UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

JANILSON ALVES FERREIRA

SISTEMAS HÍBRIDOS LUMINESCENTES À BASE DE LANTANÍDEOS TRIVALENTES E ZWITTERÍON PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS EMISSORES DE LUZ

Recife

2018

JANILSON ALVES FERREIRA

SISTEMAS HÍBRIDOS LUMINESCENTES À BASE DE LANTANÍDEOS TRIVALENTES E ZWITERÍON PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS EMISSORES DE LUZ.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da UFPE como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Coorientadora: Prof. Dra. Beate Saegesser Santos

Recife

2018

Catalogação na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB4-1758

F383s Ferreira, Janilson Alves.

Sistemas híbridos luminescentes à base de lantanídeos trivalentes e zwitteríon para aplicação em dispositivos de luz / Janilson Alves Ferreira. – 2018.

81 f., fig.

Orientador: Severino Alves Júnior

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de materiais. Recife, 2018.

Inclui referências.

1. Eletroluminescência. 2. Lantanídeos. 3. Zwitteríons I. Alves Júnior, Severino. (Orientador) II. Título.

535.357 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2018-28

JANILSON ALVES FERREIRA

SISTEMAS HÍBRIDOS LUMINESCENTES À BASE DE LANTANÍDEOS TRIVALENTES E ZWITERÍON PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS EMISSORES DE LUZ.

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

Recife, 27 de fevereiro de 2018.

BANCA EXAMINADORA

_____

Profº. Dr. Severino Alves Júnior (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

_____

Profº. Dr. Eduardo Henrique lago Falcão (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

_____

Profª. Dra. Suzana Pereira Vila Nova (Examinadora Externa)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora, bem como às suas respectivas representações na terra, meus pais José e Beatriz.

Ao professor Júnior, pela orientação e ao seu grupo de pesquisa.

Aos meus irmãos Vaninha, Janiele, Bil e Van. Também aos meus pequenos Caio, Geovanna, Bruno, Heloísa, Bianca, Rikelme e Matheus pelas energias positivas.

À Talita Jordanna, pela (General)sidade a qual me inseriu no mundo da luminescência.

A Jonas (Gordo), pela fraternidade e pela infinita compreensão. Este trabalho é dedicado a você!

A Elenildo (ora Elelindo, ora Elelixo).

À Ângela (Anginha), por fazer sempre parte de minha vida como um verdadeiro anjo.

Aos professores Eduardo, Beate e Patrícia pela competência, amizade e simplicidade.

Aos meus grandes amigos conquistados na UFPE: Valmir, "Rwôsely", Karol, Maysa, Jeice, Letícia, Natália, Edson, Rodolfo, Suely, Lúbia, Cecília, Leonis, Ricardo, Cícero, Maradona, Rafael, Yago, Ohanna, Yuri, Marcos e Roberta.

A Italcy, pela amizade e continuidade acadêmica que funciona com tanta harmonia.

Àqueles que me distraíram e tornaram meus dias mais alegres: Saymo, Andreza, Amanda, Felipe mudo, Ramon, Fabito, Dora e Branca.

Ao professor Marcos Cremona e ao seu grupo de pesquisa do laboratório de optoeletrônica molecular da PUC-Rio, especialmente a Harold, Giulia e Bia. E aos amigos que me receberam de braços abertos no Rio de Janeiro: Tibério, Alexandre e Alex.

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

“Eu sou de uma terra que o povo padece
Mas não esmorece e procura vencer.
Da terra querida, que a linda cabocla
De riso na boca, zomba no sofrer
Não nego meu sangue, não nego meu nome
Olho para a fome, pergunto o que há?
Eu sou brasileiro, filho do Nordeste,
Sou cabra da Peste, sou do Ceará”.

Patativa do Assaré

RESUMO

Neste trabalho é apresentada uma nova rota sintética para obtenção de líquidos viscoelásticos luminescentes à base de íons lantanídeos trivalentes (Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}) complexados com Zwitterion (ZI) 3-(1metilimidazólio-1-il)butano-1-sufonato, onde este atua como ligante. Os líquidos luminescentes foram obtidos através de uma rota de rápida execução e a 25 ºC. As análises termogravimétricas mostraram a estabilidade térmica dos sistemas desenvolvidos até aproximadamente 200 ºC. As análises estruturais de FTIR (estiramentos em 1170 e 1300 cm^{-1} relacionadas às ligações S=O do terminal de coordenação), ^{1}H e Raman, mostraram resultados referentes à interação do zwitteríon com os metais lantanídeos, evidenciando a complexação a partir do terminal sultona. A espectroscopia de absorção no ultravioleta mostrou que os complexos apresentam uma similaridade em relação à suas bandas de absorção associadas a estrutura do líquido iônico, centradas em 239 e 280 nm. As propriedades fotofísicas (alto grau de pureza de cor, elevado tempo de vida e estreita largura de bandas), aliadas à estabilidade térmica e ao comportamento reológico de boa trabalhabilidade, impulsionou que estes sistemas fossem inovadores ao serem aplicados em dispositivos eletroluminescentes (classificados como PLEC's), já que a união dos materiais de partida da síntese ainda não foi, até então, reportada na literatura com tal aplicação. Foi conseguido a deposição dos líquidos viscoelásticos em forma de filmes finos, sem que houvessem alterações em seu desempenho fotofísico, e para testes em dispositivos eletroluminescentes foi empregado apenas o sistema contendo o íon Térbio. As curvas características de corrente *versus* tensão (I x V) dos dispositivos fabricados apresentaram baixo desempenho à passagem de corrente, operando com um fluxo de corrente máximo de 0.008 mA e tensões de 17 Volts.

Palavras-chaves: Eletroluminescência. Zwitteríons. Lantanídeos. PLEC's.

ABSTRACT

In this work, a new synthetic route for obtaining luminescent liquid based on trivalent lanthanide ions (Eu3 +, Gd3 +, Tb3 +) complexed with Zwitterion (ZI) 3- (1-methylimidazolium-1-yl) butane-1-sufonate is presented. acts as a binder. The luminescent liquids were obtained through a fast-moving route and at 25 ° C. The thermogravimetric analyzes showed the thermal stability of the developed systems up to approximately 100 ºC. The thermogravimetric analyzes showed the thermal stability of the developed systems up to approximately 100 ºC. Structural analyzes of FTIR (stretches at 1170 and 1300 cm -1 related to the S = O bonds of the coordination terminal), 1H and Raman, showed results regarding the interaction of the zwitterion with the lanthanide metals, evidencing the complexation from the sultone terminal. Ultraviolet absorption spectroscopy showed that the complexes show a similarity to their absorption bands associated with ionic structure, centered at 239 and 280 nm. The photophysical properties (high color purity, high life span and narrow bandwidth) coupled with the thermal stability and the rheological behavior of good workability led to the development of these systems when they were applied in electroluminescent devices (classified as PLEC's), since the union of the starting materials of the synthesis has not yet been reported in the literature with such application. The deposition of viscoelastic liquids in the form of thin films was achieved, without changes in their photophysical performance, and for tests on electroluminescent devices only the system containing the Terbio ion was used. The characteristic curves of current versus voltage (I x V) of the fabricated devices presented low performance at current flow, operating at a maximum current flow of 0.008 mA and voltages of 17 Volts.

Keywords: Electroluminescence. Zwitterions. Lanthanides. PLEC's.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Decréscimo dos raios iônicos dos íons TR^{3+}. 19
Figura 2: Diagrama de Jablonski ilustrando os estados energéticos (S_0, S_1, T_0) de um composto e as transições entre eles. 22
Figura 3: Esquematização do efeito antena entre um ligante e um íon TR^{3+}. 26
Figura 4: Estrutura química do zwitteríon 3-(1metilimidazólio-1-il)propano-1-sufonato. 28
Figura 5: Funções padrão de colorimetria (*CMFs*) de 1931 da CIE. 30
Figura 6*:* Perfil de escoamento de um líquido viscoso ideal. 33
Figura 7*:* Perfil reológico de líquidos viscosos. 35
Figura 8*:* Estrutura de um OLED tricamadas. 36
Figura 9*:* Etapas da eletroluminescência em OLED's. 37
Figura 10*:* Etapas da eletroluminescência em PLEC's. 39
Figura 11*:* Estrutura química do PEDOT. 41
Figura 12*:* Ilustração do processo de litografia do ITO (LIU, 2011). 46
Figura 13: Complexos de TR^{3+} com LI sob (A) iluminação solar e (B) iluminação ultravioleta. 49
Figura 14: Estrutura molecular do ligante 3-(1metilimidazólio-1-il)butano-1-sufonato. 50
Figura 15: Espectro de RMN de ^{1}H para o líquido iônico (IL). 51
Figura 16: Espectro de RMN de ^{13}C para o líquido iônico (IL). 51
Figura 17: Espectro de RMN de ^{13}C para o EuLI. 52
Figura 18: Espectro de RMN de ^{13}C para o TbLI. 53
Figura 19: Espectro de RMN de ^{13}C para o GdLI. 54
Figura 20: Espectro de RMN de ^{13}C para o EuGdTbLI. 54
Figura 21: Espectro de FTIR para o LI e para os complexos de lantanídeos. 56
Figura 22: Estrutura proposta a partir da geometria do estado fundamental, usando o modelo Sparkle/RM1, para o Eu-Z. (A) ambiente de coordenação do Eu^{3+} e (B) poliedro de coordenação. 57
Figura 23: Espectro de Raman para o LI e para os complexos de lantanídeos preparados neste estudo. 58
Figura 24: Espectro de absorção do LI e dos complexos de lantanídeos. 59
Figura 25: Perfis termogravimétricos para o LI e para os complexos de lantanídeos. 61
Figura 26: Comportamento Newtoniano dos complexos de lantanídeos. 62

Figura 27: Curvas Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento dos complexos de lantanídeos. 63
Figura 28: G' e G" *versus* frequência angular dos sistemas preparados. 64
Figura 29: Espectro de excitação e emissão do composto EuLI. 65
Figura 30: Tempo de vida do composto EuLI. 66
Figura 31: Espectro de excitação e emissão do composto TbLI. 67
Figura 32: Tempo de vida do composto TbLI. 67
Figura 33: Espectro de excitação e emissão do LI e do composto GdLI. 68
Figura 34: Espectro de emissão do composto EuGdTbLI. 69
Figura 35: Tempo de vida do sistema EuGdTbLI excitado em: 395 nm **(A)** e 370 nm **(B).** ..69
Figura 36: Diagrama de cromaticidade dos sistemas EuLI, GdLI, TbLI e do sistema EuGdTbLI excitado em 370 nm e 395 nm. 70
Figura 37: Espectros de emissão do composto EuLI na forma fluida e em filme fino. 71
Figura 38: Fotoluminescência do composto TbLI após a deposição deste sobre substrato de quartzo. 71
Figura 39: Espectros de emissão do composto EuLI na forma fluida e em filme fino. 72
Figura 40: Dispositivos contendo o sistema TbLI, antes e após revestimento impermeabilizante. 73
Figura 41: Curvas características da corrente em função da tensão IxV para o dispositivo de Tb. 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes e solventes para sintetização dos géis. 42
Tabela 2: Composição elementar dos complexos de lantanídeos. 49
Tabela 3: Deslocamentos de RMN do LI e dos complexos de lantanídeos. 55
Tabela 4: Temperaturas referentes aos eventos térmicos do LI e dos complexos luminescentes..... 61

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

∂V	Variação da velocidade entre partículas de um fluido
∂y	Distância entre camadas de um fluido
A	Área de cisalhamento
Alq3	*Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium*
A_{NR}	Taxa de decaimento energético não-radiativo
A_{RAD}	Taxa de decaimento energético radiativo
A_T	Taxa de decaimento energético total
C	Carbono
CBB	Camada Bloqueadora de Buracos
Ce	Cério
CEL	Camada Eletroluminescente
CI	Conversão Interna
CIB	Camada Injetora de Buracos
CIE	Comission Internationale l'Éclairage
CIE	Camada Injetora de Elétrons
CIS	Cruzamento Intersistemas
CTB	Camada Transportadora de Buracos
CTE	Camada Transportadora de Elétrons
CVD	*Chemical Vapour Deposition*
DE	Dipólo Elétrico
DM	Dipólo Magnético
EI	Energia de Ionização
EO	Eletrônica Orgânica
Eu	Európio
eV	Elétron-volts
F	Força necessária para deslocar um fluido
f-f	Transição intra subnível eletrônico *f*
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
G'	Módulo de armazenamento
G"	Módulo de perda
Gd	Gadolínio
H	Hidrogênio
HOMO	*Highest Occupied Molecular Orbital*
i	Corrente elétrica
ITO	*Indium Tin Oxide*
J	Momento Angular Total
L	Momento Angular Orbital Total
LED	*Ligth-Emitting Diode*
Ln	Lantânio
Lu	Lutércio
LUMO	*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*
ME	Microestados
MT	Metais de transição
MTCD	1-(3-metilfenil)-1,2,3,4tetrahidroquinolina-6-carboxialdeido-1,1'difenilhidrazona
N	Nitrogênio
O	Oxigênio

ºC	Graus Celcius
OLED	*Organic Ligth-Emitting Diode*
PEDOT	*Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)*
PLD	*Physical Vapor Deposition*
PLEC´s	*Polymer Ligth-emitting Eletrochemical Cells*
PLED	*Polymer Organic Light-Emitting Diode*
ppm	partes por milhão
q	Rendimento quântico de emissão
RGB	Red, Green, Blue
RMN	Ressonancia Magnética Nuclear
S	Momento Angular Spin Total
S	Estado Singleto
S	Enxofre
Sc	Escândio
SMOLED	*Small Molecule Organic Light-Emitting Diode*
T	Estado Tripleto
T	Tensão cisalhante
Tb	Térbio
TGA	Análise Termogravimétrica
TR	Terras Raras
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
V	Tensão
v	velocidade
x, y, z	Coordenadas de cromaticidade
Xe	Xenônio
Y	Ítrio
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação
Z	Número atômico
ZI	Zwitteríon
$^{\delta}$	Deslocamento Raman
η	Taxa de radiação emitida
η	Viscosidade aparente
λ	Comprimento de onda
λ_{em}	Comprimento de onda de emissão
λ_{exc}	Comprimento de onda de excitação
φλ	Função de estímulo da cor da luz
ω	Frequência angular
$\bar{x}, \bar{y}\ e\ \bar{z}$	Funções de cor

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15
2 OBJETIVOS 17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 18
3.1 Terras Raras 18
3.1.1 Luminescência dos íons lantanídeos 21
3.1.2 Características espectroscópicas dos íons lantanídeos 23
3.1.3 Efeito antena 25
3.2 Líquidos Iônicos 27
3.3 Compostos de coordenação 28
3.4 Diagrama de Cromaticidade CIE 29
3.5 Conceitos de reologia 31
3.6 Dispositivos orgânicos emissores de luz 35
4 MATERIAIS E MÉTODOS 42
4.1 Síntese dos nitratos de lantanídeos 42
4.2 Síntese dos complexos de lantanídeos 43
4.3 Técnicas de Caracterização 44
4.3.1 Caracterização Química 44
4.3.2 Caracterização Estrutural 44
4.3.3 Caracterização Térmica 45
4.3.4 Caracterização Fotofísica 45
4.3.5 Caracterização Mecânica 45
4.4 Montagem dos dispositivos 46
4.4.1 Preparação e limpeza dos substratos 46
4.4.2 Deposição dos filmes finos 47
4.4.3 Caracterização Elétrica 48
5 RESULTADOS E DICUSSÃO 49
5.1 Análise Elementar 49
5.2 Ressonância Magnética Nuclear dos Complexos 50
5.3 Espectroscopia de Infravermelho 55
5.4 Espectroscopia Raman 57
5.5 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta 59
5.6 Análise Termogravimétrica 59
5.7 Medidas Reológicas 62
5.8 Propriedades Fotoluminescentes 64

5.9 Medida de corrente elétrica pela tensão (IxV) 72
6 CONCLUSÕES 74
7 PERSPECTIVAS FUTURAS 75
REFERÊNCIAS 76

1 INTRODUÇÃO

As necessidades do mundo moderno por sistemas tecnológicos que surpreendam e facilitem a vida dos seres humanos vêm despertando cada vez mais a curiosidade dos cientistas em conhecer, e das indústrias em fornecer. O avanço tecnológico relacionado aos dispositivos eletroluminescentes ganhou um impulso nas últimas três décadas com o conhecimento da eletrônica orgânica (EO). Esta área tem se configurado como tema de interesse para diversos países e movimentando um mercado de bilhões de dólares.

Dentro desta área de pesquisa, os PLECs (Células Eletroquímicas Poliméricas Emissoras de Luz) têm se destacado devido, principalmente, à características tais como o baixo custo e a facilidade de produção, bem como da alta eficiência e da possibilidade de serem fabricados sobre substratos flexíveis, tornando-os promissores na disputa por dispositivos luminescentes.

Há diversas estruturas nas quais podem ser obtidos dispositivos ópticos (mono, bi, tri e multicamadas), existindo uma infinidade de maneiras de se combinar essas camadas, buscando o melhor desempenho do dispositivo. A camada de maior interesse nesse tipo de material é a camada eletroluminescente (CEL). Nos últimos anos, ocorreu um grande número de atividades de pesquisas relacionadas aos dispositivos orgânicos com capacidade de emitir luz, baseados nos complexos de terras raras devido à alta pureza de cor e também devido a capacidade de serem eficientes emissores na região visível do espectro.

Em comparação com os diversos sistemas contendo íons lantanídeos, os filmes finos apresentam vantagens como aumento deslocamento de Stokes, maior tempo de vida do estado excitado, e uma menor sensibilidade ao envelhecimento do material (GRAFION, *et al.*, 2012). Estas espécies químicas apresentam alta absorção da radiação incidente, além de proteger os íons metálicos de agentes supressores da luminescência, como por exemplo, moléculas de solvente. A energia absorvida pelo cromóforo é eficientemente transferida para centros metálicos próximos, aumento a taxa da emissão radiativa do sistema (DAS, CHATERJEE e NANDI, 2014). Dentre potenciais cromóforos estão os líquidos iônicos.

Os zwitteríons são, geralmente uma classe de líquidos iônicos (LI), formados por cátions orgânicos e ânions inorgânicos e apresentam ponto de fusão abaixo de 100°C, podem associar suas propriedades com características dos íons metálicos a fim de construir materiais com propriedades fotofísicas/ópticas, magnéticas e/ou catalíticas (BINNEMANS, 2007). Dentre os

inúmeros cátions orgânicos utilizados na elaboração de líquidos iônicos, os sais de imidazólio N,N'-disubstituídos são os mais comuns. Estas espécies químicas formam sistemas liotrópicos, que são muito interessantes para formação de cristais líquidos devido a organização supramolecular desses líquidos, que é explicada pelas interações íon-íon, e principalmente pelas ligações de hidrogênio. Os zwitteríons apresentam também pressão de vapor desprezível (o que implica numa baixa toxicidade), estabilidade térmica e química, alta condutividade, ampla janela de potencial eletroquímico (LE BIDEAU, VIAU e VIOUX, 2011). Derivados de imidazólio são importantes componentes para construção de diversos materiais e favorecem a elaboração de materiais macios por não empacotarem a baixas temperaturas.

Apesar dos progressos realizados no desenvolvimento de PLEC's, não é reportada na literatura a incorporação de íons lantanídeos em zwitteríons para construção destes dispositivos eletroluminescentes. Assim esta pesquisa vem tratar do encapsulamento orgânico de íons lantanídeos trivalentes (Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}), caracterizá-los quantos às suas propriedades estruturais, térmicas, reológicas e aplicá-los aos PLEC's.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral testar um dispositivo híbrido emissor de luz com estrutura bicamada, sendo a camada eletroluminescente deste dispositivo, ainda não reportada na literatura com tal finalidade, formada por um líquido viscoelástico, composto por íons lantanídeos trivalentes (Eu^{3+}, Tb^{3+} e Gd^{3+}) como centros fotoemissores e um zwitteríon atuando como cromóforo.

Apresentando os seguintes objetivos específicos:

Propor uma rota de obtenção de líquidos viscoelásticos à base de íons lantanídeos trivalentes coordenados por zwítteríons (líquidos iônicos);

Obtenção de filmes finos do sistema desenvolvido e posteriormente testá-lo como dispositivo eletroluminescente;

Análise do comportamento dos dispositivos eletroluminescentes construídos a partir de medidas de corrente elétrica pela tensão (I x V).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Terras Raras

Os elementos aos quais se caracterizam pelo preenchimento progressivo do antepenúltimo nível energético, 4f, e apresentam propriedades bastante semelhantes entre si, compreendem a série dos elementos lantanídeos (Ln), e quando a estes são incluídos os elementos do bloco d, Lantânio (La Z=57), Escândio (Sc Z=21) e o Ítrio (Y Z=39), tem-se o grupo conhecido como "terras raras" (LEE, 1999). A denominação atribuída a este grupo é imprópria, pois os elementos que o compõem não são particularmente raros e ocorrem na natureza, com exceção do elemento Promécio, que não possui isótopos estáveis. Foram assim denominados pelo fato de que em sua descoberta, no final do século XVIII, os óxidos eram simplesmente conhecidos como terra por se assemelharem a esta. Já a dificuldade de transformá-los em metais permitiu que os qualificassem como raros (ATKINS, 2003)

Os elementos que constituem o grupo Terras Raras (TR) apresentam tipicamente número de oxidação 3+ e consequentemente configurações do tipo [Xe] $4f^n$. Seria possível estimar que na série dos lantanídeos, a partir do elemento Cério até o Lutécio, suas configurações fossem obtidas adicionando 1 elétron sucessivamente a cada um destes. Porém, para os elementos Ce, Gd e Lu é mais favorável que haja um deslocamento do elétron presente no nível 5d para o nível 5f (HUHEEY; KEITER, 1993).

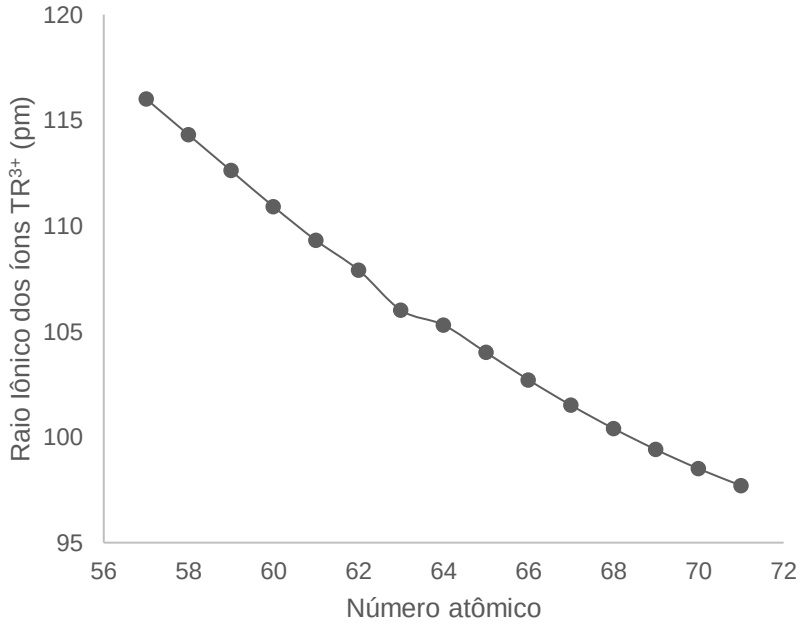
Na série dos Lantanídeos, as energias de ionização (EI) servem como base para entender as variações energéticas dos orbitais em relação ao aumento do número atômico. O processo de ionização do íon Ln^{2+} para Ln^{3+} implica dizer que o terceiro elétron removido do Ln^{2+} é advindo da subcamada $5d^1$ e desta forma revelando que os orbitais 4f apresentam menos energia quando comparados aos orbitais 5s e 5d (BÜNZLI; J-CG; CHOPPIN, 1989). Estando então descrita a terceira energia de ionização e previamente sabido que a quarta EI é aproximadamente duas vezes maior que a terceira, estes íons poderão ser encontrados em sua forma trivalente, apresentando orbitais $5s^2$ e $5p^6$ mais externos, além do orbital 6p vazio. Deste modo ocorrerá uma proteção dos elétrons $4f^n$ da vizinhança química praticado por esses orbitais mais externos, este fenômeno é conhecido por efeito de blindagem (ATKINS, 2003).

O efeito de blindagem sobre os orbitais $4f^n$ provocado pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$ tem uma implicação direto sobre a estrutura dos níveis energéticos dos íons terras raras trivalentes (TR^{3+}) e dificultam a eficiência das sobreposições com os orbitais dos ligantes. Os raios atômicos dos

elementos lantanídeos são determinados pelos elétrons dos orbitais que blindam os orbitais 4f, que por sua vez não age em reciprocidade numa blindagem mútua. Como o preenchimento destes orbitais dentro da série lantanídica ocorre da esquerda para a direita, faz com que a carga nuclear efetiva aumente numa proporção superior à repulsão intereletrônica, assim o raio iônico apresenta uma tendência em diminuir concomitantemente ao aumento do número atômico, possibilitando uma diminuição equivalente a 20%, como mostrado na figura 1. Esse efeito é conhecido como contração lantanídica (LEE, 1999).

O desdobramento que ocorre nos subníveis de energia provocados pelo campo cristalino nos íons TR^{3+} é menos significativo que aquele provocado pelo acoplamento spin-órbita. Atribui-se a esta propriedade a semelhança dos níveis energéticos dos íons TR^{3+} à estrutura de um íon livre. Enquanto que nos complexos de metais de transição, a energia associada ao acoplamento spin-órbita é menor que a energia associada ao hamiltoniano do campo cristalino (NASCIMENTO, 1985).

Figura 1: Decréscimo dos raios iônicos dos íons TR^{3+}.



Fonte: Próprio autor.

A pouca representatividade energética do campo ligante é devido à fraca perturbação do ambiente químico sobre os elétrons dos orbitais 4f dos íons terras raras trivalentes, evidenciando a principal característica dos níveis energéticos deste grupo, bandas estreitas de emissão e absorção, como resultado das transições intraconfiguracionais $4f^n$-$4f^n$, apresentando comportamento de linhas, como as que são observadas em espectros atômicos (LEE, 1999).

A quantificação das energias dos níveis fundamentais e excitados dos íons TR^{3+} é estimada a partir das informações espectrais de compostos que contém estes íons e essas informações são necessárias para o entendimento da elevada luminescência que estes complexos apresentam. Para tanto, considera-se as diferenças energéticas dos níveis e estados excitados dos íons TR^{3+} e dos ligantes, respectivamente (ZHANG, *et al*., 2006).

Os termos espectroscópicos, número de microestados e níveis de energia são fundamentalmente importantes no estudo da espectroscopia eletrônica de íons TR^{3+} em compostos coordenados. Estes parâmetros não podem ser descritos apenas com as informações fornecidas pelos quatro números quânticos que descrevem um átomo hidrogenóide. Logo, são introduzidos novos números quânticos, capazes de descrever a disposição eletrônica de um átomo ou íon (ATKINS, 1991).

A interação spin-órbita de cada elétron $4f^n$ individualmente é tão pequena nos íons TR^{3+} que sua expressividade é percebida apenas após a combinação dos números quânticos *l* e *s* que resultarão nos novos números quânticos L e S, onde $L = \sum li$ e corresponde ao momento angular orbital total, variando de -L até +L e deve ser representado pelas seguintes letras maiúsculas do alfabeto correspondente ao valor de L: S = 0, P = 1, D = 2, F = 3, G = 4, H = 5, I = 6, K = 7... O número $S = \sum si$ corresponde ao momento angular de spin total, assumindo valores de –S a +S. a partir do valor de S obtém-se a multiplicidade de spin, dada por 2S + 1. O termo espectroscópico então é representado por ^{2S+1}L.

Um nível energético é descrito a partir do acoplamento entre L e S que resulta em um outro número quântico, J, que corresponde ao momento angular total e é representado na forma $^{2S+1}L_J$, em que J assume valores que podem variar em: $|L+S|$, $|L+S-1|$, ..., 0, ..., $|L-S+1|$, $|L-S|$. Como L e S se acoplam para fornecer a exata descrição do momento angular total, diz-se que estes são bons números quânticos (BÜNZLI; J-CG; CHOPPIN, 1989).

O estado fundamental de um íon ou átomo é definido pela regra de Hund, onde é declarado que o termo fundamental será aquele que apresentar a máxima multiplicidade de spin e no caso de dois estados apresentarem a mesma multiplicidade de spin, o estado fundamental será aquele com o maior de L. $J = |L-S|$ será o valor atribuído ao subnível de menor energia de configurações eletrônicas que apresentem número de elétrons menor ou igual ao da subcamada semipreenchida e $J=|L+S|$ será empregado para configurações onde o número de elétrons é superior ao da subcamada semipreenchida.

Um átomo ou íon com um total de elétrons equivalentes *n* em uma subcamada *l*, terá o número de microestados (ME) possíveis expressos por:

$$ME = \frac{(4l+2)!}{n!\,(4l+2-n)!} \quad (1)$$

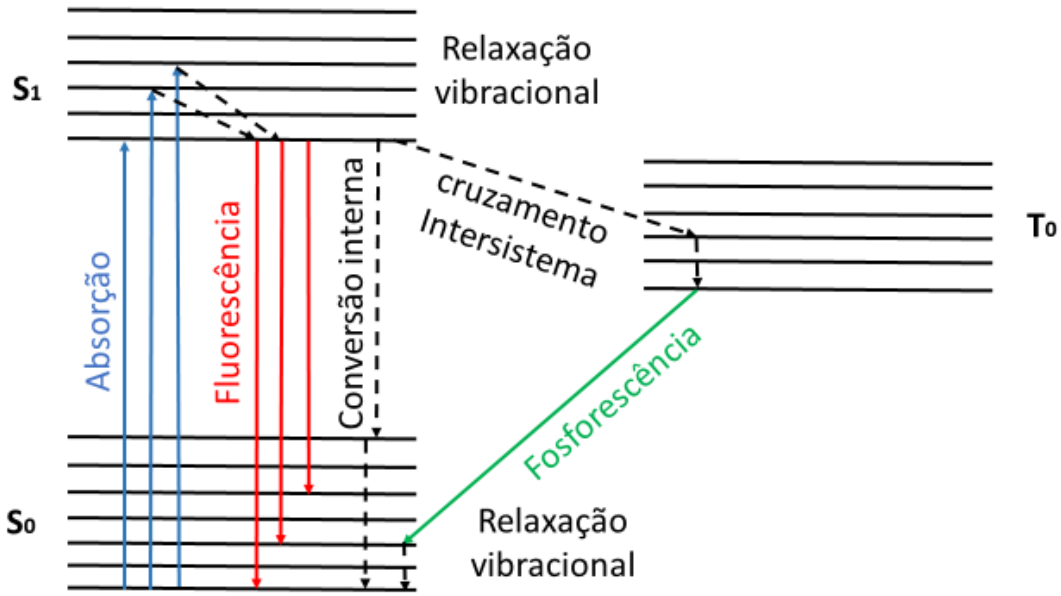
3.1.1 Luminescência dos íons lantanídeos

A luminescência, presente na vida dos seres humanos, foi denominada no final do século XIX como sendo "Todo fenômeno luminoso não condicionado ao aumento da temperatura, que ocorre em função da diferença energética entre os estados quânticos emissores e o estado fundamental (GAMEIRO, 2002). Ocorre a partir da absorção de energia fornecida por uma fonte adequada que pode ser através da radiação eletromagnética ou por feixes de elétrons (NIYAMA, *et al*., 2004).

Existem vários tipos de luminescência e a energia utilizada para excitação é determinante na diferença entre elas. Por exemplo, a catodoluminescência, excitada a partir de feixes de elétrons; a eletroluminescência a partir de um campo elétrico; a quimioluminescência que ocorre a partir de reações químicas; a termoluminescência, gerada a partir de energia térmica e a fotoluminescência, excitada através de fótons ultravioleta e agrupa tanto a fluorescência quanto a fosforescência (BLASSE; GRAMBMAIER, 2012) que apesar da similaridade de excitação, diferem entre si pelas transições de energia responsáveis por seus eventos luminescentes, onde a fluorescência não envolve mudança de spin eletrônico, já na fosforescência o spin apresenta mudança de spin.

A energia absorvida através de um fóton por uma molécula é transferida por meio de vários mecanismos. O diagrama de Jablonski permite uma visualização teórica da fotoluminescência, disposta na figura 2. No diagrama é possível observar que quando uma molécula absorve um fóton, há uma promoção do estado fundamental S_0 para um estado excitado S_1 e quando o fóton é emitido, sua energia diminui em quantidade igual (DOUGLAS, SKOOG e TYMOTLY, 2002).

Figura 2: Diagrama de Jablonski ilustrando os estados energéticos (S_0, S_1, T_0) de um composto e as transições entre eles.



Fonte: Próprio autor, adaptada de Ramos (et al., 2015).

Após a absorção, pode ocorrer um processo de relaxação vibracional para o nível mais baixo de S_1. No nível S_1, vários processos podem acontecer, como por exemplo a Conversão Interna (CI), consistindo num decaimento para um nível vibracional S_0 que possua a mesma energia de S_1, podendo essa relaxar ao estado vibracional fundamental e através de colisões, transferir sua energia para moléculas vizinhas. Pode haver um Cruzamento Intersistemas (CIS), em que a molécula passa de um estado singleto excitado S_1 para um nível vibracional excitado tripleto T_1 e a partir de aí sofrer um segundo cruzamento Intersistema para o nível S_0 e em sequência uma relaxação sem radiação. As transições $S_1 \rightarrow S_0$ (radiativa) e $T_1 \rightarrow S_0$ (não-radiativa) são chamadas de fluorescência e fosforescência, respectivamente e elas podem terminar em qualquer um dos níveis vibracionais S_0, não necessariamente no estado fundamental. A energia da fluorescência é maior que a da fosforescência, ocorrendo em comprimento de onda menores (EWING, 1972).

Praticamente todos os íons lantanídeos exibem propriedades luminescentes, com exceção do Lantânio e do Lutécio, onde não há atuação das transições f-f em virtude de suas configurações La ($4f^0$) e Lu ($4f^{14}$) (ATKINS, 2010).

As propriedades dos elementos lantanídeos permitem que estes sejam aplicados diferentes áreas com aplicações também distintas, um exemplo geral dessas aplicações pode ser observado a partir da luminescência proveniente da excitação por radiação ultravioleta de compostos dos íons lantanídeos trivalentes. Essa luminescência corresponde às transições 4f-4f do íon (LEE, 1999).

A primeira pesquisa relacionada às propriedades luminescentes dos lantanídeos aconteceu através do estudo da catodoluminescência do fósforo Gd_2O_3:Eu. Isso permitiu o estudo de outros fósforos para que fossem otimizadas as gerações de luminescência às necessidades que surgiam. Neste contexto, ocorre uma rápida evolução da química de lantanídeos e solicitação destes em inúmeras áreas de pesquisas, tais como, compostos luminescentes, química de coordenação, química analítica e ambiental, dentre outras (BELLUSCI, 2005).

3.1.2 Características espectroscópicas dos íons lantanídeos

Segundo a regra de seleção de Laporte, transições eletrônicas entre estados de mesma paridade (p-p, d-d, f-f) são proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico (DE), deste modo, as transições 4f-4f características dos lantanídeos, são proibidas tanto no íon livre como em sítios centro-simétricos (GAMEIRO, 2002). Se tratando dos lantanídeos, a interação com o campo cristalino provoca a mistura de estados com mesmo J, ocorrendo uma relaxação da regra de Laporte. A partir daí transições por Dipolo Elétrico (DE) e por Dipolo Magnético ocorrem e suas intensidades serão dependente do ambiente ao qual o íon lantanídeo se encontra.

Há diversas vantagens em se estudar o íon Eu^{3+}, umas das principais consiste na fácil interpretação dos seus espectros, contribuindo para a elucidação estrutural em que se encontra o íon. O principal estado emissor do Eu^{3+} é o $^5D_0$ e as principais transições são $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, em que J pode assumir valores de 0 a 6, relacionado com a configuração eletrônica $[Xe]4f^6$ (ROMA, 2004).

A forte emissão na região do vermelho do espectro visível é decorrente das transições anteriormente citadas $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, sendo $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ a mais intensa e tratada como uma transição hipersensível ao ambiente químico. O espectro de emissão do Eu^{3+} apresenta também emissões

menos intensas ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$) e também às que não são observadas com frequência ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$).

Considerando o número de bandas observado no desdobramento máximo (2J+1) das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, é possível predizer a simetria que rodeia o íon Eu^{3+}. Como o principal nível emissor e o nível fundamental, $^5D_0$ e $^7F_0$, respectivamente, são degenerados, haverá uma única transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Deste modo, a presença de um único pico relacionado a esta transição indica um único sítio em torno do íon Eu^{3+}. Qualquer assimetria em torno desta transição será um indicativo de que o íon Eu^{3+} esteja emitindo em dois ou mais ambientes diferentes (LIMA, MALTA e ALVES JR, 2005).

O íon Tb^{3+} têm níveis Stark inversamente iguais aos apresentados pelo íon Eu^{3+}, apresenta configuração eletrônica $[Xe]4f^8$ e forte emissão na região verde do espectro visível, atribuída às transições do estado emissor $^5D_4$ para ^7F_J (J = 3, 4, 5, 6), sendo a transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ a de maior intensidade enquanto as transições $^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$ e $^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$ são menos intensas no espectro de emissão deste íon (ETCHEVERRY, 2016).

Geralmente, a sensibilidade de complexos que contém o íon Tb^{3+} através da excitação no ultravioleta, se apresenta de maneira análoga aos complexos contendo Eu^{3+}, porém é preciso que o estado tripleto do ligante se encontre em uma região de maior energia em relação ao primeiro nível emissor do íon Tb^{3+} ($^5D_4$) (MAJI, SUNDARARAJAN e VISWANATHAN, 2003).

O íon Gd^{3+} apresenta configuração $[Xe]4f^7$, seu primeiro nível excitado $^6P_{7/2}$ apresenta elevada energia acima do seu nível fundamental $^8S_{7/2}$, permitindo que a luminescência deste íon ocorra apenas na região do ultravioleta, ou seja, fora da faixa visível.

A maioria dos ligantes orgânicos apresentam o primeiro estado excitado tripleto (T_1) em energias inferiores à do primeiro nível emissor do íon Gd^{3+} ($^6P_{7/2}$). Assim, os espectros de emissão fosforescentes obtidos para complexos contendo este íon, irão apresentar bandas largas que são correspondentes à transição eletrônica do ligante empregado no complexo (GONÇALVES E SILVA, 2002).

O tempo de vida da luminescência é a medida de decaimento de estados excitados, e informam sobre a população desses estados, além do modo como eles decaem (radiativamente ou não-radiativamente). Para os complexos com íons lantanídeos trivalentes, a medida do tempo de vida é obtida considerando a aproximação de um sistema de dois níveis. O tempo de

decaimento de um estado excitado considera os componentes radiativos e não-radiativos, deste modo, pode ser expressa por:

$$A_T = A_{RAD} + A_{NR}$$

Onde A_T é a taxa total de decaimento, A_{RAD} é a taxa de decaimento radiativo e A_{NR} é a taxa de decaimento não-radiativo.

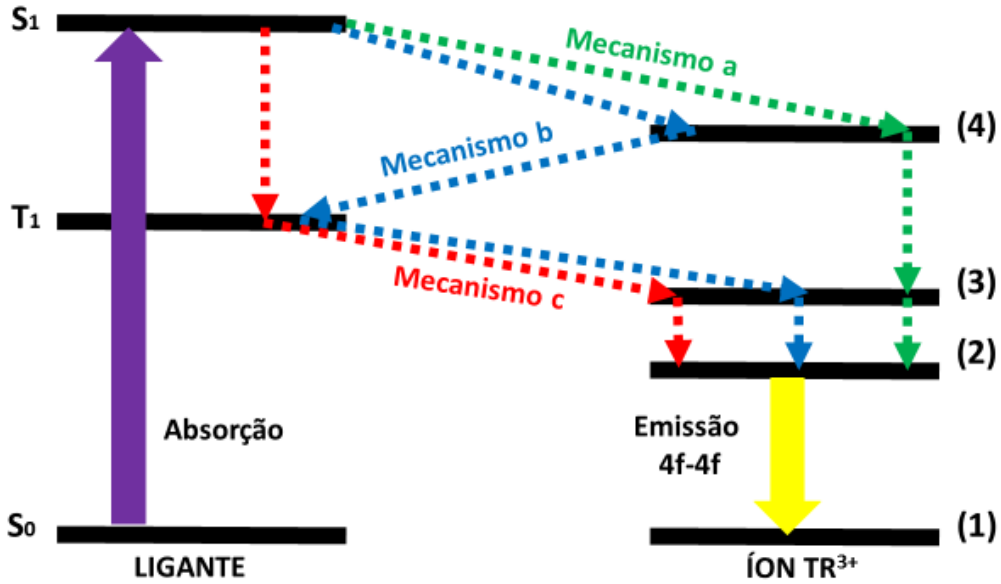
3.1.3 Efeito antena

Íons lantanídeos trivalentes formam compostos com ligantes orgânicos e, muitos destes compostos quando absorvem energia na região do ultravioleta através do ligante, apresentam espectros de emissão com linhas estreitas, que são na verdade as transições 4f-4f do íon metálico que se encontra na posição central do composto (WEISSMAN, 1942). Os estudos de Weissman envolvia complexos à base de íon Eu^{3+} e ligantes orgânicos com o objetivo de descrever a intensa luminescência deste comporto, quando excitado o sistema na transição eletrônica do ligante. A justificativa para a forte luminescência foi atribuída à absorção de energia do ligante e imediata transferência para o íon Eu^{3+}. Este efeito de transferência energética é conhecido como efeito antena.

O aumento da emissão pelo íon metálico em sistemas complexos é atribuído ao fato das regras de transição de Laporte apresentarem relaxamento, em decorrência do tipo de acoplamento dinâmico. Os níveis emissores característicos do Eu^{3+}, ^5D_J são menos populados por irradiação direta, quando comparado com a transferência de energia via ligante.

A transferência energética ligante-metal, ou transferência intramolecular, pode ser representado por mecanismos distintos, considerando que após a incidência da radiação no sistema, o ligante é excitado e que o íon TR^{3+} consegue emitir radiativamente a energia absorvida. São apresentados na figura 4 os possíveis mecanismos em complexos contendo íons TR^{3+} (CROSBY, WHAN e ALIRE, 1961).

Figura 3: Esquematização do efeito antena entre um ligante e um íon TR^{3+}.



Fonte: Próprio autor.

O mecanismo a, em verde, mostra a transferência não-radiativa do estado excitado do ligante, S_1 para um estado também excitado do íon TR^{3+} de maior energia (4), em seguida um decaimento não radiativo até o estado (2) de energia mais baixa e a partir daí ocorre um decaimento radiativo até o estado fundamental.

O mecanismo b, em azul, ilustra a transferência de energia que é iniciada de maneira análoga ao mecanismo a, porém há um retro transferência a partir do estado excitado (4) para o estado tripleto de menor energia do ligante, T_1, que por sua vez transfere energia para os estados (3) ou (2) do íon TR^{3+}, que decai de forma radiativa para o estado fundamental do íon metálico.

O mecanismo c, em vermelho, mostra que pode ocorrer um decaimento não-radiativo do estado excitado S_1 para o estado tripleto de menor energia T_1, ocorrendo um cruzamento Intersistema e sequencialmente ocorre uma transferência energética para os estados (3) ou (2), que assim como nos mecanismos anteriores, decai até o estado fundamental do íon TR^{3+}. Este mecanismo é na pratica o que mais ocorre em compostos de coordenação contendo íon Eu^{3+} e Tb^{3+}, existindo também uma certa predominância do mecanismo a em alguns sistemas (ALAOUI, 1995).

3.2 Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos (LIs) se revelaram nos últimos 30 anos como aposta promissora nas mais diferentes áreas da ciência. A peculiaridade das suas propriedades aliadas à necessidade dos cientistas em desenvolver processos químicos mais sustentáveis são os principais responsáveis pelo despontamento desta classe de sais orgânicos (BRANCO, 2015).

Dentro da classe dos liquidos iônicos, podem-se destacar os zwitteríons, também conhecidos como íon dipolar, são compostos orgânicos que apresentam ponto de fusão abaixo dos 100 ℃, possuindo cátions orgânicos e ânions que podem ser orgânicos ou inorgânicos (KOKORIN, 2011). Dentre as principais propriedades destes sais, podem ser citadas: pressão de vapor quase nula, elevada estabilidade térmica e química, capacidade de dissolução de materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos, alta condutividade iônica e principalmente, a possibilidade de manipular as propriedades físicas, térmicas e químicas a partir da variação dos arranjos de ânions e cátions (BRANCO, 2015).

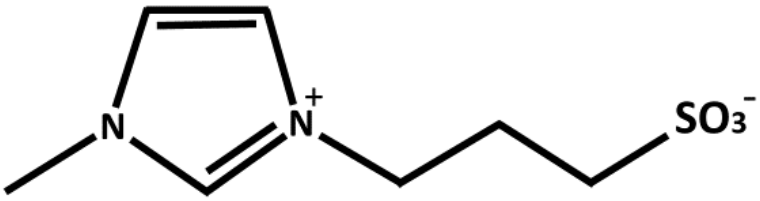
Desde o início da popularidade dos LIs, na década de 1980, diversos sais orgânicos foram obtidos, merecendo destaque aqueles que apresentavam cátions dos tipos imidazólio, fosfônio, amônio e piridínio. Os ânions são escolhidos conforme forem as propriedades finais dos líquido iônico, já que estes ditam majoritariamente as propriedades como: estabilidades térmica e química, ponto de fusão, polaridade, solubilidade, densidade, viscosidade, dentre outras (FREEMANTLE, 2010). Podem ser aplicados em diversas áreas, com diferentes finalidades, por exemplo: síntese orgânica e biocatálise (HARDACRE; PARVULESCU, 2014), em que são empregados alternativamente aos solventes orgânicos convencionais devido a sua volatilidade e toxidade; nas Engenharias Química e de Materiais na produção de células a combustível e nanomateriais, respectivamente; na área farmacêutica, no processo de distribuição controlada de fármacos (MARRUCHO, BRANCO e REBELO, 2014).

É sabido que já existe a produção de líquidos iônicos em larga escala (FREEMANTLE, 2010), denotando assim o interesse industrial nas aplicações dos sais orgânicos. Há também muitos estudos que relatam os usos dos LIs, solidificando assim suas aplicações (SOUKUP-HEIN, WARNKE e ARMSTRONG, 2009), (POOLE e POOLE, 2011), (BRANCO, BRANCO e PINA, 2011), outros com perspectivas futuras altamente promissoras, a exemplo, a utilização como agente antiproliferativo em neoplasias (FERRAZ *et al*.,2015) e também no combate ao

polimorfismo de fármacos (VICIOSA *et al*., 2015). É relatado também o uso de LIs como matrizes no processo de ionização e dessorção a laser assistida (MALDI) (SOUKUP-HEIN, WARNKE e ARMSTRONG, 2009), devido à alta capacidade de absorção à luz proveniente de lasers. Contudo, não há relatos na literatura acerca do uso de líquidos iônicos em dispositivos eletrônicos eletroluminescentes, sendo esta a motivação e ponto de partida para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ramos (*et al.*, 2015) obtiveram ionogéis termorreversíveis luminescentes à base de lantanídeos e zwitteríon com cátion imidazólio e ânion sulfato, ligados entre si por meio de uma cadeia carbônica propano, sua representação química é mostrada na figura 5. É relatada na referida pesquisa que as ligações de hidrogênio presentes na hidroxila da água e os cátions imidazólio são necessárias para a obtenção da estrutura gelificada.

Figura 4: Estrutura química do zwitteríon 3-(1metilimidazólio-1-il)propano-1-sufonato.



Fonte*:* Próprio autor, adaptado de Ramos (*et al.*, 2015).

Este trabalho, de maneira similar, faz uso de um zwitteríon com os mesmos ânions e cátions, porém, interligados por uma cadeia carbônica butano e utilizando apenas um solvente volátil, desconsiderando o emprego da água, para a obtenção do gel.

3.3 Compostos de coordenação

O termo “Química de Coordenação” refere-se à disposição estrutural de um átomo metálico, ou íon central, que esteja coordenado por um ligante, este, por sua vez, trata-se de uma molécula ou um íon que pode atuar independentemente do átomo ou íon central (SILVA, 2014).

A Química de coordenação exibe uma versatilidade quando diz respeito aos elementos que formam complexos, pois com exceção dos metais do bloco s, todos os outros apresentam tal propriedade. Um complexo consiste na combinação de um íon metálico central e ligantes de natureza orgânica ou inorgânica, que atuam respectivamente com átomos receptores e doadores (ATKINS, 2010).

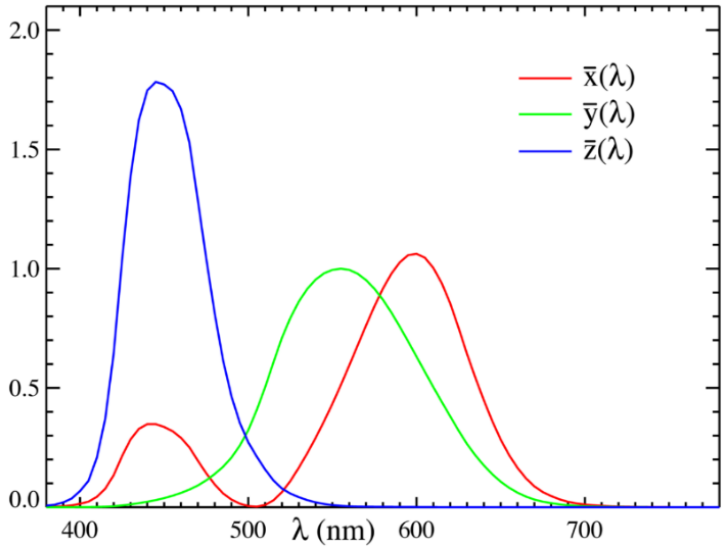
Os compostos de coordenação subdividem-se em duas classes, dependendo da estrutura formada: os complexos, que compreende uma estrutura final da reação obtidas através de átomos doadores e receptores; e os polímeros de coordenação (VIANA, 2015). Nos polímeros de coordenação são geradas estruturas estendidas, através das fortes ligações coordenadas existentes entre o íon metálico e o ligante. Essas estruturas podem se agrupar de maneira unidimensional, bidimensional ou até mesmo tridimensionalmente (WANDERLEY, ALVES JÚNIOR e PAIVA, 2011).

A literatura dispõe de várias pesquisas envolvendo complexos com íons lantanídeos, e mais recentemente tem crescido os trabalhos relativos a estes íons encapsulados por estruturas orgânicas. Esses compostos conhecidos como organometálicos, têm sido objeto de estudo para diversas aplicações, tais quais: televisores em cores, fósforos de lâmpadas fluorescentes, detectores solares, sondas estruturais, marcadores luminescentes e etc.

3.4 Diagrama de Cromaticidade CIE

As cores dos materiais são atribuídas às absorções e reflexão (cor) ou a emissão de radiação eletromagnética (luz). O sistema da *Comission Internationale de l'Eclairage* (CIE) é um modelo que faz uso da teoria do triestímulo, que permite combinações monoespectrais das cores primárias vermelho (R), verde (G) e azul (B) (SCHANDA, 2007). Estas cores são representadas por coordenadas $\bar{x}$, $\bar{y}$ *e* $\bar{z}$ que traduzem funções relacionadas às cores do padrão CIE de 1931 e tem seus respectivos valores fixados em 460, 530 e 650 nm, como mostrado na figura 3.

Figura 5: Funções padrão de colorimetria (*CMFs*) de 1931 da CIE.



Fonte*:* SCHANDA, 2007.

Um diagrama de cromaticidade projeta, a partir de um espaço tridimensional (X+Y+Z), um plano (X, Y) e coordenadas de cromaticidade (x, y), descritas pelas equações abaixo:

$$X = K \int_{380}^{780} \varphi\lambda\,(\lambda)\,\bar{x}\,(\lambda)\,d\lambda \tag{2}$$

$$Y = K \int_{380}^{780} \varphi\lambda\,(\lambda)\,\bar{y}\,(\lambda)\,d\lambda \tag{3}$$

$$Z = K \int_{380}^{780} \varphi\lambda\,(\lambda)\,\bar{z}\,(\lambda)\,d\lambda \tag{4}$$

Onde: $\varphi\lambda$ é igual a função de estímulo da cor da luz observada; $\bar{x}$, $\bar{y}$ e $\bar{z}$ são funções de representação da cor e K é uma constante.

A relação entre X, Y e Z e as coordenadas de cromaticidade é dada pelas seguintes expressões:

$$x = \frac{\mathrm{X}}{\mathrm{X} + \mathrm{Y} + \mathrm{Z}} \tag{5}$$

$$\mathrm{y} = \frac{\mathrm{Y}}{\mathrm{X} + \mathrm{Y} + \mathrm{Z}} \tag{6}$$

$$\mathrm{z} = \frac{\mathrm{Z}}{\mathrm{X} + \mathrm{Y} + \mathrm{Z}} \tag{7}$$

Deste modo, as cores espectralmente puras (monocromáticas) estão localizadas nas bordas do diagrama de cromaticidade. As coordenadas do branco, que fica situado no centro do diagrama, são definidas por x, y, z=1/3 e a soma das coordenadas para qualquer cor é igual a x+y+z=1.

3.5 Conceitos de reologia

Reologia deriva do vocábulo grego (rheo = deformação e logia = ciência). É definida como a ciência que estuda a deformação e o fluxo da matéria, provocados por uma tensão e tem como um dos seus objetivos, relacionar as propriedades de deformação (sólido) e fluidez (líquidos) a partir da composição do material analisado (MALKIN, 2017).

Uma maneira de se estabelecer a diferença entre um fluido ideal e um sólido é explicando a forma como ambos respondem a um esforço tensional. É possível que o sólido, durante a deformação, sofra escoamentos com algum grau de reversibilidade, já que os fluidos ideais sofrem escoamento irreversível entra as moléculas ou camadas. As deformações mais comuns nos fluidos ocorrem por solicitações cisalhantes (SAMCHENKO; ULBERG; KOROTYCH, 2011).

O módulo de elasticidade é uma propriedade que caracteriza a rigidez dos sólidos. De maneira análoga, a viscosidade informa a “rigidez” do fluido, ou mais precisamente, a capacidade de um fluido resistir ao fluxo. Neste sentido, é importante mencionar os conceitos de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento.

Taxa de cisalhamento é o movimento relativo das partículas ou moléculas do fluido, que é também conhecida por grau de deformação ou gradiente de velocidade (SAMCHENKO; ULBERG; KOROTYCH, 2011). É matematicamente apresentada pela equação 8.

$$\gamma = \frac{\partial V}{\partial y} = \frac{\partial \gamma}{\partial t} \tag{8}$$

Onde: ∂V é a variação da velocidade entra as moléculas/ partículas do fluido; ∂y é a distância entre as camadas e $\frac{\partial \gamma}{\partial t}$ é a variação da deformação em função do tempo.

A tensão cisalhante consiste na atuação de uma força sobre uma área cisalhada, descrita na equação 9 como:

$$\tau = \frac{F}{A} \tag{9}$$

Onde: F é a força necessária para provocar um deslocamento no fluido e A é a áraea cisalhada.

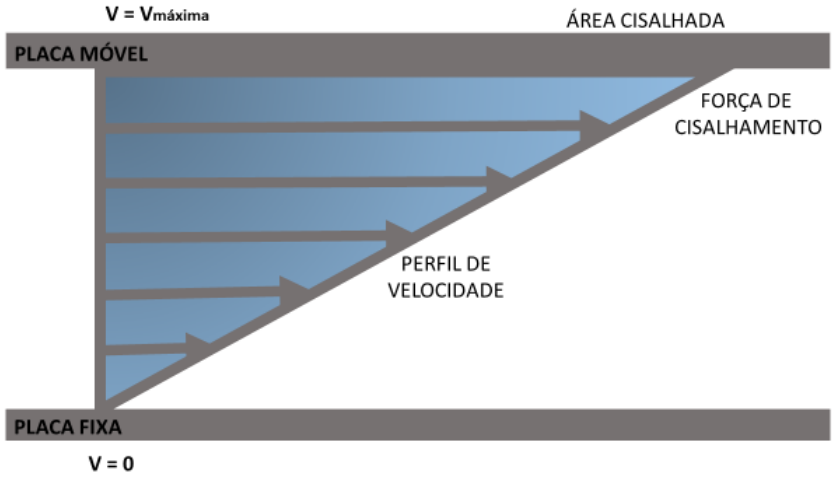
Após as definições de tensão e taxa de cisalhamento, é possível expressar matematicamente a viscosidade aplicada a fluidos ideais, como mostra a equação 10.

$$\tau = \eta \frac{\partial V}{\partial y} = \eta\gamma \tag{10}$$

Em que η é a constante de proporcionalidade, que por definição, corresponde a viscosidade (Pa.s).

Os fluidos que obedecem a relação exposta na equação 10 são conhecidos como fluidos Newtonianos e seu perfil de escoamento é ilustrado na figura 6 (viscosidade varia apenas em função da temperatura e da pressão), estando esta equação restrita a um número limitado de fluidos, já que a viscosidade, na maioria das vezes, depende do cisalhamento ou do tempo de aplicação e neste caso a propriedade passa a ser tratada como viscosidade aparente e não mais uma constante independente das condições de escoamento, denominando o fluido com tal característica como não-Newtoniano (MALKIN, 2017).

Figura 6*:* Perfil de escoamento de um líquido viscoso ideal.



Fonte*:* Próprio autor.

Os fluidos não-Newtonianos são classificados levando em consideração se estes dependem ou não do tempo de cisalhamento.

Um modelo proposto por Ostwald para descrever o comportamento dos fluidos, apresenta uma relação não-linear entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de deformação (γ). Este modelo refere-se a Lei da Potência e pode ser matematicamente descrito pela equação 11.

$$\tau = \eta_a \gamma^n \tag{11}$$

Onde, η_a é viscosidade aparente e índice n refere-se a lei das potências (n >1: fluido dilatante; n = 1 fluido Newtoniano; n <1: fluido pseudoplástico).

Os fluidos dilatantes exibem um aumento da viscosidade aparente à medida que ocorre um aumento na taxa de cisalhamento, este fenômeno é típico de sistemas multifásicos em que uma destas fases seja composta de partículas robustas e com pouca capacidade de se empacotarem, mesmo sob efeito de altas taxas de deformação.

A pseudoplasticidade ocorre com maior frequência em relação aos outros fenômenos descritos. Os pseudoplásticos exibem comportamento exatamente oposto aos fluidos dilatantes, em que a viscosidade aparente apresenta um decréscimo à medida que há um aumento da taxa de deformação. Este fenômeno pode ser explicado em termos da assimetria das partículas deste fluido, que quando em repouso, estão próximas umas das outras, e quando são deformadas, assumem uma orientação na direção do escoamento.

Há ainda fluidos que apresentam uma tensão cisalhante residual (τ_y) e esta deverá ainda ser aumentada para que o fluido apresente um fluxo resistente ao escoamento. Este fenômeno é conhecido como viscoplasticidade e pode ser descrito pela equação 12, proposta por Bingham.

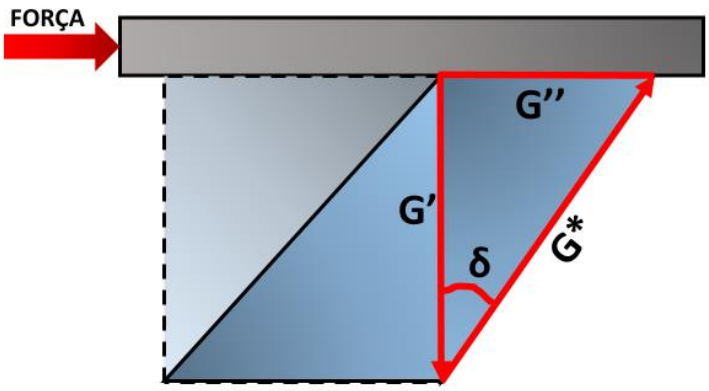
$$\tau = \tau_y + \eta_p \gamma \tag{12}$$

Como mencionado anteriormente, existem fenômenos não-Newtonianos que apresentam viscosidade dependente do tempo a uma determinada taxa de cisalhamento. O primeiro fenômeno a ser descrito, nestas condições, é a tixotropia. Fluidos tixotrópicos apresentam uma diminuição na viscosidade aparente com o tempo de aplicação da tensão cisalhante a uma certa taxa de deformação. Ocorre devido à quebra da estrutura das partículas presentes na fase dispersa. Este é um fenômeno reversível, e portanto, após cessar a tensão cisalhante, o sistema retornará a sua forma inicial. É possível a partir das definições anteriormente citadas, dizer que todo fluido que apresenta o fenômeno da tixotropia é também um pseudoplástico, porém, a pseudoplasticidade não é, necessariamente, uma característica de fluidos tixotrópicos.

O comportamento oposto ao da tixotropia é chamado de reopexia, ou seja, fluidos reopéxicos apresentam um aumento da viscosidade aparente em função do tempo.

Os estudos reológicos dos líquidos viscosos torna-se um exercício complicado devido as ligações cruzadas presente neles serem físicas, o que impossibilita o número e posições dessas ligações com o tempo. Deste modo, o estudo físico do material é realizado monitorando o caráter sólido - módulo elástico e/ou módulo de armazenamento (G') - e o caráter líquido e/ou módulo viscoso ou de perda (G'') simultaneamente (ROSS-MURPHY, 1995). Onde G' está relacionado com o armazenamento de energia quando o material é deformado, e como a energia livre resultante da carga, onde a mesma, atua no processo inverso para restaurar parcialmente ou completamente a deformação. Já o módulo G'' está relacionado com escoamento e energia de perda. Tal definição pode ser ilustrada a partir da figura 7.

Figura 7*:* Perfil reológico de líquidos viscosos.



Fonte*:* Próprio autor.

3.6 Dispositivos orgânicos emissores de luz

Os dispositivos orgânicos emissores de luz (OLED's) são um tipo de diodo emissor de luz (LED) que apresenta como camada luminescente um filme de caráter orgânico quando submetido a um estímulo elétrico (LINDO E TOMIOKA, 2016).

Os primeiros estudos da eletroluminescência em materiais orgânicos foram registrados em 1950 pelo grupo de pesquisa do cientista francês André Bernanose, na *Nancy-Université*, através da excitação direta das moléculas da acridina laranja. Uma década depois, foi desenvolvido nos Estados Unidos, eletrodos com funcionamento de injeção de cargas a partir de componentes orgânicos cristalizados.

A eletrônica orgânica (EO) está inserida dentro da nanotecnologia e tem se firmado como uma das áreas mais importantes no desenvolvimento tecnológico, movimentando bilhões de dólares no mercado internacional (LINDO E TOMIOKA, 2016). Os OLED's são exemplos de EO e tem impulsionado os pesquisadores da área na busca constante de melhorar o funcionamento deste equipamento óptico.

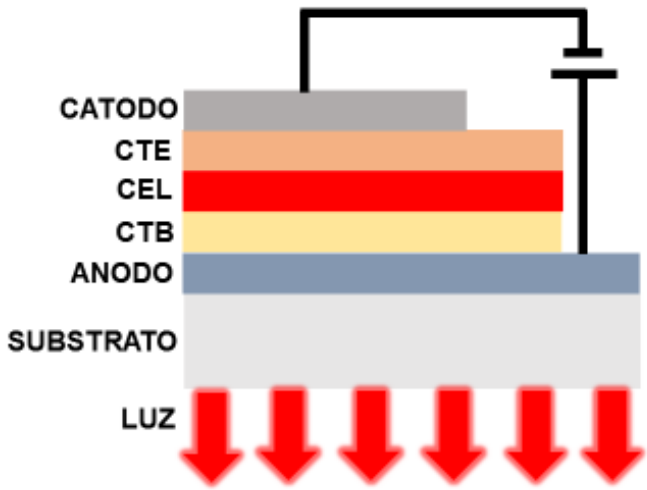
Os OLED's são subdivididos de acordo com os componentes pelos quais são fabricados. Essa subdivisão origina os SMOLEDS *(Small Molecule Organic Light-Emitting Diode*) que são dispositivos fabricados por pequenas moléculas orgânicas, e os PLED's (*Polymer Organic Light-Emitting Diode*) que são os dispositivos fabricados por polímeros conjugados. Mais recentemente, com avanço das pesquisas na área da eletroluminescência, afim de se obter

materiais mais eficientes, surgiram os PLEC's (Polymer *Light-Emitting Electrochemical Cells*), onde a camada eletroluminescente a camada é composta por uma mistura de altas concentrações de íons livres, polímero conjugado e eletrólito sólido.

Existe uma infinidade de estruturas às quais possam ser obtidos os OLED's, de maneira que o(s) composto(s) orgânico(s) esteja(m) "sanduichado(s)" entre dois diferentes eletrodos de injeção. As diversas arquiteturas possíveis são devido a possibilidade de variais o número de camadas e suas respectivas espessuras, interpostas entre os eletrodos.

Sendo então possível variar o número de camadas intermediadas entre os eletrodos de injeção de cargas, é possível obter sistemas contendo: uma única camada, sendo esta a camada eletroluminescente (CEL); Bicamadas, composta por uma CEL que também atua no transporte de elétrons e uma camada transportadora de cargas positivas (buracos-CTB); Tricamadas, formada por, além das duas camadas já mencionadas anteriormente, uma camada independente para transportar elétrons (CTE), ilustrada na figura 8; Multicamadas, acomodando também outras camadas que desempenham funções variadas, como por exemplo, bloquear buracos (CBB) ou injetar elétrons (CIE) e buracos (CIB). É necessário ressaltar que as camadas que compõem os OLED's têm posições específicas em relação aos eletrodos de injeção que às limitam.

Figura 8*:* Estrutura de um OLED tricamadas.



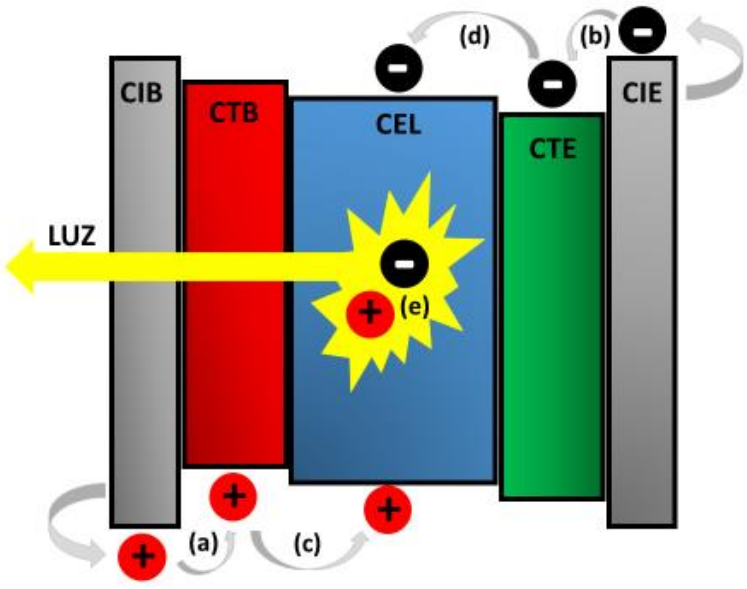
Fonte*:* próprio autor.

A configuração monocamada, apresenta em sua grande maioria, baixa eficiência de emissão quântica, devido à grande diferença entre a capacidade de transportar elétrons e buracos

dos materiais orgânicos, fazendo com que a zona de recombinação destas cargas seja distribuída randomicamente entre os eletrodos, sendo tais perdas ainda mais acentuadas quando esta zona se concentra nas interfaces dos eletrodos. Em contrapartida, se faz necessário que haja, sempre que possível, uma redução do número de camadas, visando sempre que o local de recombinação seja dentro da CEL e suficientemente distante dos eletrodos (UTOCHNIKOVA *et al*.,2017).

A luz emitida pelos OLED's é originada a partir de um estímulo elétrico que permite uma recombinação das cargas injetadas pelos eletrodos, ilustrada na figura 9. Após a excitação elétrica entre os eletrodos, o anodo injeta buracos (a) e o catodo injeta elétrons (b). Depois da injeção das cargas, estas são transportadas pelas camadas CTB e CTE, que transportam buracos e elétrons, respectivamente, até a zona de recombinação. O transporte pela CTB (c) ocorre através dos orbitais ocupados de maior energia, HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), já o transporte através da CTE (d) ocorre através dos orbitais não ocupados de menor energia LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbial*). A recombinação de buracos e elétrons dá origem a um estado neutro de cargas (quase partícula) conhecido com éxciton (e), preferencialmente dentro da CEL. A energia que envolve os éxcitons pode decair através dos estados singletos e tripleto, sendo o primeiro mais comum de ocorrer em compostos moleculares e a diferença entre estes estados e o estado fundamental é que irá determinar a intensidade da cor emitida pelos OLED's.

Figura 9*:* Etapas da eletroluminescência em OLED's.



Fonte*:* Próprio autor.

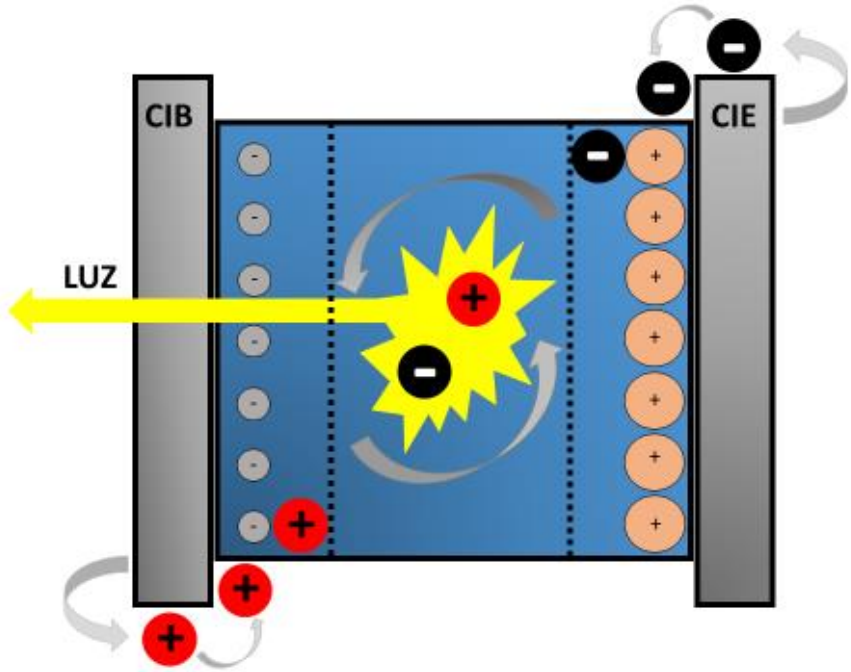
Após a ocorrência do éxciton, se a transferência energética ocorrer para o estado excitado de tripleto, uma parte desta energia é geralmente perdida ((UTOCHNIKOVA *et al*.,2017). Afim de aproveitar a energia oriunda deste estado, são desenvolvidos compostos moleculares complexos com íon terras raras, fazendo com que o primeiro atue transferindo a energia permitindo que o segundo atue como centro emissor. Deste modo, enaltecendo o objetivo deste trabalho.

As estruturas nas quais podem ser obtidos os PLEC's são semelhantes às dos demais OLED's. Como mencionado anteriormente, a camada eletroluminescente (CEL) é formada por um polímero orgânico conjugado, condutor iônico, que exibe luminescência após o estímulo elétrico, quando sanduichado entre dois eletrodos, do qual um deles seja transparente à passagem da luz (SUN, LIAO E SU, 2014).

O mecanismo de funcionamento dos PLEC's se dá através do processo de oxi-redução reversível no polímero conjugado, que passa a formar regiões dopadas de cargas. Quando é aplicada uma tensão entre os eletrodos que sanduicham a CEL, ocorre o transporte iônico por meio do polímero, permitindo assim, que ocorra um acúmulo de ânions próximo do eletrodo polarizado positivamente e da mesma forma ocorrendo com os cátions nas proximidades do eletrodo polarizado negativamente.

São geradas espécies oxidadas e reduzidas, através das cargas positivas e negativas, que se contrabalanceiam com os contra-íons correspondentes, facilitando subsequentes injeções de cargas e formação de novas espécies. Entre os eletrodos, são formadas duas regiões dopadas eletroquimicamente, separadas por uma região isolante (SUN, LIAO E SU, 2014). A dopagem eletroquímica permite que os contatos fiquem ôhmicos e que ocorra o transporte de das cargas até a região isolante, para que nela ocorra a recombinação destas e a emissão da luz, como mostra a figura 10.

Figura 10: Etapas da eletroluminescência em PLEC's.



Fonte: Próprio autor.

Os materiais orgânicos apresentam capacidade de transportar tanto cargas negativas quanto cargas positivas. Porém a eficiência em que se transporta elétron é em geral inferior à que se transporta buracos. Para sanar este problema, se faz necessário o uso de materiais que permita o favorecimento do balanço de cargas dentro dos OLED's.

Existem um grande número de materiais que desempenham papéis de injetores e transportadores de cargas (positivas e negativas). Falar destes materiais de maneira aprofundada foge do escopo deste trabalho. Assim, será tratado apenas dos materiais usados nesta pesquisa.

Nos dispositivos orgânicos, a eficiência da emissão de luz e a voltagem de operação são dependentes da eficiência de injeção de cargas para o interior das camadas orgânicas dos OLED's. A influência da injeção de cargas pode ocasionar um excesso de corrente ou de cargas (elétron e buracos) que por sua vez promovem um decréscimo da luminescência.

A injeção de elétrons tem sido um dos grandes objetos de estudo de pesquisadores na área, pelo fato da barreira eletroquímica entre o contato do eletrodo metálico e o LUMO dos materiais luminescentes de origem orgânica. O alumínio, apesar de apresentar um elevado valor de função de trabalho (4,28 eV), tem sido bastante utilizado com essa finalidade em razão da facilidade de ser depositado diretamente ao substrato em relação às ligas metálicas que mostram

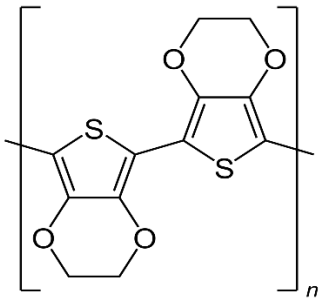
promissoras por não serem tão reativas e menos susceptíveis a oxidação à temperatura ambiente, mas que necessitam que seus metais constituintes co-evaporem num mesmo estágio.

Em contrapartida aos injetores de elétrons, os injetores de buracos necessitam de um eletrodo com uma alta função de trabalho para haver o contato com o HOMO dos materiais orgânicos. Para que a luz seja emitida pela camada luminescente, é necessário que o anodo não seja metálico evitando que a luz fique aprisionada nas camadas do dispositivo, uma vez que o catodo já é de natureza metálica e não permite que a luz o atravesse. O anodo mais empregado nesta função é o óxido de índio dopado com estanho (ITO), por apresentarem características como condutividade, transparência e alta função de trabalho, além de poder ser depositado por vários métodos, tais como deposição por vapor químico (CVD), *sputtering*, deposição por laser pulsado (PLD), dentre outras. Deste modo, os filmes de ITO têm se mostrado eficientes injetores de buracos em materiais moleculares, e com isso, frequentemente utilizados como anodo em OLED's (UTOCHNIKOVA *et al*.,2017).

Os materiais orgânicos conhecidos que apresentam alta mobilidade eletrônica apresentam também a desvantagem de serem muito sensíveis ao ambiente químico. Os compostos moleculares empregados na fabricação de dispositivos apresentam, em geral, baixa mobilidade de elétrons em relação à mobilidade de elétrons. O material com este perfil comumente utilizado e o tris(8-hydroxyquinolinato)alumínio (Alq3). Neste trabalho, optou-se por não fazer uso da camada transportadora de elétrons (CTE), induzindo então que a camada orgânica atue em tal função, além de exercer a função de camada eletroluminescente (CEL).

A popularidade de materiais como o N,N'-bis(1-naftil)-difenil-N,N'-bifenil)-4,4'-diamina (NPB), o N,N'-bis(3-metilfenil)-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamina (TPD) e o 1-(3-metilfenil)-1,2,3,4tetrahidroquinolina-6-carboxialdeido-1,1'difenilhidrazona (MTCD) como transportadores de buracos é dada pela facilidade de deposição dos mesmos como filme fino. Uma desvantagem apresentada por esses materiais está relacionada ao fato de se degradarem em temperaturas de operação e deste modo optou-se por utilizar como camada transportadora de buracos (CTB) o composto poli(3,4etilenodioxitiofeno) (PEDOT), que dentre os polímeros condutores, este tem se sobressaído pela alta estabilidade química e térmica, além da fácil obtenção como filme fino. Sua estrutura molecular pode ser observada na figura 11.

Figura 11*:* Estrutura química do PEDOT.



Fonte: Augusto, 2012.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia está apresentada em duas etapas. A primeira etapa consiste na obtenção dos sais de lantanídeos e na preparação de seus complexos, bem como, na descrição das técnicas empregadas para a caracterização destes. A segunda, refere-se a obtenção e caracterização dos dispositivos híbridos. Abaixo, a tabela 1 apresenta os reagentes e suas respectivas procedências, empregados na síntese dos géis.

Tabela 1: Reagentes e solventes para sintetização dos géis.

Composto	Procedência
Acetona	Dinâmica
Ácido Nítrico concentrado 67%	Alphatec
Fitas indicadoras de pH	Merck
Liquido Iônico 3-(1metilimidazólio-1-il)butano-1-sufonato	UTFPR*
Óxido de Európio (III) 99,99%	Aldrich
Óxido de Gadolínio (III) 99,99%	Alfa Aesa
Óxido de Térbio (III/VI) 99,99%	Alfa Aesa
Peróxido de Hidrogênio	Dinâmica

*Fornecido pela Profa. Tânia Cassol (Departamento de Química da UTFPR).

4.1 Síntese dos nitratos de lantanídeos

Foram misturados 2 g de óxido de lantanídeo (Eu, Gd e Tb) a 10 mL de água destilada, ácido nítrico em quantidade suficiente para que a solução mudasse completamente sua coloração, passando de branca para translúcida, sob agitação magnética à uma temperatura de 150º C. Durante todo o processo de obtenção é necessária a verificação do pH da mistura até que esta apresente valor entre 5 e 6.

Quando finalmente a solução estabilizou no pH indicado, o líquido ainda presente no béquer foi lentamente solidificada e raspado para que fosse utilizado em grãos finos.

O processo de obtenção do Nitrato de Térbio diferiu do descrito acima pelo fato de que o óxido deste lantanídeo apresenta número de oxidação +4, sendo então necessária sua redução a partir da adição de água oxigenada na etapa da mudança da coloração da mistura. A solução inicialmente marrom passando a ser transparente é um indicativo da redução deste óxido para um número de oxidação +3.

A rota de obtenção dos nitratos de lantanídeos está disposta na literatura (RAMOS *et al.*, 2015) e está representada nas reações abaixo:

$$Ln_2O_{3(s)} + 6HNO_{3(aq)} \rightarrow 2Ln(NO_3)_3.6H_2O_{(s)}$$

Onde o Ln pode ser os íons Eu, Gd. E,

$$Ln_2O_{3(s)} + 6HNO_{3(aq)} \xrightarrow{H202} 2Ln(NO_3)_3.6H_2O_{(s)}$$

Onde o Ln pode ser o íon Tb.

Os sais de lantanídeos obtidos foram reservados em vidros de penicilina e armazenados em dessecador, para posterior utilização na obtenção dos complexos de lantanídeos.

4.2 Síntese dos complexos de lantanídeos

Esta etapa descreve a obtenção dos complexos à base de íons lantanídeos através da mistura dos sais obtidos na etapa anterior e o Líquido Iônico (LI) (3-(1metilimidazólio-1-il)propano-1-sulfonato), numa proporção de 3 mmol do LI para 1 mmol do sal de lantanídeo, diluídos em 4 mL de acetona, sob agitação magnética por um período de 24 horas à temperatura ambiente.

Foram preparados 4 sistemas diferentes, em que 3 destes continham apenas o líquido iônico e um tipo de lantanídeo, com o objetivo de se obter emissões em diferentes comprimentos de onda no espectro visível que compõem o RGB (EuLI para emitir vermelho; GdLI para emitir azul; TbLI para emitir verde), e mais um sistema para obter emissão de luz branca (este obedecendo também a mesma razão molar empregada nos demais sistemas e chamado nesse trabalho por EuGdTbLI).

Os sistemas supracitados foram obtidos numa consistência de gel (sendo posteriormente submetidos à análises reológicas, afim de tornar essa afirmação literalmente verdadeira) e armazenados em *ependorfs* e mantidos sob vácuo, para serem caracterizados antes da aplicação destes como camada eletroluminescente dos dispositivos híbridos.

4.3 Técnicas de Caracterização

As técnicas empregadas para a caracterização dos complexos buscavam revelar informações químicas e estruturais, térmicas, fotofísicas e mecânicas.

4.3.1 Caracterização Química

- Foi realizada a análise elementar dos elementos C, N, H e S (experimental e teórico) dos sistemas desenvolvidos, na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

4.3.2 Caracterização Estrutural

- A partir da Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourrier (FTIR), foram investigados os modos vibracionais presentes nos compostos na região compreendida entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}. Foi utilizado um equipamento PerkinElmer Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR. A análise foi realizada no Departamento de Engenharia Química da UFPE.

- Complementarmente às análises de FTIR, foram realizadas espectroscopia por espalhamento Raman, para melhor elucidação das vibrações moleculares presentes no composto.

- Foi realizada a Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), em equipamento VARIAN modelo Unity Plus 300 e 400 MHz, utilizando água deuterada como solvente, realizada na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE. Os resultados de ambas as análises foram tratados utilizando software Origin, versão 9.

4.3.3 Caracterização Térmica

- Através da Análise Termogravimétrica (TGA) foi feito o acompanhamento da perda de massa em função do aumento da temperatura. Promovido um aumento térmico de 30 a 900 ºC, a uma taxa de 5 ºC/min, em atmosfera de Nitrogênio com vazão de 20 mL/min, acondicionando aproximadamente 20 mg da amostra em cadinho de alumina, sendo realizada em equipamento Shimadzu, modelo TGA-60/60H, em ar sintético, com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C., na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE. Os dados foram ratados no software Origin, versão 9.

4.3.4 Caracterização Fotofísica

- A Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-Vis) foi realizada em um espectrofotômetro com detecção por arranjo de diodos num equipamento da marca Perkin-Elmer modelo Lambda 19 HP 8452ª. Foi analisada na faixa espectral de 200-800 nm, à 25 ºC, com tempo de integração para a medida dos espectros de 1 s e resolução de 2 nm. As amostras foram dissolvidas em metanol, numa concentração de 10 mg/mL.

- Foi realizada a Espectroscopia de Fotoluminescência dos complexos na forma de fluido viscoso em equipamento Fluorolog Horiba jobin Yvon Spectrometer de excitação dupla e emissão única, acoplada a uma fotomutiplicadora Hamatsu, com fonte de excitação através de lâmpada de Xenônio de 450W. As fendas utilizadas foram de 3 nm para a excitação e 1 nm para a emissão.

4.3.5 Caracterização Mecânica

- As medidas reológicas foram realizadas à 25°C em um Reômetro de tensão controlada, modelo DHR da TA *Instruments*, com geometria placa-placa, sendo a placa de aço inoxidável, com diâmetro de 40 mm e espaçamento de 100 µm entre as placas. As amostras foram cuidadosamente aplicadas na placa inferior do reômetro com tempo de estabilização de 2 minutos antes da análise. O ensaio de escoamento foi realizado variando-se a velocidade de cisalhamento de 0 a 200 s^{-1}. As medidas reológicas dinâmicas oscilatórias foram realizadas no modo de varredura de frequência, em que a tensão (τ) aplicada era constante 0,4 Pa no domínio da região viscoelástica linear e a

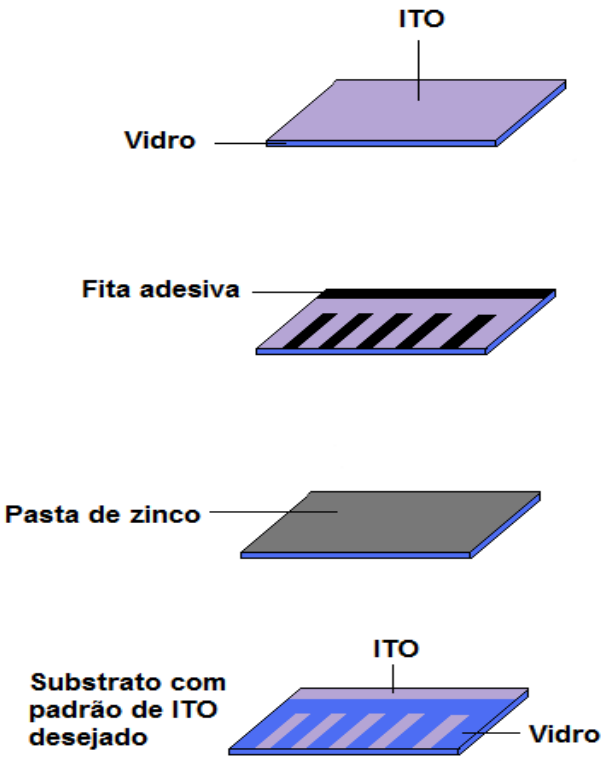
frequência de oscilação (ω) variou de 0,1 a 100 Hz. As curvas foram obtidas através o *software* gráfico *Origin9* foi utilizado. As medidas foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

4.4 Montagem dos dispositivos

4.4.1 Preparação e limpeza dos substratos

Os dispositivos foram preparados sobre substratos de vidro e recobertos por uma fina camada de óxido de índio dopado por estanho (ITO) para ser empregado como anodo. Foi empregada a técnica conhecida como decapagem do ITO que consiste em proteger apenas uma parte desta camada formando o padrão de deposição desejado, como mostrado na figura 12.

Figura 12: Ilustração do processo de litografia do ITO (LIU, 2011).



Fonte: Liu, 2011.

Foi realizada uma limpeza nos substratos que se iniciou em banho de acetona, em ultrassom, por 10 minutos, para a retirada de impurezas orgânicas e depois mergulhados em álcool isopropílico pelo tempo de 15 minutos. Em seguida os substratos foram secos em jatos de Nitrogênio.

Afim de tornar a superfície hidrofílica e promover uma melhor adesão das camadas posteriormente depositadas, os substratos repousaram em equipamento de UV-Vis por 30min, aquecidos a 100 ºC.

4.4.2 Deposição dos filmes finos

Foram preparadas soluções dos quatro sistemas sintetizados (EuLI, GdLI, TbLI e EuGdTbLI), dissolvidos em Metanol numa concentração de 60mg/mL.

A estrutura do dispositivo (bicamada) consistiu na deposição sobre o substrato de vidro que já continha o ITO, de uma camada com aproximadamente 100 nm de espessura do poli(3,4etilenodioxitiofeno) ou simplesmente PEDOT, para atuar no transporte de buracos (CTB), através da técnica de evaporação térmica resistiva em câmara à vácuo e atmosfera de Nitrogênio, em equipamento LEYBOLD, modelo UNIVEX 300. O sistema é composto por uma câmara de alto vácuo, dois sistemas de bombeamento, um mecânico e outro turbo molecular, um sistema de aquecimento resistivo e um medidor de espessura in situ, realizada através de um sensor ligado a um monitor LEYBOLD, modelo XTC-INFICON.

O composto TbLI foi selecionado para a preparação dos dispositivos, considerando sua alta luminescência comparada aos demais sistemas, sob radiação ultravioleta. Afim de evitar uma reprodutibilidade de sistemas equivalentes, optou-se apenas pelos sistemas que não continham Gd (levando em consideração que a luminescência desse íon na região do visível é atribuída somente ao ligante). As camadas orgânicas foram depositadas através da técnica de *spin-coating*, empregando duas rotações diferentes para cada sistema. Ou seja, para cada solução depositada de EuLI e TbLI foram usadas as rotações de 1000 e 2000 RPM por um tempo de 60 segundos.

O eletrodo de alumínio, que funciona como catodo do dispositivo, foi também depositado através da evaporação térmica resistiva pelo mesmo sistema UNIVEX 300, descrito anteriormente.

A medida da espessura foi obtida através da técnica de perfilometria, realizadas no perfilômetro Veeco Dektak 150 disponível no Laboratório Optoeletrônica Molecular-LOEM do Departamento de Física da PUC-Rio. O diâmetro da ponta utilizada é de 0,7 μm e a força aplicada de 3 mg.

A arquitetura dos dispositivos bicamada obtidos após às deposições dos filmes finos sobre substratos de vidro e ITO, podem ser descritos levando em consideração o material utilizado em cada camada e suas respectivas espessuras.

Os dispositivos obtidos foram caracterizados através da espectroscopia de fotoluminescência por espectrofluorímetro da Photon Tecnology International (PTI) modelo 1469.

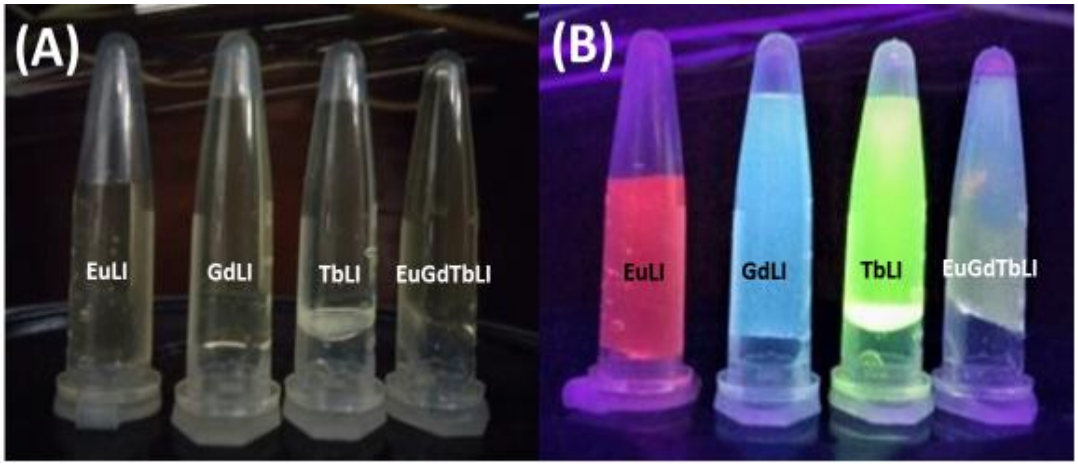
4.4.3 Caracterização Elétrica

As medidas elétricas obtidas pelas curvas de corrente *versus* tensão (*I x V*) foram realizadas utilizando-se uma fonte de tensão programável Keithley modelo 2400.

5 RESULTADOS E DICUSSÃO

Os compostos obtidos mostraram-se solúveis em metanol, além de apresentarem estabilidade quando sintetizados à 25 ºC, e após a evaporação deste solvente foi possível observar a obtenção de um material com consistência líquida viscosa, apresentando elevada intensidade de luminescência ao ser submetido à radiação ultravioleta, mostrado na figura 13.

Figura 13: Complexos de TR^{3+} com LI sob (A) iluminação solar e (B) iluminação ultravioleta.



Fonte: próprio autor.

5.1 Análise Elementar

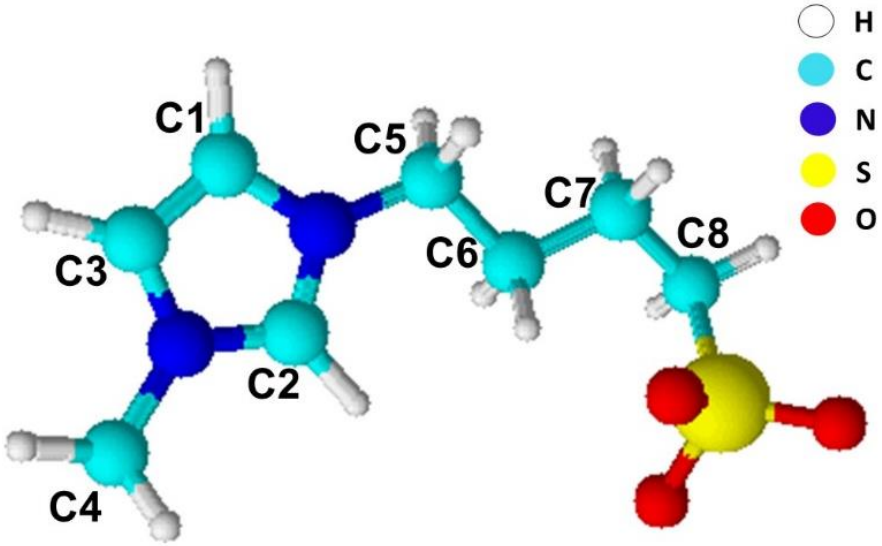
A tabela 2 apresenta dados teóricos e experimentais da composição elementar (C, H, N e S) dos complexos sintetizados, afim de confirmar que estes apresentam fórmulas do tipo $2(NC_4H_7)SO_3(Ln).3H_2O$, onde Ln=Eu^{3+}, Gd^{3+} ou Tb^{3+}, mostrando-se eficiente a proporção de líquido iônico para complexar os átomos centrais de lantanídeos trivalentes proposto pela literatura (RAMOS, *et al.*, 2015).

Tabela 2: Composição elementar dos complexos de lantanídeos preparados neste estudo.

	%C		%H		%N		%S	
SISTEMA	**Teór.**	**Exper.**	**Teór.**	**Exper.**	**Teór.**	**Exper.**	**Teór.**	**Exper.**
LI	41,15	40,50	5,98	7,42	13,71	12,20	9,68	9,18
EuLI	22,81	21,40	4,57	4,98	11,32	11,47	5,93	5,0
GdLI	21,69	20,76	4,56	5,34	11,92	10,71	6,55	5,44
TbLI	22,65	21,41	4,55	4,91	11,86	11,37	6,49	5,02
EuGdTbLI	24,54	22,35	3,10	2,97	12,71	11,33	8,41	8,39

Na figura 14 é apresentada a estrutura para o ligante 3-(1metilimidazólio-1-il)butano-1-sufonato, apresentando um cátion imidazólio com um ânion sulfato, ligados através de uma cadeia orgânica de quatro átomos de carbono (a identificação numérica é um facilitador à interpretação dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear).

Figura 14: Estrutura molecular do ligante 3-(1metilimidazólio-1-il)butano-1-sufonato.



Fonte: próprio autor.

5.2 Ressonância Magnética Nuclear dos Complexos

A figura 15 mostra o espectro de RMN de próton (^{1}H) para o líquido iônico e nele podem ser observados os seguintes deslocamentos: δ = 8,63 (s, 1H; C2); 7,40 (d, 2H; C1); 7,34 (d, 2H; C3). O deslocamento de δ = 3,79 ppm (s, 3H) está relacionado ao C4, presente na extremidade da molécula, que forma o radical metil ($-CH_3$). Na cadeia butílica, os deslocamentos são de δ = 4,14 (t, 3H; C5); 1,92 (m, 5H; C6); 1,64 (m, 5H; C7) e 2,48 (t, 3H; C8). Na figura 16 é apresentado o espectro de ^{13}C do líquido iônico, onde são apontados os deslocamentos δ = 135,93 ppm (C2); 132,61 ppm (C1); 122,13 ppm (C3); 50,01 ppm (C5); 48,88 ppm (C4); 35,61 ppm (C7); 28,04 ppm (C8) e 20,87 ppm (C6). Os picos presentes no espectro traduzem pontualmente a presença dos prótons e dos carbonos propostos pela molécula, mostrando assim, que o líquido iônico utilizado apresenta elevada pureza e corrobora com os resultados dispostos na literatura para o sistema em questão (LI, 2011); (PEPPEL E KÖCKERLING, 2011).

Figura 15: Espectro de RMN de ^{1}H para o líquido iônico (IL).

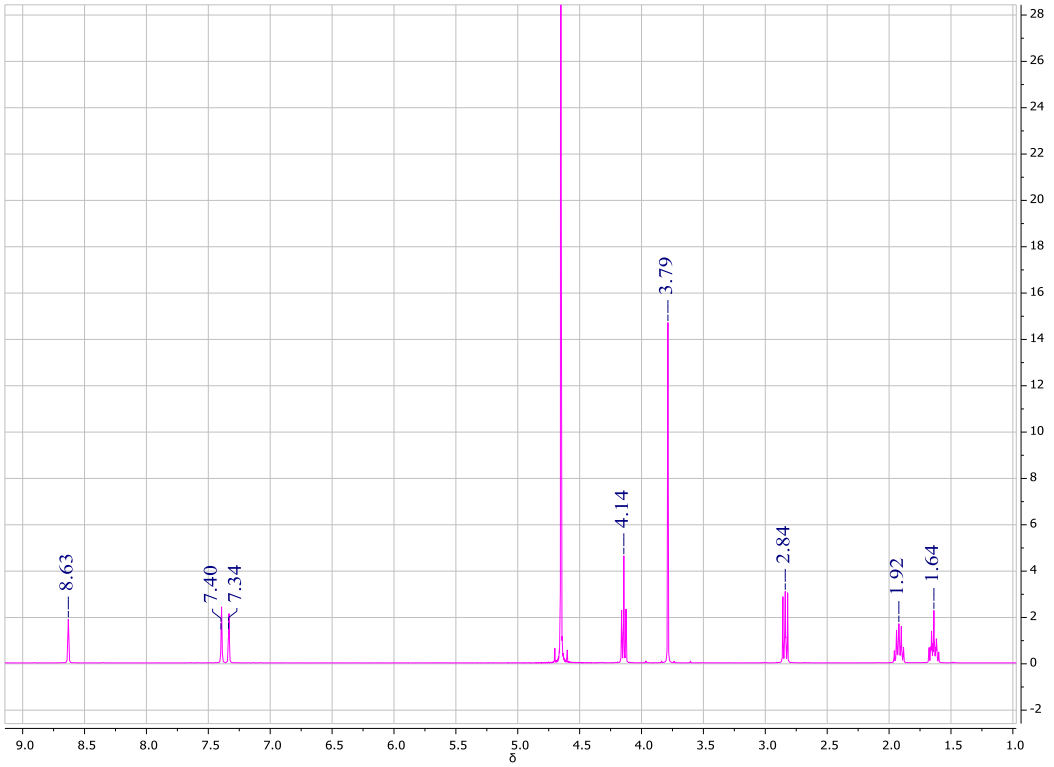
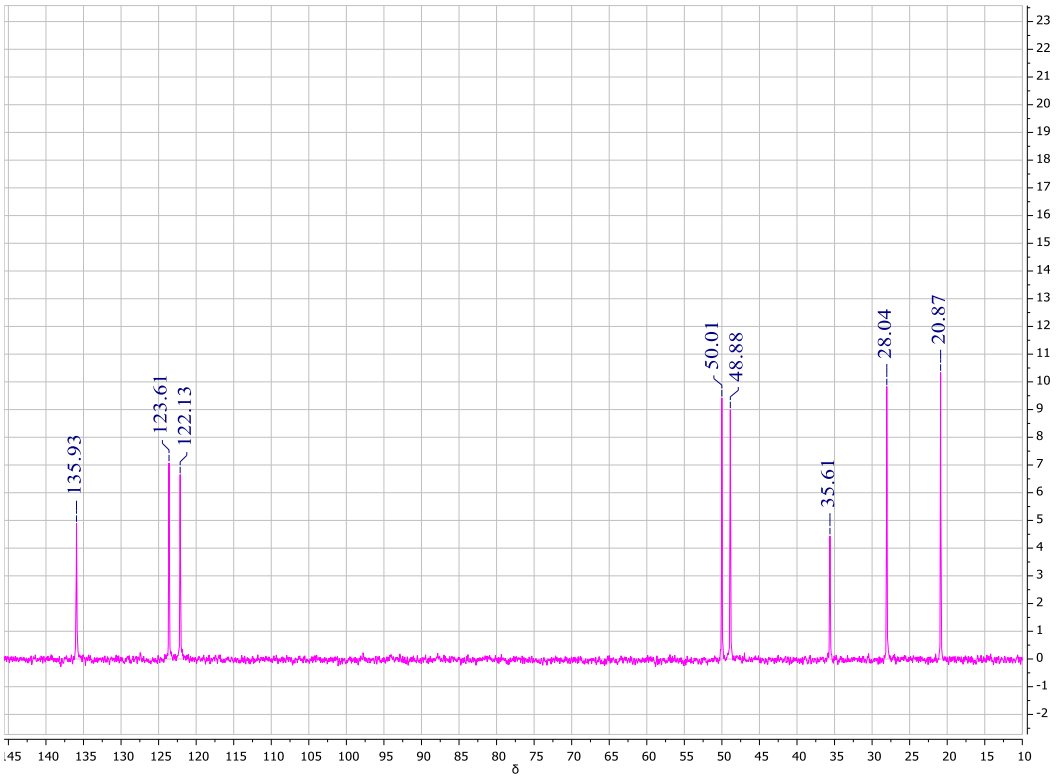


Figura 16: Espectro de RMN de ^{13}C para o líquido iônico (IL).



O espectro de próton para o sistema Eu-LI é mostrado na figura 17. Os deslocamentos observados são δ = 8,64 ppm (d, 2H) para o C1; 7,41 (s, 1H; C2); 7,34 (d, 2H; C3); 4,62 ppm referente à água residual utilizada na síntese do $Eu(N0_3)_2$; 4,25 (d, 3H; C5); 3,78 (d, 3H; C4); 3,54 relacionado à acetona residual empregada como solvente na síntese do complexo (LI-Ln^{3+}); 2,80 (m, 3H; C8); 2,21 (m, 5H; C6) e 1,90 (m, 5H; C7). Tais deslocamentos mostram que houve a preservação da estrutura molecular do ligante após a complexação deste com o íon Eu^{3+}.

De maneira semelhante, o espectro de RMN para o composto TbLI (figura 18) apresenta os picos relacionados à estrutura do ligante, com deslocamentos δ = 8,38 pmm (d, 2H; C1); 7,15 (s, 1H; C2); 7,09 (s, 2H; C3); 4,62 ppm relativa à água residual; 3,97 (t, 5H; C5); 3,59-acetona residual; 3,53 (s, 3H; C4); 2,73 (s, 3H, C8); 2,52 (t, 5H; C6); 2,04 e 1,83 relacionados ao solvente acetato de etila, utilizado na obtenção do líquido iônico e 1,90 (t, 5H, C7).

Figura 17: Espectro de RMN de ^1H para o EuLI.

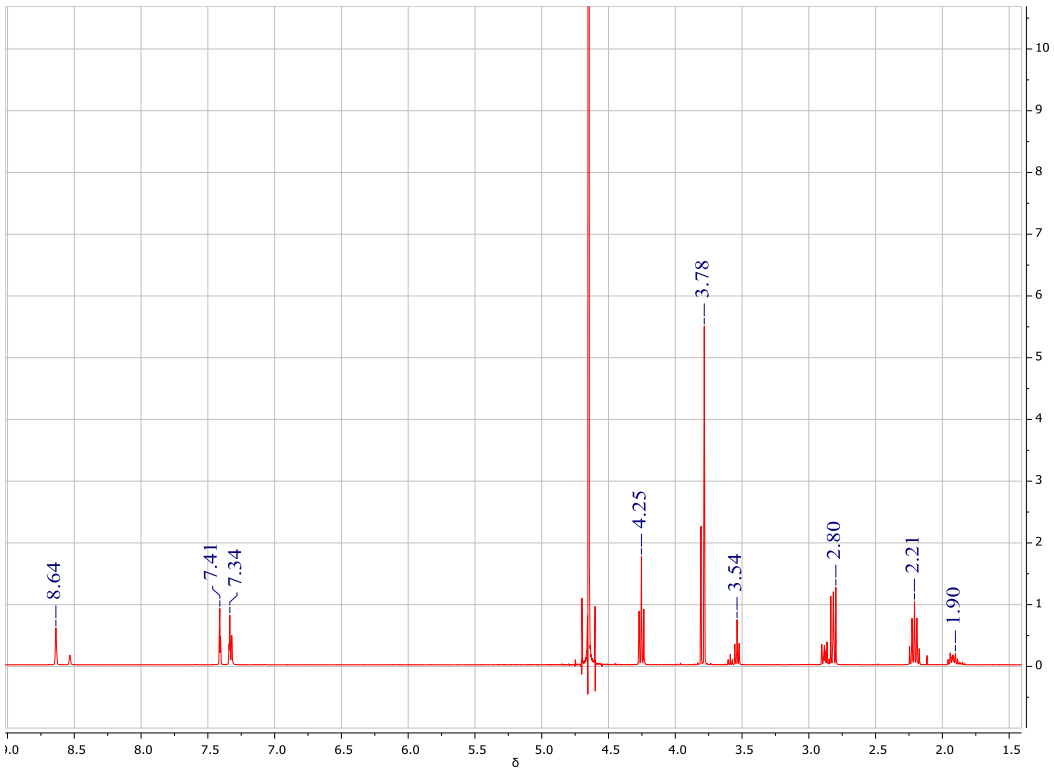
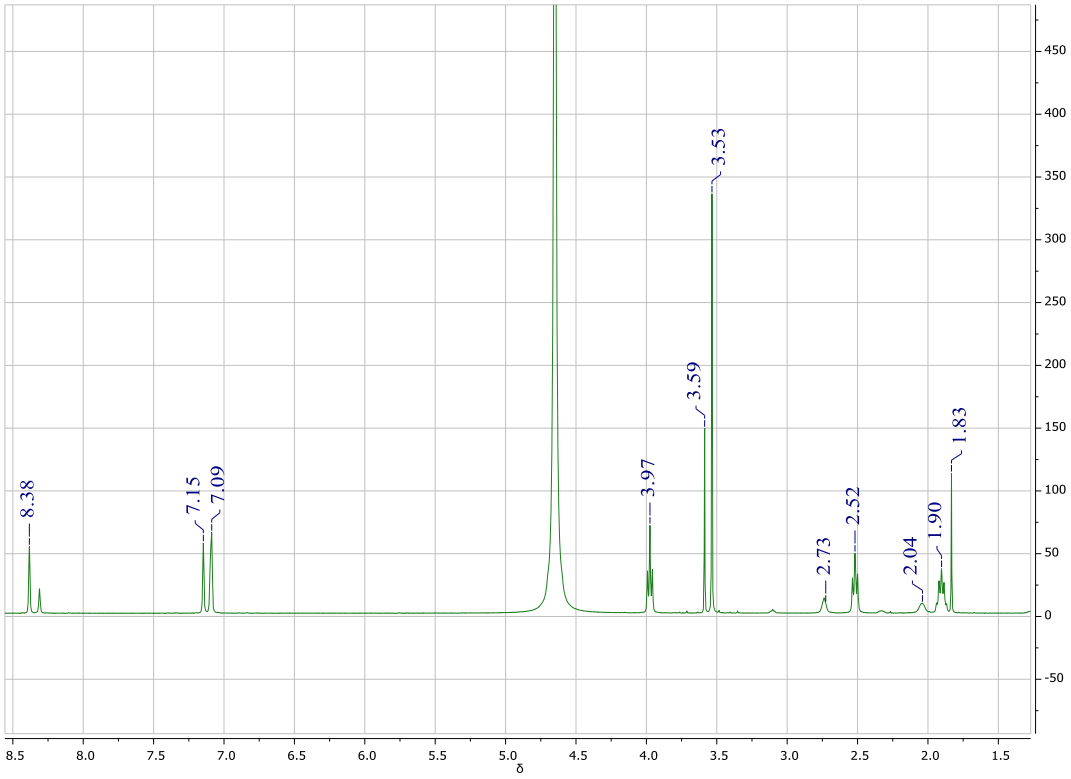


Figura 18: Espectro de RMN de ^{1}H para o TbLI.



As figuras 19 e 20 apresentam os espectros de ^{1}H para os sistemas GdLI e EuGdTbLI, respectivamente. É possível observar o alargamento das bandas devido ao efeito paramagnético do íon Gd^{3+}. A semelhança nos espectros é atribuída ao fato do composto EuGdTbLI conter a proporção de 50% do íon Gd^{3+}, em relação aos demais Ln^{3+}. São observados para o composto GdLI os seguintes deslocamentos: δ = 8,63 (C1); 8,53 (C2); 7,31 (C3); 4,65-água residual; 2,27 (C5); 3,78 (C4); 2,82 (C6) e (C8); 2,20 (C7).

Os deslocamentos obtidos no espectro do sistema EuGdTbLI são δ = 8,49 (C1) e (C2); 7,18 (C3); 4,62-água residual; 4,09 (C5); 2,66 (C6) e (C8); 2,03 (C7).

Figura 19: Espectro de RMN de ^{1}H para o GdLI.

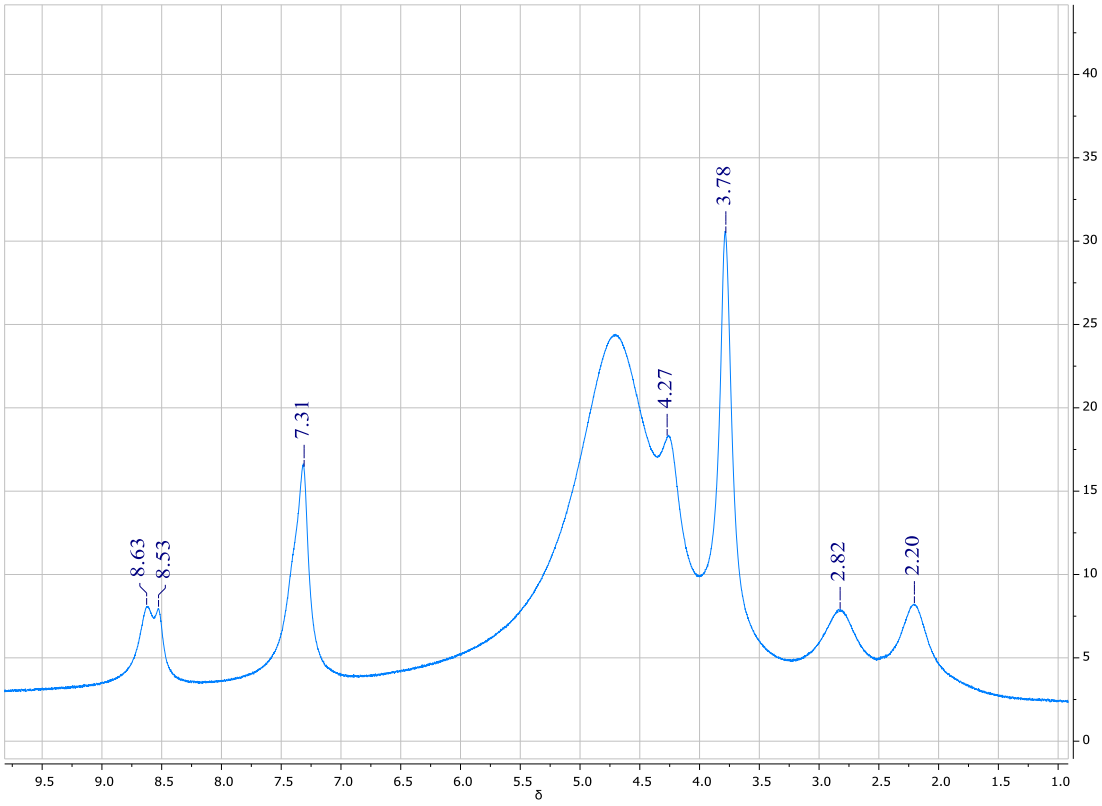
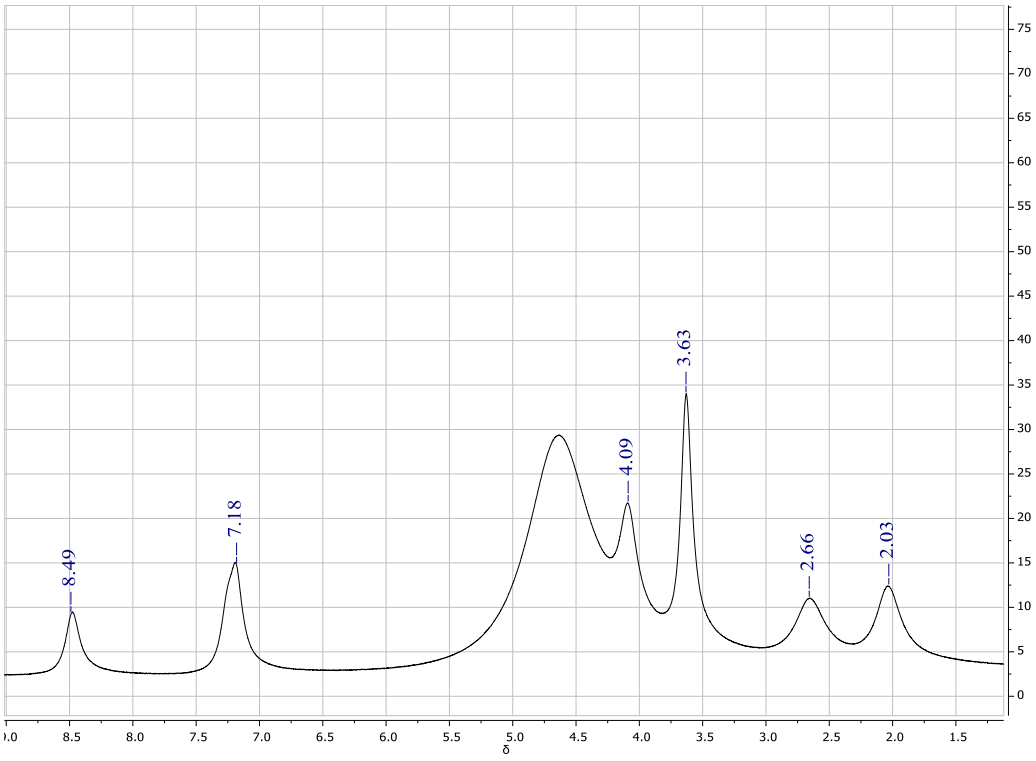


Figura 20: Espectro de RMN de ^{1}H para o EuGdTbLI.



Para fins comparativos, foi simulado o espectro de próton do líquido iônico através da ferramenta nmrdb.org. Os deslocamentos identificados estão dispostos na tabela 3 (valores em ppm) e mostram a aproximação dos valores calculados aos valores experimentais, tornando confiável os valores dos deslocamentos químicos apresentados para esta molécula.

Tabela 3: Deslocamentos de RMN (em ppm) para o LI e dos complexos de lantanídeos.

	LI (observado)	LI (simulado)	EuLI	GdLI	TbLI	EuGdTbLI
C1	7,40	7,83	8,64	8,63	8,38	8,49
C2	8,63	7,91	7,41	8,53	7,15	8,49
C3	7,34	7,12	7,34	7,31	7,09	7,18
C4	3,79	3,93	3,78	3,78	3,53	3,63
C5	4,14	4,22	4,25	4,27	3,97	4,09
C6	1,92	1,85	2,80	2,82	2,52	2,66
C7	1,64	1,12	1,90	2,20	1,90	2,03
C8	2,84	2,59	2,21	2,82	2,73	2,66

5.3 Espectroscopia de Infravermelho

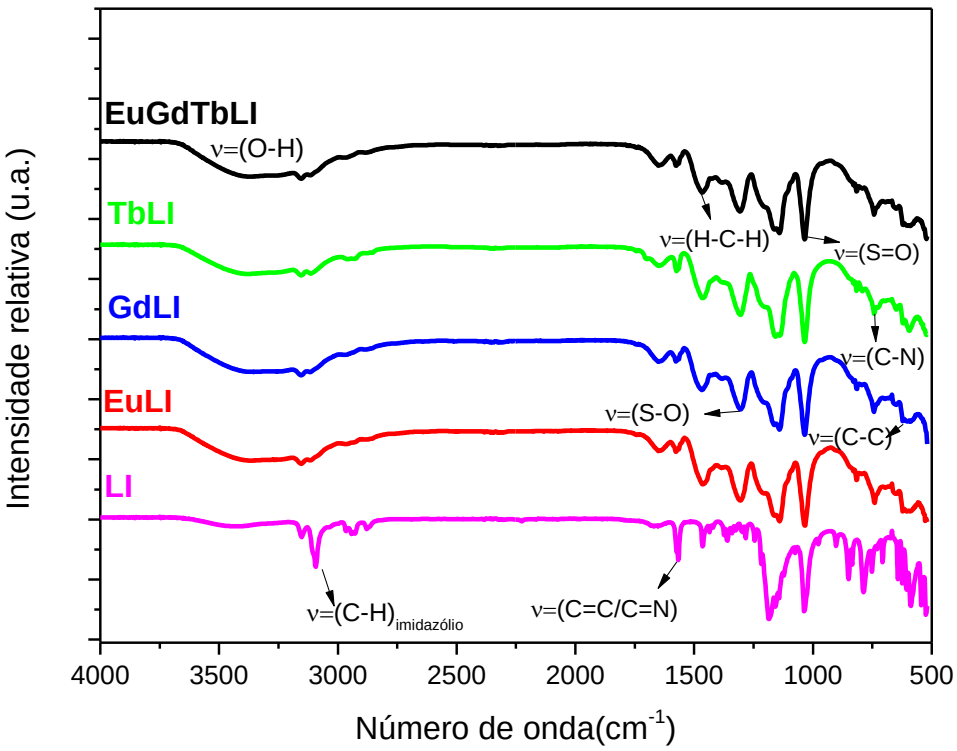
A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada neste trabalho para comparar os espectros vibracionais do ligante e dos complexos luminescentes.

Os espectros obtidos, mostrados na figura 21, são caracterizados pela banda de absorção em torno de 3077 cm^{-1}, referente às ligações C-H do anel imidazólio presente na estrutura do líquido iônico (PEPPEL E KÖCKERLING, 2011) e pela diminuição deste pico nos compostos obtidos à base de lantanídeos, podendo este fato estar relacionado com a interação do H com moléculas de água proveniente da umidade atmosférica (ZHOU, *et al*., 2015). A região entre 750-100 cm^{-1} mostra um alargamento originário da ligação C-N do anel imidazólio, sugerindo uma contribuição para a coordenação dos íons metálicos (RAMOS *et al.*, 2015). É possível observar as bandas de vibração assimétricas entre 1024 cm^{-1} e 1172 cm^{-1} (S=O), bem como vibrações simétricas em torno de 1300 cm^{-1} (S-O). Esta última banda foi sutilmente deslocada para regiões de menores energias nos sistemas luminescentes, em relação ao espectro do líquido iônico, sugerindo a coordenação do íon lantanídeo pelo terminal sulfonato, como reportado anteriormente (RAMOS *et al.*, 2015).

O estiramento observado em 1468 cm^{-1} está associado à ligação H-C-H e a frequência vibracional em 1567 cm^{-1} é característica das ligações C=C e C=N, ambas presentes na estrutura do líquido iônico e preservadas na estrutura dos sistemas EuLI, GdLI, TbLI e EuGdTbLI, porém, essas bandas aparecem alargadas nos materiais luminescentes, o que indica uma interação do anel imidazólio na presença dos íons lantanídeos (LI, 2011).

A banda associada ao alargamento em 3500 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo O-H das moléculas de água que coordenam o complexo, e indicando que este estiramento permite um aumento na hidrofilicidade dos compostos luminescentes em relação ao líquido iônico (JUNG, SHINKAI E SHIMIZU, 2002).

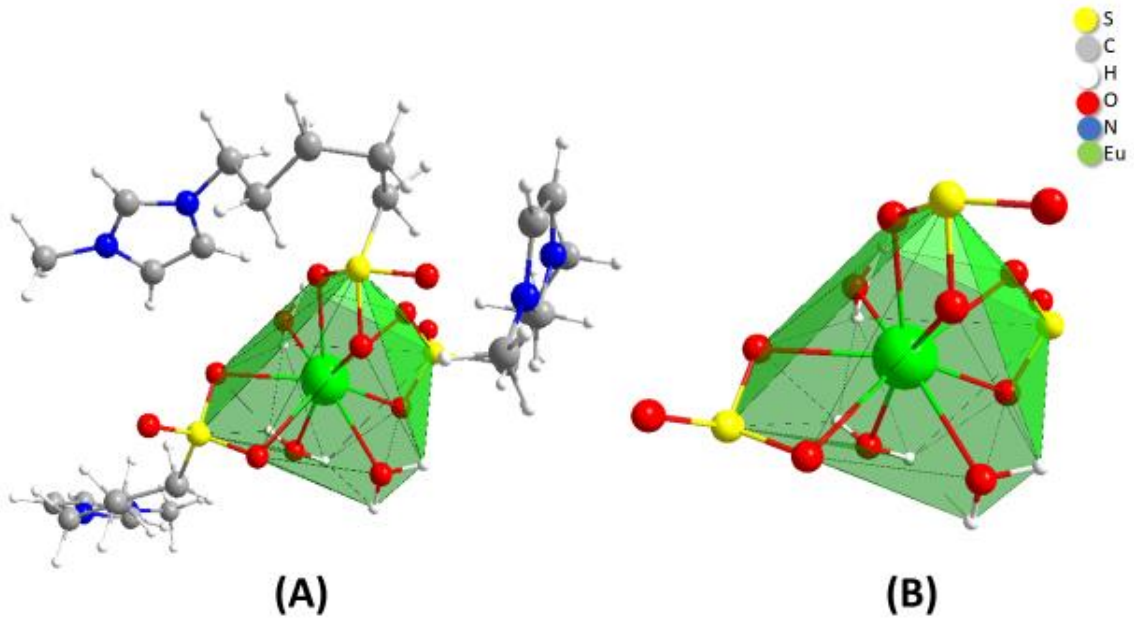
Figura 21: Espectro de FTIR para o LI e para os complexos de lantanídeos.



A partir da interpretação do espectro de infravermelho, foi proposta uma estrutura teórica apenas para o composto EuLI usando o modelo Sparkle/RM1, mostrada na figura 22A e este representaria os demais sistemas. A estrutura sugerida para o complexo apresenta centro metálico com o íon európio sendo coordenado por nove átomos de oxigênio, dos quais seis destes pertencem ao líquido iônico (dois de cada molécula, Oxigênio ligado ao Enxofre através

de ligação simples) e estão ligados sob a forma de quelato. Os outros três oxigênios na esfera de coordenação provêm das moléculas de água absorvida pela umidade, corroborando com a fórmula proposta anteriormente. A representação para o poliedro de coordenação é exibida na Figura 22B.

Figura 22: Estrutura proposta a partir da geometria do estado fundamental, usando o modelo Sparkle/RM1, para o Eu-Z. (A) ambiente de coordenação do Eu^{3+} e (B) poliedro de coordenação.



5.4 Espectroscopia Raman

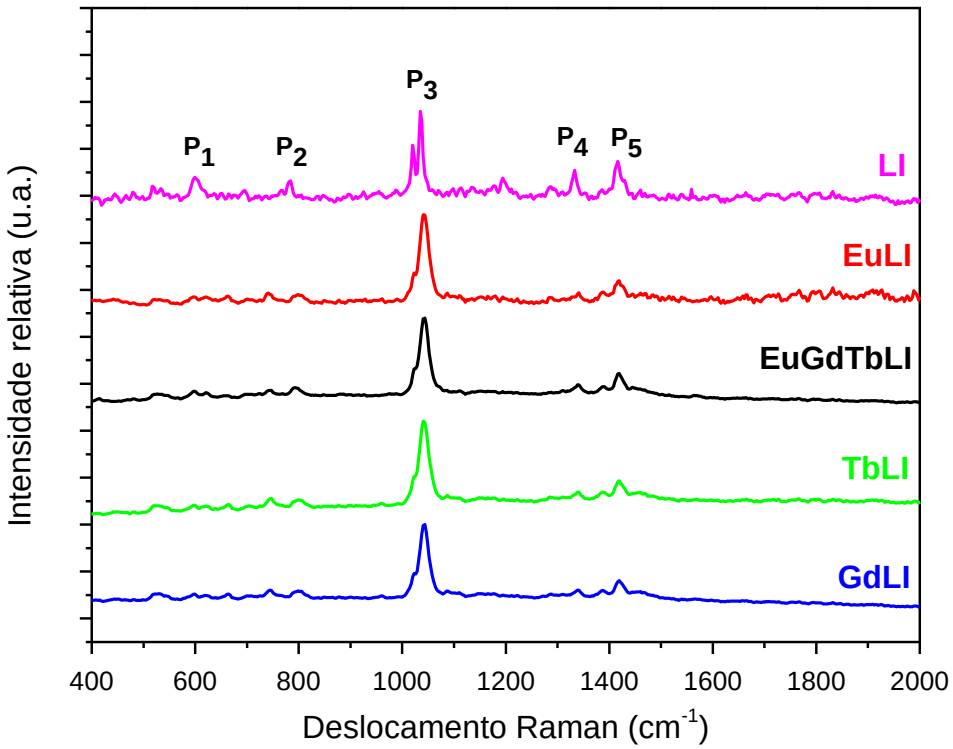
A figura 23 mostra o perfil espectral através do espalhamento Raman para o líquido iônico (LI) e os sistemas (EuLI, GdLI, TbLI e EuGdTbLI). Os picos observados estão identificados a partir do espectro do LI e comparados com os demais sistemas.

Os picos de baixa intensidade P_1 (observado em torno de 602 cm^{-1}) e P_2 em (aproximadamente 796 cm^{-1}) presentes no espectro do LI é atribuído aos estiramentos C-C e C-N, respectivamente, do anél imidazólio (KANNO e HIRAISHI, 1980). O primeiro pico não aparece nos sistemas luminescentes, ao passo que o segundo pico apresenta um alargamento da banda, sugerindo um estiramento do anel imidazólio, bem como a interação deste no complexo quando na presença dos íons Eu^{3+}, Gd^{3+} e Tb^{3+}.

O pico P_3 é atribuído à vibração assimétrica (S=O) em 1041 cm^{-1} do terminal sultona do LI. Este pico é mantido na mesma posição e com intensidades similares para os sistemas contendo os íons Ln^{3+}, podendo estar relacionado ao fato da ligação S=O não participar da coordenação dos lantanídeos (no centro da molécula). Esse mesmo raciocínio explica o motivo pelo qual o pico P_4 (~1340 cm^{-1}) apresenta uma redução de sua intensidade, pois, como mencionado anteriormente, os íons (Eu^{3+}, Gd^{3+} e Tb^{3+}) são coordenados em seus respectivos sistemas, por dois átomos de Oxigênio ligados através de ligação simples ao Enxofre.

O deslocamento Raman observado em aproximadamente 1416 cm^{-1} (P_5) é atribuído às vibrações H-C-H do LI e não apresentam variações na posição para os sistemas luminescentes. No entanto, é possível observar uma diminuição da intensidade quando comparado com os materiais que contém os íons Ln^{3+}, sugerindo a coordenação do LI com os lantanídeos.

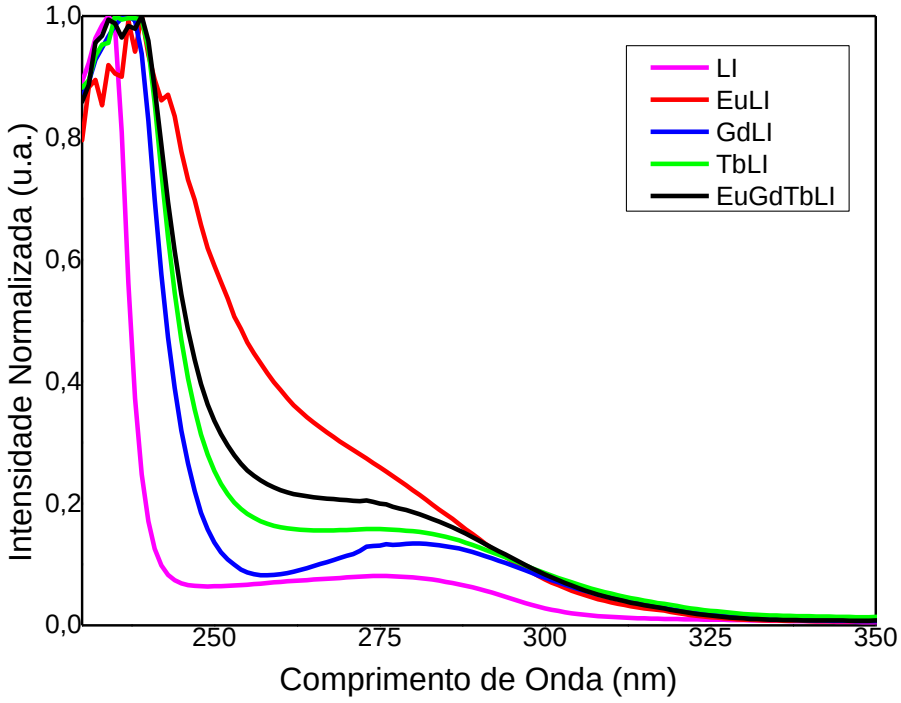
Figura 23: Espectro de Raman para o LI e para os complexos de lantanídeos preparados neste estudo.



5.5 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta

Os espectros de absorção eletrônica na região do ultravioleta do ligante e dos complexos são mostrados na figura 24. As bandas de absorção do líquido iônico centralizadas em 232 (correspondente ao anel imidazólio) e 272 nm, correspondem às transições π; n→π*, indicando a formação de ligações de hidrogênio a partir do anel imidazólio (LIU, 2011). A segunda banda do ligante consegue ser observada levemente deslocadas para maiores comprimentos de onda nos complexos de Ln^{3+}. O deslocamento dessas bandas é um indicativo da coordenação do líquido iônico aos íons Ln^{3+} (GUILLET *et al*., 2004), uma vez que os complexos com íons lantanídeos apresentaram comportamento bastante similares entre si, com bandas centradas em 239 e 280 nm.

Figura 24: Espectro de absorção do LI e dos complexos de lantanídeos.



5.6 Análise Termogravimétrica

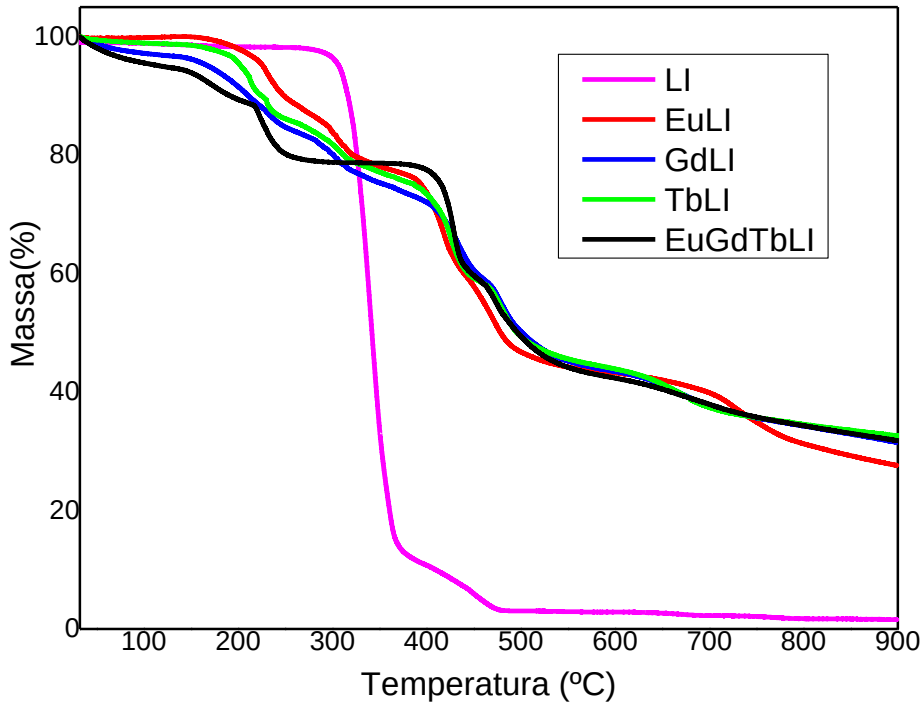
A termogravimetria foi empregada para averiguação das perdas de massa bem como das temperaturas de degradação do líquido iônico e dos complexos de lantanídeo. O termograma de todos os compostos é exposto na figura 25.

Na curva termogravimétrica do líquido iônico (LI), apresentada em linha rosa, é possível estimar três eventos térmicos, onde o primeiro corresponde a eliminação da água de hidratação, equivalente a 2% da massa total e observada em aproximadamente 98 ºC. Os eventos subsequentes estão relacionados à sublimação da estrutura orgânica (grupo metil, cadeia butílica e anel imidazólio), correspondente a 80% da massa total entre 270 ºC e 475 ºC, restando apenas os óxidos referente ao terminal sulfonato (SO_3), presente na estrutura do líquido iônico.

Os sistemas EuLI, GdLI e TbLI, apresentados nas linhas vermelha, azul e verde, respectivamente (Figura 25), apresentaram estágios similares de degradação que, assim como o LI, iniciam-se com uma perda de massa atribuída a desidratação dos compostos, ocorrendo acima de 96 ºC. É possível observar também que a presença dos íons lantanídeos na formação dos complexos promoveu uma diminuição na temperatura inicial de degradação da estrutura orgânica (ocorrendo acima de 200 ºC) e aumento na estabilidade da estrutura orgânica nas demais etapas da corrida térmica. A degradação das fases orgânicas dos complexos pode ser observada em eventos distintos de suas curvas, porém similares entre os sistemas. O terminal metil é eliminado em aproximadamente 243 ºC, a cadeia butílica próximo de 320 ºC e o anel imidazólio, acima de 530 ºC. O próximo evento significativo na perda de massa desses sistemas ocorre próximo dos 710 ºC, relacionada ao terminal sulfonato.

A perda de massa do composto EuGdTbLI, exposta em linha preta no termograma, começa pela perda da umidade a 96 ºC, sucedido pela degradação da parte orgânica (metil ~ 218 ºC; cadeia butílica ~ 277 ºC; anel imidazólio ~ 542 ºC), restando apenas os óxidos constituintes.

Figura 25: Perfis termogravimétricos para o LI e para os complexos de lantanídeos.



A tabela 4 apresenta as temperaturas de degradação correspondente a cada grupo presente no líquido iônico e nos seus complexos à base de lantanídeo.

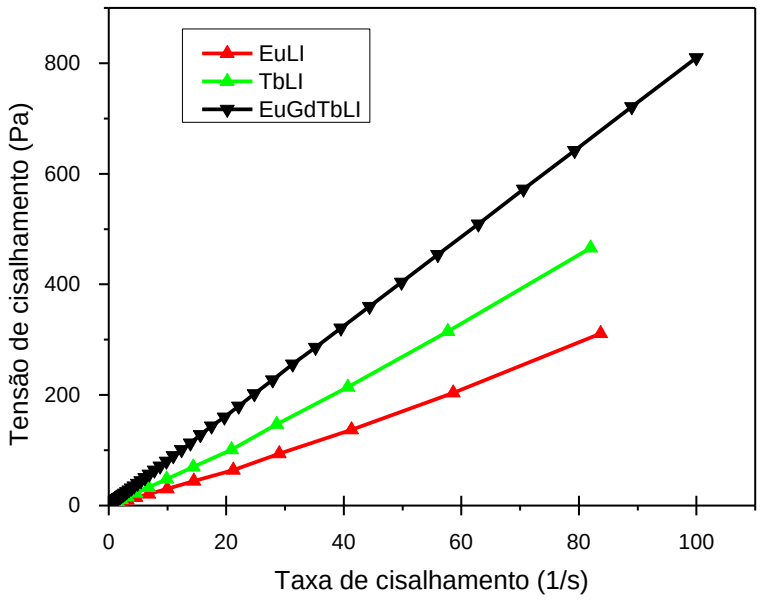
Tabela 4: Temperaturas referentes aos eventos térmicos do LI e dos complexos luminescentes.

	UMIDADE (ºC)	**RADICAL METIL (ºC)**	**CADEIA BUTÍL (ºC)**	**ANEL IMIDAZÓLIO**	**SULFONATO (ºC)**
LI	98,0	270	270	270	475
EuLI	99,3	244	323	513	711
GdLI	96,6	241	320	534	710
TbLI	97,8	243	321	533	709
EuGdTbLI	96,0	218	277	542	711

5.7 Medidas Reológicas

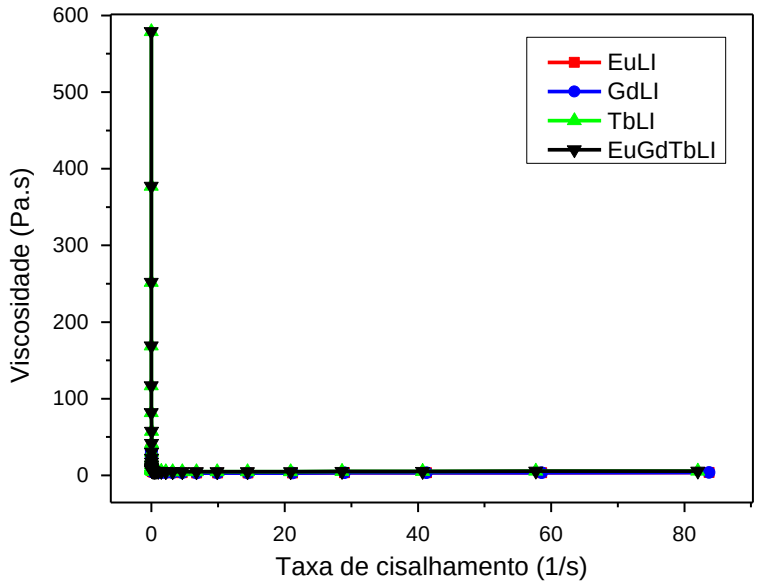
Os testes reológicos estão apresentados em resultados que se dividem nos ensaios rotacional e oscilatório da reologia (MALKIN, 2017). As figuras 26 e 27 são respostas viscosimétricas rotacionais para os complexos EuLI, TbLI e EuGdTbLI. A primeira figura mostra o comportamento dos sistemas sintetizados, onde é possível observar a partir da linearidade apresentada nas curvas, que seus comportamentos são coerentes com a definição de um fluido Newtoniano, e que estes podem ter sua viscosidade absoluta afetada apenas pela pressão e pela temperatura, não variando com aumento da taxa de cisalhamento (MALKIN, 2017). Tal comportamento pode ser justificado pela mesma razão à qual se justificam diversos fluidos Newtoniano, ou seja, a presença de ligações secundárias de hidrogênio entre as moléculas do ligante permite que haja uma facilidade de estas serem quebradas pela tensão imposta e rapidamente formadas novas ligações com moléculas adjacentes (SILVA *et al*., 2017). Deste modo, é possível inferir que, a presença dos íons lantanídeos poderia ser capaz de alterar a viscosidade e ditar o comportamento (newtoniano ou não-newtoniano) dos complexos estudados, mas neste caso em particular as características dos fluidos obtidos foram ditadas pela presença majoritária do LI e sua capacidade de formar ligações de Hidrogênio.

Figura 26: Comportamento Newtoniano dos complexos de lantanídeos.



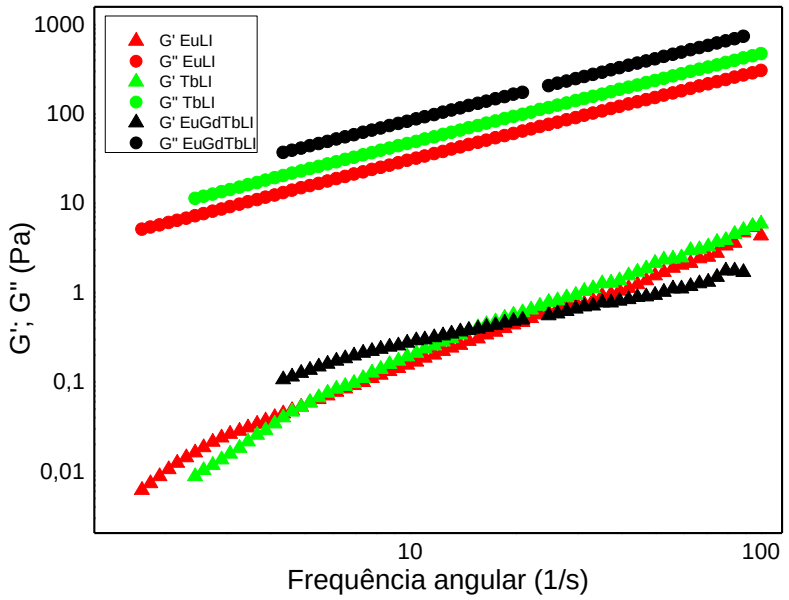
A figura 27 mostra as curvas da viscosidade *versus* taxa de cisalhamento, onde a partir desta curva é possível observar que os valores para a viscosidade aparente ($\eta_a = \tau/\gamma^n$) são iguais a zero, ratificando assim que, pelas propriedades anteriormente citadas, estas amostras apresentam comportamento de um fluido newtoniano e que tal propriedade não varia com a taxa de cisalhamento (RAO, 2010).

Figura 27: Curvas Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento dos complexos de lantanídeos.



A figura 28 mostra a dependência dos módulos de armazenamento (G') e o módulo de perda (G") em função da frequência angular (ω) para os sistemas EuLI, TbLI e EuGdTbLI. Verifica-se que todos os sistemas apresentam o comportamento de um fluido viscoso, devido G" > G' (KOUDA E MIKOS, 2015) e esse comportamento é mantido com o aumento da frequência angular, sugerindo que, há um aumento do caráter líquido presente na taxa de quebra das ligações secundárias presentes nos materiais sintetizados (TAO, 2016). É possível observar que os três sistemas analisados apresentam comportamento similares entre si, em que há um aumento nos valores, tanto em G' quanto em G" para os materiais EuLI, TbLI e EuGdTbLI com o aumento da frequência angular, sugerindo a ocorrência de interações supramoleculares com o líquido iônico (SILVA et al., 2017).

Figura 28: G' e G" *versus* frequência angular dos sistemas preparados.

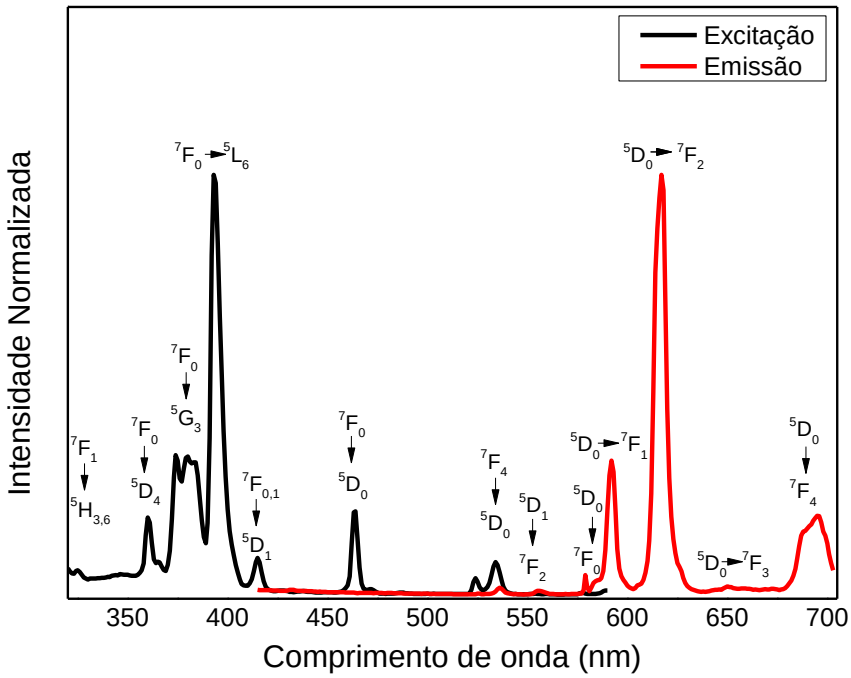


5.8 Propriedades Fotoluminescentes

O espectro de excitação para EuLI foi obtido monitorando o comprimento de onda do Eu^{3+} em 612 nm apresentado na figura 29 e mostra as transições $^7F_1 \rightarrow {}^5D_{3,6;}$ $^7F_0 \rightarrow {}^5D_{4;}$ $^7F_0 \rightarrow {}^5G_{3;}$ $^7F_0 \rightarrow {}^5L_{6;}$ $^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_{1;}$ $^7F_0 \rightarrow {}^5D_{0;}$ $^7F_4 \rightarrow {}^5D_0$, típicas das transições intraconfiguracionais $4f^6$ do íon Eu^{3+}, situadas na região de 310 a 547 nm.

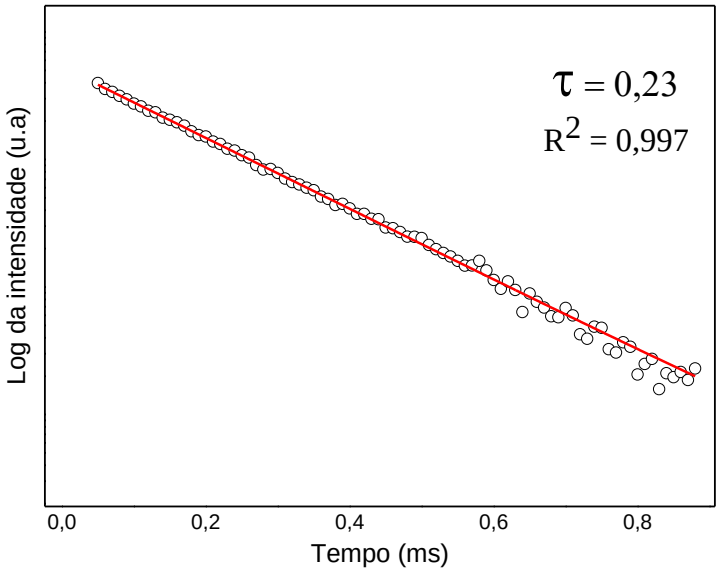
O espectro de emissão para o EuLI foi obtido com excitação na transição $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (λex = 395 nm). O gráfico mostra as transições características para o íon Eu^{3+}: $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, em que J = 0, 1, 2, 3 e 4. É visto a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (λem= 578 nm), indicando a ausência do centro de inversão para ambiente químico em torno do Eu^{3+}. Esta ausência é observada em sistemas com baixa simetria, onde não são identificados centro de inversão, e a regra de seleção $\Delta J = 0$ é relaxada, restringindo o seu ambiente químico na direção dos grupos pontuais de simetria C1, Cn, Cnv e Cs (BINNEMANS, 2007). Ainda é possível observar transição $^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$, sugerindo que processos de desativação não radiativos influenciam neste sistema (GRIFFIN, FITZPATRICK E LEWIS, 2012). A ausência da banda de emissão do LI, que foi utilizado como ligante, sugere que o LI esteja transferindo a energia eficientemente para o Eu^{3+}.

Figura 29: Espectro de excitação e emissão do composto EuLI.



O tempo de vida analisado para o estado emissor $^5D_0$ foi determinado pela curva de decaimento exponencial. O resultado é apresentado na figura 30. A análise foi realizada à temperatura ambiente e foi utilizado o comprimento de onda de 395 nm para excitar a amostra. A curva mostra o ajuste monoexponencial para a medida, indicando apenas um sítio de simetria. Segundo Ramos (*et al*.,2015). O mesmo pode ser observado na figura 32 para o estado emissor $^5D_4$ do íon Tb^{3+}, que também apresenta apenas um sítio emissor, percebido pelo ajuste mono exponencial de sua curva, com tempo de vida igual a 0,51 ms.

Figura 30: Tempo de vida do composto EuLI.



A figura 31 apresenta os espectros de excitação (λem= 542 nm) e emissão (λex = 370 nm) para o sistema TbLI. A excitação, mostrada em linha preta apresenta linhas na região de 300 nm a 525 nm que estão relacionados com as transições intraconfiguracionais *f-f* para o íon Tb^{3+}. O espectro de emissão, em linha verde na contém as transições típicas $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$, onde J = 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6, onde a transição mais intensa e mais significativa para a emissão verde corresponde a transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$.

Figura 31: Espectro de excitação e emissão do composto TbLI.

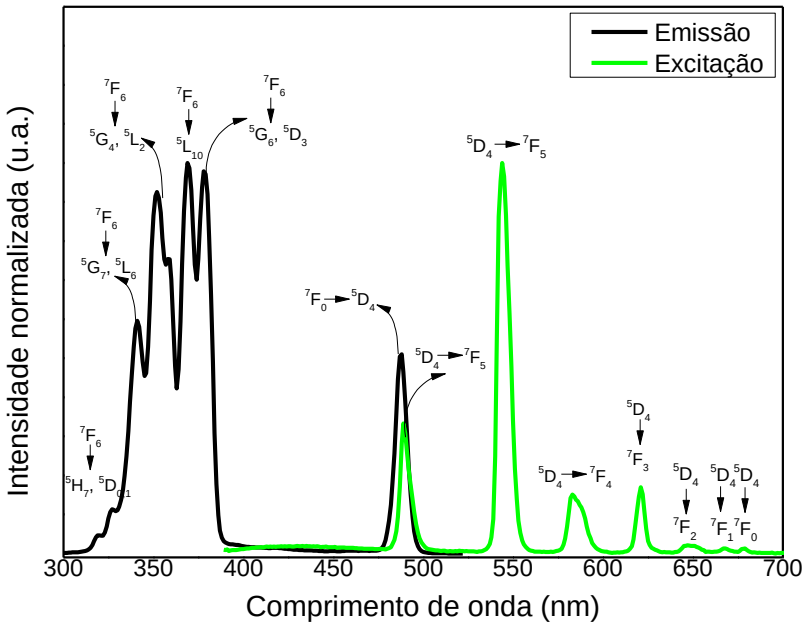
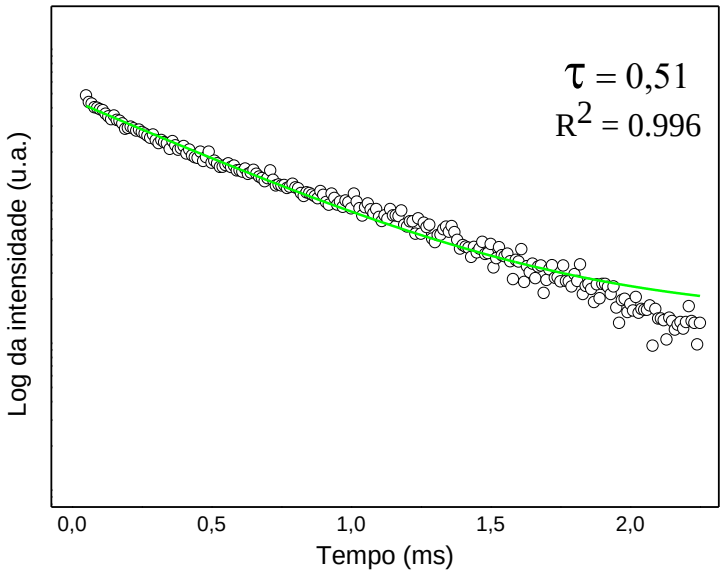


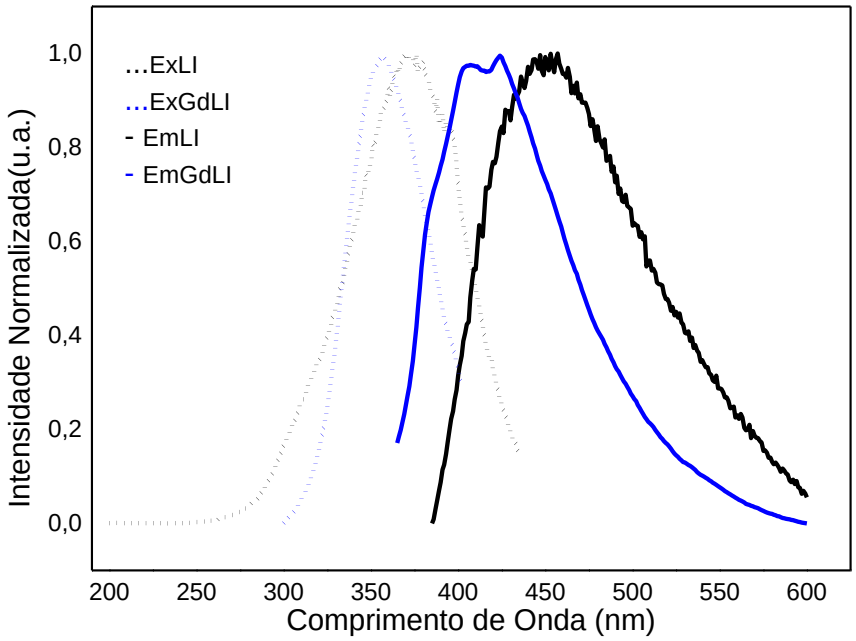
Figura 32: Tempo de vida do composto TbLI.



A fotoluminescência dos sistemas LI e GdLI foi analisada a partir dos seus espectros de emissão e excitação mostrados na Figura 33. O espectro de excitação para o LI mostra a presença de uma banda, centrada em 374 nm, relacionada com a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante

LI (observada na Figura 24). A desativação promove a formação de uma banda em 451 nm que pode ser percebida no seu espectro de emissão. A comparação da luminescência do Gd-LI (com λex = 356 nm e λem = 420 nm) em relação ao ligante livre mostra um deslocamento entre as bandas de excitação e emissão para comprimentos de onda menores, com Δλem = 18 nm e Δλex = 31 nm, indicando a modificação do ligante diante da coordenação no composto.

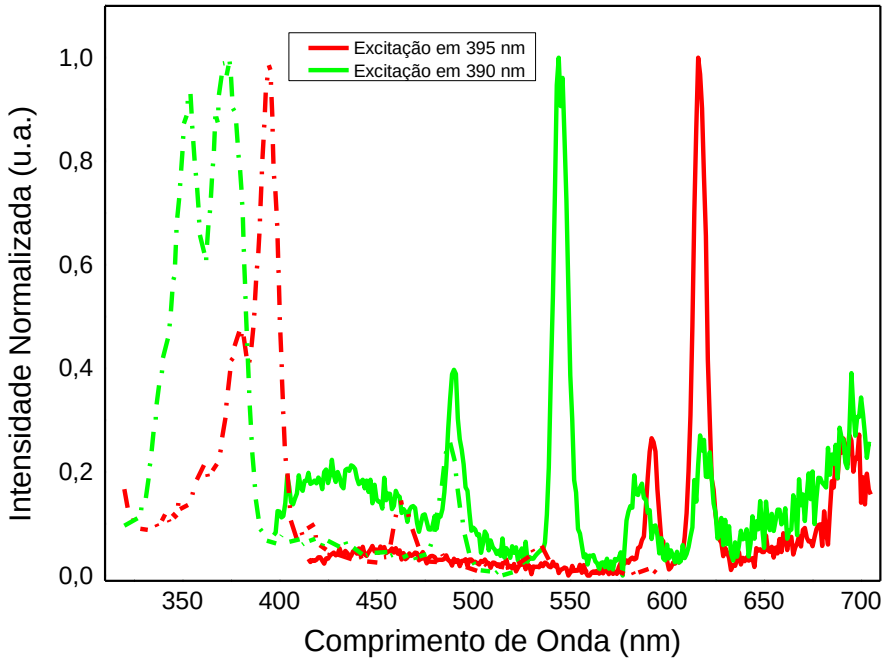
Figura 33: Espectro de excitação e emissão do LI e do composto GdLI.



O sistema desenvolvido para a emissão de luz branca (EuGdTbLI) contém uma combinação dos íons európio, gadolínio e térbio, fazendo uso da mesma metodologia empregada nos sistemas individuais, na proporção de 25%-Eu, 50%-Gd e 25%Tb.

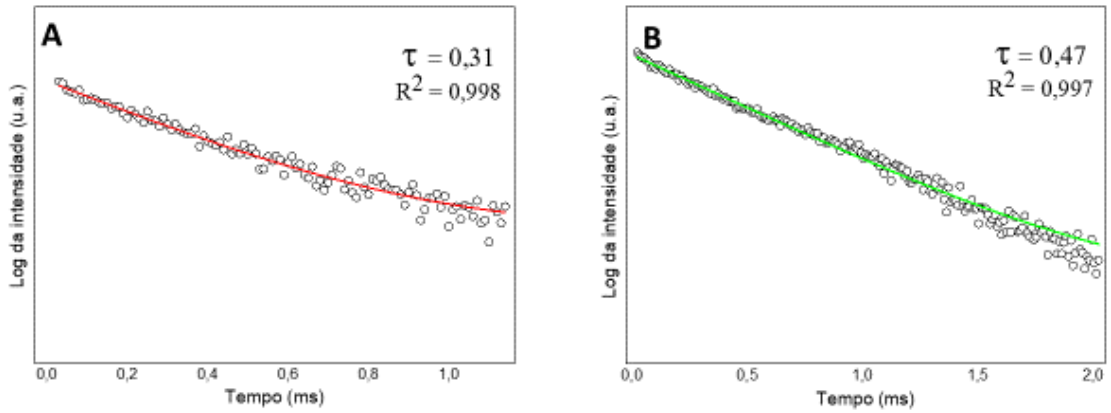
A figura 34 mostra o espectro de emissão do referido sistema, onde este foi obtido à temperatura ambiente e excitado nos comprimentos de onda de 370 e 395 nm. O espectro apresenta padrões semelhantes aos espectros individuais dos sistemas EuLI e TbLI, podendo ser percebidas linhas adicionais, que apontam para uma transferência de energia do íon Tb^{3+} para o íon Eu^{3+} (RAMOS, *et al.*, 2015).

Figura 34: Espectro de emissão do composto EuGdTbLI.



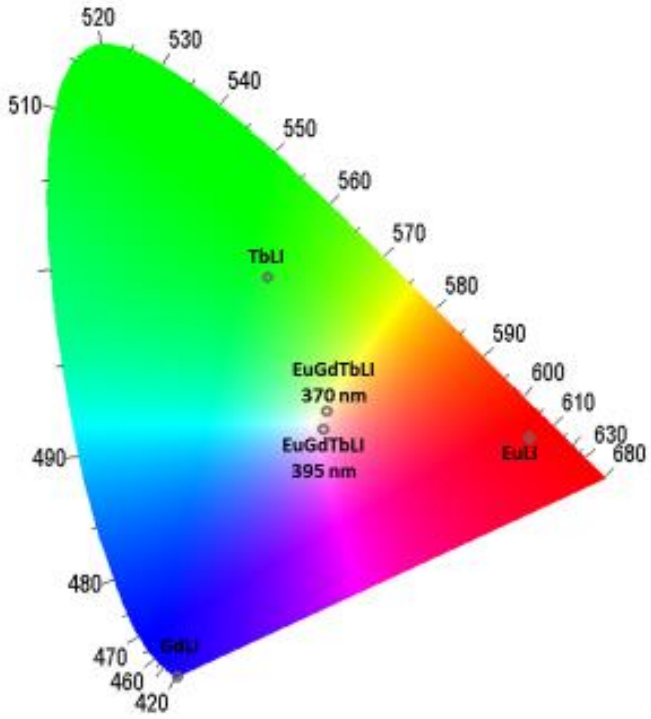
O tempo de vida do sistema EuGdTbLI é apresentado na figura 35 e mostra um aumento de valor para o íon Eu^{3+} de 0,15 ms para 0,31ms, enquanto que o íon Tb^{3+} apresenta uma diminuição de 0,51 ms para 0,47 ms. Estas variações nos valores corroboram com a hipótese levantada na discussão do espectro de emissão do sistema branco, onde é sugerido que o íon Tb^{3+} atua como doador de energia, reduzindo assim seu tempo de vida no estado excitado, e o íon Eu^{3+} atua como aceitador deste, explicando assim o aumento do seu tempo de vida.

Figura 35: Tempo de vida do sistema EuGdTbLI excitado em: 395 nm **(A)** e 370 nm **(B).**



A figura 36 apresenta as cores de fotoluminescência produzidas pelos sistemas EuLI, GdLI, TbLI individualmente após a obtenção do sistema EuGdTbLI. O composto EuLI apresentou coordenadas de cores x = 0,634 e y = 0,312; o sistema GdLI apresentou x = 0,174 e y = 0,346; TbLI apresentou x = 0,293 e y = 0,556, exibindo assim, cores fotoluminescentes correspondentes ao vermelho, azul e verde, respectivamente. O sistema EuGdTbLI quando excitado em 370 apresentou coordenadas de cores x = 0,369 e y = 346, e quando excitado em 395 apresentou coordenadas x = 0, 378 e y = 0,328 não correspondetes à emissão de luz branca, mas apresentando possibilidade de ajuste na cor emitida.

Figura 36: Diagrama de cromaticidade dos sistemas EuLI, GdLI, TbLI e do sistema EuGdTbLI excitado em 370 nm e 395 nm.

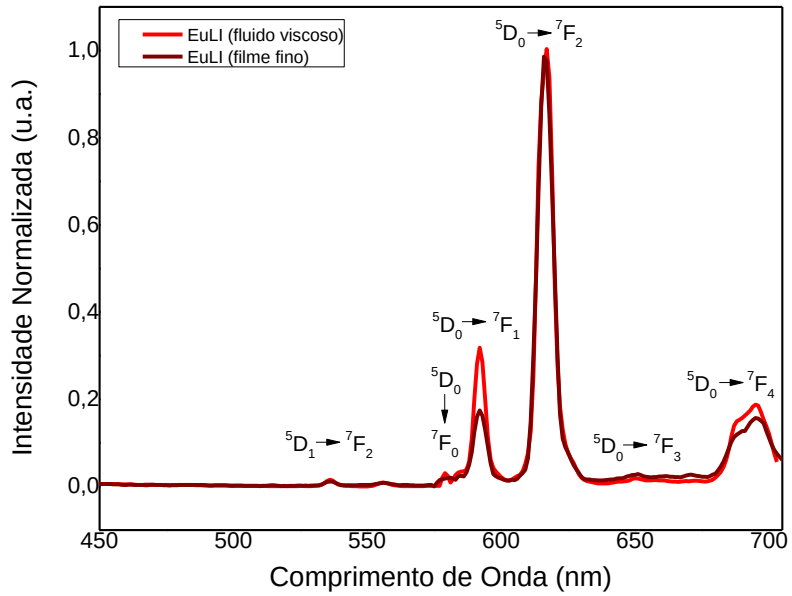


O estudo da fotoluminescência após a deposição dos sistemas em forma de filmes finos ocorreu apenas para as os sistemas EuLI e TbLI.

O espectro de emissão após a deposição do EuLI, apresentado na figura 37, na linha vermelho escuro, mostra que as transições características do íon Eu^{3+} não sofrem alterações significativas quando comparadas ao espectro de emissão deste íon em sua forma fluida. São observadas as transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J=0, 1, 2 ,3 e 4) além da transição $^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ que, como mencionado anteriormente, está relacionado com os processos de desativação não radiativos. Tais resultados sugerem que o complexo EuLI é capaz de formar filme fino pela deposição por

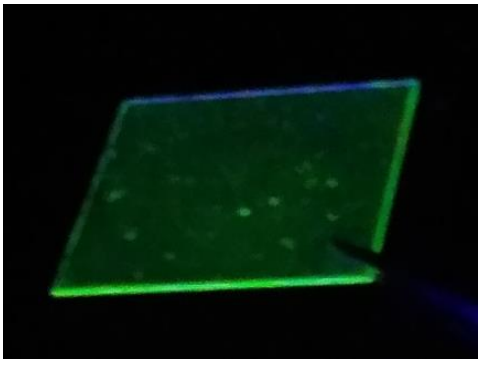
spin coating sem que haja supressão de suas características fotoluminescentes (RAMOS *et al.*, 2015).

Figura 37: Espectros de emissão do composto EuLI na forma fluida e em filme fino.



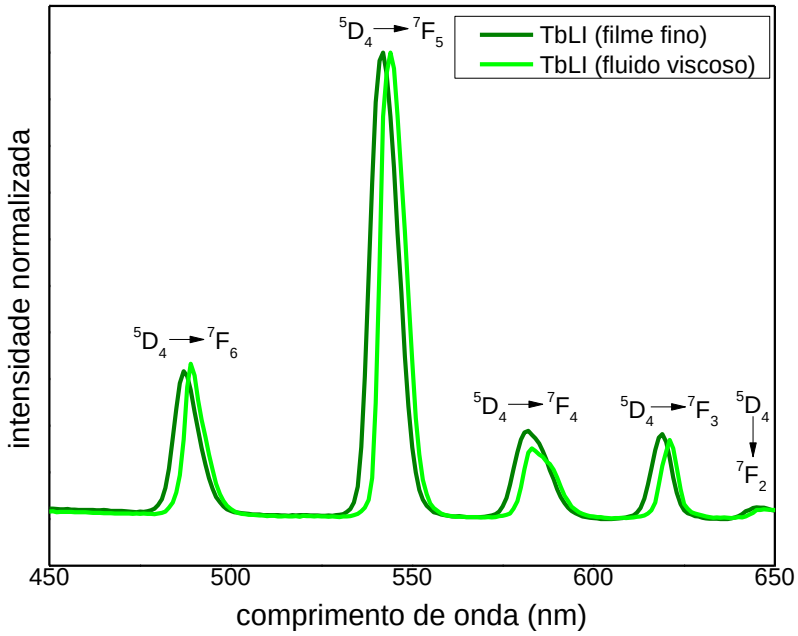
O espectro de emissão do composto TbLI (figura 39), assim como aconteceu com o EuLI, indica que não houveram variações significativas entre o composto analisado na sua forma fluida e após a preparação do filme fino. É possível perceber que estão presentes as transições características do íon térbio $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$, em que J=0, 1, 2, 3, 4, 5, e 6, sendo a transição $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ a mais significativa e mais intensa para a emissão da cor verde apresentada pelo térbio. A figura 38 mostra a luminescência do composto TbLI após a incidência de radiação ultravioleta quando este foi depositado em forma de filme fino.

Figura 38: Fotoluminescência do composto TbLI após a deposição deste sobre substrato de quartzo.



A estabilidade na fotoluminescência quando na preparação de filme fino, impulsiona para que estes compostos sejam testados em dispositivos eletroluminescentes, tendo em vista que suas luminescências não foram alteradas mesmo havendo uma acentuada redução da camada molecular dos sistemas.

Figura 39: Espectros de emissão do composto EuLI na forma fluida e em filme fino.



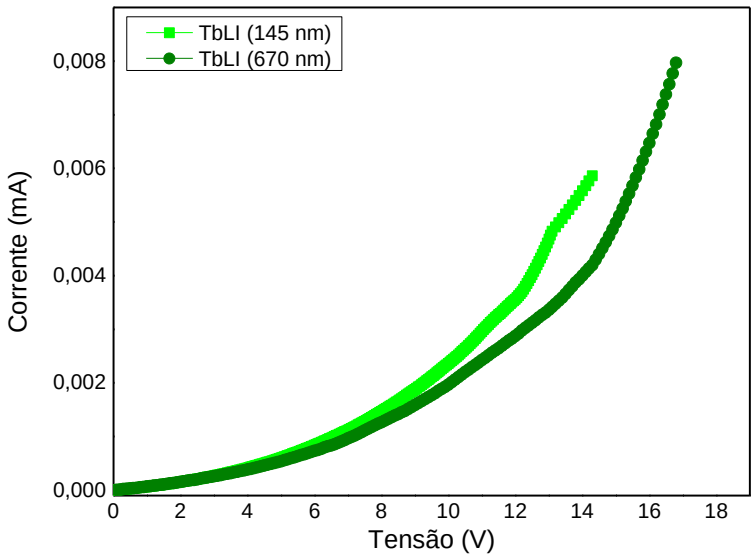
5.9 Medida de corrente elétrica pela tensão (IxV)

Os dispositivos obtidos foram inicialmente testados sem que estes apresentassem qualquer resposta ao estímulo elétrico, fato este que foi atribuído à capacidade higroscópica dos sistemas sintetizados. Para corrigir tal empecilho, os dispositivos foram revestidos com placas de vidro e fita impermeabilizante, possibilitando enfim que as medidas fossem realizadas com êxito. A figura 40 mostra os dispositivos obtidos antes e após o revestimento.

Figura 40: Dispositivos contendo o sistema TbLI, antes e após revestimento impermeabilizante.

A figura 41 apresenta o comportamento IxV do dispositivo com o filme fino de TbLI, em que é possível observar o comportamento típico de diodo. Os valores de corrente estão contidos em um intervalo de 0 a 0.008 mA com tensões de 0 a 17V. As correntes de funcionamento são relativamente baixas na faixa de 0.006 e 0.008 mA para os dispositivos com camadas luminescentes de 145 e 670 nm, respectivamente. Deste modo, é possível observar que o aumento da espessura da camada luminescente foi diretamente proporcional ao aumento da passagem de corrente. É possível que estas respostas nas curvas características estejam relacionadas com a possível barreira de potencial apresentada entre os eletrodos utilizados e complexo à base de Térbio presente entre eles (KHREIS *et al*., 2000).

Figura 41: Curvas características da corrente em função da tensão IxV para o dispositivo de Tb.



6 CONCLUSÕES

A rota proposta para síntese dos géis luminescentes se mostrou eficaz e de fácil execução, onde os géis apresentaram boa luminescência à luz visível e altas intensidades nos espectros de emissão;

Os géis apresentaram boa estabilidade térmica até a temperatura de 200 ºC, sendo esta a faixa de temperatura coerente com o funcionamento dos dispositivos emissores de luz, tornando os materiais aptos a esta atividade. Apresentaram bandas de absorção centradas em 232 e 272 nm, relacionada ao ligante LI associado aos íons Ln^{3+}, além de apresentar alargamento em aproximadamente 1300 cm^{-1}, relacionado ao terminal sultona, responsável pela coordenação do ligante aos íons lantanídeos.

Os materiais depositados em forma de filmes finos também mantiveram suas propriedades fotofísicas, reveladas através dos espectros de emissão após a redução das camadas de material (145 e 670 nm) sob substrato transparente à luz visível, que se tornou mais um indicativo de que os complexos com íons lantanídeos fossem promissores na produção de dispositivos eletroluminescentes;

Os dispositivos do composto TbLI responderam de maneira modesta à passagem de corrente elétrica, mostrando que mesmo com boas respostas de luminescência à radiação ultravioleta, necessita de uma otimização quanto aos métodos de preparação dos dispositivos para que enfim atuem como dispositivos eletroluminescentes.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Considerando a forte emissão dos sistemas contendo íons térbio e európio na forma de filmes finos, aliadas a fotoestabilidade e a condutividade iônica, fazem desses materiais muito interessantes para diversas aplicações em optoeletrônica;

Obter os valores de HOMO através da técnica de voltametria cíclica e do Gap óptico, que podem ser determinados através dos espectros de absorção na região do UV-Vis para estimar os valores de LUMO para todos os complexos e ajustar a barreira eletroquímica para o melhor funcionamento dos sistemas como dispositivos emissores de luz;

Refazer as curvas de Absorção na região do Ultravioleta-Visível dos fluidos viscosos, com a finalidade de corrigir os ruídos apresentados nas bandas de absorção do ligante e dos complexos à base de lantanídeos;

Realizas ensaios reológicos oscilatórios e rotacionais (para todos os sistemas) com influência da temperatura, a fim de estimar o comportamento dos líquidos viscosos à temperatura de operação de dispositivos emissores de luz;

Fazer análises da eletroluminescência através das curvas de potência *versus* tensão (P x V) dos dispositivos. Sendo necessário uma otimização preliminar da mobilidade de cargas apresentadas pelo PLEC à base de Térbio.

REFERÊNCIAS

ALAOUI, Ismail Mekkaoui. Nonparticipation of the Ligand's First Triplet State in Intramolecular Energy Transfer in Eu3+ and Tb3+ Ruhemann's Purple Complexes. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 35, p. 13280-13282, 1995.

ATKINS, D. S. E. P. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2003.

ATKINS, D. S. E. P. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2010.

ATKINS, Peter William. **Quanta: a handbook of concepts**. Clarendon Press, 1991.

AUGUSTO, Tatiana. **Síntese Química de Poli (3,4 – etilenodioxitiofeno) (PEDOT):** Novas Arquiteturas para Diferentes Aplicações. Brasil, 2012. Tese (Doutorado em Química) – Programa Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

BELLUSCI, Anna et al. Synthesis and Luminescent Properties of Novel Lanthanide (III) β-Diketone Complexes with Nitrogen p, p ‘-Disubstituted Aromatic Ligands. **Inorganic chemistry**, v. 44, n. 6, p. 1818-1825, 2005.

BINNEMANS, Koen. Lanthanides and actinides in ionic liquids. **Chemical reviews**, v. 107, n. 6, p. 2592-2614, 2007.

BLASSE, George; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Springer Science & Business Media, 2012.

BRANCO, Aida; BRANCO, Luís C.; PINA, Fernando. Electrochromic and magnetic ionic liquids. **Chemical Communications**, v. 47, n. 8, p. 2300-2302, 2011.

BRANCO, L. C. Líquidos iónicos: Aplicações e perspectivas futuras. **Química**, v. 39, p. 15, Dezembro 2015. ISSN 139.

BÜNZLI, J.-CG; CHOPPIN, Gregory R. **Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences**. 1989.

CROSBY, G. A.; WHAN, R. E.; ALIRE, R. M. Intramolecular energy transfer in rare earth chelates. Role of the triplet state. **The journal of chemical physics**, v. 34, n. 3, p. 743-748, 1961.

DAS, Sandip; CHATTERJEE, Dhruba P.; NANDI, Arun K. Supramolecular assembly of polythiophene-g-polymethacrylic acid-doped polyaniline with interesting morphological and

opto-electronic properties. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 30, p. 12031-12042, 2014.

DOUGLAS, A.; SKOOG, F.; TYMOTLY, J. H. Princípios de Análise Instrumental. 2002.

ETCHEVERRY, Louise Patron. **Caracterização e aplicação de derivados de benzazolas em dispositivos orgânicos e emissores de luz**. 2016.

EWING, Galen W. Métodos Instrumentais de Análise Química (2 volumes). **Editora EDUSP e E. Blücher, S. Paulo**, 1972.

FERRAZ, Ricardo et al. Antitumor Activity of Ionic Liquids Based on Ampicillin. **ChemMedChem**, v. 10, n. 9, p. 1480-1483, 2015.

FREEMANTLE, Michael. **An introduction to ionic liquids**. Royal Society of chemistry, 2010.

GAMEIRO, Cristiana Gonçalves. **Supressão seletiva da Luminescência de Nanofilmes de Complexos de Lantanídeos induzida por radiação UV-n-DOMO: Um Dosimetro Molecular**. 2002. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco.

GONÇALVES E SILVA, Fabiana R. et al. Visible and near-infrared luminescence of lanthanide-containing dimetallic triple-stranded helicates: energy transfer mechanisms in the SmIII and YbIII molecular edifices. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 9, p. 1670-1677, 2002.

GRAFFION, Julien et al. Luminescent coatings from bipyridine-based bridged silsesquioxanes containing Eu^{3+} and Tb^{3+} salts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 26, p. 13279-13285, 2012.

GRIFFIN, Gillian; FITZPATRICK, Colin; LEWIS, Elfed. **Using time resolved spectroscopy to enable optical fibre based multi point luminescent decay time temperature sensing**, 2012.

GUILLET, E., IMBERT, D., SCOPELLITI, R. & BÜNZLI, J.-C. G. Tuning the Emission Color of Europium-Containing Ionic Liquid-Crystalline Phases**.** ***Chem.*** ***Mater***. **16,** 4063–4070 (2004).

HARDACRE, Chris; PARVULESCU, Vasile (Ed.). **Catalysis in Ionic Liquirds: From Catalyst Synthesis to Application**. Royal Society of Chemistry, 2014.

HUHEEY, J. E.; KEITER, A. Keiter. RL **Inorganic Chemistry**. 1993.

JUNG, Jong Hwa; SHINKAI, Seiji; SHIMIZU, Toshimi. Spectral Characterization of Self-Assemblies of Aldopyranoside Amphiphilic Gelators: What is the Essential Structural Difference Between Simple Amphiphiles and Bolaamphiphiles?. **Chemistry-A European Journal**, v. 8, n. 12, p. 2684-2690, 2002.

KANNO, H. & HIRAISHI, J. Raman spectroscopic evidence for a discrete change in coordination number of rare earth aquo-ions in the middle of the series. **Chem. Phys. Lett**. **75,** 553–556, 1980.

KLOUDA, L.; MIKOS, A. G. Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications A seven-year update. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 97, p. 338–349, 2015.

KOKORIN, Alexander et al. Ionic liquids: theory, properties, new approaches. **Intech: Zagreb, Croatia**, 2011.

LE BIDEAU, Jean; VIAU, Lydie; VIOUX, André. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 2, p. 907-925, 2011.

LEE, John David et al. **Química inorgânica não tão concisa**. Edgard Blucher, 1999.

LI, Hua et al. Preparation of Novel Ionic Liquids and Their Applications in Brominating Reaction. **Journal of the Korean Chemical Society**, v. 55, n. 4, p. 685-690, 2011.

LIMA, Patrícia P.; MALTA, Oscar L.; ALVES, S**. Estudo Espectroscopico de Complexos de Eu^ 3^+, Tb^ 3^+ e Gd^ 3^+ com Ligantes Derivados de Acidos Dicarboxilicos**. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 805, 2005.

LINDO, Vinicius DB; TOMIOKA, Jorge. **Estudo sobre preparação de dispositivos eletroluminescentes OLED (Organic Light Emitting Diodes) e das principais técnicas de caracterizações**, 2016.

LIU, Xiaogang et al. Molecular origins of optoelectronic properties in coumarin dyes: toward designer solar cell and laser applications. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 1, p. 727-737, 2011.

MAJI, S.; SUNDARARAJAN, K.; VISWANATHAN, K. S. Effect of ligand structure on synergism in Tb 3+-aromatic acid complexes: fluorescence lifetime studies. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 59, n. 3, p. 455-461, 2003.

MALKIN, Alexander Ya; ISAYEV, Avraam I. **Rheology: concepts, methods, and applications**. Elsevier, 2017.

MARRUCHO, I. M.; BRANCO, L. C.; REBELO, L. P. N. Ionic liquids in pharmaceutical applications. **Annual review of chemical and biomolecular engineering**, v. 5, p. 527-546, 2014.

MARTINS, Tereza S.; ISOLANI, Paulo Celso. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

NASCIMENTO, A. B. **Algumas considerações sobre orbitais atômicos e teoria do campo cristalino**. João Pessoa: [s.n.], 1985. p. 51-54.

NIYAMA, Emy et al. Filmes delgados luminescentes obtidos a partir de hidroxicarbonatos de ítrio ativados por európio ou térbio. **Química Nova**, p. 183-187, 2004.

PEPPEL, Tim; KÖCKERLING, Martin. Imidazolium-Based Zwitterionic Butane-1-sulfonates: Synthesis and Properties of 4-(1-(2-Cyanoethyl) imidazolium) butane-1-sulfonate and Crystal Structures of 4-(1-Alkylimidazolium) butane-1-sulfonates (Alkyl= Methyl, Ethyl, Propyl). **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 637, n. 7-8, p. 870-874, 2011.

POOLE, Colin F.; POOLE, Salwa K. Ionic liquid stationary phases for gas chromatography. **Journal of separation science**, v. 34, n. 8, p. 888-900, 2011.

RAMOS, Talita Jordanna et al. Thermoreversible luminescent ionogels with white light emission: an experimental and theoretical approach. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 41, p. 10934-10942, 2015.

RAO, MA Andy. **Rheology of fluid and semisolid foods: principles and applications**. Springer Science & Business Media, 2010.

ROMA, Ana Carolina. **Técnicas computacionais aplicadas a complexos de lantanídeos luminescentes**. 2004.

ROSS-MURPHY, SIMON B. Rheological characterisation of gels. **Journal of Texture Studies**, v. 26, n. 4, p. 391-400, 1995.

SAMCHENKO, Yu; ULBERG, Z.; KOROTYCH, O. Multipurpose smart hydrogel systems. **Advances in colloid and interface science**, v. 168, n. 1-2, p. 247-262, 2011.

SILVA, Fausthon Fred da. **Ligantes não Convencionais como Precursores do Novos Complexos e Redes de Coordenação**. 2014.

SILVA, J. Y. R. et al. Lanthanide-Organic Gels (LOGs) as a Multifunctional Supramolecular Smart Platform. **ACS Applied Materials & Interfaces**, p. acsami.6b15667, 2017.

SOUKUP-HEIN, Renee J.; WARNKE, Molly M.; ARMSTRONG, Daniel W. Ionic liquids in analytical chemistry. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 2, p. 145-168, 2009.

SUN, Ray; LIAO, Chih-Teng; SU, Hai-Ching. Effects of incorporating salts with various alkyl chain lengths on carrier balance of light-emitting electrochemical cells. **Organic Electronics**, v. 15, n. 11, p. 2885-2892, 2014.

TAO, Yongzhen et al. Rheological behavior and microstructure of release-controlled hydrogels based on xanthan gum crosslinked with sodium trimetaphosphate. **Food Hydrocolloids,** [s.l.], v. 52, p.923-933, jan. 2016.

UTOCHNIKOVA, Valentina V. et al. Lanthanide tetrafluorobenzoates as emitters for OLEDs: New approach for host selection. **Organic Electronics**, v. 44, p. 85-93, 2017.

VIANA, Rodrigo da Silva. Novos polímeros de coordenação 1d utilizando o ácido 4, 4'-sulfonildibenzóico e íons ln3+: avaliação estrutural e estudo espectroscópico. 2015.

VICIOSA, M. T. et al. Dipolar motions and ionic conduction in an ibuprofen derived ionic liquid. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 37, p. 24108-24120, 2015.

WANDERLEY, Kaline A.; ALVES JÚNIOR, Severino; PAIVA-SANTOS, Carlos de Oliveira. Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas como metodologia sintética eficiente para obtenção da rede metalorgânica [Zn (BDC)(H2O) 2] n. **Química Nova**, p. 434-438, 2011.

WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 4, p. 214-217, 1942.

ZHANG, Yongxia et al. Metal-enhanced S 2 fluorescence from azulene. **Chemical physics letters**, v. 432, n. 4, p. 528-532, 2006.

ZHOU, Fan et al. Transparent and luminescent ionogels composed of Eu3+-coordinated ionic liquids and poly (methyl methacrylate). **Luminescence**, v. 30, n. 8, p. 1303-1307, 2015.