* Energy transfer upconversion dynamics in YVO₄:Yb³⁺, Er³⁺. *J. Lumin.* **170**, 560–570 (2016).
 32. Zhou, J., Liu, Q., Feng, W., Sun, Y. & Li, F. Upconversion Luminescent Materials : Advances and Applications. (2015).
 33. Ding, M. *et al.* Facile synthesis of ??-NaYF₄:Ln³⁺ (Ln = Eu, Tb, Yb/Er, Yb/Tm) microcrystals with down- and up-conversion luminescence. *J. Mater. Sci.* **48**, 4989–4998 (2013).
 34. Sobczyk, M. Influence of Nd ^{3 p} concentration on up-conversion fluorescence colour in YVO 4 co-doped with Ho ^{3 p} , Yb ^{3 p} and Nd ^{3 p} ions. **88**, 86–88 (2012).
 35. Of, I. U. & Chemistry, A. COMMISSION ON MACROMOLECULAR NOMENCLATURE BASIC DEFINITIONS OF TERMS. (1974).
 36. Chemistry, A. A Brief Guide to Polymer Nomenclature. **1**, (2012).
 37. Bai, J. *et al.* A simple and effective route for the preparation of poly (vinylalcohol) (PVA) nanofibers containing gold nanoparticles by electrospinning method. *Solid State Commun.* **141**, 292–295 (2007).
 38. Afiqah, N., Radzuan, M., Bakar, A. & Sahari, J. ScienceDirect A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite. *Int. J. Hydrogen Energy* 1–12 (2016). doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.045
 39. Chen, X., Su, Y., Reay, D. & Riffat, S. Recent research developments in polymer heat exchangers – A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **60**, 1367–1386 (2016).
 40. Li, J., Li, Y., Niu, S. & Li, N. Ultrasonics Sonochemistry Ultrasonic-assisted synthesis of phosphorus graphene oxide / poly (vinyl alcohol) polymer and surface resistivity research of phosphorus graphene oxide / poly (vinyl alcohol) film. *Ultrason. - Sonochemistry* **36**, 277–285 (2017).
 41. Wang, X., Jiang, M., Zhou, Z., Gou, J. & Hui, D. 3D printing of polymer

- matrix composites : A review and prospective. *Compos. Part B* **110**, 442–458 (2017).
42. Kyovtorov, V. *et al.* International Journal of Electronics and Communications (AEÜ) New antenna design approach – 3D polymer printing and metallization . experimental test at 14 – 18 GHz. *AEUE - Int. J. Electron. Commun.* **73**, 119–128 (2017).
 43. Zhang, S. *et al.* High-energy metal – organic frameworks (HE-MOFs): Synthesis , structure and energetic performance. *Coord. Chem. Rev.* **307**, 292–312 (2016).
 44. Kitagawa, S. & Öhrström, L. Terminology of Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Provisional Recommendation)*. *IUPAC* 1–12 (2013).
 45. Rezaei, F. *et al.* MOF-74 and UTSA-16 film growth on monolithic structures and their CO₂ adsorption performance. *Chem. Eng. J.* **313**, 1346–1353 (2017).
 46. Xian, X., Sulic, M., Ortmann, J. P. & Cai, M. ScienceDirect Experimental and numerical investigation of the cryogenic hydrogen storage processes over MOF-5. *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 4026–4038 (2016).
 47. Balzer, C. J., Armstrong, M. R., Shan, B. & Mu, B. Composite MOF mixture as volatile organic compound sensor – A new approach to LMOF sensors. *Mater. Lett.* **190**, 33–36 (2017).
 48. Li, L. *et al.* Controllable preparation and drug loading properties of core – shell microspheres Fe₃O₄ @MOFs/GO. *Mater. Lett.* **162**, 207–210 (2016).
 49. Bertucci, A. *et al.* Biosensors and Bioelectronics Detection of unamplified genomic DNA by a PNA-based microstructured optical fiber (MOF) Bragg-grating optofluidic system. *Biosens. Bioelectron. J.* **63**, 248–254 (2015).
 50. Ohira, S., Miki, Y., Matsuzaki, T., Nakamura, N. & Sato, Y. Analytica Chimica Acta A fi ber optic sensor with a metal organic framework as a sensing material for trace levels of water in industrial gases. *Anal. Chim. Acta* **886**, 188–193 (2015).
 51. Furukawa, H., Furukawa, H., Cordova, K. E., Keeffe, M. O. & Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* (80-.). (2014). doi:10.1126/science.1230444
 52. Melo, M. A. *et al.* Synthesis of [Dy (DPA)(HDPa)] and its potential as gunshot residue marker. *J. Lumin.* **170**, 697–700 (2016).
 53. *NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY IUPAC Recommendations 2005 IUPAC Periodic Table of the Elements Fm No.* (2005).

54. Belian, M. F. *et al.* Eu (III) complex luminescence behavior upon chlorine substitution in the 1,10-phenanthroline ligand: A theoretical and experimental study. *Chem. Phys.* **381**, 29–34 (2011).
55. Alves, S., Belian, F. & Sa, G. F. De. Systematic study of luminescent properties of new lanthanide complexes using crown ethers as ligand. *J. Lumin.* **131**, 856–860 (2011).
56. Batista, P. K. *et al.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Tuning the catalytic activity of lanthanide-organic framework for the cyanosilylation of aldehydes. *Journal Mol. Catal. A, Chem.* **379**, 68–71 (2013).
57. Al-oqla, F. M., Sapuan, S. M., Anwer, T., Jawaid, M. & Hoque, M. E. Natural fiber reinforced conductive polymer composites as functional materials: A review. *Synth. Met.* **206**, 42–54 (2015).
58. William D. Callister, J. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING An Introduction. *John Wiley Sons* (1991).
59. Sai, M. K. S. Review of Composite Materials and Applications. *Int. J. Latest Trends Eng. Technol.* **7**, (2016).
60. Henrique, P., Camargo, C., Satyanarayana, K. G. & Wypych, F. Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. **12**, 1–39 (2009).
61. Terzopoulou, Z. *et al.* Mechanical, thermal and decomposition behavior of poly(ϵ -caprolactone) nanocomposites with clay-supported carbon nanotube hybrids. *Thermochim. Acta* **642**, 67–80 (2016).
62. Zan, P. *et al.* Colloids and Surfaces B: Biointerfaces One-pot fabricating Fe₃O₄/graphene nanocomposite with excellent biocompatibility and non-toxicity as a negative MR contrast agent. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **145**, 208–216 (2016).
63. Narjinary, M., Rana, P., Sen, A. & Pal, M. Enhanced and selective acetone sensing properties of SnO₂-MWCNT nanocomposites: Promising materials for diabetes sensor. *JMADE* **115**, 158–164 (2017).
64. Blaney, L. & Blaney, L. Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications. **15**, (2007).
65. K. Petcharoen, A. S. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Sci. Eng. B* **177**, 421–427 (2012).
66. Wang, H. *et al.* Journal of Colloid and Interface Science Electrospun novel bifunctional magnetic – photoluminescent nanofibers based on Fe₂O₃ nanoparticles and europium complex. *J. Colloid Interface Sci.* **350**, 396–401 (2010).

67. Huai-Xin Zhao, Quan Zou, Shao-Kai Sun, Y.-Y. F. Theranostic metal–organic framework core–shell magnetite. *Chem. Sci.* **7**, 5294–5301 (2016).
68. Brollo, M. E. F. *et al.* Magnetic hyperthermia in brick-like Ag @ Fe₃O₄ core – shell nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* **397**, 20–27 (2016).
69. Qian, H., Zhu, Y. & Jin, R. Atomically precise gold nanocrystal molecules with surface plasmon resonance. *PNAS* **109**, 696–700 (2012).
70. Takahata, R., Yamazoe, S., Koyasu, K. & Tsukuda, T. Surface Plasmon Resonance in Gold Ultrathin Nanorods and Nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8489–8491 (2014).
71. Park, S., Lee, J., Lee, T., Bae, S. & Haam, S. Comparative hyperthermia effects of silica – gold nanoshells with different surface coverage of gold clusters on epithelial tumor cells. *Int. J. Nanomedicine* **10**, 261–271 (2015).
72. Robinson, R., Gerlach, W. & Ghandehari, H. Comparative effect of gold nanorods and nanocages for prostate tumor hyperthermia. *J. Control. Release* **220**, 245–252 (2015).
73. Brasil, P. Estudo das propriedades ópticas e de transporte térmico do ouro coloidal em cristais líquidos liotrópicos térmico do ouro coloidal em cristais líquidos. (2015).
74. Safwat, M. A., Soliman, G. M., Sayed, D. & Attia, M. A. Gold nanoparticles enhance 5-fluorouracil anticancer efficacy against colorectal cancer cells. *Int. J. Pharm.* **513**, 648–658 (2016).
75. Haiss, W., Thanh, N. T. K., Aveyard, J. & Fernig, D. G. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV - Vis Spectra. *Anal. Chem.* **79**, 4215–4221 (2007).
76. Yang, M. *et al.* Multifunctional luminescent nanofibers from Eu³⁺-doped La₂O₂SO₄ with enhanced oxygen storage capability. *J. Alloy. Compd. J.* **695**, 202–207 (2017).
77. Mu, K. & Mu, K. Lanthanide based tuning of luminescence in MOFs and dense frameworks – from mono- and. 8093–8108 (2014). doi:10.1039/c4cc00848k
78. Mosleh, S. *et al.* Ag₃PO₄/AgBr/Ag-HKUST-1-MOF composites as novel blue LED light active photocatalyst for enhanced degradation of ternary mixture of dyes in a rotating packed bed reactor. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* (2017). doi:10.1016/j.cep.2017.01.009
79. Gao, Y., Li, S., Li, Y., Yao, L. & Zhang, H. Applied Catalysis B: Environmental Accelerated photocatalytic degradation of organic pollutant over metal-organic framework MIL-53 (Fe) under visible LED light mediated by persulfate. *Applied Catal. B, Environ.* **202**, 165–174 (2017).

80. Li, Q. *et al.* A new (4 , 8) -connected topological MOF as potential drug delivery. *INOCHE* **55**, 8–10 (2015).
81. Rodrigues, M. O. *et al.* Estudos Espectroscópicos e Estruturais dos polímeros de coordenação 2d, ∞ [tb(dpa)(Hdpa)] e ∞ [Gd(dpa)(Hdpa)]. *Quim. Nova* **32**, 286–291 (2009).
82. Beltaif, M., Dammak, M., Megdiche, M. & Guidara, K. Synthesis , optical spectroscopy and Judd – Ofelt analysis of Eu 3 p doped. *J. Lumin.* **177**, 373–379 (2016).
83. Loiko, P. A. *et al.* Judd – Ofelt analysis of spectroscopic properties of Eu 3 p : KLu (WO 4) 2 crystal. *J. Lumin.* **168**, 102–108 (2015).
84. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. *J. Non. Cryst. Solids* **354**, 4770–4776 (2008).
85. Zhang, Z. *et al.* Fabrication of silver nanoparticles embedded into polyvinyl alcohol (Ag / PVA) composite nano fi brous fi lms through electrospinning for antibacterial and surface-enhanced Raman scattering (SERS) activities. *Mater. Sci. Eng. C* **69**, 462–469 (2016).
86. Viana, S., Chojnacki, J., Henrique, E. & Falcão, L. New coordination polymers based on a V-shaped ligand and lanthanides: Structural description and symmetry-luminescence correlation using europium as a probe. *J. Lumin.* **182**, 29–38 (2017).
87. Supkowski, R. M. & Horrocks, W. D. On the determination of the number of water molecules , q , coordinated to europium (III) ions in solution from luminescence decay lifetimes. *Inorganica Chim. Acta* **340**, 44–48 (2002).
88. Santos, E. R. *et al.* Theoretical and Experimental Spectroscopic Approach of Fluorinated Ln 3 + - -Diketonate Complexes. *J. Phys. Chem* **3**, 7928–7936 (2010).
89. Su, F. *et al.* Enhanced Tb 3 + luminescence in layered terbium hydroxide by intercalation of benzenepolycarboxylic species. *Mater. Res. Bull.* **88**, 301–307 (2017).
90. Cai, S. *et al.* A signal-on fl uorescent aptasensor based on single-stranded DNA-sensitized luminescence of terbium (III) for label-free detection of breast cancer cells. *Talanta* **138**, 225–230 (2015).
91. Teotonio, E. E. S. *et al.* Structure and luminescent investigation of the Ln (III)– b -diketonate complexes containing tertiary amides. *Polyhedron* **38**, 58–67 (2012).
92. Ma, Q., Wang, J., Dong, X., Yu, W. & Liu, G. Magnetic-upconversion luminescent bifunctional flexible coaxial nanoribbon and Janus nanoribbon : One-pot electrospinning preparation , structure and enhanced

- upconversion luminescent characteristics. *Chem. Eng. J.* **260**, 222–230 (2015).
93. Yang, M., Gao, L., Liu, K., Luo, C. & Wang, Y. Nanoparticles as T1 and T2 dual mode MRI contrast agent. *Talanta* **131**, 661–665 (2015).
 94. Calestani, D. *et al.* Sensors and Actuators B : Chemical Smart composites materials : A new idea to add gas-sensing properties to commercial carbon-fibers by functionalization with ZnO nanowires. *Sensors Actuators B. Chem.* **245**, 166–170 (2017).
 95. Liu, G., Wang, F., Luo, S., Xu, D. & Guo, R. Enhanced methane hydrate formation with SDS-coated Fe₃O₄ nanoparticles as promoters. *J. Mol. Liq.* **230**, 315–321 (2017).
 96. Santos, C. *et al.* Preparation and characterization of polysaccharides / PVA blend nanofibrous membranes by electrospinning method. *Carbohydr. Polym.* **99**, 584–592 (2014).
 97. Liu, J., Chang, M. & Du, H. Facile preparation of cross-linked porous poly (vinyl alcohol) nano fi bers by electrospinning. *Mater. Lett.* **183**, 318–321 (2016).
 98. Liu, X. *et al.* Construction of magnetic-targeted and NIR irradiation-controlled drug delivery platform with Fe₃O₄ @ Au @ SiO₂ nanospheres. *Ceram. Int.* 0–1 (2017). doi:10.1016/j.ceramint.2017.01.017
 99. Li, L. *et al.* Layer by layer assembly synthesis of Fe₃O₄ @ MOFs / GO core – shell nanoparticles. *Mater. Lett.* **126**, 197–201 (2014).
 100. Zhou, J. *et al.* Microstructural and photoluminescent properties of terbium-doped SiC nanotubes prepared by sputtering using electrospun polymer templates. *J. Lumin.* **157**, 119–125 (2015).
 101. Yahia, I. S. & Keshk, S. M. A. S. Preparation and characterization of PVA / Congo red polymeric composite fi lms for a wide scale laser fi lters. *Opt. Laser Technol. J.* **90**, 197–200 (2017).
 102. Kennedy, L. C. *et al.* A New Era for Cancer Treatment : Gold-Nanoparticle-Mediated Thermal Therapies. *small* 1–15 (2010). doi:10.1002/smll.201000134
 103. Terentyuk, G. S. *et al.* Laser-induced tissue hyperthermia mediated by gold nanoparticles : toward cancer phototherapy. *J. Biomed. Opt.* **14**, 1–9 (2014).
 104. Jin, H., Hong, S. & Park, S. Journal of Colloid and Interface Science Surface plasmon modes of gold nanospheres , nanorods , and nanoplates in an organic solvent : Phase-transfer from aqueous to organic media. **358**, 317–322 (2011).

105. Zhu, Y. *et al.* Plasmonic enhancement of the upconversion fluorescence in YVO₄: Yb³⁺, Er³⁺ nanocrystals based on the porous Ag film. doi:10.1088/0957-4484/26/14/145602
106. Meng, Q., Liu, T., Dai, J. & Sun, W. Study on optical temperature sensing properties of YVO₄: Er³⁺, Yb³⁺ nanocrystals. *J. Lumin.* **179**, 633–638 (2016).
107. Mialon, G. *et al.* High up-conversion efficiency of YVO₄:Yb,Er nanoparticles in water down to the single-particle level. *J. Phys. Chem. C* **114**, 22449–22454 (2010).
108. Rafique, M. *et al.* Optical Dependence of the structural optical and thermo-physical properties of gold nano-particles synthesized by laser ablation method on the nature of laser. *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* **134**, 140–148 (2017).
109. Su, Y. *et al.* Gold Nanoparticles-Decorated Silicon Nanowires as Highly Efficient Near-Infrared Hyperthermia Agents for Cancer Cells Destruction. 8–13 (2012).
110. Tian, F., Lyu, J., Shi, J. & Yang, M. Graphene and graphene-like two-denominational materials based fluorescence resonance energy transfer (FRET) assays for biological applications. *Biosens. Bioelectron.* **89**, 123–135 (2017).
111. Chen, Y. *et al.* Multifunctional electrospinning composite fibers for orthotopic cancer treatment in vivo Multifunctional Electrospinning Composite Fibers for Orthotopic Cancer Treatment in Vivo. *Nano Res.* (2014). doi:10.1007/s12274-014-0701-y

Anexos: Artigos Publicados Durante o Doutorado

LnMOF@PVA nanofiber: energy transfer and multicolor light-emitting devices†

Cite this: DOI: 10.1039/c3tc31282h

Etelino Feijó de Melo,^a Naiana da C. Santana,^a Kleber G. Bezerra Alves,^c Gilberto F. de Sá,^a Celso Pinto de Melo,^b Marcelo O. Rodrigues^{*d} and Severino A. Júnior^{*a}

In this paper, we report the use of electrospinning methods for the preparation of polymeric nanofibers containing Lanthanide–Organic Frameworks (LnMOFs) and present a detailed investigation of their spectroscopic properties. The nanocomposites were based in polyvinyl alcohol (PVA) and two isotypical 2D LnMOFs ([Ln(DPA)(HDP)], where H₂DPA is pyridine 2,6-dicarboxylic acid and Ln = Tb³⁺ and Eu³⁺ ions, which we have designated as EuMOF@PVA and TbMOF@PVA, respectively. Additionally, we prepared three tunable visible light-emitting devices based on nanofibers containing different [Tb(DPA)(HDP)]/[Eu(DPA)(HDP)] relative concentrations (95–5 wt%, 80–20 wt% and 50–50 wt%, designated as Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA, Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA, and Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA, respectively), and investigated the energy transfer among the optical centers. The emission spectrum of EuMOF@PVA presents typical narrow bands of the Eu³⁺ ⁵D₀ → ⁷F_J transitions centered in a non-centrosymmetric site, and its profile indicates that in EuMOF@PVA the point group of the Eu³⁺ ion is distorted from the local C₁ symmetry observed in as-prepared material. Horrocks' rule applied to EuMOF@PVA leads to $n_w = 0.40$, in an indication that the encapsulation of LnMOF materials in PVA does not necessarily imply the coordination of water molecules in the inner-sphere of the lanthanide ion; thus, the distortion of the symmetry around of metal center can be solely associated to the steric effect of the PVA chains. The ⁵D₄ → ⁷F₅ transition centered at ca. 543 nm is the strongest in the emission spectrum of TbMOF@PVA, corresponding to ca. 52% of the integrated emission spectrum. The emission spectra of Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA, Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA, and Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA show lines typical of the Eu³⁺ and Tb³⁺ ions. The colors emitted by Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA, Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA and Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA are in the green-yellow (0.4083, 0.4803), yellow (0.4364, 0.4616) and orange (0.5042, 0.4212) portions of the chromaticity chart, respectively. The Tb³⁺ → Eu³⁺ (W_{ET}) and (n_{ET}) do not vary with the increasing of the acceptor (Eu³⁺) concentration, since the donor–acceptor interaction strength is a function of distance.

Received 4th July 2013

Accepted 20th September 2013

DOI: 10.1039/c3tc31282h

www.rsc.org/MaterialsC

Introduction

Interest in the development of Light-Conversion Molecular Devices (LCMDs) has grown substantially in the last decades due to their possible applications in areas such as electroluminescent displays for mobile devices, lighting, sensors, optical probes in immunoassays, etc.¹ Recently, Metal–Organic Framework (MOF) has emerged as a class of crystalline

materials highly interesting for the development of emissive materials.² In fact, MOF materials have shown a plethora of optical properties that can be considered as atypical for conventional inorganic light emitting materials.³ These peculiarities arise from the hybrid character of the MOFs whose structures include both metal centers (or metallic clusters) and organic ligands.^{2b,4}

Amongst the wide number of luminescent MOFs reported, Lanthanide–Organic Frameworks (LnMOFs) deserve special attention due to their great potential for efficient use as LCMDs,⁵ in which the coordinated ligands absorb the incident radiation and transfer energy to the emitting metal ion, thus increasing the overall photoluminescent (PL) properties.⁶ In materials science, in particular, these photophysical features have been explored for the development of IR-emitters, sensor and optical probes for forensic investigations and temperature measurements.⁷ For more sophisticated applications, such as organic light-emitting diodes (OLEDs), displays, and solar cells,

^aDepartamento de Química Fundamental, UFPE, 50590-901, Recife, PE, Brazil. E-mail: salvesjr@ufpe.br; Fax: +55 81 2126-8442; Tel: +55 81 2126-7475

^bDepartamento de Física, UFPE, 50590-470, Recife, PE, Brazil. E-mail: celso@df.ufpe.br; Fax: +55 81 3271-0359; Tel: +55 81 2126-7475

^cDepartamento de Engenharia Mecânica, UFPE, 50590-530, Recife, PE, Brazil

^dLIMA-Laboratório de Inorgânica e Materiais, Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70910-900, Brasília, DF, Brazil. E-mail: marcelozohio@unb.br; Fax: +55 61 3273-4149; Tel: +55 61 3107-3898

† Electronic supplementary information (ESI) available: Excitation spectra, lifetimes curves and X-ray powder patterns. See DOI: 10.1039/c3tc31282h

however, it is crucial the appropriated processing of the LnMOF materials.

Recently, electrospinning has been established as a valuable method for encapsulating functional compounds and producing one-dimensional (1D) nanomaterials.⁸ These 1D-nanofibers may be prepared from synthetic or natural polymers with various morphologies,⁹ thus opening the possibility of their use in a wide range of applications. For instance, significant progress has been reached in tissue engineering scaffolding, drug delivery, luminescent materials, sensors, solar cells, nanodevices, *etc.*¹⁰ It is important to note that although the production of composite nanofibers containing MOF materials has been previously reported,¹¹ no single discussion of nanofibers containing LnMOF could be found in the literature. Following our interest in spectroscopy of lanthanides compounds and development of optical devices,¹² in this work, we wish to present what we believe to be the first report of electrospinning of polymeric nanofibers containing LnMOFs of the [Ln(DPA)(HDPA)] type, where H₂DPA is pyridine 2,6-dicarboxylic acid and Ln = Tb³⁺ and Eu³⁺ ions, hereafter designated as EuMOF@PVA and TbMOF@PVA, respectively. We have performed a detailed investigation of the photoluminescent properties of these materials and examined the production of tunable visible light-emitting devices based on nanofibers containing different [Tb(DPA)(HDPA)]/[Eu(DPA)(HDPA)] relative concentrations (95–5 wt%, 80–20 wt% and 50–50 wt%, designated as Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA, Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA, and Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA respectively).

Experimental details

Chemicals

2,6-Pyridinedicarboxylic acid (99%), lanthanide oxides (99.99%), both from Aldrich (USA), and polyvinyl alcohol powder (with weight-average molecular weight of 100 000 Da and 86% degree of hydrolysis, from VETEC, Brazil) – see Scheme 1, were used without further purification. Ln(NO₃)₃·6H₂O (where Ln³⁺ = Eu³⁺ and Tb³⁺) was obtained by the reaction of nitric acid with the corresponding lanthanide oxide.

Synthesis of [Ln(DPA)(HDPA)]. [Ln(DPA)(HDPA)] materials were produced *via* a microwave-assisted hydrothermal method, as previously reported.¹³ Inside a 10 mL IntelliVent reactor we mixed 0.7 mmol of pyridine-2,6-dicarboxylic acid, H₂DPA, 0.35

mmol of Ln(NO₃)₃·6H₂O, (where Ln = Tb³⁺ and Eu³⁺) and H₂O (*ca.* 4 mL). The reactor was then placed inside a CEM Focused Microwave™ Synthesis System Discover S-Class equipment. The desired reactions took place at 160 °C during 10 minutes, under constant magnetic stirring. The final materials were obtained with a yield of *ca.* 90%, after washing with water, acetone and air-dried. Elemental Analysis (exp/calc): C₁₄H₇N₂O₈Tb, C: 34.05/33.90%; H: 1.21/1.23%; N: 5.56/5.60%; C₁₄H₇N₂O₈Eu, C: 35.10/34.78%; H: 1.58/1.63%; N: 5.92/5.8%.

Preparation of electrospinning LnMOF@PVA. The electrospun LnMOF@PVA nanofibers were prepared from suspensions of 5% [Ln(DPA)(HDPA)] materials and their mixtures in 10% (wt/wt) aqueous solutions of PVA, under constant stirring for 30 minutes at room temperature. The suspensions were sonicated for 15 minutes and transferred to hypodermic syringes. A high voltage (15 kV) was applied to the end of stainless steel needles and the nanofibers were collected onto glass slides fixed on the metal anode plate at a distance of 15.0 cm.¹⁴

General instrumentation. FT-IR spectra were recorded in the 4000 to 400 cm⁻¹ range using a BRUKER IFS 66 instrument. The confocal images were obtained using a DMI 4000B fluorescence inverted microscope (Leica, Germany). The SEM images were acquired in a JSM-5690 scanning electron microscope (SEM) (JEOL, Japan). In the latter case, the samples were mounted on a small glass slide and covered with a thin gold surface by use of an SDS050 Sputter Coater (Bal-Tec, Japan).

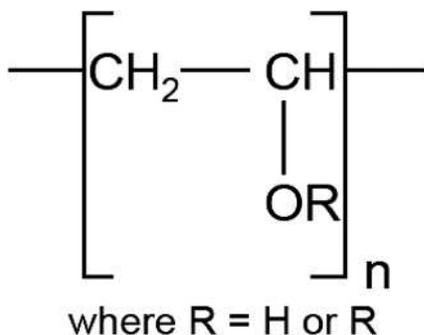
X-ray powder diffraction analyses were performed at room temperature, using a Bruker D8 Advanced with Davinci design equipped with a LynxEye Linear Position Sensitive Detector and a Copper (Cu) sealed tube ($\lambda\alpha_1 = 1.5404 \text{ \AA}$, $\lambda\alpha_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, $I\alpha_2/I\alpha_1 = 0.5$). Intensity data were collected in step scanning mode, in the range from 5 to 45° (2 theta), Soller slit with 2.5° of divergence, 0.5° scattering slit and 0.6 mm receiving slit. The photoluminescence spectra and lifetime measurements were collected using a FLUOROLOG3 ISA/Jobin-Yvon spectrofluorometer equipped with Hamamatsu R928P photomultiplier a SPEX 1934 D phosphorimeter, a 450 W Xe arc lamp and a pulsed 150 W Xe–Hg lamp. All spectra were corrected for the spectral response of the monochromators and the detector corrected *via* correction spectra provided by the manufacturer. The lifetimes of Ln³⁺ ions were obtained by fitting of integrated photoluminescence decay curves with a multiexponential function

$$I(t) = I_0 + \sum_{i=1}^n A_i \exp(-t/\tau_i), \quad (1)$$

where I_0 is the intensity at $t = 0.05$ ms, A_i is amplitude and τ_i is the lifetime.

The Judd-Ofelt intensity parameters, and emission quantum efficiencies. It is well-established that the ⁵D₀ → ⁷F₁ transition is ruled by magnetic dipole mechanism and its intensity is largely independent of the ligand field effects; hence, it can be taken as reference in the calculations of the A_{0J} (where $J = 0-4$) and of the diverse intensity parameters. The spontaneous emission A_{01} is determined from emission spectra and can be estimated according to¹⁵

$$A_{01} = 0.31 \times 10^{-11} \times \eta^3 \times (\sigma_1)^3, \quad (2)$$



Scheme 1

where σ_{01} is the respective barycenter energy and n is the refraction index. It was assumed that the n would be equal to 1.5 and 1.70 for the as-prepared [Eu(DPA)(HDP)]¹⁶ and EuMOF@PVA,¹⁷ respectively. The value of n chosen for EuMOF@PVA deserves some explanation; unfortunately, it was not possible to measure the refraction index for the composite nanofibers containing LnMOF materials, and hence we adopted the value reported to PVA films doped with inorganic compounds.¹⁷ The experimental radiative rate of the spontaneous emission, A_{rad} , is determined by considering all spontaneous contributions. The spontaneous emission coefficients A_{0J} ($J = 0-4$) can be obtained by^{5b}

$$A_{0J} = A_{01} \sum_J S_{0J} \times \sigma_{1/S_{01}} \times \sigma_{0J}, \quad (3)$$

where S_{01} and S_{0J} are the integrated intensities of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ and $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) and σ_{01} and σ_{0J} are their barycenter energies, respectively. The nonradiative rate A_{nrad} , is determined through

$$\tau^{-1} = A_{\text{tot}} = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}, \quad (4)$$

The emission quantum efficiency, η can be expressed as

$$\eta(\%) = A_{\text{rad}}/A_{\text{tot}}, \quad (5)$$

The experimental intensity parameters, Ω_λ ($\lambda = 2$ and 4) for EuMOF@PVA and for the pure Eu³⁺ compound were determined by using¹⁵

$$\Omega_\lambda = \frac{4e^2\omega^3 A_{0J}}{3\hbar\chi \langle ^7F_J || U^\lambda || ^5D_0 \rangle^2}, \quad (6)$$

where A_{0J} are the coefficients of spontaneous emission for the $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ transitions, χ is the Lorentz local field correction term given by $\chi = n(n^2 + 2)^2/9$, with the refractive index $n = 1.7$ and 1.5, and $\langle ^7F_J || U^\lambda || ^5D_0 \rangle$ are the square reduced matrix element, whose values are 0.0032 and 0.0026 for $\lambda = 2$ and 4, respectively.

Results and discussion

EuMOF@PVA and TbMOF@PVA materials were prepared according to previous reports^{7a,7b} and then dispersed in 10% PVA solutions for the electrospinning process. In Fig. 1 we show the scanning electron microscope (SEM) images of the nanofiber mats containing LnMOFs.

The electrospun fibers have average diameters of 259 nm and present well-defined morphologies. LnMOF crystals are encapsulated within the fibers, forming structures like pearls on a necklace (Fig. 2(b) and (c)), similarly to those described by Kaskel *et al.*^{11a}

Photoluminescence measurements were carried out for the nanofiber composites and the results compared to those of the pure LnMOF materials. The excitation and emission spectra of EuMOF@PVA and [Eu(DPA)(HDP)] are shown in Fig. 2.

One can see (Fig. 2(a)) that the EuMOF@PVA and [Eu(DPA)(HDP)] excitation spectra, acquired at room temperature while monitoring the Eu³⁺ $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition at 615 and

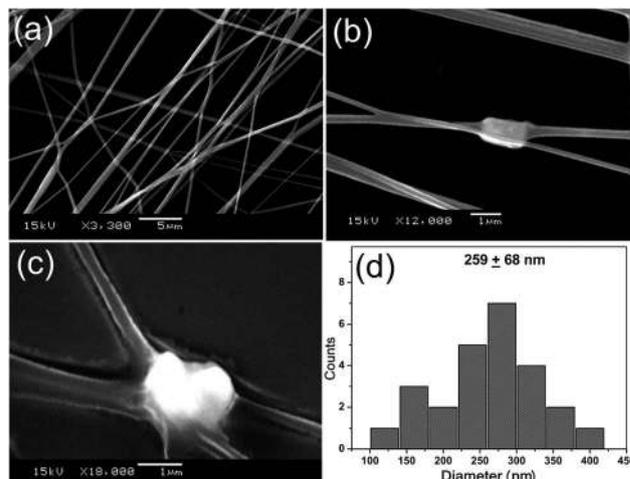


Fig. 1 (a): SEM image of the electrospun LnMOF/nanofiber composites; (b) and (c): LnMOF crystals embedded in the PVA fibers; (d): diameter distribution of LnMOF/nanofiber composites.

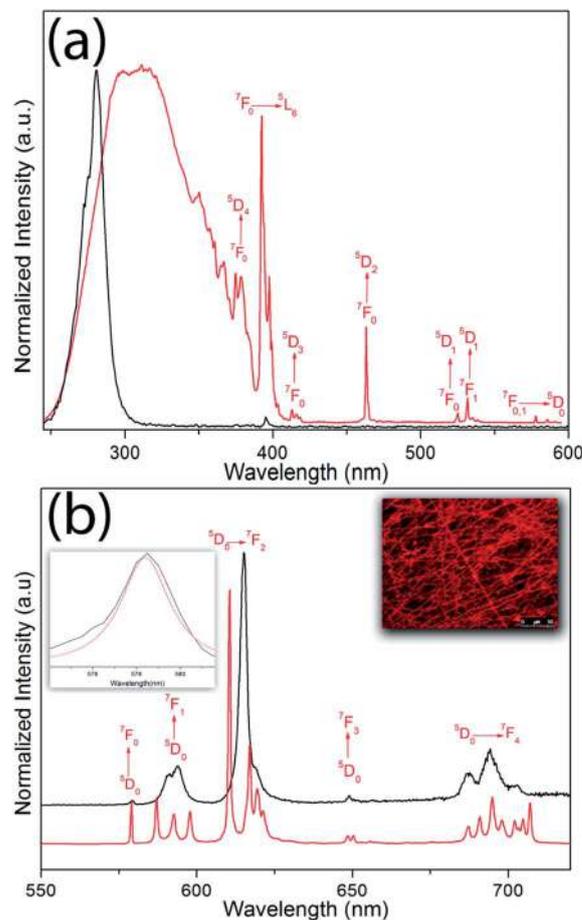


Fig. 2 (a) Excitation spectra of EuMOF@PVA and [Eu(DPA)(HDP)] collected at room temperature. (b) Emission spectra of EuMOF@PVA and as-prepared [Eu(DPA)(HDP)] upon excitation at 280 and 310 nm. EuMOF@PVA and [Eu(DPA)(HDP)] are represented by solid-black and solid-red lines, respectively. Inset: emission spectra expanded in $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ region for EuMOF@PVA; Expansion of Confocal Microscopy of EuMOF@PVA nanofiber mats upon UV excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 254$ nm).

610 nm, present broad bands centered at *ca.* 280 and 310 nm. These bands can be ascribed to the excited states of the partially hydrolyzed PVA and of the DPA ligands, respectively.¹⁸ The profile of the EuMOF@PVA excitation spectrum indicates that the PVA matrix is the main photophysical channel responsible for high red luminescence of the sample. The relative intensities of intra-4f⁶ transitions are weaker than those of the organic ligand in as-prepared LnMOF, suggesting that the nonradiative energy transfer from the ligand to the Eu³⁺ ion excited states is a more efficient pathway than the f-f direct excitation.

The emission spectra of EuMOF@PVA and [Eu(DPA)(HDPA)] (Fig. 2(b)) display narrow bands characteristic of the Eu³⁺ ⁵D₀ → ⁷F_J transitions, with those attributed to the ⁵D₀ → ⁷F₂ transition giving the major contribution to the red photoluminescence of the material. The Eu³⁺ transitions are influenced by the chemical environment of the first coordination sphere; hence, the relative intensities and splitting of the emission bands may be used as a probe of the symmetry of the metal sites.^{56,19} The precursor material displays three well-defined Stark components for the Eu³⁺ ⁵D₀ → ⁷F₁ transition, whereas EuMOF@PVA exhibits only two. In addition, the peaks at *ca.* 580 nm, typical of the ⁵D₀ → ⁷F₀ transition, are identified in both emission spectra. However for EuMOF@PVA this transition presents a full width of half maximum (FWHM) of 48 cm⁻¹ reflecting narrow distributions of the chemical environments of Eu³⁺ ions which are overlapped with each other on total emission spectrum. It is well-established that the Eu³⁺ ⁵D₀ → ⁷F₂ transition, the so-called hypersensitive transition, is affected by the chemical environment around the Eu³⁺ ion.²⁰ The emission spectrum of EuMOF@PVA shows a unique line attributed to the ⁵D₀ → ⁷F₂ transition centered at *ca.* 615 nm, in contrast to the case of pure Eu³⁺ materials in which four peaks at 610, 617, 619.5 and 620 nm are present. All these results indicate that the point group of the Eu³⁺ ion in EuMOF@PVA is distorted from a C₁ local symmetry as in the as-prepared material to C₂ or C₃ or C_{nv} punctual group.²¹

The Judd-Ofelt theory is an important tool to calculate the spectroscopic properties of Eu³⁺ materials from their corrected emission spectra.²² The values of intensity parameters (Ω_2 , Ω_4), radiative (A_{rad}) and non-radiative (A_{nrad}) rates of spontaneous emission, quantum efficiency (η) and lifetime (τ) for EuMOF@PVA and for the as-prepared [Eu(DPA)(HDPA)] are presented in Table 1.

The intensity parameter Ω_2 is very sensitive to short range coordination effects and its value increases with the rising of ligand basicity, symmetry of coordination sphere or coordination number.²³ The value of Ω_2 is slightly lower than that of the precursor compound, suggesting that the respective

polarizabilities around of Eu³⁺ are quite similar. The Ω_4 parameter is less sensitive to the coordination sphere than Ω_2 . However, its value reflects the rigid chemical environment surrounding the Ln³⁺ cation. The Ω_4 value for EuMOF@PVA is higher (see Table 1) than that of the pure LnMOF, indicating a reduction of the rigidity around of the Eu³⁺ (ref. 23) due to perturbations on the chelate effect of the DPA by steric factors from the surrounding PVA matrix. The value of the lifetime of the excited ⁵D₀ state, which was determined from the luminescence decay curve by a single exponential fitting, is also consistent with the existence of a single site symmetry for the Eu³⁺ ion, in accordance with the observed photoluminescence spectra (See Fig. S2 in the ESI†). Inclusion of [Eu(DPA)(HDPA)] in the PVA matrix produces considerable effects in the values of the radiative rate ($A_{\text{rad}} = 321.25 \text{ s}^{-1}$), non-radiative rate ($A_{\text{nrad}} = 678.5 \text{ s}^{-1}$), lifetime ($\tau = 1.00 \text{ ms}$) and quantum efficiency ($\eta = 32.00\%$), when compared with those presented by the as-prepared Eu³⁺ material. Evidently, this fact may be associated to the increasing of non-radiative decay channels due to the presence of higher number of matrix defects, increasing of the Eu³⁺ compound flexibility and to the O-H oscillators existing in PVA and in the water molecules. It is well established that the O-H oscillators are the most efficient quenchers of the Eu³⁺ ⁵D₀ excited state²⁴ and that even uncoordinated molecules may contribute to the overall effect. In fact, May *et al.* reported²⁵ the astonishing non-radiative contribution of 260 s⁻¹ of a water molecule located at 5.05 Å from the Eu³⁺ emitter center. The presence of water molecules coordinated or close to Eu³⁺ ion after the embedding in PVA matrix may be estimated using the phenomenological equation proposed by Supkowski and Horrocks²⁶

$$n_w = 1.11(A_{\text{tot}} - A_{\text{rad}} - 0.31), \quad (7)$$

where A_{tot} and A_{rad} are expressed in ms⁻¹ (Table 1). Although it was reported that this empirical rule is not appropriate for solid compounds, it has been successfully explored in the assessing of the non-radiative rates induced by O-H in hybrid materials.^{26c,27} The n_w value estimated for [Eu(DPA)(HDPA)] is 0.15, a value in good agreement with the hypothesis that no water molecule is coordinated to Ln³⁺ ion, as evidenced by crystallographic investigation.²¹ The application of Horrocks' rule to EuMOF@PVA leads to $n_w = 0.40$, indicating that the encapsulation of LnMOF materials in PVA does not imply coordination of water molecules to the lanthanide ion inner-sphere; thus, the distortion of the symmetry around a metal center can be only associated to the steric effect of PVA chains.

Table 1 – Experimental intensity parameters Ω_2 , Ω_4 , radiative (A_{rad}) and non-radiative (A_{nrad}) decay rates and lifetime (τ). The values are derived from (1) and [Eu(DPA)(HDPA)] materials^a

	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	A_{rad} (s^{-1})	A_{nrad} (s^{-1})	τ^* (ms)	η (%)
EuMOF@PVA	3.52 ± 0.08	2.75 ± 0.005	332.1	678	1.00 ± 0.13	33.00 ± 0.13
[Eu(DPA)(HDPA)]	3.97 ± 0.007	1.11 ± 0.010	301.1	445.3	1.34 ± 0.10	40.30 ± 0.10

^a Acquired at room temperature.

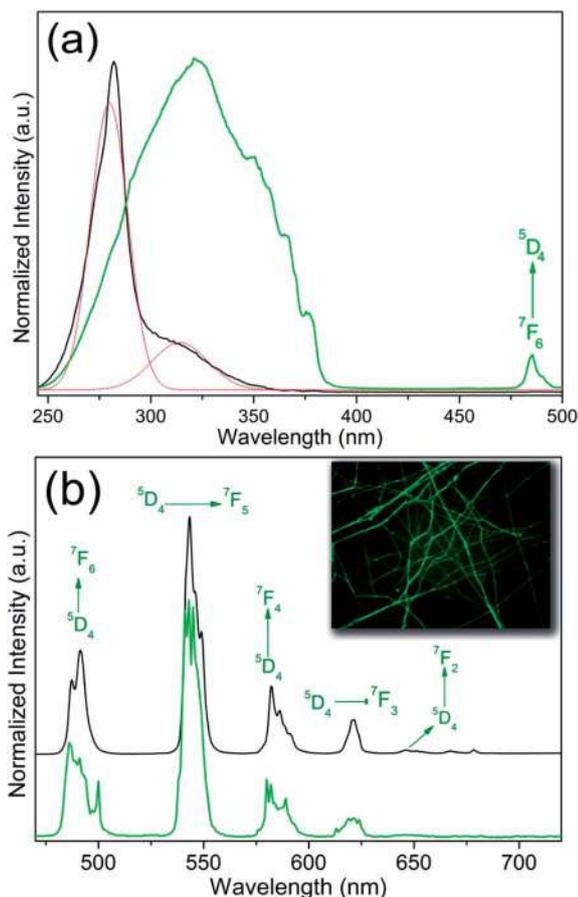


Fig. 3 Emission spectra of TbMOF@PVA (solid-black line) and [Tb(DPA)(HDPA)] (solid-green line). Inset: Confocal microscopy of TbMOF@PVA nanofiber mats upon UV excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 254$ nm).

We present in Fig. 3 the excitation and emission spectra for TbMOF@PVA and [Tb(DPA)(HDPA)] materials.

Multicurve-fitting (dotted red lines) performed in the excitation spectrum of TbMOF@PVA nanofibers has permitted to solve the broad band into two distinct components centered at *ca.* 280 and 318 nm, respectively (Fig. 3(a)). These components are assigned to excited state transitions of the PVA matrix and of the DPA ligands. Excitation spectra provide that the indirect excitation is the main photophysical pathway responsible for the high luminescence of the samples.

The emission spectra of the compounds (Fig. 3(b)) acquired at room temperature very clearly show the typical green Tb³⁺ emission associated with the ⁵D₄ → ⁷F_j transitions. The *fingerprints* in the emission lines demonstrate that the confinement of the [Tb(DPA)(HDPA)] into nanofibers is responsible by the increasing of symmetry around of Tb³⁺ ion, which results in a reduction of the splitting in the ⁵D₄ → ⁷F_j transitions. The emission spectrum of TbMOF@PVA exhibits the ⁵D₄ → ⁷F₅ transition centered at *ca.* 543 nm as the strongest corresponding to *ca.* 52% of the integrated emission spectrum. The ⁵D₃ → ⁷F₄ transition normally detected at 437 nm is absent, indicating an efficient relaxation process from ⁵D₃ to ⁵D₄ that can be induced by high vibronic frequency arising from the

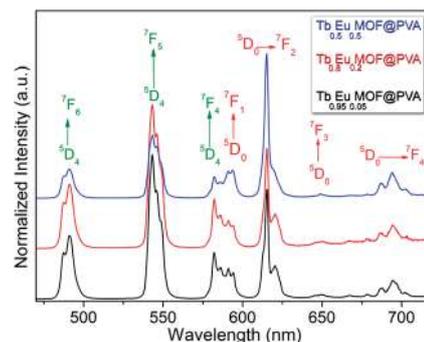


Fig. 4 Emission spectra of Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA, Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA and Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA upon excitation at 280 nm.

organic ligands,²⁸ or by deactivation of the higher excited level (⁵D₃) *via* resonance energy transfer among adjacent Tb³⁺ centers.^{28,29} The fact that the decay curve for TbMOF@PVA is of first-order indicates a single local Tb³⁺ environment. The Tb³⁺ ⁵D₄ lifetime of TbMOF@PVA measured at 300 K shows an increase of approximately 30 percent in comparison with that of the as-prepared compound (1.40 and 1.1 ms respectively). It may be justified mainly by the quenching effect of O–H oscillators, which are less efficient in the Tb³⁺ case than for the Eu³⁺ ion.³⁰

In Fig. 4 we show the emission spectra of Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA, Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA, and Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA acquired at room temperature upon excitation at 280 nm.

The spectra exhibit characteristic emission lines that are typical of the Eu³⁺ and Tb³⁺ ions. It is important to note that the relative intensities of Tb³⁺ ⁵D₄ → ⁷F_j transitions are gradually quenched with the decrease of the [Tb(DPA)(HDPA)]/[Eu(DPA)(HDPA)] ratio, suggesting that the Tb³⁺ → Eu³⁺ energy

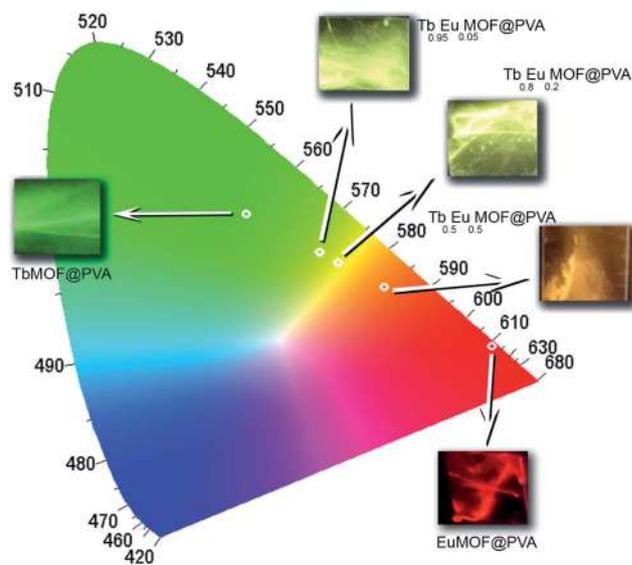


Fig. 5 Commission International de l'Eclairage (CIE) chromaticity diagram and images of EuMOF@PVA, TbMOF@PVA, Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA, Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA and Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA deposited on the substrates upon excitation at 254 nm.

Table 2 – Lifetimes values for TbMOF@PVA, Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA, Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA and Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA materials

	τ^* (ms) Tb ³⁺ ⁵ D ₄ → ⁷ F ₅	$\langle\tau\rangle$ Tb ³⁺ ⁵ D ₄ → ⁷ F ₅	τ^* (ms) Eu ³⁺ ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	$\langle\tau\rangle$ (ms) Eu ³⁺ ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	$\langle W_{ET}\rangle$ (ms ⁻¹) Tb ³⁺ → Eu ³⁺	$\langle n_{ET}\rangle$ (%) Tb ³⁺ → Eu ³⁺
TbMOF@PVA	1.40	1.11	—	—	—	—
Tb _{0.95} Eu _{0.05} MOF@PVA	$\tau_1 = 1.31$ (58%) $\tau_2 = 0.34$ (33%) $\tau_3 = 0.12$ (9%)	0.91	$\tau_1 = 1.32$ (81%) $\tau_1 = 0.80$ (19%)	1.15	0.19	18
Tb _{0.8} Eu _{0.2} MOF@PVA	$\tau_1 = 1.34$ (67%) $\tau_2 = 0.41$ (14.5%) $\tau_3 = 0.07$ (15.5%)	0.95	$\tau_1 = 1.35$ (72%) $\tau_2 = 0.80$ (28%)	1.13	0.15	14
Tb _{0.5} Eu _{0.5} MOF@PVA	$\tau_1 = 1.40$ (60%) $\tau_2 = 0.47$ (18%) $\tau_3 = 0.10$ (22%)	0.95	$\tau_1 = 1.57$ (33%) $\tau_2 = 0.60$ (67%)	1.10	0.15	14

transfer (ET) enables an efficient tuning of the photoluminescence colors. The colors emitted by these materials are shifted gradually from green (0.2991, 0.5436) to green-yellow (0.4083, 0.4803), yellow (0.4364, 0.4616), orange (0.5042, 0.4212) and red (0.6635, 0.3230) for the TbMOF@PVA, Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA, Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA, Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA and EuMOF@PVA samples, respectively. These results are displayed in an CIE (*Commission Internationale de l'Éclairage*) chromaticity diagram (Fig. 5).

In Table 2 we present the lifetimes values and averaged values of Tb³⁺ → Eu³⁺ ET rates ($\langle W_{ET}\rangle$) and efficiencies of ET ($\langle n_{ET}\rangle$) for TbMOF@PVA, Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA, Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA, Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA materials.

The emission decay curves of Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA, Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA, and Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA (see ESI†), which were acquired at room temperature while monitoring ⁵D₄ of Tb³⁺ at 542 nm and ⁵D₀ of Eu³⁺ at 616 nm upon excitation at 280 nm, exhibit non-exponential profiles. The corresponding behavior must represent an average of heterogeneous subpopulations of Tb³⁺ and Eu³⁺ materials randomly distributed in the PVA matrix. Considering the complexity of multiple energy transfer processes in these materials, the decay times of Tb³⁺ and Eu³⁺ ion were analyzed in terms of the averaged lifetime values ($\langle\tau\rangle$) using^{26c,26d}

$$\langle\tau\rangle = \frac{\int_{t_0}^{\infty} I(t)dt}{\int_{t_0}^{\infty} I_0 dt}, \quad (8)$$

where $I(t)$ is the photoluminescence intensity at time t and I_0 is the photoluminescence intensity at $t = 0.05$ ms.

The averaged values of Tb³⁺ → Eu³⁺ energy transfer rates ($\langle W_{ET}\rangle$) and efficiencies of energy transfer ($\langle n_{ET}\rangle$) were evaluated from eqn (9) and (10):³¹

$$\langle W_{ET}\rangle = \langle\tau_1^{-1}\rangle - \langle\tau_0^{-1}\rangle \quad (9)$$

and

$$\langle n_{ET}\rangle = \frac{\langle\tau_1^{-1}\rangle - \langle\tau_0^{-1}\rangle}{\langle\tau_1^{-1}\rangle} \times 100\%. \quad (10)$$

A Förster energy transfer (ET) behavior has been observed over longer distances since the process is assisted by phonons.

The Tb³⁺ → Eu³⁺ $\langle W_{ET}\rangle$ and $\langle n_{ET}\rangle$ do not vary with an increasing of the acceptor (Eu³⁺) concentration and they are in the same order to those previously reported (Table 2).^{31a} The ET rates present low values in comparison than those reported for Tb³⁺ and Eu³⁺ ions in the same crystal domain.^{26a} This must be due to the fact that the donor-acceptor interaction strength is a function of the distance r that decreases as r^{-6} or r^{-8} or r^{-10} for the electric dipole–electric dipole (D – D), electric dipole–electric quadrupole (D – Q) and electric quadrupole–electric quadrupole (Q – Q) cases, respectively.³²

Conclusion

We have shown that the use of the electrospinning technique is a useful and versatile methodology for the production of high photoluminescent PVA and Lanthanide–Organic frameworks based nanofibers. Our spectroscopic investigation has indicated that the inclusion of [Eu(DPA)(HDPA)] in the PVA matrix causes distortions in the symmetry around the metal center. The degree of coordination (or closeness) of water molecules to the Eu³⁺ ion after its embedding in the PVA matrix was estimated by use of Horrocks's rule. The result shows that the encapsulation of LnMOF materials in PVA does not imply coordination of water molecules to the inner-sphere of the lanthanide ion. The perturbation of the PVA matrix on the spectroscopic properties of LnMOF was evidenced by the values of the radiative rate ($A_{rad} = 321.25$ s⁻¹), non-radiative rate ($A_{nr} = 678.5$ s⁻¹), lifetime ($\tau = 1.00$ ms) and quantum efficiency ($\eta = 32.00\%$). This is attributed to the increasing of non-radiative decay channels due to matrix defects, increasing of Eu³⁺ compound flexibility and O–H oscillators from PVA and water molecules. The TbMOF@PVA material is highly photoluminescent, a property justified by efficient energy transference from the antenna ligand and PVA matrix to the emitting Tb³⁺ ⁵D₄ level. The Tb_{0.95}Eu_{0.05}MOF@PVA, Tb_{0.8}Eu_{0.2}MOF@PVA, and Tb_{0.5}Eu_{0.5}MOF@PVA emission spectra show characteristic narrow bands typical of the Eu³⁺ and Tb³⁺ ions simultaneously, which results in the observation of the following photoluminescent colors: green-yellow (0.4083, 0.4803), yellow (0.4364, 0.4616) and orange (0.5042, 0.4212). The averaged values of Tb³⁺ → Eu³⁺ ET rates ($\langle W_{ET}\rangle$) and the efficiencies of ET ($\langle n_{ET}\rangle$) are not affected by the Eu³⁺ concentration, a fact that may be justified by realizing

how drastically the donor–acceptor interaction strength is affected by an increase in their relative distance.

Taken as whole, these results clearly confirm the efficacy of the electrospinning methodology for the production of functional nanofibers based in Metal–Organic Frameworks, and therefore, can be considered as the opening of a new window of interesting possibilities for processing and exploration of highly photoluminescent lanthanide–organic frameworks.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge CAPES, CNPq (INCT/INAMI) and PRONEX-FACEPE-CNPq (APQ-0859-1.06/08) for its financial support and CETENE for providing the facilities.

References

- (a) P. O. Anikeeva, J. E. Halpert, M. G. Bawendi and V. Bulović, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 2532–2536; (b) C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millan, V. S. Amaral, F. Palacio and L. D. Carlos, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 1177–1183; (c) A. C. Grimsdale, K. Leok Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz and A. B. Holmes, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 897–1091; (d) Y. J. Hong, C.-H. Lee, A. Yoon, M. Kim, H.-K. Seong, H. J. Chung, C. Sone, Y. J. Park and G.-C. Yi, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 3284–3288; (e) N. Tokmoldin, N. Griffiths, D. D. C. Bradley and S. A. Haque, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 3475–3478; (f) F. Wang, M. Kreiter, B. He, S. Pang and C.-y. Liu, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 3309–3311; (g) G. Ouyang and G. W. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **4**, 210–213; (h) Q. Ju, D. Tu, Y. Liu, R. Li, H. Zhu, J. Chen, Z. Chen, M. Huang and X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **134**, 1323–1330; (i) L. Zhang, Y. Wang, Z. Ye, D. Jin and J. Yuan, *Bioconjugate Chem.*, 2012, **23**, 1244–1251; (j) E. M. Rodrigues, E. R. Souza, J. H. S. K. Monteiro, R. D. L. Gaspar, I. O. Mazali and F. A. Sigoli, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 24109–24123.
- (a) D. F. Sava, L. E. S. Rohwer, M. A. Rodriguez and T. M. Nenoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 3983–3986; (b) M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta and R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1330–1352.
- (a) Y. Cui, Y. Yue, G. Qian and B. Chen, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1126–1162; (b) C. Wang, T. Zhang and W. Lin, *Chem. Rev.*, 2011, **112**, 1084–1104.
- J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. A. Paz and D. Ananias, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 926–940.
- (a) A. Ramanan and M. S. Whittingham, *Cryst. Growth Des.*, 2006, **6**, 2419–2421; (b) M. O. Rodrigues, N. B. da Costa, C. A. de Simone, A. A. S. Araujo, A. M. Brito-Silva, F. A. A. Paz, M. E. de Mesquita, S. A. Junior and R. O. Freire, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 4204–4212; (c) M. O. Rodrigues, F. A. Paz, R. O. Freire, G. F. de Sa, A. Galembeck, M. C. Montenegro, A. N. Araujo and S. Alves, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 12181–12188; (d) H. Guo, Y. Zhu, S. Qiu, J. A. Lercher and H. Zhang, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 4190–4192.
- J. C. G. Bunzli and C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 1048–1077.
- (a) I. T. Weber, A. J. Geber de Melo, M. A. de Melo Lucena, M. O. Rodrigues and S. Alves Junior, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 4720–4723; (b) I. T. Weber, I. A. A. Terra, A. J. G. d. Melo, M. A. d. M. Lucena, K. A. Wanderley, C. d. O. Paiva-Santos, S. G. Antonio, L. A. O. Nunes, F. A. A. Paz, G. F. d. Sa, S. A. Junior and M. O. Rodrigues, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 3083–3087; (c) X. Rao, Q. Huang, X. Yang, Y. Cui, Y. Yang, C. Wu, B. Chen and G. Qian, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 3210–3214; (d) K. L. Wong, G. L. Law, Y. Y. Yang and W. T. Wong, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1051–1054; (e) F. Luo and S. R. Batten, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 4485–4488; (f) Y. Cui, H. Xu, Y. Yue, Z. Guo, J. Yu, Z. Chen, J. Gao, Y. Yang, G. Qian and B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 3979–3982; (g) Y. Cui, Y. Yue, G. Qian and B. Chen, *Chem. Rev.*, 2011, **112**, 1126–1162.
- (a) P. Qi, P. Hu, J. Xu and A. Wang, *Biomacromolecules*, 2006, **7**, 2327–2330; (b) D. Chen, T. Liu, X. Zhou, W. C. Tjiu and H. Hou, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 9741–9748; (c) J. T. McCann, M. Marquez and Y. Xia, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2868–2872.
- C. L. Casper, J. S. Stephens, N. G. Tassi, D. B. Chase and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, 2003, **37**, 573–578.
- (a) Y. Mizuno, E. Hosono, T. Saito, M. Okubo, D. Nishio-Hamane, K. Oh-ishi, T. Kudo and H. Zhou, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 10774–10780; (b) P. N. Zhu, A. S. Nair, S. J. Peng, S. Y. Yang and S. Ramakrishna, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 581–585; (c) Y. Hong, K. Fujimoto, R. Hashizume, J. Guan, J. J. Stankus, K. Tobita and W. R. Wagner, *Biomacromolecules*, 2008, **9**, 1200–1207; (d) X. Lin, D. Tang, W. Cui and Y. Cheng, *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, 2012, **100**, 1839–1845; (e) J. A. Matthews, G. E. Wnek, D. G. Simpson and G. L. Bowlin, *Biomacromolecules*, 2002, **3**, 232–238; (f) T. Kowalczyk, A. Nowicka, D. Elbaum and T. A. Kowalewski, *Biomacromolecules*, 2008, **9**, 2087–2090; (g) S. Kundu, R. S. Gill and R. F. Saraf, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 15845–15852; (h) S. H. Nam, H.-S. Shim, Y.-S. Kim, M. A. Dar, J. G. Kim and W. B. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2**, 2046–2052.
- (a) M. Rose, B. Boehringer, M. Jolly, R. Fischer and S. Kaskel, *Adv. Eng. Mater.*, 2011, **13**, 356–360; (b) R. Ostermann, J. Cravillon, C. Weidmann, M. Wiebcke and B. M. Smarsly, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 442–444; (c) Y.-n. Wu, F. Li, H. Liu, W. Zhu, M. Teng, Y. Jiang, W. Li, D. Xu, D. He, P. M. Hannam and G. Li, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 16971–16978.
- (a) J. M. de Souza, S. Alves, G. F. De Sa and W. M. de Azevedo, *J. Alloy. Compd.*, 2002, **344**, 320–322; (b) W. G. Quirino, C. Legnani, M. Cremona, P. P. Lima, S. A. Junior and O. L. Malta, *Thin Solid Films*, 2006, **494**, 23–27.
- M. O. Rodrigues, J. D. L. Dutra, L. A. O. Nunes, G. F. de Sá, W. M. de Azevedo, P. Silva, F. A. A. Paz, R. O. Freire and S. A. Júnior, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 19951–19957.
- J. Zhu, S. Wei, X. Chen, A. B. Karki, D. Rutman, D. P. Young and Z. Guo, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 8844–8850.

- 15 G. F. de Sa, O. L. Malta, C. D. Donega, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz and E. F. da Silva, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **196**, 165–195.
- 16 O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. G. E. Silva, S. Alves, F. S. Farias and A. V. M. de Andrade, *J. Lumin.*, 1997, **75**, 255–268.
- 17 P. Obreja, D. Cristea, E. Budianu, R. Gavrilă, M. Kusko and V. Kuncser, in *The 16th International Conference on Microelectronics, 2004. ICM 2004 Proceedings*, 2004, pp. 676–679.
- 18 (a) E. Melo, K. B. Alves, S. Junior and C. Melo, *J. Mater. Sci.*, 2013, **48**, 3652–3658; (b) M. O. Rodrigues, A. M. Brito-Silva, S. Alves, C. A. De Simone, A. A. S. Araujo, P. H. V. de Carvalho, S. C. G. Santos, K. A. S. Aragao, R. O. Freire and M. E. Mesquita, *Quim. Nova*, 2009, **32**, 286–291.
- 19 K. Binnemans and C. Gorller Walrand, *J. Rare Earths*, 1996, **14**, 173–180.
- 20 (a) S. I. Klink, L. Grave, D. N. Reinhoudt, F. C. J. M. van Veggel, M. H. V. Werts, F. A. J. Geurts and J. W. Hofstraat, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 5457–5468; (b) M. Yao and W. Chen, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 1879–1882.
- 21 A. Fernandes, J. Jaud, J. Dexpert-Ghys and C. Brouca-Cabarrecq, *Polyhedron*, 2001, **20**, 2385–2391.
- 22 E. R. dos Santos, R. O. Freire, N. B. da Costa, F. A. A. Paz, C. A. de Simone, S. A. Júnior, A. A. S. Araújo, L. A. n. O. Nunes, M. E. de Mesquita and M. O. Rodrigues, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 7928–7936.
- 23 K. Driesen, S. Fourier, C. Gorller-Walrand and K. Binnemans, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 198–202.
- 24 (a) A. S. Barreto, R. L. da Silva, S. C. G. dos Santos Silva, M. O. Rodrigues, C. A. de Simone, G. F. de Sa, S. A. Junior, S. Navickiene and M. E. de Mesquita, *J. Sep. Sci.*, 2010, **33**, 3811–3816; (b) C. Tedeschi, J. Azema, H. Gornitzka, P. Tisnes and C. Picard, *Dalton Trans.*, 2003, 1738–1745.
- 25 P. Stanley May and F. S. Richardson, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **179**, 277–281.
- 26 (a) R. M. Supkowski and W. D. Horrocks Jr, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **340**, 44–48; (b) R. Ferreira, P. Pires, B. de Castro, R. A. Sa Ferreira, L. D. Carlos and U. Pischel, *New J. Chem.*, 2004, **28**, 1506–1513; (c) F.-Y. Liu, L. Roces, R. A. Sa Ferreira, S. Garcia-Granda, J. R. Garcia, L. D. Carlos and J. Rocha, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3696–3701; (d) A. Beeby, I. M. Clarkson, R. S. Dickins, S. Faulkner, D. Parker, L. Royle, A. S. de Sousa, J. A. Gareth Williams and M. Woods, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, 493–504.
- 27 (a) M. E. Mesquita, S. S. Nobre, M. Fernandes, R. A. S. Ferreira, S. C. G. Santos, M. O. Rodrigues, L. D. Carlos and V. d. Z. Bermudez, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2009, **205**, 156–160; (b) J. D. L. Dutra and R. O. Freire, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2013, **256**, 29–35.
- 28 M. E. de Mesquita, S. A. Junior, F. C. Oliveira, R. O. Freire, N. B. C. Junior and G. F. de Sa, *Inorg. Chem. Commun.*, 2002, **5**, 292–295.
- 29 (a) K. Annapurna, R. N. Dwivedi, P. Kundu and S. Buddhudu, *J. Mater. Sci.*, 2005, **40**, 1051–1053; (b) G. Wakefield, H. A. Keron, P. J. Dobson and J. L. Hutchison, *J. Phys. Chem. Solids*, 1999, **60**, 503–508.
- 30 M. O. Rodrigues, F. A. Almeida Paz, R. O. Freire, G. F. de Sa, A. Galembeck, M. C. B. S. M. Montenegro, A. N. Araujo and S. Alves Jr, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 12181–12188.
- 31 (a) Y. Liu, Y. Yang, G. D. Qian, Z. Y. Wang and M. Q. Wang, *J. Mater. Sci. Eng. B*, 2007, **137**, 74–79; (b) H. Y. D. Ke and E. R. Birnbaum, *J. Lumin.*, 1995, **63**, 9–17.
- 32 O. L. Malta, *J. Non-Cryst. Solids*, 2008, **354**, 4770–4776.

LnMOF@PVA Nanofiber: Energy Transfer and Multicolor Light-Emitting Devices

*Etelino Feijó de Melo^a, Naiana da C. Santana^a, Kleber G. Bezerra Alves^c, Gilberto F. de Sá^a,
Celso Pinto de Melo^b, Marcelo O. Rodrigues^{d*} and Severino A. Júnior^{a*}*

^a *Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50590-901, Recife - PE, Brazil;*

^b *Departamento de Física, UFPE, 50590-470, Recife - PE, Brazil;*

^c *Departamento de Engenharia Mecânica, UFPE, 50590-530, Recife - PE, Brazil;*

^d *Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70910-900, Brasília – DF, Brazil.*

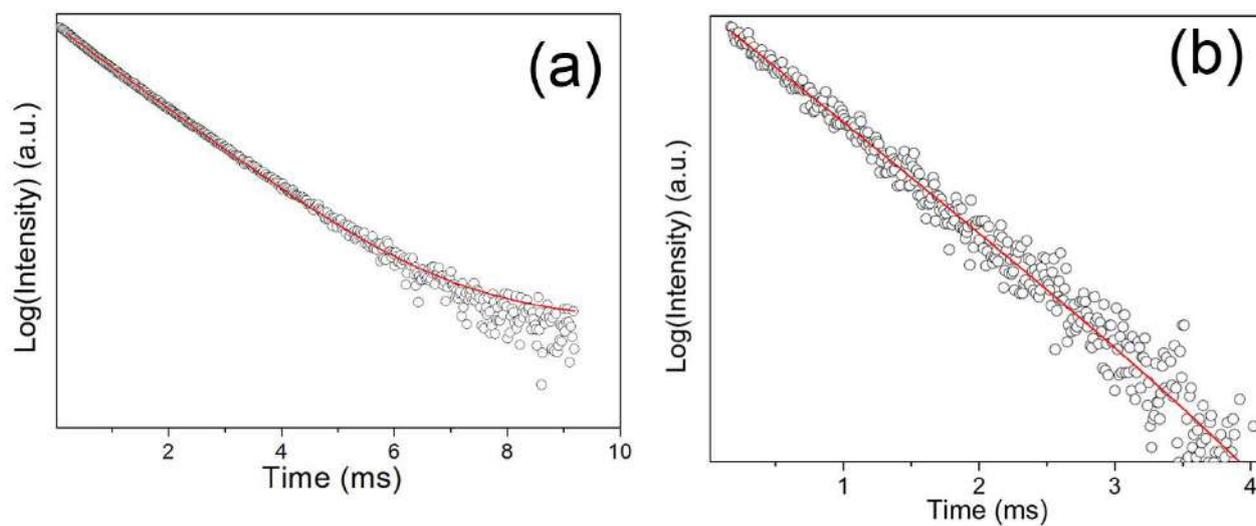


Figure 1S: Lifetimes decay curve of (a) as-prepared EuMOF and (b) EuMOF@PVA nanofibers, acquired at room temperature upon excitation at 310 and 280 nm respectively, while monitoring ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition at 615 nm. The red solid lines correspond to the best fit, $R > 0.99$.

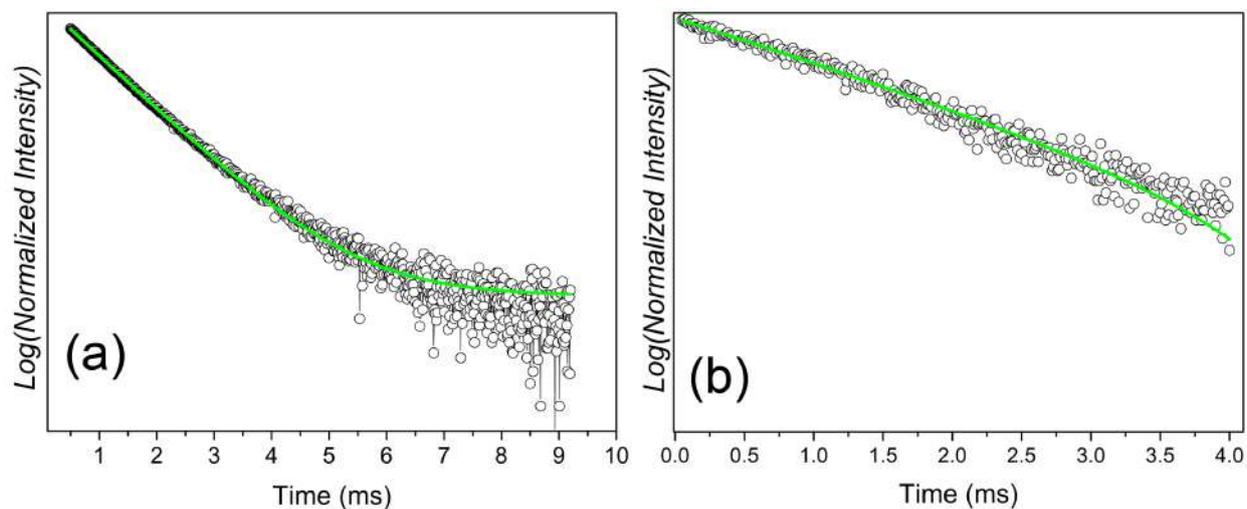


Figure 2S: Lifetimes decay curve of (a) as-prepared TbMOF and (b) TbMOF@PVA nanofibers acquired at room temperature upon excitation at 310 and 280 nm respectively, while monitoring $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ transition at 543 nm. The green solid lines correspond to the best fit, $R > 0.99$.

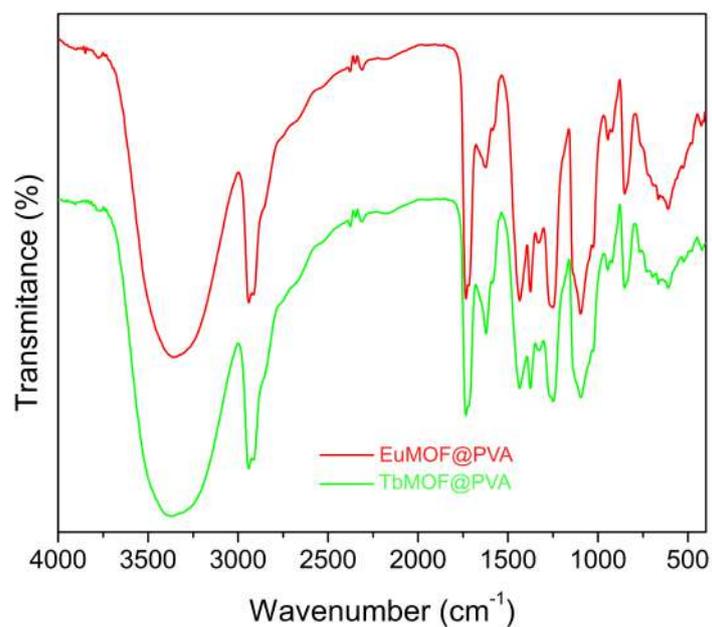


Figure 3S: Infrared spectra of LnMOF@PVA nanofibers

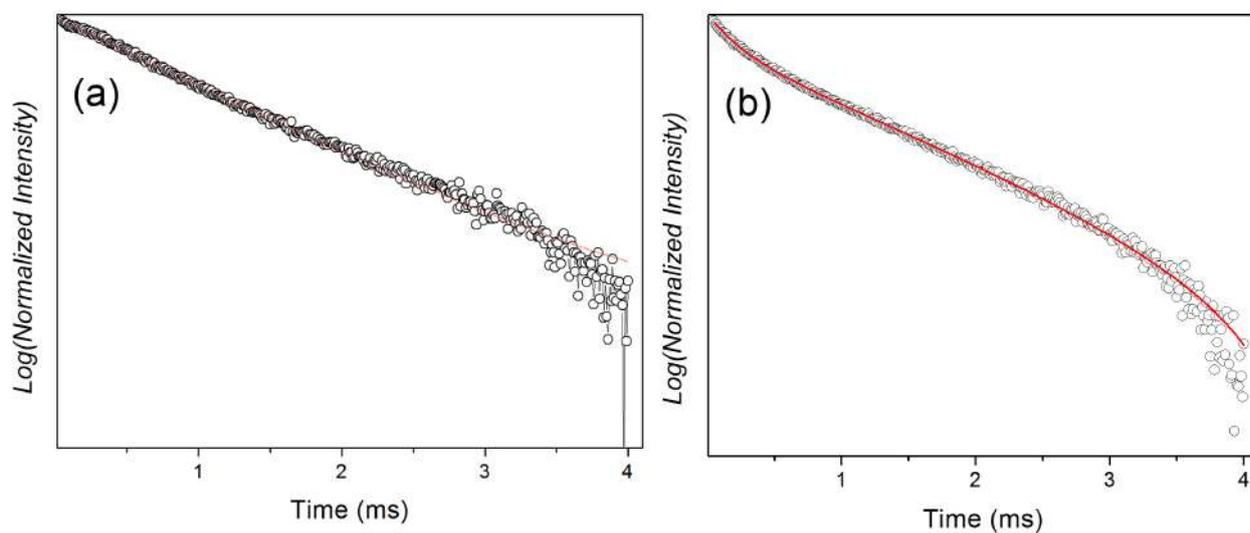


Figure 4S: Lifetimes decay curve of $\text{Tb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{MOF@PVA}$ acquired at room temperature upon excitation at 280 nm while monitoring (a) the $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ and (b) the $\text{Tb}^{3+} {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ transitions. The red solid lines correspond to the best fit, $R > 0.99$.

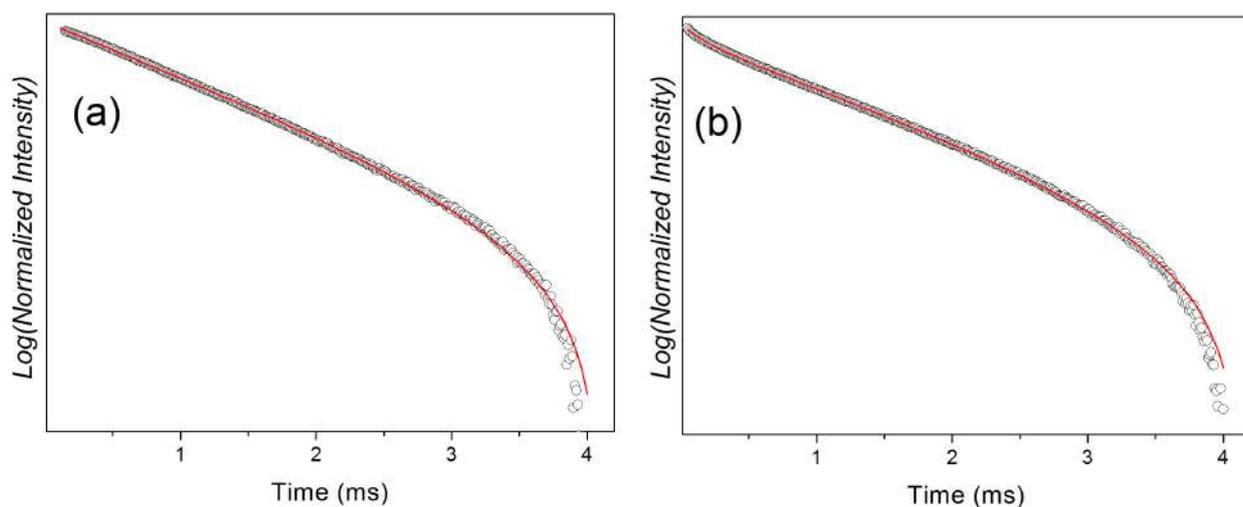


Figure 5S: Lifetimes decay curve of $\text{Tb}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{MOF@PVA}$ acquired at room temperature upon excitation at 280 nm while monitoring (a) the $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ and (b) the $\text{Tb}^{3+} {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ transitions. The red solid lines correspond to the best fit, $R > 0.99$.

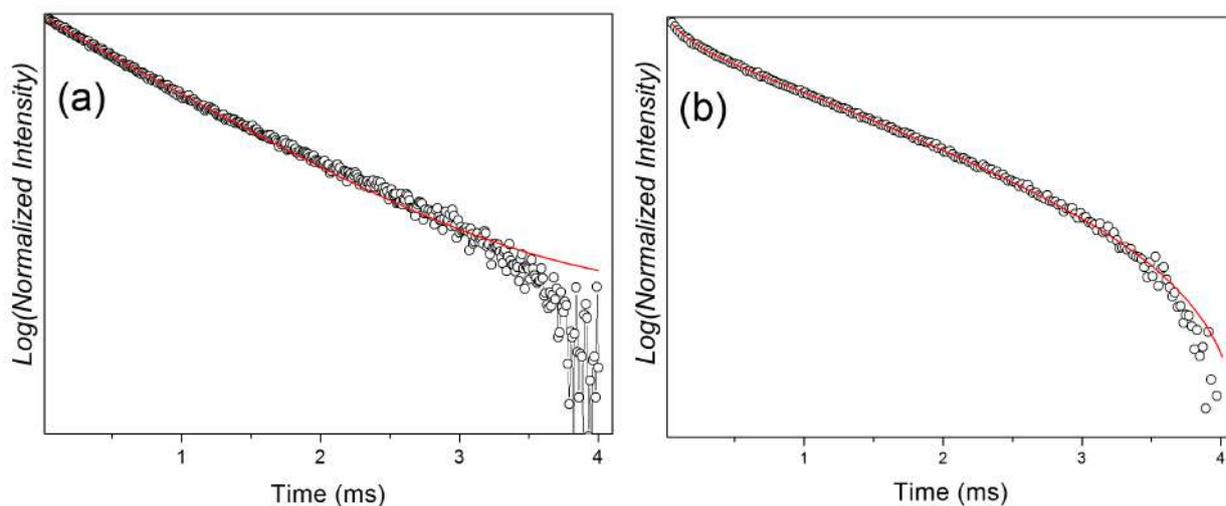


Figure 6S: Lifetimes decay curve of $\text{Tb}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{MOF@PVA}$ acquired at room temperature upon excitation at 280 nm while monitoring (a) the $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ and (b) the $\text{Tb}^{3+} {}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ transitions. The red solid lines correspond to the best fit, $R > 0.99$.

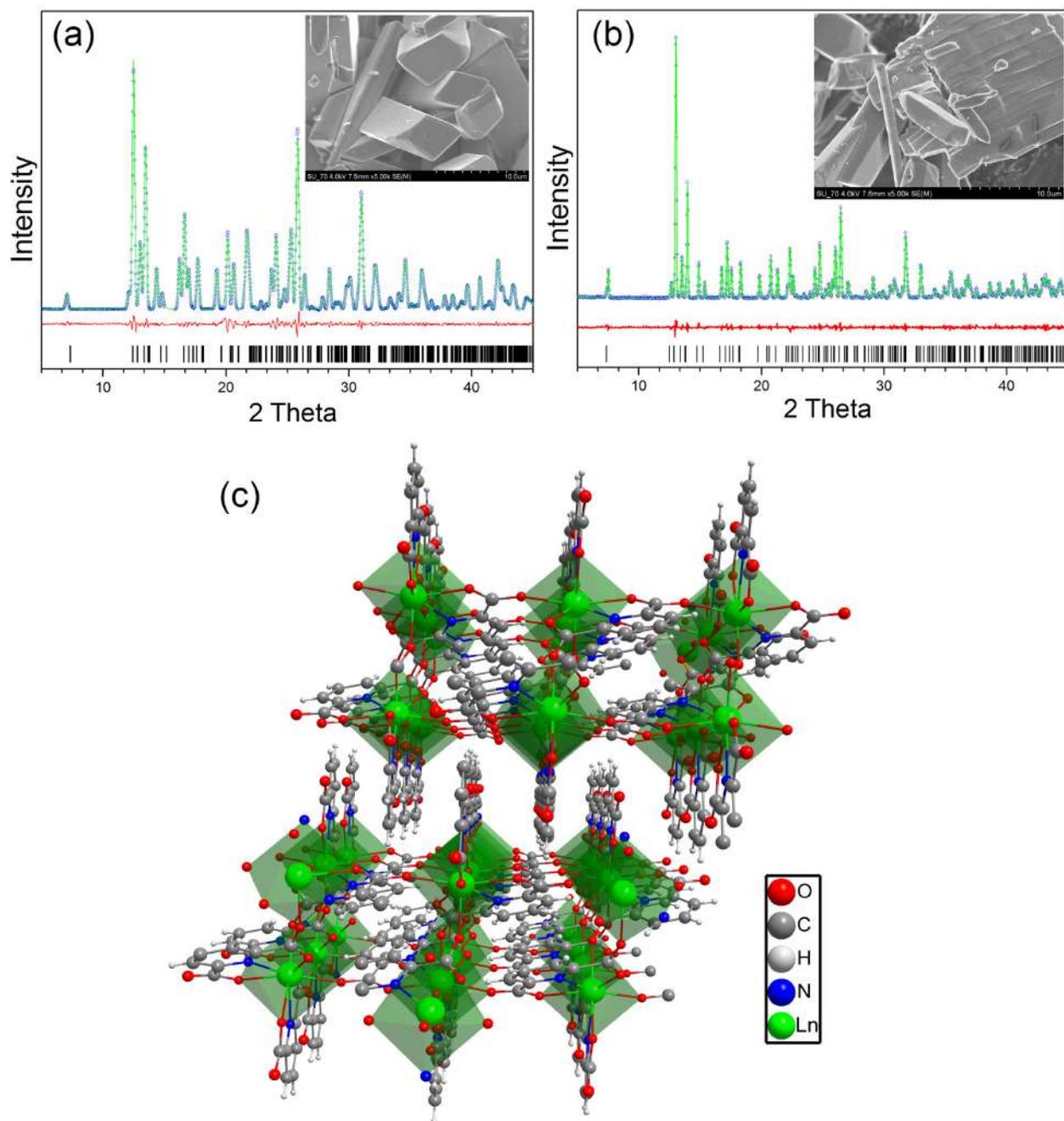


Figure 6S: Final Rietveld refinement. (a): [Eu(DPA)(HDPA)] and (b): [Tb(DPA)(HDPA)]. Observed data points are indicated as blue circles, the best-fit profile (upper trace) and the difference pattern (lower trace) are drawn as green and red lines, respectively. Black vertical bars indicate the angular positions of the allowed Bragg reflections. Reliability Factors for refinements are R_p : 9.22; R_{wp} : 12.51; χ^2 : 2.10; RF^2 : 5.25 and R_p : 7.77; R_{wp} : 11.54; χ^2 : 1.56; RF^2 : 3.05. (c): Illustration of the crystallographic structure of the [Ln(DPA)(HDPA)].

Rietveld refinement¹ for the LnMOFs were performed with the software GSAS/EXPGUI,² using as starting premise the atomic coordinates of the structural model previously reported.³ The preferential orientation was corrected using spherical harmonic model (sixth order) proposed by Jarvinen,⁴ the peak profile was adjusted by Thompson-Cox-Hastings function⁵ modified by Young and Desai (pV-TCHZ),⁶ surface roughness correction was refined by Pitschke function⁷ and background was fitted by an eighth-degree shifted Chebyshev polynomial function. In the final runs, the following parameters were refined: scale factor, background and absorption coefficients, spherical harmonic, unit-cell parameters and pV-TCHZ correction for asymmetric parameters.

- (1) Rietveld, H. M. *J. Appl. Cryst.* **1969**, *2*, 65-71.
- (2) Larson, A. C., Von Dreele, R.B. *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory, 2004; Toby, B. H. *J. Appl. Cryst.* **2001**, *34*, 210-213.
- (3) Fernandes, A.; Jaud, J.; Dexpert-Ghys, J.; Brouca-Cabarrecq, C. *Polyhedron* **2001**, *20*, 2385-2391.
- (4) Jarvinen, M. *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 525-531.
- (5) Thompson, P.; Cox, D. E.; Hastings, J. B. *J. Appl. Cryst.* **1987**, *20*, 79-83.
- (6) Young, R. A.; Desai, P. In *Archiwun Nauki o Materialach* **1989**; Vol. 10, p 71-90.
- (7) Sidey, V. *J. Appl. Cryst.* **2004**, *37*, 1013-1014.
- (8) Nolze, G.; Kraus, W. "PowderCell 2.0 for Windows." *Powder Diffr.* 1998, *13*, 256-259.

Preparation of fluorescent polyaniline nanoparticles in aqueous solutions

Kleber G. B. Alves · Etelino F. de Melo · César A. S. Andrade · Celso P. de Melo

Received: 8 July 2012 / Accepted: 23 November 2012 / Published online: 16 December 2012
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2012

Abstract We report the synthesis of stable polyaniline nanoparticles (PANI_NPs) based on the chemical oxidative polymerization of aniline in aqueous solutions of surfactants. Surfactants of three different types—cationic (dodecyltrimethylammonium bromide—DTAB), anionic (sodium dodecyl sulfate—SDS), and non-ionic (Triton X-405—TX-405)—were used. The resulting PANI_NPs_surfactant samples were characterized through UV–Vis, fluorescence and Fourier transform infrared spectroscopies, and scanning electronic microscopy (SEM). We have verified that the color of the PANI_NPs_surfactant dispersions is affected by a change in the pH of the solution. The PANI-NPs_surfactant colloidal suspensions in aqueous solution present a surprising high fluorescence quantum yield value (ranging from 1.9×10^{-3} to

6.9×10^{-3}) that can be controlled as a function of the pH, a fact that we associate to the corresponding protonation degree of the PANI polymeric chains. We suggest that these fluorescent nanocomposites can find important technological applications in different areas such as organic light emitting devices, biosensors, and pigments for coatings.

Keywords Conducting polymer · Polyaniline · Fluorescent nanoparticles · Surfactants

Introduction

When in nanostructured form, materials usually present a range of physical, chemical, magnetic, and optical properties that can substantially differ from those traditionally associated with their bulk structure. Nowadays, the important role that nanocomposites can play in opening new frontiers of research and application in many varied fields, such as electronics, biotechnology and bioanalysis, catalysis, bioremediation, medical diagnosis and therapy, among others, is well established (Zeng and Sun 2008; Boker and Jutz 2011; Knorowski et al. 2011; Wanekaya et al. 2010; Lieber et al. 2007; Li et al. 2011). A special class of these materials corresponds to nanostructures where at least one of the components is a conjugated polymer (Wang et al. 2010). Right after their discovery by

K. G. B. Alves
Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE 50670-901, Brazil

E. F. de Melo
Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE 50670-901, Brazil

C. A. S. Andrade
Departamento de Bioquímica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE 50670-901, Brazil

C. P. de Melo (✉)
Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE 50670-901, Brazil
e-mail: celso@df.ufpe.br

Shirakawa et al. (1977), conducting polymers (CPs) joined the class of materials at the time generically classified as “synthetic metals”; since then, the field became established as a full mature area of scientific activity that has given rise to several niches of technological applications (MacDiarmid 2001).

When compared to other synthetic metals, polyaniline (PANI) has been one of the most thoroughly investigated CPs due to its environmental stability, high density of charge storage capability, and low cost and simple synthesis, as well as its advantageous optical, electrical, and electrochemical properties. A p-dopable (i.e., electron deficient) material, PANI exhibits reversible electrochemical and physical properties controlled by its oxidation and protonation state (Bhadra et al. 2009), properties that have been exploited for the development of several technological applications including optoelectronic devices (Joo et al. 2010), pH and gas sensors (Wolfbeis et al. 2001; Marrazza et al. 2010), biosensors (Andrade et al. 2011), supercapacitor devices (Snook et al. 2011), colloidal inks (Han et al. 2006), and microwave absorbers (Dong et al. 2008). In addition, along with other CPs such as polypyrrole (PPY) (de Marcos et al. 1999; de Marcos and Wolfbeis 1996) and polythiophene (PT) (Panda and Chattopadhyay 2007), PANI has attracted particular attention for use in the development of optical sensors (Jin et al. 2000). From a structural point of view, PANI can be considered as a copolymer formed by alternating benzenoid and quinoid groups, so that it can vary from a fully oxidized (pernigraniline) to an entirely reduced variety (leucoemeraldine). In fact, in an acidic medium, the emeraldine base can be converted into a conductive emeraldine salt through protonation of the imine nitrogen atoms (MacDiarmid 2001). Also, PANI can be easily polymerized by direct chemical oxidation of aniline (Bhadra et al. 2009) or electrochemical polymerization (Chang et al. 2012). More recently, PANI has been obtained by various other methods, such as emulsion polymerization (Liu et al. 2011), photopolymerization (Qin et al. 2012), reversed emulsion polymerization (Chu et al. 2005), use of polymer stabilizers (Zhao et al. 2011), ionizing radiation (de Azevedo and de Barros 2008), and micellar solutions of surfactants (Li et al. 2006). According to Stejskal et al. (2003), surfactants (anionic, cationic, or non-ionic) can be used as soft templates to control the shape and size of CP particles or employed as

additives during the polymerization of CPs, in a typical wet-chemical procedure. However, the active site of polymerization can be affected by the choice of either the emulsion or the inverse emulsion pathways, resulting in modifications in the corresponding molecular and supramolecular structures. In this manner, wet-chemical methods can be applied to optimize the physical and chemical properties of polymers so as to increase their solubility in organic solvents and, as a consequence, improve their industrial processability. Numerous studies were performed to synthesize CPs such as PPY (Omastova et al. 2003), PT (Gok et al. 2007) and PANI (Uygun et al. 2010) using surfactants in aqueous media to foster the polymerization of the corresponding hydrophobic monomers. Colloidal stable PANI nanoparticles were prepared by chemical polymerization of aniline in a micellar system, allowing the surfactant to play simultaneous important roles in the doping of the polymer molecules and in their complexation, resulting in an enhanced conductivity when compared to conventional bulk PANI samples (Oh et al. 2001).

The interest in the luminescence of CPs has a long tradition (Kim et al. 1992). In more recent years, the photoluminescence (PL) of CPs such as PPY (Yang et al. 2009), PT (Kumar et al. 2011), and PANI (Zhu et al. 2011) has been investigated. Thorne and co-workers (Thorne et al. 1992), for instance, reported the time-resolved fluorescence of PANI in *N*-methyl-2-pyrrolidinone solution of leucoemeraldine and emeraldine base and demonstrated the influence of the oxidation state of this polymer in its PL. Chen et al. (1996) studied the PANI emeraldine base as the emitting layer in a diode and observed that the leucoemeraldine form was a more effective white-light emitter since the presence of oxidized repeating units (quinoid form) effectively quenches the luminescence.

Also, the fluorescence in PANI films has been extensively studied (Andrade et al. 2007; MacDiarmid and Shimano 2001; Bubb et al. 2005; Son et al. 1989; Molina et al. 2004). Antonel et al. (Andrade et al. 2007) have observed that the presence of quasi-crystalline conductive domains of PANI films deposited on platinum electrodes causes strong quenching of the fluorescence due to the excitons located near or inside the domains in the emeraldine segments. In addition, after observing that its photoluminescence is influenced by the oxidation state and hydration degree

of the polymeric chains, other authors (MacDiarmid and Shimano 2001) proposed that PANI should be considered as a dynamic block copolymer. However, to the best of our knowledge, there is no specific investigation of the luminescent properties of aqueous colloidal PANI nanoparticles (PANI_NPs) prepared as colloidal systems. In fact, there are reports of investigations dedicated to the elucidation of the origin of the PL properties of CPs (most prominently PANI and PPY); however, since these polymers are considered as non-fluorescents, or (at most) as materials with a very low fluorescence, external fluorophores (Wolfbeis et al. 2001; Zhang et al. 2006) or fluorescent dopants (Raigaonkar et al. 2011) are added to enhance the desired luminescent properties. A few years ago, we have found an unexpectedly high fluorescence in (conducting polymer)/(metal nanoparticle) composites (de Melo et al. 2008) which was interpreted (Santos et al. 2012) as result from a synergic interaction between the highly delocalized electronic excitations in the conducting polymer chains and the strong electric field generated at the metallic surface and on its close proximity.

In this work, we report the successful synthesis of PANI_NPs in aqueous solution by use of surfactants of different types (anionic, cationic, and non-ionic). In addition, the pH dependence of the luminescent properties of the PANI_NPs was investigated and the luminescence quantum yields of the corresponding

colloidal dispersions were measured. Besides its obvious scientific interest, the preparation of fluorescent water-soluble PANI_NPs opens up important avenues for environmentally friendly technological developments.

Experimental section

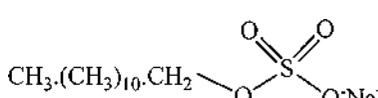
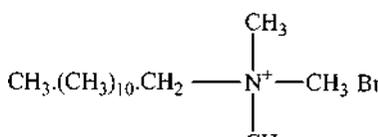
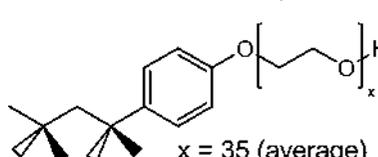
Materials

Aniline monomer (C₆H₇N, VETEC, Brazil) was distilled under vacuum and, subsequently, stored in a dark recipient at low temperature prior to use. Dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB, a cationic surfactant), sodium dodecyl sulfate (SDS, anionic), and TritonTM X-405 (TX-405, non-ionic) were purchased from Sigma Chemical (St. Louis, USA). Ammonium persulfate ((NH₄)₂S₂O₈) was obtained from Merck (Brazil). Chloridic acid and sodium hydroxide were purchased from Quimex (Brazil). The surfactants used in the synthesis are listed in Table 1, along with their formulae. All chemicals and solvents were of analytical grade and have been used as received, without further purification.

Synthesis of PANI nanoparticles

PANI_NPs were synthesized by the chemical oxidative polymerization of aniline in aqueous solution

Table 1 Surfactants used for PANI_NPs synthesis and their formulae

Surfactant	Abbreviation	Type	Structure
Sodiumdodecyl sulfate	SDS	Anionic	
Dodecyltrimethylammoniumbromide	DTAB	Cationic	
Polyethylene glycol tert-octylphenyl ether	TRITON TM X-405	Non-ionic	

containing one of the selected surfactants (Fig. 1). Initially, 2.4 mmol of the surfactant was added to 20 mL of a 0.1 M HCl aqueous solution, and then the resulting mixture was vigorously stirred at room temperature for 20 min before the introduction of 0.5 mmol of aniline. Finally, 2 mL of a 0.1 M HCl aqueous solution containing 30 μ mol of the oxidant ((NH₄)₂S₂O₈) was slowly added and stirring was allowed to continue for 24 h. No precipitate was observed during the preparation of the colloidal dispersions described above and an acidic solution (pH \sim 1.8) was obtained for all samples. To obtain the precipitated PANI_NPs needed for the scanning electronic microscopy (SEM) and Fourier transform infrared (FTIR) analyses, we centrifuged the colloidal solution mixed with an excess of methanol. Hydrochloric acid or sodium hydroxide was added as necessary to adjust the pH levels.

Sample characterization

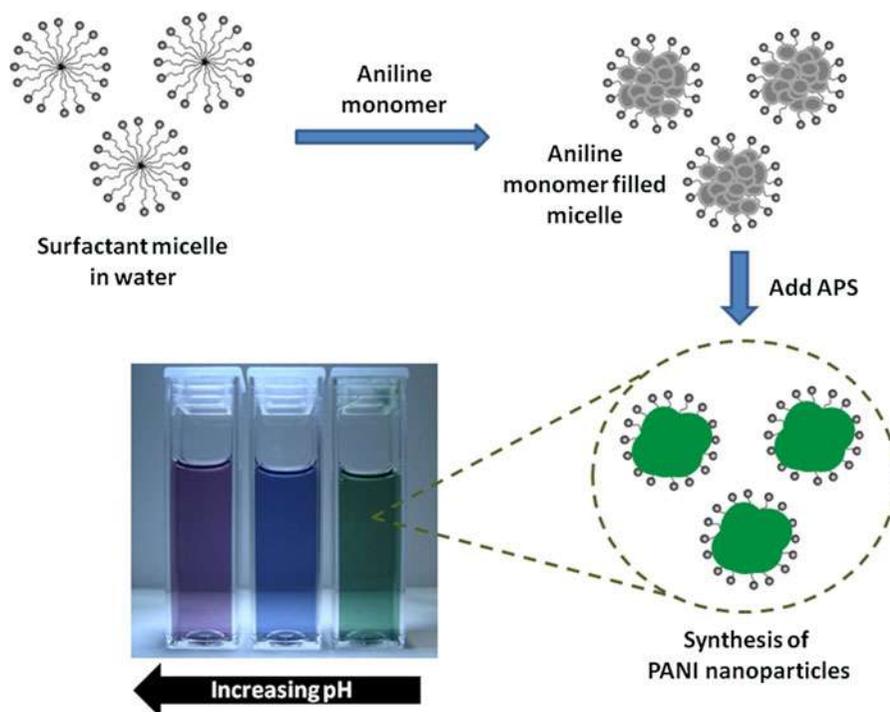
The morphology of PANI_NPs was characterized by a Quanta 200 FEG scanning electron microscope (SEM) (FEI, USA). The samples were prepared by depositing a few drops of the PANI-NPs solution onto a small

glass slide, which was afterward recovered by one thin gold layer using a SCD 050 Sputter Coater (Bal-Tec, Japan). A Zetasizer Nano ZS90 instrument (Malvern, UK) was used to investigate the ζ -potential of the samples by electrophoresis. All measurements were carried out at 25 °C, and the reported results correspond to the average of three independent measurements. The spectroscopic measurements were performed with a Cary 5E UV–vis spectrophotometer (Varian, Australia) and a PC1 spectrofluorimeter (ISS, EUA). The optical measurements were conducted at room temperature. Fluorescence emission spectra were recorded in the 400–600 nm range, with the excitation wavelength set at 360 nm. For the determination of the relative luminescence quantum yields ϕ , we used as reference quinine sulfate dissolved in 0.1 M H₂SO₄ ($\phi = 0.546$) (Melhuish 1961) and excited at 360 nm. The desired ϕ can then be obtained by use of the standard equation (Bünzli et al. 2002)

$$\phi_x = \phi_{\text{ref}} \left[\frac{I(\lambda_{\text{ref}})}{I(\lambda_x)} \right] \left[\frac{\eta_x^2}{\eta_{\text{ref}}^2} \right] \left[\frac{A_{\text{ref}}(\lambda_{\text{ref}})}{A_x(\lambda_x)} \right] \left[\frac{D_x}{D_{\text{ref}}} \right] \quad (1)$$

where the subscripts *ref* and *x* refer to the compound used as reference and to the PANI_NPs colloidal dispersions, respectively, *I* is the intensity of the

Fig. 1 Schematic diagram illustrating a possible formation mechanism for the PANI_NPs using surfactant micelles plus pictures illustrating the color changes of one PANI_NPs_SDS solution when the pH is varied



excitation light at the same wavelength, η is the refractive index ($\eta = 1.338$ for all PANI_NPs and also for quinine sulfate in acid solution), D is attributed to the measured integrated luminescence intensity, and A is the absorbance at the excitation wavelength.

Results and discussion

Electrochromic properties of PANI

The PANI_NPs_surfactant also exhibited electrochromic properties, with a direct dependence of the color of the samples with the pH of the aqueous solution. In Fig. 1, we show an image of the color changes of the PANI_NPs_SDS as a function of the pH of the medium. The color of the solution varied through clear shades of green, blue, and violet at the pH values of 1.3, 8.1, and 12.4, respectively. These changes correspond to a reversible process that can be attributed to the de-doping and doping process of PANI_NPs between their basic and acid forms. Recently, it has been demonstrated (Chen et al. 2012) that the electrochromic properties of PANI are not affected by changes in the surfactant concentration.

Morphological analyses

It is interesting to note that in a recent work, Kuczynska et al. (Uygun et al. 2010) chemically synthesized PANI in the presence of five different surfactants and observed that the morphological and thermal properties of the samples were affected by the molecular structure of the surfactants used. Here, we have used SEM to investigate the morphology and structure of the PANI_NPs. In Fig. 2, we present representative SEM images of the PANI_NPs_DTAB (a), PANI_NPs_SDS (b), and PANI_NPs_TX-405 (c) samples. The dry PANI_NPs_DTAB (a) and PANI_NPs_TX-405 (c) samples reveal the presence of roughly spherical and round shapes, whereas the PANI_NPs_SDS has a cubic-like morphology. We used ImageJ software (Ghosh et al. 2004) to estimate the mean particle size of samples (see inset of Fig. 1) as (26.6 ± 8.4) nm for PANI_NPs_DTAB, (59.0 ± 9.4) nm for PANI_NPs_SDS, and (48.3 ± 11.5) nm for PANI_NPs_TX-405.

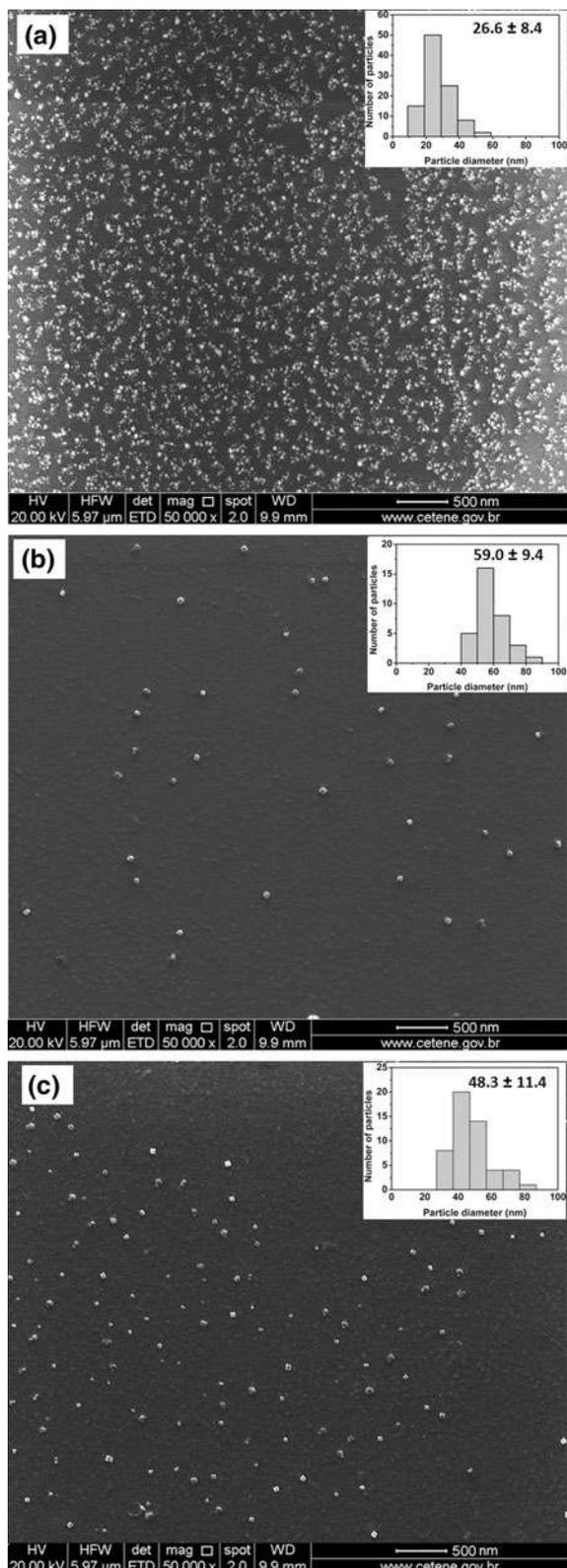
Zeta potential measurements

It is known that the stability of colloidal solutions of nanoparticles is mainly determined by their surface charge (Goodwin 2009). In our case, we observed that PANI_NPs_surfactant dispersions presented a good stability and no evidence of precipitates or formation of agglomerates when ionic surfactants (SDS and DTAB) were used. As for the PANI_NPs_TX-405 dispersions, we observed a precipitation within a few hours, a result that is in agreement with the measured value of its ζ -potential ($+0.7$ mV). The corresponding values for the PANI_NPs_SDS and PANI_NPs_DTAB solutions (-59.0 and $+59.3$ mV, respectively) are consistent with their observed stability.

UV-Visible absorption spectra and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

The UV-Vis absorption spectra of the PANI_NPs_surfactants also reveal differences according to the dissociative character of the surfactant used (see Fig. 3). While the PANI_NPs_SDS and PANI_NPs_DTAB surfactants' solutions exhibit three absorption bands centered at 357, 430, and 816 nm, in the case of PANI_NPs_TX-405, only two bands located at 387 and 576 nm can be seen. In this latter case, the two observed bands can be attributed to the π - π^* benzenoid transition and to the emission of the excitons in the quinoidimine structure, respectively (de Albuquerque et al. 2004; Chang et al. 2011), and indicate that the PANI is present in the form of emeraldine base. Our results are in agreement with the previous work of Song et al. (2009), who reported the synthesis of PANI in the presence of different surfactants and showed that the use of Triton X-100 results in deprotonation of the PANI chains with a characteristic change in the corresponding absorption spectra. The presence of $-O-$ and OH groups in the TX-405 molecule can lead to hydrogen bond formation with the NH groups of the PANI chains that, as a result, become de-doped by conversion of the ES segments to the insulating emeraldine base (EB) form.

As for the case of ionic surfactants, the band at 357 nm is associated to the π - π^* electronic transitions in the quinoidal and benzenoid aromatic rings of the PANI, while the absorptions at 430 and 816 nm are related to the polaronic bands of lower and higher energy, respectively (Zhu et al. 2011). Therefore, our



◀ **Fig. 2** SEM images of PANI_NPs_DTAB (a), PANI_NPs_SDS (b), and PANI_NPs_TX-405 (c) deposited on a solid substrate. *Inset* Size distribution of the corresponding PANI_NPs_surfactant

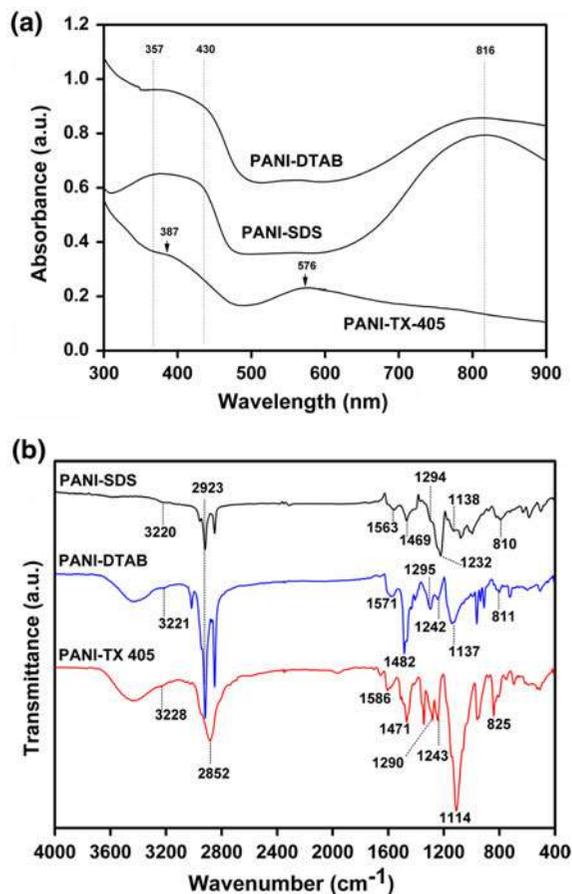


Fig. 3 Absorption spectra (a) and FTIR spectra of PANI_NPs_surfactant solutions (b)

results suggest that both in the PANI_NPs_SDS and in the PANI_NPs_DTAB dispersion, the PANI chains are doped and in the form of emeraldine salt (ES). Since the intensity of the band at 430 nm is greater for the PANI_NPs_SDS case, it seems that the surfactant counter-ions play an additional role as PANI dopant agents (Oh et al. 2001).

The FTIR spectra of the PANI_NPs_surfactant are shown in Fig. 3b. The bands centered at 1563–1586 and 1469–1482 cm^{-1} can be attributed to quinoid and benzenoid rings, respectively (Zhang et al. 2011), while the band at 1290–1295 cm^{-1} is assigned to C–N stretching of the secondary amine of PANI backbone

(Stejskal et al. 2001). As for the peak at $1232\text{--}1243\text{ cm}^{-1}$, it can be attributed to C–N stretching vibrations associated to the bipolaron structure characteristic of the conducting form of PANI (Im et al. 2002). The band centered at $1114\text{--}1138\text{ cm}^{-1}$ corresponds to $N = Q=N$ (where Q represents the quinoid ring) stretching modes; these modes can be described as an “electronic-like band” (Quillard et al. 1994), and taken as a good measure of the degree of localization of electrons. The band centered at $810\text{--}825\text{ cm}^{-1}$ can be assigned to C–H out-of-plane bending vibrations of the para-substituted benzene ring (Uygun et al. 2010), while the band at $3220\text{--}3228\text{ cm}^{-1}$ is attributed to the N–H stretching vibration. In particular, the bands located at 2923 cm^{-1} and 2852 cm^{-1} may be assigned to the stretching vibrations of the $-\text{CH}_2-$ groups, confirming in this manner that the surfactant’s aliphatic chains are incorporated into the PANI structure (Uygun et al. 2010; Gok and Yavuz 2007).

Fluorescence characterization

It is known that polyaniline shows a broad emission spectrum with wavelengths of maximum fluorescence emission at ~ 420 and ~ 470 nm for EB and ES, respectively (Raigaonkar et al. 2011; Ameen et al. 2011). In fact, the PL peak at $\lambda_{\text{max}} \sim 420$ nm is associated to the presence of PANI chains in their reduced state, and the corresponding intensity decreases when the polymer is oxidized (Thorne et al. 1992). In Fig. 4, we present the fluorescent emission spectra of PANI_NPs_surfactants in acidic and alkaline media, when the excitation wavelength was fixed at 360 nm in all cases. The samples show an emission maximum at a wavelength of 470–480 nm and 420–440 nm, for acidic and alkaline media, respectively. The first peak at 470 nm can be associated to the reduction in the optical gap of the polymer that must follow the increasing presence of conducting segments (Cochet et al. 2001; Raigaonkar et al. 2011). These results are consistent with those previously found for spun cast PANI films prepared from *N*-methyl-2-pyrrolidinone solution. As explained by Shimano et al. (MacDiarmid and Shimano 2001), in alkaline media, these films showed a fluorescence emission peak at ~ 408 nm; however, when the film is doped (“protonated”) with HCl vapor, the maximum at 408 nm disappears to be replaced by a luminescence

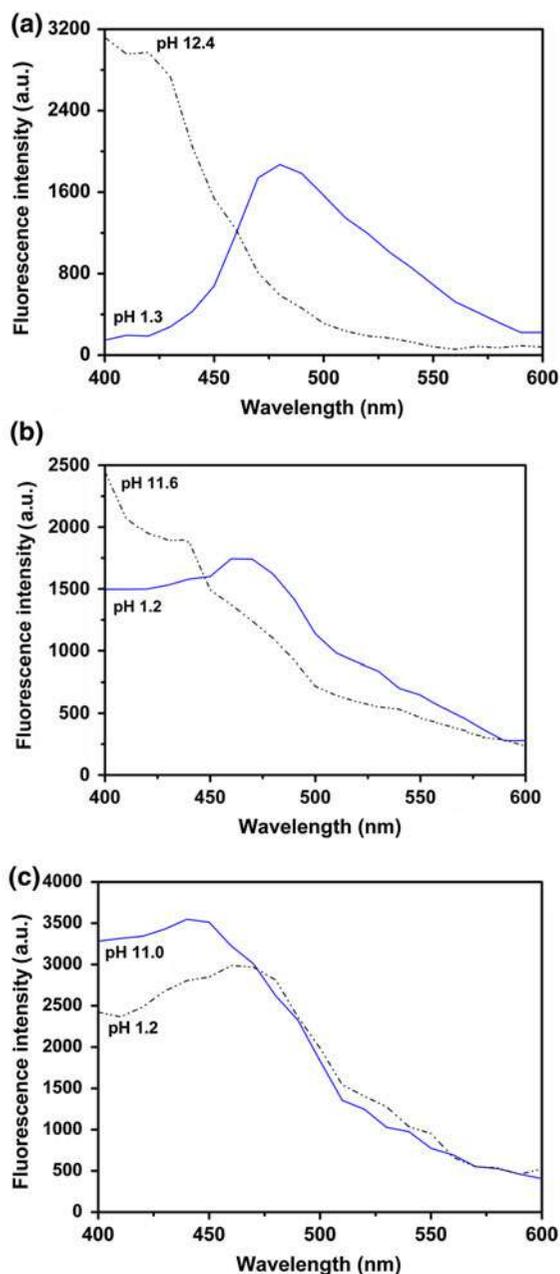


Fig. 4 Emission spectra of PANI_NPs_SDS (a) PANI_NPs_DTAB (b) and PANI_NPs_TX-405 (c) colloidal dispersions. The samples were excited at a fixed wavelength of 360 nm

peak at ~ 470 nm in the now acidic medium. The reverse behavior indeed occurs after the de-doping is induced by NH_3 addition, when the 470 nm peak begins to disappear and the 408 nm band begins to reappear.

As discussed above, we have used quinine sulfate in 0.1 M H_2SO_4 as reference to estimate the fluorescence quantum yield ϕ of the PANI_NPs_surfactant in aqueous solution to be close to 6.9×10^{-3} , 1.9×10^{-3} , and 2.9×10^{-3} for PANI_NPs_SDS, PANI_NPs_DTAB, and PANI_NPs_TX-405, respectively. These results compare favorably to the fluorescent intensity levels of PANI films in different redox states as determined by Antonel and co-workers: leucoemeraldine ($\phi = 1.2 \times 10^{-3}$) and emeraldine base ($\phi = 1.0 \times 10^{-3}$), both using *N*-methylpyrrolidone as solvent (Molina et al. 2004). Antonel and collaborators (Molina et al. 2009; Andrade et al. 2007) have determined that the absolute quantum yields for PANI films onto metallic electrodes surfaces vary from approximately 0.01–0.10 % with increasing film thickness. Note, however, that not just are these ϕ values lower than the ones found in the present work, but that even so, the fluorescent response of the polymeric chains may have been exacerbated due to its synergistic interaction with the surface plasmons of the metallic substrate.

In fact, we believe that the fluorescence quantum yields reported in this work are the highest ones observed for PANI_NPs prepared in aqueous solutions. Son et al. (2007) reported the synthesis of colloidal PPY nanoparticles with various morphologies by use of anionic and cationic surfactants in aqueous solutions and observed that the corresponding PL characteristics are dependent upon the size of the particles and the aggregation extent. In addition, the range of exciton diffusion is influenced by the conjugation length of the polymer; localized excitons in small NPs presented high intensity of PL due to the shorter π -conjugation length, and bigger particles that result from aggregation have more enlarged room for exciton diffusion and exhibit a reduced PL intensity (Son et al. 2007). A current investigation in our research group is on how changes in the morphology of PANI_NPs would affect their PL. The intensity of fluorescence arising from PANI_NPs can be associated to the protonation (deprotonation) degree of the polymeric chains. Also, Niazi et al. (2008) have shown that the acidity constant (pKa) of indicator molecules can be influenced by the relative concentrations of neutral, cationic, and anionic surfactants added at the solution at different pHs. To investigate this, we have also examined how the PANI_NPs fluorescence would be affected by pH changes in the 1.0–12.0 range. A

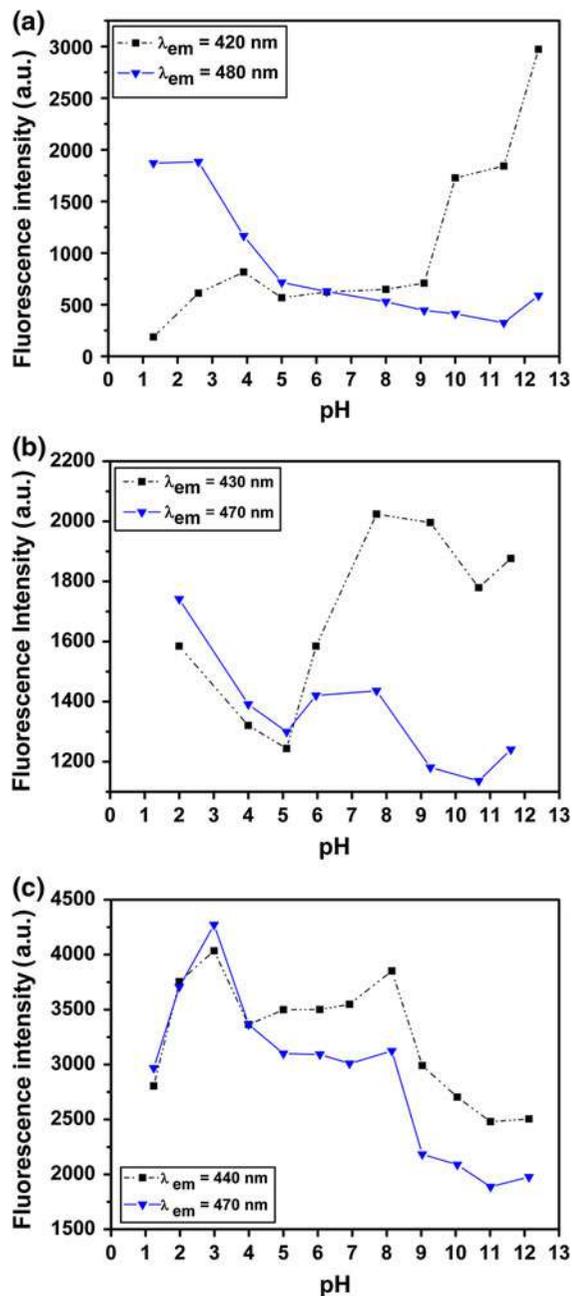


Fig. 5 Effect of pH values on the peak intensity of fluorescence of PANI_NPs_SDS (a) PANI_NPs_DTAB (b) and PANI_NPs_TX-405 (c). The samples were excited at a fixed wavelength of 360 nm

typical result is given in Fig. 5. The PANI_NPs were excited at 360 nm and the emission intensities at $420 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{max}} \leq 440$ and $470 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{max}} \leq 480$ nm were monitored as a function of pH. In the cases where ionic surfactants were used, the intensity

of the peak at ~ 470 nm (characteristic of ES) decreased and that of the peak at ~ 420 nm (characteristic of EB) increased when the solutions were de-doped by use of NaOH, as shown in Fig. 5a, b. It is known that cationic surfactants can decrease the pKa more than non-ionic and anionic surfactants and affect the absorption behavior of molecules (Niazi et al. 2008). Indeed, we have found that DTAB (a cationic surfactant) can strongly affect luminescence spectrum of PANI at different pHs. However, as the UV–Vis absorption spectra shown in Fig. 4 reveal, this behavior is not observed for the PANI_NPs_TX-405 solutions, a fact consistent with the suggestion that in this case, the polymer was obtained in the EB form (its de-doped variety).

Conclusions

In conclusion, intrinsically fluorescent PANI_NPs have been successfully synthesized by chemical polymerization of aniline in the presence of three different types of surfactants. The influence of the surfactants on the structure and optical properties of the PANI_NPs colloidal solutions was evaluated through optical absorption, photoluminescence, luminescence quantum yields, FTIR measurements, and the pH-dependent photoluminescence. The FTIR analysis suggests that the surfactant counter-ions are incorporated in the conducting polymer structure. In the case of PANI_NPs_TX-405 solutions (when a non-ionic surfactant was used), the polymeric chains are synthesized in their de-doped form. We have also verified that the color of the PANI_NPs_surfactant dispersions is affected by a change in the pH of the solution. Finally, we have shown that the PANI_NPs_surfactant solutions present luminescence quantum yields that are higher than those measured in PANI films directly prepared atop metallic electrodes. The photoluminescence properties of water-soluble PANI_NPs colloids have great potential for the development of novel electronic and optical applications, especially in areas such as organic light emitting devices, biosensors, and fluorescent pigments.

Acknowledgments The authors are grateful for the partial support from the Brazilian National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), CAPES, PETROBRAS, and from INCT-Info. We are also grateful to the Centro de

Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) for providing for the SEM analyses.

References

- Ameen S, Akhtar MS, Kim YS, Yang OB, Shin HS (2011) An effective nanocomposite of polyaniline and ZnO: preparation, characterizations, and its photocatalytic activity. *Colloid Polym Sci* 289(4):415–421
- Andrade EM, Antonel PS, Molina FV (2007) Fluorescence of polyaniline films on platinum surfaces. Influence of redox state and conductive domains. *J Electroanal Chem* 599(1): 52–58
- Andrade CAS, Nascimento HPO, Oliveira MDL, de Melo CP, Silva GJL, Cordeiro MT (2011) An impedimetric biosensor for detection of dengue serotype at picomolar concentration based on gold nanoparticles-polyaniline hybrid composites. *Colloids Surf B Biointerfaces* 86(2):414–419
- Bhadra S, Khastgir D, Singha NK, Lee JH (2009) Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Prog Polym Sci* 34(8):783–810
- Boker A, Jutz G (2011) Bionanoparticles as functional macromolecular building blocks—A new class of nanomaterials. *Polymer* 52(2):211–232
- Bubb DM, O'Malley SM, Antonacci C, Belmont R, McGill RA, Crimi C (2005) Observation of persistent photoconductivity in conducting polyaniline thin films. *Appl Phys A Mater Sci Process* 81(1):119–125
- Bünzli JCG, Silva FRGE, Malta OL, Reinhard C, Gudel HU, Piguet C, Moser JE (2002) Visible and near-infrared luminescence of lanthanide-containing dimetallic triple-stranded helicates: energy transfer mechanisms in the Sm-III and Yb-III molecular edifices. *J Phys Chem A* 106(9): 1670–1677
- Chang GH, Luo YL, Liao F, Lu WB, Sun XP (2011) Polyacetylene nanoparticles-based preparation of polyaniline nanofibers. *J Nanopart Res* 13(2):471–477
- Chang GH, Luo YL, Lu WB, Qin XY, Asiri AM, Al-Youbi AO, Sun XP (2012) Ag nanoparticles decorated polyaniline nanofibers: synthesis, characterization, and applications toward catalytic reduction of 4-nitrophenol and electrochemical detection of H₂O₂ and glucose. *Catal Sci Technol* 2(4):800–806
- Chen SA, Chuang KR, Chao CI, Lee HT (1996) White-light emission from electroluminescence diode with polyaniline as the emitting layer. *Synth Met* 82(3):207–210
- Chen CF, Lei IA, Chiu WY (2012) Mixed-surfactant-induced morphology change of polyaniline. *J Appl Polym Sci* 126:E195–E205
- Chu Y, Han DX, Yang LK, Liu Y, Lv ZX (2005) Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA-polyaniline nanoparticles. *Colloid Surf A Phys Eng Aspects* 259(1–3):179–187
- Cochet M, Buisson JP, Wery J, Jonusauskas G, Faulques E, Lefrant S (2001) A complete optical study of the conductive form of polyaniline: the emeraldine salt. *Synth Met* 119(1–3):389–390
- de Albuquerque JE, Mattoso LHC, Faria RM, Masters JG, MacDiarmid AG (2004) Study of the interconversion of

- polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy. *Synth Met* 146(1):1–10
- de Azevedo WM, de Barros RA (2008) Polyaniline/silver nanocomposite preparation under extreme or non-classical conditions. *Synth Met* 158(21–24):922–926
- de Marcos S, Wolfbeis OS (1996) Optical sensing of pH based on polypyrrole films. *Anal Chim Acta* 334(1–2):149–153
- de Marcos S, Hortiguera R, Galban J, Castillo J, Wolfbeis OS (1999) Characterization of a urea optical sensor based on polypyrrole. *Mikrochim Acta* 130(4):267–272
- de Melo CP, Andrade CAS, dos Santos CG (2008) US Patent PCT/BR2009/000117
- Dong XL, Zhang XF, Huang H, Zuo F (2008) Enhanced microwave absorption in Ni/polyaniline nanocomposites by dual dielectric relaxations. *Appl Phys Lett* 92(1):013127–013130
- Ghosh M, Song XY, Mouneimne G, Sidani M, Lawrence DS, Condeelis JS (2004) Cofilin promotes actin polymerization and defines the direction of cell motility. *Science* 304(5671):743–746
- Gok A, Yavuz AG (2007) Preparation of TiO₂/PANI composites in the presence of surfactants and investigation of electrical properties. *Synth Met* 157(4–5):235–242
- Gok A, Omastova M, Yavuz AG (2007) Synthesis and characterization of polythiophenes prepared in the presence of surfactants. *Synth Met* 157(1):23–29
- Goodwin JW (2009) Colloids and interfaces with surfactants and polymers, 2nd edn. Wiley, Chichester
- Han MG, Shim GH, Foulger SH, Ingram ST, Sperry JK (2006) POLY 629-Flexible conductive patterns generated by high speed roll-to-roll printing process of conducting polymer inks. *Abstr Paper Am Chem Soc* 232
- Im SS, Han MG, Cho SK, Oh SG (2002) Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micelle solution. *Synth Met* 126(1):53–60
- Jin Z, Su Y, Yixiang D (2000) An improved optical pH sensor based on polyaniline. *Sens Act B Chem* 71(1–2):118–122
- Joo J, Park DH, Kim MS (2010) Hybrid nanostructures using pi-conjugated polymers and nanoscale metals: synthesis, characteristics, and optoelectronic applications. *Chem Soc Rev* 39(7):2439–2452
- Kim K, Lin LB, Ginder JM, Gustafson TL, Epstein AJ (1992) Luminescence and picosecond photoinduced absorption of polyaniline. *Synth Met* 50(1–3):423–428
- Knorowski C, Burleigh S, Travesset A (2011) Dynamics and statics of DNA-programmable nanoparticle self-assembly and crystallization. *Phys Rev Lett* 106(21):215501–215505
- Kumar J, Satapathi S, Li L, Kumar A, Huo HB, Anandakathir R, Shen MY, Samuelson LA (2011) Strong two-photon-induced fluorescence from a highly soluble polythiophene. *Opt Commun* 284(14):3612–3614
- Li GC, Pang SP, Liu JH, Wang ZB, Zhang ZK (2006) Synthesis of polyaniline submicrometer-sized tubes with controllable morphology. *J Nanopart Res* 8(6):1039–1044
- Li XY, Teng W, Zhao QD, Wang LZ (2011) Efficient visible light-induced photoelectrocatalytic degradation of rhodamine B by polyaniline-sensitized TiO₂ nanotube arrays. *J Nanopart Res* 13(12):6813–6820
- Lieber CM, Tian BZ, Zheng XL, Kempa TJ, Fang Y, Yu NF, Yu GH, Huang JL (2007) Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources. *Nature* 449(7164):885–889
- Liu P, Zhang L, Wang TM (2011) Preparation of superparamagnetic polyaniline hybrid hollow microspheres in oil/water emulsion with magnetic nanoparticles as cosurfactant. *Chem Eng J* 171(2):711–716
- MacDiarmid AG (2001) Synthetic metals: a novel role for organic polymers. *Synth Met* 125(1):11–22
- MacDiarmid AG, Shimano JY (2001) Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity? *Synth Met* 123(2):251–262
- Marrazza G, Berti F, Todros S, Lakshmi D, Whitcombe MJ, Chianella I, Ferroni M, Piletsky SA, Turner APF (2010) Quasi-monodimensional polyaniline nanostructures for enhanced molecularly imprinted polymer-based sensing. *Biosens Bioelectr* 26(2):497–503
- Melhuish WH (1961) Quantum efficiencies of fluorescence of organic substances—Effect of solvent and concentration of fluorescent solute. *J Phys Chem* 65(2):229–235
- Molina FV, Antonel PS, Andrade EM (2004) Potential and film thickness dependence of the photoluminescence of aryl amine polymers. *Electrochim Acta* 49(22–23):3687–3692
- Molina FV, Antonel PS, Andrade EM (2009) Fluorescence of polyaniline films on electrode surfaces: thickness dependence and surface influence. *J Electroanal Chem* 632(1–2):72–79
- Niazi A, Zolgharnein J, Davoodabadi MR (2008) Spectrophotometric determination of acidity constant of some indicators in various micellar media solutions by rank annihilation factor analysis. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 70(2):343–349
- Oh SG, Kim BJ, Han MG, Im SS (2001) Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in SDS micellar solutions. *Synth Met* 122(2):297–304
- Omastova M, Trchova M, Kovarova J, Stejskal J (2003) Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. *Synth Met* 138(3):447–455
- Panda BR, Chattopadhyay A (2007) A water-soluble polythiophene-Au nanoparticle composite for pH sensing. *J Colloid Interface Sci* 316(2):962–967
- Qin XY, Liu S, Lu WB, Li HY, Chang GH, Zhang YW, Tian JQ, Luo YL, Asiri AM, Al-Youbi AO, Sun XP (2012) Submicrometre-scale polyaniline colloidal spheres: photopolymerization preparation using fluorescent carbon nitride dots as a photocatalyst. *Catal Sci Technol* 2(4):711–714
- Quillard S, Louarn G, Lefrant S, Macdiarmid AG (1994) Vibrational analysis of polyaniline—a comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases. *Phys Rev B* 50(17):12496–12508
- Raigaonkar BV, Vijayan LP, Chawla S, Dubey RN, Qureshi MS (2011) Structural and spectral investigations of anthracene doped polyaniline. *Synth Met* 161(3–4):348–353
- Santos RFS, Andrade CAS, dos Santos CG, de Melo CP (2012) Visible luminescence in polyaniline/gold nanoparticles composites. *J Nanopart Res* (submitted)
- Shirakawa H, Louis EJ, Macdiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ (1977) Synthesis of electrically conducting organic polymers—halogen derivatives of polyacetylene, (Ch)_x. *J Chem Soc, Chem Commun* 16:578–580
- Snook GA, Kao P, Best AS (2011) Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *J Power Sources* 196(1):1–12
- Son Y, Patterson HH, Carlin CM (1989) Potential-dependent photoluminescence of conductive polymers—simple

- quenching model and experimental results for poly(aniline). *Chem Phys Lett* 162(6):461–466
- Son AJR, Lee H, Moon B (2007) Morphology and photoluminescence of colloidal polypyrrole nanoparticles. *Synth Met* 157(16–17):597–602
- Song GP, Han J, Bo J, Guo R (2009) Synthesis of polyaniline nanostructures in different lamellar liquid crystals and application to lubrication. *J Mater Sci* 44(3):715–720
- Stejskal J, Trchova M, Prokes J, Sapurina I (2001) Brominated polyaniline. *Chem Mater* 13(11):4083–4086
- Stejskal J, Omastova M, Fedorova S, Prokes J, Trchova M (2003) Polyaniline and polypyrrole prepared in the presence of surfactants: a comparative conductivity study. *Polymer* 44(5):1353–1358
- Thorne JRG, Masters JG, Williams SA, Macdiarmid AG, Hochstrasser RM (1992) Time-resolved fluorescence of polyaniline. *Synth Met* 49(1–3):159–165
- Uygun A, Kuczynska A, Kaim A, Wilczura-Wachnik H, Yavuz AG, Aldissi M (2010) Effects of surfactants on the characteristics and biosensing properties of polyaniline. *Polym Int* 59(12):1650–1659
- Wanekaya AK, Tolani S, Mugweru A, Craig M (2010) Rapid and efficient removal of heavy metal ions from aqueous media using cysteine-modified polymer nanowires. *J Appl Polym Sci* 116(1):308–313
- Wang R, Zhang C, Wang WZ, Liu TX (2010) Preparation, morphology, and biolabeling of fluorescent nanoparticles based on conjugated polymers by emulsion polymerization. *J Polym Sci A Polym Chem* 48(21):4867–4874
- Wolfbeis OS, Pringsheim E, Zimin D (2001) Fluorescent beads coated with polyaniline: a novel nanomaterial for optical sensing of pH. *Adv Mater* 13(11):819–822
- Yang P, Zhang J, Guo Y (2009) Synthesis of intrinsic fluorescent polypyrrole nanoparticles by atmospheric pressure plasma polymerization. *Appl Surf Sci* 255(15):6924–6929
- Zeng H, Sun SH (2008) Syntheses, properties and potential applications of multicomponent magnetic nanoparticles. *Adv Funct Mater* 18(3):391–400
- Zhang LJ, Wang M, Wei Y (2006) Hollow polyaniline microspheres with conductive and fluorescent function. *Macromol Rapid Commun* 27(11):888–893
- Zhang QA, Liu FJ, Li LA, Pan GL, Shang SM (2011) Magnetic ionic liquid-assisted synthesis of polyaniline/AgCl nanocomposites by interface polymerization. *J Nanopart Res* 13(1):415–421
- Zhao N, Yu XL, Fan HS, Wang H, Zhang XL, Xu J (2011) Self-assembly of flower-like polyaniline-polyvinyl alcohol multidimensional architectures from 2D petals. *Mater Lett* 65(17–18):2812–2815
- Zhu Y, Liu ZY, Wang LA, Ding CM, Wang N, Wan MX, Jiang L (2011) Polyaniline microtubes with a hexagonal cross-section and pH-sensitive fluorescence properties. *Macromol Rapid Commun* 32(6):512–517

Synthesis of fluorescent PVA/polypyrrole-ZnO nanofibers

Etelino F. de Melo · Kleber G. B. Alves ·
Severino A. Junior · Celso P. de Melo

Received: 7 September 2012 / Accepted: 11 January 2013 / Published online: 2 February 2013
© Springer Science+Business Media New York 2013

Abstract Electro spinning is a simple and efficient technique to produce polymer nanofibers. Here, we describe the preparation of electrospun PVA/PPy–ZnO fluorescent fibers and discuss their characterization by use of UV–Vis and Fourier transform infrared spectroscopies, and fluorescence and scanning electron microscopies. These hybrid organic–inorganic fibers exhibit a visible emission of 526 nm with a well-defined green color, as the ZnO–NPs fluorescence emission at 390 nm is quenched. The scanning electronic microscopy images reveal that the fibers present an average diameter of 324 nm and good surface quality. We have observed that their Ohmic behavior is light sensitive as the charge transport along the fibers is highly affected by UV illumination. Since this is a reversible effect, and a quick recovery of the electrical resistance original value occurs right after the incident UV light is turned off, we suggest that these organic–inorganic materials can find useful applications in the preparation of various polymer-based micro and nano optoelectronic devices, such as low-cost flexible photovoltaic devices and UV sensors.

Introduction

We discuss here the preparation, by electro spinning methods, of PVA/PPy–ZnO nanofibers that present excellent fluorescent properties and their characterization by several methods. We have used UV–Vis and Fourier transform infrared spectroscopies, fluorescence and scanning electron microscopies and photoconductivity measurements to investigate the properties of these materials. Polypyrrole (PPy), a well-known conducting polymer, has been extensively investigated due to its high electrical conductivity, good environmental and thermal stabilities, and the simplicity of its various synthetic routes [1, 2]. Also, this polymer has found, in recent years, a wide range of applications in different areas, such as super capacitors [3], solar cells [4], energy storage devices [5], and bio-sensors [6]. However, when obtained by use of standard preparation methods, conducting polymers tend to present a rigid and cross-linked structure, and so are often insoluble or sparingly soluble in most common organic solvents; since PPy usually cannot be thermally processed, the viability of its industrial treatment can become a hurdle toward the development of more practical applications [1]. As a result, much attention has been given lately to devise manners of preparing ready-to-use dispersions of conducting polymers (CPs) in aqueous or nonaqueous solvents [7–9]. For instance, the mixing of CPs with natural rubber [10] or engineering thermoplastics, such as poly(methyl methacrylate) [11], polypropylene [12], and polyethylene [13], allows the preparation of composite materials with a good balance between electrical, optical, and mechanical properties.

Also, a great number of hybrid nanocomposites composed of CPs and nanoparticles of different metallic oxides such as NiO [14], SiO₂ [15], and TiO₂ [16] have been

E. F. de Melo · S. A. Junior
Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal
de Pernambuco, Recife, PE 50670-901, Brazil

K. G. B. Alves
Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de
Pernambuco, Recife, PE 50670-901, Brazil

C. P. de Melo (✉)
Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco,
Recife, PE 50670-901, Brazil
e-mail: celso@df.ufpe.br

investigated. Other reports describe the synthesis and characterization of different CPs/ZnO composites aiming to obtain suitable materials for use as photocatalysts [17] and for device applications such as biosensors [18], varistors and diodes [19], and solar cells [20].

Zinc oxide (ZnO) is an attractive semiconductor due to some of its unique characteristics. Indeed, ZnO is a peculiar material that exhibits multiple properties that include piezoelectric, semiconducting, and pyroelectric characters [21]. Because of its wide band-gap with large excitation energy (~ 3.4 eV) and its interesting properties that are affected by the degree of doping, such as optical transparency, room temperature ferromagnetism, and electrical conductivity that (in addition to normal n-type and p-type semiconducting characteristics) range from metallic to insulating levels [22, 23]. As a consequence, nowadays, there is an increased demand for use of ZnO in different applications such as active materials in batteries [24], photo detectors [25], biosensors [26], optoelectronic [27], and photovoltaic devices [28].

In a previous study, our group had prepared composites such as ZnO nanoparticles/polyaniline nanofibers by use of the electro spinning technique, and we have shown that the conductivity of the resulting samples was affected both by the presence of HCl vapor and the incidence of UV illumination [29]. However, when compared to the present results, in that study, only small quantities of very short fibers with a low UV sensitivity were obtained. Electro spinning has been recognized as a simple and efficient technique to produce polymer nano fibers after an external electric field is imposed on a polymer solution or melt [30]. In addition, it is known that CPs can be electro spun after being mixed in carrier solutions of polyvinyl alcohol (PVA) [31], nylon-6 [32], poly(methyl methacrylate) [33], or polyamide [34]. However, the blending with an insulating binder introduces a conductivity percolation threshold that impacts, in a negative manner, the use of CPs in some applications where high conductivity values are desired. Although one can find many studies in the literature on the interactions between PPy and ZnO, there is no report discussing use of the electro spinning technique for the fabrication of PPy/ZnO-nanoparticles composite nano fibers. We present below details of how to prepare such novel materials and the steps we have taken so far in the characterization of their properties.

Experimental

Chemicals

Pyrrrole monomer (Sigma–Aldrich, USA) was distilled under vacuum and stored in a dark recipient under refrigeration

before use. All other reagents were of analytical grade. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Synth, Brazil), polyvinyl alcohol powder (with weight–average molecular weight of 100000 Da and 86 % degree of hydrolysis, from VETEC, Brazil), 50 nm zinc oxide nanoparticles (ZnO–NPs) (MKnano, Canada), and sodium dodecyl sulfate (SDS, Sigma–Aldrich, USA) were used with no further purification.

Preparation of the polyvinyl alcohol/polypyrrole–ZnO colloidal solution

The polypyrrole–polyvinyl alcohol/ZnO (PVA/PPy–ZnO) colloidal solution was prepared by a direct in situ chemical polymerization of pyrrole in aqueous media in the presence of ZnO–NPs and sodium dodecyl sulfate (SDS) which was used as an anionic surfactant. The polymerization was carried out in a 50 mL round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer. Typically, we added 42.1 μmol of dried ZnO–NPs and 2.43 mmol of SDS to 20 mL of distilled water, and stirred the resulting mixture at room temperature for 20 min before introducing 521.7 μmol of pyrrole. Finally, 400 μL of a 1 M aqueous solution of the oxidant (FeCl_3) was slowly added, and the continuous magnetic stirring maintained for about 12 h at 25 °C. Then, we added 10 μmol of PVA, and the reaction mixture was kept stirring for 24 h. It is known that PPy-based composites produced using FeCl_3 present a higher level of conductivity than those prepared using other oxidant agents [35]. The schematic representation of the synthetic route employed for the synthesis of the PVA/PPy–ZnO nano fibers is shown in Fig. 1.

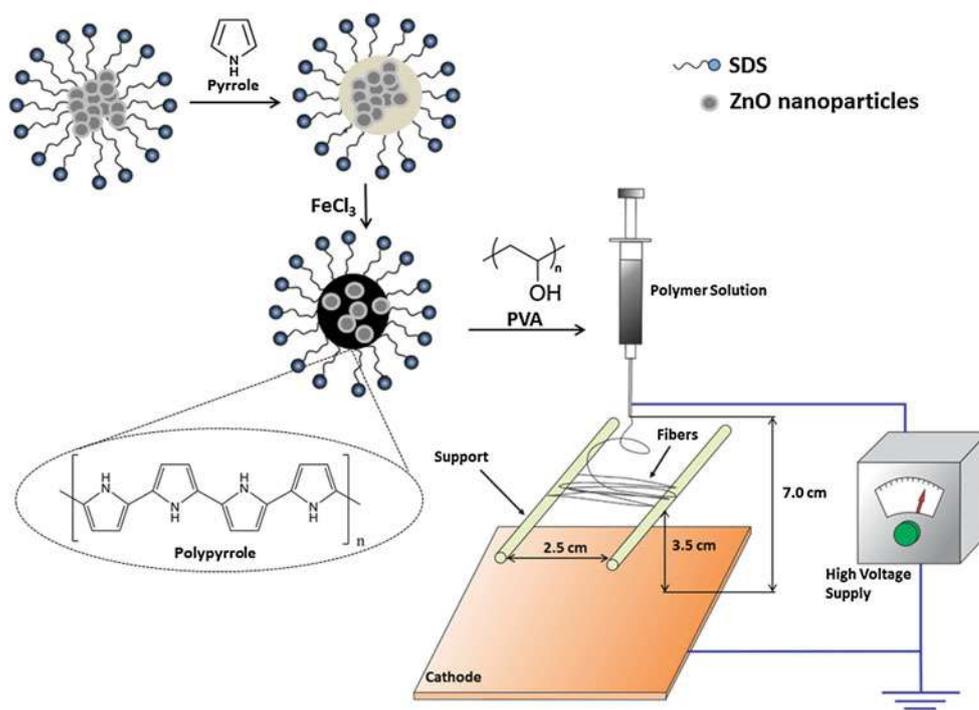
Preparation of the PVA/PPy–ZnO fibers

The separation of the electrodes in the electro spinning gun, from the tip of the nozzle to the collector, was ~ 7.0 cm. In addition, the distance between the tip and supports was kept at ~ 3.5 cm, while the distance between the parallel metallic supports was ~ 2.5 cm (see Fig. 1). To prepare the PVA/PPy–ZnO composites in the form of fibers by use of the electro spinning technique [30], the PVA/PPy–ZnO solution was taken as prepared and filled into a syringe fitted with a hypodermic needle that was connected to a high voltage (15 kV) power supply [36] (made with a common color TV flyback fed through a power MOSFET transistor with a high frequency square pulse of 24 V produced by a UC3842A integrated circuit); the resulting fibers were collected on a glass slide and dried under vacuum at room temperature.

Characterization

We characterized the morphology of the fibers by use of a DMI 4000B fluorescence inverted microscope (Leica,

Fig. 1 Simplified schematic representation of the preparation route employed for the synthesis of PVA/PPy–ZnO nanofibers



Germany) and a JSM-5690 scanning electron microscope (SEM) (JEOL, Japan). In the latter case, the samples were mounted on a small glass slide and covered with a thin gold surface by use of an SDS050 Sputter Coater (Bal-Tec, Japan). Fourier Transform Infrared Spectroscopy spectra of KBr pellets of the samples were taken with a resolution of 4 cm^{-1} on an IFS 66 spectrophotometer (Bruker, Germany) in the transmission mode. After the samples were diluted in deionized water and placed in quartz cuvettes, we collected their absorption spectra in the 300–900 nm range by use of a Lambda 650 spectrophotometer (Perkin-Elmer, USA) with an optical length of 1 cm. A steady-state spectrofluorimeter (ISS, EUA) was used to collect the photoluminescence (PL) spectra of the PVA/PPy–ZnO solutions. The current–voltage (I–V) measurements of the nano fibers were recorded with a 4155 A semiconductor parameter analyzer (Hewlett-Packard, USA) after applying silver conducting paint (SPI Flash-DryTM, USA) to establish the electrical contacts that were disposed at an average separation of $\sim 2\text{ mm}$.

Results and discussion

Scanning electron microscopy and fluorescence images of fibers

In Fig. 2, we present SEM images of pure PVA fibers and PVA/PPy–ZnO nano fibers with that of ZnO–NPs added (inset of Fig. 2a) for comparison. We used ImageJ software

to estimate the mean diameter size. In Fig. 2a, we show an image of the PVA fibers, the average diameter of which is in the $(370 \pm 53)\text{ nm}$ range; the presence of beads can be seen along the fibers (since the cylindrical jet is converted to a series of droplets that solidify into beads supported on the fibers). In Figs. 2b and 2c, we present SEM images of the PVA/PPy–ZnO nano fibers that confirm the uniform morphology (e.g., no beads present) of the composite nano fibers, as shown in inset of Fig. 2c. The long and slender composite nano fibers had an average diameter of around $(324 \pm 75)\text{ nm}$ and an average length of a few centimeters. In Fig. 2c, we present an SEM image of the nano fibers taken at a higher magnification of $10000\times$, while in Fig. 2d, one can see fluorescence images when the PVA/PPy–ZnO nano fibers are excited at the wavelength of $(480 \pm 40)\text{ nm}$ (selected by use of an L5, DMI 4000B green filter set (Leica, Germany)).

FTIR and UV–Vis characterization

In Fig. 3a, we present the FTIR spectra of the ZnO–NPs and the PVA/PPy–ZnO nano fibers in the region from 4000 to 400 cm^{-1} . Several groups [37] have previously made the assignments of the characteristic vibration modes of PPy; our data have revealed the presence of the characteristic C=C double bond stretching of the aromatic ring (1552 cm^{-1}), the C–N pyrrole ring stretching vibration (1449 cm^{-1}), and of both vibration peaks associated with the =CH– in-plane motion (1378 cm^{-1}) and with the

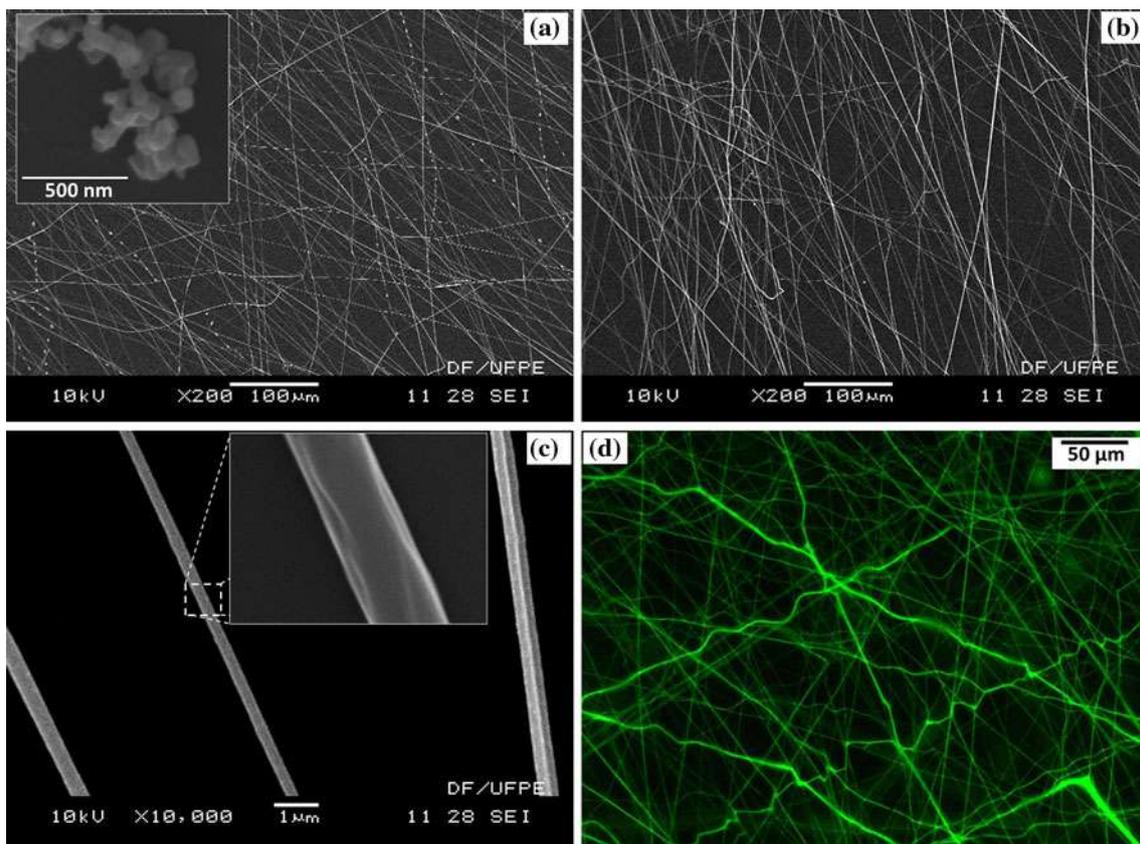


Fig. 2 SEM images of pure PVA fibers and ZnO-NPs (inset) (a), PVA/PPy-ZnO nanofibers at a magnification of 200× (b), and 10000× (c) and Fluorescence images of PVA/PPy-ZnO nanofibers excited at a wavelength of 480 nm (d)

pyrrole ring (1224 cm^{-1}). The strong peak at 1084 cm^{-1} can be ascribed to the in-plane deformation vibration of N^+H_2 group, which contains a protonated nitrogen [38]. The bands at about 1022 and 919 cm^{-1} were attributed to the C-H and N-H in-plane deformation vibrations. The bands at 2931 and 1644 cm^{-1} are ascribed to the C-H stretching vibration of CH_2 and O-H bending vibrations of OH groups, indicating the presence of PVA [39]. The vibrational band in the $400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ region is assigned to the Zn-O bond [40]. We present, in Fig. 3b, the absorption spectrum of the ZnO-NPs, pure PVA, and PVA/PPy-ZnO solutions in the $260\text{--}900\text{ nm}$ region. The ZnO-NPs exhibit

an absorption peak at 375 nm which is in good agreement with previous literature values [41], whereas pure PVA exhibits an absorption band at 280 nm that may be assigned to $\pi\text{--}\pi^*$ transition of the PVA [42]. In addition, the absorption spectra of the PVA/PPy-ZnO solution showed three distinct peaks at 290 , 334 , and 512 nm . The strong absorption peak at 512 nm should be assigned to $\pi\text{--}\pi^*$ transition of the PPy [35]. Interestingly, in the case of the PVA/PPy-ZnO, the peak due to ZnO-NPs is shifted to a lower wavenumber (334 nm), as an indication of some degree of interaction between the ZnO-NPs and the conducting polymer chains [41, 43].

Fig. 3 FTIR spectra of ZnO-NPs and PVA/PPy-ZnO nanofibers (a) and absorption spectrum of ZnO-NPs, PVA and PVA/PPy-ZnO solution (b)

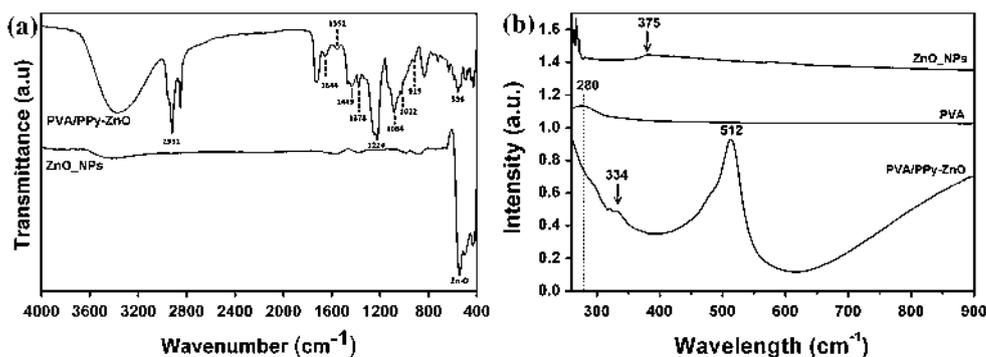
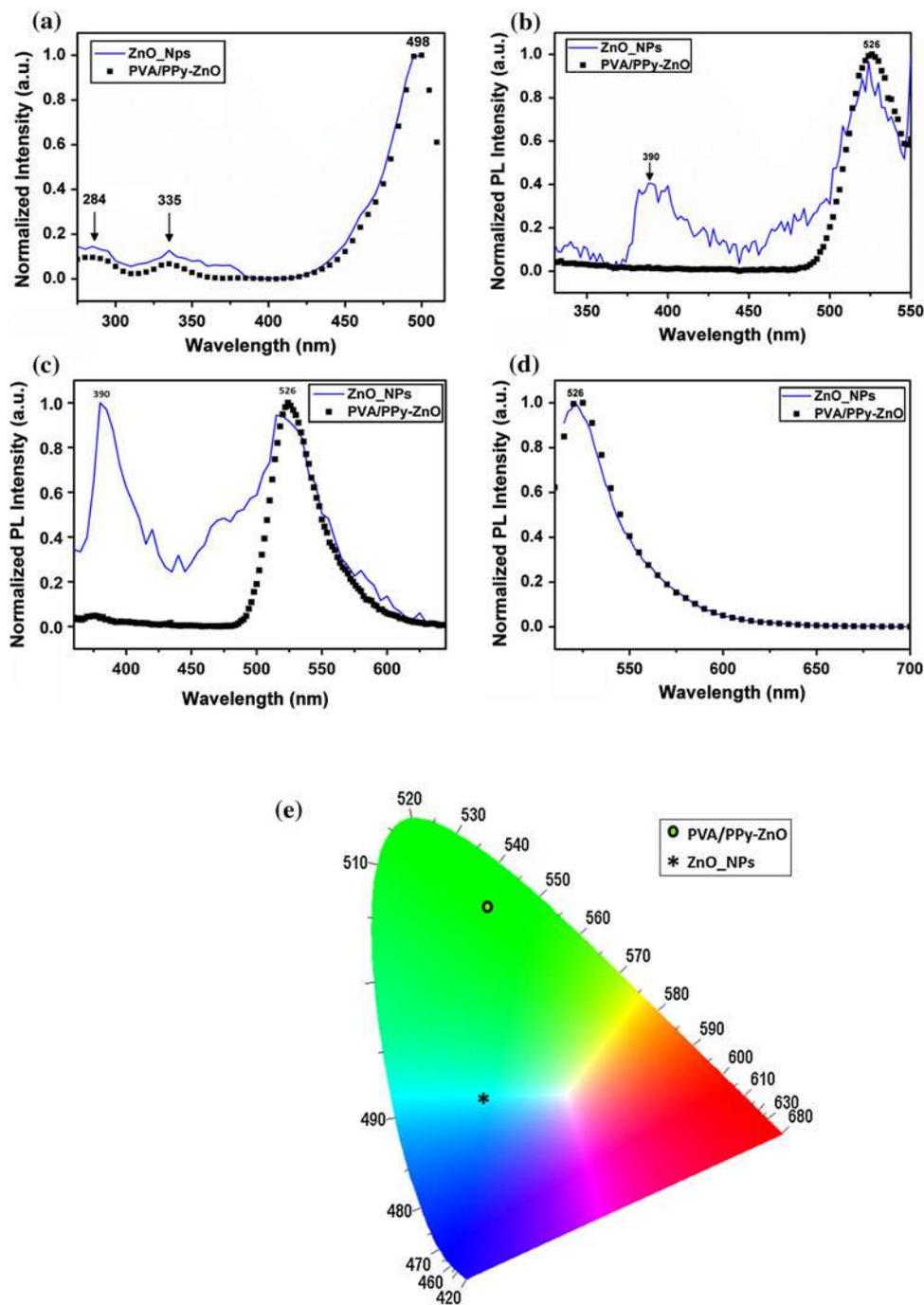


Fig. 4 Excitation spectra of ZnO–NPs and PVA/PPy–ZnO solution for the emission peak at 526 nm (a), PL spectra of ZnO–NPs and PVA/PPy–ZnO nanofibers excited at a fixed wavelength of 284 nm (b), 335 nm (c) and 498 nm (d) and the 1931 CIE chromaticity diagram for the ZnO–NPs and PVA/PPy–ZnO solution (e)



Photoluminescence spectra and Chromaticity

When the PVA/PPy–ZnO solutions are excited at a given wavelength range, one can identify some that lead to maxima in the emission intensity. It is well known that the characteristic profile of the ZnO fluorescence spectrum is composed of two parts: first, a UV emission band arising from the optical band gap transition (at about 380 nm) and a second component, also called a deep-level emission, associated with single ionized oxygen vacancies that are

mainly located on the ZnO–NPs surface and cause emission in the visible region at circa 526 nm [44, 45]. In Fig. 4a, we show the corresponding fluorescence excitation spectrum for the 526 nm emission, where one can see three bands centered at 284, 335, and 498 nm.

We present, in Fig. 4, the fluorescent emission spectra of ZnO–NPs and PVA/PPy–ZnO at various excitation wavelengths (284 nm (Fig. 4b), 335 nm (Fig. 4c), and 498 nm (Fig. 4d)). In the corresponding ZnO–NPs spectrum, one can see the presence of emission peaks centered at 390 and

526 nm, a result in good agreement with literature values [44, 46]. For the PVA/PPy–ZnO nano fibers, however, we observed a quenching of the ZnO–NPs fluorescence emission known to exist at 390 nm.

It has been recognized that the fluorescent properties of polymer/ZnO composites are highly dependent on the nature of the existing interactions between the two components, and also on the type of synthesis adopted for the preparation of these materials. Further, new luminescent contributions can be expected to be found when even in the form of physical mixtures, ZnO–NPs and polymers participate in the luminescent process [47]. For instance, while Chang et al. [48] found that the incorporation of a conducting polymer leads to an enhancement of the UV emission from the ZnO nanostructures, it has been established that the excitons arising from ZnO nanocrystals will be separated into electrons and holes at the ZnO/polymer interfaces, a process that does not favor the final UV emission [47]. In fact, what we report here can be considered as similar to the work developed by Bhat and Vivekchand [49]; during the investigation of the synthesis of CdSe and ZnO nanocrystals with polyaniline, they observed that the conducting polymer acts as an effective quencher of the nanocrystal luminescence. In this manner, the transfer of photo-generated charge carriers from the ZnO–NPs to the hole-conducting polymer can be expected to cause a decrease in the observed fluorescence, suggesting that the positive carriers present in the conducting polymer chains are involved in the quenching of the ZnO–NPs fluorescence.

The color characteristics of the pure ZnO and PVA/PPy–ZnO nano fibers are summarized in Fig. 4e, where we present their coordinates in the 1931 International Commission on Illumination (CIE) chromaticity diagram (which is calibrated to indicate color as seen by the naked human eye in full daylight), which were obtained by use of the Spectra Lux Software v.2.0 Beta (RENAMI, Brazil): while the observed color for the ZnO–NPs is in the blue green region ($x = 0.20$, $y = 0.33$, $z = 0.45$), and for the PVA/PPy–ZnO nano fibers, the color is green ($x = 0.21$, $y = 0.67$, $z = 0.12$).

Electrical characteristics

We have examined the electrical characteristics of the composites obtained, and a typical I–V curve for the PVA/PPy–ZnO nano fibers is shown in Fig. 5. We also noticed that the charge transport along the fibers is highly affected by incidence of ultraviolet radiation. Whereas an Ohmic behavior was identified in both cases, a two-order of magnitude increase in the resistivity (see inset of Fig. 5) is observed to follow the UV illumination of the fibers (ten measurements were made for each fiber with an interval of

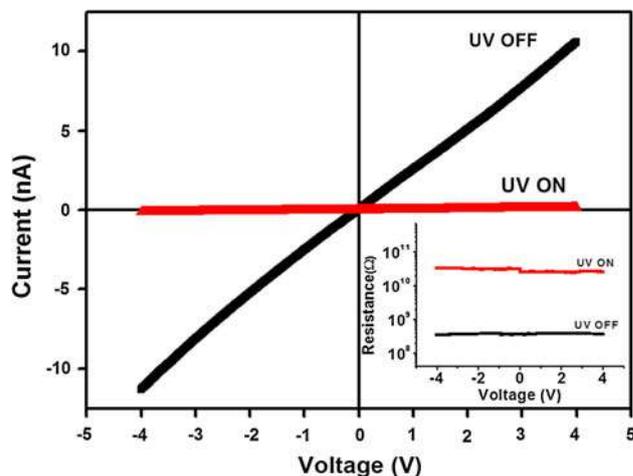


Fig. 5 Typical current–voltage curve of PVA/PPy–ZnO nanofibers under UV illumination and in the dark. Inset: resistance–voltage curve

40 min between each measurement). This is a result similar to that found by Gong and co-workers [50] while preparing photo responsive sensors through the combination of the polyaniline thin film and ZnO nano rods. Their explanation for the phenomena is the possible increase of the thickness of the depletion region at the interfaces between the film of polyaniline and the ZnO nano rods. Hence, due to their intense fluorescent properties, the PVA/PPy–ZnO fibers described here show promising features for the development of ultraviolet photo detection applications, UV laser devices, organic light-emitting diodes, and polymer-based optoelectronic materials and devices.

Conclusions

We discuss how the electro spinning technique can be used to prepare PVA/PPy–ZnO nano fibers with excellent fluorescent properties. The SEM images of the composite fibers reveal fibers of good surface quality and presenting an average diameter of (324 ± 75) nm. In a previous study, we have obtained small quantities of very short ZnO nanoparticles/polyaniline nano fibers with a low UV sensitivity [29]. Here, after the incorporation of the ZnO–NPs into the polymeric matrix, their characteristic ultraviolet luminescence emission was quenched, with the fibers exhibiting a visible emission of 526 nm with a well-defined green color. The electrical measurements performed indicate that the PVA/PPy–ZnO nano fibers exhibit a light-sensitive Ohmic behavior. However, while the charge transport along the fibers is highly affected by UV illumination, this is a reversible effect, since the original value of the resistance is quickly recovered after the incident UV light is turned off. We then suggest that these new hybrid organic–inorganic materials can find useful applications in

the preparation of various polymer-based micro and nano optoelectronic devices such as low-cost flexible photovoltaic devices and UV sensors.

Acknowledgements The financial support of the Brazilian agencies CNPq, CAPES and FINEP and of the INCT-Info, one National Excellence Institute (MCT-Brazil), is gratefully acknowledged. The authors are grateful to Mr. Sérgio Santos for his assistance with the SEM measurements.

References

- Skotheim TA, Reynolds JR (2007) Conjugated polymers theory, synthesis, properties, and characterization. CRC Press, Boca Raton
- Armes SP (1987) *Synth Met* 20:365
- Zhang J, Kong LB, Li H, Luo YC, Kang L (2010) *J Mater Sci* 45:1947. doi:10.1007/s10853-009-4186-0
- Keothongkham K, Pimanpang S, Maiaugree W, Saekow S, Jarernboon W, Amornkitbamrung V (2012) *Int J Photoenergy* 2012(671326)
- Olsson H, Carlsson DO, Nyström G, Sjödin M, Nyholm L, Stromme M (2012) *J Mater Sci* 47:5317. doi:10.1007/s10853-012-6418-y
- Kausaite-Minkstimiene A, Mazeiko V, Ramanaviciene A, Ramanavicius A (2011) *Sensor Actuat B* 158:278
- Basavaraja C, Kim WJ, Thinh PX, Huh DS (2011) *Polym Compos* 32:2076
- Dumitrescu I, Nicolae CA, Mocioiu AM, Gabor RA, Grigorescu M, Mihailescu M (2009) *U Politeh Buch Ser A* 71:63
- Panda BR, Chattopadhyay A (2007) *J Colloid Interf Sci* 316:962
- Ghalib H, Abdullah I, Daik R (2012) *J Appl Polym Sci* 123:2115
- Shakoor A, Foot PJS, Rizvi TZ (2010) *J Mater Sci* 21:1270. doi:10.1007/s10854-010-0060-8
- Jin M, Liu YY, Li YL, Chang YZ, Fu DY, Zhao H, Han GY (2011) *J Appl Polym Sci* 122:3415
- Del Castillo-Castro T, Castillo-Ortega MM, Herrera-Franco PJ, Rodriguez-Felix DE (2011) *J Appl Polym Sci* 119:2895
- Aleahmad M, Taleghani HG, Eisazadeh H (2011) *Synth Met* 161:990
- Yilmaz H, Zengin H, Unal HI (2012) *J Mater Sci* 47:5276. doi:10.1007/s10853-012-6413-3
- Luo QZ, Li XY, Wang DS, Wang YH, An J (2011) *J Mater Sci* 46:1646. doi:10.1007/s10853-010-4981-7
- Olad A, Nosrati R (2012) *Res Chem Intermediat* 38:323
- Devi R, Thakur M, Pundir CS (2011) *Biosens Bioelectron* 26:3420
- Felix JF, da Silva EF, de Vasconcelos EA, de Azevedo WM (2011) *J Korean Phys Soc* 58:1256
- Mavundla SE, Malgas GF, Motaung DE, Iwuoha EI (2012) *J Mater Sci* 47:5455. doi:10.1007/s10853-012-6435-x
- Schmidt-Mende L, MacManus-Driscoll JL (2007) *Mater Today* 10:40
- Wu KP, Gu SL, Tang K, Ye JD, Zhu SM, Zhou MR, Huang YR, Xu MX, Zhang R, Zheng YD (2012) *J Magn Magn Mater* 324:1649
- Saleh R, Prakoso SP, Fishli A (2012) *J Magn Magn Mater* 324:665
- Huang XH, Xia XH, Yuan YF, Zhou F (2011) *Electrochim Acta* 56:4960
- Phan DT, Chung GS (2012) *Curr Appl Phys* 12:521
- Yumak T, Kuralay F, Muti M, Sinag A, Erdem A, Abaci S (2011) *Colloid Surf B* 86:397
- Zhang D, Lee SK, Chava S, Berven CA, Katkanant V (2011) *Phys B* 406:3768
- Yun DQ, Xia XY, Zhang S, Bian ZQ, Liu RH, Huang CH (2011) *Chem Phys Lett* 516:92
- Alves KGB, Felix JF, de Melo EF, dos Santos CG, Andrade CAS, de Melo CP (2012) *J Appl Polym Sci* 125:E141
- Huang ZM, Zhang YZ, Kotaki M, Ramakrishna S (2003) *Compos Sci Technol* 63:2223
- Kang MS, Shinb MK, Ismail YA, Shin SR, Kim SI, Kim H, Lee H, Kim SJ (2009) *Nanotechnology* 20:085701
- Bagheri H, Aghakhani A (2012) *Anal Chim Acta* 713:63
- Santhosh P, Manesh KM, Lee SH, Uthayakumar S, Gopalan AI, Lee KP (2011) *Analyst* 136:1557
- Bagheri H, Aghakhani A, Akbari M, Ayazi Z (2011) *Anal Bioanal Chem* 400:3607
- Jafarzadeh M, Ab Rahman I, Sipaut CS (2012) *Synth Met* 162:466
- Cárdenas JR, de França MGO, de Vasconcelos EA, de Azevedo WM, da Silva EF (2007) *J Phys D Appl Phys* 40:1068
- Micusik M, Omastova M, Boukerna K, Albouy A, Chehimi MM, Trchova M, Fedorko P (2007) *Polym Eng Sci* 47:1198
- Stejskal J, Omastova M, Fedorova S, Prokes J, Trchova M (2003) *Polymer* 44:1353
- Nicho ME, Hu H (2000) *Sol Energ Mat Sol C* 63:423
- Maiti M, Vaghasia A, Jasra RV (2012) *J Appl Polym Sci* 124:2857
- Chougule MA, Sen S, Patil VB (2012) *J Appl Polym Sci* 125:E541
- Eisa WH, Abdel-Moneam YK, Shaaban Y, Abdel-Fattah AA, Abou Zeid AM (2011) *Mater Chem Phys* 128:109
- Paul GK, Bhaumik A, Patra AS, Bera SK (2007) *Mater Chem Phys* 106:360
- Irimpan L, Nampoori VPN, Radhakrishnan P, Deepthy A, Krishnan B (2007) *J Appl Phys* 102:063524
- Sarkar S, Basak D (2011) *Chem Phys Lett* 516:192
- Giri PK, Singh DK, Kesavamoorthy R, Panigrahi BK, Nair KGM (2007) In: Proceedings of the 2007 international workshop on the physics of semiconductor devices, IWPSD, Mumbai, p 905
- Xiong HM (2010) *J Mater Chem* 20:4251
- Chang M, Cao XL, Zeng HB, Zhang LD (2007) *Chem Phys Lett* 446:370
- Bhat SV, Vivekchand SRC (2006) *Chem Phys Lett* 433:154
- Gong JA, Li YH, Deng YL (2010) *Phys Chem Chem Phys* 12:14864

Rogério Leite*, Yêda Medeiros B. de Almeida, Sandra Maria Sarmiento, Kleber G.B. Alves, Etelino Feijó de Melo and Rosa Maria Souto-Maior

Solvent-fractionated sugar cane bagasse lignin: structural characteristics and electro-spinnability

DOI 10.1515/epoly-2015-0229

Received September 28, 2015; accepted November 28, 2015; previously published online January 9, 2016

Abstract: Lignin is one of the most abundant macromolecules on Earth. Lignins are obtained as by-products from the paper industry and used mostly as fuel. Their diverse composition has limited the development of high added-value applications: however, because of their abundance and sustainable origin, there is a growing interest in using lignins as a raw material and as a replacement for oil derivatives. In order to use lignins in bio-refineries, several processes must be studied and standardized. Lignin fractionation using solvents is a promising process. In this study, lignin from sugar cane bagasse (L1) was fractionated with solvents, and the fractions were characterized to evaluate structural aspects relevant for the production

of fibers. L1 was extracted into four fractions with toluene (E1), ethanol (E2), methanol (E3), and dimethyl sulfoxide (DMSO, E4). Fractions E2, E3, and E4, showed only slightly different molar masses and molar mass distribution, but have relevant differences in their structural characteristics and processability. The ethanol extract (E2) provided lignins with a more flexible structure, and electro-spinning resulted in the production of nanofibers with diameters between 60 and 120 nm; the methanol fraction (E3) produced nanospheres with diameters between 90 and 350 nm; the DMSO fraction (E4) covered only a surface with electro-spray. These results show the possibility of developing high added-value applications using fractions of lignin from distinct biomasses or from their combination.

Keywords: electro-spinning; fractionation; lignin; nanofibers; sugar cane bagasse lignin.

***Corresponding author: Rogério Leite**, Graduate Program of Materials Science, Federal University of Pernambuco, Av. Prof. Moraes Rego, 1235 – Cidade Universitária, Recife, PE, 50670-901, Brazil, Tel./Fax: +(81) 2126.8000, e-mail: contato.rl@gmail.com. <http://orcid.org/0000-0003-2864-445X>

Yêda Medeiros B. de Almeida: Graduate Program of Materials Science, Federal University of Pernambuco, Av. Prof. Moraes Rego, 1235 – Cidade Universitária, Recife, PE, 50670-901, Brazil; and Department of Chemical Engineering, Federal University of Pernambuco, Av. Prof. Moraes Rego, 1235 – Cidade Universitária, Recife, PE, 50670-901, Brazil

Sandra Maria Sarmiento: Department of Chemical Engineering, Federal University of Pernambuco, Av. Prof. Moraes Rego, 1235 – Cidade Universitária, Recife, PE, 50670-901, Brazil. <http://orcid.org/0000-0002-9671-0810>

Kleber G.B. Alves: Department of Mechanical Engineering, Federal University of Pernambuco, Av. Prof. Moraes Rego, 1235 – Cidade Universitária, Recife, PE, 50670-901, Brazil

Etelino Feijó de Melo: Graduate Program of Chemistry, Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, Av. Prof. Moraes Rego, 1235 – Cidade Universitária, Recife, PE, 50670-901, Brazil.

Rosa Maria Souto-Maior: Graduate Program of Materials Science, Federal University of Pernambuco, Av. Prof. Moraes Rego, 1235 – Cidade Universitária, Recife, PE, 50670-901, Brazil; and Department of Fundamental Chemistry, Federal University of Pernambuco, Av. Prof. Moraes Rego, 1235 – Cidade Universitária, Recife, PE, 50670-901, Brazil. <http://orcid.org/0000-0001-9755-6248>

1 Introduction

Lignin is one of the most abundant macromolecules on Earth (1, 2). It is obtained commercially as a by-product in the paper industry, where it is used as a low-cost fuel (3, 4). The term lignin describes macromolecules derived from biosynthesized polybranched polyphenols. The diversity found in the structure and composition of lignins is due to genetic variations in plants, differences in soils and climates, as well as in the extraction processes. This diverse composition has limited the development of high added-value applications of lignins (5). However, because of their abundance and sustainable origin, there is growing interest in their use as raw materials for more advanced applications, and as a replacement for petrochemicals.

Most of the studies found in the literature are concerned with specific types of lignins, and, because of size, structural, and compositional diversity of these macromolecules, their conclusions of these studies are restricted to the particular lignins studied (6–9). Soluble or fusible lignins are preferred in the investigation of added-value applications (9–11). Specific processes have to be used for

each lignin type, hindering the establishment of a refinery where any type of lignin could be used. Fractionation of lignin using solvents is a particularly-promising process to obtain materials with standardized properties. Solvent selection is determined by variables such as the polar contribution to the Hildebrand solubility parameter, dielectric constant, and solvent dipole moment (12).

Fractionation with a single solvent, usually methanol, has been reported recently (13–15). Also, methanol has been used with a second solvent, such as dichloromethane (16), ethyl ether (17–19) or ethyl acetate (20, 21). Other extraction schemes having several steps use, besides methanol, hexane, propan-1-ol, ethanol and dioxane (5, 22). Extraction yields vary with lignin types and solvents used. Fractions have been characterized mainly with respect to molar masses and their distribution, and the proportion of certain chemical functional groups (13). Fractions obtained from different lignins using the same solvent do not show necessarily the same functional group composition (15). Thermal (15), electrostatic (23) and anti-oxidative properties of lignin fractions have been evaluated (16, 19). Their use as substitutes for phenol in phenol-formaldehyde resins (14), and as modifiers of mechanical properties in highly branched polyester-amine polymeric systems (13) has been reported also. Due to the high carbon content of lignins, they have been investigated for the production of low-cost carbon fibers (3, 9, 24–28) and hollow carbon fibers for controlled drug-release systems (8), among other high added-value applications.

Application development should take into account the particularities of the processes involved. Chemical structures and their variability must be considered when choosing a lignin for a specific application. For example, in electro-spinning it is important to have the chains aligned to the flow, as well as inter-chain forces or entanglements, in order to sustain fibers formation. Therefore, hydrogen bonds and other secondary forces, common in lignins, are important factors in this process (29). These forces are related also to increase in viscosity, an important feature in the electro-spinning technique (30, 31). Given the extensively aromatic nature of lignins, the flexibility necessary for chain-folding and continuity of flow depends on the alkyl segments connecting the aromatic rings.

Sugar cane is widely used in Brazil in the production of sugar and ethanol fuel (32). Interest in more sustainable fuels led to the development of second-generation ethanol from sugar cane bagasse (33, 34). Increasing adoption of this technology will generate increasing amounts of residual lignin. Up-scale and integrated applications of this lignin in bio-refining require further studies and investments, in order to standardize processes (35–37).

In this paper we present work on a lignin from sugar cane bagasse. The lignin was fractionated with solvents and the characterization of the fractions was focused on their chemical composition, and the relevance of structural aspects for the electro-spinning process.

2 Experimental

2.1 Materials

Lignin from sugar cane bagasse (L1), and eucalyptus lignin from the Kraft process (L2), were provided by the National Bioethanol Science and Technology Laboratory (CTBE, Campinas, SP, Brazil). L1 was obtained from sugar cane bagasse by steaming followed by alkaline extraction and acid precipitation. L2, used as the reference, was obtained from residual black liquor generated in the Kraft process for cellulose extraction, diluted, and precipitated with acid (38).

Analytical grade toluene, ethanol, methanol, and dimethylsulphoxide (DMSO) were purchased from Vetec (D.Caxias, Brazil) or Sigma-Aldrich (France) and used as received.

2.2 Methods

Lignin L1 was extracted successively in a Soxhlet extractor with toluene (E1), ethanol (E2), and methanol (E3). The extraction residue was macerated with DMSO at room temperature to yield soluble (E4) and insoluble (E5) fractions. The solvents were evaporated, then the samples were dried to constant weight in a vacuum oven at 50°C. ¹H-NMR records were obtained using a 300 MHz Varian Unity Plus spectrometer (Malaysia). Samples were dissolved in DMSO-d (6) (Andover, USA).

Infrared absorption spectra (FTIR) were obtained using a Spectrum 400 Perkin-Elmer spectrophotometer (Netherlands) with scans between 400 and 4000 cm⁻¹. Samples were dried for 24 h at 60°C and compressed into KBr pellets. The transmittance spectra obtained were converted to absorbance spectra and normalized. For comparison purposes, the normalized absorbance values of selected peaks and shoulders were converted to absorbance relative to the 1515 cm⁻¹ band, a band assigned to the asymmetric stretching of aromatic rings (39, 40). The absorption band in 1515 cm⁻¹ was chosen as a reference because it showed good absorbance for all lignins.

Molar masses and molar mass distributions were obtained by matrix-assisted laser desorption/

ionization-time of flight (MALDI-TOF) in a Bruker Autoflex III Smartbeam instrument (Billerica, USA) with YAG laser (355 nm). Both linear and reflected methods were used. Polypeptide standards between 1000 Da and 10,000 Da from Bruker were used for calibration. Samples were prepared by the dry mixing technique (41, 42). Analyte, matrix, and cationizing agent in a molar ratio of 1:300:10 were mixed in a 1.5 ml vial containing two glass beads and stirred for 2 min. 2,5-Dihydroxybenzoic acid (DHB) was used as the matrix, and silver nitrate was used as the cationizing agent. Both chemicals were obtained from Sigma Aldrich. One aliquot of sample was mixed with 0.5 ml of tetrahydrofuran (THF) to form a very thin paste, which was applied to the target.

A Lambda 650 Perkin-Elmer spectrophotometer (Shelton, USA) was used for ultraviolet absorption spectroscopy (UV-VIS). Spectra were obtained from lignin solutions (0.02% w/v) in 10% aqueous sodium hydroxide and in DMSO.

A Netzsch Jupiter STA449F1 (Selb, Germany) was used for thermal analysis (DSC). Samples (10 mg) were scanned at temperature between 40 and 150°C, with a 20°C/min rate, and a nitrogen flow of 20 ml/min. The glass transition temperature (T_g) was determined by the first endothermic inflection.

Electro-spinning was performed in a homemade apparatus (43) comprising a generator with an electric field of 30 kV, pumping syringe, and aluminum collector (Figure 1). Solutions of the lignins in DMSO at concentrations of 25 mg/ml, 50 mg/ml, 100 mg/ml, 150 mg/ml and 300 mg/ml, voltages between 8 and 30 kV, and distances from 7 cm to 20 cm were tested. The experiments were conducted using solution concentrations of 300 mg/ml, a voltage of 15 kV between the needle and the collector which were separated by 15 cm.

The aluminum collector for each spinning condition was analyzed by SEM in a JEOL KAL-5900 scanning electron microscope (Japan). A Shimadzu model SS-550 microscope (Japan) was used for the visualization of lignin nanofibers. Collected samples were mounted on supports with carbon adhesive tape, then coated with 20 nm of gold in the Sanyu Electron SC701 Quick Coater (Tokyo, Japan).

3 Results and discussion

3.1 Fractionation and characterization

Four fractions (E1, E2, E3, and E4) were extracted from a sugar cane bagasse lignin (L1). Fraction E1 (<0.3% yield),

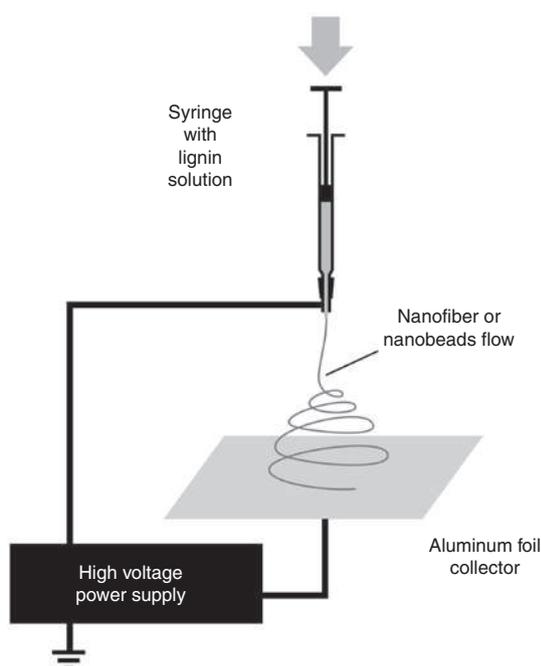


Figure 1: Diagram of electro-spinning apparatus.

extracted with toluene, was characterized by ^1H NMR as alkanes of low molar mass, so it was not considered in this study. E2 (14% yield) was obtained through ethanol extraction, E3 (18% yield) was extracted with methanol, and E4 (E4≈53%) obtained through extraction with DMSO.

The yields are dependent on the solvent sequence used. For example, when the sequence was changed to methanol followed by ethanol, fraction yields were 29.8% and 0.8%, respectively.

3.2 FTIR

Figure 2 shows the spectra of lignin L1 and fractions E2, E3 and E4, and lignin L2, a eucalyptus lignin.

L1, L2, E2, E3, and E4 present bands in 1603, 1515 and 1390 cm^{-1} attributed to vibrations of the aromatic phenyl-propane skeleton. A broad absorption at 3400 cm^{-1} , typical of aromatic and aliphatic hydroxyl groups, is present in each spectrum. Bands in 3004 and 2919 cm^{-1} , characteristic of methyl and methylene C-H vibrations, together with the deformation band in 1464 cm^{-1} , are present in the spectra also, as are the bands at 2841 and 2850 cm^{-1} due to C-H in methoxy groups.

Table 1 lists the absorbance of the main bands relative to the absorbance of the band at 1515 cm^{-1} , which is present in every spectrum. The use of relative absorbance permits a good qualitative comparison of intensities, and is used routinely in the study of lignins (1, 11, 40).

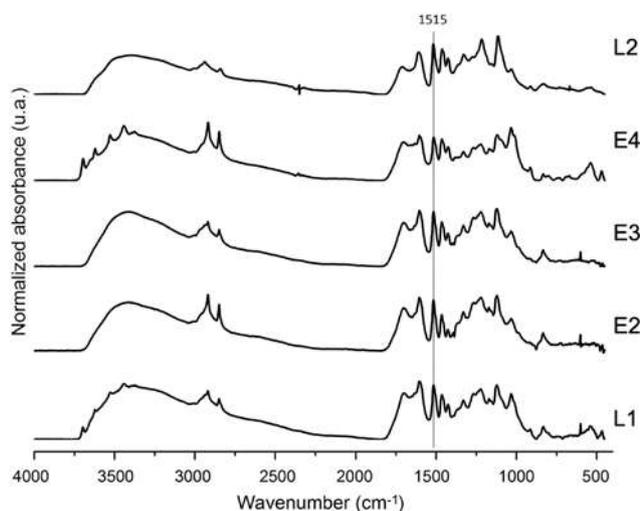


Figure 2: FTIR spectra of sugar cane bagasse lignin (L1), fractions (E2, E3, and E4) and eucalyptus lignin (L2).

It is well established that lignins obtained from different biomasses or from different extraction processes present differences in composition and structure (55).

These differences appear when the spectra of L1 and L2 are compared. For example, at 1170 cm^{-1} , absorption due to C=O in conjugated esters (11, 56) appears in the spectra of L1 and its fractions, but not in the spectrum of L2. Less noticeable, but significant, is the difference in the strong 1603 cm^{-1} absorption, which is 30% less intense in the spectrum of L2 when compared to the spectra of L1 and fractions.

Relevant differences are observed also for typical guaiacyl bands at 1032 and 1268 cm^{-1} , methoxy C-H stretching of the non-conjugated carbonyl band at 1699 cm^{-1} , and the 1603 cm^{-1} band, are attributed to the stretching of aromatic rings combined with carbonyl stretching, all more intense in the spectrum of L1 and fractions than in the spectrum of L2.

Structural differences among L1 and its fractions are evident also when observing band intensities in their spectra. The band at 1032 cm^{-1} varies in intensity for L1, E2, E3 and E4. The bands at 832 cm^{-1} due to p-hydroxyphenyl and at 1268 cm^{-1} due to guaiacyl ring breathing are more intense in E2 than in the other fractions. The latter band

Table 1: Normalized absorbance of selected bands in the FTIR spectra of L1, E2, E3, E4, and L2 relative to the 1515 cm^{-1} absorption band.

Band cm^{-1}	L1	E2	E3	E4	L2	Assignment
3004	0.67	0.60	0.57	0.67	0.52	C-H stretching in methyl and methylene (44)
2963	0.74	0.73	0.69	0.81	0.59	
2952	0.77	0.76	0.71	0.85	0.61	
2937	0.61	–	0.76	1.03	0.89	
2919 vs	0.90	1.11	0.82	1.36	0.58	
2850 s	0.75	0.92	0.68	1.13	0.49	C-H stretching in OCH_3 (44, 45)
2841	0.67	0.66	0.59	0.85	0.51	
1699 s	0.85	0.84	0.80	0.89	0.55	Non conjugated C=O (ester, aldehydes and carboxylic acids) (46, 47)
1655 w	0.79	0.69	0.68	0.83	0.49	C=O conjugated stretching in coniferilic and sinapilic aldehydes (11, 40)
1632 sh	0.85	0.75	0.75	0.85	–	C=C conjugated stretching aromatic rings in coniferilic and sinapilic alcohols (11, 40)
1603 vs	1.08	1.05	1.02	1.04	0.84	Symmetric stretching in aromatic rings plus C=O stretching (11, 46, 48, 49)
1515	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	Asymmetric stretching in aromatic rings (11, 40)
1464 s	0.83	0.70	0.82	0.96	0.89	C-H asymmetric deformation in methyl/methylene – characteristic band in HGS lignins (40)
1454 sh	0.75	0.58	0.73	0.88	0.85	C-H asymmetric deformation in methyl/methylene (50, 51)
1390 w	0.44	0.40	0.45	0.54	–	Aromatic ring vibration+C-H in-plane deformation (40)
1371 w	0.54	0.55	0.56	–	0.59	C-H asymmetric deformation in OCH_3 (11, 40)
1329 s	0.72	0.78	0.75	0.67	0.80	C-O in siringyl ring C-O (39, 52), siringyl and guaiacyl condensed units (48) or rocking CH_2 plus O-H deformation (51)
1268 s	0.84	0.95	0.89	0.76	0.75	Guaiacyl ring plus C=O stretching in aromatic and vinylic ethers (45, 48)
1221 s	0.93	1.05	0.99	0.84	1.09	C-C, C-O and C=O stretching (11, 52)
1170 s	0.75	0.86	0.80	0.74	–	C=O in conjugated esters – typical in HGS lignins (48)
1154 w	0.70	0.79	0.75	0.70	0.62	Deformation of aromatic C-H in plane (guaiacyl and siringyl) (40)
1122 vs	1.00	1.08	1.07	1.06	1.17	Aromatic ring breath plus C=O stretching in guaiacyl (52, 53)
1092 sh	0.75	0.70	0.72	0.94	0.85	C-O stretching, secondary alcohols and aliphatic ethers (45, 51)
1032 s	0.84	0.65	0.65	1.22	0.51	C-H deformation in guaiacyl plus C-O deformation in primary alcohols plus C-O-C symmetric stretching (51, 52, 54)
988 sh	0.42	0.40	0.36	–	–	Vinylic bonds (54)
832 m	0.24	0.38	0.31	0.16	0.22	C-H deformation out of plane in p-hydroxyphenyl rings (54)

also is more intense in E2 than in the parent lignin L1. The 1464 cm^{-1} band due to asymmetric C-H deformation in methyl and methylene groups is more intense in E3 and E4 than in E2. The last fraction extracted, E4, gives the spectrum with the highest similarity to that of the parent lignin L1. In spite of that, there are noticeable differences in the intensities of the bands at 2850 and 1032 cm^{-1} , stronger in E4 than in L1.

The results above show that the solvents have separated fractions having different structural features, and this is reflected in the physical-chemical properties of the fractions as discussed below.

3.3 UV-VIS

The absorption spectra of the lignins in the UV-Vis region were measured in DMSO and in alkaline aqueous solution. In DMSO the spectra of L1 and fractions E2, E3 and E4 show two characteristic bands at 284 nm and 312 nm. The strong band at 275 nm in the spectrum of L2 overlaps the weak band at 312 nm. In alkaline media the two bands are resolved better for all spectra (57).

Figure 3 shows the UV-VIS spectra of L1, E2, E3, E4, and L2 in aqueous sodium hydroxide. Two characteristic maximum absorptions for lignins appear in all spectra around 287 nm and 350 nm. According to Wang et al. (5), the absorption around 287 nm originates from phenolic hydroxyls conjugated to α -carbonyl groups, C=C bonds or diphenyl groups. Absorption at 350 nm is associated with the presence of hydrocinnamic acids.

The peaks in the spectrum of L2 in aqueous sodium hydroxide are blue-shifted, suggesting that the structure

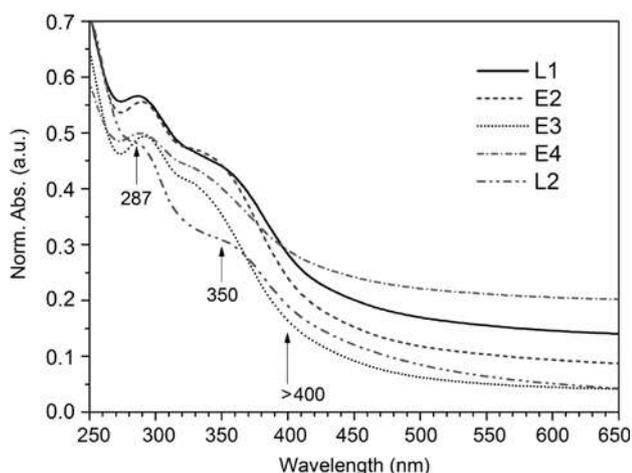


Figure 3: UV-VIS absorption spectra for L1, E2, E3, E4, and L2 in 10% aqueous sodium hydroxide.

Table 2: UV-Vis absorptions, molar masses and glass transition temperatures of lignins L2, L1 and fractions E2, E3 and E4.

Lignin	Normalized absorbance		Molar masses and MM dispersities			Glass transition temp. °C
	285–292 nm	337–354 nm	Mn (Da)	Mw (Da)	MMD	
L1	0.566	0.445	1669	2219	1.33	74
E2	0.556	0.458	1243	1561	1.26	60
E3	0.494	0.411	1544	1891	1.22	63
E4	0.500	0.433	1319	1733	1.31	71
L2	0.482	0.305	712	779	1.09	54

of L2 is less conjugated than that of L1. This is in accordance with the FTIR results, which indicated the absence of significant quantities of vinyl groups conjugated to aromatic rings in L2. These vinyl groups as well as alkyl ether groups are part of the connection between benzene rings in the structures of lignins (55, 58).

Table 2 shows normalized absorbances for L2, L1, and fractions. As expected, L2 absorbs less at 350 nm than L1 and fractions, due to their high content of associated hydrocinnamic acids, common for gramineas (57).

A continuous absorption above 400 nm is observed for L2, L1, and fractions E2, E3, and E4 (Figure 3). L1 absorbs strongly up to 800 nm (limit of detection), whereas L2 presents a much weaker absorption which becomes negligible beyond 600 nm. Fraction E4 presents the strongest absorption between 400 and 800 nm; the E3 and L2 absorptions are the same in this range. The results show a clear differentiation between L1 and L2 and among the fractions obtained from L1. This absorption above 400 nm is attributed to the presence of diphenyl and other conjugated aromatic groups, which confer rigidity to the structure of lignins (52, 57). These results are consistent with the high solubility of E2, E3, and L2 and the low solubility of L1 and E4.

3.4 MALDI-TOF

The molar masses and their distributions were determined by Maldi-TOF mass spectrometry. The molar masses (Mn and Mw) and dispersions (MMD) are summarized in Table 2. L1 shows higher average mass and broader distribution than L2. L1 and its fractions show similar molar masses and mass distributions suggesting that the differences observed in their properties result mainly from differences in their chemical structures.

3.5 Thermal analysis

The glass transition temperature, T_g , was determined by DSC (Table 2). Lignin L1 showed the highest T_g , around 74°C, while fraction E2 showed the lowest at 60°C, close to that of lignin L2 (54°C). Fractions E3 and E4 showed intermediate T_g values at 63°C and 71°C, respectively. These values are lower than those presented by other lignins such as Alcell lignin (59) and hardwood Kraft lignin (60).

The T_g values are consistent with structural features obtained from FTIR and UV-VIS analysis. FTIR spectra showed that E2 is rich in CH and CH₂ groups and poor in conjugated aromatic groups, resembling L2 in these aspects. Fraction E3 contains more conjugated aromatic groups and less CH/CH₂ than the other fractions, and therefore is more rigid. Fraction E4 and lignin L1 are rich in conjugated aromatics, as demonstrated by UV-VIS, which is consistent with more rigid structures and less segmental mobility.

3.6 Electro-spinning

Fractions were evaluated for their processability by electro-spinning. We have chosen to optimize a single electro-spinning condition for all lignins, in order to demonstrate their different response to the process as a result of differences in their compositions. Another approach, not adopted in our study but more common, would have been the optimization of the spinning condition for each lignin in order to obtain fibers.

Approximately 26 sets of experimental conditions were tested to determine the optimized condition for

electro-spinning. DMSO was chosen, despite its low volatility, because it was the only solvent capable of dissolving all lignins and produce solutions of adequate concentration. DMSO has a high dielectric permeability and breaks the interchain hydrogen bonds in lignins. Because of that it has been used in the electro-spinning of PAN nanofibers (61, 62), PVA fibers (63), and in the gel-spinning of PAN (64). PVA and PAN are synthetic polymers with chemical characteristics similar to those of lignins.

Nanofibers with diameters between 60 and 120 nm (100 nm average diameter) were obtained from fraction E2 (Figure 4A); E3 produced nanospheres with diameters between 90 and 350 nm (200 nm average diameter) (Figure 4B). This type of behavior has been observed for chitosan also, and, as in lignins, is related to the flexibility of chains, their ionic nature, and formation of intra- and inter-molecular hydrogen bonds (65). Fraction E4 and lignin L2 in the experimental conditions used gave rise to electrospray only.

4 Conclusions

L1 sugar cane bagasse lignin was extracted by solvents into fractions E2, E3, and E4, which showed only slight differences in molar masses and molar mass distributions; however, relevant differences in their structural characteristics and processability were observed. The ethanol extract (E2) resulted in more flexible structures and was amenable to electro-spinning, producing nanofibers with diameters between 60 and 120 nm. E3, a methanol fraction, produced nanospheres with diameters between 90

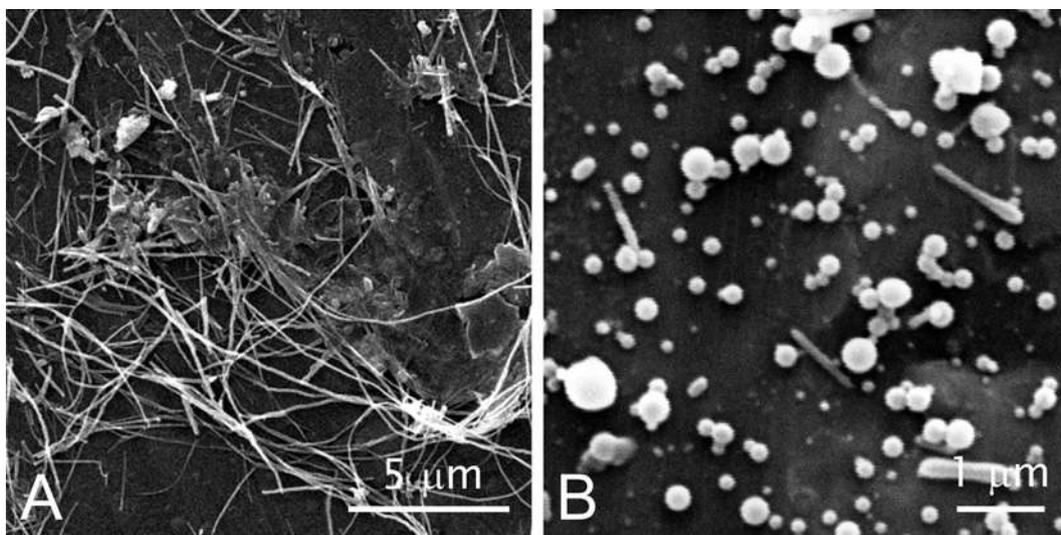


Figure 4: Micrographs of E2 nanofiber (A) and E3 nanospheres (B).

and 350 nm, while E4, a DMSO fraction, covered only a surface with electrospray.

Thus, a nonprocessable lignin can be fractionated to produce lignins having different characteristics and processability. This approach can be extended in principle to mixtures of lignins from different sources in order to obtain homogeneous materials to be used in bio-refineries.

Acknowledgments: The authors are thankful to CNPq and CAPES for funding the doctoral scholarship, to CET-ENE – Northeast Strategic Technologies Center, Recife-Brazil – for the Maldi-TOF analyses, and to Mr. Graham Titmus, who kindly revised the English.

References

1. Goring DAI. The physical chemistry of lignin. *Pure Appl Chem.* 1962;5(1–2):233–310.
2. Heitner C, Dimmel D, Schimidt JA. *Lignin and lignans: advances in chemistry.* 1st ed. Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group; 2009.
3. Brodin I. *Chemical properties and thermal behaviour of kraft lignins.* Stockholm, Sweden: KTH Royal Institute of Technology; 2009.
4. Costa A, Bakhtiari B, Schuster S, Paris J. Integration of absorption heat pumps in a Kraft pulp process for enhanced energy efficiency. *Energy* 2009;34(3):254–60.
5. Wang K, Xu F, Sun R. Molecular characteristics of Kraft-AQ pulping lignin fractionated by sequential organic solvent extraction. *Int J Mol Sci.* 2010;11(8):2988–3001.
6. Agafitei G, Pascu M, Cazacu G, Stoleriu A, Popa N, Hogeia R, Vasile C. Polyester/lignosulfonate blends with enhanced properties. *Die Angew Makromolekulare Chemie.* 1999; 267(4648):44–51.
7. Eckert R, Abdullah Z. Carbon fibers from kraft softwood lignin. *US Pat.* 7,794,824. 2010;9.
8. Lallave M, Bedia J, Ruiz-Rosas R, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T, Otero JC, Marquez M, Barrero A, Loscertales IG. Filled and hollow carbon nanofibers by coaxial electrospinning of alcell lignin without binder polymers. *Adv Mater.* 2007;19(23):4292–6.
9. Luo J. *Lignin-based carbon fiber.* Maine, USA: The University of Maine; 2010.
10. Gellerstedt G, Sjöholm E, Brodin I. The wood-based biorefinery: a source of carbon fiber? *Open Agric J.* 2010;3:119–24.
11. Lin S, Dence C, editors. *Methods in lignin chemistry.* Berlin, Alemanha: Springer-Verlag; 1992.
12. Schuerch C. Experiments on the fractionation of isolated wood lignins. *J Am Chem Soc.* 1950;72(9):3838–42.
13. Sivasankarapillai G, McDonald AG. Synthesis and properties of lignin-highly branched poly (ester-amine) polymeric systems. *Biomass Bioenergy.* 2011;35(2):919–31.
14. Saito T, Perkins JH, Vautard F, Meyer HM, Messman JM, Tolnai B, Naskar AK. Methanol fractionation of softwood kraft lignin: impact on the lignin properties. *ChemSusChem.* 2014;7(1):221–8.
15. Li H, McDonald AG. Fractionation and characterization of industrial lignins. *Ind Crops Prod.* 2014;62:67–76.
16. Arshanitsa A, Ponomarenko J, Dizhbite T, Andersone A, Gosselink RJA, van der Putten J, Lauberts M, Telysheva G. Fractionation of technical lignins as a tool for improvement of their antioxidant properties. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2013;103(SI):78–85.
17. Mousavioun P, Doherty WOS. Chemical and thermal properties of fractionated bagasse soda lignin. *Ind Crops Prod.* 2010;31(1):52–8.
18. Thring RW, Vanderlaan MN, Griffin SL. Fractionation of ALCELL(R) lignin by sequential solvent extraction. *J Wood Chem Technol.* 1996;16(2):139–54.
19. Vanderlaan MN, Thring RW. Polyurethanes from alcell lignin fractions obtained by sequential solvent extraction. *Biomass Bioenergy* 1998;14(5/6):525–31.
20. Thring RW, Chornet E, Overend RP. Fractionation of woodmeal by prehydrolysis and thermal organosolv process strategy, recovery of constituents, and solvent fractionation of lignins so produced. *Can J Chem Eng.* 1993;71(1):116–23.
21. Thring RW, Chornet E, Bouchard J, Vidal PF, Overend RP. Evidence for the heterogeneity of glycol lignin. *Ind Eng Chem Res.* 1991;30:232–40.
22. Yuan T-Q, He J, Xu F, Sun R-C. Fractionation and physico-chemical analysis of degraded lignins from the black liquor of *Eucalyptus pellita* KP-AQ pulping. *Polym Degrad Stab.* 2009;94(7):1142–50.
23. Norgren M, Lindstrom B. Physico-chemical characterization of a fractionated kraft lignin. *Holzforschung* 2000;54(5):528–34.
24. Kubo S, Kadla JF. Kraft lignin/poly(ethylene oxide) blends: effect of lignin structure on miscibility and hydrogen bonding. *J Appl Polym Sci.* 2005;98(3):1437–44.
25. Otani S. Method for producing carbonized lignin fiber. *US Pat.* 3,461,082. 1969;5.
26. Qin W, Kadla JF. Carbon fibers based on pyrolytic lignin. *J Appl Polym Sci.* 2012;126:203–12.
27. Sudo K, Shimizu K. A new carbon fiber from lignin. *J Appl Polym Sci.* 1992;44:127–34.
28. Sudo K, Shimizu K. Method for manufacturing lignin for carbon fiber spinning. *US Patent* #5,344,921, 1994;4.
29. Chacko AP, Hardaker SS, Gregory R V, Samuels RJ. Viscoelastic characterization of concentrated polyaniline solutions: New insights into conductive polymer processing. *Synth Met.* 1997;84:41–4.
30. Ramakrishna S, Fujihara K, Teo W-E, Lim T-C, Ma Z. *An introduction to electrospinning and nanofibers.* 1st ed. Singapore: World Scientific Publishing Co; 2005.
31. Stanger J, Tucker N, Staiger M. *Electrospinning.* Shawbury: RAPRA; 2005.
32. Oliveira FMV, Pinheiro IO, Souto-Maior AM, Martin C, Gonçalves AR, Rocha GJM. Industrial-scale steam explosion pretreatment of sugarcane straw for enzymatic hydrolysis of cellulose for production of second generation ethanol and value-added products. *Bioresour Technol.* 2013;130:168–73.
33. Velmurugan R, Muthukumar K. Utilization of sugarcane bagasse for bioethanol production: sono-assisted acid hydrolysis approach. *Bioresour Technol.* 2011;102(14):7119–23.
34. Visser EM, Filho DO, Martins MA, Steward BL. Bioethanol production potential from Brazilian biodiesel co-products. *Biomass Bioenergy* 2011;35(1):489–94.
35. Bozell JJ, Black SK, Myers M, Cahill D, Miller WP, Park S. Solvent fractionation of renewable woody feedstocks: organosolv

- generation of biorefinery process streams for the production of biobased chemicals. *Biomass Bioenergy* 2011;35(10):4197–208.
36. FitzPatrick M, Champagne P, Cunningham MF, Whitney RA. A biorefinery processing perspective: treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. *Bioresour Technol.* 2010;101(23):8915–22.
 37. Zakzeski J, Buijninx PCA, Jongerius AL, Weckhuysen BM. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chem Rev.* 2010;110(6):3552–99.
 38. Jackson G. Bagaço pré-tratado por explosão a vapor em escala industrial utilizando reator de 5000 litros – Usina Vale do Rosário. 2011.
 39. Ernesto VART, Ribeiro CA, Hojo O, Fertonani FL, Crespi MS. Thermal characterization of lignocellulosic residue from different sugarcane. *J Therm Anal Calorim.* 2009;97(2):653–6.
 40. Agarwal UP, Atalla RH. Vibrational spectroscopy. In *Lignins and Lignans*, Heitner C, Dimmel D, Schimidt JA, eds., Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group; 2009. 103–36 p.
 41. Li L, editor. *MALDI Mass spectrometry for synthetic polymer analysis*. Hoboken, NJ: John Wiley and Sons; 2010.
 42. Trimpin S, Keune S, Räder HJ, Müllen K. Solvent-free MALDI-MS: developmental improvements in the reliability and the potential of MALDI in the analysis of synthetic polymers and giant organic molecules. *J Am Soc Mass Spectrom.* 2006;17(5):661–71.
 43. de Melo EF, Alves KGB, Junior SA, de Melo CP. Synthesis of fluorescent PVA/polypyrrole-ZnO nanofibers. *J Mater Sci.* 2013;48(10):3652–8.
 44. Stuart BH. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons; 2004.
 45. Coates J, Ed R a M. Interpretation of infrared spectra – a practical approach. In: Meyers RA, editor. *Encyclopedia of analytical chemistry*. Chichester: John Wiley & Sons; 2000. p. 10815–37.
 46. Awal A, Sain M. Spectroscopic studies and evaluation of thermorheological properties of softwood and hardwood lignin. *J Appl Polym Sci.* 2011;122:956–63.
 47. Saliba EOS, Rodriguez NM, Morais SAL, Piló-Veloso D. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. *Ciência Rural.* 2001;31(5):917–28.
 48. Sun J, Sun X, Sun R, Fowler P, Baird M. Inhomogeneities in the chemical structure of sugarcane bagasse lignin. *J Agric Food Chem.* 2003;51(8):6719–25.
 49. Tejado A, Peña C, Labidi J, Echeverria JM, Mondragon I. Physicochemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresour Technol.* 2007;98(8):1655–63.
 50. Schrader B, editor. *Infrared and Raman spectroscopy – methods and applications*. New York: VCH Publishers; 1995.
 51. Mancera A, Fierro V, Pizzi A, Dumarçay S, Gérardin P, Velásquez J, Quintana G, Celzard A. Physicochemical characterisation of sugar cane bagasse lignin oxidized by hydrogen peroxide. *Polym Degrad Stab.* 2010;95(4):470–6.
 52. Xu F, Sun R-C, Zhai M-Z, Sun J-X, Jiang J-X, Zhao G-J. Comparative study of three lignin fractions isolated from mild ball-milled *Tamarix austromongolica* and *Caragana sepium*. *J Appl Polym Sci.* 2008;108(2):1158–68.
 53. Larkin PJ. *IR and Raman spectroscopy*. Elsevier Inc.; 2011.
 54. Toledano A, Garcia A, Mondragon I, Labidi J. Lignin separation and fractionation by ultrafiltration. *Sep Purif Technol.* 2010;71(1):38–43.
 55. Dimmel D. Overview. In: *Lignins and lignans*, Heitner C, Dimmel D, Schimidt JA, eds., Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group; 2010. 1–10 p.
 56. Sun XF, Sun R, Tomkinson J, Baird M. Preparation of sugarcane bagasse hemicellulosic succinates using NBS as a catalyst. *Carbohydr Polym.* 2003;53(4):483–95.
 57. Schimidt JA. Electronic Spectroscopy of Lignins. In: *Lignins and lignans*, Heitner C, Dimmel D, Schimidt JA, eds., Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group; 2009. 49–102 p.
 58. Piló-Veloso D, Nascimento E, Morais S. Isolamento e análise estrutural de ligninas. *Quim Nova.* 1993;16(5):435–48.
 59. Kubo S, Kadla JF. Effect of poly(ethylene oxide) molecular mass on miscibility and hydrogen bonding with lignin. *Holzforchung* 2006;60(3):245–52.
 60. Baker DA, Gallego NC, Baker FS. On the characterization and spinning of an organic-purified lignin toward the manufacture of low-cost carbon fiber. *J Appl Polym Sci.* 2012;124(1):227–34.
 61. Kurban Z, Lovell A, Jenkins D, Bennington S, Loader I, Schober A, Skipper N. Turbostratic graphite nanofibres from electrospun solutions of PAN in dimethylsulphoxide. *Eur Polym J.* 2010;46(6):1194–202.
 62. Sidorina AI, Druzhinina TV. Composition and properties of polyacrylonitrile solutions for nanofibre electrospinning processes. *Fibre Chem.* 2012;44(4):221–6.
 63. Bhattarai N, Edmondson D, Veisoh O, Matsen FA, Zhang M. Electrospun chitosan-based nanofibers and their cellular compatibility. *Biomaterials* 2005;26(31):6176–84.
 64. Du W, Chen H, Xu H, Pan D. Homogeneity of the PAN/DMSO/H₂O spinning solutions. *Fibers Polym.* 2009;10(3):290–4.
 65. Pakravan M, Heuzey M-C, Ajji A. A fundamental study of chitosan/PEO electrospinning. *Polymer (Guildf)* 2011;52(21):4813–24.

Synthesis of ZnO Nanoparticles Doped With Cobalt: Influence of Doping on the Magnetic and Fluorescent Properties

Henrique J. Sugahara¹, Etelino F. de Melo², Celso P. de Melo³,
Kleber G. B. Alves^{1,a}

¹Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco,
50670-901, Recife PE Brazil

²Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco,
Recife, PE 50670-901, Brazil

³Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco,
50670-901, Recife PE Brazil

^akleber.gbalves@ufpe.br

Keywords: Nanoparticles, Co doped ZnO, photoluminescence, magnetic properties.

Abstract. We have investigated the influence of cobalt doping on the luminescent and magnetic properties of ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), photoluminescence (PL) and by use of a vibrating sample magnetometer (VSM). XRD analyses revealed a standard ZnO wurtzite crystal structure and showed that the cobalt doped ZnO nanoparticles (ZnO:Co_NPs) were synthesized without impurities. The calculation based on the XRD shows the average crystallite sizes of ZnO to be in the 8-11 nm range. TEM images of ZnO and ZnO:Co indicated that these nanoparticles are nearly uniformly spherical with a diameter of about 10 - 15 nm. The PL spectra exhibited high [low] intensity in the UV [visible] region. While the PL shows a decreasing intensity with increasing doping doses, the peak at 544nm is not present in the cobalt-doped zinc oxide, and a the peak at 378 nm shifts to 390nm. The VSM measurement confirmed the presence of ferromagnetism and we observed an increase in the values of the saturation magnetization with increasing Co concentration.

Introduction

Zinc oxide (ZnO) is one of the most important semiconductor materials. This material exhibits a direct wide band gap (3.37 eV), large exciton binding energy (60 meV), n-type conductivity, is abundant in nature and environmentally friendly. Due these characteristics, ZnO has been an attractive semiconductor for many applications, such as solar cells, optical coatings, photo catalysts, electrical devices, devices, antibacterial coatings, active medium in UV semiconductor lasers and in gas sensors [1]. In recent years, many researchers have investigated the effect of transition metal doping in metal oxide nanoparticles [2, 3]. ZnO nanostructures doped with transition metals are currently the subject of numerous investigations in response to a strong demand for nanostructured optoelectronic, spintronic and magneto-optical devices [4-6]. Spintronics requires controlled conduction and high degree of spin polarization and in this sense transition metal doped zinc oxide samples are very interesting due to their spin and electronic multi-dimensional nanostructure [7].

The effect of cobalt doping onto the magnetic and optical properties of zinc oxide has been previously investigated [8, 9], but the effect of the concentration of cobalt doping has yet not been well established. Several wet-chemical processes have been developed to synthesize ZnO nanostructures. For example, air oxidation and thermal decomposition of inorganic complexes in organic solvents [10], basic solution conditions [11] and auto-combustion method [12]. In this paper, we have synthesized cobalt doped ZnO nanoparticles by a co-precipitation method and studied the influence of the dopant concentration on the structure and the optical and magnetic properties of the resulting nanomaterials.

Experimental

Chemicals used

Anhydrous zinc acetate 99.99% trace metal basis $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$ and anhydrous cobalt (II) acetate 99.99% trace metal basis $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co}$ were purchased from Sigma-Aldrich (USA). Methanol (Química Modena, Brazil) and ethanol (FMaia, Brazil) were used as received.

Synthesis procedure

Cobalt doped zinc oxide was prepared by a co-precipitation method [8]. For this 1% cobalt doped zinc oxide, 5.565 mmol of zinc acetate and 0.06 mmol of cobalt acetate were solubilized in 100 ml of methanol. At same time, 0.035 mmol of KOH was solubilized in 100 ml of methanol. In both cases, the dissolution was carried for over 2h under magnetic stirring in a round-bottom flask, fitted with a condenser, at 50°C. Then, both solutions were combined at the same time in a round-bottom flask fitted with a condenser, and maintained under magnetic stirring during 2h at 50°C. After that, the solution was cooled at room temperature and left to age for 48h. The precipitate was washed 6 times with deionized water and ethanol. Finally, the material was dried at 60°C to obtain nanoparticles of cobalt doped zinc oxide (ZnO:Co_NPs). The same procedure was carried out to synthesize 0.25% and 2% cobalt doped zinc oxide, as well as in the synthesis of pure zinc oxide, where naturally no cobalt acetate was used.

Characterization methods

The X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples were measured by using a Shimadzu XDR 7000 diffractometer with Cu-K α radiation ($\lambda=0.154$ nm). Transmission electron micrograph (TEM) images were taken with a Tecnai20 (FEI, USA) transmission electron microscope. Photoluminescence (PL) spectra were recorded using a PC1 spectrofluorimeter (ISS, EUA), under ambient conditions. The excitation wavelength was set at 350 nm. An EV7 vibrating sample magnetometer (MicroSense, USA) was used for magnetic characterization.

Results and Discussion

In Fig. 1 we show the XRD patterns of ZnO_NPs and ZnO:Co_NPs synthesized via the co-precipitation method. The Miller indices were specified above the corresponding peaks. All peaks were well indexed to hexagonal crystalline ZnO (JCPDS card No. 36-1451), revealing that Co was doped into the crystal lattice without changing the wurtzite structure of ZnO [13]. No diffraction peaks corresponding to Co or any Co-related phases were observed, in an indication that ZnO:Co_NPs single crystalline solid solution was been formed [14]. The crystallite size has been calculated from the full-width at half-maximum in the (101) reflection peak (strongest reflection) by applying the Scherrer equation [13]:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}, \quad (1)$$

where K is a constant ranging from 0.89 to 1.39, λ is the radiation wavelength, B the full-width at half maximum and θ the angle at maximum intensity (see Table 1). These values are consistent with the TEM results.

Table 1 Average crystallite size in ZnO and ZnO:Co nanoparticles calculated from Eq. 1

Sample	D (nm)
ZnO	8.3
ZnO:Co 0.25%	9.6
ZnO:Co 1%	8.6
ZnO:Co 2%	11.5

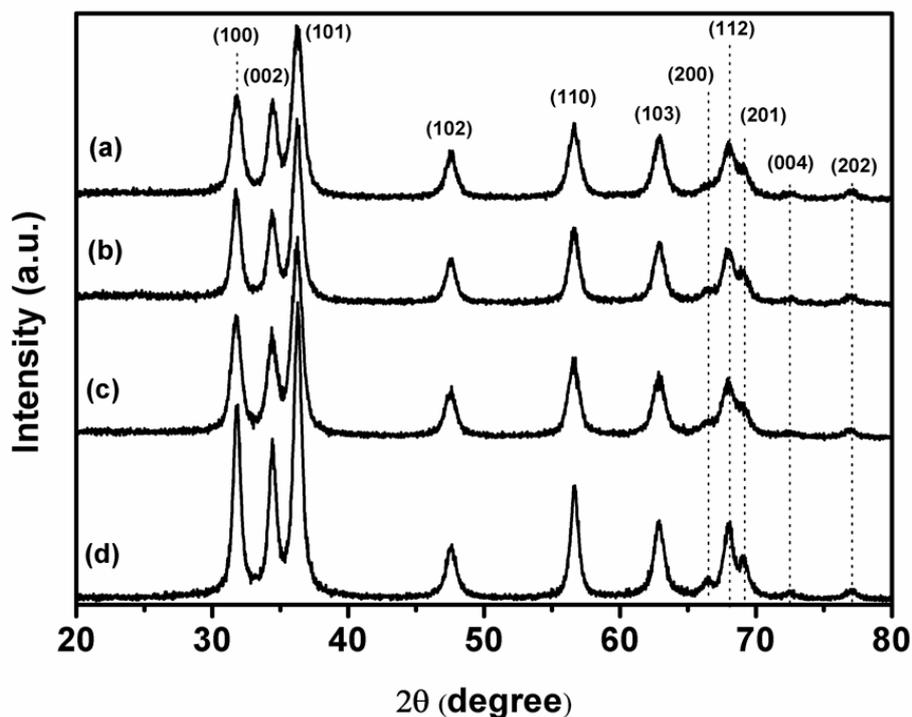


Fig. 1. Representative X-ray diffractogram of ZnO_NPs (a) and ZnO:Co_NPs samples with different cobalt concentration: 0.25 (b), 1 (c), 2% (d).

In Fig. 2 we present typical TEM images of the ZnO_NPs and ZnO:Co_NPs nanoparticles. As it can be easily seen, all the nanoparticles of size 10 – 15 nm were nearly uniformly spherical and tended to agglomerate. In addition, no significant changes in the particles size were observed in the TEM images as the Co concentration was increased.

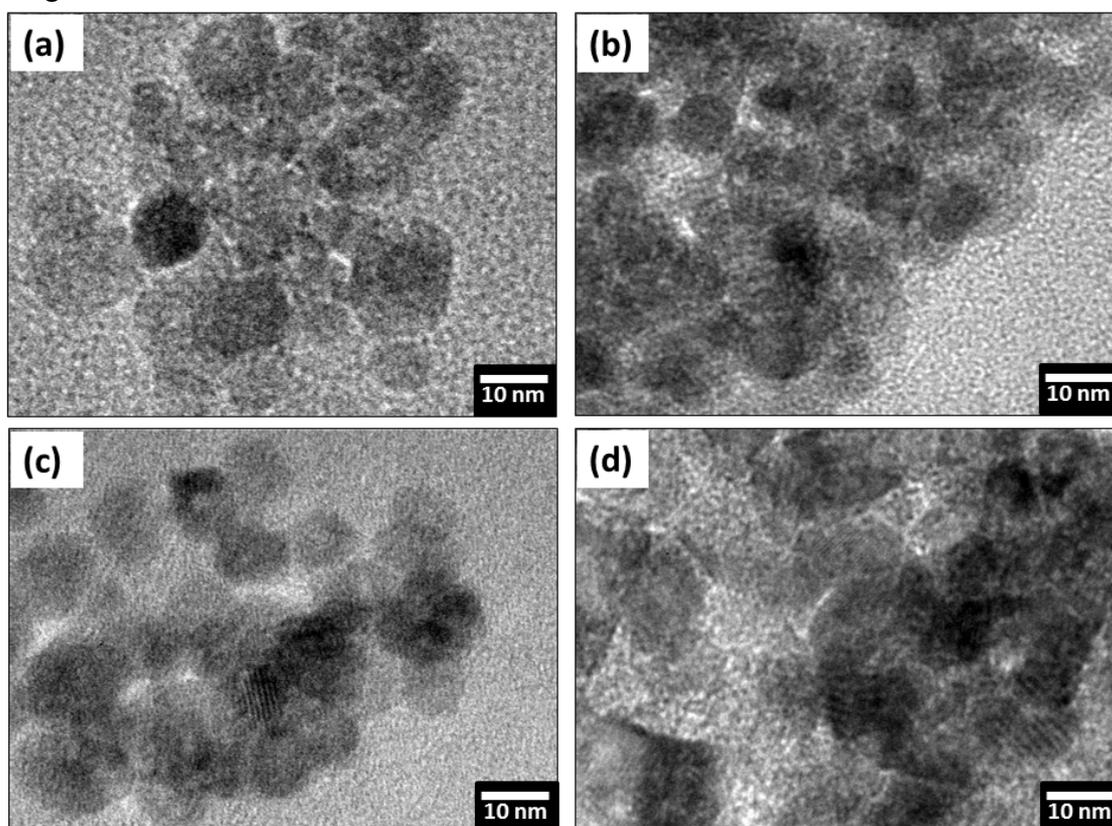


Fig. 2. TEM images of ZnO_NPs (a) and ZnO:Co_NPs samples with different cobalt concentration: 0.25 (b), 1 (c), 2% (d).

In Fig. 3 we present the PL spectrum of ZnO and ZnO:Co nanoparticles with an excitation wavelength at 350 nm, which is in agreement with the literature [15]. For the ZnO_NPs, one can see a relative sharp and strong UV emission band at 378 nm and a broad weak emission band in the green part of visible spectrum with a maximum intensity at 548 nm. In addition, the UV band is due to exciton emission, while the broad green emission band can be attributed to surface anion vacancies [15]. The PL spectrum also exhibits one additional weak peak at 430 nm, a feature that we attributed to band-edge free excitons [16]. The emission spectra of ZnO:Co with different concentrations are shown in Fig. 3, while in the doped samples the near UV band emissions are red-shifted when compared with those of the ZnO_NPs. In addition, the red shift occurs due to the dopant Co^{2+} ions substituted in Zn^{2+} ions [8]. While the PL shows a decreasing intensity, an effect proportional to the doping percentage, and the peak at 544nm was not found in the cobalt-doped zinc oxide. Taken together, these results indicate that the Co-doping increases the crystal quality of ZnO and that one can associate the visible emission to the surface defects [17].

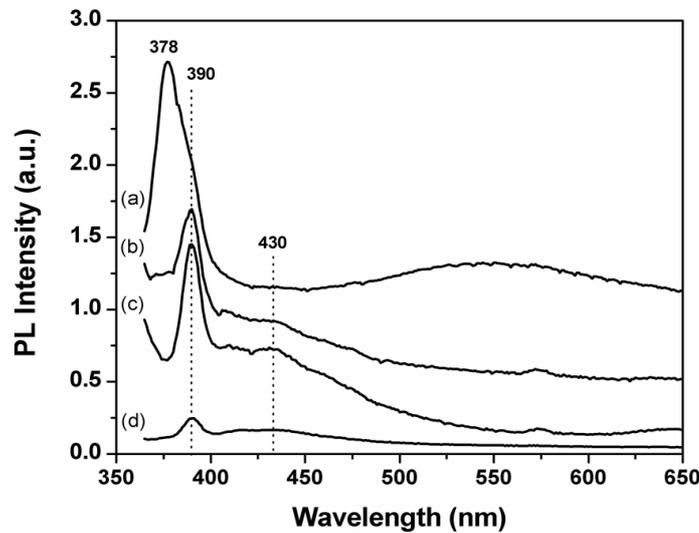


Fig. 3. PL spectrum of ZnO_NPs (a) and ZnO:Co_NPs samples with different cobalt concentration: 0.25 (b), 1 (c), 2% (d).

In Fig. 4 we show that all samples exhibit clear magnetic hysteresis loops indicating a room temperature ferromagnetism. There is an increase in the saturation magnetization with an increase in concentration of cobalt. The origin of ferromagnetism in ZnO:Co_NPs can be attributed to the exchange interaction between the localized magnetic dipole moments of the magnetic ions (localized d-spins of Co) and the free delocalized charge of current carriers [12].

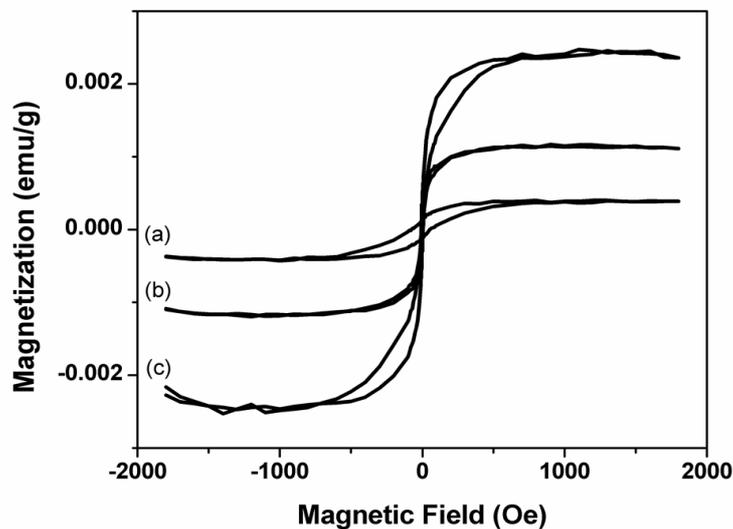


Fig. 4. Magnetic behavior of ZnO:Co_NPs samples with different cobalt concentration: 0.25 (b), 1 (c), 2% (d).

Conclusions

ZnO_NPs and ZnO:Co_NPs have been prepared by a co-precipitation method. The X-ray diffraction studies allowed us to identify the hexagonal (wurtzite) crystalline structure both for the pure as for the doped ZnO. TEM analysis showed that nanoparticles with sizes in the 10-15 nm ranges were produced. The UV near band emission wavelength was found to be red-shifted for ZnO:Co_NPs as compared to pure ZnO_NPs, while the peak responsible for the visible emission was not found in the cobalt-doped zinc oxide. From a VSM study we have established that ZnO:Co_NPs exhibits ferromagnetic behavior at room temperature, and that the corresponding saturation magnetization values are found to increase with the increase of the Co concentration in ZnO.

Acknowledgements

This work was supported by the Brazilian agencies CAPES and CNPq. Henrique Jun Sugahara is grateful for FACEPE scholarships. The authors thank Dr. Alexandre Ricalde Rodrigues of the Department of Physics of UFPE for the VSM measurements.

References

- [1] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan: *J. Appl. Phys.* Vol. 98 (2005), p. 1-
- [2] A.S.H. Hameed, C. Karthikeyan, S. Sasikumar, V.S. Kumar, S. Kumaresan, G. Ravi: *J. Mater. Chem. B* Vol. 1 (2013), p. 5950.
- [3] J.B. Cao, J.Q. Wu: *Mat. Sci. Eng. R* Vol. 71 (2011), p. 35.
- [4] P. Moontragoon, S. Pinitsoontorn, P. Thongbai: *Microelectron. Eng.* Vol. 108 (2013), p. 158.
- [5] G. Murtaza, R. Ahmad, M. S. Rashid, M. Hassan, A. Hussnain, M. A. Khan et al.: *Curr. Appl. Phys.* Vol. 14 (2014), p. 176.
- [6] M. Ungureanu, H. Schmidt, Q. Y. Xu, H. von Wenckstern, D. Spemann, H. Hochmuth, et. al.: *Superlattice Microst.* Vol. 42 (2007), p. 231.
- [7] R. Saravanan, K. Santhi, N. Sivakumar, V. Narayanan, A. Stephen: *Mater. Charact.* Vol. 67 (2012), p. 10.
- [8] V. Gandhi, R. Ganesan, H.H.A. Syedahamed, M. Thaiyan: *J. Phys. Chem. C* Vol. 118 (2014), p. 9715.
- [9] P.K. Sharma, R.K. Dutta, A.C. Pandey: *J Colloid. Interf. Sci.* Vol. 345 (2010), p. 149.
- [10] M. Yin, Y. Gu, I.L. Kuskovsky, T. Andelman, Y. Zhu, G.F. Neumark, et al.: *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 126 (2004), p. 6206.
- [11] M.S. Tokumoto, S. H. Pulcinelli, C.V. Santilli, A.F. Craievich: *J. Non-Cryst. Solids* Vol. 247 (1999), p. 176.
- [12] R. Elilarassi, G. Chandrasekaran: *J. Mater. Sci-Mater. El.* Vol. 24 (2013), p. 96.
- [13] K.G. B.Alves, J.F. Felix, E.F. de Melo, C.G. dos Santos, C.A.S. Andrade, C.P. de Melo: *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 125 (2012), p. E141.
- [14] P. Che, S.X. Liu, C.Y. Sun, H.L. Zhou, W.J. Li, J.K. Tang: *J. Magn. Magn. Mater.* Vol. 327 (2013), p. 28.
- [15] H.S. Al-Salman, M.J. Abdullah: *Mater. Sci. Eng. B Adv.* Vol. 178 (2013), p. 1048.
- [16] N. Padmavathy, R. Vijayaraghavan: *Sci. Technol. Adv. Mat.* Vol. 9 (2008), p. 1.
- [17] M.H. Li, J.P. Xu, X.M. Chen, X.S. Zhang, Y.Y. Wu, P. Li, et al: *Superlattice Microst.* Vol. 52 (2012), p. 824.