



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

SUELLE GISIAN FARIAS DE ASSIS

**NOVAS MATRIZES DE GÉIS METALORGÂNICOS E POLÍMEROS DE
COORDENAÇÃO LUMINESCENTES**

Recife

2019

SUELLE GISIAN FARIAS DE ASSIS

**NOVAS MATRIZES DE GÉIS METALORGÂNICOS E POLÍMEROS DE
COORDENAÇÃO LUMINESCENTES**

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

Área de concentração: Materiais Não Metálicos

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior.

Recife

2019

Catalogação na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

A848n Assis, Suelle Gisian Farias de
Novas matrizes de géis metalorgânicos e polímeros de
coordenação luminescentes / Suelle Gisian Farias de Assis. –
2019.
127 f.: fig., tab.

Orientador: Severino Alves Júnior
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2019.
Inclui referências e apêndice.

1. Materiais não metálicos. 2. Géis metalorgânicos. 3. Redes
metalorgânicas. 4. Luminescência. I. Alves Júnior, Severino
(orientador). II. Título.

620.19 CDD (22. ed.) UFPE-CCEN 2020-25

SUELLE GISIAN FARIAS DE ASSIS

NOVAS MATRIZES DE GÉIS METALORGÂNICOS E POLÍMEROS DE
COORDENAÇÃO LUMINESCENTES

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

Aprovada em: 19/09/2019.

BANCA EXAMINADORA

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

Profº. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Ricardo Oliveira da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Hécio José Batista (Examinador Externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

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

Dedico estas páginas aos meus Pais Genicleide e Damião, pelo incentivo e apoio constantes para que eu chegasse até essa etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela sabedoria, força e saúde em todas as etapas da minha vida. Não seria nada sem minha fé nele.

Aos meus pais, que sempre me apoiaram em todos meus projetos e me ensinaram a ser quem eu sou hoje.

Ao meu companheiro, David, por me aguentar nesse momento tão difícil da minha vida. Até porque se fosse fácil não seria doutorado (risos).

Ao meu orientador Dr. Severino Alves Júnior, por todo o apoio financeiro, dedicação, incentivo e amizade.

Aos amigos da grande família BSTR, que tanto colaboram nas discussões científicas e no trabalho em laboratório, além de sempre terem um café disponível para o dia ficar melhor. Em especial a Leonis e Cecília que são daquele tipo de pessoas que não medem esforços para ajudar no momento que você precisa.

A todos os vários professores que já passaram pela minha vida acadêmica neste departamento, em especial aos professores Eduardo Falcão, Ricardo Oliveira, Paulo Menezes, Ana Paula Paim, Simone Gonçalves, Ricardo Longo e *in memoriam* Benício de Barros Neto.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), em especial a Gian Carlos pelas medidas de DRX.

Aos técnicos da Central Analítica (DQF-UFPE), em especial a Eliete que me treinou para uso do espectrofotômetro UV-Vis.

A Dhiego Maradona, pelas análises de infravermelho realizadas no laboratório de combustíveis (LAC-DEQ-UFPE) da professora Fernanda Pimentel.

A Marcos Vinícius, pelas medidas de análise termogravimétrica.

A Inácio Cícero (padre Ciço) e ao professor Vitor pelas medidas reológicas na UFS (polo Itabaiana).

A Raquel Milani e Dyego Maia pelas medidas de MEV/EDS feitas no Departamento de Física da UFPE.

A Roberta Cláudia e Rodrigo Viana que me ajudaram, principalmente no período em que me encontrava fisicamente debilitada, para que o artigo fosse finalizado.

A Winnie, pelas análises de UV-Vis de sólido realizadas no Laboratório de Polímeros Não Convencionais (PNC - UFPE).

Aos funcionários das secretarias do PGMAT-UFPE e do DQF-UFPE, em especial a Ingrid, Patrícia e Maurílio.

Às instituições que me apoiaram financeiramente para execução desse trabalho, UFPE, FACEPE, CNPq e CAPES.

A crise é a melhor bênção que pode acontecer a pessoas e países porque a crise traz o progresso, a criatividade nasce da angústia e o dia lindo vem do ventre da tempestade escura.

É na crise que surge a invenção, a descoberta, a reflexão e as grandes estratégias do "marketing" do amor.

Quem supera a crise, supera a si mesmo, sem ficar superado.

E quem pendura no gancho da crise seus fracassos e lamúrias, violenta seu próprio talento e tem mais respeito a problemas que soluções.

A crise é uma farsa, a não ser a crise de incompetência, pois o problema de pessoas e países é de auto gerência.

Sem crises não há desafios, sem desafios, a vida é rotina que chama o tómbolo. Sem crise ninguém tem méritos.

É só na crise que você mostra que é bom, pois sem crise toda tempestade é carícia.

Por isso, falar da crise é promovê-la e calar na crise é exaltar o conformismo.

Em vez disso, trabalhe duro, desinflatione a crise de você mesmo e acabe de uma vez com a única crise ameaçadora que é a da tragédia de não saber por onde começar (GÓIS, 1983).

RESUMO

O presente trabalho visa explorar na primeira parte a formação de sistema misto orgânico-inorgânico de uma variedade de géis metalorgânicos (MOGs) e na segunda parte de redes metalorgânicas (MOFs) luminescentes com aplicação da MOF como sensor. Os sistemas de MOGs foram obtidos com a combinação dos ligantes ácido iminodiacético (IDA), (L)-Asparagina e ácido málico com proporções que variaram entre 5% e 50%, utilizando como centro metálico o íon európio (Eu^{3+}). Os MOGs foram sintetizados por reação hidrotermal assistida por microondas, produzindo fluidos viscosos e transparentes. Eles foram caracterizados por difração de raios X de pó (PDRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de fotoluminescência, análise termogravimétrica (TGA) e análise reológica. Nos espectros de infravermelho foram apresentadas as bandas características dos MOGs contendo apenas IDA e com a mistura de ligantes. As curvas termogravimétricas exibiram os eventos relativos às perdas de água (hidratação e coordenação) abaixo de 230°C , seguidos da degradação da fase orgânica. Os géis apresentaram fotoluminescência no vermelho característica do íon Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J=0,1,2,3,4$). Além disso, as medidas de tempo de vida indicaram a presença de dois sítios de coordenação. Na análise reológica observou-se que os materiais produzidos se tratam de fluidos não-newtonianos e pseudoplásticos e foram classificados como géis com comportamento de sólido viscoelástico. Para a obtenção da MOF, foi realizada uma sequência de dopagens de európio (1%, 2% e 3%) sobre a rede metalorgânica utilizando a síntese solvotermal. O material final foi caracterizado utilizando PDRX, FTIR, TGA, estudo da luminescência e espectroscopia de absorção e de reflectância na região do UV-Vis. A capacidade da MOF ser utilizada como sensor de radiação ultravioleta foi avaliado a partir da exposição controlada de doses de radiação UV-B na MOF dopada com 2% de európio e sem DMF. A análise de PDRX sugeriu que as MOFs dopadas mantiveram a estrutura original da MOF após a incorporação do íon Eu^{3+} . Os resultados de FTIR indicaram que o európio está ligado no composto por ligações de coordenação. A análise espectroscópica do material auxiliou na realização da correlação entre a estrutura proposta e o ambiente ocupado pelo íon lantanídeo. A resposta da MOF como sensor foi analisada pela medida do espectro de emissão, apresentando uma diminuição significativa em sua intensidade de emissão após exposição à dose de radiação UV-B ($0-9 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$), mostrando uma resposta linear a qual pode ser associada com deslocamento hipsocrômico. O mecanismo para justificar o que acontece com a MOF ao ser exposta à radiação UV foi estimado através da análise do espectro de absorção na região do ultravioleta ao visível e dos espectros de

refletância que forneceram as energias dos *band-gap* direto e indireto da MOF. Por fim, a MOF [Zn(BDC)(dpNDI):2%Eu] apresentou-se como um material versátil para o desenvolvimento de um dispositivo emissor sintonizável (exibindo emissão de luz branca) e um promissor sensor dosimétrico radiação UV.

Palavras chave: Géis Metalorgânicos. Redes Metalorgânicas. Luminescência. Dosímetro. Radiação UV.

ABSTRACT

The present work aims to explore in the first part the formation of a mixed organic-inorganic system of a variety of metalorganic gels (MOGs) and in the second part of luminescent metal-organic networks (MOFs) with the application of MOF as a sensor. The MOGs systems were obtained with the combination of the ligands iminodiacetic acid (IDA), (L) -Asparagine and malic acid with proportions that varied between 5% and 50%, using the europium ion (Eu^{3+}) as the metallic center. The MOGs were synthesized by hydrothermal reaction assisted by microwaves, producing viscous and transparent fluids. They were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), photoluminescence spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA) and rheological analysis. In the infrared spectra, the characteristic bands of the MOGs containing only IDA and with the mixture of ligands were presented. The thermogravimetric curves showed events related to water losses (hydration and coordination) below 230°C , followed by the degradation of the organic phase. The gels showed photoluminescence in the characteristic red of the ion

Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 0, 1, 2, 3, 4$). In addition, lifetime measures indicated the presence of two coordination sites. In the rheological analysis, it was observed that the materials produced are non-Newtonian and pseudoplastic fluids and were classified as gels with viscoelastic solid behavior. To obtain the MOF, a sequence of europium doping (1%, 2% and 3%) was performed on the metallurgical network using the solvothermal synthesis. The final material was characterized using XRD, FTIR, TGA, study of luminescence and absorption and reflectance spectroscopy in the UV-Vis region. The ability of MOF to be used as an ultraviolet radiation sensor was evaluated from the controlled exposure of doses of UV-B radiation in the MOF doped with 2% europium and without DMF. The XRD analysis suggested that the doped MOFs maintained the original structure of the MOF after the incorporation of the Eu^{3+} ion. The FTIR results indicated that the europium is linked to the compound by coordination bonds. The spectroscopic analysis of the material helped to carry out the correlation between the proposed structure and the environment occupied by the lanthanide ion. The response of MOF as a sensor was analyzed by measuring the emission spectrum, showing a significant decrease in its emission intensity after exposure to the dose of UV-B radiation ($0\text{--}9 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$), showing a linear response to which may be associated with hypsochromic displacement. The mechanism to justify what happens with MOF when exposed to UV radiation was

estimated through the analysis of the absorption spectrum in the visible and ultraviolet region and the reflectance spectra that supplied the energies of the direct and indirect MOF band gap. Finally, MOF [Zn(BDC)(dpNDI):2%Eu] presented itself as a versatile material for the development of a tunable emitting device (showing emission of white light) and a promising dosimetric sensor for UV radiation.

Keywords: Iminodiacetic Acid. Malic Acid. Asparagine. Metal Organic Gels. Rheology. Metal Organic Framework. Lanthanide. Luminescence. Dosimeter. UV Radiation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1– FLUXOGRAMA MOSTRANDO OS NÍVEIS ANALISADOS PARA DEFINIR UM MATERIAL COMO GEL. (PROPOSTO E ADAPTADO DE J.-M. GUENET, 2016).	25
FIGURA 2– FLUXOGRAMA DE CLASSIFICAÇÃO DOS GÉIS. ADAPTADO DE SANGEETHA ET AL., 2005.	27
FIGURA 3– EXPERIMENTO DE UM FLUIDO SOBRE DUAS PLACAS SENDO CISALHADO POR UMA FORÇA APLICADA À PLACA MÓVEL.	31
FIGURA 4– COMPORTAMENTO DOS FLUIDOS NEWTONIANOS. GRÁFICO DA TENSÃO DE CISALHAMENTO (T) EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO ($\dot{\gamma}$) E GRÁFICO DE VISCOSIDADE (H) EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO.	33
FIGURA 5– CLASSIFICAÇÃO DOS FLUIDOS DE ACORDO COM O COMPORTAMENTO REOLÓGICO. (ADAPTADO DE CHHABRA ET AL., 2008).	33
FIGURA 6– CURVAS DE ESCOAMENTO DE FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS INDEPENDENTES DO TEMPO. (ADAPTADO DE CHHABRA ET AL., 2008).	35
FIGURA 7– CURVAS DE TIXOTROPIA EM FUNÇÃO DA (A) TAXA DE CISALHAMENTO E (B) VISCOSIDADE.	36
FIGURA 8– CURVAS DE REOPEXIA EM FUNÇÃO DA (A) TENSÃO DE CISALHAMENTO E (B) VISCOSIDADE.	36
FIGURA 9– DIAGRAMA DE JABLONSKI, REPRESENTANDO RV (RELAXAMENTO VIBRACIONAL), CI (CONVERSÃO INTERNA), CIS (CRUZAMENTO INTERSISTEMA). (ADAPTADO DE BRITO ET AL., 2010).	39
FIGURA 10– ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS EM FUNÇÃO DO NÚMERO ATÔMICO. (ADAPTADO DE HAXEL ET AL.).	40
FIGURA 11– ESTRUTURA DE PREENCHIMENTO ELETRÔNICO DOS ÍONS TR^{3+} . (ADAPTADO DE RIVERA ET AL., 2012).	41
FIGURA 12– DIAGRAMA DE JABLONSKI ENVOLVENDO DIFERENTES ESTADOS ELETRÔNICOS (S_0 , S_1 , S_2 E T_1) E O ÍON Eu^{3+} . (ADAPTADO DE BOUCHAALA, 2017).	43
FIGURA 13– REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO DIAGRAMA DE JABLONSKI ENVOLVENDO PROCESSOS DE ABSORÇÃO, EMISSÃO, CONVERSÕES INTERNAS (IC) E CRUZAMENTO INTERSISTEMAS (ISC). S=ESTADO SINGLETO, T=ESTADO TRIPLETO, A=ABSORÇÃO, F=FLUORESCÊNCIA, P=FOSFORESCÊNCIA, ILCT=TRANSFERÊNCIA DE CARGA INTRALIGANTE, LMCT=TRANSFERÊNCIA DE CARGA DO LIGANTE PARA O METAL. (ADPATADO DE BÜNZLI ET AL., 2011).	44

FIGURA 14– ESTRUTURA QUÍMICA DOS LIGANTES UTILIZADOS PARA A PRODUÇÃO DOS GÉIS.	47
FIGURA 15– A) REATOR UTILIZADO NO MICRO-ONDAS E B) FORNO DE MICRO-ONDAS UTILIZADO PARA AS SÍNTESES DOS HIDROGÉIS.	48
FIGURA 16– ESPECTROFLUORÍMETRO HORIBA JOBIN YVON.	51
FIGURA 17– REÔMETRO UTILIZADO PARA AS MEDIDAS REOLÓGICAS DESSE TRABALHO.....	52
FIGURA 18– FRASCO CONTENDO MIX-GEL DE LN.	53
FIGURA 19– ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO LIGANTE IDA COMERCIAL, DO GEL DE IDA COM O ÍON Eu^{3+} E DO LIGANTES COMERCIAL ASP.....	54
FIGURA 20– ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DOS MIX-GÉIS ENTRE IDA E ASP E SEUS LIGANTES LIVRES.....	55
FIGURA 21– ÂNION CARBOXILATO	56
FIGURA 22– MODOS DE COORDENAÇÃO DO ÍON CARBOXILATO, SEGUNDO NAKAMOTO, 2009. .	56
FIGURA 23– ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DOS MIX-GÉIS ENVOLVENDO OS LIGANTES IDA E MAL E SEUS LIGANTES LIVRES.	57
FIGURA 24– ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DOS MIX-GÉIS ENVOLVENDO OS LIGANTES IDA, MAL E ASP.	58
FIGURA 25– DIFRATOGRAMA DO MIX-GEL.	59
FIGURA 26– DIFRATOGRAMA DO GEL DE IDA OBTIDO POR (A) SILVA 2014 E (B) SILVA, 2017.	59
FIGURA 27– CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS EM ATMOSFERA DE AR (A) MOGS DO SISTEMA IDA/ASP E DO GEL DE IDA (B) LIGANTES LIVRES IDA E ASP.	60
FIGURA 28– CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS EM ATMOSFERA DE AR (A) MOGS DO SISTEMA IDA/MAL E DO GEL DE IDA (B) LIGANTES LIVRES IDA E MAL.	61
FIGURA 29– CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS EM ATMOSFERA DE AR (A) MOGS DO SISTEMA IDA/ASP/MAL E DO GEL DE IDA (B) LIGANTES LIVRES IDA/ASP/MAL.....	62
FIGURA 30– ESPECTRO DE ABSORÇÃO DOS SISTEMAS DE MIX-GÉIS.	63
FIGURA 31– FOTO DOS GÉIS AEROGÉIS DE EURÓPIO DO SISTEMA ASP/IDA QUANDO IRRADIADOS SOB LÂMPADA UV.	63
FIGURA 32– ESPECTRO DE EXCITAÇÃO DO SISTEMA IDA/ASP EMITINDO EM 616 NM.	64
FIGURA 33– ESPECTRO DE EMISSÃO DOS GÉIS IDA/ASP, EXCITANDO EM 289 NM.	65
FIGURA 34– ESPECTRO DE EMISSÃO DO GEL DE IDA COM EURÓPIO OBTIDO POR (A) FAUSTHON, 2012 (B) SILVA, 2017 E (C) RESULTADO DO PRESENTE TRABALHO.....	66
FIGURA 35– ESPECTRO DE EMISSÃO DO SISTEMA IDA/ASP, EXCITANDO EM 394 NM.....	67
FIGURA 36– ESPECTRO DE EXCITAÇÃO DOS MOGS (A)IDA/MAL E (B)IDA/ASP/MAL COM EMISSÃO EM 616 NM.	68

FIGURA 37– ESPECTRO DE EMISSÃO DOS MOGs (A)IDA/MAL E (B)IDA/ASP/MAL, EXCITANDO EM 289 NM.	68
FIGURA 38– ESPECTRO DE EMISSÃO DOS MOGs (A)IDA/MAL E (B)IDA/ASP/MAL, EXCITANDO EM 394 NM.	69
FIGURA 39– CURVAS DE DECAIMENTO DOS MOGs DO SISTEMA (A) IDA/ASP (B) IDA/MAL (C) IDA/ASP/MAL.	70
FIGURA 40– CURVA DA TENSÃO DE CISALHAMENTO EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO PARA OS SISTEMAS (A) IDA/ASP (B) IDA/MAL (C) IDA/ASP/MAL.	72
FIGURA 41– CURVA DA VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO PARA OS SISTEMAS (A) IDA/ASP (B) IDA/MAL (C) IDA/ASP/MAL E AMPLIAÇÃO DA REGIÃO DEMARCADA COM GRÁFICO PLOTADO EM ESCALA LOGARÍTMICA.	74
FIGURA 42– CURVAS DE ESCOAMENTO ASCENDENTE (CÍRCULO PREENCHIDO ●) E CURVA DESCENDENTE (CÍRCULO VAZIO ○) PARA OS SISTEMAS (A) IDA/ASP (B) IDA/MAL (C) IDA/ASP/MAL.	75
FIGURA 43– ANÁLISE REOLÓGICA DO MÓDULO DE ARMAZENAMENTO G' (CÍRCULO PREENCHIDO ●) E MÓDULO DE PERDA G'' (CÍRCULO VAZIO ○) PARA OS SISTEMAS (A) IDA/ASP (B) IDA/MAL (C) IDA/ASP/MAL.	76
FIGURA 44– ESTRUTURA QUÍMICA DOS LIGANTES UTILIZADOS PARA A PRODUÇÃO DAS MOFs.	82
FIGURA 45– DIFRATOGRAMA EXPERIMENTAL PARA $Zn(BDC)(dpNDI)(DMF):x\% Eu$ ($x = 1\%$, 2% e 5%) E PADRÃO SIMULADO DE $Zn(BDC)(dpNDI)(DMF)$ E $Zn(BDC)(dpNDI)$.	86
FIGURA 46– PADRÃO DE RAIOS-X DE PÓ EXPERIMENTAL ANALISADO NA JANELA DE 7,5-9,5 GRAUS PARA $Zn(BDC)(dpNDI)(DMF):X\%Eu^{3+}$, ONDE $X = 0$ (AZUL), 1 (ROSA), 2 (VERDE) E 5 (VERMELHO).....	87
FIGURA 47– REPRESENTAÇÃO DO POLIEDRO DE COORDENAÇÃO PARA O COMPOSTO $Zn(BDC)(dpNDI)(DMF)$ (TAKASHIMA ET AL., 2011).	87
FIGURA 48– MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA $Zn(BDC)(dpNDI)x\% Eu$, ONDE (A) E (B) $x = 1\%$, (C) E (D) $x = 2\%$ E (E) E (F) COM $x = 5\%$	89
FIGURA 49– ESPECTRO DE EDS CORRESPONDENTE AO COMPOSTO DOPADO COM (A) 1% DE Eu^{3+} (B) 2% DE Eu^{3+} E (C) 5% DE Eu^{3+}	90
FIGURA 50– IMAGENS DE MEV DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO DOPADO COM 1% DE Eu^{3+} E IMAGENS DO MAPEAMENTO ELEMENTAR DE Au, Eu E Zn.	91
FIGURA 51– IMAGENS DE MEV DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO DOPADO COM 2% DE Eu^{3+} E IMAGENS DO MAPEAMENTO ELEMENTAR DE Au, Eu E Zn.	91

FIGURA 52– IMAGENS DE MEV DO POLÍMERO DE COORDENAÇÃO DOPADO COM 5% DE Eu^{3+} E IMAGENS DO MAPEAMENTO ELEMENTAR DE Au, Eu E Zn.	92
FIGURA 53– ESPECTRO DE INFRAVERMELHO PARA AS MOFs $\text{Zn(BDC)(dpNDI)(DMF):x\% Eu}$ ($x = 1\%, 2\% \text{ E } 5\%$), $\text{Zn(BDC)(dpNDI)(DMF)}$ E PARA OS LIGANTES dpNDI E H_2BDC . (A) ESPECTRO NA FAIXA DE 4000-500 NM E (B) ESPECTRO AMPLIFICADO ENTRE 1750 NM E 500 NM.	94
FIGURA 54– ANÁLISE TERMOTERMOGRAVIMÉTRICA PARA AS MOFs. A LINHA PRETA REPRESENTA O MATERIAL SEM O Eu^{3+} E AS LINHAS VERMELHA, AZUL, CINZA E VERDE REPRESENTAM A REDE COM ZINCO MAIS EURÓPIO NOS TEORES DE 1%, 2%, 2% (SEM DMF) E 5%, RESPECTIVAMENTE.....	95
FIGURA 55– (A) ESPECTRO DE EXCITAÇÃO ($\lambda_{\text{EM}} = 616 \text{ NM}$) PARA OS MATERIAIS $\text{Zn(BDC)(dpNDI)(DMF):x\% Eu}$ ($x = 1\%, 2\% \text{ E } 5\%$). (B) DECONVOLUÇÃO GAUSSIANA DA REGIÃO ENTRE 250-318 NM ($\lambda_{\text{MAX}} = 295 \text{ NM}$) DO ESPECTRO DE EXCITAÇÃO.	96
FIGURA 56– (A) ESPECTRO DE EMISSÃO ($\lambda_{\text{EM}} = 295 \text{ NM}$) PARA OS MATERIAIS $\text{Zn(BDC)(dpNDI)(DMF):x\% Eu}$ ($x = 1\%, 2\% \text{ E } 5\%$). (B) DECONVOLUÇÃO GAUSSIANA DA REGIÃO DO ESPECTRO DE EMISSÃO CORRESPONDENTE A TRANSIÇÃO $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_0$ DO ÍON Eu^{3+}	97
FIGURA 57– CURVAS DOS TEMPOS DE VIDA DAS MOFs $\text{Zn(BDC)(dpNDI)(DMF):X\% Eu}$ ($X = 1\%, 2\% \text{ E } 5\%$).	98
FIGURA 58– (A) DIMINUIÇÃO DA INTENSIDADE DE EMISSÃO DO MOF: 2% COM A EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO UV APÓS EXCITAÇÃO A 295 NM (B) AMPLIAÇÃO DA REGIÃO CORRESPONDENTE À TRANSIÇÃO $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$ (C) AMPLIAÇÃO DA EMISSÃO CORRESPONDENTE A TRANSIÇÃO $\pi \rightarrow \pi^*$	101
FIGURA 59– (A) ESPECTROS DE EMISSÃO DEPENDENTES DA DOSE PARA O $\text{Zn (BDC) (dpNDI):2\% Eu}$ APÓS A IRRADIAÇÃO COM RADIAÇÃO UV-B VARIÁVEL ($0\text{-}9 \text{ J.cm}^{-2}$) E (B) COORDENADAS CIE CALCULADAS USANDO O SOFTWARE GoCIE CORRESPONDENTE A RADIAÇÃO UV-B APLICADA.....	102
FIGURA 60– CORRELAÇÃO ENTRE A INTENSIDADE DE LUMINESCÊNCIA E A DOSE DE RADIAÇÃO UVB PARA $\text{Zn(BDC)(dpNDI):2\%Eu}$ MONITORANDO AS TRANSIÇÕES (A) $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$ E (B) $\pi^* \rightarrow \pi$	105
FIGURA 61– AVALIAÇÃO DA PROPRIEDADE DE RECUPERAÇÃO DO SENSOR ATRAVÉS DA MONITORIZAÇÃO DA TRANSIÇÃO $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$ APÓS 10 CICLOS DE IRRADIAÇÃO UV UTILIZANDO DIFERENTES TRATAMENTOS: (A) TEMPERATURA AMBIENTE E PRESSÃO	

DURANTE 24 HORAS, (B) APÓS 30 MINUTOS SOB VÁCUO, (C) APÓS 30 MINUTOS SOB AQUECIMENTO (120 °C) E (D) COMBINAÇÃO DE VÁCUO E AQUECIMENTO (120 ° C).	107
FIGURA 62– ESPECTRO DE ABSORÇÃO ADAPTADO DE ZHANG ET AL, 2017.	109
FIGURA 63– (A) ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA NA FAIXA DE 200 NM – 1000 NM DA MOF E DECONVOLUÇÃO DO ESPECTRO DE ABSORBÂNCIA NA FAIXA DE 200 NM – 420 NM (B) ANTES E (C) APÓS A IRRADIAÇÃO.	110
FIGURA 64– (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA AMOSTRA Zn(BDC)(dpNDI):2%Eu COM AMPLIAÇÃO ENTRE 420-1000 NM; (B) BAND GAP INDIRETO ANTES E APÓS EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO UV (C) BAND GAP DIRETO ANTES E APÓS EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO UV.	111
FIGURA 65– DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA PROPOSTO PARA A MOF Zn(BDC)(dpNDI):2%Eu APRESENTANDO OS POSSÍVEIS PROCESSOS DE TRANSFERÊNCIA ENERGÉTICA INTRAMOLECULAR (LMCT: TRANSFERÊNCIA DE CARGA DO LIGANTE PARA O METAL, IVCT: TRANSFERÊNCIA DE CARGA INTERVALÊNCIA E RT: RETROTRANSFERÊNCIA).	112

LISTA DE TABELAS

TABELA 1– TABELA COM OS PRINCIPAIS FENÔMENOS LUMINESCENTES.....	38
TABELA 2– GÉIS OBTIDOS NESSE TRABALHO DE ACORDO COM O TEOR DE CADA LIGANTE.	48
TABELA 3– PARÂMETROS DE INTENSIDADE EXPERIMENTAL Ω_2 E Ω_4 , RADIATIVA (A_{RAD}) E NÃO RADIATIVA (A_{NRAD}) E RELAÇÃO DE TRANSIÇÃO $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($R_{02/01}$) PARA OS DIFERENTES MOGS.....	71
TABELA 4– PARÂMETROS DE INTENSIDADE EXPERIMENTAL Ω_2 E Ω_4 , TAXAS DE DECAIMENTO RADIATIVO (A_{RAD}) E NÃO-RADIATIVO (A_{NRAD}), E EFICIÊNCIA QUÂNTICA (H) PARA $Zn(BDC)(dpNDI)(DMF):x\%$ EU ($x = 1, 2$ E 5).....	100
TABELA 5– COORDENADAS DE COR CIE DAS AMOSTRAS EM DIFERENTES DOSAGENS DE RADIAÇÃO UV-B.....	103
TABELA 6– PARÂMETROS DA CURVA DE REGRESSÃO LINEAR.	106
TABELA 7– PARÂMETROS DE INTENSIDADE EXPERIMENTAL Ω_2 E Ω_4 , TAXAS DE DECAIMENTO RADIATIVO (A_{RAD}) E NÃO-RADIATIVO (A_{NRAD}), E RAZÃO DA TRANSIÇÃO $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($R_{02/01}$) PARA $Zn(BDC)(dpNDI):2\%$ EU ANTES, APÓS EXPOSIÇÃO UVB E APÓS O TRATAMENTO DE RECUPERAÇÃO DO SENSOR.....	106
TABELA 8– VALORES EXPERIMENTAIS DA RAZÃO $R_{02/01}$ EM TERMOS PERCENTUAIS EM FUNÇÃO DA DOSE DE UVB.	108
TABELA 9– DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA DAS ESPÉCIES ENVOLVIDAS DEPOIS DA IRRADIAÇÃO DA MOF $Zn(BDC)(dpNDI):2\%$ EU.	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Asp	Asparagina
AFM	Microscopia de força atômica
BP-IDA	N,N'-(4,4'-biphenyl) iminodiacetic acid
CI	Conversão interna
CIS	Cruzamento intersistema
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DMF	Dimetilformamida
DMTA	Análise termodinâmica-mecânica
dpNDI	N, N'-di (4-piridil) -1,4,5,8-naftalenodiimida
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo de perda
H ₂ BDC	Ácido 1,4-benzenodicarboxílico ou ácido tereftálico
IDA	Ácido iminodiacético
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IV	Infravermelho
LMCT	Transferência de carga ligante para o metal
LuA	Luotonin A
Mal	Ácido málico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MLCT	Transferência de carga metal para o ligante
MOF	Metal organic framework ou Rede metalorgânica
MOG	Gel organometálico
NC	Nanocompósito polimérico
NIR	Infravermelho próximo
PDRX	Difração de raios X de pó
TR	Terras raras
UV	Ultravioleta
Vis	Visível

SUMÁRIO

1 NOVA MATRIZ DE GÉIS METALORGÂNICOS (MOGS) LUMINESCENTES: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS FOTOFÍSICOS	23
<u>1.1 APRESENTAÇÃO GERAL</u>	23
<u>1.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</u>	24
1.2.1 Géis.....	24
1.2.1.1 Classificação dos géis	25
1.2.1.2 Hidrogéis	27
1.2.1.3 Aplicações dos Hidrogéis	28
1.2.2 Reologia	29
1.2.2.1 Comportamento de sólidos e fluidos ideais	30
1.2.2.2 Comportamentos reológicos	32
1.2.2.2.1 Fluidos newtonianos.....	32
1.2.2.2.2 Fluidos não newtonianos.....	33
1.2.2.2.2 a) Fluidos não newtonianos independentes do tempo.....	34
1.2.2.2.2 b) Fluidos não newtonianos dependentes do tempo.....	35
1.2.2.2.2 c) Viscoelástico.....	36
1.2.2.3 Análise Dinâmico-Mecânica	37
1.2.3 Luminescência dos íons lantanídeos	37
1.2.3.1 Fotoluminescência	38
1.2.3.2 Terras Raras.....	39
<u>1.3 OBJETIVOS.....</u>	46
1.3.1 Geral	46
1.3.2 Específicos	46
<u>1.4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</u>	47
1.4.1 Reagentes.....	47

1.4.2 Síntese dos MOGs.....	47
1.4.2.1 Síntese da rede pura com ácido iminodiacético.....	47
1.4.2.2 Síntese dos mix-géis	48
1.4.2.3 Obtenção de hidrogéis secos	49
1.4.3 Instrumentação	49
1.4.3.1 Espectroscopia de Absorção de infravermelho	49
1.4.3.2 Difração de Raios X	49
1.4.3.3 Análise Térmica.....	50
1.4.3.4 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis	50
1.4.3.5 Espectroscopia de Luminescência	50
1.4.3.6 Análise Reológica.....	51
 <u>1.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	 53
1.5.1 Caracterização Estrutural dos MOGs.....	53
1.5.1.1 Espectroscopia de Absorção de Infravermelho	53
1.5.1.2 Difração de Raio-X.....	58
1.5.1.3 Análise Térmica.....	59
1.5.2 Avaliação Espectroscópica dos MOGs	62
1.5.2.1 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis	62
1.5.2.2 Espectroscopia de Luminescência	63
1.5.3 Análise Reológica.....	71
1.5.3.1 Comportamento Rotacional.....	71
1.5.3.2 Comportamento oscilatório	75
 <u>1.6 CONCLUSÕES.....</u>	 78
 <u>1.7 PERSPECTIVAS</u>	 79
 2 DESIGN DE NOVAS MOFS LUMINESCENTES DOPADAS COM EURÓPIO PARA DETECÇÃO DOSIMÉTRICA DA RADIAÇÃO UV.	 80
 <u>2.1 INTRODUÇÃO.....</u>	 80
 <u>2.2 OBJETIVOS.....</u>	 81

2.2.1 Geral	81
2.2.2 Específicos	82
<u>2.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</u>	82
2.3.1 Reagentes.....	82
2.3.2.1 Síntese de Zn(BDC)(dpNDI)(DMF)	83
2.3.2.2 Síntese de Zn(BDC)(dpNDI)(DMF):x% Eu ³⁺ (x = 1, 2, e 5).....	83
2.3.2.3 Processo de secagem do Zn(BDC)(dpNDI):x% Eu ³⁺ (x = 1, 2, e 5).....	83
2.3.3 Instrumentação	83
2.3.3.1 Espectroscopia de Absorção de infravermelho	83
2.3.3.2 Difração de Raios X	83
2.3.3.3 Análise Térmica.....	84
2.3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva	84
2.3.3.5 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis	84
2.3.3.5 Espectroscopia de Luminescência	84
2.3.3.6 Experimentos de detecção da radiação UV	85
<u>2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	85
2.4.1 Caracterização Estrutural e Morfológica das MOFs.....	85
2.4.1.1 Difração de Raios-X de pó (PDRX)	85
2.4.1.2 MEV-EDS	88
2.4.1.3 Espectroscopia de Absorção de infravermelho	92
2.4.1.3 Análise Térmica.....	94
2.5.2 Propriedades Espectroscópicas das MOFs.....	95
1.5.2.2 Espectroscopia de Luminescência	95
1.5.2.3 Estudo dos parâmetros de luminescência	98
2.5.3 Estudo da MOF como Sensor de Radiação UV	100
2.5.3.1 Avaliação do sensor.....	100
2.5.3.2 Mecanismo de atuação do sensor	108
<u>2.6 CONCLUSÕES.....</u>	113

<u>2.7 PERSPECTIVAS</u>	114
REFERÊNCIAS	115
APÊNDICE A – ARTIGO CIENTÍFICO	127

1 NOVA MATRIZ DE GÉIS METALORGÂNICOS (MOGS) LUMINESCENTES: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS FOTOFÍSICOS

1.1 APRESENTAÇÃO GERAL

A ciência dos materiais contribui para o desenvolvimento de novos materiais, implicando em avanços tecnológicos em uma ampla variedade de campos. Os lantanídeos são destaque no uso para desenvolvimento desses novos materiais devido suas propriedades espectroscópicas. Esses materiais são amplamente utilizados na produção de sistemas ópticos com destaque em aplicações médicas, biológicas, odontológicas, na produção de fibras ópticas, diodos emissores de luz, lasers, sensores, dentre outras aplicações.

Géis são materiais muito conhecidos que fazem parte do cotidiano, sendo empregados e estudados nos mais diversos campos da química, física, engenharia e medicina substituindo materiais sólidos e líquidos (Carvalho, 2000). Os géis são classificados como géis físicos ou químicos, de acordo com a interação ou tipo de ligação envolvida em sua formação (Zhang; Su, 2013). Os hidrogéis são uma classe de géis feitos à base de água, e por isso se sobressaem frente a outros materiais em termos de biocompatibilidade, biodegradabilidade, custo e impacto ambiental (Chai et al, 2017). Uma classe de géis supramoleculares que vem ganhando destaque é a dos géis metalorgânicos (MOGs) de baixo peso molecular. Esses MOGs são formados por ligantes orgânicos e íons metálicos, conferindo propriedades dos metais nos géis. Devido ao baixo peso molecular esses géis possuem resposta rápida a estímulos externos e melhores (no sentido físico e químico) em comparação aos géis formados com polímeros. Os MOGs vêm sendo utilizados em reconhecimento quiral, condução de prótons, catálise, adsorção e sensor de fluorescência (Martínez-Calvo et al, 2015; Tatikonda et al, 2016; Guo et al, 2017; Peng et al, 2017).

Nesse contexto, nosso grupo de pesquisa publicou trabalhos com a síntese e aplicação de géis metalorgânicos a partir do ligante orgânico ácido iminodiacético (IDA) e íons lantanídeos (Silva et al., 2014; Silva et al., 2017). Nesse contexto, nessa tese realizou-se a construção desses MOGs empregando a substituição do IDA pelos ligantes asparagina e ácido málico, coordenados ao íon Eu^{3+} conferindo mudanças nas propriedades luminescentes e reológicas desses materiais, sendo esse o foco da primeira parte do presente trabalho.

1.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.2.1 Géis

Sistemas coloidais podem ser definidos como moléculas ou partículas dispersas em um meio com dimensões entre 1 nm e 1 μ m. Quando essas esferas possuem repulsão de cargas entre si e podem se mover livremente esse estado é chamado de “sol” (Jones et al., 2007; Partlow, et al.,1981).

Diversas propostas para a definição de gel, entre os autores é possível destacar P.J. Flory, J.D. Ferry e, de forma geral e mais recente, K. Almdal, o qual define um gel como um composto sólido ou próximo a esse estado, onde suas propriedades devem ser obtidas por análises dinâmico-mecânicas com módulo de armazenamento G' apresentando um valor maior do que o módulo de perda G'' . Outra condição de Almdal é a de que um gel constitui-se de dois ou mais componentes, sendo um deles líquido em grande quantidade (Carvalho, 2000).

Segundo Dorothy Jordan Lloyd, um gel é mais fácil de reconhecer do que definir. Baseado nisso, Guenet, 2016 propôs uma sequência de passos para determinar se um material pode ser considerado gel (Figura 1). O primeiro critério de seleção seria a avaliação topológica do material. É realizada uma análise microscópica por AFM (microscopia de força atômica) ou MEV (microscopia eletrônica de varredura) para determinar se a estrutura é fibrilar ou esferulítica. Tratando-se de um gel é observada apenas a morfologia do tipo fibrilar, caso contrário esferulítica. Um segundo passo é realizar medidas dinâmico-mecânicas para avaliar como se comportam o módulo de armazenamento e de perda. Caso o G' possua valores maiores do que o G'' o material analisado pode se tratar de um gel. Por último, o autor acrescenta o teste para avaliar se após quebrar suas ligações o material seria capaz de recuperar essas ligações. Caso seja possível a reversão, trata-se de um gel.

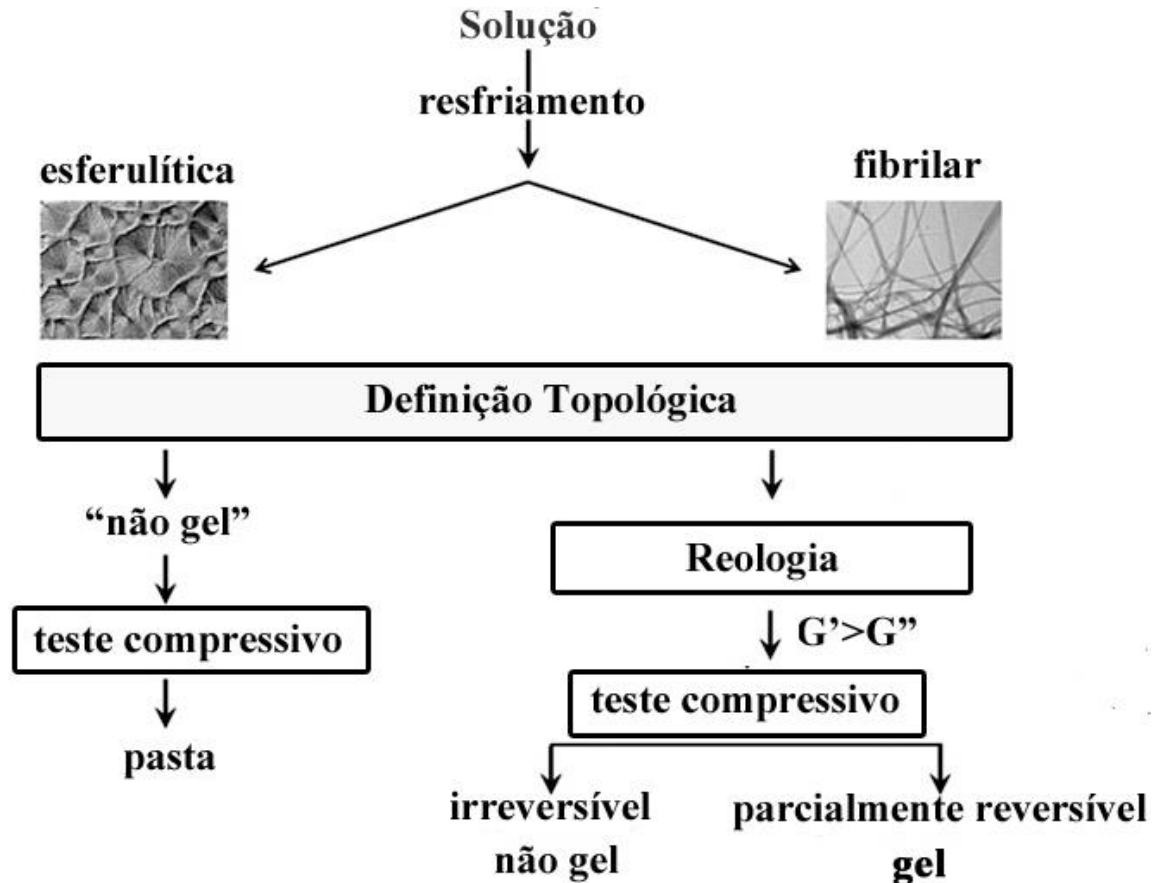


Figura 1: Fluxograma mostrando os níveis analisados para definir um material como gel. (Proposto e adaptado de J.-M. Guenet, 2016).

Segundo recomendado pela IUPAC, um gel é uma rede coloidal não fluida, ou uma rede polimérica que sofre expansão em todo o seu volume por um fluido com limite de escoamento finito (Jones et al., 2007).

1.2.1.1 Classificação dos géis

Existem vários tipos de sistemas de géis. Quanto à composição sintética podemos dividi-los em dois grupos: os géis formados por partículas coloidais e os géis formados por redes poliméricas (Hiratsuka et al., 1995; Carvalho, 2000).

Os géis coloidais são formados a partir de partículas coloidais de eletrólitos, alcançando seu ponto de gel quando as partículas se tornam rígidas a ponto de não mais se moverem. Logo, o tipo de eletrólito e sua concentração influenciam no ponto de gelificação. Com maiores concentrações de eletrólito menor será o tempo para atingir o ponto de gelificação ou maiores volumes de gelificação (Partlow et al., 1981). A maior parte dos trabalhos de sistemas coloidais

estão voltados para a produção de pós finos, como pode ser observado nos artigos de Gaponik et al. 2012, Zelinski et al. 1984 e Wen et. al. 2017.

Os géis poliméricos são formados a partir de ligações químicas entre os polímeros estruturados em forma de rede, constituído de um solvente e polímero, sendo a gelificação influenciada pelo grau de polimerização e pela hidrólise, tendo o teor de água uma relação direta com a taxa de hidrólise. Muitos desses géis utilizam alcóxidos metálicos como material de partida, gerando géis por processos de hidrólise, condensação e polimerização. A formação da matriz sólida do gel é resultado das ligações cruzadas das cadeias poliméricas por forças físicas ou químicas. Os géis poliméricos são divididos em dois tipos: géis químicos (termicamente irreversíveis) e géis físicos (termicamente reversíveis) (Partlow et al., 1981).

Os géis podem ser divididos de acordo com alguns critérios apresentados no fluxograma da Figura 2, dependendo da sua origem (natural ou sintética), da sua constituição, da forma como se apresenta a reticulação do sistema e o meio que o envolvem.

Os géis de origem natural são estruturalmente macromoleculares, envolvendo reticulação física na geração dos géis. Por outro lado, os géis artificiais podem ser constituídos de redes supramoleculares ou por redes macromoleculares.

As redes supramoleculares são caracterizadas por apresentarem compostos de baixa massa molecular e reticulação do tipo física, formados por interações fracas não covalentes como ligações de hidrogênio, interações do tipo π - π ou interações de Van Der Waals. Pelo fato dessas interações serem fracas, essas redes são reversíveis, podendo facilmente ser desfeitas por aquecimento e voltando ao estado de um fluido, sendo assim consideradas termicamente reversíveis. Exemplos conhecidos deste tipo de géis são a gelatina, os géis de colágeno, os géis de poliacrilato, entre outros (Sangeetha et al., 2005).

Os géis obtidos a partir das redes macromoleculares podem ter reticulação do tipo física ou química. As reticulações físicas possuem o mesmo aspecto já descrito, enquanto que as reticulações químicas são obtidas em géis com ligações químicas fortes, como ligações covalentes e iônicas, não sendo possível voltar ao estado de fluido: são os chamados géis irreversíveis, como os géis de poliéster, polietileno e poliamida (Sangeetha et al., 2005).

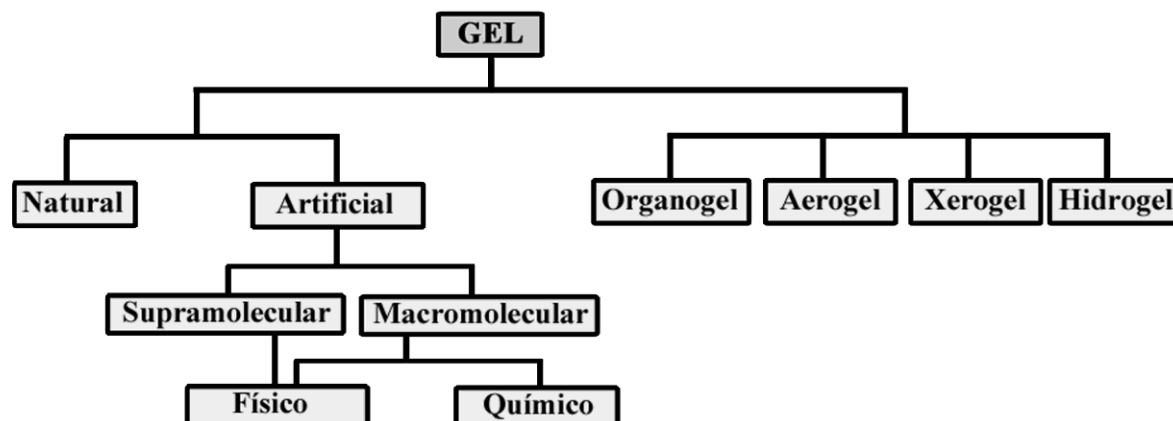


Figura 2: Fluxograma de classificação dos géis. Adaptado de Sangeetha et al., 2005.

Os aerogéis e xerogéis são sólidos obtidos pela secagem de géis, diferindo pelo método no qual o solvente foi retirado conferindo assim algumas propriedades distintas aos materiais obtidos por esses métodos de secagem. Os xerogéis são obtidos por secagem à pressão normal, resultando em um material denso com tamanho de poro pequeno, enquanto que os aerogéis são obtidos por secagem em condições supercríticas, preservando assim sua estrutura e tamanho de porosidade. Devido à flexibilidade dos aerogéis, eles podem ser moldados para liberação de drogas, diferente dos xerogéis (Rehman et al., 2014).

Com base na fase líquida que envolve os géis, estes podem ser definidos em dois tipos: organogéis e hidrogéis. Os organogéis são redes sólidas envolvidas por um solvente orgânico como um óleo ou líquido não polar, enquanto que os hidrogéis possuem meio de dispersão aquoso (Rehman et al., 2014).

1.2.1.2 Hidrogéis

Os hidrogéis formam uma rede tridimensional com dois ou mais componentes, sendo a água um deles, a qual preenche o espaço entre as macromoléculas. Tipicamente, no estado “inchado” o hidrogel possui uma fração de água muito maior do que a fração do polímero, gerando um alto grau de flexibilidade do material (Ahmed, 2015; Ma et al., 2016).

Os hidrogéis possuem classificações assim como os géis, baseado em sua configuração: amorfo, semicristalino ou cristalino. Também podem variar com o tipo de reticulação, com redes quimicamente reticuladas possuindo junções permanentes, ou redes fisicamente reticuladas com junções transitórias devido à formação de interações intermoleculares como ligações de hidrogênio (Ahmed, 2015; Ma et al., 2016; Akhtar et al., 2016).

1.2.1.3 Aplicações dos Hidrogéis

Os hidrogéis são materiais que podem variar seu estado de “inchaço”, ou seja, seu volume de água em resposta a fatores externos. Esses fatores podem ser físicos ou químicos. Os físicos contemplam temperatura, luz, pressão, som ou campos elétricos e magnéticos, enquanto que os químicos são pH, força iônica, composição do solvente ou espécies moleculares, sendo essa propriedade amplamente explorada. Outras propriedades como elasticidade, resistência e força mecânica também são exploradas por pesquisadores conforme relatado em alguns artigos aqui apresentados.

Esferas de hidrogel magnético à base de nanopartículas de óxido de ferro, quitosana e álcool polivinílico foram produzidas para liberação controlada do alcaloide anticancerígeno Luotonin A (LuA). Os grânulos de hidrogel demonstraram eficiência por dupla resposta, sendo capazes de aumentar a liberação do fármaco em meio ácido frente ao alcalino e sua eficiência pode ser ajustada por alteração de um campo magnético externo (Kesavan et al., 2018).

Materiais utilizados como enxerto na engenharia de tecidos muscular esquelético devem possuir algumas características, entre elas é possível destacar: elasticidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Visando isso, cinco materiais conhecidos por produzirem hidrogéis naturais (colágeno, agarose, alginato, fibrina e colágeno-quitosana) foram investigados quanto as suas propriedades mecânicas e capacidade de formação de tecido muscular. Agarose foi a que obteve maior módulo de elasticidade, acima de 87%, porém é um material quebradiço. Os melhores materiais foram a fibrina, o colágeno e em menor grau o colágeno-quitosana, possuindo alta extensibilidade, com duplo alongamento sem falha (Pollot et al., 2018).

Os hidrogéis podem ser utilizados em produtos alimentícios e cosméticos. Pensando nisso, óleos de coco, azeite, manteiga de cacau e o ácido linoleico conjugado (CLA) foram inseridos ao hidrogel β -glucano. Os materiais obtidos possuíram grande estabilidade, alguns podendo mantê-la por mais de 12 meses sem a adição de co-solvente ou surfactante, podendo assim aplicar os hidrogéis de β -glucano em diversos campos. Como entrega transdérmica de substâncias hidrofílicas e hidrofóbicas, ou substituto dos surfactantes utilizados em alimentos e cosméticos para garantir estabilidade dos mesmos (Veverka et al., 2018).

Os hidrogéis também podem ser encontrados em aplicações na área de física óptica. Podemos citar como exemplo a produção de hidrogel conversor ascendente de luz. Esse material se baseia na aniquilação triplete-triplete, e para isso constituiu de uma emulsão

contendo um sensibilizador e um emissor dentro do hidrogel a base de poliacrilato de sódio. O material obtido possui poros tridimensionais e com estrutura em forma de *honeycomb* (estrutura de favo de mel). Com isso, esse hidrogel possui capacidade de ser facilmente moldado e possui conversão ascendente de verde para o azul, com crescimento linear de acordo com a temperatura na faixa de 30°C a 60°C (Ye et al., 2017).

Hidrogéis de nanocompósitos poliméricos (NC) com fotoluminescência ajustável foram obtidos utilizando hidróxidos de terras raras em poliacrilamidas. Os dopantes utilizados foram európio e térbio. Com o ajuste do teor desses lantanídeos foi possível obter múltiplas cores de emissão (variando de verde, amarelo, laranja, laranja-avermelhado a violeta azulado), além de tempos de vida de luminescência longos e altos rendimentos quânticos. Sendo possível aplicar esses hidrogéis como dispositivos optoeletrônicos, biossensores e bioimagem (Wu et al., 2017).

Hidrogéis de ácido iminodiacético (IDA) com íons lantanídeos foram obtidos e avaliados conforme o íon utilizado para produção de material supramolecular. A mistura dos íons lantanídeos gerou um hidrogel de cor sintonizável com emissão no UV, vis e NIR, tendo demonstrado sua aplicação como código de barra, selo de violação e liberação de fármaco (Silva et al., 2017).

Um novo composto multicarboxilato aromático (BP-IDA) foi obtido a partir da otimização dos parâmetros reacionais como razão metal-ligante e temperatura. Dois novos géis orgânicos metal-porosos foram obtidos, utilizando como metal cromo e alumínio. Os géis obtidos demonstraram rigidez e elasticidade, além de possuir tamanho de poro nas regiões micro e macroporosa, possuindo assim potencial para serem aplicados em separação, catálise e liberação de drogas (Chen et al., 2016).

1.2.2 Reologia

A palavra reologia se origina do grego: *rhéō* (fluxo) e *λογία* (estudo). Trata-se de um ramo de estudo da mecânica dos fluídos que estuda as propriedades físicas que influenciam o transporte da quantidade de movimento de um fluído e estuda as deformações e fluxos da matéria. O termo reologia foi proposto por E.C. Bingham na década de 1920 para representar a ciência responsável pelos estudos do fluxo e deformações decorrentes deste fluxo (Kavanagh et al., 1998; Ramachandran et al., 2001).

1.2.2.1 Comportamento de sólidos e fluidos ideais

Os materiais analisados na reologia podem ser sólidos, líquidos ou gases. Sólidos ideais e líquidos ideais são conceitos opostos para materiais, os quais diferem em resposta quando submetidos a uma força mecânica. Os sólidos são chamados de elásticos quando sofrem deformação elástica frente à força aplicada, ou seja, a deformação é proporcional à força aplicada e ela é regenerada quando se para a aplicação da força. Os fluidos possuem o comportamento oposto e são considerados viscosos, pois quando se aplica uma força a esses materiais, eles deformam-se continuamente, escoando de acordo com a força aplicada e ao cessar a força, o material continua a fluir (Banfill, 2005).

As deformações ocorridas em fluidos são semelhantes às que ocorrem em sólidos, diferenciando na resposta deles quando submetidos a uma força. O tipo de força mais recorrente na análise de fluidos são as que causam deformações por cisalhamento, gerando um escoamento devido ao movimento das moléculas (Banfill, 2005).

A viscosidade é uma propriedade importante obtida em resposta a tensão aplicada ao material, ela reflete a resistência do fluido ao escoamento quando submetido a uma tensão externa. Logo, a viscosidade é uma propriedade importante pois fornece informações estruturais sobre o material de interesse. Um modelo como da Figura 3 foi construído para explicar a viscosidade para fluidos, o qual se assemelha ao construído por Newton em 1687. Porém, a lei de Newton para viscosidade não abrange todos os fluidos (Chhabra et al., 2008).

Na Figura 3 encontra-se um esquema no qual um fluido é colocado entre duas placas paralelas de área A separadas por uma distância Y , sendo que na parte superior têm-se uma placa móvel onde é aplicada uma força $\vec{F}$, e a parte inferior tem uma placa fixa. Enquanto a força é aplicada, a placa superior se move a uma velocidade $\vec{v}$ e uma força de mesma intensidade, mas com sentido oposto é gerada, a qual chamamos de força de cisalhamento. Portanto, tensão de cisalhamento (τ) é a razão da força pela área da placa necessária para fazer o material escoar e é dada pela Equação 1 (Bennett, C. O. et al., 1982).

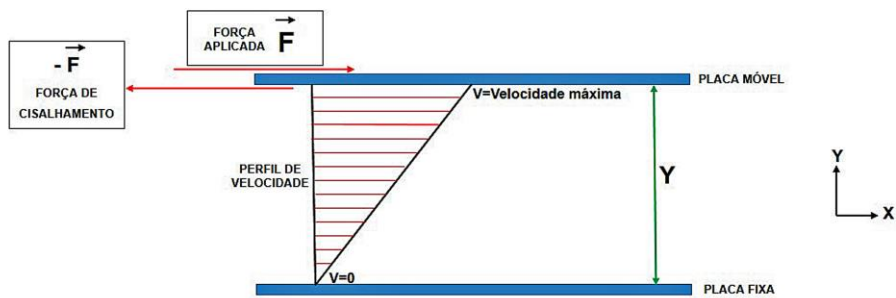


Figura 3: Experimento de um fluido sobre duas placas sendo cisalhado por uma força aplicada à placa móvel.

Equação 1

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

A força de cisalhamento gera entre as placas paralelas um gradiente de velocidade, também chamado de taxa de deformação ou taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ o qual é descrito na Equação 2 (Bennett, C. O. et al., 1982).

Equação 2

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v}{\partial y}$$

Com o experimento da Figura 3 Newton observou que havia uma relação matemática entre a tensão e a taxa de cisalhamento (Equação 3). Essa relação de proporcionalidade foi chamada de viscosidade η (Equação 4) (Bennett, C. O. et al., 1982).

Equação 3

$$\tau = \eta \frac{\partial v}{\partial y} = \eta \dot{\gamma}$$

Equação 4

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Como mencionado anteriormente, os sólidos ideais possuem uma deformação elástica reversível que pode ser descrita como uma mola. Com isso, seguem a lei de Hooke, pois foi ele quem descreveu a elasticidade de corpos. Aplicando a lei de Hooke a sólidos elásticos é possível fazer uma associação com as Equações 5 e 6, sendo σ a tensão de cisalhamento, γ a taxa de cisalhamento e G o módulo de Young ou módulo de elasticidade, equivalente à viscosidade para fluidos (Bennett, C. O. et al., 1982).

Equação 5

$$\tau = \sigma = \frac{F}{A}$$

Equação 6

$$\sigma = G \frac{\partial v}{\partial y} = G\gamma$$

A viscosidade até então mencionada trata-se da viscosidade dinâmica, dada em unidade de Pa.s e obtida diretamente no equipamento. Para se obter a viscosidade cinemática devemos considerar a massa específica do material na Equação 7 (Bennett, C. O. et al., 1982).

Equação 7

$$v = \eta / \rho$$

1.2.2.2 Comportamentos reológicos

Os fluidos podem ser classificados a partir do seu comportamento reológico em fluidos newtonianos e fluidos não newtonianos, observando a resposta da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, ou da viscosidade em função da taxa de cisalhamento (Chhabra et al., 2008).

1.2.2.2.1 Fluidos newtonianos

Fluidos newtoniano são fluidos que obedecem a lei de Newton da viscosidade, logo possuem uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. Observando a Equação 3 é possível verificar que nesse tipo de fluido a viscosidade se mantém constante com a variação da taxa de cisalhamento, podendo ser chamada de viscosidade absoluta (Chhabra et al., 2008).

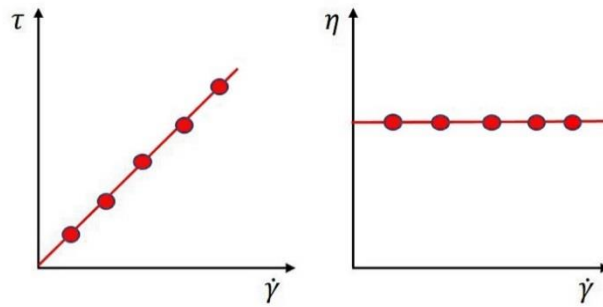


Figura 4: Comportamento dos fluidos newtonianos. Gráfico da tensão de cisalhamento (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e gráfico de viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento.

1.2.2.2 Fluidos não newtonianos

Fluidos não newtonianos são fluidos que possuem uma relação não linear entre τ e $\dot{\gamma}$. Logo, quando plota-se um gráfico entre a tensão e a taxa ou entre a viscosidade e a taxa não serão obtidos gráficos com respostas constantes, como mostrado na Figura 4. A viscosidade desses fluidos é chamada de viscosidade aparente, pois ela varia com $\dot{\gamma}$, podendo aumentar ou diminuir, a depender da característica do material analisado.

Nos fluidos não newtonianos é possível explorar o material realizando análises dependentes e independentes do tempo da tensão de cisalhamento aplicado ao material e de acordo com o comportamento da sua resposta a essa tensão é possível classificar o material nas categorias da Figura 5 (Chhabra et al., 2008).

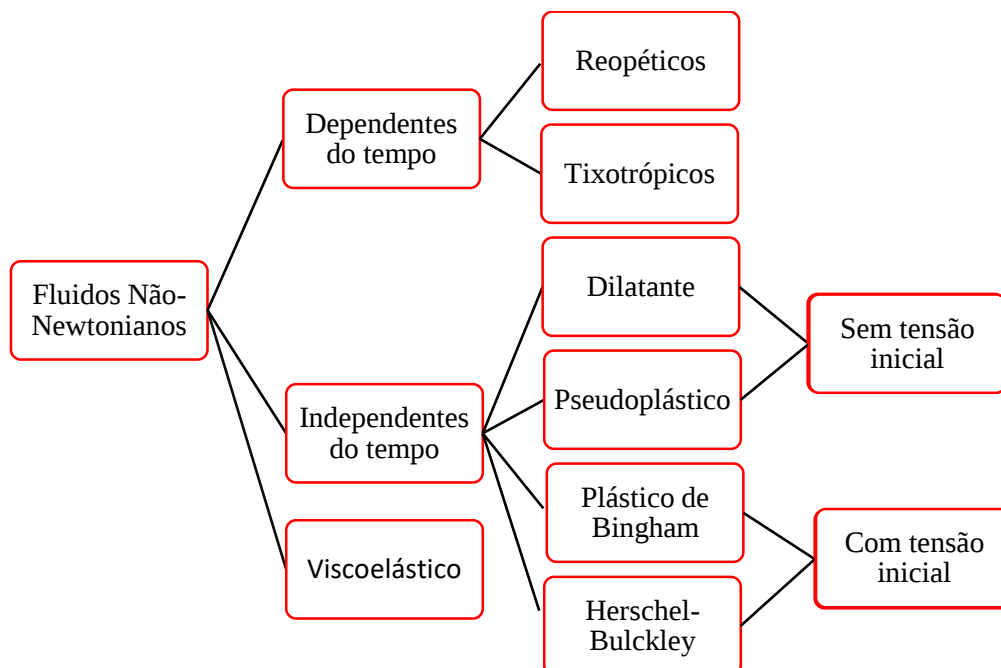


Figura 5: Classificação dos fluidos de acordo com o comportamento reológico. (Adaptado de Chhabra et al., 2008).

1.2.2.2.2 a) Fluidos não newtonianos independentes do tempo

❖ Pseudoplástico

Esses fluidos são caracterizados por possuírem suas moléculas em estado desordenado que se orientam ao se aplicar uma tensão de cisalhamento. Com a ordenação dessas moléculas a viscosidade diminui com a taxa, sendo essas propriedades independentes do tempo em que é aplicada ao material (Chhabra et al., 2008).

❖ Dilatante

Apresentam um comportamento oposto ao dos pseudoplásticos, com sua viscosidade aparente aumentando com a taxa de cisalhamento, podendo ser considerado um líquido a baixas taxas, mas como um sólido a altas taxas de cisalhamento (Chhabra et al., 2008).

❖ Plástico de Bingham

São materiais que necessitam de uma tensão inicial para que ocorra sua movimentação. Depois disso, sua tensão varia com a taxa de forma linear, semelhante aos fluidos newtonianos (Chhabra et al., 2008).

❖ Herschel-Bulkley

Também chamado de pseudoplásticos. Possuem o mesmo comportamento de fluidos pseudoplásticos, mas com tensão inicial maior que zero para iniciar o escoamento do fluido, observado ao se avaliar o gráfico de tensão versus taxa de cisalhamento (Chhabra et al., 2008).

A Figura 6 ilustra todos os fluidos não newtonianos independentes do tempo.

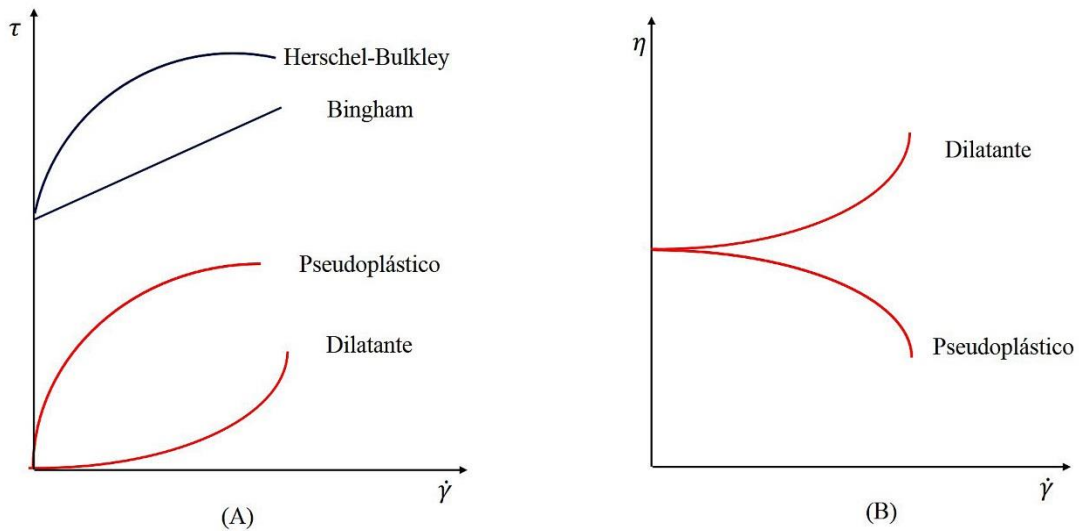


Figura 6: Curvas de escoamento de fluidos não newtonianos independentes do tempo. (Adaptado de Chhabra et al., 2008).

1.2.2.2.2 b) Fluidos não newtonianos dependentes do tempo

Para determinar se um fluido possui viscosidade dependente do tempo ou não, se faz necessário uma análise na qual o material será submetido a um aumento de tensão (ida) gradual com o tempo para em seguida essa tensão ser diminuída (volta) até o valor inicial. Essa análise será transformada para um gráfico de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento. Se os caminhos da ida e volta não coincidirem, esse fluido será considerado dependente do tempo, do contrário esse material será independente do tempo. Existem dois tipos de fluidos dependentes do tempo: fluidos tixotrópicos e fluidos reopéticos, que se diferenciam por onde transcorre o caminho da volta (Betoli, 2007 e Ferreira, 2008).

❖ Tixotrópico

São materiais que diminuem a viscosidade com o tempo que são deformados, até se manterem constantes com o tempo, como acontece com fluidos pseudoplásticos, devido uma quebra e alinhamento das ligações.

Após cessar a aplicação da tensão de cisalhamento o material recupera-se, sendo sua recuperação inferior a 100%, como mostrado nos gráficos da Figura 7 em termos de tensão e viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

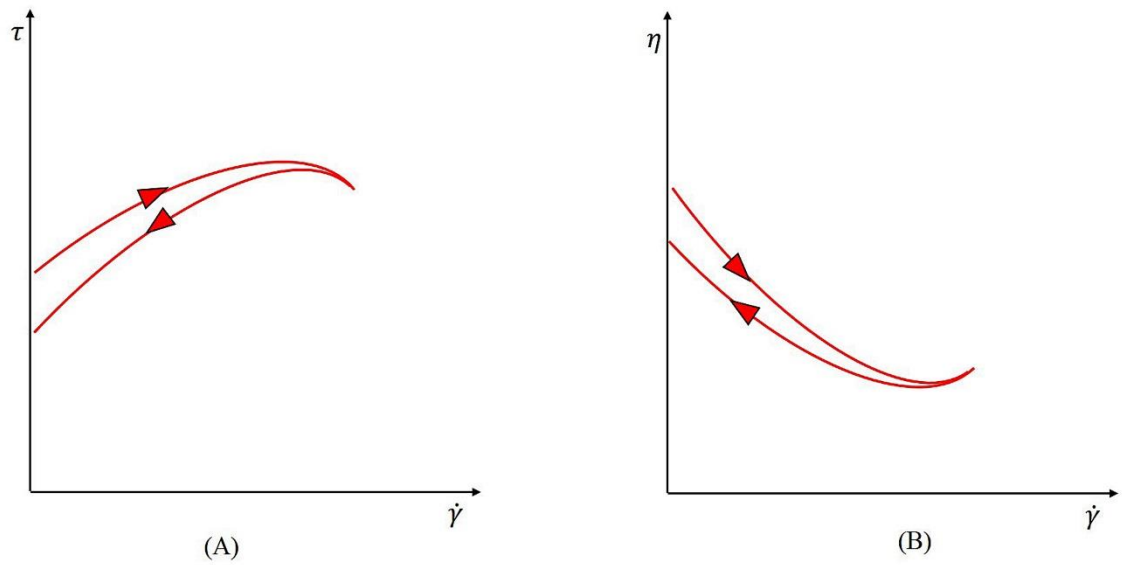


Figura 7: Curvas de tixotropia em função da (A) taxa de cisalhamento e (B) viscosidade.

❖ Reopético

Esses fluidos possuem o comportamento oposto aos tixotrópicos, com sua viscosidade aumentando com o tempo e sua recuperação sendo maior que 100% como mostrado na Figura 8.

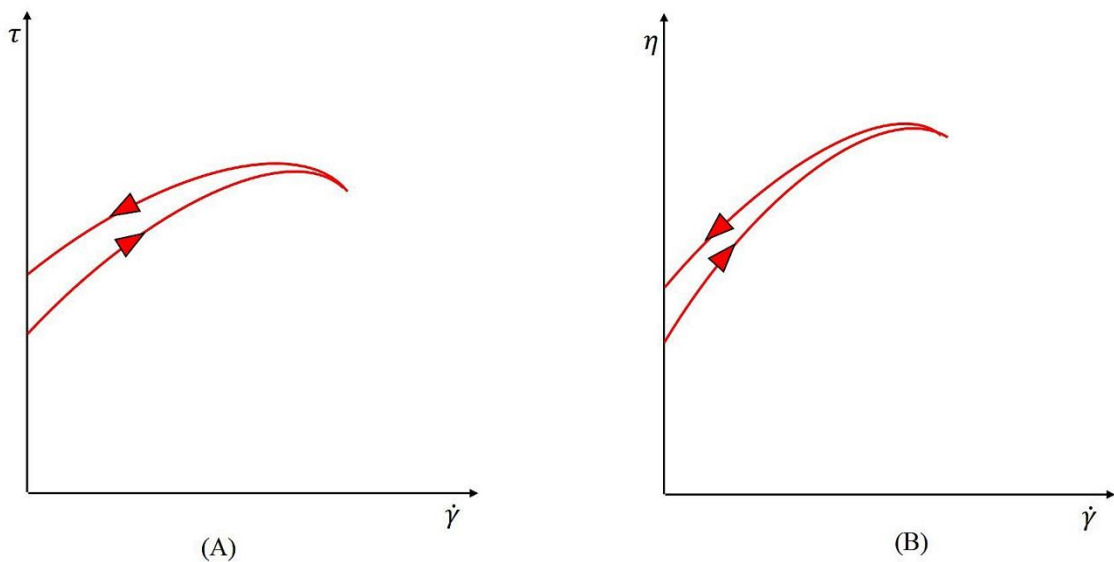


Figura 8: Curvas de reopexia em função da (A) tensão de cisalhamento e (B) viscosidade.

1.2.2.2.2 c) Viscoelástico

São materiais que possuem propriedades que se assemelham às de líquidos viscosos com propriedades elásticas e de sólidos com característica viscosa. Portanto, um sólido com

propriedades de viscoelasticidade pode ser chamado de sólido viscoelástico, e líquidos que possuem viscoelasticidade os termos mais utilizados são líquidos viscoelásticos ou líquidos elásticos (Pereira, 2010).

1.2.2.3 Análise Dinâmico-Mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA) ou análise termodinâmica-mecânica (DMTA) consiste em uma técnica na qual as propriedades dos materiais são avaliadas pela aplicação de uma tensão em função do tempo, da temperatura ou frequência (Cassu et al., 2005 e Lorandi et al., 2016).

Um dos comportamentos mecânicos mais importantes quando se trabalha com materiais para a obtenção de géis é a medida do módulo elástico e do módulo viscoso. A partir da avaliação do comportamento viscoelástico dado com a análise desses dois parâmetros é que será possível definir se o fluido analisado se trata de um gel (Cassu et al., 2005 e Lorandi et al., 2016).

O comportamento elástico também é definido como módulo de armazenamento (E' ou G'). Ele é um parâmetro que determina a energia mecânica absorvida pelo material na forma de energia elástica a partir da aplicação de uma tensão oscilatória em função do tempo, frequência ou temperatura (Cassu et al., 2005 e Lorandi et al., 2016). Por outro lado, o comportamento viscoso ou módulo de perda (E'' ou G'') mede o quanto de energia foi perdida com a aplicação da tensão. Assim o G' e G'' podem ser obtidos em função do tempo, frequência ou temperatura (Cassu et al., 2005 e Lorandi et al., 2016).

Nos extremos dos módulos, é possível observar que quando se analisa um sólido elástico toda energia é armazenada e G'' é zero, enquanto que para um líquido viscoso toda energia é dissipada em forma de calor, logo G' é zero. Para os géis, como já mencionado, o G' possui valores superiores ao de G'' sendo assim um material que armazena mais energia do que perde.

1.2.3 Luminescência dos íons lantanídeos

Luminescência é o fenômeno de emissão de radiação por uma espécie quando decai do estado excitado para um estado de menor energia. A luminescência pode ser atribuída com diferentes nomes de acordo com o método de excitação utilizado no material. Na Tabela 1 estão destacados alguns tipos de fenômenos luminescentes (Valeur, 2001).

Tabela 1: Tabela com os principais fenômenos luminescentes

Método de Excitação	Tipo de Luminescência
Calor	Termoluminescência
Reação química	Quimioluminescência
Reação química em organismos vivos	Bioluminescência
Campo elétrico	Eletroluminescência
Fótons	Fotoluminescência

O método de excitação por fótons foi utilizado no presente trabalho e as principais características desse fenômeno serão abordadas a seguir.

1.2.3.1 Fotoluminescência

O fenômeno da fotoluminescência é um dos vários efeitos físicos que ocorrem resultantes da interação da luz com a matéria. O processo de fotoluminescência ocorre quando uma espécie, que pode ser átomo, moléculas ou íons, absorve um fóton, excitando um de seus elétrons para um estado eletrônico de maior energia, seguido da emissão de fóton enquanto o elétron retorna a seu estado energético fundamental S_0 . Essa transição de elétrons pode ocorrer de forma radiativa (fluorescência e fosforescência) com emissão de luz e de forma não radiativa, ou seja, sem emissão de luz (Valeur, 2001; Bünzli, 2015; Anpo et al., 1999).

O que vai diferir entre os processos de fluorescência e fosforescência será a multiplicidade entre os spins no processo de excitação e emissão. Na fluorescência o material após a excitação retorna a um estado de mesma multiplicidade de spin ($\Delta S=0$), ou seja, transições entre estados singleto-singleto com emissões espontâneas e tempo de vida da ordem de 10^{-8} segundos. Já na fosforescência o fenômeno ocorre entre spins de diferentes multiplicidades ($\Delta S \neq 0$), tipicamente do estado tripleto para o singleto com tempos de vida variando de milissegundos a segundos, mas com emissão persistente que pode variar até horas (Braslavsky, 2007; Brito et al., 2010; Anpo et al., 1999).

O diagrama de Jablonski serve para demonstrar os processos que ocorrem entre a absorção e emissão da luz, os quais englobam a absorção de fótons, relaxamento vibracional, conversão interna, cruzamento intersistema, fluorescência e fosforescência e são apresentados na Figura 9 para uma molécula orgânica (Brito et al., 2010; Valeur, 2001).

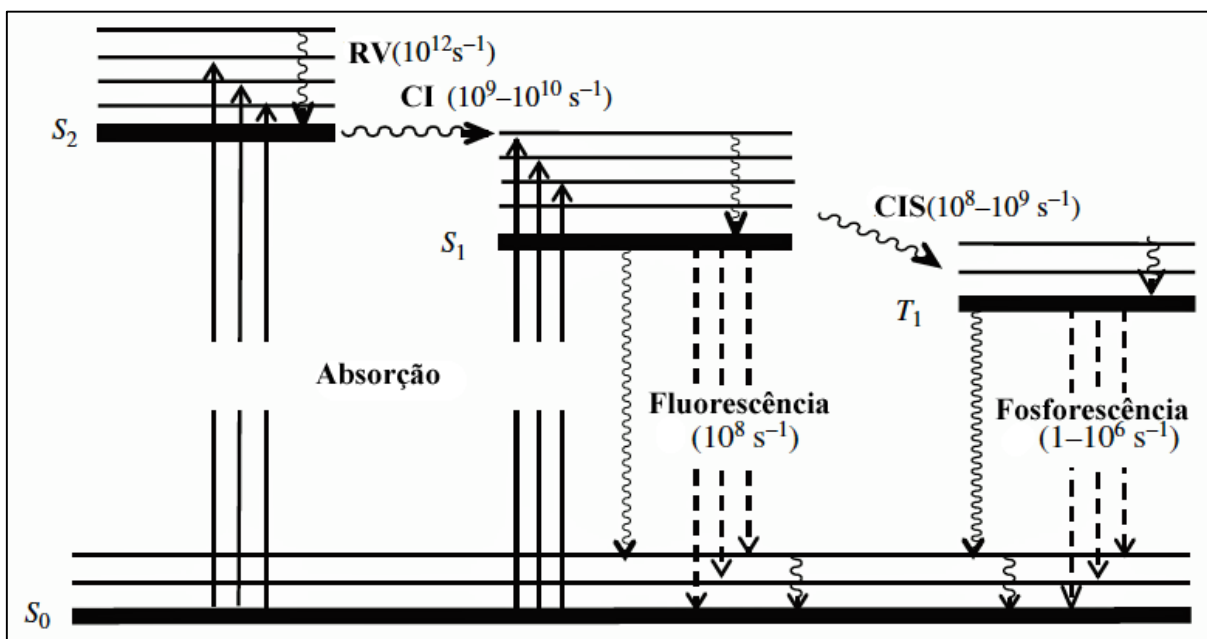


Figura 9: Diagrama de Jablonski, representando RV (relaxamento vibracional), CI (conversão interna), CIS (cruzamento intersistema). (Adaptado de Brito et al., 2010).

A Conversão interna (CI) e cruzamento intersistema (CIS) são transições não radiativas diferindo entre a multiplicidade de spin. Na conversão interna a transição acontecerá entre spin de mesma multiplicidade como, por exemplo, $S_2 \rightarrow S_1$, que pode ser seguida de um relaxamento vibracional, enquanto que o cruzamento intersistema acontece entre spin de diferente multiplicidade como na transição $S_1 \rightarrow T_1$, que também pode ser seguida de relaxamento vibracional (Brito et al., 2010; Valeur, 2001; Anpo et al., 1999).

1.2.3.2 Terras Raras

O termo terras raras (TR) classifica os 17 elementos da tabela periódica que englobam os lantanídeos, desde o lantânio até o lutécio (15 elementos), além do escândio ($Z=21$) e ítrio ($Z=39$) (IUPAC, 2005). Os metais TR possuem estado de oxidação variado, sendo o mais comum o estado $3+$ (TR^{3+}). Este nome se deve à dificuldade em separá-los e não a abundância. Conforme apresentado na Figura 10, as TR são similares em concentração a metais comuns, como cromo, níquel, cobre, zinco, molibdênio, estanho, tungstênio ou chumbo. Enquanto que os elementos TR menos abundantes (túlio e lutécio), são quase 200 vezes mais comuns que o ouro, por exemplo (Haxel et al.).

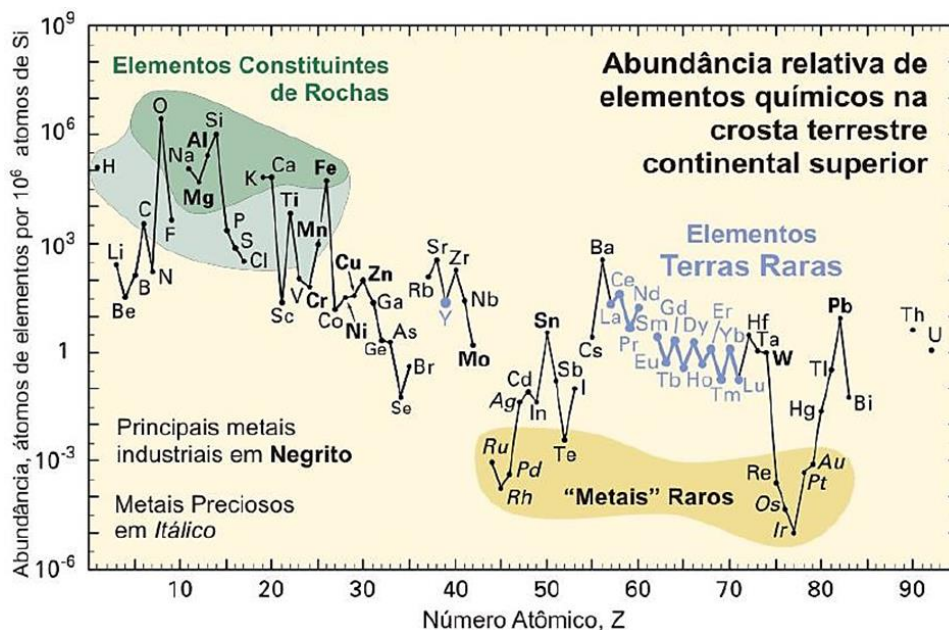


Figura 10: Abundância dos elementos químicos em função do número atômico. (Adaptado de Haxel et al.).

Elementos de terras raras são usados extensivamente como fósforos na iluminação fluorescente, na imagem médica, nos lasers, em capacitores, sensores, cintiladores, na indústria cerâmica; como catalisadores na refinação de petróleo, conversores catalíticos, processos químicos. Além disso, eles são usados em tecnologia nuclear, ligas metalúrgicas (baterias NimH, células de combustível, aço, etc.), vidro, indústria de polimento e outras inúmeras aplicações. A produção e aplicação de compostos de terras raras constituem um importante segmento estratégico e dinâmico das indústrias de produção de energia, eletrônica e química. Em suma, atualmente as terras raras são importantes facilitadoras do desenvolvimento tecnológico (Wani et al., 2017; Martins et al., 2005; Prodius et al., 2018).

A chave para as propriedades químicas e espectroscópicas dos íons lantanídeos se deve a sua configuração eletrônica, onde Ln^{3+} é $[\text{Xe}] 4f^n$ ($n=0-14$). A estrutura de preenchimento eletrônico dos íons TR^{3+} pode ser demonstrada conforme Figura 11, com a subcamada 4f sendo mais interna que as subcamadas preenchidas 5s e 5p, motivo de esses metais também serem chamados de metais de transição interna. Devido a posição mais externa, as subcamadas 5s e 5p conferem uma blindagem aos elétrons da subcamada 4f ao ambiente externo a esse íon. Essa blindagem confere propriedades como pequeno efeito do campo ligante sobre os elétrons 4f, resultando em linhas finas de absorção e de emissão e praticamente sem deslocamento com a mudança de ambiente. Além disso, se observa um forte caráter iônico predominante nessas ligações proporcionando uma ampla gama de geometrias e coordenações de compostos

envolvendo os íons TR^{3+} , com números de coordenação podendo variar de seis a doze átomos (Vicentini et al., 2000; Rivera et al., 2012; Liu et al., 2005).

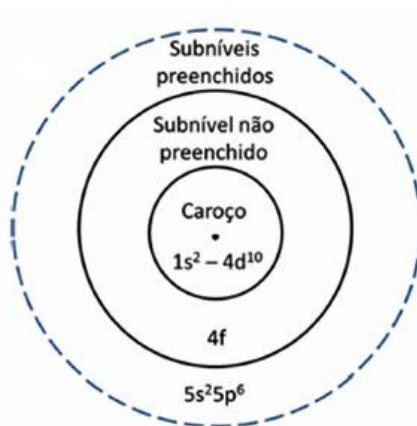


Figura 11: Estrutura de preenchimento eletrônico dos íons TR^{3+} . (Adaptado de Rivera et al., 2012).

As configurações $4f^n$ possuem níveis discretos de energia e são caracterizados por três números quânticos S , L e J . Sendo esses níveis denotados pelo termo $(2S+1)L_J$, onde $(2S+1)$ é a multiplicidade do spin, S é o momento angular orbital de spin, L é o momento angular orbital total e J o momento angular total, o qual pode ser desdobrado em até $(2J+1)$ subníveis. Dependendo da simetria ao redor do íon, esse fenômeno da quebra da degenerescência de J é conhecido como efeito Stark (Solé, et al., 2005; Rivera et al., 2012; Brito et al., 2010).

Transições intraconfiguracionais do tipo $f-f$ são proibidas pela regra de seleção de Laporte. Porém essas regras são relaxadas em materiais que tenham a presença de um campo ligante não centrossimétrico, produzindo mistura de estados eletrônicos de paridade oposta, o chamado dipolo elétrico induzido. Por conta disso, algumas transições por dipolo elétrico induzido são altamente sensíveis ao ambiente químico do íon lantanídeo, são as famosas transições hipersensíveis (Brito et al., 2010; Reisfeld et al., 2007; Binnemans, 2015).

O íon európio (Eu^{3+}) encontra-se no grupo de emissores fortes. Nesse grupo também é possível classificar o samário (Sm^{3+}), térbio (Tb^{3+}) e disprósio (Dy^{3+}). Todos esses íons possuem luminescência no visível. Entre esses íons o Eu^{3+} foi aplicado nessa tese, suas transições podem ser ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ com ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6), com cada banda de emissão apresentando uma propriedade única (Binnemans, 2015; Bünzli, 2010; Brito et al., 2010).

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ($\lambda=570\text{-}585$ nm) envolve apenas um ambiente de simetria, apresentando assim apenas um pico não desdobrado e de baixa intensidade. Logo, se houver desdobramentos dessa transição é indicativo de haver mais de um centro de simetria. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ($\lambda=585\text{-}600$ nm) é a única permitida por dipolo magnético (as demais são

permitidas por mecanismo de dipolo elétrico). Por conta disso, é utilizada como referência para analisar as demais transições, já que sua intensidade varia pouco com o ambiente químico, podendo ser considerada como uma constante. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($\lambda=610-630$ nm) é hipersensível ao íon Eu^{3+} . Devido a isso, só é possível observar essa transição se a regra de Laporte estiver relaxada, com sua intensidade variando em muitas ordens de grandeza de acordo com o ambiente químico do material. As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ($\lambda=640-660$ nm) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ ($\lambda=740-770$ nm) são proibidas e por isso são de baixa intensidade no espectro de emissão, muitas vezes não sendo possível observar as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ ($\lambda=810-840$ nm) no espectro. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ($\lambda=680-710$ nm) é também sensível ao ambiente químico do material em estudo, mas não hipersensível (Binnemans, 2015).

Apesar das fortes emissões do íon Eu^{3+} , ele possui baixa absorção molar, assim como outros íons lantanídeos. Para contornar esse problema, Weissman em 1942 observou forte luminescência centrada no metal em materiais que utilizava ligante orgânico para se complexar ao íon Eu^{3+} . Esse fenômeno é denominado “efeito antena”, o qual pode ser regido por três etapas: o ligante orgânico, que possui maior absorção que o íon Ln^{3+} , absorve energia, seguido da transferência de energia do estado excitado para o íon metálico e por fim acontece a emissão característica do íon lantanídeo. Logo, os ligantes orgânicos influenciam as regras de seleção das transições 4f-4f e a população dos níveis emissores dos íons Ln^{3+} (Weissman, 1942; Souza et al., 2012; Binnemans, 2015; Bünzli, 2015).

O diagrama esquemático do efeito antena é representado na Figura 12: o ligante absorve um fóton e pode ser excitado até o estado S_2 , caso o fóton retorne para o estado S_1 de menor energia, ele sofre um processo de conversão interna. A partir daí, vários processos competitivos podem ocorrer até a molécula atingir o estado fundamental S_0 . As moléculas podem relaxar do estado S_1 para o S_0 emitindo um fóton, sendo assim um decaimento radiativo chamado de fluorescência ou pode ocorrer um cruzamento intersistema ($S_1 \rightarrow T_1$) ou decair do estado ($T_1 \rightarrow S_0$) chamado de fosforescência. Geralmente ocorre a transferência de energia do estado T_1 para o estado excitado do íon Ln^{3+} , e para que essa transferência ocorra e não aconteça desativação da luminescência por retotransferência sugere-se que o estado tripleto do ligante deva estar localizado a, pelo menos, 1500 cm^{-1} acima do estado emissor do íon Ln^{3+} , idealmente entre 2000 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} . Vale destacar que a Figura 12 representa apenas um mecanismo de sensibilização dos íons Ln^{3+} (Ronda, 2007; Bünzli et al. 2010; Bünzli et al. 2015; Bouchaala, 2017).

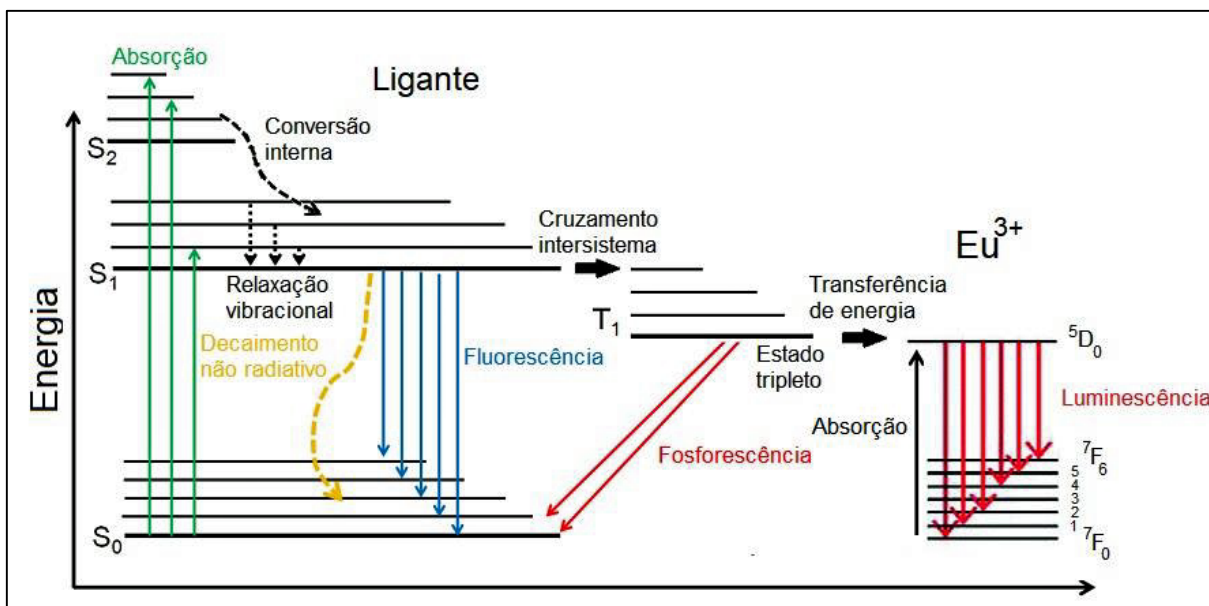


Figura 12: Diagrama de Jablonski envolvendo diferentes estados eletrônicos (S_0 , S_1 , S_2 e T_1) e o íon Eu^{3+} . (Adaptado de Bouchaala, 2017).

São três tipos de transições que envolvem o íon lantanídeo: transição intraconfiguracional f-f, transições 4f-5d e transição por transferência de carga (ligante para o metal LMCT, ou do metal para o ligante MLCT). O diagrama da Figura 13 ilustra os principais estados eletrônicos e processos envolvidos na sensibilização dos íons terras raras em sistemas supramoleculares contendo compostos orgânicos aromáticos como ligantes (Bünzli et al., 2011; Müller et al., 2017).

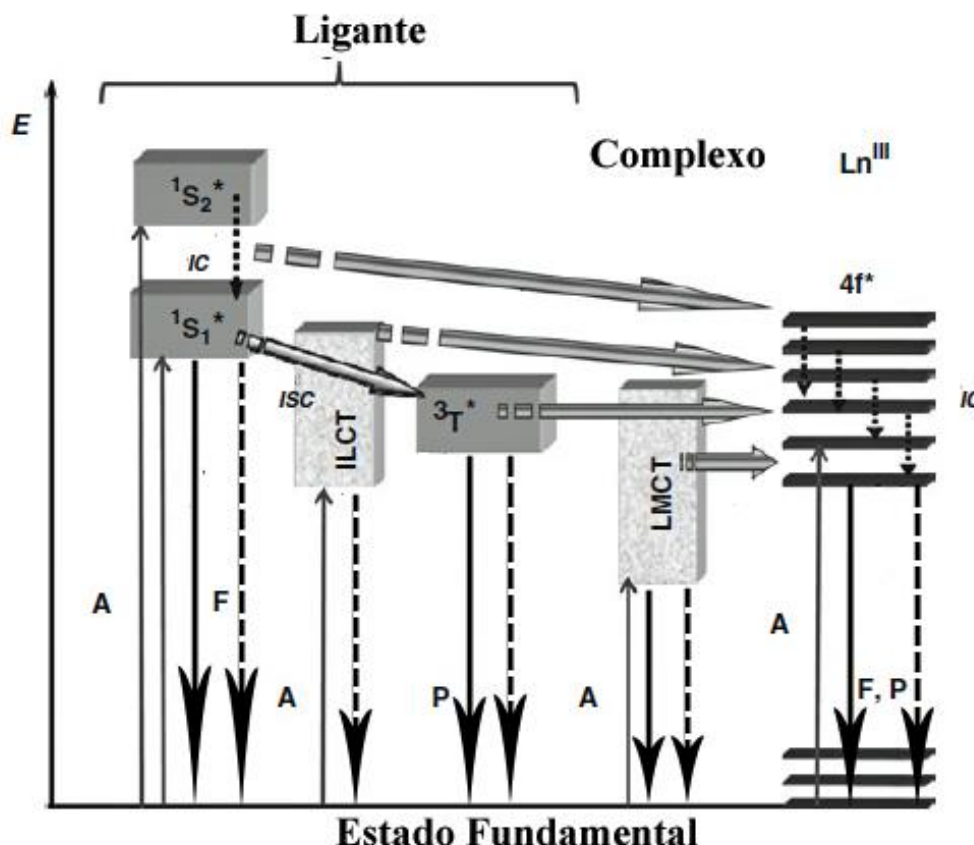


Figura 13: Representação esquemática do diagrama de Jablonski envolvendo processos de absorção, emissão, conversões internas (IC) e cruzamento intersistemas (ISC). S=estado singleto, T=estado tripleto, A=absorção, F=fluorescência, P=fosforescência, ILCT=transferência de carga intraligante, LMCT=transferência de carga do ligante para o metal. (Adaptado de Bünzli et al., 2011).

A transferência de energia pode ocorrer pelos estados singleto e tripleto, mas devido à alta energia, o estado singleto não costuma ser favorecido para a transferência de energia com o íon Ln^{3+} . Com isso, o mecanismo de transferência preferencial costuma ser do estado tripleto para o íon Ln^{3+} (Latva et al., 1997; Bünzli et al., 2011).

O estado de transferência de carga ligante-metal (LMCT) merece destaque na luminescência de compostos contendo íons Ln^{3+} , pelo fato de atuar como sensibilizador/ativador ou supressor/desativador da luminescência. Sua influência na luminescência de íons Ln^{3+} em matrizes inorgânicas foi extensivamente explorada, particularmente, sua influência na sensibilização dos íons Eu^{3+} e, em menor grau, Sm^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} (BÜNZLI, 2015). As bandas LMCT surgem por transferência de carga, fazendo com que os íons lantanídeos reduzam seu estado de oxidação, geralmente de Ln^{3+} para Ln^{2+} . Este processo só ocorre de forma eficiente se a energia do estado LMCT for superior a 40000 cm^{-1} . No caso específico do íon Eu^{3+} se a energia for abaixo de 25000 cm^{-1} a luminescência é desativada (Binnemans, 2015).

Diante da revisão bibliográfica até então realizada, observou-se que existem poucos artigos relatando o uso dos ligantes ácido iminodiacético, ácido málico e asparagina como hidrogel, e muitos que envolvem esses ligantes são misturados com algum polímero (Acikel et al., 2017; He, Bin et al., 2009; Lozano et al., 2011). O campo de maior aplicação desses ligantes têm sido na obtenção de complexos ou no uso como quelantes (Kremer et al., 2008; Zhang et al., 2013; Raja et al., 2013; Yao, Lu et al., 2016; Shkir et al., 2015; Yang, Ming et al. 2013), tornando assim a produção de hidrogéis à base desses ligantes e com íons lantanídeos algo inovador e com potencial a ser explorado.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Geral

O objetivo central deste trabalho foi sintetizar novos géis organometálicos (MOGs) utilizando o íon európio Eu^{3+} com mistura de ligantes (MixMOGs ou mix-géis) e investigar suas propriedades estruturais, reológicas e espectroscópicas, assim como comparar essas propriedades com o gel constituído apenas de um ligante (ácido iminodiacético-IDA).

1.3.2 Específicos

- Sintetizar, pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, os MixMOGs ou mix-géis com os ligantes ácido iminodiacético (IDA), (L)-Asparagina e ácido málico utilizando diferentes teores desses ligantes, todos com o íon Eu^{3+} ;
- Avaliar os fluidos obtidos em função da sua reologia e comparar com o gel contendo 100% do ligante IDA com o íon Eu^{3+} ;
- Caracterizar os géis obtidos por análise termogravimétrica, espectroscopia vibracional na região do infravermelho médio, difração de raio-x, espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia de luminescência;
- Investigar através dos espectros de emissão e excitação a influência das porcentagens e do tipo de ligante adicionado nos MixMOGs com relação ao gel puro contendo apenas IDA e Eu^{3+} .

1.4 MATERIAIS E MÉTODOS

1.4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para as sínteses foram: ácido iminodiacético (IDA, $C_4H_7NO_4$), (L)-asparagina (Asp, $C_4H_8N_2O_3$), ácido L-málico (Mal, $C_4H_6O_5$), todos da Sigma Aldrich com pureza $\geq 98\%$, óxido de európio (Eu_2O_3) da Sigma Aldrich com pureza de 99,9%, hidróxido de sódio (NaOH) da marca Dinâmica e água destilada. As estruturas químicas dos ligantes orgânicos utilizados são apresentados na Figura 14.

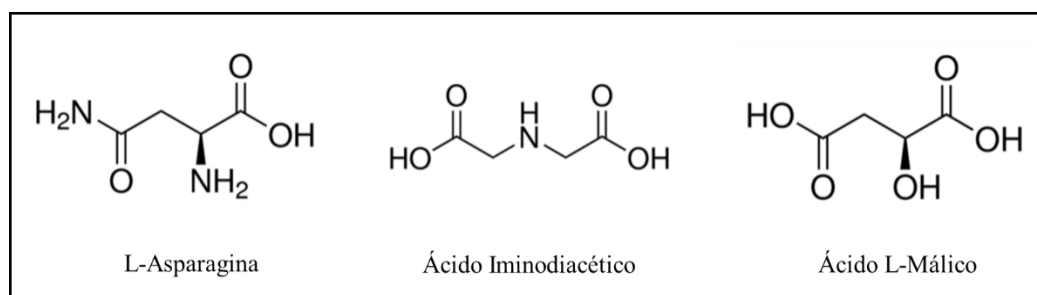


Figura 14: Estrutura química dos ligantes utilizados para a produção dos géis.

1.4.2 Síntese dos MOGs

1.4.2.1 Síntese da rede pura com ácido iminodiacético

Uma adaptação foi realizada na metodologia proposta no artigo (Silva et al., 2014). A síntese foi processada em duas etapas no micro-ondas. Na primeira etapa é adicionado 0,45 mmol de IDA, 0,075 mmol de Ln_2O_3 e 4mL de água em um reator de micro-ondas de 10 mL, fechado e colocado no micro-ondas a 120°C e potência de 100 W por 10 minutos (Figura 15). Finalizado o tempo reacional da primeira etapa, retira-se o reator do micro-ondas e adiciona-se NaOH 1 mol L⁻¹ até pH 9. O reator é fechado e realiza-se a segunda etapa reacional com as mesmas condições de temperatura, potência e tempo da primeira etapa.

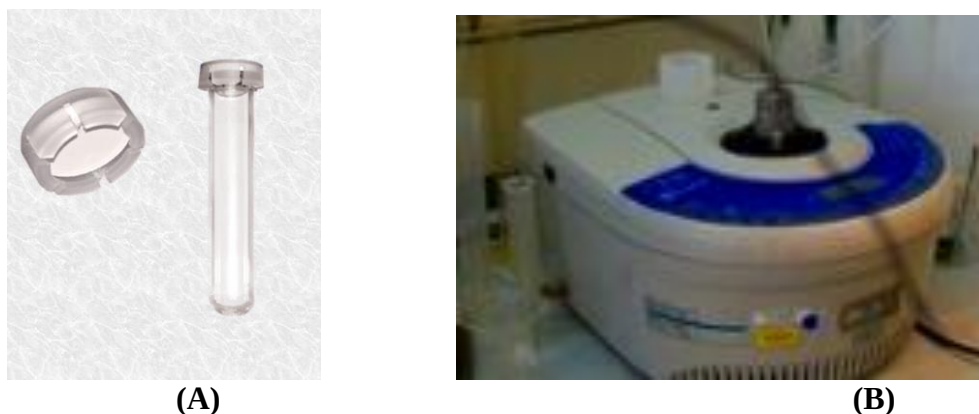


Figura 15: A) Reator utilizado no micro-ondas e B) forno de micro-ondas utilizado para as sínteses dos hidrogéis.

1.4.2.2 Síntese dos mix-géis

A síntese dos hidrogéis mix-géis seguem o mesmo procedimento da síntese do ácido iminodiacético. Os hidrogéis misturados foram obtidos com IDA e asparagina na proporção molar de 5%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% de asparagina. Também realizou-se a síntese de IDA com ácido málico na proporção molar do ácido em 5%, 10%, 20%, 30% e 40%. Por fim, foram obtidos hidrogéis misturando os três ligantes, com a asparagina e ácido málico cada um na proporção de 10% e 20% cada e com o IDA na proporção 80% e 60%, respectivamente. Uma lista dos géis obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Géis obtidos nesse trabalho de acordo com o teor de cada ligante.

GEL	IDA (%)	Asp (%)	Mal (%)
1	95	5	
2	90	10	
3	80	20	
4	70	30	
5	60	40	
6	50	50	
7	95		5
8	90		10
9	80		20
10	70		30
11	60		40

12	80	10	10
13	60	20	20

1.4.2.3 Obtenção de hidrogéis secos

Os hidrogéis obtidos foram expostos ao processo de liofilização para retirada da água residual e o procedimento consistiu de congelar o hidrogel entre -4°C e -10°C até o completo congelamento do material, em seguida o gel congelado foi colocado no liofilizador (Liofilizador Liobras – modelo L101), onde permaneceu por até 40 h com interrupções diárias de 12h até a completa retirada da água.

A liofilização, também conhecida por criodesidratação ou criosecagem, nada mais é do que um processo no qual uma amostra é previamente congelada e então seu solvente será reduzido por sublimação e posterior dessorção. Seu diferencial no processo de secagem se dá pelo fato da água no estado sólido passar diretamente para o estado gasoso, mantendo assim a estabilidade do material comparado com outros métodos de desidratação (Ribeiro, 2012).

1.4.3 Instrumentação

1.4.3.1 Espectroscopia de Absorção de infravermelho

As amostras de géis secos e seus ligantes foram analisados quanto à sua absorção na região do infravermelho médio. Os espectros foram adquiridos por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier utilizando um sensor de reflectância total atenuada universal (UATR-FTIR), na região entre 4000 e 400 cm^{-1} , a resolução espectral utilizada foi de 2 cm^{-1} e 64 acumulações. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Combustíveis (LAC) do Departamento de Engenharia Química da UFPE por um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer (modelo: Spectrum 400, N° de série: 82287).

1.4.3.2 Difração de Raios X

Avaliou-se os géis secos quanto à sua cristalinidade, com isso, difratogramas de raios X de pó foram obtidos dos mesmos, utilizando um difratômetro de raios X da Bruker, modelo D8 Advance, com passo de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 1 segundo e janela angular de $5-60^\circ$. As análises foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), situado em Recife, Pernambuco.

1.4.3.3 Análise Térmica

A avaliação da dinâmica de decomposição e estabilidade térmica dos géis secos foram obtidas pela análise termogravimétrica. As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo TGA-60/60H utilizando porta amostra de platina, fluxo de 50 mL/min em ar sintético, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1000°C .

1.4.3.4 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

Os géis foram submetidos a análise da região do ultravioleta-visível (Uv-Vis) Os espectros de UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 650 UV/Vis, fazendo necessária uma varredura na faixa de 295 nm a 650 nm para o material analisado. O espectrofotômetro faz parte do conjunto de equipamento dispostos na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

1.4.3.5 Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de emissão, excitação e tempo de vida dos hidrogéis foram obtidos em um espectrofluorímetro da marca Horiba Jobin Yvon (Figura 16), modelo Fluorolog-3 ISA. As medidas foram realizadas em uma cubeta de quartzo, com o porta amostra ficando 60° com relação à luz incidente, utilizando um filtro de 370 nm para o espectro de emissão. O equipamento é equipado com monocromador duplo de excitação e de emissão, modelo FL-1039/40, possui lâmpada contínua de xenônio com potência de 450 W e pulsada de xênon de

150 W, fotomultiplicadora R928P e encontra-se no Laboratório de Terras Raras (BSTR-Lumi) do Departamento de Química Fundamental da UFPE.



Figura 16: Espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon.

1.4.3.6 Análise Reológica

Para entender o comportamento dos fluidos obtidos nesse trabalho, foram realizadas medidas reológicas à temperatura constante de 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, como mostrado na Figura 17. As amostras foram cuidadosamente aplicadas na placa inferior do reômetro, assegurando o mínimo de perturbação do sistema e tempo de estabilização de 2 minutos antes da análise. Todas as análises foram realizadas em pelo menos três repetições para cada amostra. O ensaio de escoamento foi realizado variando 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 100Hz. Para ajuste das curvas e determinação dos modelos, o *software* gráfico *Origin* foi utilizado. As medidas foram realizadas na Universidade Federal de Sergipe (UFS) no Campus Professor Alberto Carvalho em Itabaiana-SE, no Laboratório de Pesquisa em Materiais Híbridos (LPMH).



Figura 17: Reômetro utilizado para as medidas reológicas desse trabalho.

1.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse trabalho foram obtidos diversos hidrogéis com característica transparente e viscosa, conforme apresentado na Figura 18. Nas sínteses dos mix-géis, três ligantes foram utilizados, o IDA, Asp e Mal, e suas combinações foram apresentados na Tabela 2. Para uma melhor discussão dos materiais obtidos, suas caracterizações serão divididas em três partes, conforme o sistema de ligantes utilizados. Na primeira parte serão apresentados os resultados das caracterizações dos mix-géis da combinação IDA/Asp, na segunda parte a combinação IDA/Mal e na terceira parte serão apresentados os resultados das combinações entre os três ligantes (IDA/Asp/Mal).



Figura 18: Frasco contendo mix-gel de Ln.

1.5.1 Caracterização Estrutural dos MOGs

1.5.1.1 Espectroscopia de Absorção de Infravermelho

Neste tópico será abordada a discussão da análise do infravermelho para os ligantes ácido iminodiacético, asparagina e ácido málico, além da formação dos géis envolvendo esses ligantes e o európio.

A Figura 19 mostra os espectros vibracionais do IDA e Asp na forma de seus ligantes puros, obtidos comercialmente e o gel de IDA com európio com as atribuições das bandas referentes aos principais grupos orgânicos. Na Figura 20 são apresentados os espectros dos mix-

géis, assim como dos ligantes livre e o gel de IDA puro para servir como parâmetro de comparação.

Na região de alta frequência, é possível observar para os géis uma banda larga entre 2900 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} . Essa região corresponde a ligações O-H, indicando a presença de moléculas de água livre, O-H de ligações intramoleculares e de ligações intermoleculares. Essa região também é característica de estiramento O-H de ácido carboxílico. O sinal centrado em 3090 cm^{-1} se refere ao estiramento N-H de amina secundária, presente no ligante IDA. Para o ligante Asp duas bandas de estiramento N-H aparecem em 3381 cm^{-1} e 3101 cm^{-1} que correspondem a bandas de amida primária de vibrações assimétrica e simétrica, respectivamente. A amina primária do ligante Asp deveria possuir duas bandas, mas uma delas encontra-se suprimida por uma das bandas da amida, logo só é possível observar a banda de 3442 cm^{-1} da amina. Já para os géis aparece um sinal em aproximadamente 2920 cm^{-1} que remete a ligação N-H, mas deslocada devido à coordenação do nitrogênio com o íon metálico Eu^{3+} .

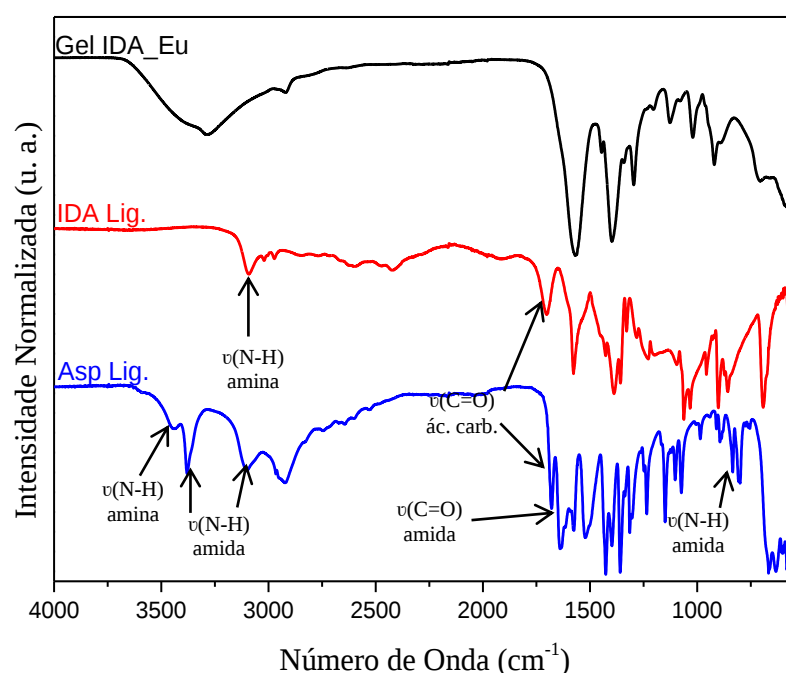


Figura 19: Espectro de infravermelho do ligante IDA comercial, do gel de IDA com o íon Eu^{3+} e do ligantes comercial Asp.

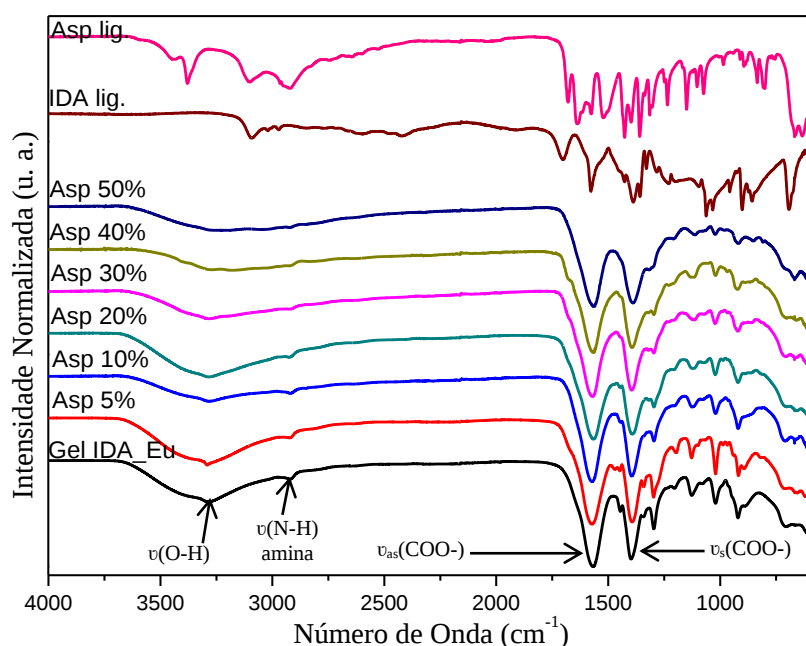


Figura 20: Espectro de infravermelho dos mix-géis entre IDA e Asp e seus ligantes livres.

Na região de menor frequência, é possível enfatizar alguns sinais, envolvendo os ligantes IDA e Asp. Os espectros dos ligantes comerciais IDA e Asp, apresentam as bandas de estiramento C=O de ácido carboxílico em 1705 cm^{-1} e 1679 cm^{-1} , respectivamente e o estiramento C=O de amida em 1640 cm^{-1} . Para os géis é possível observar que esses sinais somem devido à coordenação do oxigênio com o íon metálico Eu^{3+} , havendo assim apenas a presença do ânion carboxilato (Figura 21), principal característica da complexação entre o oxigênio e o metal. Esse ânion possui duas ligações fortemente acopladas cuja força de ligação é intermediária entre as ligações C=O e C-O, resultando em duas bandas. A primeira provém do estiramento assimétrico COO^- encontrado nos géis em torno de 1570 cm^{-1} e a outra, mais fraca, em torno de 1395 cm^{-1} , provém do estiramento simétrico COO^- . Isto é condizente com os resultados obtidos por Silva et al., 2014 que obtiveram os estiramentos simétricos e assimétricos de 1594 cm^{-1} e 1413 cm^{-1} , respectivamente. No trabalho de Kremer et al., 2008, complexos de lantanídeos foram obtidos com pequenas variações das bandas, os valores de 1652 , 1621 e 1585 cm^{-1} para o estiramento assimétrico COO^- e valores de 1423 e 1402 cm^{-1} para o estiramento simétrico, corroborando assim os resultados apresentados neste trabalho.

Devido a conjugação do grupo carbonila é possível observar a presença de bandas vibracionais de ressonância do estiramento assimétrico e simétrico para o IDA e Asp, porém em valores diferentes de número de onda. Essa diferença do número de onda do estiramento de COO^- já foi bem relatado por (Kazuo Nakamoto, 2009), demonstrando que o íon carboxilato sofre um deslocamento ao se coordenar com um íon metálico e de acordo com a diferença de

deslocamento entre os estiramentos simétricos e assimétricos é possível estimar o modo de coordenação, entre monodentado, quelato ou ponte (Figura 22).

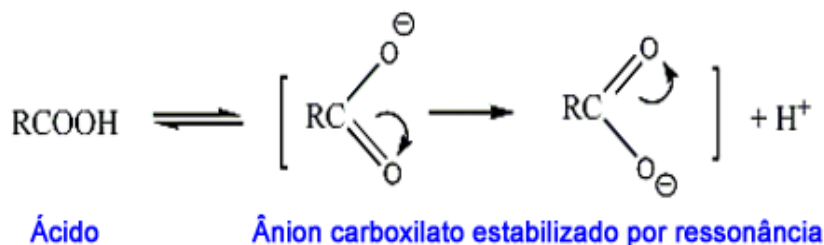


Figura 21: Ânion carboxilato



Figura 22: Modos de coordenação do íon carboxilato, segundo Nakamoto, 2009.

Para valores menores de número de onda é possível destacar em aproximadamente 800 cm^{-1} uma banda referente ao dobramento N-H de amida primária proveniente do ligante Asp. As bandas envolvendo o grupo amida também se encontram no gel, porém com intensidade menores e a banda de estiramento C=O de amida em 1640 cm^{-1} encontra-se suprimida pela banda larga do estiramento assimétrico COO^- do ácido carboxílico. Os valores das bandas do infravermelho foram comparados conforme os autores Silverstein et al., 2006; Pavia et al., 2010.

É possível verificar nos espectros FTIR dos géis envolvendo os ligantes IDA e Asp a conservação dos principais modos vibracionais em comparação com seu ligante livre. Além disso, ocorre uma supressão de algumas bandas na região de alta frequência, supostamente por conta da formação do gel e consequente alargamento da banda do O-H, além da supressão da região de menor frequência prevalecendo as bandas relativas à coordenação da região envolvendo o ácido carboxílico e a amina com o íon Eu^{3+} .

Na Figura 23 são apresentados os espectros dos mix-géis envolvendo IDA e Mal. Na região de alta frequência, assim como para os espectros envolvendo o IDA e Asp é possível observar uma banda larga entre 2900 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} , indicando a presença de estiramento O-H de ácido carboxílico e O-H de ligações de hidrogênio e de O-H livre. Para o ligante livre Mal surge uma banda fina em 3527 cm^{-1} indicando estiramento O-H de álcool, também verifica-se uma outra banda fina em 3378 cm^{-1} que corresponde ao harmônico do estiramento C=O. Uma

banda que surge em seguida no espectro que vai desde aproximadamente 3200 cm^{-1} até cerca 2550 cm^{-1} compreende uma região indicativa de estiramento de ácido carboxílico e de estiramentos C-H. Nos mix-géis esses sinais são suprimidos, sendo mais enfatizada a região do estiramento O-H de ácido carboxílico como uma banda larga, suprimindo assim o estiramento do álcool e dos sinais de estiramento de alcano, também aparece um sinal em aproximadamente 2923 cm^{-1} que remete a ligação N-H, mas deslocada devido a coordenação do nitrogênio com o íon metálico Eu^{3+} , provinda do ligante IDA.

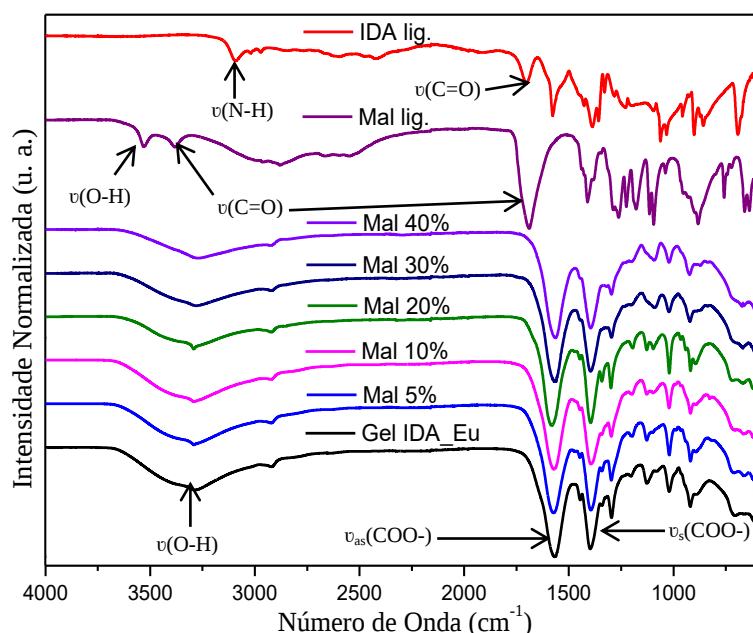


Figura 23: Espectro de infravermelho dos mix-géis envolvendo os ligantes IDA e Mal e seus ligantes livres.

Na região de menor frequência, o espectro do ligante comercial Mal apresenta a banda de estiramento C=O de ácido carboxílico em 1689 cm^{-1} , o qual desaparece nos mix-géis devido a coordenação com o íon metálico Eu^{3+} , havendo assim apenas a presença do ânion carboxilato indicado pelos estiramentos assimétrico e simétrico em aproximadamente 1570 cm^{-1} e 1395 cm^{-1} , respectivamente. Para o ligante Mal o estiramento C-O de álcool aparece com uma banda em 1260 cm^{-1} .

Ouyang et al., 2010 produziu seis complexos com os ligantes ácido málico e 1,10-fenantrolina e térbio. No espectro de infravermelho foi observado o estiramento C=O do ácido málico próximo a 1732 cm^{-1} e outra banda em 1221 cm^{-1} de $-\text{CO}$, com posterior surgimento das bandas assimétrica e simétrica em 1589 cm^{-1} e 1425 cm^{-1} , respectivamente, oriunda da complexação dos ligantes com o metal.

Na Figura 24 são apresentados os espectros dos mix-géis envolvendo IDA, Asp e Mal. Na região de alta frequência, assim como para os sistemas anteriormente abordados, os espectros dos mix-géis possuem uma banda larga entre 2900 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} , indicando a presença de estiramento O-H de ácido carboxílico, O-H de ligações de hidrogênio e de O-H livre, suprimindo assim os sinais de estiramento de N-H e do harmônico de C=O.

Na região de menor frequência é possível observar para os mix-géis a prevalência dos estiramentos assimétricos e simétrico em 1570 cm^{-1} e 1395 cm^{-1} , respectivamente, frente às bandas dos ligantes livres, devido a coordenação do oxigênio do ânion carboxilato com o íon metálico.

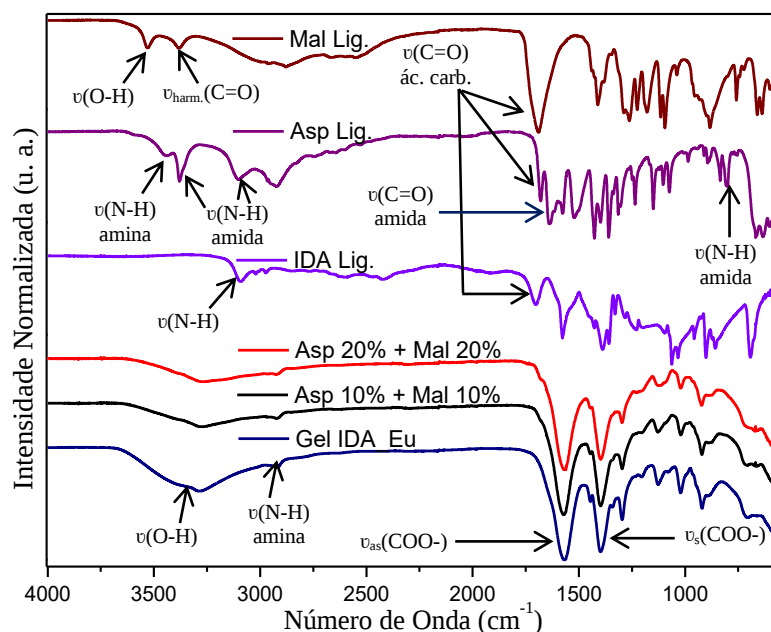


Figura 24: Espectro de infravermelho dos mix-géis envolvendo os ligantes IDA, Mal e Asp.

1.5.1.2 Difração de Raio-X

Os difratogramas dos mix-géis obtidos nesse trabalho apresentaram o mesmo perfil mostrado na Figura 25, independente do ligante utilizado. Sendo assim, dentro dos parâmetros de secagem utilizado, o material se mostra semicristalino. Na Figura 26 são apresentados os difratogramas obtidos nos trabalhos de (Silva et al, 2014 e Silva, et al., 2017) na obtenção de géis de IDA com íons lantanídeos, pelo método hidrotermal envolvendo o forno de micro-ondas. Nos materiais obtidos por Silva, 2014 (A), os géis possuem característica semicristalina, enquanto que no trabalho de Silva, 2017 (B) os géis apresentam cristalinidade. É possível,

portanto atribuir que a secagem e o tempo de obtenção e exposição do material para gerar o difratograma é fundamental para diferenciar os géis de IDA, porém nos mix-géis, pelo menos mais um ligante é adicionado ao IDA o que pode ter contribuído para o mesmo perder sua cristalinidade.

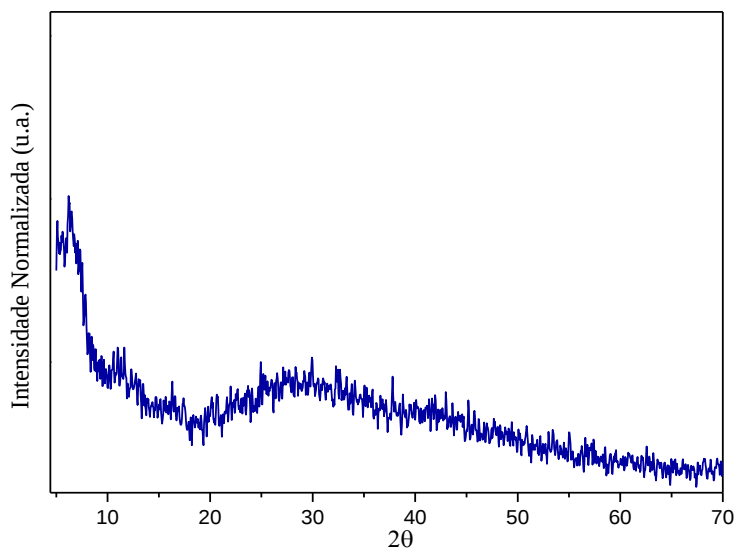


Figura 25: Difratograma do mix-gel.

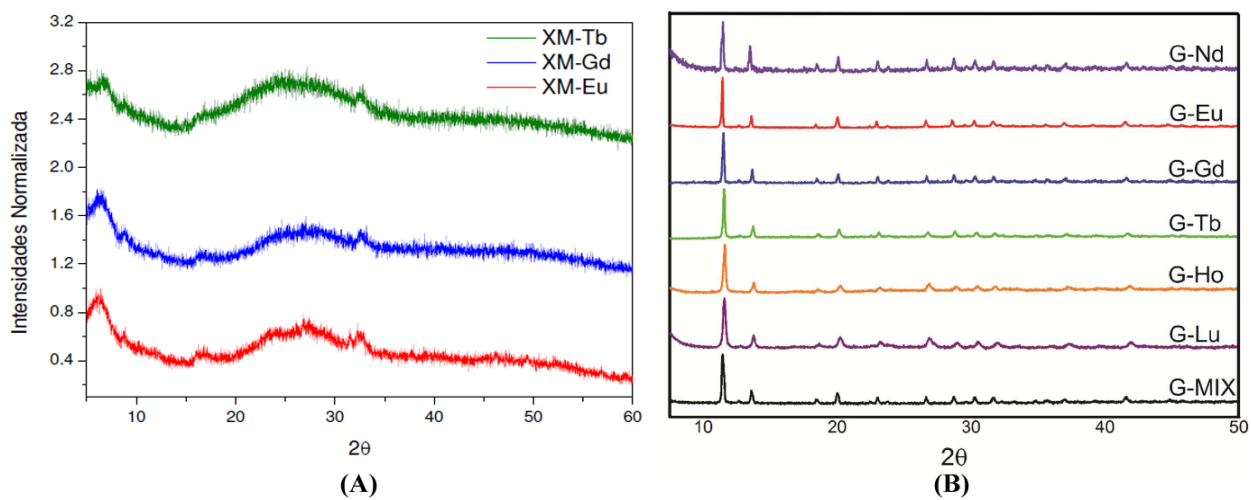


Figura 26: Difratograma do gel de IDA obtido por (A) Silva 2014 e (B) Silva, 2017.

1.5.1.3 Análise Térmica

As curvas de análise térmica dos MOGs além dos ligantes livres IDA/Asp são mostradas na Figura 27. Na Figura 27a o primeiro evento de perda de massa trata da perda de água de hidratação próximo aos 65°C e o segundo evento foi em torno de 230°C relativo à perda de água de coordenação, até essa temperatura ocorreu uma perda de mais de 10% de massa, com esse valores de perda de água sendo maiores à medida que houve um aumento da concentração do ligante Asp, tendo o sistema com 40% de Asp maior perda de água dos demais, equivalente a 24,9% de água, somando a residual e de coordenação. Em seguida, ocorre um conjunto de perdas de massa correspondentes à degradação da parte orgânica com perdas que variaram em torno de 43% até a temperatura de 670°C, resultando na formação de óxido de európio e óxido de sódio para maiores temperaturas, sendo a massa restante em torno de 39% do inicial. Na Figura 27b é possível verificar para ambos os ligantes três perdas de massa referentes a decomposição do ligante orgânico, além de perda de água residual para o ligante Asp. Foi possível verificar completa degradação do ligante IDA aproximadamente 600°C e o ligante Asp em torno de 670°C, o que corrobora para os resultados dos mix-géis.

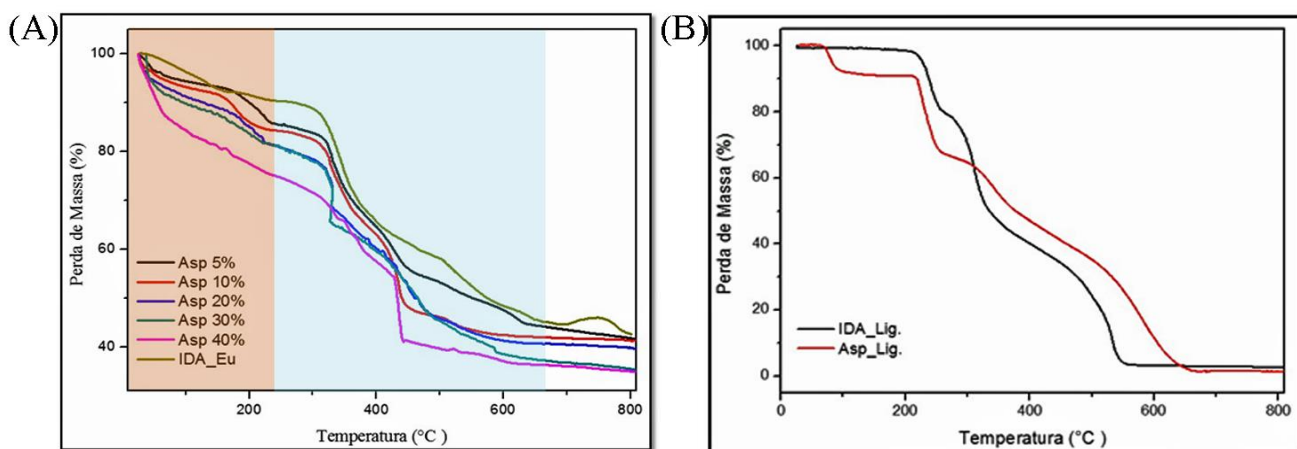


Figura 27: Curvas termogravimétricas em atmosfera de Ar (A) MOGs do sistema IDA/Asp e do gel de IDA (B) ligantes livres IDA e Asp.

As curvas termogravimétricas são inerentes ao material analisado e na maioria dos artigos se observa os eventos de perda de água e a temperatura na qual o ligante do sistema começa a se degradar, com isso, muitos artigos costumam expor suas curvas a temperaturas abaixo de 400°C.

Weiss et al., 2018 investigou a propriedade térmica de 20 aminoácidos, incluindo a asparagina com início do evento de degradação coincidindo com o analisado neste trabalho,

sendo apresentada a curva termogravimétrica da asparagina até uma temperatura de 320°C. Kremer et al., 2008 realizou a análise térmica para os complexos de IDA e observou-se eventos de perda de água abaixo de 200°C e a partir de 220°C eventos referentes ao ligante do complexo.

É possível verificar na Figura 28a as curvas de análise térmica dos mix-géis envolvendo IDA/Mal e o gel de IDA. O primeiro evento relativo a perda de água de hidratação próximo aos 65°C e o segundo decaimento foi em torno de 230°C relativo à perda de água de coordenação, até essa temperatura ocorreu uma perda de mais de 10% de massa, somando a residual e de coordenação. Os outros eventos de perda são referentes à degradação da parte orgânica com perdas que variaram em torno de 44% até a temperatura de 670°C, resultando na formação de óxido de európio e óxido de sódio para maiores temperaturas, sendo a massa restante em torno de 39%. Na Figura 28b, são apresentadas as curvas termogravimétricas dos ligantes livre IDA e Mal, sendo possível verificar que o ligante Mal possui dois eventos de perda de massa, degradando rapidamente o ligante, não restando mais o ligante Mal em torno de 300°C.

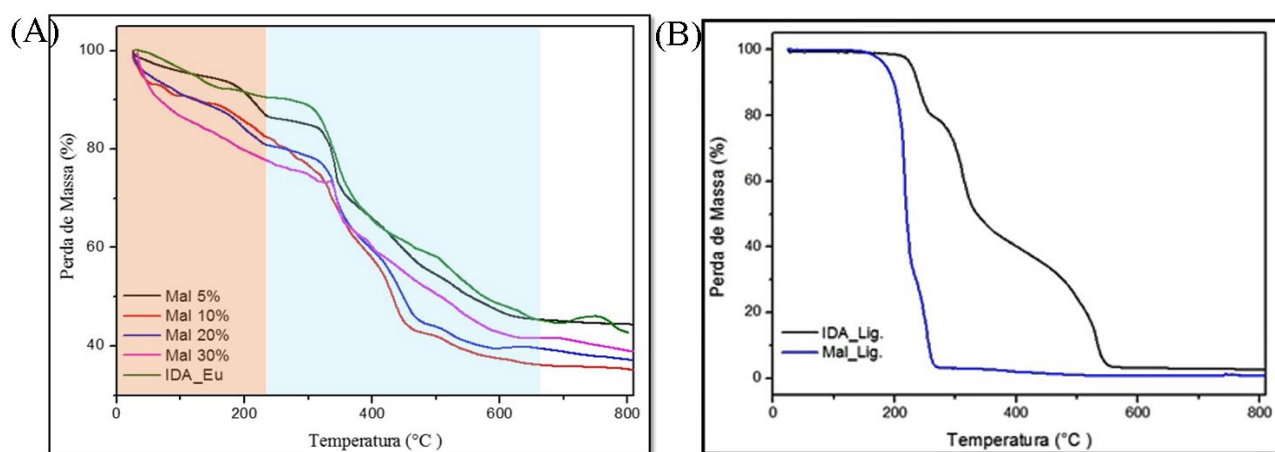


Figura 28: Curvas termogravimétricas em atmosfera de Ar (A) MOGs do sistema IDA/Mal e do gel de IDA (B) ligantes livres IDA e Mal.

Bohnenstiehl et al., 2011 avaliou a decomposição térmica de ácido málico em presença de boro e magnésio. Ao se avaliar o ácido málico tanto por TGA como por análise calorimetria exploratória diferencial (DSC) observou-se que a temperatura máxima de degradação foi de 275°C, já na mistura com ácido málico e magnésio apenas cerca de 50% do material é degradado, esses resultados corroboram com os dados obtidos nessa parte do trabalho.

He et al., 2009 relataram a produção de um hidrogel supramolecular constituído de α -ciclodextrina (α -CDs) e polietilenoglicol com poli(α,β -ácido málico) (mPEG-g-PMA). Quando analisada a curva termogravimétrica do sistema mPEG-g-PMA foi observado duas etapas de

decomposição sendo observada em 391,5°C diminuição de cerca de 80% da massa inicial, quando o hidrogel com α -CDs e mPEG-g-PMA é analisado, observa-se três ventos de decomposição do material, restando cerca de 20% em massa do hidrogel em 500°C.

São apresentadas na Figura 29a as curvas de análise térmica dos mix-géis envolvendo IDA/Asp/Mal e o gel de IDA. O primeiro evento foi em 65°C e o segundo decaimento foi em torno de 230°C relativo à perda de água de hidratação e coordenação, respectivamente, até essa temperatura ocorreu uma perda de mais de 10% de massa. Em seguida, ocorrem eventos correspondentes à degradação da parte orgânica com diminuição da massa em torno de 44% até a temperatura de 670°C, sendo a massa restante em torno de 40% do inicial. Na Figura 29b, são apresentadas as curvas termogravimétricas dos ligantes livre IDA, Asp e Mal, os quais já foram discutidos nos sistemas mostrados anteriormente.

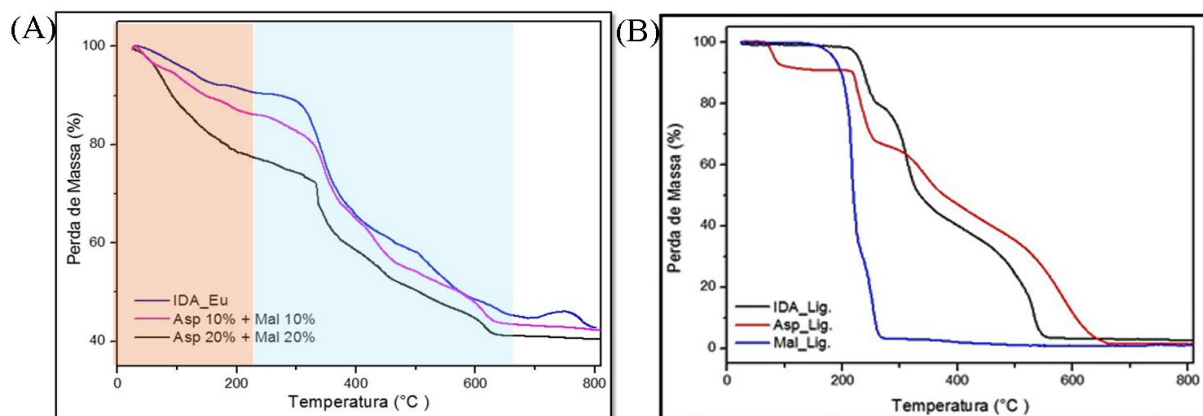


Figura 29: Curvas termogravimétricas em atmosfera de Ar (A) MOGs do sistema IDA/Asp/Mal e do gel de IDA (B) ligantes livres IDA/Asp/Mal.

1.5.2 Avaliação Espectroscópica dos MOGs

1.5.2.1 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

Os espectros de absorção para os mix-géis foram realizados para investigar as transições envolvidas por absorção na região do ultravioleta-visível. Conforme mostrado na Figura 30, entre 340 e 650 nm, foram observadas apenas bandas estreitas e de baixa intensidade relacionadas a transições intraconfiguracionais f-f do íon Eu^{3+} . Esse mesmo resultado foi obtido tanto para a adição do ligante Asp, como para a adição do ligante Mal, evidenciando assim que esses ligantes não absorvem nos comprimentos de onda da região do visível, nem no final do

ultravioleta (350-400 nm). Sendo relatado que tanto a asparagina como o ácido málico absorvem em regiões abaixo de 240 nm (Harimech et al., 2015; Saidel et al., 1952).

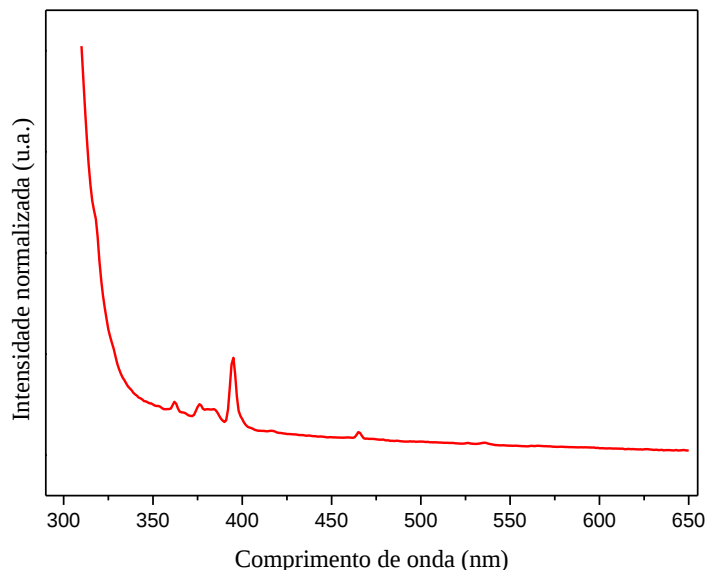


Figura 30: Espectro de absorção dos sistemas de mix-géis.

1.5.2.2 Espectroscopia de Luminescência

Os géis obtidos apresentaram luminescência na cor vermelha quando irradiado sob luz UV, característica do íon Eu^{3+} , conforme mostrado na Figura 31. O íon Eu^{3+} é bastante utilizado quando pretende-se realizar um estudo espectroscópico e seu principal nível emissor $^5\text{D}_0$ é não degenerado, o que torna possível o estudo da simetria ao redor do íon.



Figura 31: Foto dos géis aerogéis de európio do sistema Asp/IDA quando irradiados sob lâmpada UV.

As medidas de fotoluminescência foram obtidas para os hidrogéis à temperatura ambiente (22°C). Os espectros de excitação foram registrados no intervalo de 250 nm a 600 nm, monitorando a emissão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (616 nm), Figura 32. Uma banda de emissão do ligante surgiu à medida que se adicionou o ligante Asp entre 250 nm e 313 nm com máximo em 289 nm, conforme apresentado na Figura 32, podendo assim ser um candidato a sensibilização da luminescência do íon Eu^{3+} .

No espectro de excitação, Figura 32, verifica-se a conservação do perfil espectral quando o ligante Asp é adicionado. É possível identificar nestes espectros os principais níveis de energia do íon Eu^{3+} , atribuídos às transições $^5D_J \leftarrow ^7F_0$ ($J=0,1,2,3$), $^5D_4 \leftarrow ^7F_0$ (361 nm), $^5G_4 \leftarrow ^7F_0$ (382 nm), $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ (394 nm), $^5D_3 \leftarrow ^7F_0$ (415 nm), $^5D_2 \leftarrow ^7F_{0,1}$ (463 nm) e $^5D_1 \leftarrow ^7F_{0,1}$ (533 nm).

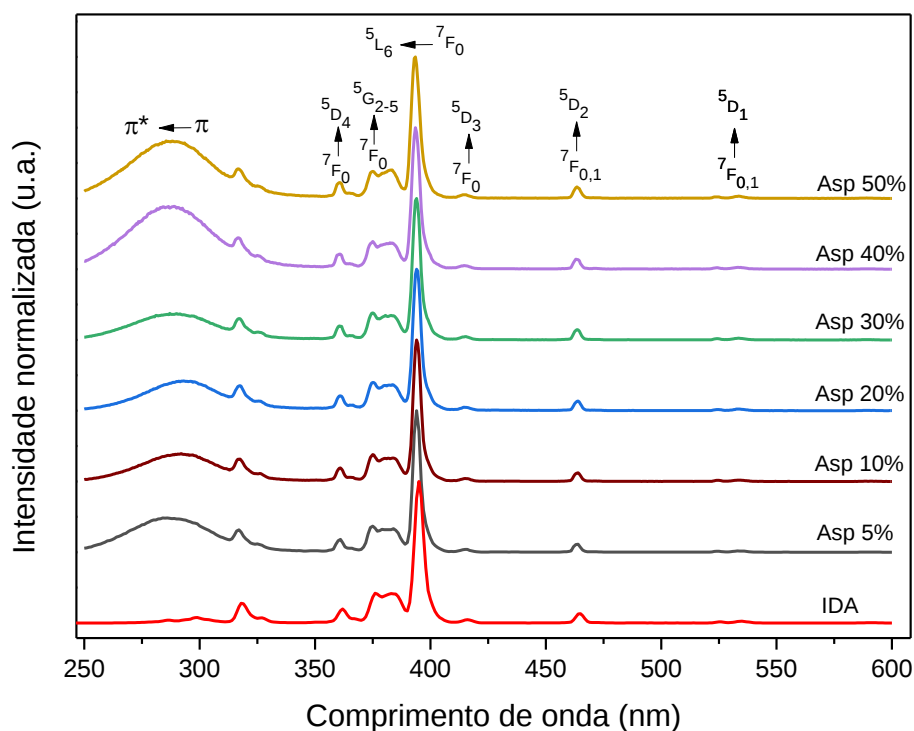


Figura 32: Espectro de excitação do sistema IDA/Asp emitindo em 616 nm.

A fim de investigar o efeito antena, inicialmente obteve-se espectros de emissão excitando diretamente no ligante em 289 nm, Figura 33. Conforme demonstrado na figura não se observa nenhuma banda referente as transições do íon Eu^{3+} , indicando assim que o ligante apesar de ter absorção de energia, não consegue transferir para o íon, não contribuindo assim para a emissão do íon Eu^{3+} .

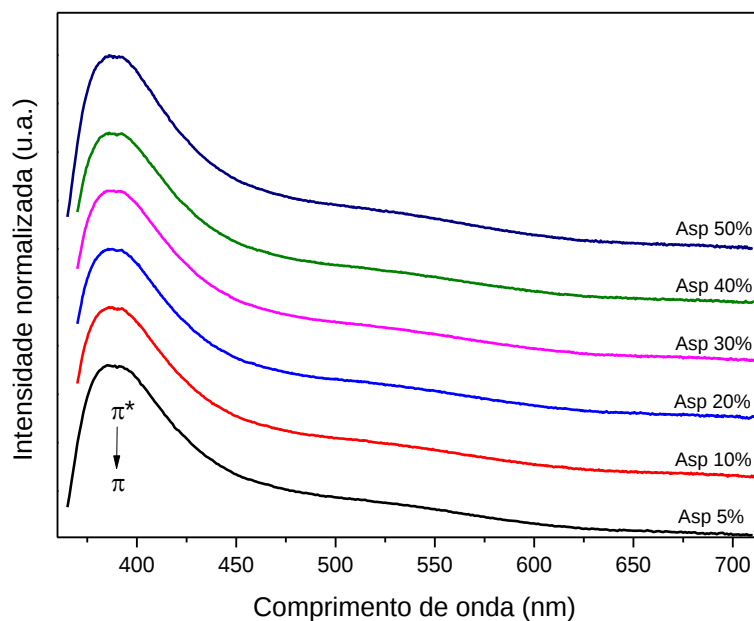


Figura 33: Espectro de emissão dos géis IDA/Asp, excitando em 289 nm.

O espectro de emissão do gel de IDA com európio é apresentado na Figura 34, juntamente com outros dois trabalhos do nosso grupo de pesquisa, os quais sintetizaram o mesmo gel. Para os três espectros o comprimento de excitação foi o mesmo e a faixa de emissão apresentada também é a mesma (500-700nm), sendo possível observar boa concordância com as principais transições do íon európio entre o gel obtido nesse trabalho e os da literatura (Silva et al, 2014; Silva, et al., 2017). Mesmo diante de pequenas mudanças na temperatura de síntese do gel, sua estrutura em torno de íon európio se manteve, refletindo assim na estabilidade dessa rota sintética para produção do hidrogel.

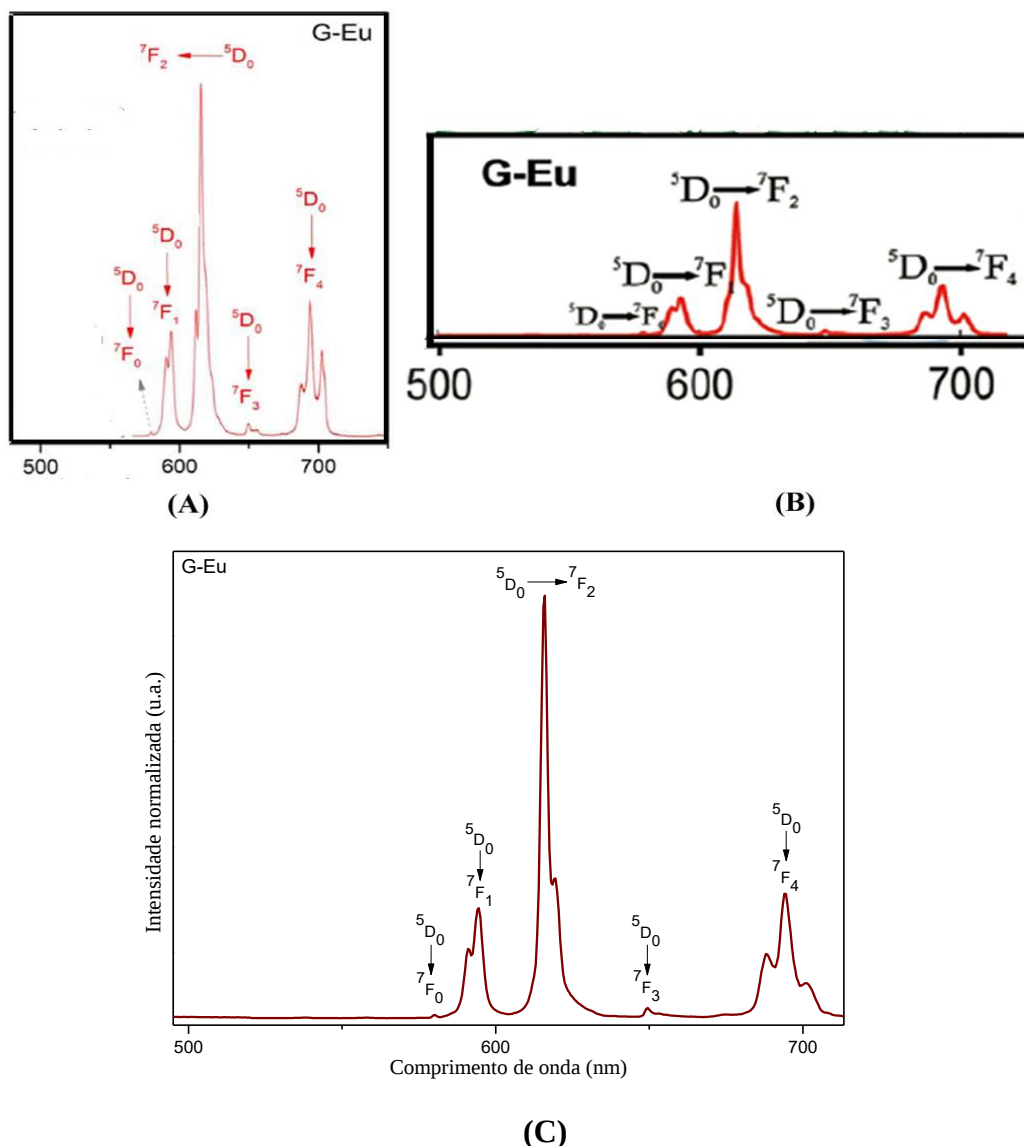


Figura 34: Espectro de emissão do gel de IDA com európio obtido por (A) Fauston, 2012 (B) Silva, 2017 e (C) resultado do presente trabalho.

Os espectros de emissão dos MOGs IDA/Asp e do IDA puro com o íon Eu^{3+} foram registrados (Figura 35) no intervalo de 410 nm a 710 nm, com excitação direta no íon Eu^{3+} ($^5L_6 \leftarrow ^7F_0$, 394 nm). O espectro apresenta as linhas características das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0,1,2,3,4$). Foi possível observar um único pico na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, indicando assim que os hidrogéis estão restritos à simetria dos grupos pontuais C_n , C_{nh} , C_{nv} ou S_n .

A transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ são permitidos por dipolo magnético e dipolo elétrico, respectivamente. Ambas as transições não variaram seu perfil, indicando assim que não houve mudança na simetria do hidrogel em torno do íon európio mesmo com a adição do ligante Asp. Na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ocorreu um aumento na terceira componente stark dessa

transição, em cerca de 703 nm. Esse comportamento sugere alterações no ambiente de coordenação do íon Eu^{3+} .

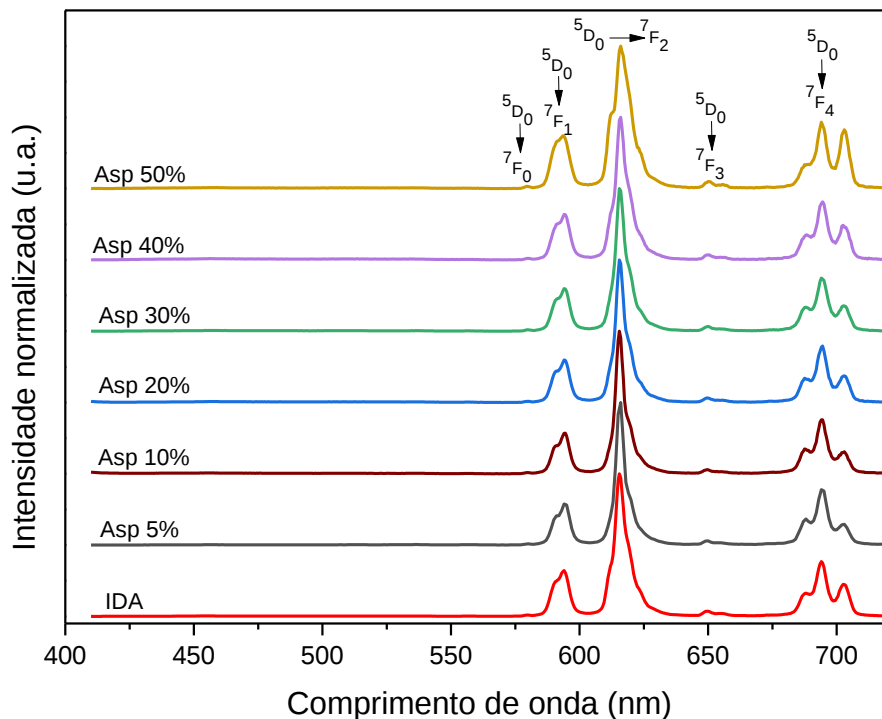


Figura 35: Espectro de emissão do sistema IDA/Asp, excitando em 394 nm.

Os espectros de excitação dos MOGs IDA/Mal (Figura 36a) e IDA/Asp/Mal (Figura 38b) foram registrados no intervalo de 250 nm a 600 nm, à temperatura ambiente (22°C), monitorando a emissão da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~616 nm). No espectro de excitação, Figura 36, verifica-se a conservação do perfil espectral, sendo possível identificar nestes espectros os principais níveis de energia do íons Eu^{3+} , atribuídos às transições $^5\text{D}_J \leftarrow ^7\text{F}_0$ ($J=0,1,2,3$), $^5\text{H}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{G}_4 \leftarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_3 \leftarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$. Uma banda de emissão de ligante também foi observada entre 250 nm e 313 nm com máximo em 289 nm.

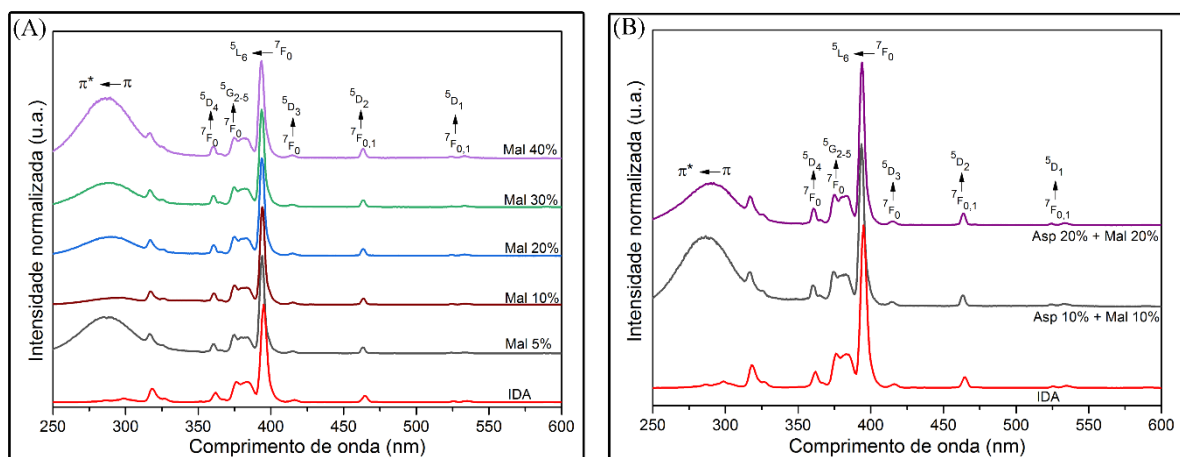


Figura 36: Espectro de excitação dos MOGs (A)IDA/Mal e (B)IDA/Asp/Mal com emissão em 616 nm.

A fim de investigar o efeito antena para essa nova combinação de ligantes obteve-se o espectro de emissão excitando diretamente no ligante em 289 nm para a mistura IDA/Mal (Figura 37a) e IDA/Asp/Mal (Figura 37b). Nenhuma banda referente às transições do íon Eu^{3+} foi verificada, permanecendo assim o resultado visto outrora de que os ligantes apesar de possuírem absorção de energia, não contribuem para um aumento da energia de emissão do íon Eu^{3+} . Sendo assim, toda emissão observada se deve ao íon, pois o ligante não atua como efeito antena para o íon.

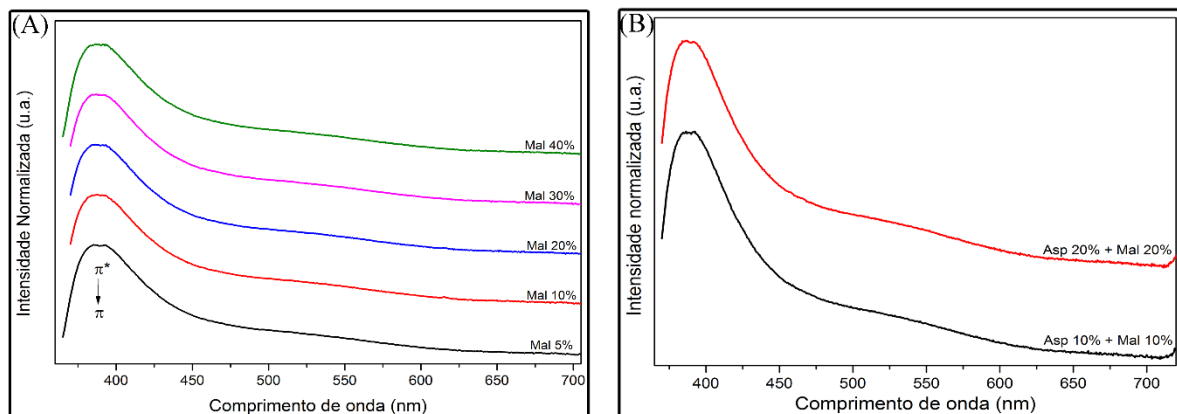


Figura 37: Espectro de emissão dos MOGs (A)IDA/Mal e (B)IDA/Asp/Mal, excitando em 289 nm.

Os espectros de emissão dos MOGs IDA/Mal (Figura 38a) e do IDA/Asp/Mal (Figura 38b) com o íon Eu^{3+} foram registrados no intervalo de 410 nm a 710 nm, com excitação direta no íon Eu^{3+} ($^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$, ~ 396 nm). O espectro apresenta as linhas características das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). Esses MOGs também pertencem a simetria dos grupos pontuais C_n , C_{nh} , C_{nv} ou S_n . As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ permaneceram inalteradas independente do teor de ligantes adicionado, não havendo alteração na simetria do composto. O

comportamento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ se manteve ao observado no sistema IDA/Asp com aumento da terceira componente stark, sugerindo alterações no ambiente de coordenação do íon Eu^{3+} .

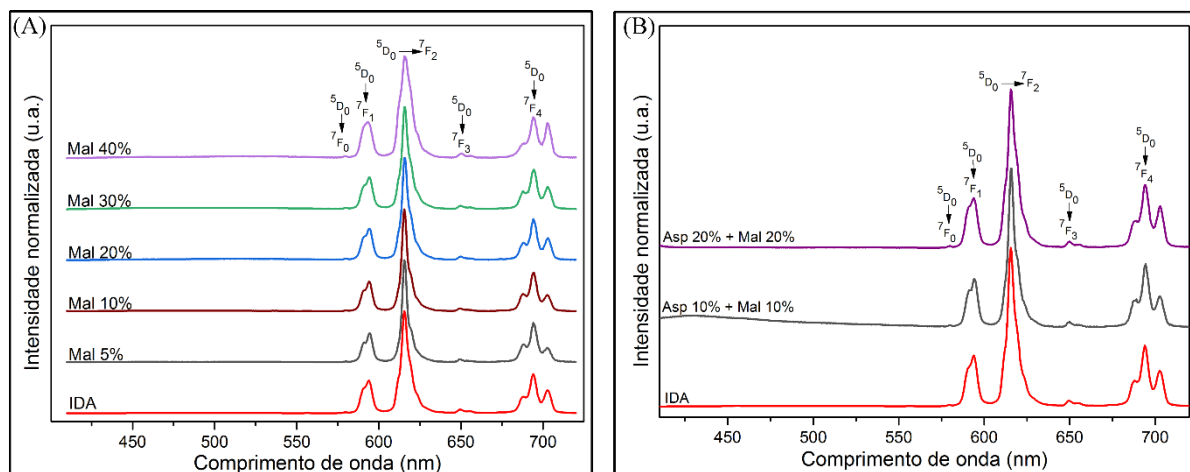


Figura 38: Espectro de emissão dos MOGs (A)IDA/Mal e (B)IDA/Asp/Mal, excitando em 394 nm.

Vários fatores podem influenciar no tempo do decaimento radioativo, como: diferença de energia entre os estados fundamental e excitado, regras de seleção das transições, supressão da emissão por processos não-radioativos. A presença de moléculas de água coordenada ao íon central pode promover a despopulação do nível emissor por acoplamento vibrônico e a baixa rigidez estrutural de ligantes pode também interferir no tempo de vida do material.

Os tempos de vida dos hidrogéis foram registrados para o estado excitado 5D_0 a temperatura ambiente (22°C), registrando-se o tempo de decaimento da intensidade da luminescência após excitar o material em 394 nm e monitorando a emissão em 616 nm.

As curvas dos tempos de vida foram melhor ajustadas para um perfil monoexponencial. Com isso, é possível indicar a presença de apenas uma simetria para o íon Eu^{3+} , fator esse observado também quando se verificou apenas uma banda na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Os sistemas são mostrados na Figura 39a para o hidrogel IDA/Asp, para o sistema IDA/Mal (Figura 39b) e para IDA/Asp/Mal (Figura 39c). Em todos os casos o coeficiente de determinação R^2 ficou superior a 0,99, indicando a boa concordância do modelo ajustado com as curvas de tempo de vida obtidas.

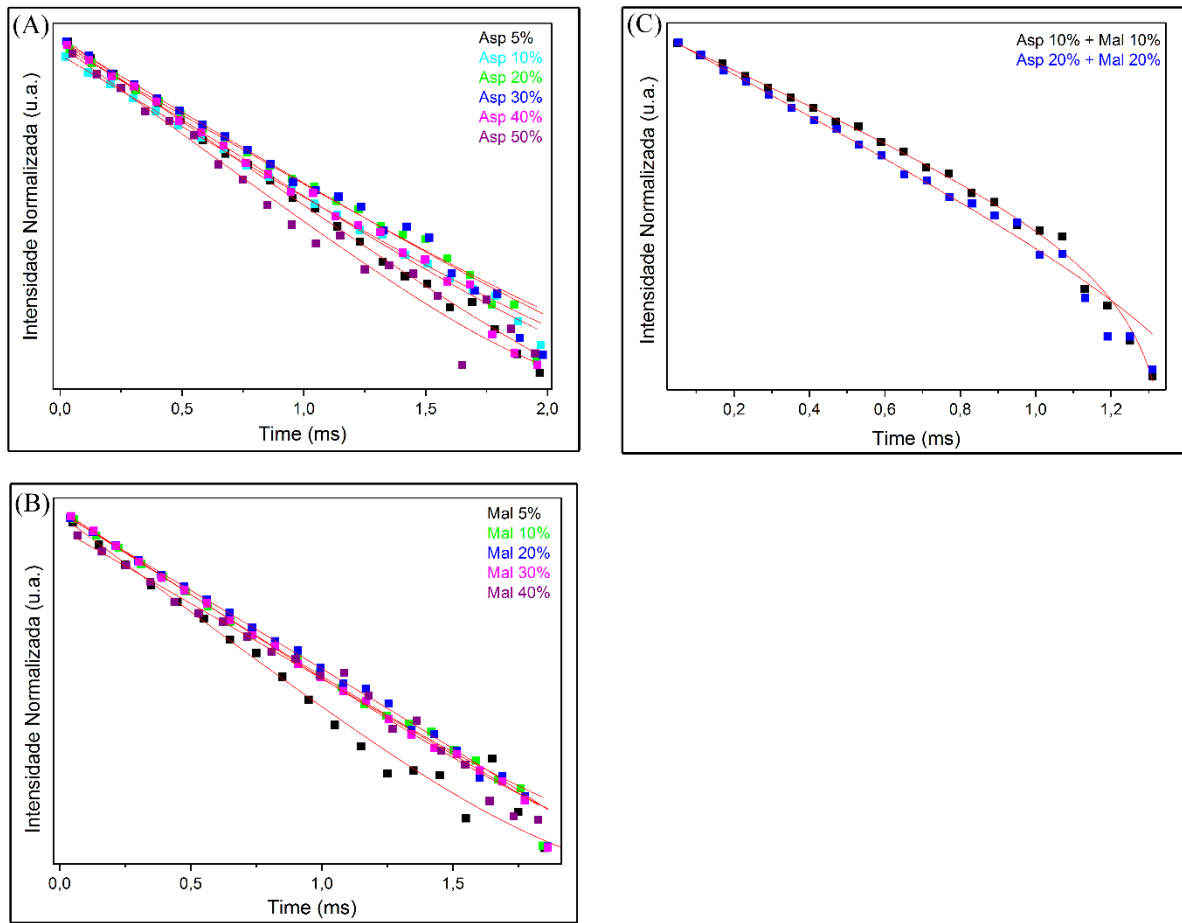


Figura 39: Curvas de decaimento dos MOGs do sistema (A) IDA/Asp (B) IDA/Mal (C) IDA/Asp/Mal.

Foram avaliados os parâmetros de luminescência dos MOGs a fim de investigar mudanças estruturais de acordo com o tipo e teor de ligante utilizado. Os parâmetros calculados foram λ ($\lambda = 2$ e 4), eficiência quântica de emissão (η) obtida a partir da Equação 8, A_{rad} que é a taxa de decaimento radiativo, dada pela soma dos coeficientes de emissão espontânea ($A_{J's}$) $A_{rad} = \sum_{j=1}^4 A_j$, a taxa de decaimento radiativo total (A_{total}) dada pela relação $A_{total} = \tau^{-1}$, onde τ é a vida útil para o decaimento radiativo associado à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e a taxa de decaimento não radiativa (A_{nrad}) dada pela diferença $A_{nrad} = A_{total} - A_{rad}$, relação de transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($R_{02/01}$). Esses parâmetros são apresentados na Tabela 3.

Equação 8

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}}$$

Tabela 3: Parâmetros de intensidade experimental Ω_2 e Ω_4 , radiativa (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}) e relação de transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($R_{02/01}$) para os diferentes MOGs.

MOG	Int. Par. (10^{-20} cm^2)		$A_{rad} (\text{s}^{-1})$	$A_{nrad} (\text{s}^{-1})$	$A_{tot} (\text{s}^{-1})$	t(ms)	η (%)	$R_{02/01}$
	Ω_2	Ω_4						
IDA	5,51	7,03	325,72	3046,96	3372,68	0,30	9,66	3,13
Asp 5%	5,20	7,80	328,24	3102,29	3430,53	0,29	9,57	2,96
Asp 10%	5,32	7,65	330,28	3160,12	3490,40	0,29	9,46	3,02
Asp 20%	5,34	7,54	329,42	3187,99	3517,41	0,28	9,37	3,03
Asp 30%	5,48	7,42	331,19	2815,45	3146,64	0,32	10,53	3,11
Asp 40%	5,34	7,55	329,85	3130,36	3460,21	0,29	9,53	3,03
Asp 50%	5,41	7,47	330,30	3069,91	3400,21	0,29	9,71	3,06
Mal 5%	5,17	7,70	326,87	2702,52	3029,39	0,33	10,79	2,94
Mal 10%	5,28	7,47	326,14	3118,57	3444,71	0,29	9,47	3,00
Mal 20%	5,31	7,33	325,53	3073,52	3399,05	0,29	9,58	3,02
Mal 30%	5,37	7,30	327,13	3154,76	3481,89	0,29	9,40	3,05
Mal 40%	5,68	7,02	333,16	2608,01	2941,17	0,34	11,33	3,22
Asp 10% + Mal 10%	5,22	7,44	325,64	2467,66	2793,3	0,36	11,66	2,96
Asp 20% + Mal 20%	5,63	7,61	339,25	2755,77	3095,02	0,32	10,96	3,19

Através dos dados obtidos da tabela acima, é possível verificar que para a luminescência os sistemas não diferem de forma significativa, não inserido grande contribuição para um aumento na eficiência de emissão dos MOGs. Além disso, a simetria do composto não sofre mudanças conforme demonstrado pelos valores de $R_{02/01}$ os quais não variam muito em seus valores.

1.5.3 Análise Reológica

1.5.3.1 Comportamento Rotacional

Ensaio reológico sob temperatura controlada de 25°C foram realizados com o intuito de avaliar se o fluido sintetizado era um gel e suas propriedades reológicas quando submetidos a uma tensão de cisalhamento, servindo para caracterizar mecanicamente como esse fluido se comporta.

A curva de escoamento característica para os MOGS foram obtidos para os sistemas com teores de 5% e 50% do ligante Asp Figura 40a, 5% e 40% do ligante Mal Figura 40b e para o sistema com teor de Asp/Mal 10%:10% e 20%:20% Figura 40c. O gráfico da Figura 40 mostra a relação entre tensão de cisalhamento (τ) em função da sua taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para cada MOG descrito acima, onde para todos os casos demonstrou um comportamento característico de fluido não newtoniano e pseudoplástico com tensão inicial maior que zero. Conforme demonstrado, sua tensão não varia de forma linear com a taxa de cisalhamento e possui uma curvatura característica de fluido pseudoplástico.

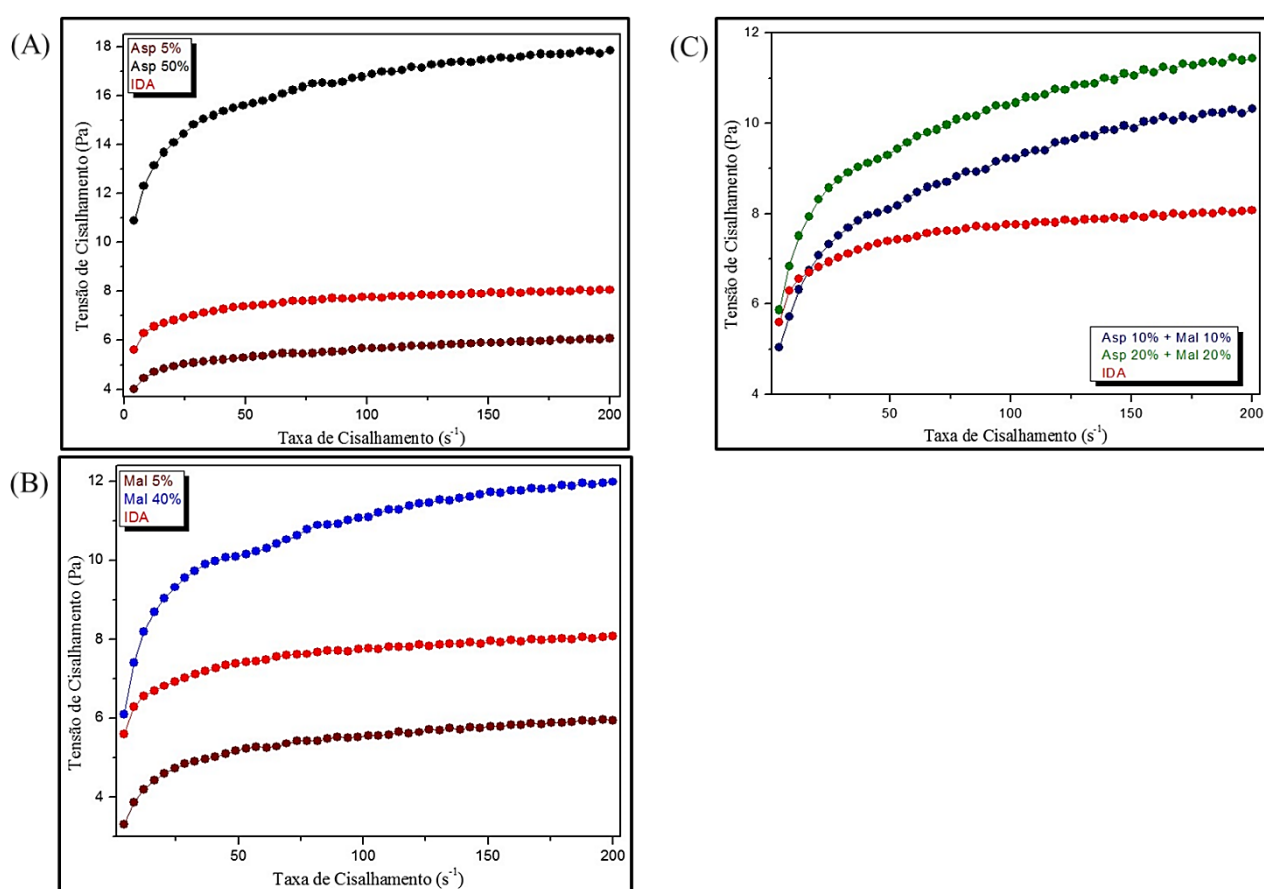


Figura 40: Curva da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para os sistemas (A) IDA/Asp (B) IDA/Mal (C) IDA/Asp/Mal.

Observando com mais detalhes as figuras acima é possível verificar a dependência do tipo de ligante que foi adicionado ao IDA e sua concentração para fazer o material começar a escoar expresso em função da tensão de cisalhamento inicial, logo quanto maior for a quantidade do ligante a ser adicionado ao IDA, maior será a tensão inicial para fazer o material começar a escoar, mostrando uma maior rigidez do material analisado. Após retirado do repouso todos os géis possuem o mesmo comportamento aparente. Os sistemas com Mal 40%

e Asp/Mal 20%:20% possuem valores de tensão de cisalhamento próximos, enquanto que o sistema com Asp 50% possui o maior valor de todos os sistemas, isso demonstra a influência direta que o teor do ligante repercute na resistência do fluído a um desgaste mecânico.

O gráfico da Figura 41 mostra a variação da curva de viscosidade para os MOGs em função da taxa de cisalhamento e em destaque a área demarcada com os pontos sendo plotados em escala logarítmica para melhor visualização da separação dos pontos. Conforme demonstrado, a viscosidade diminui à medida que a taxa de cisalhamento aumenta, ou seja, maior tempo de aplicação da tensão de cisalhamento. Esse resultado corroborando com a caracterização do fluido analisado como sendo do tipo não newtoniano e pseudoplástico. Além disso, a própria viscosidade é influenciada pelo tipo e teor de ligante adicionada, reforçando os resultados já obtidos na Figura 40 de que quanto maior for o teor de ligante Asp e/ou Mal adicionado ao IDA, maior será o grau de reticulação do gel, aumentando assim as interações e entrelaçamentos das cadeias deixando-o mais viscoso. (Mathia et al., 2013).

Na ampliação em escala logarítmica é possível diferenciar a viscosidade de cada MOG e sua diminuição com a taxa de cisalhamento. A partir da Equação 9 de Herschel-Bulkley foi possível obter a viscosidade de 11,2 Pa.s para Asp 5% e de 14227,7 Pa.s para Asp 50%, de 4721 Pa.s e de 8844,9 Pa.s para os sistemas Mal 5% e 40%, respectivamente, e as viscosidades de 8,7 Pa.s para o sistema Asp/Mal 10:10% e de 64 Pa.s para Asp/Mal 20:20%.

Equação 9

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$$

τ_0 é a tensão de cisalhamento inicial, k é o índice de consistência e n o índice de fluxo.

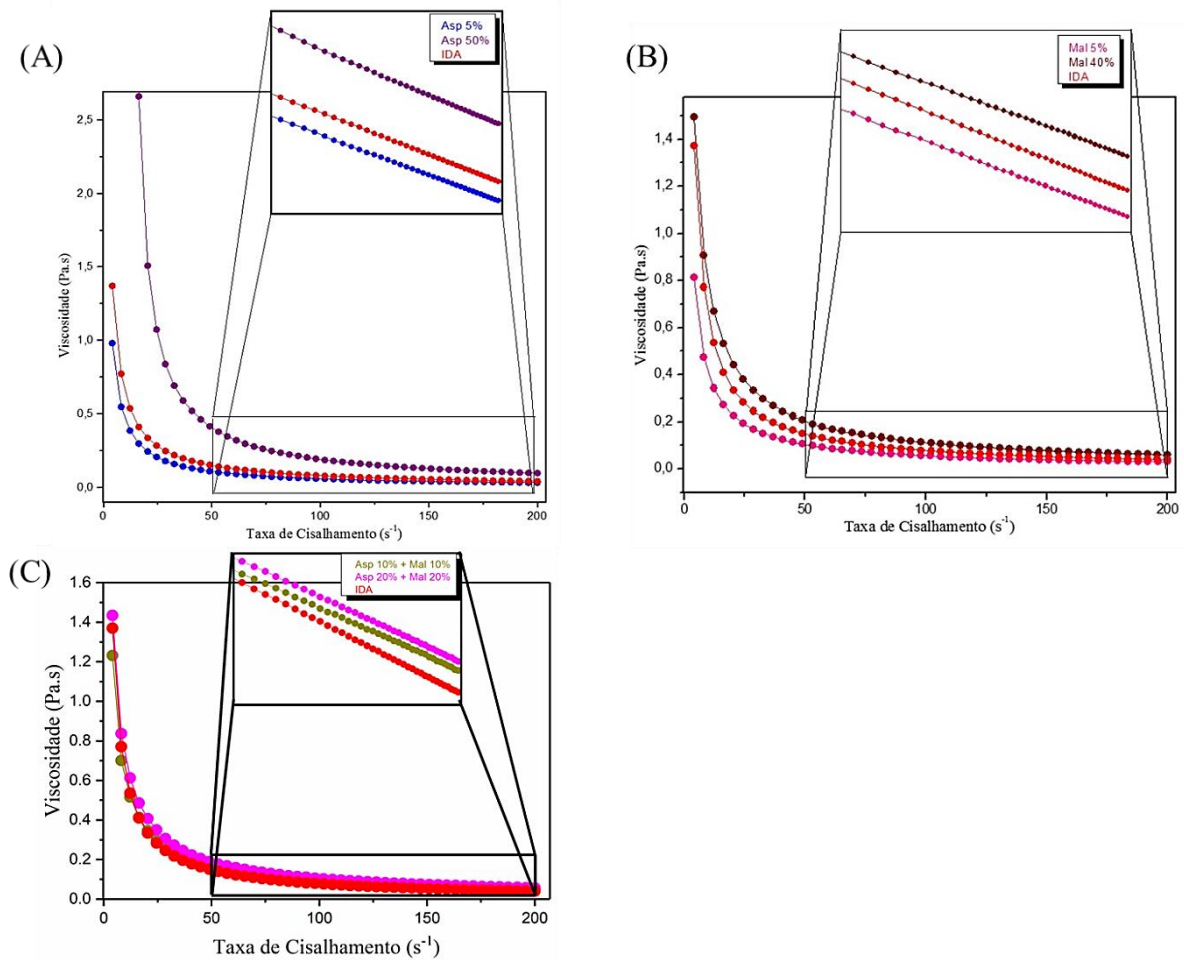


Figura 41: Curva da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para os sistemas (A) IDA/Asp (B) IDA/Mal (C) IDA/Asp/Mal e ampliação da região demarcada com gráfico plotado em escala logarítmica.

Com o aumento da tensão de cisalhamento sobre o material, ligações atrativas mais fracas podem mudar sua orientação ou acontecer quebra de ligações. Por isso, é possível observar a diferença de viscosidade de um material quando submetido ao cisalhamento ou quando é deixado em repouso, tendo baixa viscosidade ou alta viscosidade, respectivamente.

Os fluidos analisados para os sistemas IDA/Asp (Figura 42a), IDA/Mal (Figura 42b) e IDA/Asp/Mal (Figura 42c) tratam-se de fluidos tixotrópicos, pois sua curva descendente está abaixo da curva ascendente quando o material é exposto a duas etapas de aplicação da tensão em função da taxa de cisalhamento. Assim, é possível afirmar que todos os materiais analisados podem sofrer algum desgaste físico, após ser aplicada uma tensão de cisalhamento, mas serão capazes de retomar sua viscosidade após cessado o desgaste, dentro dos limites analisados.

Esses resultados estão de acordo com outros apresentados na literatura, como o de Pereira et al., 2016 que obteve um hidrogel semi-sólido não newtoniano e pseudoplástico, sem correlação linear entre tensão e taxa de cisalhamento com a viscosidade diminuindo com o

aumento da taxa de cisalhamento. Nesse trabalho também observou-se curvas de histerese ao se plotar as curvas ascendentes e descendentes do fluxo caracterizando o material como tixotrópico, conforme demonstrado na Figura 42 desse trabalho, propriedade essa desejável para aplicações biológicas, pois torna o material propenso a ser utilizado e depois recuperado. Wang et al., 2017 observou a mudança de um fluido newtoniano para um fluido não newtoniano de um hidrogel de gelatina com a inserção de nanofibra de celulose, o perfil da curva de viscosidade com a taxa de cisalhamento, que antes era linear, passou a ter um perfil não linear de decaimento, isso ocorreu ao material analisado por se tratar de um gel físico do tipo pseudoplástico.

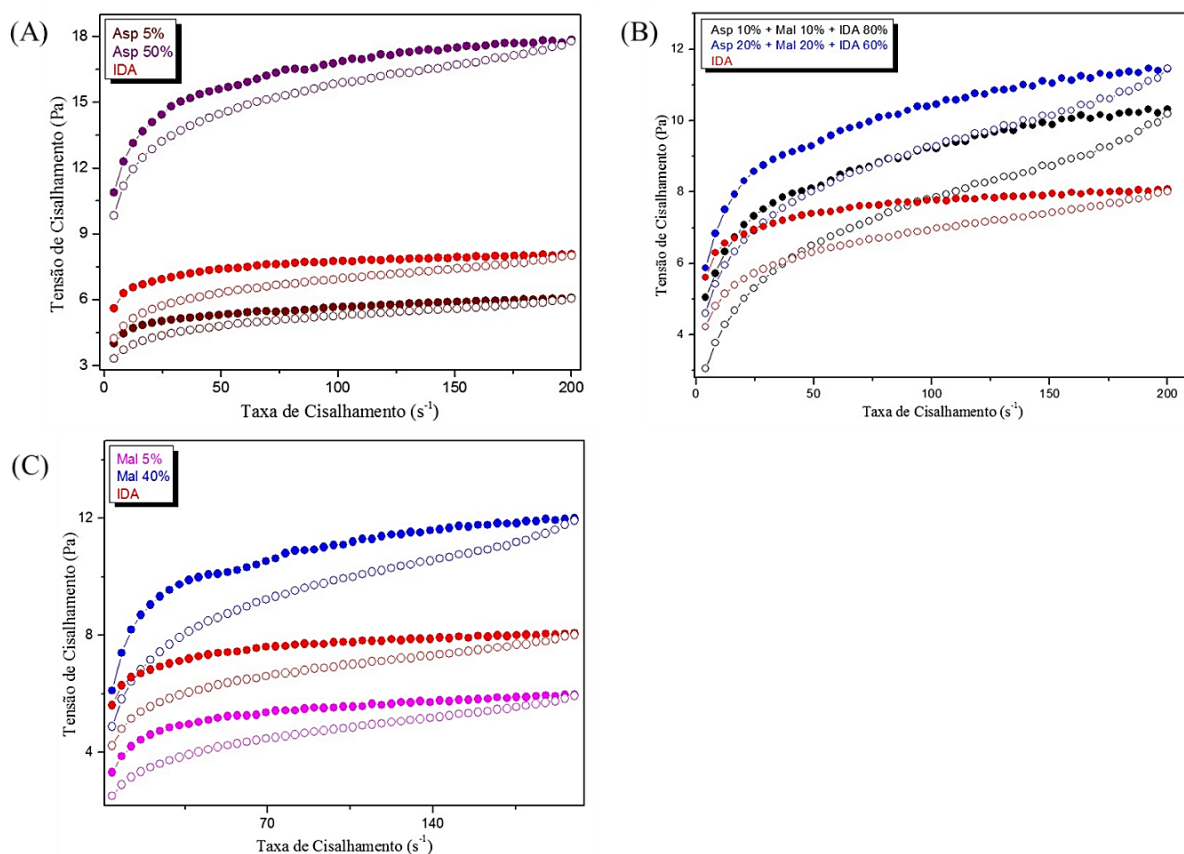


Figura 42: Curvas de escoamento ascendente (círculo preenchido ●) e curva descendente (círculo vazio ○) para os sistemas (A) IDA/Asp (B) IDA/Mal (C) IDA/Asp/Mal.

1.5.3.2 Comportamento oscilatório

Foram realizadas medidas oscilatórias de modo a ser estudado os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência angular, em termos das concentrações dos ligantes Asp e/ou Mal. Conforme pode ser observado na Figura 43, os

módulos G' e o G'' para os três sistemas aumentam conforme o teor de concentração dos ligantes Asp/Mal é aumentada. Para a faixa de frequência angular analisada existe a predominância do caráter elástico ($G' > G''$), confirmando assim que o material sintetizado trata-se de um gel do tipo sólido viscoelástico e que os ligantes Asp e Mal interagem a nível molecular com o ligante IDA, mantendo o caráter sólido gel já observado por Silva et al., 2017. Outra observação a ser realizada foi que não houve um padrão envolvendo o G' em função da quantidade dos ligantes Asp e Mal (Figura 43c), isso pode ter ocorrido por se tratarem da combinação de um novo sistema envolvendo os três ligantes, tendo cada ligante seu maior peso na influência do módulo de G' , tornando o sistema mais complexo do que os da Figura 43a e Figura 43b.

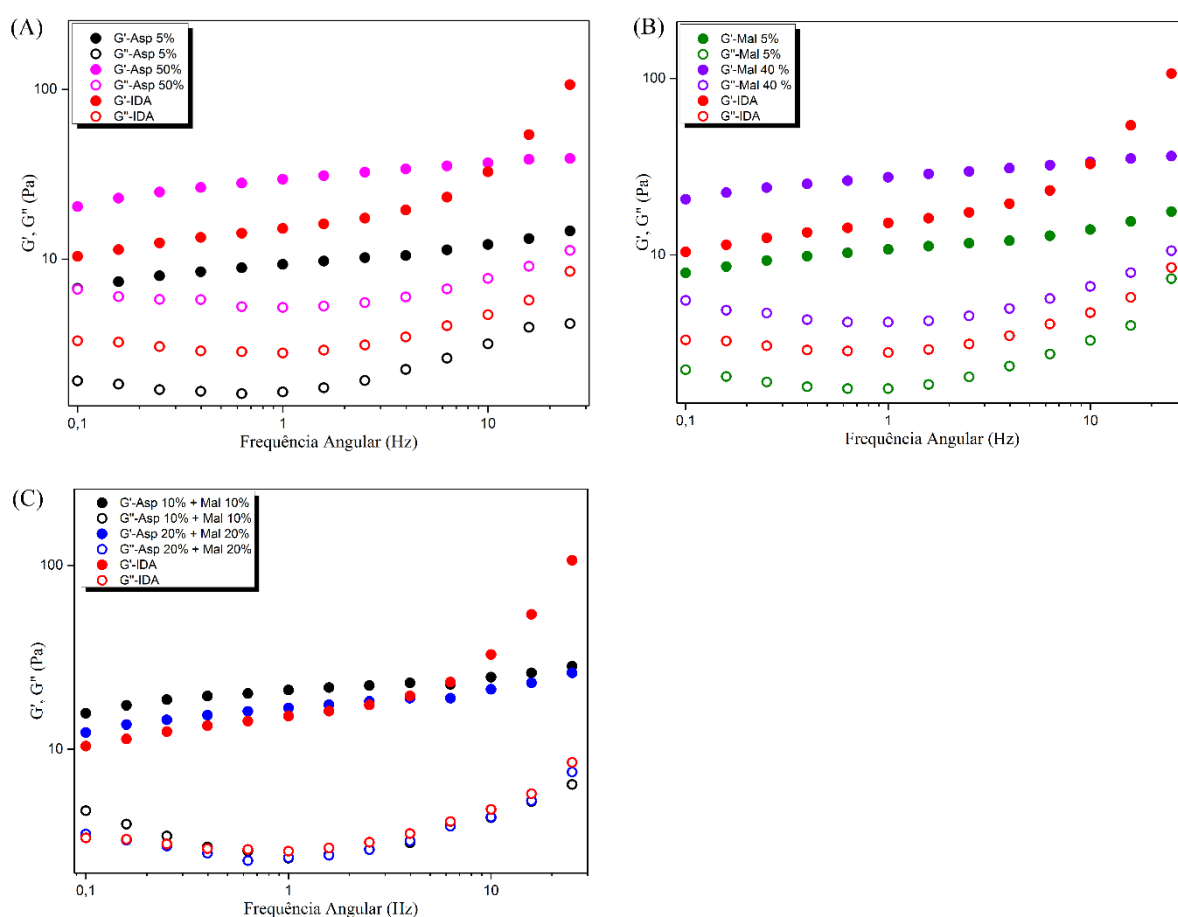


Figura 43: Análise reológica do módulo de armazenamento G' (círculo preenchido ●) e módulo de perda G'' (círculo vazio ○) para os sistemas (A) IDA/Asp (B) IDA/Mal (C) IDA/Asp/Mal.

Lozano et al., (2011) descreveram um organogel contendo unidades de piperazina e 1, 3, 5 triazina e externamente unidades de asparagina e triptofano e avaliou os parâmetros reológicos quando o gel foi posto em contato com diferentes solventes. De modo geral,

observou-se que o material se tratava de um gel tixotrópico devido o G' ser maior que o G'' e por haver recuperação do gel após submetido uma grande tensão cisalhamento.

Weng et al., 2018 obteve um hidrogel polimérico com matriz de poli(N,N-dimetilacrilamida) o qual incorporou IDA e európio ao sistema. Nesse trabalho, o módulo de armazenamento se tornou superior ao módulo de perda apenas para frequências maiores, gerando uma rede dinâmica a coordenação do IDA com o európio, sendo um líquido viscoso a baixas frequências e um sólido elástico a baixas frequências e propriedade tixotrópica.

Chen et al., 2016 obteve sistemas de hidrogel a partir do composto BP-IDA empregando os metais cromo e alumínio, denominados MIG1 e MIG2, respectivamente. Esses materiais se caracterizaram por propriedades elásticas ao invés viscosas pelo fato do módulo de armazenamento ser superior ao módulo de perda em toda frequência analisada, com reticulação superior no MIG1 em comparação ao MIG2, devido a maior coordenação do cromo em comparação ao alumínio. Essa reticulação maior foi expressa comparando o G' de cada gel, aquele que obteve um maior G' era o que possuía um maior grau de reticulação.

1.6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram obtidos treze diferentes sistemas de mix-géis com o íon európio (Eu^{3+}) via síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, sendo um meio de síntese mais rápido e eficiente do que o método mais comumente utilizado como o sol-gel ou por estufa que pode levar até dias de síntese para produção de um material. Os mix-géis obtidos apresentaram-se transparentes e viscosos e com emissão na cor vermelha quando irradiado com lâmpada UV, cor essa característica de materiais que apresentam o íon Eu^{3+} no seu meio. Os resultados dos espectros de infravermelho sugerem que todos os sistemas se coordenaram com o íon Eu^{3+} representado pelo surgimento dos estiramentos simétrico e assimétrico da carbonila, além de mudanças nos grupos amina e amida de acordo com o sistema investigado. Os difratogramas dos mix-géis apresentaram uma natureza amorfa, independente do ligante utilizado, dentro dos parâmetros analisados. Os resultados de TGA das amostras de mix-géis mostraram as perdas de água de hidratação e água de coordenação até uma temperatura de 230°C , acima dessa temperatura até próximo a 700°C ocorrem os eventos de perdas dos ligantes IDA, Asp e Mal, restando acima disso apenas óxido de európio. Todos os sistemas de mix-géis apresentaram as bandas finas características do íon európio nos espectros de emissão e excitação, não sendo observado nenhuma banda do ligante no espectro de excitação, evidenciando a não absorvidade molar, dos ligantes utilizados nesse trabalho complexados sob a forma de gel, na região do comprimento de onda do visível. A partir dos espectros de emissão observou-se que indicativo dos mix-géis pertencerem a um ambiente de baixa simetria por conta da presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Os tempos de vida dos mix-géis apresentaram um perfil biexponencial indicando dois sítios de coordenação dos mix-géis, além de ser observado de modo geral, uma tendência em aumento do tempo de vida com a adição dos ligantes asparagina e ácido málico. Na análise reológica observou-se que os fluidos se comportaram como não newtoniano e pseudoplástico com tensão inicial maior que zero. As curvas viscosimétricas dos fluidos mostraram uma dependência da viscosidade com o teor dos ligantes Asp e Mal adicionado além disso, os fluidos mostraram um comportamento tixotrópico com recuperação do seu estado gel após a aplicação de uma tensão cisalhamento por um determinado tempo. Nos testes oscilatórios foram obtidos os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') com predominância do G' maior do que o G'' em toda a frequência analisada, mostrando assim que os fluidos analisados são géis com comportamento de sólido viscoelástico.

1.7 PERSPECTIVAS

A partir dos resultados até então obtidos, algumas etapas são sugeridas para finalização do trabalho:

- ❖ Elucidar a estrutura química dos MOGs associando as técnicas de caracterização até então utilizadas junto com a técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)
- ❖ Avaliar a citotoxicidade dos MOGs em linhagem celular saudável e cancerígena;
- ❖ Aplicar os MOGs juntamente com um fármaco para tratamento de câncer.

2 DESIGN DE NOVAS MOFS LUMINESCENTES DOPADAS COM EURÓPIO PARA DETECÇÃO DOSIMÉTRICA DA RADIAÇÃO UV.

2.1 INTRODUÇÃO

A luz ultravioleta (UV) compreende uma radiação eletromagnética que pode ser dividida em diferentes faixas de comprimento de onda. Da região de 100 nm-280 nm chamado de UV-C sendo a de maior energia das três regiões. A outra região está entre 280 nm -315 nm chamada de UV-B e por fim a região de 315 nm - 400 nm chamada de UV-A (Allen, 2017; D’Orazio *et al.*, 2013). A radiação UV-C é a menos ofensiva, pois sua radiação não chega à superfície terrestre pelo impedimento da camada de ozônio, enquanto a radiação UV-A e UV-B atingem a superfície da Terra podendo ser utilizada no tratamento do vitiligo (Matsumura e Ananthaswamy, 2004) e psoríase (Ocampo-Candiani *et al.*, 2018), no entanto, vários malefícios estão associados à exposição desse tipo de radiação. O dano por radiação UV é atribuído a danos no DNA e erros sem reparo e replicação. A radiação UV-B é mais ativa que a UV-A na indução de efeitos mutagênicos e carcinogênicos (Ibbotson, 2018), o principal melanoma é o de pele (Narayanan, Saladi e Fox, 2010). Além disso, pode ser uma das responsáveis da redução da população global de anfíbios (Blaustein *et al.*, 2015). Uma amplitude de materiais são usados para detectar radiação UV, através da detecção de fótons, detectores fotoelétricos são amplamente utilizados por conta de sua maior sensibilidade, maior estabilidade e linearidade na resposta em comparação com detector fotográfico (Razeghi e Rogalski, 1996). Entre os fotodetectores é possível destacar os formados por multielementos como o GaAs (Ariyawansa *et al.*, 2009; Mokeev e Zarubin, 2009), junção p-n (Yang *et al.*, 2018), barreira Schottky (Chatterjee *et al.*, 2018), detectores de placa de microcanais (MCP) (Vallerga *et al.*, 1994), que são utilizados como semicondutores detectores de luz UV principalmente na indústria.

Materiais luminescentes vêm sendo amplamente utilizados como sensores nos mais diversos campos, seu fascínio é devido a capacidade de os materiais liberarem energia em forma de luz a partir de estímulos externos. Além disso, pode ser utilizado para identificação de um material a partir dos deslocamentos característicos de absorção e emissão (Zhang *et al.*, 2018). Nesse contexto, o uso de redes metalorgânicas (MOFs) é enfatizado devido à sua capacidade de se ajustar ao hospedeiro com base na interação hóspede-hospedeiro (*host-guest*), sua diversidade estrutural e alta porosidade, conferindo às MOFs diversas propriedades físicas e

químicas e, assim, uma ampla gama de aplicações (Kreno *et al.*, 2012; Ma e Lin, 2009). Uma subclasse das MOFs é aquela que utiliza lantanídeo (Ln-MOFs) como metal na construção da rede de coordenação que gera emissão de fótons após absorção de energia radiativa, conferindo propriedades fotofísicas únicas, como bandas de emissão nítidas e estreitas, alta eficiência quântica e emissões de longa duração. A combinação dessas características dos íons lantanídeos, juntamente com as propriedades dos MOFs e sua capacidade de montagem heterogênea, tornam os Ln-MOFs promissores para várias aplicações que já foram abordadas em vários artigos de revisão.(Fordham *et al.*, 2014; Mahata *et al.*, 2017; Wang e Yan, 2019; Yan, 2017; Zhao *et al.*, 2018). Desta forma, a funcionalização de MOFs por rotas pré ou pós-sintéticas tem crescido a fim de preservar a estrutura da MOF, mas adicionando novas funcionalidades ao polímero de coordenação através da inserção de novos metais ou ligantes orgânicos (Abdelhameed *et al.*, 2014, 2015, 2017, 2019).

Vários sensores químicos estão sendo desenvolvidos para detectar a radiação UV, a fim de obter materiais que sirvam como dosímetros desse tipo de radiação. Complexos com íons lantanídeos têm sido utilizados ao longo dos anos através de alterações sensíveis de sinal de emissão e tempos de vida após a exposição à radiação UV, existindo na literatura materiais sensíveis as três faixas de radiação UV-A, UV-B e UV-C (Gameiro *et al.*, 1999, 2002; Quirino *et al.*, 2011; Rosso, Del *et al.*, 2018; Sousa *et al.*, 2016). Apesar de muitos relatos usando complexos metálicos como detector de UV, sua fotodegradação também tem sido um fator limitante (Sousa *et al.*, 2016)(Gameiro *et al.*, 2002; Lima *et al.*, 2006). Desta forma, a estrutura metalorgânica luminescente é uma excelente alternativa, uma vez que permite a detecção, quantificação e reciclagem do dispositivo. Até então, apenas duas MOFs foram publicados na literatura com capacidade de detecção e quantificação de radiação UV, mas apenas um deles possui lantanídeo incorporado na estrutura metal-orgânica (Li *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2018).

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Geral

O objetivo central deste trabalho foi realizar a síntese solvotérmica e caracterização estrutural de uma rede metalorgânica com introdução do íon európio e posterior aplicação como dosímetro de radiação ultravioleta (UV).

2.2.2 Específicos

- Sintetizar, pelo método de reação solvotermal, a MOF $\text{Zn(BDC)(dpNDI):x\%Eu}^{3+}$ ($x = 1, 2$ e 5);
- Investigar a morfologia da rede quanto aos teores de európio adicionado;
- Caracterizar as MOFs obtidas;
- Investigação da MOF como sensor ótico de doses de radiação UV.

2.3 MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 Reagentes

Todas as sínteses foram realizadas utilizando reagentes de grau analítico comercialmente disponíveis, exceto para a preparação do ligante N, N'-di (4-piridil) -1,4,5,8-naftalenodiimida (dpNDI), que foi sintetizado de acordo com o já relatado por Dinolfo *et al.*, (2004). Ligante orgânico, nitrato de zinco $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ e óxido de európio foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O nitrato de európio foi obtido a partir do óxido de európio em ácido nítrico (HNO_3 , 70%). As estruturas químicas dos ligantes são apresentadas na Figura 44.

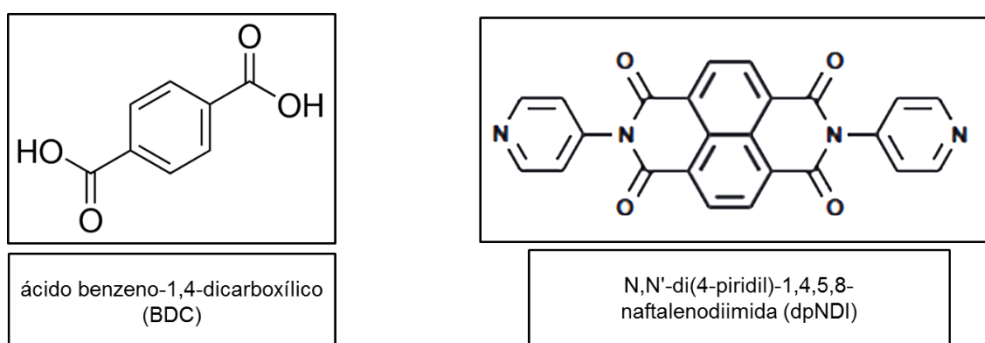


Figura 44: Estrutura química dos ligantes utilizados para a produção das MOFs

2.3.2 Procedimento Experimental

Todos os protocolos de síntese das MOFs e remoção de DMF foram adaptados do trabalho reportado por Takashima *et al.*, (2011).

2.3.2.1 Síntese de Zn(BDC)(dpNDI)(DMF)

Uma mistura contendo $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (30 mg, 0,10 mmol), H_2BDC (16,6 mg, 0,10 mmol), dpNDI (42 mg, 0,10 mmol) e DMF (10 mL) foi preparado e adicionado a um reator solvotérmico e aquecido em um forno a 95 °C por um período de 3 dias. Em seguida, foi realizada a lavagem das MOFs com dimetilformamida (DMF) e filtrado, sendo obtido pequenos cristais amarelos. Eles foram armazenados em um recipiente limpo e seco.

2.3.2.2 Síntese de $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{dpNDI})(\text{DMF}):x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x = 1, 2, \text{ e } 5$)

Uma mistura contendo $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,10-y mmol), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($y = 0,001, 0,002 \text{ ou } 0,005 \text{ mmols}$), H_2BDC (16,6 mg, 0,10 mmol), dpNDI (42 mg, 0,10 mmol) e DMF (10 mL) foi preparado e adicionado a um reator solvotérmico, sendo aquecido a 95 °C por um tempo de 3 dias em forno com temperatura controlada. Após a lavagem com DMF e filtração, pequenos cristais amarelos foram obtidos e armazenados em um recipiente limpo e seco.

2.3.2.3 Processo de secagem do $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{dpNDI}):x\% \text{Eu}^{3+}$ ($x = 1, 2, \text{ e } 5$)

Os cristais obtidos na seção 2.3.2.2 foram secos em estufa de vácuo e sob aquecimento a 120 °C por 24h. O material resultante apareceu como um sólido amarelo após a remoção do DMF dos seus poros.

2.3.3 Instrumentação

2.3.3.1 Espectroscopia de Absorção de infravermelho

As MOFs e seus ligantes foram analisados quanto à sua absorção na região do infravermelho médio. Os espectros foram adquiridos por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier utilizando um sensor de reflectância total atenuada universal (UATR-FTIR), na região entre 4000 e 500 cm^{-1} . Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Combustíveis (LAC) do Departamento de Engenharia Química da UFPE por um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer (modelo: Spectrum 400, N° de série: 82287).

2.3.3.2 Difração de Raios X

Os padrões de difração foram medidos à temperatura ambiente em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-700 com fonte $K\alpha$ (Cu) 1,54 Å, operando a 40 KV, 40 mA, com passo de 0,01 °, aquisição de 1 segundo e janela de 5-40°.

2.3.3.3 Análise Térmica

Os dados de TGA sob uma atmosfera de ar foram obtidos com um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo TGA-60/60H-H até uma temperatura de 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

2.3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

As micrografias foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura com filamento de tungstênio modelo VEGA3 da marca TESCAN, equipado com espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

2.3.3.5 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

A rede Zn(BDC)(dpNDI)(DMF):2%Eu foi submetida a análise na região do ultravioleta-visível (Uv-Vis) após exposição à radiação ultravioleta e após o processo de recuperação da mesma rede. Os espectros de UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro UV-2600, capaz de operar em uma faixa de 185-1400 nm, fabricado pela Shimadzu Corporation (Japão). O espectrofotômetro faz parte do conjunto de equipamento dispostos no Laboratório de Polímeros Não-Convencionais (PNC) do Departamento de Física (DF) da UFPE. Pelo mesmo equipamento também foram obtidos os espectros de reflectância da MOF.

2.3.3.5 Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos em um espectrofluorímetro da marca Horiba Jobin Yvon modelo Fluorolog-3 ISA. Todos os espectros de emissão foram corrigidos para a resposta espectral dos monocromadores e do detector usando espectros de correção típicos fornecidos pelo fabricante. Os experimentos de tempo de vida utilizaram o mesmo aparelho espectroscópico, mas com uma lâmpada de xénon de 450 W. Os tempos de vida dos materiais foram obtidos monitorando as emissões dos níveis $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (616 nm) com excitação a 295 nm. A eficiência quântica de emissão (η) foi calculada a partir da Equação 8, a partir dos

valores dos termos A_{rad} e A_{nrad} . Todas as medições ópticas foram realizadas à temperatura ambiente no estado sólido.

2.3.3.6 Experimentos de detecção da radiação UV

A investigação preliminar para a determinação do fenômeno do sensor óptico foi realizada utilizando o espectrofluorômetro Horiba-Jobin Yvon Fluorolog-3, a partir de 10 ciclos de sucessivas medições e aquisição ($\lambda_{\text{ex}} = 295 \text{ nm}$) monitorando seu perfil de emissão para amostra $\text{Zn(BDC)(dpNDI):2\%Eu}$.

As experiências para determinação da dependência de dose foram realizadas utilizando o Ultraviolet Translinker TL-2000 (UVP Inc.) expondo o $\text{Zn(BDC)(dpNDI):2\%Eu}$ sob radiação UV-B variável ($0\text{--}9 \text{ J.cm}^{-2}$) seguido pelo monitoramento do espectro de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 295 \text{ nm}$).

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 Caracterização Estrutural e Morfológica das MOFs

2.4.1.1 Difração de Raios-X de pó (PDRX)

Caracterização Estrutural dos Compostos $\text{Zn(BDC)(dpNDi)(DMF):X\%Eu}$ ($X = 0, 1, 2$ e 5) foi analisado usando PDRX, como mostrado na Figura 45. Inicialmente, é observado que o perfil do PDRX para o $[\text{Zn(BDC)(dpNDi)(DMF):0\%Eu}]$ (Linha Azul) apresenta boa correlação padrão com o padrão simulado $[\text{Zn(BDC)(dpNDi)(DMF)}]$ de grupo espacial $C2/c$ (linha preta), indicando a obtenção do composto não-dopado com sucesso. Com relação aos compostos de $\text{Zn(BDC)(dpNDi)(DMF):X\%Eu}$ exibem padrões de PXRD muito semelhante comparado ao composto com $X = 0$ de dopagem. Uma análise mais detalhada destes compostos dopados revela o aparecimento de um pico de difração fixado em $10,17^\circ$, sendo esta a única diferença entre o conjunto de dados encontrados para os compostos dopados e os não-dopados. O padrão de difração de raios-X para o sistema simulado de Zn(BDC)(dpNDI) de grupo espacial $P21/a$ (Takashima *et al.*, 2011) (linha marrom) apresenta o plano (020) em uma região particular onde o pico adicional previamente mencionado é observado. Deste modo, acreditamos que os compostos dopados com Európio devem ser formados através da geração

de uma fase intermediária que compõe matrizes estruturais $\text{Zn}(\text{dpNDI})(\text{DMF})$ e $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{dpNDI})$.

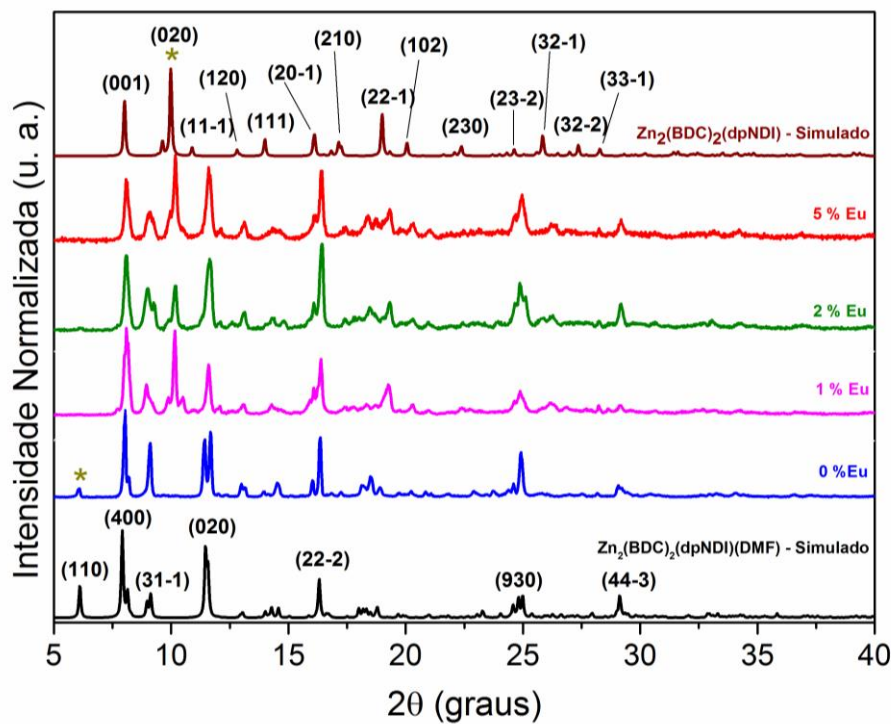


Figura 45: Difratograma experimental para $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{dpNDI})(\text{DMF}):x\% \text{Eu}$ ($x = 1\%$, 2% e 5%) e padrão simulado de $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{dpNDI})(\text{DMF})$ e $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{dpNDI})$.

Estudos relatados na literatura sugerem que o európio dopado em Zn-MOFs deveria induzir uma ruptura parcial no polímero de coordenação e/ou formação de defeitos para acomodação em um novo local de coordenação do íon lantanídeo na rede cristalina. (Lin *et al.*, 2015). Uma razão para isso ocorrer está relacionada à diferença entre os raios iônicos ($0,60$ e $1,07 \text{ \AA}$) com números de coordenação (4 e 8) for Zn^{2+} e Eu^{3+} , respectivamente (Shannon, 1972). Outra forte indicação da dopagem do európio no polímero de coordenação é evidenciada pelo alargamento de alguns picos de difração dos compostos, devido à formação de defeitos na rede cristalina (Figura 46) (Cullity, 1978).

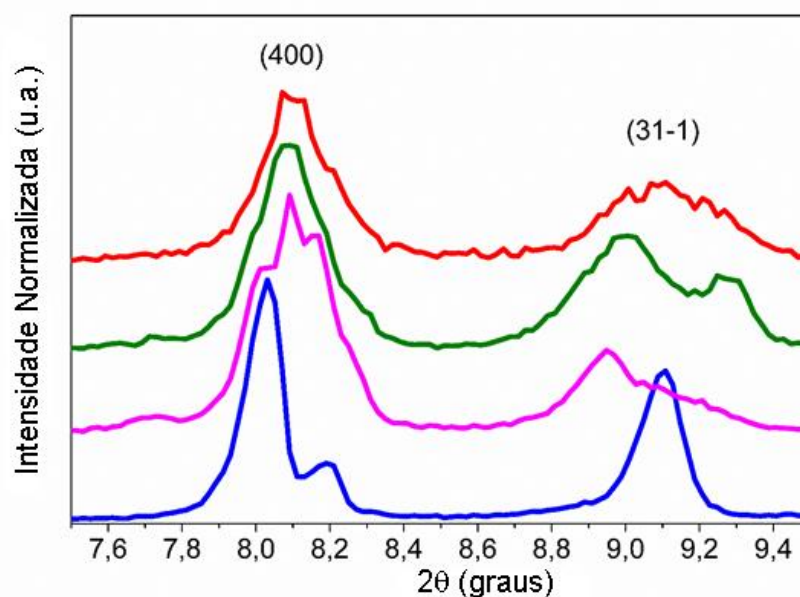


Figura 46: Padrão de raios-X de pó experimental analisado na janela de 7,5-9,5 graus para $\text{Zn(BDC)(DPNDI)(DMF):X\%Eu}^{3+}$, onde $X = 0$ (Azul), 1 (Rosa), 2 (Verde) e 5 (Vermelho).

(Reineke *et al.*, 1999) descrevem a formação de um polímero de coordenação com íons lantanídeos coordenados ao ligante H_2BDC . Esta estrutura apresenta o número de coordenação oito, formando um poliedro com simetria triclinica e um grupo de pontual de simetria C_4 . No entanto, o polímero de coordenação não possui a mesma estrutura cristalina que a descrita neste manuscrito. Ainda assim, acreditamos que o íon lantanídeo tem uma boa possibilidade de se ordenar em simetria semelhante. Na Figura 47 é mostrado o poliedro de coordenação para o composto $\text{Zn(BDC)(dpNDi)(DMF)}$ (Takashima *et al.*, 2011).

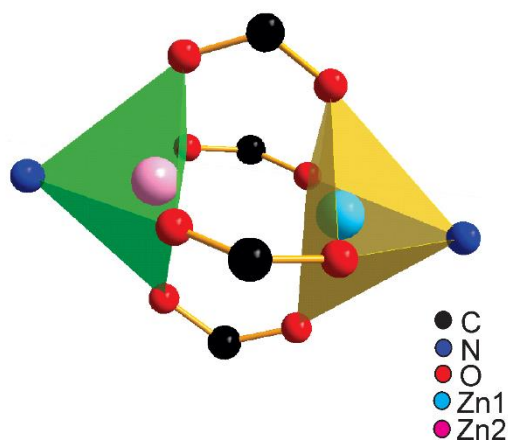


Figura 47: Representação do poliedro de coordenação para o composto $\text{Zn(BDC)(dpNDI)(DMF)}$ (Takashima *et al.*, 2011).

2.4.1.2 MEV-EDS

A morfologia dos compostos $\text{Zn}(\text{dpNDi})(\text{DMF}):x\%\text{Eu}$ ($x = 1\%$, 2% e 5%) foram investigados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e apresentados na Figura 48. Na Figura 48a-b o composto $\text{Zn}(\text{dpNDi})(\text{DMF}):1\%\text{Eu}$ é organizado como pequenos blocos irregulares contendo partículas floculadas depositadas na superfície do material. Observa-se também que o aumento na dopagem de európio provoca pequenas alterações na morfologia do cristal Zn $\text{Zn}(\text{dpNDi})(\text{DMF}):2\%\text{Eu}$ (Figura 48c-d), sugerindo que o lantanídeo deva estar alterando levemente a geometria da rede cristalina. A Figura 48e-f mostra as imagens para $\text{Zn}(\text{dpNDi})(\text{DMF}):5\%\text{Eu}$, é possível observar microestruturas organizadas na forma de flores, revelando que, a partir desta dopagem, a morfologia do cristal foi severamente modificada. Estes resultados morfológicos concordam com os dados estruturais relatados.

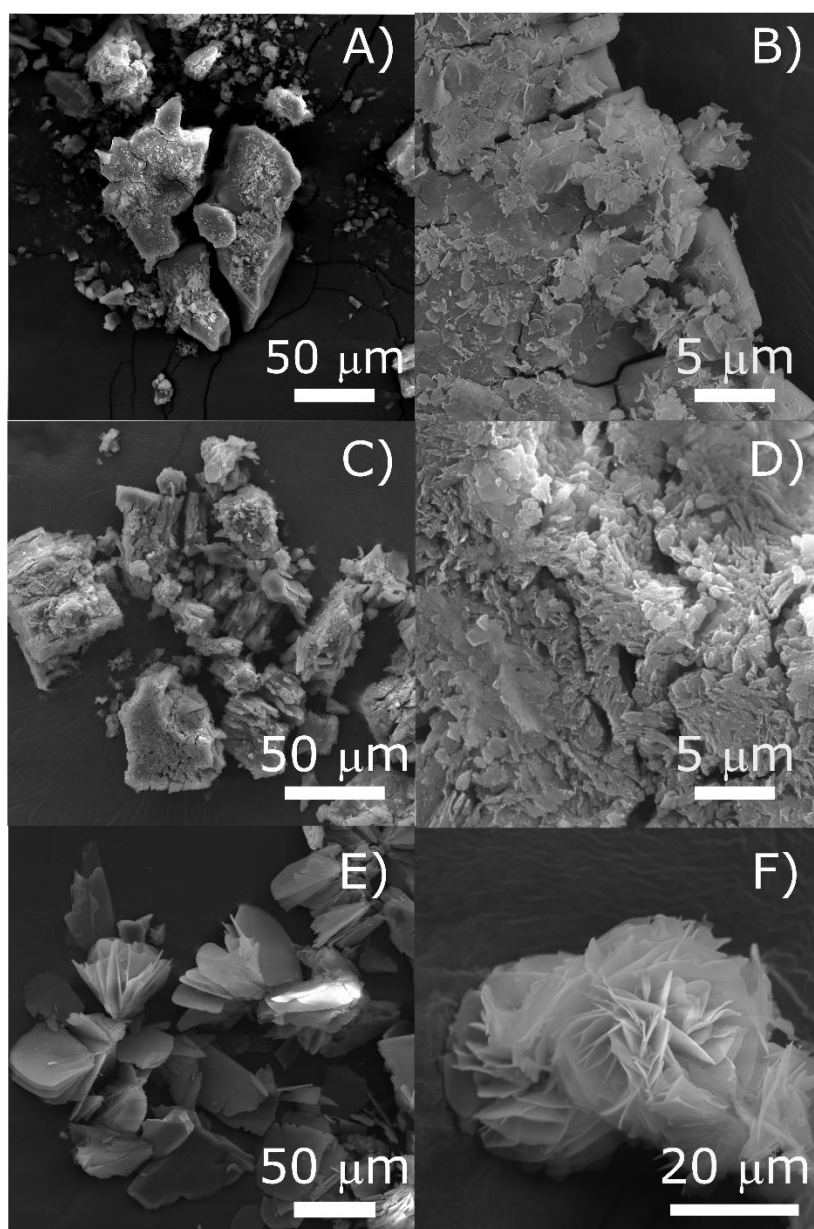


Figura 48: Microscopia eletrônica de varredura para $\text{Zn}(\text{BDC}(\text{dpNDI})_x\% \text{Eu})$, onde (A) e (B) $x = 1\%$, (C) e (D) $x = 2\%$ e (E) e (F) com $x = 5\%$.

Foi realizada a análise de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) para avaliar os elementos presentes no composto $\text{Zn}(\text{dpNDi})(\text{DMF}):x\%\text{Eu}$ para os teores de $x = 1\%$, 2% e 5% e são apresentados na Figura 49a, Figura 49b e Figura 49c, respectivamente. Nos espectros de EDS são mostrados os elementos químicos carbono, oxigênio, nitrogênio e európio com suas proporções relativas. O ouro presente se deve ao processo de metalização no qual foi depositada uma fina camada de 10 nm de ouro sobre a amostra para a análise do material no MEV.

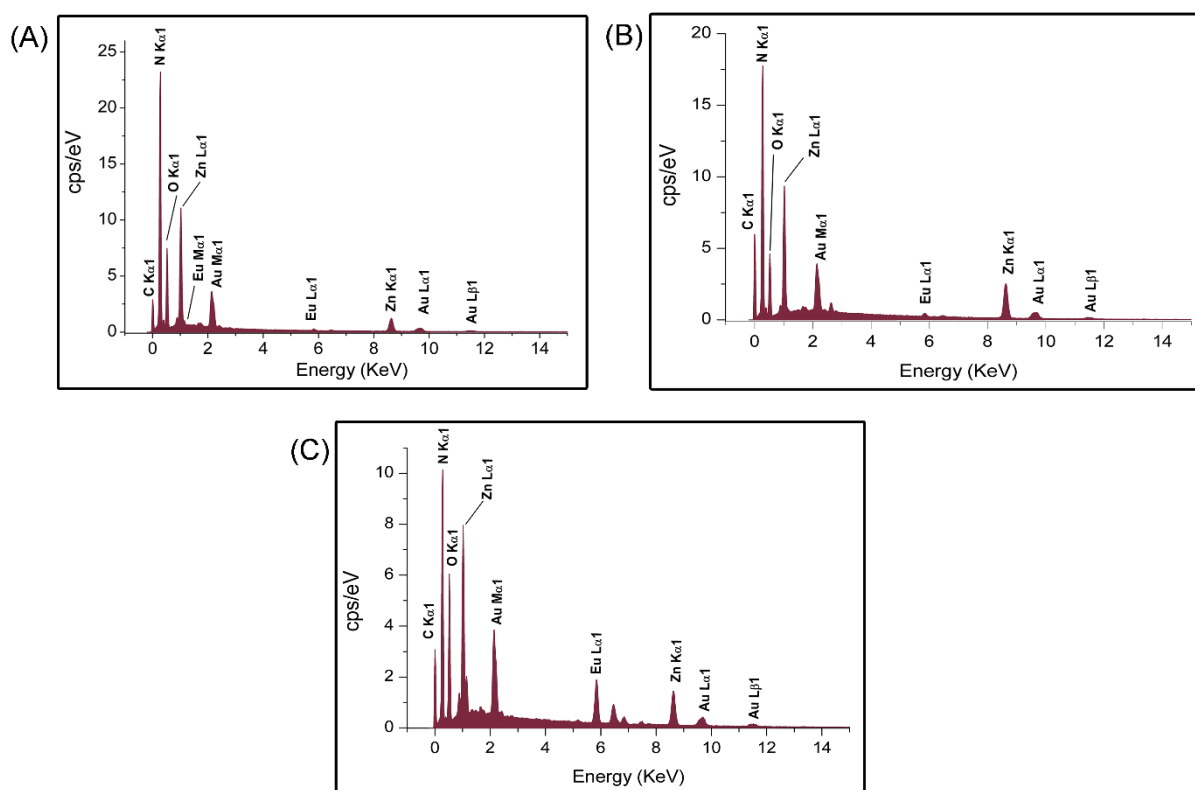


Figura 49: Espectro de EDS correspondente ao composto dopado com (A) 1% de Eu^{3+} (B) 2% de Eu^{3+} e (C) 5% de Eu^{3+} .

Os mapas de distribuição dos elementos ouro (Au), európio (Eu) e zinco (Zn) para as amostras $\text{Zn}(\text{dpNDi})(\text{DMF}):x\%\text{Eu}$ ($x = 1\%$, 2% e 5%) são apresentados nas Figura 50, Figura 51 e Figura 52, respectivamente. As imagens mostram uma boa distribuição de európio na superfície da amostra, indicando que não há locais preferenciais para a dopagem do íon lantanídeo.

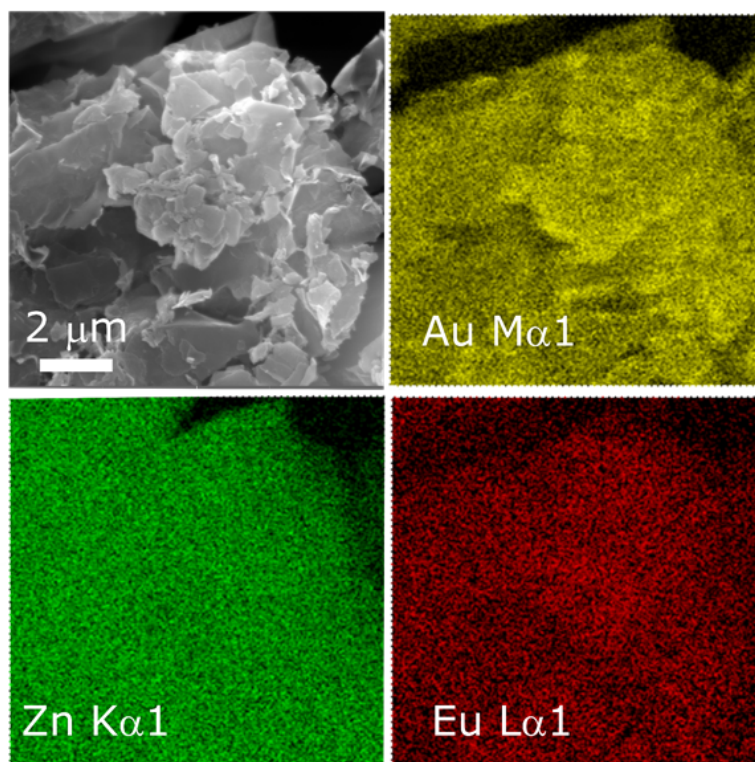


Figura 50: Imagens de MEV do polímero de coordenação dopado com 1% de Eu^{3+} e imagens do mapeamento elementar de Au, Eu e Zn.

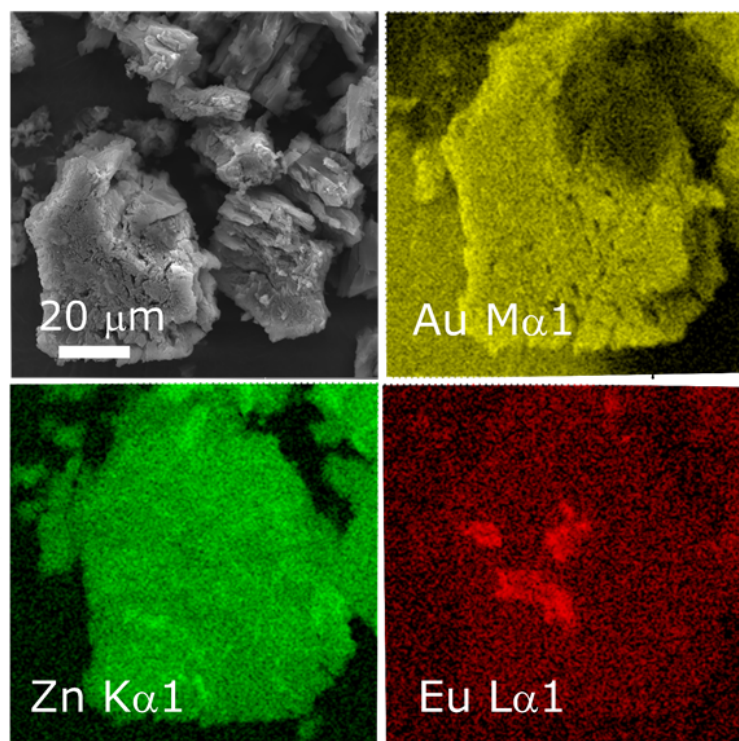


Figura 51: Imagens de MEV do polímero de coordenação dopado com 2% de Eu^{3+} e imagens do mapeamento elementar de Au, Eu e Zn.

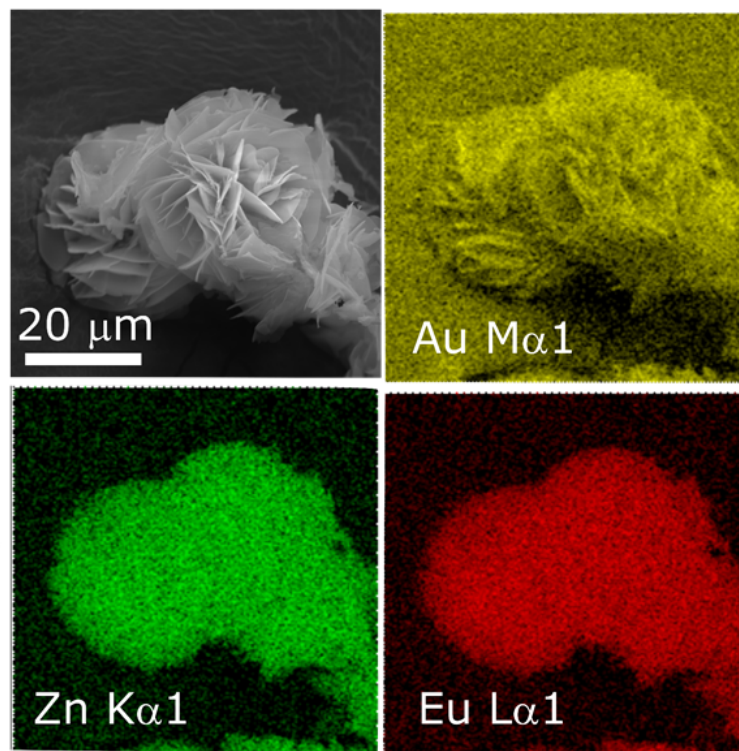


Figura 52: Imagens de MEV do polímero de coordenação dopado com 5% de Eu^{3+} e imagens do mapeamento elementar de Au, Eu e Zn.

2.4.1.3 Espectroscopia de Absorção de infravermelho

A análise química do polímero de coordenação foi realizada através da espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), como mostrado na Figura 53. Inicialmente, A coordenação do Zn^{2+} pode ser verificada observando-se o estiramento assimétrico $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-) = 1582 \text{ cm}^{-1}$ e o estiramento simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1432 \text{ cm}^{-1}$ para o composto $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{dpNDi})(\text{DMF})$ (Figura 53; linha verde), o qual apresenta-se deslocado em relação ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ do ligante livre H_2BDC localizado em 1679 cm^{-1} (Figura 53; linha roxa). Essa informação concorda com os dados cristalográficos que descrevem os íons Zn^{2+} coordenados com os sítios ácidos do BDC^{2-} no composto de coordenação (Silverstein RM, Webster FX, 1963).

Os compostos dopados com 1, 2 e 5% de Európio foram analisados por FTIR. De forma geral, pode-se observar que o perfil espectral do composto com 1% de Európio não apresenta alterações significativas em seus sinais em relação ao composto $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{dpNDI})(\text{DMF})$. Por outro lado, quando há aumento na quantidade de Európio no composto híbrido de coordenação (dopagens a 2 e 5%), observa-se a diminuição e/ou eliminação de alguns sinais verificados anteriormente para o $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{dpNDI})(\text{DMF})$, especialmente na região entre $1750\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$.

Esta alteração nos sinais pode estar relacionada com um aumento na rigidez estrutural do composto híbrido de coordenação, ocasionada pela presença dos íons európio na estrutura.

Uma análise mais detalhada revela que os compostos dopados com 2% (Figura 53; linha vermelha) e 5% (Figura 53; linha azul) de Európio revelam sinais referentes aos estiramentos assimétricos ν_{ass} (COO^-) com valores equivalentes a 1580 cm^{-1} e 1581 cm^{-1} , enquanto que o estiramento ν_s (COO^-) não se encontra muito definido devido sobreposições de diferentes contribuições vibracionais que se encontram próximo a 1400 cm^{-1} , região essa de estiramento simétrico do ânion carboxilato (Silverstein RM, Webster FX, 1963). As mudanças observadas próximo a 1100 cm^{-1} and 830 cm^{-1} estão relacionados com as flexões $=\text{C-H}$ fora do plano em relação à substituição 1,4 do anel aromático, sugerindo a introdução do Európio na rede (Lees *et al.*, 2001; Silverstein RM, Webster FX, 1963; Yang *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2004). Também é possível encontrar outros sinais localizados em 740 cm^{-1} and 715 cm^{-1} característicos de vibrações do anel benzeno e são deslocadas devido à coordenação do metal Eu-O (Jin *et al.*, 2016). Também é importante observar a permanência da maioria dos sinais provenientes do ligante dpNDI (Figura 53; linha amarela) para todos os compostos de coordenação, indicando a manutenção do ligante em sua estrutura química original.

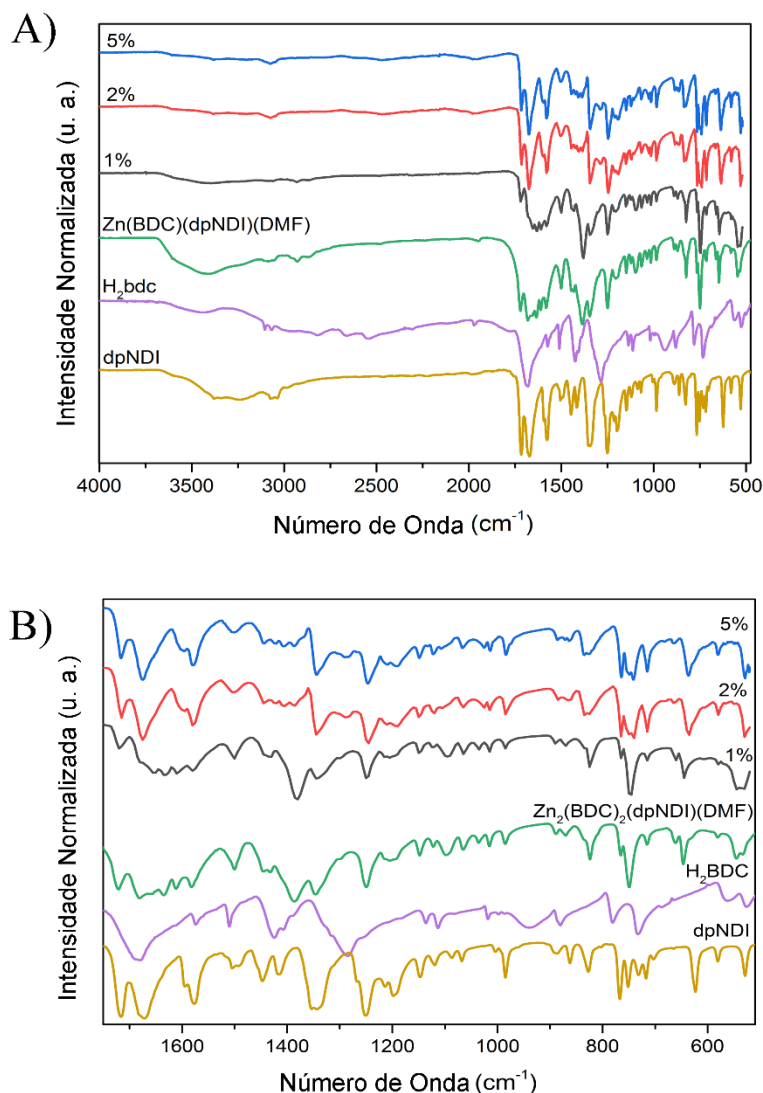


Figura 53: Espectro de infravermelho para as MOFs $\text{Zn(BDC)(dpNDI)(DMF):x\% Eu}$ ($x = 1\%$, 2% e 5%), $\text{Zn(BDC)(dpNDI)(DMF)}$ e para os ligantes dpNDI e H_2BDC . (A) Espectro na faixa de 4000-500 nm e (B) Espectro amplificado entre 1750 nm e 500 nm.

2.4.1.3 Análise Térmica

A análise termogravimétrica (TGA) das MOFs dopadas com o íon európio assim como a que contém apenas zinco apresentaram eventos de perdas de moléculas de DMF proveniente do interior dos poros da rede no intervalo de 25-190 °C, o que equivale a uma diminuição de 9% de sua massa. Em seguida, ocorre uma estabilização térmica do material (200°C-400°C) seguido por eventos relacionados à decomposição dos ligantes que compõem a rede metalorgânica (400 °C-800 °C), conforme apresentado na Figura 54a. A MOF composta unicamente por zinco apresenta uma maior temperatura inicial para degradação de sua parte orgânica. Por outro lado, as redes de coordenação contendo európio apresentam uma leve diminuição dessa temperatura, indicando que o processo de dopagem altera a estabilidade

térmica do material nesta região. Vale enfatizar a diferença latente nos perfis de degradação dos ligantes apresentada pelo termograma do composto $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{dpNDI})(\text{DMF}):5\%\text{Eu}$ em relação aos compostos dopados com $X = 1$ e 2% , indicando que a partir dessa dopagem a rede assume propriedades térmicas diferentes, com estabilidade térmica inferior as demais. Considerando tudo isso, este trabalho utilizará a MOF $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{dpNDI})(\text{DMF}):2\%\text{Eu}$ como material precursor na composição dos sensores investigados.

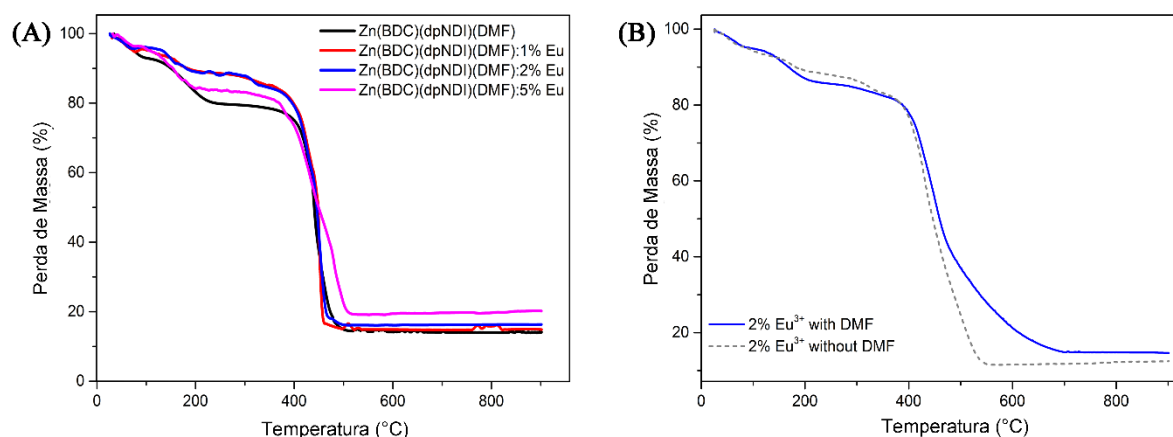


Figura 54: Análise termogravimétrica para as MOFs. A linha preta representa o material sem o Eu^{3+} e as linhas vermelha, azul, cinza e verde representam a rede com zinco mais európio nos teores de 1%, 2%, 2% (sem DMF) e 5%, respectivamente.

O comportamento térmico da MOF com 2% de európio foi avaliada com DMF e sem DMF, conforme mostrado na Figura 54b. É possível observar que o composto $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{dpNDI}):2\%\text{Eu}$ exibe um comportamento térmico semelhante a rede com DMF, exceto por apresentar pequenas mudanças na região $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, referente a remoção deste solvente proveniente do interior dos poros e pelo evento de degradação do ligante presente na rede. Fica evidenciado que a remoção do DMF da estrutura torna o material menos estável termicamente em relação ao seu precursor, entretanto acreditamos que isto não deverá influenciar nas propriedades finais do material em destaque.

2.5.2 Propriedades Espectroscópicas das MOFs

1.5.2.2 Espectroscopia de Luminescência

As propriedades ópticas dos polímeros de coordenação $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{dpNDi})(\text{DMF}):x\%\text{Eu}^{3+}$ (onde, $x = 1, 2$ and 5) foram investigadas utilizando espectros de excitação e emissão em

estado sólido e a temperatura ambiente. A Figura 55a mostra os espectros de excitação das MOFs no intervalo de 250 nm a 600 nm, monitorando a emissão na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (616 nm). O espectro revela a presença de uma banda larga na região do ultravioleta na faixa de 250-318 nm, com máximo centrado em 295 nm. Este sinal está relacionado com a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ proveniente dos ligantes que constituem o polímero de coordenação (ligantes dpNDI e BDC). A deconvolução gaussiana foi realizada para o espectro de excitação da Figura 55a na região de emissão dos ligantes (Figura 55b), onde confirmou-se a sobreposição de duas bandas com máximos de emissão em 284 nm e 297 nm, referentes aos ligantes BDC e dpNDI, respectivamente, e com acumulação dos picos centrado em 295 nm.

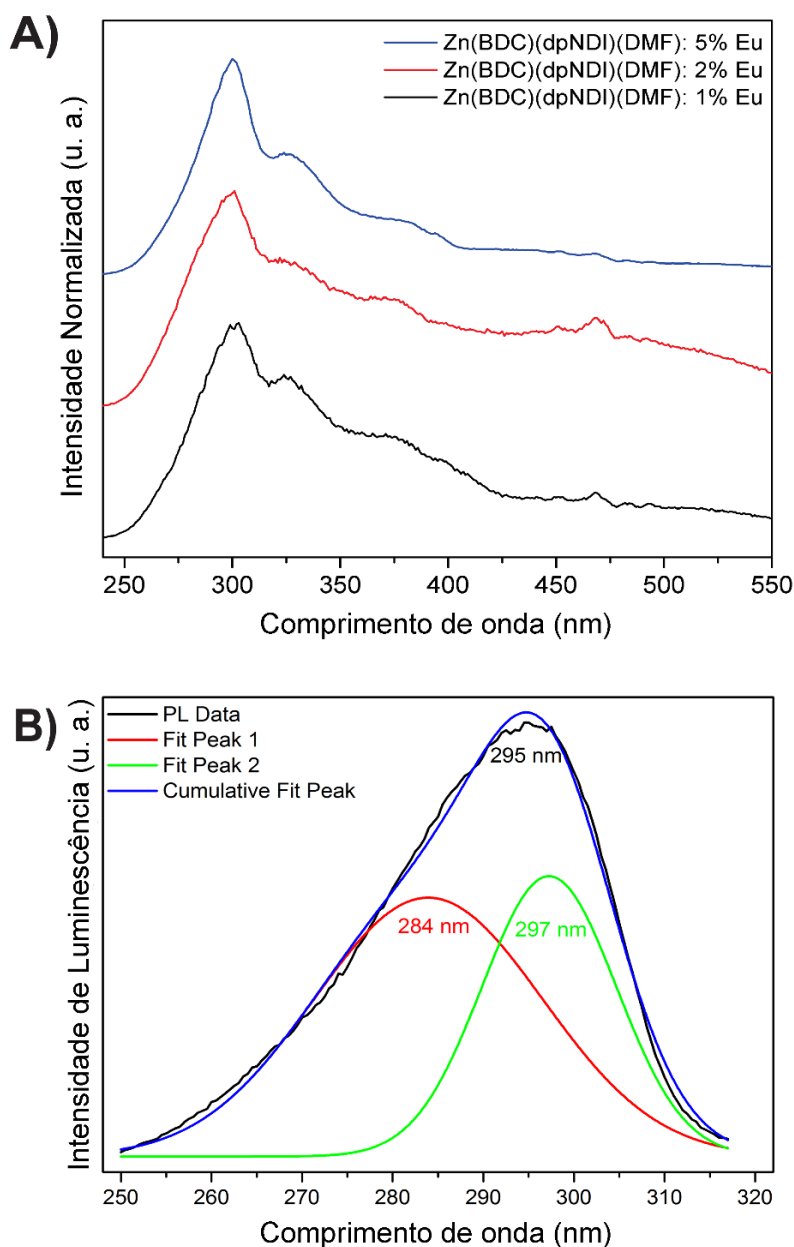


Figura 55: (A) Espectro de excitação ($\lambda_{em} = 616$ nm) para os materiais Zn(BDC)(dpNDI)(DMF):x% Eu (x = 1%, 2% e 5%). (B) Deconvolução gaussiana da região entre 250-318 nm ($\lambda_{max} = 295$ nm) do espectro de excitação.

Os espectros de emissão (Figura 56a) foram registrados no intervalo de 370-720 nm por excitação em 295 nm. Os espectros de emissão revelam as transições referentes a relaxação do nível emissor 5D_0 do Eu^{3+} para os níveis de mais baixa energia 7F_J referentes as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ and 4). Uma análise geral do perfil espectral na região entre 550-720 nm revela uma mudança significativa nos perfis do espectro conforme ocorre aumento na dopagem do íon metálico na MOF (principalmente para $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2$ e 4)), o que sugere a alteração de sua simetria pontual. Importante notar que os espectros revelam a presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, o que indica a restrição da simetria pontual em torno do íon para as representações dos grupos pontuais de simetria C_1 , C_n , C_{nv} e C_s (Binnemans, 2015). Isto concorda com o poliedro reportado para o composto $Eu_2(BDC)_3(H_2O)_4$ (Reineke *et al.*, 1999). Uma análise mais detalhada desta transição utilizando a deconvolução gaussiana revela a presença de duas bandas, centradas em 577 nm e 579 nm (Figura 56b), mostrando que o polímero de coordenação tem dois ambientes de simetria distintos para a ocupação do európio.

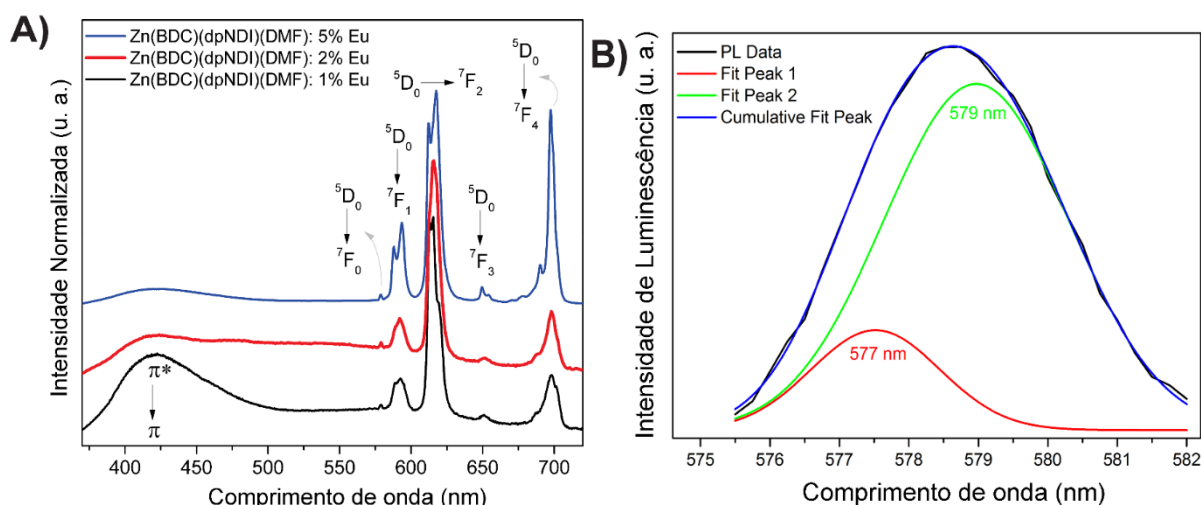


Figura 56: (A) Espectro de emissão ($\lambda_{em} = 295$ nm) para os materiais $Zn(BDC)(dpNDI)(DMF):x\%$ Eu ($x = 1\%$, 2% e 5%). (B) Deconvolução gaussiana da região do espectro de emissão correspondente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do íon Eu^{3+} .

Os decaimentos exponenciais para os compostos também foram obtidos, conforme apresentado na Figura 57. Observa-se que as curvas apresentaram comportamento multiexponencial para todos os compostos, revelando dois tempos de vida, que indicam que as MOFs apresentaram mais de um sítio de coordenação em torno do íon európio. Importante notar que este resultado corrobora com os resultados obtidos pela análise da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, onde foi observado um desdobramento da banda relativa a essa transição.

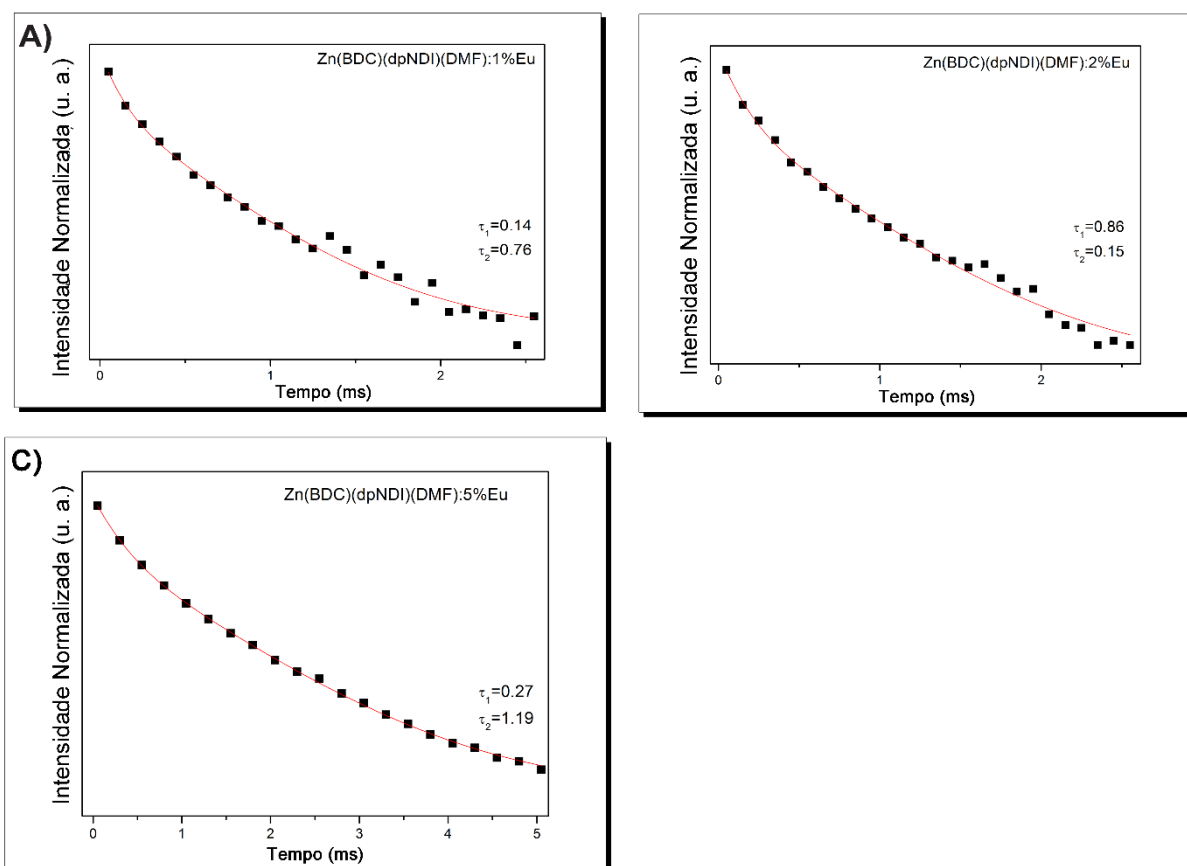


Figura 57: Curvas dos tempos de vida das MOFs Zn(BDC)(dpNDI)(DMF):X% Eu (X = 1%, 2% e 5%).

Adicionalmente, o espectro de emissão também apresenta uma banda larga na faixa de 370-475 nm proveniente da transição $\pi^* \rightarrow \pi$ dos ligantes orgânicos presentes no polímero de coordenação. A presença da banda intensa no espectro de emissão do composto Zn(BDC)(dpNDI)(DMF):1%Eu (linha preta; Figura 56a) indica que o processo de transferência de energia ligante-metal não acontece eficientemente, mas com o acréscimo do európio observa-se uma diminuição da banda de fosforescência, sugerindo uma melhor eficiência na transferência de energia para os compostos Zn(BDC)(dpNDI)(DMF):x%Eu (x= 2 e 5%).

1.5.2.3 Estudo dos parâmetros de luminescência

É conhecido que a análise dos parâmetros de intensidade (Ω_λ) deve sugerir uma relação com o grau de interações covalentes entre o ligante e o íon lantanídeo. Quando o acoplamento dinâmico é o principal mecanismo, como na maioria dos casos dos compostos de coordenação, o parâmetro de intensidade Ω_4 é mais apropriado para estimar o grau de covalência (Moura *et al.*, 2016). Com a introdução do íon Eu^{3+} no composto de coordenação, espera-se que o grau de

covalência do sistema seja alterado, implicando em alterações significativas nos Ω 's. Uma análise detalhada revela que a introdução de lantanídeo no polímero de coordenação implica no aumento gradual do grau de covalência do sistema com valores de $\Omega_4 = 4,54 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, $4,84 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $7,21 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ para x%Eu = 1, 2 e 5%, respectivamente. Deste modo, acreditamos que esses dados estão intimamente relacionados com a alteração do ambiente do íon európio com o aumento da dopagem. Essa afirmação pode ser observada pela análise da razão entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($R_{02/01}$). Podemos observar que a relação entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, governada por dipolo magnético (não sofre influência do campo ligante), e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, hipersensível a alterações de simetria, podemos determinar uma relação de assimetria entre os compostos dopados com o íon Európio (Binnemans, 2015). Observa-se que os valores $R_{02/01} = 3,29, 3,30$ e $3,42$, (para x% Eu = 1, 2 e 5%, respectivamente) indicam que o aumento do grau de dopagem altera o ambiente entorno do íon metálico para simetrias mais baixas.

Os valores experimentais para os parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4), radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}), e eficiência quântica de emissão (η) for Zn(dpNDI)(DMF):x%Eu (x = 1, 2 e 5%) estão disponíveis na Tabela 4. O tempo de vida médio foi calculado de acordo com a Equação 10 (Pahari *et al.*, 2013; Zmojda *et al.*, 2017) a partir dos decaimentos exponenciais obtidos.

Equação 10

$$\tau_{avg} = \frac{\sum_i A_i \tau_i^2}{\sum_i A_i \tau_i}$$

Onde A_i e τ_i são as componentes amplitude e tempo de decaimento, respectivamente, descreve o comportamento médio para decaimento multi-exponencial, enquanto que os parâmetros experimentais de intensidade (Ω_λ) foram determinados a partir do espectro de emissão usando a Equação 11. Os detalhes para obtenção dos parâmetros físicos são discutidos em detalhes na literatura (Blasse e Grabmaier, 1994; Malta, 2008).

Equação 11

$$\Omega_\lambda = \frac{4e^2 \omega^3 A_{0J}}{3\hbar \chi \langle ^7F \| U^\lambda \| ^5D_0 \rangle^2}$$

Tabela 4: Parâmetros de intensidade experimental Ω_2 e Ω_4 , taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}), e eficiência quântica (η) para $\text{Zn(BDC)(dpNDI)(DMF):x\% Eu}$ ($x = 1, 2$ e 5).

Európio	Par. Int. (10^{-20} cm^2)		$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$	$\tau (\text{ms})$	$\eta (\%)$
	Ω_2	Ω_4				
1%	5,71	4,57	307,21	1280,28	0,63	19,35
2%	5,74	4,84	317,82	1071,07	0,72	22,88
5%	5,97	7,21	250,29	1178,27	0,70	17,52

Considerando as excelentes propriedades ópticas apresentadas, a rede metalorgânica com 2% Eu^{3+} foi selecionado como um alvo de pesquisa para múltiplas aplicações, pois é o material com o conteúdo intermediário de lantanídeos e, ao mesmo tempo, é mais provável que mantenha a estrutura original da MOF, conforme discutido nos espectros de emissão apresentados anteriormente. Além disso, o $\text{Zn(BDC)(dpNDI):2\%Eu}$ (sem DMF) foi preferida para aplicação subsequente porque eles exibem os fenômenos de sensibilidade óptica após a exposição ao UV-B, que não foi mostrado para o composto antes da remoção do DMF.

2.5.3 Estudo da MOF como Sensor de Radiação UV

2.5.3.1 Avaliação do sensor

A habilidade da MOF $\text{Zn(BDC)(dpNDI):2\%Eu}$ para detectar radiação ultravioleta foi inicialmente investigada através da aquisição consecutiva de dez espectros de emissão, com excitação em 295 nm (Figura 58). Essa continua exposição do material à luz UV refletiu na diminuição da intensidade de emissão tanto para as transições do íon $\text{Eu}^{3+} {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) quanto para os sinais provenientes do ligante orgânico (banda larga). É importante salientar que os efeitos foram mais perceptíveis para a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e para a transição $\pi^* \rightarrow \pi$ do ligante.

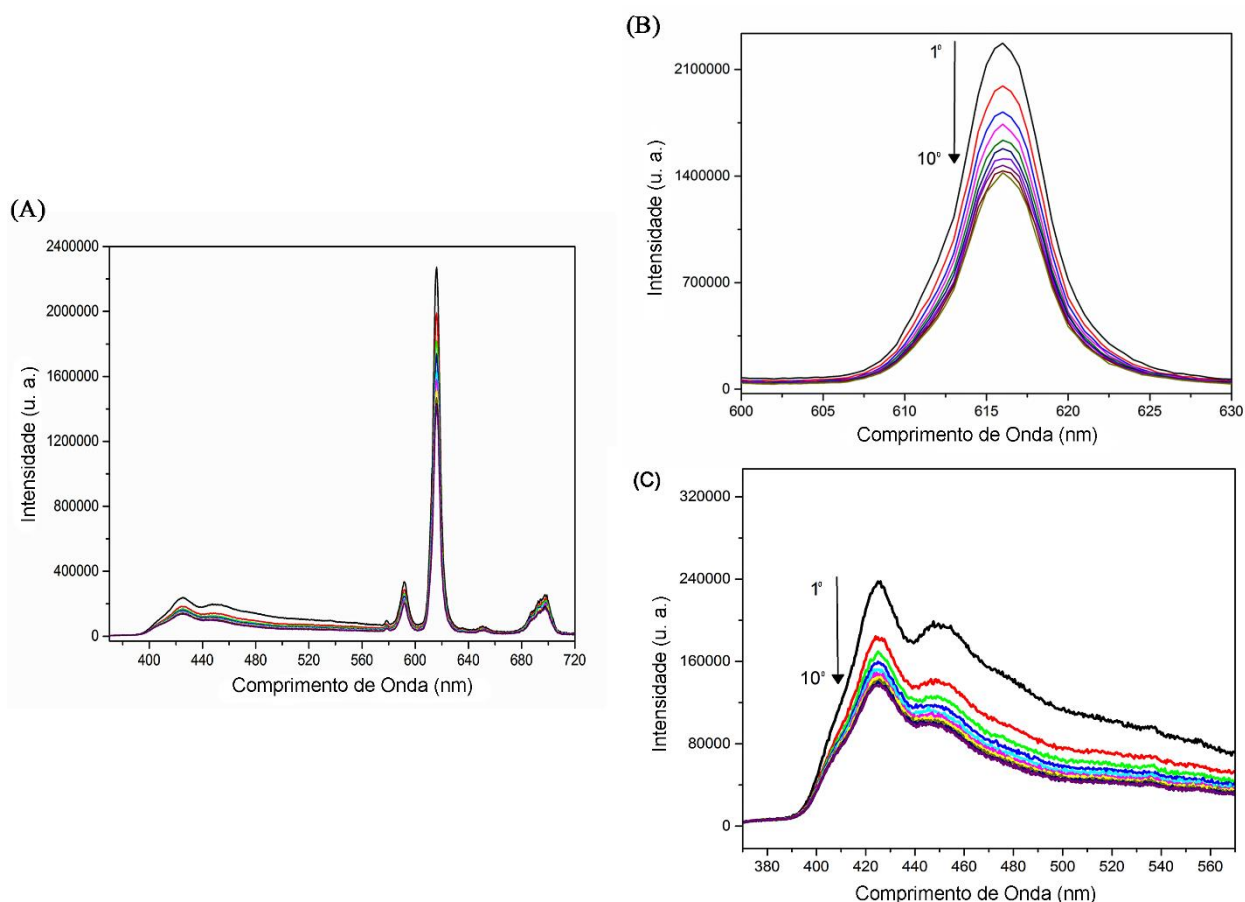


Figura 58: (a) Diminuição da intensidade de emissão do MOF: 2% com a exposição à radiação UV após excitação a 295 nm (b) Ampliação da região correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (c) Ampliação da emissão correspondente a transição $\pi \rightarrow \pi^*$.

Posteriormente, este fenômeno foi investigado através do monitoramento dos espectros de emissão do $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{dpNDI}):2\%\text{Eu}$ após a sua exposição a doses controladas de radiação UV-B, uma vez que o comprimento de onda de excitação encontra-se nesta faixa (280-320 nm). A Figura 59a ilustra o efeito do decréscimo da intensidade de emissão em função da dose irradiada no composto $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{dpNDI}):2\%\text{Eu}$ (0–9 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$). É possível averiguar sensibilidade no material frente a pequena dose de radiação exposta (0,07 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$), uma vez que se observa uma grande diminuição na intensidade de emissão. Esse comportamento é mantido cada dose de energia aplicada na rede metalorgânica.

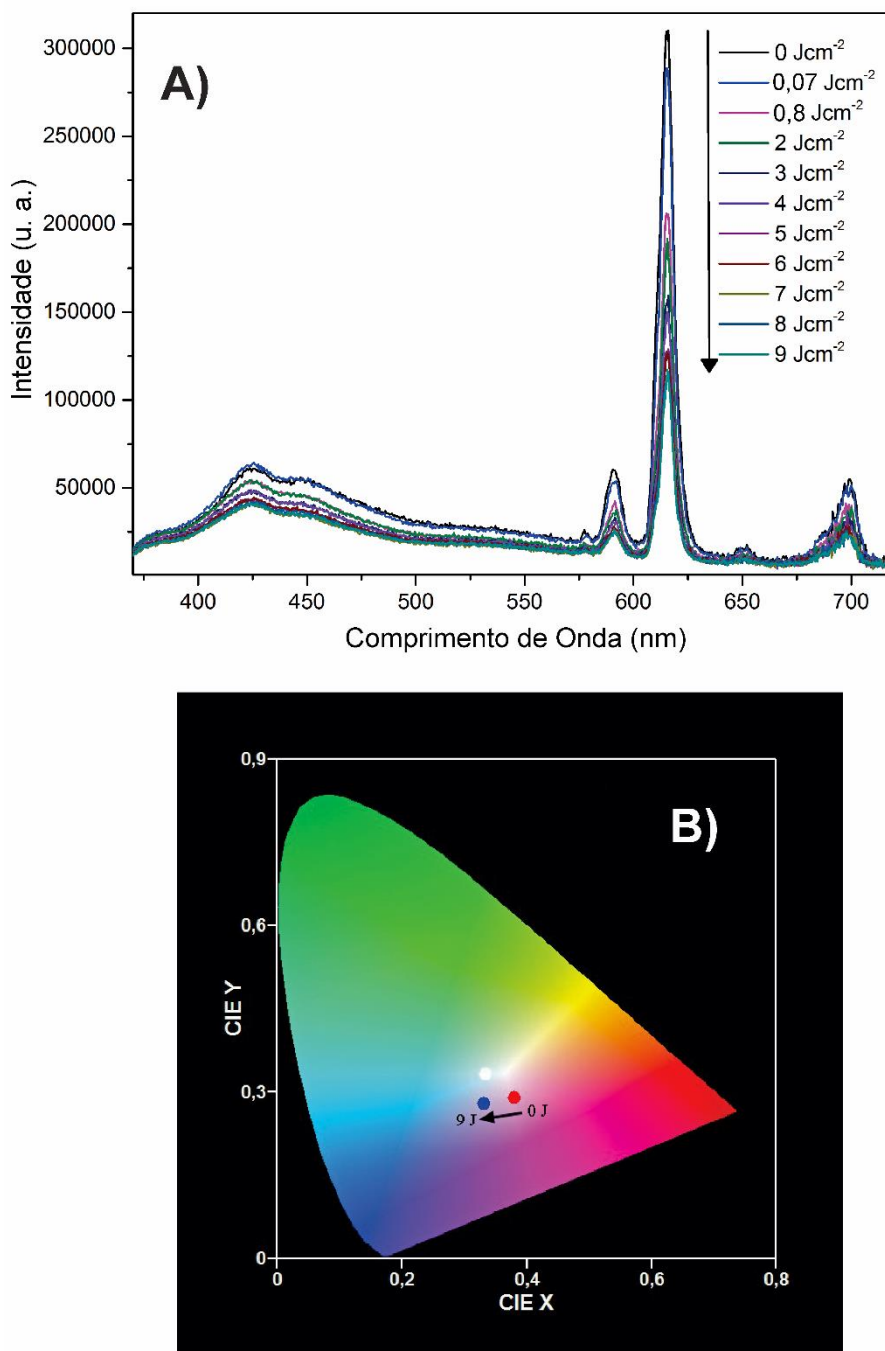


Figura 59: (A) Espectros de emissão dependentes da dose para o Zn (BDC) (dpNDI):2% Eu após a irradiação com radiação UV-B variável (0-9 J.cm⁻²) e (B) coordenadas CIE calculadas usando o software GoCIE correspondente a radiação UV-B aplicada.

Outra propriedade interessante decorrente da sensibilidade do material a luz UV-B é a sintonização de cor ocasionada pela alteração do perfil do espectro de emissão na faixa de 370-720 nm. A contribuição sinérgica entre as propriedades ópticas do európio e os ligantes orgânicos presentes na estrutura proporciona, após exposição à radiação ultravioleta, um padrão de cor gerada com as mudanças espectrais que se relaciona diretamente com a dose utilizada. A Figura 59b, ilustra o diagrama de cromaticidade segundo o sistema CIE (Comissão

Internacional de Iluminação) para esta mudança de cor correlacionada com as coordenadas(x,y) que variam de 0,38 a 0,33 (x) e 0,286 a 0,276 (y), o valor completo dessas coordenadas foram obtidas utilizando o *Spectra Lux Software* (Santa-Cruz, P. A.; Teles, F. S.; Spectra Lux Software v.2.0, 2003) e são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Coordenadas de cor CIE das amostras em diferentes dosagens de radiação UV-B

Dosagem (Jcm ⁻²)	Coordenadas CIE	
	X	Y
0	0,382	0,286
0,07	0,371	0,279
0,8	0,358	0,272
2	0,348	0,272
3	0,343	0,273
4	0,340	0,272
5	0,335	0,273
6	0,335	0,273
7	0,335	0,273
8	0,331	0,274
9	0,330	0,276

Sousa et al produziram '*intelligent papers*' a partir de complexos baseados em Eu³⁺ e demonstraram sensibilidade de ~70% na região UV-B (Sousa *et al.*, 2016), enquanto Souza et al usaram metanoseleninato e 1,10-fenantrolina para formar complexos de lantanídeos, após submeter esse material a radiação de 394 nm por 10 horas foi observada uma redução de aproximadamente 51% na intensidade de emissão (Souza *et al.*, 2012). Liu et al. sintetizaram um polímero coordenado com urânio sensível à radiação UV, sua sensibilidade foi investigada por meio da coleta do espectro de luminescência após exposição contínua à radiação UV, esse material prodziu uma redução da intensidade de luminescência de 77,6% (Liu *et al.*, 2018). Isso demonstra o maior potencial da MOF Zn(BDC)(dpNDI):2%Eu em comparação com outros materiais, já que foi possível obter uma diminuição de ~92% na intensidade luminescente, conforme observado na Figura 59a.

A partir desses dados, é possível destacar que o material desenvolve comportamento similar a materiais fotocrômicos com deslocamento do vermelho para o azul ao se comparar o

início da irradiação referente a dose de 0 Jcm^{-2} ao final com dose de 9 Jcm^{-2} , demonstrado de forma simplificada na Figura 59b as cores referentes a esses extremos de doses de radiação. Vale destacar que vários materiais com luminescência sintonizável estão sendo desenvolvidos atualmente visando sua utilização na geração de lâmpadas com emissão de luz branca ou como dispositivos sensores. Tipicamente, grande parte destes dispositivos luminescentes são produzidos através de modulações moleculares compostos de matrizes baseadas na proporção e no tipo de íon lantanídeo adicionado ou por combinações entre ligantes orgânicos e metais de forma a obter a cor desejada pela exploração das propriedades ópticas do sistema (Kang, Zhang e Peng, 2015; Ma *et al.*, 2018; Meruga *et al.*, 2012; Nascimento, Do *et al.*, 2018; Wang e Chen, 2018; Zhao, Zhang e Zhang, 2016), sugerindo assim que o material em destaque é bastante promissor na composição de dispositivos óticos.

A análise quantitativa do fenômeno de perda da luminescência foi avaliado através da intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Figura 60a) e $\pi^* \rightarrow \pi$ (Figura 60b), em função da energia UVB aplicada, utilizando a relação $[(I_0 - I)/I_0]\%$, onde I_0 é a intensidade de luminescência inicial, I é a intensidade de luminescência após irradiação pela energia UV (Han *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2018; Xie *et al.*, 2017). O gráfico da Figura 60a revela um decréscimo no sinal da intensidade de emissão de 11% com apenas a irradiação de $0,07 \text{ Jcm}^{-2}$ e entre as últimas doses (7, 8 e 9 Jcm^{-2}) houve variação de 65%, 64% e 65%, respectivamente, refletindo que o material já se encontra em seu limite de quantificação, dada essa oscilação nas ultimas doses. Por outro lado, a Figura 60b mostra que o decaimento foi observado para a dose de $0,8 \text{ Jcm}^{-2}$ com variação de 16% da intensidade inicial. Para as três últimas doses aplicadas houve também uma oscilação no teor de redução de luminescência, sendo de 67%, 68% e 65% para as doses de 7, 8 e 9 Jcm^{-2} , respectivamente, corroborando assim que irradiações superiores a 9 Jcm^{-2} não refletirão em respostas matematicamente conclusivas, já que seus valores aparentam se encontrar dentro da estabilidade.

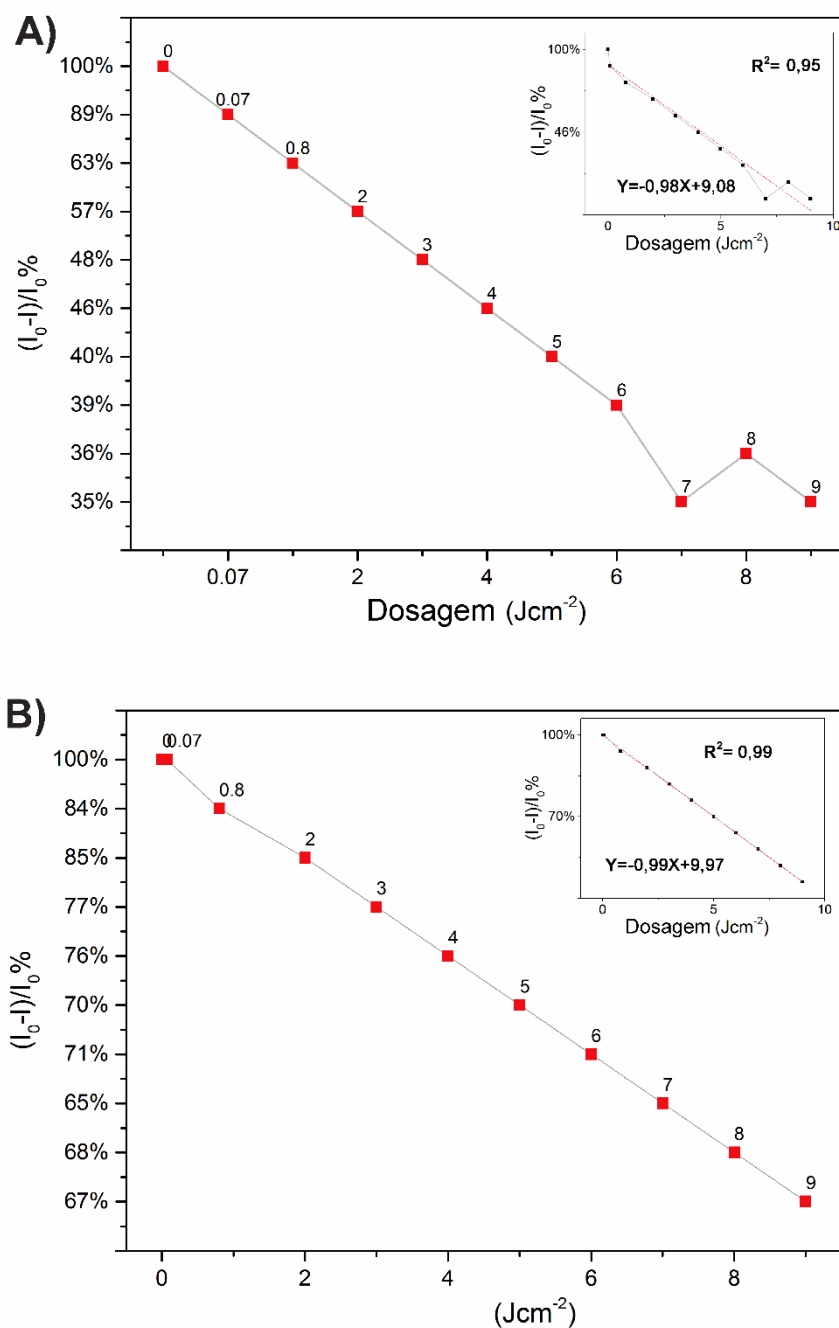


Figura 60: Correlação entre a intensidade de luminescência e a dose de radiação UVB para Zn(BDC)(dpNDI):2%Eu monitorando as transições (A) $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e (B) $\pi^* \rightarrow \pi$.

A sensibilidade do material a dose de irradiação foi examinada por um ajuste linear, obtendo como resposta uma correlação linear para as transições $\pi^* \rightarrow \pi$ ($R^2=0,99$) e para $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ($R^2=0,96$), os parâmetros do ajuste são apresentados na Table S2, tendo assim a relação direta entre dose e resposta matemática a esta irradiação através do uso da equação linear fornecida pelo ajuste da reta após análise de ambas as regiões de transição.

Tabela 6: Parâmetros da curva de regressão linear.

Parâmetros	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
Intercepto	9,97 ($\pm 3,45 \times 10^{-2}$)	9,08 ($\pm 3,23 \times 10^{-1}$)
Inclinação da Reta	$-9,96 \times 10^{-1}$ ($\pm 6,78 \times 10^{-3}$)	$-9,78 \times 10^{-1}$ ($\pm 6,34 \times 10^{-2}$)
Coeficiente de Determinação (R^2)	0,9995	0,9595

Visando compreender o processo de reutilização do sensor, foram avaliados os valores experimentais para os parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4), taxas radiativas (A_{rad}) e a razão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($R_{02/01}$) para o composto Zn(BDC)(dpNDI):2%Eu antes e após a exposição à radiação UVB e após o seu tratamento de recuperação (Tabela 7). É possível observar que os valores dos parâmetros de luminescência do material após exposição a luz UVB são diferentes, indicando que a exposição à radiação altera significativamente as propriedades fotofísicas do material. A recuperação do composto após o tratamento fica evidenciada pela observação de valores experimentais muito semelhantes aos obtidos para o polímero de coordenação Zn(BDC)(dpNDI):2%Eu antes da exposição à radiação UVB. É importante salientar que o parâmetro $R_{02/01}$ está intimamente relacionado à simetria do íon európio trivalente. Desta forma, a similaridade entre os resultados para $R_{02/01}(\text{após UVB}) = 4,50$ e $R_{02/01}(\text{tratado}) = 4,19$ sugere fortemente que o material pode ser reciclado.

Tabela 7: Parâmetros de intensidade experimental Ω_2 e Ω_4 , taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nr}), e razão da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($R_{02/01}$) para Zn(BDC)(dpNDI):2%Eu antes, após exposição UVB e após o tratamento de recuperação do sensor.

	Parâmetros de Intensidade (10^{-20} cm^{-2})		$A_{rad}(s^{-1})$	$R_{02/01}$
	Ω_2	Ω_4		
Antes UVB	7,93	5,52	397,79	4,50
Após UVB	6,18	6,19	365,11	3,51
Tratado ^(a)	7,39	5,31	376,42	4,19

O processo de reciclagem do material também foi avaliado sob diferentes condições de tratamento, a fim de identificar os fatores predominantes para recuperação da amostra. Para isto, o composto metalorgânico foi exposto a três condições distintas de tratamento por 30 minutos

após 10 ciclos de irradiação com UVB: a) temperatura ambiente por 24 horas (sem tratamento); b) condições de vácuo, c) aquecimento (120 °C) e d) combinação de vácuo e aquecimento (120 °C), que foram monitorados utilizando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em seus espectros de emissão após outros 10 ciclos de irradiação sucessiva (Figura 61). Os experimentos revelaram que apenas o método combinado de reciclagem usando vácuo e aquecimento (Figura 61d) confere ao material a propriedade original de sensoriamento, que foi o melhor método para recuperar o sensor enquanto retinha suas propriedades originais.

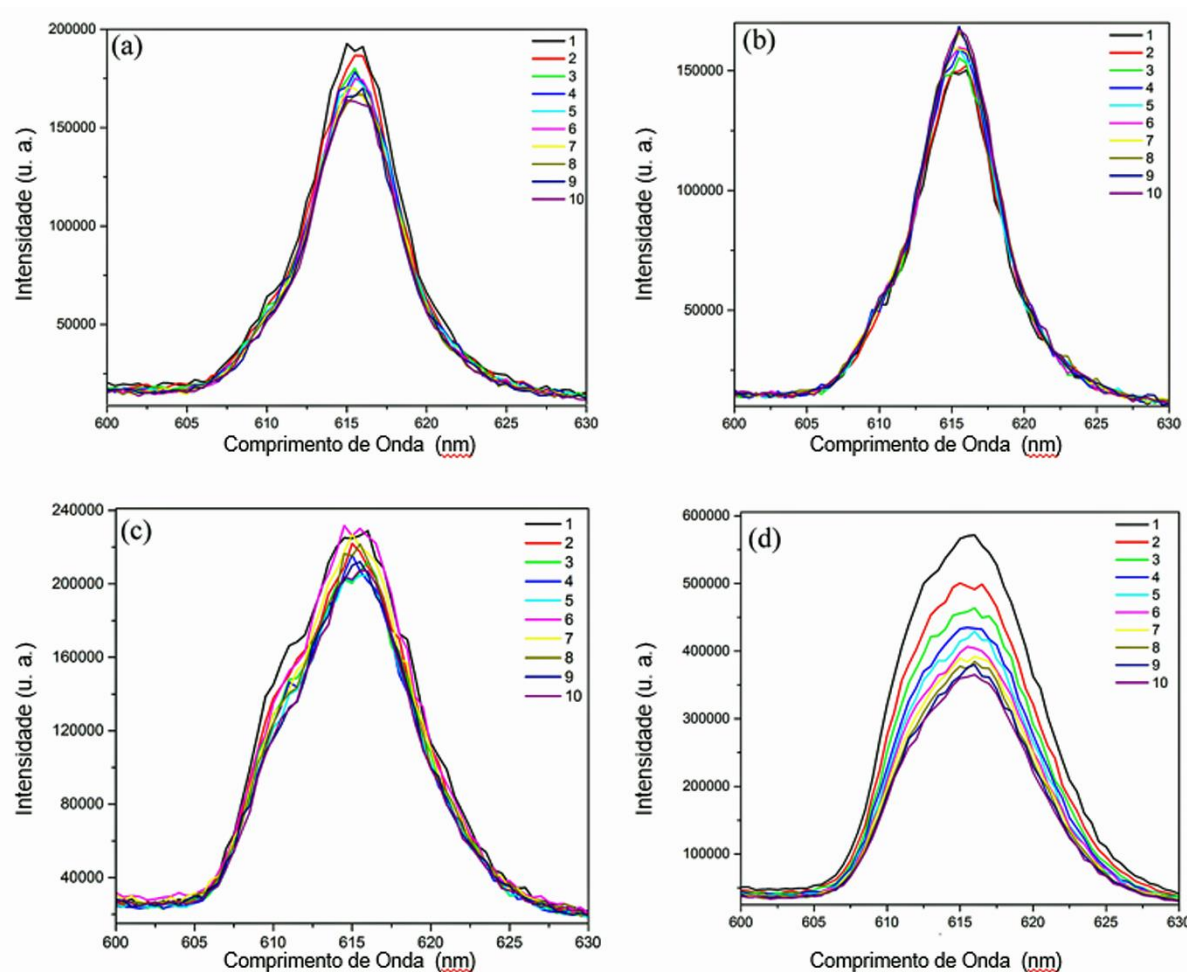


Figura 61: Avaliação da propriedade de recuperação do sensor através da monitorização da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ após 10 ciclos de irradiação UV utilizando diferentes tratamentos: (a) temperatura ambiente e pressão durante 24 horas, (b) após 30 minutos sob vácuo, (c) após 30 minutos sob aquecimento (120 °C) e (d) combinação de vácuo e aquecimento (120 °C).

A partir do espectro de emissão do Eu^{3+} foi possível verificar as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-4$) após a irradiação. A razão das transições $R_{02/01}$ deve fornecer informações sobre o comportamento da simetria do ambiente do íon Eu^{3+} (Binnemans, 2015). A Tabela 8 apresenta estas proporções em termos percentuais ($\%R_{02/01}$), sendo 0% a amostra pré-dose com manutenção da simetria e os demais teores, a variação percentual em relação ao material inicial,

com a dose de 9 J.cm^{-2} observou-se uma mudança da simetria de 23% em relação a MOF com dose de 0 J.cm^{-2} . Após a irradiação máxima, o material foi condicionado a um tratamento para recuperação do mesmo por 30 minutos, retornando a diferença de simetria de apenas 6,89% (linha azul na Tabela 8) indicando o retorno de sua simetria mesmo no pequeno intervalo utilizado para regenerar a MOF.

Tabela 8: Valores experimentais da razão $R_{02/01}$ em termos percentuais em função da dose de UVB.

Dosagem (J.cm^{-2})	$R_{02/01}(\%)$
0	0
0,07	0,79
0,8	6,34
2	9,64
3	13,68
4	15,78
5	17,44
6	20,32
7	21,07
8	22,19
9	23,01
0	6,89

2.5.3.2 Mecanismo de atuação do sensor

Considerando que a rede metalorgânica obtida é uma estrutura entrelaçada com dupla interpenetração, que permite deslocamento da configuração da sua rede para acomodar melhor o hospedeiro, podendo alterar a orientação e distância das ligações, levando a diferentes simetrias e diferentes tamanhos de poros (Takashima *et al.*, 2011). O ligante 1,4-benzenodicarboxílico (1,4- H_2BDC) já foi amplamente utilizado para obtenção de polímeros de coordenação com a série dos lantanídeos, sendo já reportada a avaliação da estabilidade de emissão dessas redes sob radiação UV mesmo após monitoramento por mais de 20 h (Bernot *et al.*, 2008). Enquanto que derivados do ligante NDI são utilizados para construção de redes com propriedades fotocromicas, sendo já conhecida sua capacidade de formação de radicais após irradiação de luz (Garai, Mallick e Banerjee, 2016; Liao *et al.*, 2015; Wei *et al.*, 2018; Xie *et*

al., 2016; Xu *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2017). As primeiras MOFs descritas com capacidade de determinação dosimétrica de radiação UV foram publicadas recentemente e em ambos os materiais o mecanismo envolveu formação de radicais (Li *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2018).

O mecanismo mais comumente abordado entre os polímeros de coordenação e óxidos que possuem habilidade como sensor de radiação UV envolve fenômeno de degradação (Gameiro *et al.*, 2002, 2003; Nehete *et al.*, 2017; Sousa *et al.*, 2016; Souza *et al.*, 2012). Enquanto que a MOF obtida nesse trabalho mostrou capacidade de ser reutilizada após o tratamento com vácuo e temperatura.

Já foi relatado na literatura envolvendo material fotocromico com o grupo NDI atribuições com relação a banda de absorção, a região próxima a 500 nm relativa à transferência de elétrons intermoleculares (ET) devido ao empilhamento π - π do NDI, já em torno de 650 nm se refere a banda de transferência de carga intervalência (IVCT) e em 800 nm para a geração de radicais fotoinduzidos de ligantes do NDI (Zhang *et al.*, 2017, Figura 62).

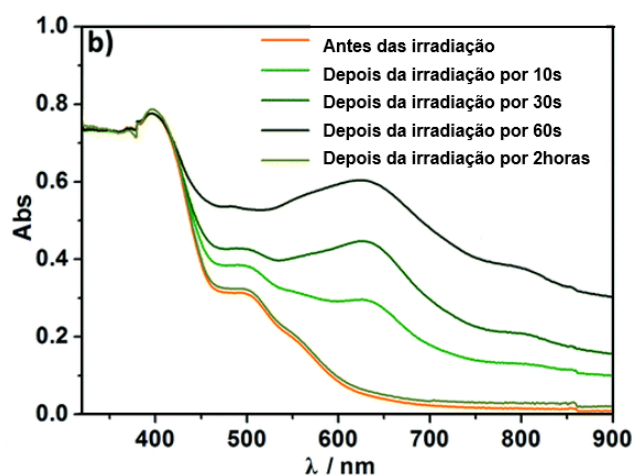


Figura 62: Espectro de absorção adaptado de Zhang *et al.*, 2017.

O espectro de absorbância na faixa de 200 nm a 1000 nm é mostrado na Figura 63, juntamente com a deconvolução na região compreendida entre 200 nm e 420 nm. Conforme observado, na região de deconvolução existem várias regiões no qual o material poderia absorver, a escolhida pelo trabalho foi a com máximo em 295 nm observado na deconvolução realizada antes da irradiação.

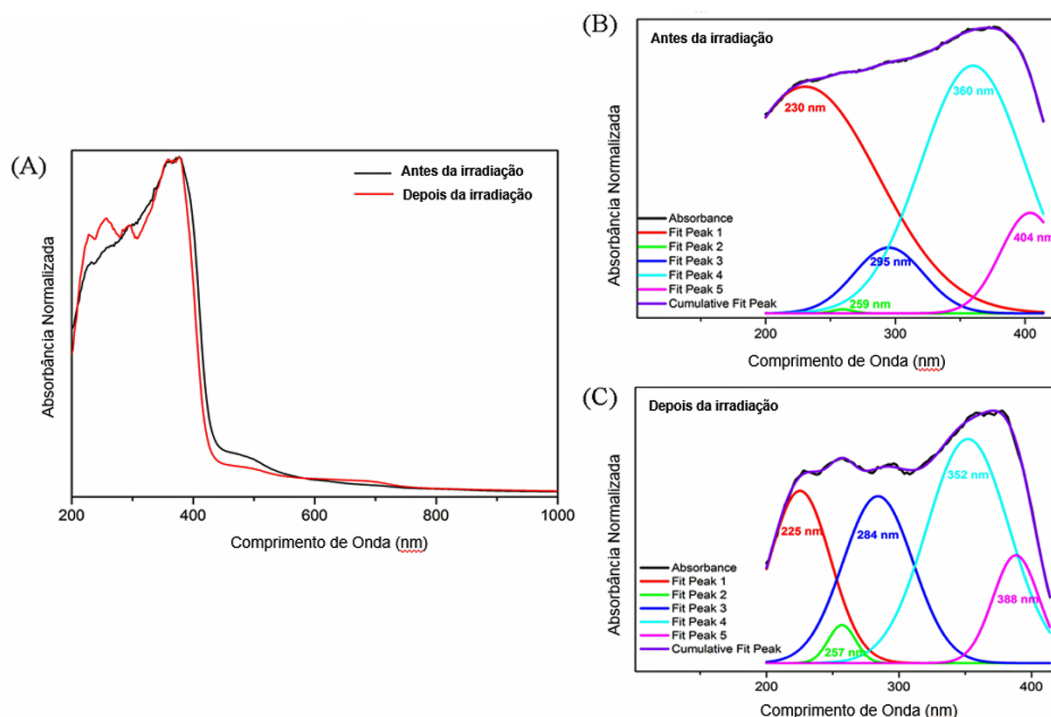


Figura 63: (A) Espectro de absorbância na faixa de 200 nm – 1000 nm da MOF e deconvolução do espectro de absorbância na faixa de 200 nm – 420 nm (B) antes e (C) após a irradiação.

O espectro de absorbância é mostrado em ampliação na região entre 400 nm a 1000 nm da MOF antes e após exposição à radiação UV na Figura 64a, a linha em vermelho mostra o material depois da irradiação, na região em torno de 500 nm (1) é verificado uma diminuição da banda que corresponde ao empilhamento π - π , condizendo com o fato da molécula sofrer mudança em sua orientação levando a uma molécula distorcida, diminuindo assim a transferência de elétrons por esse mecanismo.

O espectro ainda mostra um sinal próximo a 700 nm (2) para a banda de IVCT que aumenta e a 800 nm (3) a banda desaparece. Para confirmar estes resultados, os valores do *band gap* óptico foram calculados com base no modelo de Tauc (Sarkar *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2017), aplicados aos espectros de refletância. Os gráficos foram gerados utilizando a equação $[F(R_{\infty}) \cdot h\nu]^{1/n}$ vs. $h\nu$, com $n=2$ e $n=1/2$ para a transição permitida indireta e direta, respectivamente (Figura 64b e Figura 64c). Antes da radiação (linha cor de vinho) o *band gap* indireto (Figura 64b) era de 1,25 eV e o *band gap* direto (Figura 64c) de 1,33 eV, correspondendo a 992 nm e 932 nm, respectivamente, no espectro de absorbância. Essa faixa de absorção corresponde justamente a região de produção dos radicais.

Após a irradiação (linha azul), os *band gap* indireto e direto passaram a ser 1,49 eV e 1,60 eV, respectivamente, correspondendo a 832 nm e 775 nm no espectro de absorção, indicando exatamente que houve um aumento na formação de radicais, diminuindo assim a

absorbância e em contraste um aumento da banda da transferência de elétrons por IVCT já que o primeiro *band gap* após a irradiação compreende precisamente a essa banda IVCT. Esse aumento no *band gap* já poderia ser previsto, devido à mudança de cor do material, conforme mostrado anteriormente no diagrama de cromaticidade.

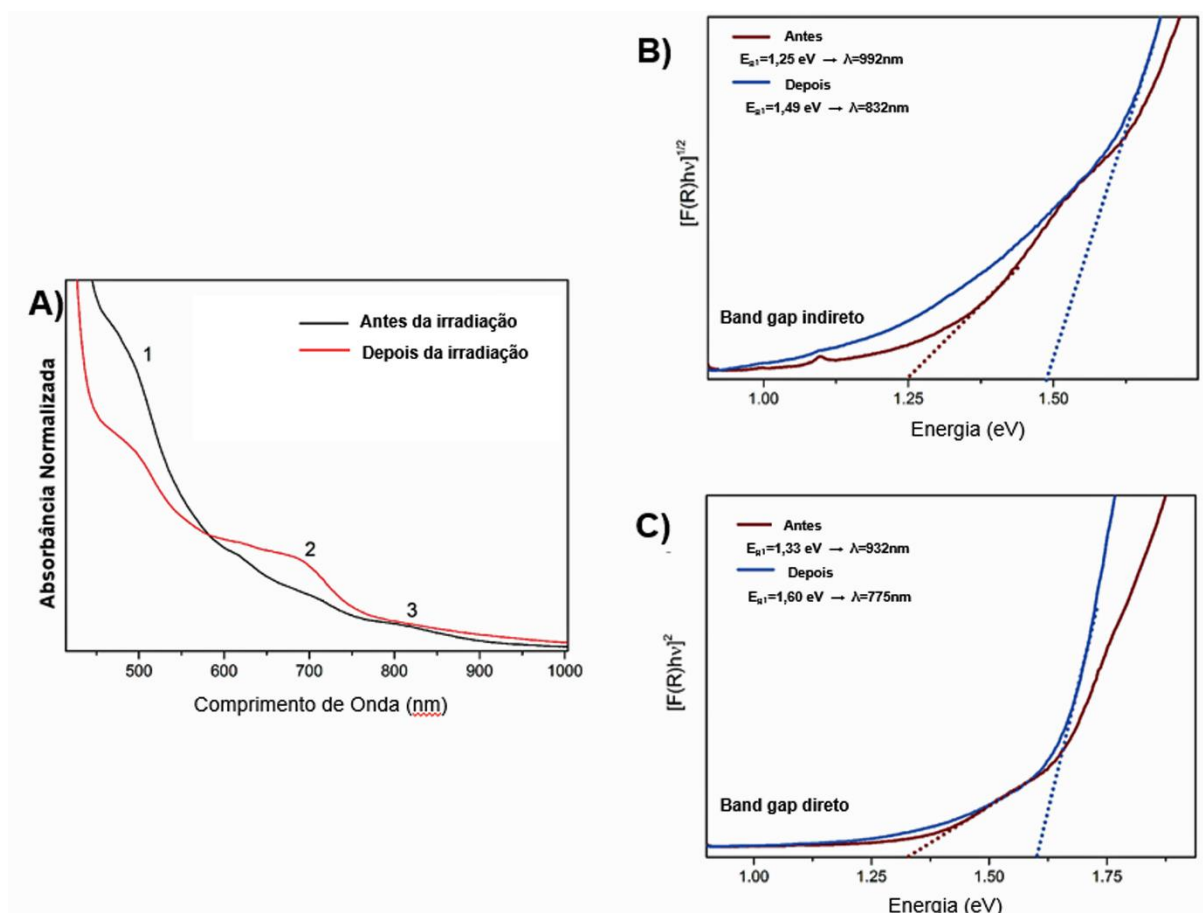


Figura 64: (A) Espectro de absorção da amostra Zn(BDC)(dpNDI):2%Eu com ampliação entre 420-1000 nm; (B) *band gap* indireto antes e após exposição à radiação UV (C) *band gap* direto antes e após exposição à radiação UV.

Os valores dos níveis de energia calculados a partir dos espectros de absorção e emissão são mostrados na Tabela 9, corroborando com o mecanismo proposto, onde a banda de transferência de carga de metal para ligante (LMCT) absorve energia, ocorrendo sensibilização do íon európio pela transferência dessa energia absorvida. Um mecanismo similar ao fotocromismo com deslocamento para o azul ocorre, com diminuição da emissão devido à incidência de alta energia (ultravioleta) que gera um estado de valência caracterizado pela formação da nova banda IVCT no espectro de absorção (Clarke *et al.*, 2018; Hua *et al.*, 2018; Noto *et al.*, 2018). Além disso, houve um aumento na formação de radicais fotoinduzidos na molécula do NDI, conforme observado pelo espectro de absorção e *band gap*. A Figura 65

apresenta um mecanismo hipotético que representa o efeito da desativação da luminescência do íon európio para a banda IVCT, gerando assim a propriedade de detecção de radiação UVB observada para o material.

Tabela 9: Diagrama de níveis de energia das espécies envolvidas depois da irradiação da MOF Zn(BDC)(dpNDI):2%Eu.

	λ (nm)	E (10^3 cm^{-1})	E (eV)
LMCT	295	33.9	4,2
Eu ³⁺	699-577,5	14,3-13,1	1,8-2,1
IVCT	581-761	17,2-13,1	2,1-1,6

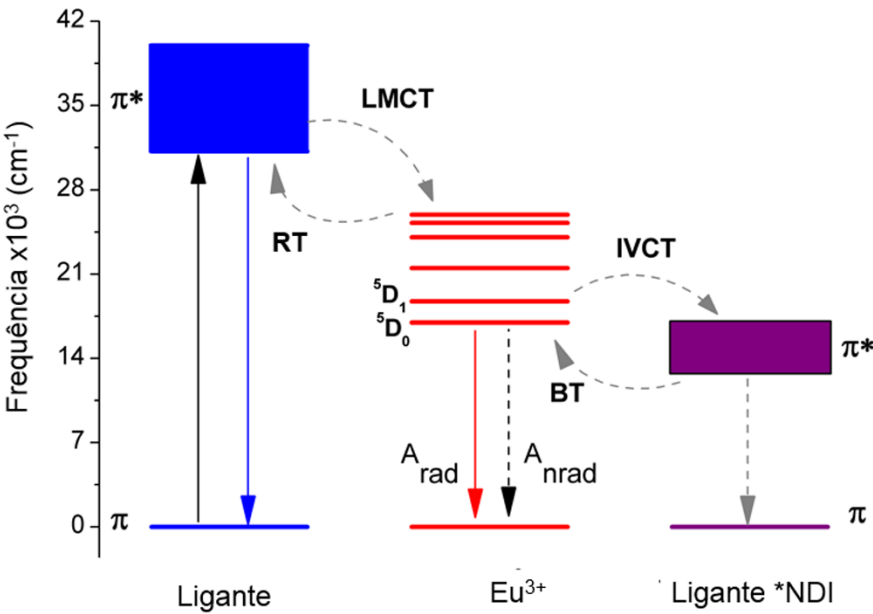


Figura 65: Diagrama de níveis de energia proposto para a MOF Zn(BDC)(dpNDI):2%Eu apresentando os possíveis processos de transferência energética intramolecular (LMCT: transferência de carga do ligante para o metal, IVCT: transferência de carga intervalência e RT: retrotransferência).

2.6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, apresentamos uma metodologia eficiente para desenvolvimento das estruturas metalorgânicas dopadas com európio $\text{Zn(BDC)(dpNDI)(DMF):x\% Eu}^{3+}$ ($x = 1, 2$ e 5) utilizando o método solvotérmico para o seu preparo. O processo de obtenção dessas redes foi acompanhado pelas análises de raios-X, IV, TGA e MEV/EDS.

Os sistemas sintetizados possuem excelentes propriedades fotofísicas, como vida útil alta, largura de linha estreita e o alto grau de pureza de cor proveniente das propriedades dopadas com Eu^{3+} .

A MOF $\text{Zn(BDC)(dpNDI):2\%Eu}$ mostrou-se eficiente como um sensor preciso após o acúmulo de doses de radiação UV, podendo ser considerado um dosímetro quantitativo de radiação ultravioleta. O mecanismo proposto para o fenômeno de sensoriamento foi investigado usando espectroscopia de absorção e espectroscopia de reflectância para as variações de energia envolvidas no material antes e depois do contato com a dose máxima de radiação UV, levando à proposição de um mecanismo de extinção de luminescência pela geração de radicais e através do processo de transferência de carga intervalência (IVCT).

Além disso, o $\text{Zn(BDC)(dpNDI):2\%Eu}$ exibiu propriedade de ajuste de cor após exposição à radiação estudada, integrando ao material a característica de luz branca gerada por sólidos.

2.7 PERSPECTIVAS

Diante do potencial desse material, algumas etapas são sugeridas:

- ❖ Analisar a resposta do material e eficiência nas regiões UV-A e UV-C;
- ❖ Criar um dispositivo aplicável que sirva como dosímetro de radiação ultravioleta;
- ❖ Investigar sua sensibilidade a radiação gama e/ou ativação prévia por radiação gama;
- ❖ Investigar sua sensibilidade a raios-X;
- ❖ Realizar avaliação de biocompatibilidade da MOF;
- ❖ Checar a resposta da MOF ao aquecimento e ao aumento de pressão.

REFERÊNCIAS

- ABDELHAMEED, R. M. *et al.* Designing near-infrared and visible light emitters by postsynthetic modification of Ln^{+3} -IRMOF-3. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2014, n. 31, p. 5285–5295, 2014.
- _____. Building Light-Emitting Metal-Organic Frameworks by Post-Synthetic Modification. *ChemistrySelect*, v. 2, n. 1, p. 136–139, 2017.
- _____. Engineering lanthanide-optical centres in IRMOF-3 by post-synthetic modification. *New Journal of Chemistry*, v. 39, n. 6, p. 4249–4253, 2015.
- _____. Luminescent Nanothermometers Obtained by Post-Synthetic Modification of Metal-Organic Framework MIL-68. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2019, n. 10, p. 1354–1359, 2019.
- Acikel, S. M.; Senay, R. H.; Akgol, S.; Aslan, A.. Removal of Acid Black 210 Dye from Leather Dyeing Effluent using Spherical Particles of P(HEMA-GMA)IDA-Cr(III) Hydrogel Membrane. *Journal of the society of Leather Technologists and Chemists*, 101, 135-142, 2017.
- Ahmed, Enas M.. Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6, 105-121, 2015.
- Akhtar, Muhammad Faheem; Hanif, Muhammad, Ranjha, Nazar Muhammad. Methods of synthesis of hydrogels ... A review. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 24, 554-559, 2016.
- ALLEN, J. Ultraviolet Radiation: How it affects life on earth. *International Journal of Science and Research*, v. 6, n. 8, p. 1090, 2017.
- Anpo, Masakazu; Che, Michel. Applications of Photoluminescence Techniques to the Characterization of Solid Surfaces in Relation to Adsorption, Catalysis, and Photocatalysis. *Advances in Catalysis*, 44, 119-257, 1999.
- ARIYAWANSA, G. *et al.* Normal incidence detection of ultraviolet , visible , and mid-infrared radiation in a single GaAs / AlGaAs device. *Optics Letters*, v. 34, n. 13, p. 2036–2038, 2009.
- Banfill, P. F. G. The Rheology of Fresh Mortar - A Review. Paper presented at 6th Brazilian and 1st International Symposium on Mortar Technology, 73-82, 2005.
- Bennett, C. O.; Meyers, J. E. Fenômenos de Transporte: quantidade de movimento, calor e massa. McGraw-Hill do Brasil, São Paulo, 1982.
- BERNOT, K. *et al.* Structural and Luminescent Properties of Micro- and Nanosized Particles of Lanthanide Terephthalate Coordination Polymers. *Inorganic Chemistry*, v. 47, n. 9, p. 3700–3708, 2008.
- Betoli, Andrea Murillo. Influência dos polímeros MHEC e EVA na hidratação e comportamento reológico de pastas de cimento Portland. Tese. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*,

v. 295, p. 1–45, 2015.

Binnemans, Koen. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 1-45, 2015.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. Springer, 1994.

BLAUSTEIN, A. R. *et al.* Ultraviolet radiation, toxic chemicals and amphibian population declines. v. 9, n. 2, p. 123–140, 2015.

Bohnenstiehl, S. D.; Susner, M. A.; Yang, Y.; Collings, E. W.; Sumption, M. D.; Rindfleisch, M. A.; Boone, R.. Carbon doping of MgB_2 by toluene and malic-acid-in-toluene. *Physica C*, 471, 108-111, 2011.

BOUCHAALA, R. Nanoparticules organiques fluorescentes à base de lipides: intégrité et relargage de principes actifs in vitro et in vivo. [s.l.] Université de Strasbourg, 2017.

Braslavsky S. E.. Glossary of terms used in Photochemistry 3(rd) Edition (IUPAC Recommendations 2006). *Pure Appl. Chem.*, 79, 293-465, 2007.

Brito, H. F.; Malta, O. M. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotonio, E. E. S.. Luminescence phenomena involving metal enolates. *PATAI's Chemistry of Functional Groups*, John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

Bünzli, J. -C. G.. Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging. *Chem. Rev.*, 110, 2729-2755, 2010.

Bünzli, J. -C. G.. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 293-294, 19-47, 2015.

Bünzli, J. -C. G.; Comby, S.; Chauvin, A. –S.; Vandevyver, Caroline D. B.. New Opportunities for Lanthanide Luminescence. *Journal of Rare Earths*, 25, 257-274, 2007.

Bünzli, J. -C. G.; Eliseeva, S. V., et al. Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects. *Springer Series on Fluorescence*, 7, 2011.

Carvalho, Antonio José F.. Caracterização de Géis Termorreversíveis de SEBS. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 10, 1-7, 2000.

Cassu, Silvana Navarro; Felisberti, Maria Isabel. Comportamento Dinâmico-Mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas. *Quim. Nova*, V. 28, Nº. 2, 255-263, 2005.

Chai, Qinyuan; Jiao, Yang; Yu, Xinjun. Hydrogels for Biomedical Applications: Their Characteristics and the Mechanisms behind Them. *Gels*, 3, 1, 6-20, 2017.

CHATTERJEE, A. *et al.* Peculiarities of the current-voltage and capacitance-voltage characteristics of plasma etched GaN and their relevance to n-GaN Schottky photodetectors. *Journal of Applied Physics*, v. 124, n. 10, 2018.

Chen, Wenjing; Jiang, Yanhong; Ding, Xuesong; Yan, Chaoguo; Han, Baohang. Synthesis of Highly Stable Porous Metal-Iminodiacetic Acid Gels from a Novel IDA Compound. *Chinese Journal Chemistry*, 34, 617-623, 2016.

Chhabra, R. P.; Richardson, J. F. *Now-newtonian flow applied rheology: engineering applications*. Elsevier, 2ª ed. Butterworth-Heinemann, 2008.

CLARKE, R. M. *et al.* Exploiting exciton coupling of ligand radical intervalence charge transfer transitions to tune nir absorption. *Chemical Science*, v. 9, n. 6, p. 1610–1620, 2018.

Conelly, Neil G.; Damhus, Ture; Hartshorn, Richard M.; Hutton, Alan T.. *Nomenclature of Inorganic Chemistry-IUPAC Recommendations*. Cambridge, RSCPublishing, 2005.

CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. 2nd. ed. [s.l.] Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978.

D'ORAZIO, J. *et al.* UV radiation and the skin. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 14, n. 6, p. 12222–12248, 2013.

DINOLFO, P. H. *et al.* Rhenium-based molecular rectangles as frameworks for ligand-centered mixed valency and optical electron transfer. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 40, p. 12989–13001, 2004.

Ferreira, Gilvanete Maria. *Estudo das propriedades reológicas do sistema de cupuaçu-biopolímeros*. Tese. Programa de Pós-graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Departamento de Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FORDHAM, S. *et al.* Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Syntheses, Properties, and Potential Applications. *In: International Journal of Mechanics*. [s.l.: s.n.]. v. 10p. 1–27.

GAMEIRO, C. G. *et al.* Atomic force microscopy - A visual probe to characterize nanodosimetric devices. *Materials Characterization*, v. 50, n. 2–3, p. 109–116, 2003.

GAMEIRO, C. G. *et al.* Molecular dosimeter developed from high efficient rare-Earth complexes: UV-A, UV-B and UV-C responses. *Materials Science Forum*, v. 315–317, p. 249–256, 1999.

GAMEIRO, C. G. *et al.* Molecular UV dosimeters of lanthanide complex thin films: AFM as a function of ultraviolet exposure. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 344, n. 1–2, p. 385–388, 2002.

Gaponik, Nikolai; Herrmann, Anne-Kristin; Eychmüller, Alexander. Colloidal Nanocrystal-Based Gels and Aerogels: Material Aspects and Application Perspectives. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 8-17, 2012.

GARAI, B.; MALLICK, A.; BANERJEE, R. Photochromic metal-organic frameworks for inkless and erasable printing. *Chemical Science*, v. 7, n. 3, p. 2195–2200, 2016.

Góis, Maurício. *Chefia e Liderança*. IOB. Editora Proêxito, 1983.

Guenet, J. –M. Organogels Thermodynamics, Structure, Solvent Role, and Properties. Springer International Publishing, 1, 2016.

Guo, Mao Xia; Yang, Liu; Jiang, Zhong Wei; Peng, Zhe Wei; Li, Yuan Fang. Al-based metal-organic gels for selective fluorescence recognition of hydroxyl nitro aromatic compounds. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 187, 43-48, 2017.

HAN, J. M. *et al.* Low dose detection of γ radiation via solvent assisted fluorescence quenching. *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, n. 13, p. 5090–5096, 2014.

Harimech, Pascal K.; Hartmann, Raimo; Rejman, Joanna; del Pino, Pablo; -Gil, Pilar Rivera; Parak, Wolfgang J.. Encapsulated enzymes with integrated fluorescence-control of enzymatic activity. *J. Mater. Chem. B*, 3, 2801-2807, 2015.

Haxel, Gordon B.; Hedrick, James B.; Orris, Greta J.. < <https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>>, visitado em 15/07/2019.

He, Bin; Zeng, Jing; Nie, Yu; Ji, Li; Wang, Rui; Li, Yuan; Wu, Yao; Li, Li; Wang, Gang; Luo, Xianglin; Zhang, Zhirong; Gu, Zhongwei. In situ Gelation of Supramolecular Hydrogel for Anti-Tumor Drug Delivery. *Macromolecular Bioscience*, 9, 1169-1175, 2009.

Hiratsuka, Renato Satoshi; Santilli, Celso Valentim; Pulcinelli, Sandra Helena. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química nova*, 18, 1995.

HUA, C. *et al.* Through-Space Intervalence Charge Transfer as a Mechanism for Charge Delocalization in Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, v. 140, n. 21, p. 6622–6630, 2018.

Hummert, Markus; Schumann, Herbert; Domínguez, Sixto. Novel lanthanide–iminodiacetate frameworks with hexagonal pores. *Inorganic Chemistry Communications*, 11, 862-864, 2008.

IBBOTSON, S. H. A Perspective on the Use of NB-UVB Phototherapy vs. PUVA Photochemotherapy. *Frontiers in Medicine*, v. 5, n. July, p. 1–8, 2018.

JIN, G. *et al.* Pyrolytic synthesis and luminescence of porous lanthanide Eu-MOF. *Luminescence*, v. 31, n. 1, p. 190–194, 2016.

Jones, R. G. *et al.* Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials-IUPAC Recommendations. *Pure and Applied Chemistry*, 79, 1801-1829, 2007.

KANG, F.; ZHANG, Y.; PENG, M. Controlling the energy transfer via multi luminescent centers to achieve white light/tunable emissions in a single-phased X2-type $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ phosphor for ultraviolet converted Leds. *Inorganic Chemistry*, v. 54, n. 4, p. 1462–1473, 2015.

Kavanagh, Gaynor M., Ross-Murphy, Simon B.. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 23, 533-562, 1998.

Kesavan, Mookkandi Palsamy; Ayyanaar, Srinivasan; Lenin, Nayagam; Sankarganesh, Murugesan; Raja, Jeyaraj Dhavethu; Rajesh, Jegathalaprathaban. One pot synthesis of new poly(vinyl alcohol) blended natural polymer based magnetic hydrogel beads: Controlled natural anticancer alkaloid delivery system. *Journal of Biomedical Materials Research*, 543-551, 2018.

Kremer, Carlos; Morales, Paula; Torres, Julia; Castiglioni, Jorge; González-Platas, Javier; KRENO, L. E. *et al.* Metal-organic framework materials as chemical sensors. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 2, p. 1105–1125, 2012.

Latva, M.; Takalo, H.; Mukkala, V.-M.; Matachescu, C.; Rodríguez-Ubis, J. C.; Kankare, J. J.. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *Journal of Luminescence*, 75, 149-169, 1997.

LEES, A. M. J. *et al.* Solution and solid-state structures of lanthanide nitrate complexes with [(MeO)₂P(O)]₂C(OH)R (R = Me, tBu). *Inorganica Chimica Acta*, v. 312, n. 1–2, p. 170–182, 2001.

LI, X. *et al.* Monitoring Ultraviolet Radiation Dosage Based on a Luminescent Lanthanide Metal-Organic Framework. *Inorganic Chemistry*, v. 57, n. 15, p. 8714–8717, 2018.

LIAO, J. Z. *et al.* Multifunctional radical-doped polyoxometalate-based host-guest material: Photochromism and photocatalytic activity. *Inorganic Chemistry*, v. 54, n. 9, p. 4345–4350, 2015.

LIMA, P. P. *et al.* Spectroscopic study of a UV-photostable organic-inorganic hybrids incorporating an Eu³⁺ β-diketonate complex. *ChemPhysChem*, v. 7, n. 3, p. 735–746, 2006.

LIN, Y. *et al.* Preparation of Y³⁺ - and La³⁺ -doped ZIF-8 Crystals and the Fluorescence Sensing of Amines. *Chemistry Letters*, v. 44, n. 7, p. 887–889, 2015.

Liu, Guokui; Jacquier, Bernard. *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. Tsinghua University Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.

LIU, W. *et al.* Highly sensitive detection of UV radiation using a uranium coordination polymer. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 10, n. 5, p. 4844–4850, 2018.

Lorandi, Natália P.; Cioffi, Maria Odila H.; Júnior, Heitor Ornaghi. *Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos*. Scientia Cum Industria, V. 4, Nº.13, 48-60, 2016.

Lozano, Virginia; Hernández, Rebeca; Ardá, Ana; Jiménez-Barbero, Jesús; Mijangos, Carmen; Pérez-Pérez, María-Jesús. An asparagine/tryptophan organogel showing a selective response towards fluoride anions. *J. Mater. Chem.*, 21, 8862-8870, 2011.

MA, J. *et al.* Tunable white-light emission of lanthanide(III) hybrid material based on hectorite. *Chinese Chemical Letters*, v. 29, n. 2, p. 321–324, 2018.

MA, L.; LIN, W. Unusual interlocking and interpenetration lead to highly porous and robust metal-organic frameworks. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 48, n. 20, p. 3637–3640, 2009.

Ma, Shuanhong; Yu, Bo; Pei, Xiaowei; Zhou, Feng. Structural hydrogels. *Polymer*, 98, 516-535, 2016.

MAHATA, P. *et al.* Luminescent rare-earth-based MOFs as optical sensors. *Dalton Transactions*, v. 46, n. 2, p. 301–328, 2017.

MALTA, O. L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, n. 42–44, p. 4770–4776, 2008.

Martínez-Calvo, M.; Kotova, O.; Möbius, M. E.; Bell, A. P.; McCabe, T.; Boland, John J.; Gunnlaugsson, Thorfinnur. Healable Luminescent Self-Assembly Supramolecular Metallogels Possessing Lanthanide (Eu/Tb) Dependent Rheological and Morphological Properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 1983-1992, 2015.

Martins, T. S.; Isolani, P. C.. Rare Earths: Industrial and Biological Applications. *Quimica Nova*, 28, 111-117, 2005.

MATSUMURA, Y.; ANANTHASWAMY, H. N. Toxic effects of ultraviolet radiation on the skin. *Toxicology and Applied Pharmacology*, v. 195, n. 3, p. 298–308, 2004.

MERUGA, J. M. *et al.* Security printing of covert quick response codes using upconverting nanoparticle inks. *Nanotechnology*, v. 23, n. 39, 2012.

MOKEEV, D.; ZARUBIN, A. The investigation of current sensitivity of the multielement ultraviolet detector based on GaAs. 2009 International Siberian Conference on Control and Communications, p. 162–165, 2009.

MOURA, R. T. *et al.* On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f-4f transitions in Eu³⁺ complexes based on the chemical bond overlap polarizability. *Journal of Luminescence*, v. 170, p. 420–430, 2016.

Müller, Andressa V.; Gonçalves, Márcia R.; Ramos, Luiz D.; Polo, André S.; Frin, Karina P. M.. A Importância do estado excitado ³MLCT de compostos de Ru(II), Re(I) e Ir(III) no desenvolvimento de fotossensores, OLEDs e fotorredução de CO₂. *Quim. Nova*, 40, 200-213, 2017.

Nakamoto, Kazuo. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 6^a Ed., 2009.

NARAYANAN, D. L.; SALADI, R. N.; FOX, J. L. Review: Ultraviolet radiation and skin cancer. *Int.J Dermatol.*, v. 49, n. 9, p. 978–986, 2010.

NASCIMENTO, J. F. S. DO *et al.* Solid-state tunable photoluminescence in gadolinium-organic frameworks: Effects of the Eu³⁺ content and co-doping with Tb³⁺. *New Journal of Chemistry*, v. 42, n. 7, p. 5514–5522, 2018.

NEHETE, S. V. *et al.* Ultraviolet-B radiation mobilizes uranium from uranium-dissolved organic carbon complexes in aquatic systems, demonstrated by asymmetrical flow field-flow fractionation. *Journal of Chromatography A*, v. 1496, p. 105–114, 2017.

NOTO, N. *et al.* Strongly Reducing (Diarylamino)anthracene Catalyst for Metal-Free Visible-Light Photocatalytic Fluoroalkylation. *ACS Catalysis*, v. 8, n. 10, p. 9408–9419, 2018.

OCAMPO-CANDIANI, J. *et al.* Evaluation of skin expression profiles of patients with vitiligo treated with narrow-band UVB therapy by targeted RNA-seq. *Anais Brasileiros de Dermatologia*, v. 93, n. 6, p. 843–851, 2018.

Ouyang, Tao; Liu, Sheng-li; Yu, Liang-cai; Zhu, Jin-liang. Syntheses and Luminescence Properties of Rare Earth Terbium Complexes with Malic Acid and Phenanthroline. *SciRes*, 2057-2060, 2010.

PAHARI, B. *et al.* Biophysical Characterization of Genistein in Its Natural Carrier Human Hemoglobin Using Spectroscopic and Computational Approaches. *Food and Nutrition Sciences*, v. 2013, n. August, p. 83–92, 2013.

Partlow, D. P.; Yoldas, B. E.. Colloidal versus polymer gels and transformation in glass-forming systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 46 monolithic, 1981.

Pavia, Donald L.; Lampman, Gary M.; Kriz, George S.; Vyvyan, James R.. *Introdução à Espectroscopia - Tradução da 4ª Edição Norte-americana*. Cengage do Brasil, 2010.

Peng, Zhe Wei; Yuan, Dan; Jiang, Zhong Wei; Li, Yuan Fang. Novel metal-organic gels of bis(benzimidazole)-based ligands with copper(II) for electrochemical selectively sensing of nitrite. *Electrochimica Acta* 238, 1-8, 2017.

Pereira, Gonçalo José dos Reis. *Reologia de fluidos complexos*. Dissertação. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2010.

Pereira, Rubia L.; Leites, Fernanda I.; Paese, Karina; Sponchiado, Rafaela; Michalowski, Cecília B.; Guterres, Silvia S.; Schapoval, E.E.S.. Hydrogel containing adapalene and dapsone loaded lipid-core nanocapsules for cutaneous application: development, characterization, in vitro irritation and permeation studies. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 42, 2001-2008, 2016.

Pollot, Beth E.; Rathbone, Christopher R.; Wenke, Joseph C.; Guda, Teja. Natural polymeric hydrogel evaluation for skeletal muscle tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials*, 672-679, 2018.

Prodius, Denis; Mudring, Anja-Verena. Rare Earth Metal-Containing Ionic Liquids. *Coordination Chemistry Reviews*, 363, 1-16, 2018.

QUIRINO, W. *et al.* Eu- β -diketonate complex OLED as UV portable dosimeter. *Synthetic Metals*, v. 161, n. 11–12, p. 964–968, 2011.

Raja, Duraisamy Senthil; Luo, Jheng-Hong; Chang, Ting-Guang; Lo, Sheng-Han; Wu, Cheng-You; Lin, Chia-Her. Synthesis, Crystal Structure, and Luminescence Properties of a New Calcium (II) Coordination Polymer Based on L-Malic Acid. *Journal of Chemistry*, 2013.

Ramachandran, V. S.; Beaudoin, J. J. Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology. Principles, Techniques, and Applications. William Andrew Publishing, LLC, 333-367, 2001.

RAZEGHI, M.; ROGALSKI, A. Semiconductor ultraviolet detectors. Journal of Applied Physics, v. 79, n. 10, p. 7433–7473, 1996.

Rehman, K.; Zulfakar, M. Hanif. Recent advances in gel technologies for topical and transdermal drug delivery. Drug. Dev. Ind. Pharm., 40, 433-440, 2014.

REINEKE, T. M. *et al.* From condensed lanthanide coordination solids to microporous frameworks having accessible metal sites. Journal of the American Chemical Society, v. 121, n. 8, p. 1651–1657, 1999.

Reisfeld, Renata; Zigansky, Elena; Gaft, Michael. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics, 102, 1319-1330, 2007.

Ribeiro, Pedro Francisco Folque de Almeida e Costa. Processo de liofilização de produtos alimentares perecíveis. Trabalho final de mestrado. Departamento de Engenharia Mecânica, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2012.

Rivera, V.A.G.; Ferri1, F.A.; Marega Jr., E.. Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions. Book- Plasmonics - Principles and Applications. Cap. 11, InTech, 2012.

Ronda, C. Luminescence. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.

ROSSO, T. DEL *et al.* SPR sensors for monitoring the degradation processes of Eu(dbm)3(phen) and Alq3thin films under atmospheric and UVA exposure. Applied Surface Science, v. 442, p. 759–766, 2018.

Saidel, L. J.; Goldfarb, A. R.; Waldman, S., J.. The absorption spectra of amino acids in the region two hundred to two hundred and thirty millimicrons. Biol. Chem., 197, 285-291, 1952.

Sangeetha, Neralagatta M.; Maitra, Uday. Supramolecular gels: Functions and uses. Chem. Soc. Rev., 34, 821-836, 2005.

SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F. S.; SPECTRA LUX SOFTWARE V.2.0, P. Q. N. Spectra Lux Software v.2.0, Ponto Quântico NanodispositivosSpectra Lux Software v.2.0, Ponto Quântico NanodispositivosSpectra Lux Software v.2.0, Ponto Quântico Nanodispositivos, , 2003.

SARKAR, A. *et al.* Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency. Dalton Transactions, v. 46, n. 36, p. 12167–12176, 2017.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Disponível em: <<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/>>, visitado

em 20/03/2019.

Shkir, Mohd.; Muhammad, Shabbir; AlFaify, S.; Irfan, Ahmad; Yahia, I. S.. A dual approach to study the electro-optical properties of a noncentrosymmetric l-asparagine monohydrate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 432-441, 2015.

Silva, Fauston F.; Menezes, Fernanda L.; Luz, Leonis L.; Júnior, Severino Alves. Supramolecular Luminescent Hydrogels Based on β -Amino Acid and Lanthanide Ions Obtained by Self-Assembled Hydrothermal Reactions. *New J. Chem.*, 38, 893-896, 2014.

Silva, José Yago R.; Luz, Leonis Lourenço; Mauricio, Filipe G. M.; Alves, Iane B. V.; Ferro, Janylle N. S.; Barreto, Emiliano; Weber, Ingrid T.; Azevedo, Walter Mendes de; Júnior, Severino Alves. Lanthanide-Organic Gels as a Multifunctional Supramolecular Smart Platform. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 16458–16465, 2017.

SILVERSTEIN RM, WEBSTER FX, K. D. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons, 7th ed, 2005.

Silverstein, Robert M.; Webster, Francis X.; Kiemle, David J.. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. LTC, 2006.

Sole, J. G.; Bausá, L. E.; Jaque, D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. John Wiley & Sons, Ltd, 2005.

SOUSA, F. L. N. *et al.* Printable UV personal dosimeter: Sensitivity as a function of DoD parameters and number of layers of a functional photonic ink. *Materials Research Express*, v. 3, n. 4, p. 0, 2016.

SOUZA, A. P. *et al.* Novel europium and gadolinium complexes with methaneseleninate as ligand: Synthesis, characterization and spectroscopic study. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 15, p. 97–101, 2012.

Souza, Ernesto R.; Sigoli, Fernando A.. *Princípios Fundamentais e Modelos de Transferência de Energia Inter e Intramolecular*. *Quim. Nova*, 35, 1841-1847, 2012.

TAKASHIMA, Y. *et al.* Molecular decoding using luminescence from an entangled porous framework. *Nature Communications*, v. 2, n. 1, p. 168, 2011.

Tatikonda, Rajendhraprasad; Bhowmik, Sandip; Rissanen, Kari; Haukka, Matti; Cametti, Massimo. Metallogel formation in aqueous DMSO by perfluoroalkyl decorated terpyridine ligands. *Dalton Trans.*, 45, 12756-12762, 2016.

Valeur, Bernard. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH. 2001.
VALLERGA, J. V. *et al.* Long-term orbital performance of the microchannel plate (MCP) detectors aboard the Extreme Ultraviolet Explorer. n. September 1994, p. 57–68, 1994.

Veverka, Miroslav; Dubajb, Tibor; Veverkovác, Eva; Šimon, Peter. Natural oil emulsions stabilized by β -glucan gel. *Colloids and Surfaces A*, 537, 390-398, 2018.

Vicentini, G.; Zinner, L.B.; Schpector, J. Zukerman; Zinner, K. Luminescence and structure of europium compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 196, 353-382, 2000.

WANG, B. H.; YAN, B. Tunable multi-color luminescence and white emission in lanthanide ion functionalized polyoxometalate-based metal–organic frameworks hybrids and fabricated thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 777, p. 415–422, 2019.

WANG, L.; CHEN, Y. Lanthanide doped carbon dots as a fluorescence chromaticity-based pH probe. *Microchimica Acta*, v. 185, n. 10, 2018.

WANG, T. *et al.* Indirect to direct bandgap transition in methylammonium lead halide perovskite. *Energy and Environmental Science*, v. 10, n. 2, p. 509–515, 2017.

Wang, Wenhang; Zhanga, Xiaowei; Tenga, Anguo; Liu, Anjun. Mechanical reinforcement of gelatin hydrogel with nanofiber cellulose as a function of percolation concentration. *International Journal of Biological Macromolecules*, 103, 226-233, 2017.

Wani, Saima; Majeed, Shafquat. Rare-Earth Nanomaterials for Bio-Probe Applications. *Applied Biological Research*, 19, 241-247; 2017.

WEI, F. *et al.* A naphthalene diimide-based MOF with mog net featuring photochromic behaviors and high stability. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 93, n. 2017, p. 105–109, 2018.

Weiss, Ingrid M.; Muth, Christina; Drumm, Robert; Kirchner, Helmut O. K.. Thermal decomposition of the amino acids glycine, cysteine, aspartic acid, asparagine, glutamic acid, glutamine, arginine and histidine. *BMC Biophysics*, 11, 2018.

Weissman, S. I. Intramolecular Energy Transfer. The Fluorescence of Complexes of Europium. *Journal of Chemical Physics*, 10, 214-217, 1942.

Wen, Dan; Eychmüller, Alexander. 3D assembly of preformed colloidal nanoparticles into gels and aerogels: function-led design. *Chem. Commun.*, 53, 12608-12621, 2017.

Weng, Gengsheng; Thanneeru, Srinivas; He, Jie. Dynamic Coordination of Eu-Iminodiacetate to Control Fluorochromic Response of Polymer Hydrogels to Multistimuli. *Advanced Materials*, 30, 11, 2018.

Wu, Lianying; Chen, Guangming; Li, Zhibo. Layered Rare-Earth Hydroxide/Polyacrylamide Nanocomposite Hydrogels with Highly Tunable Photoluminescence. *Small*, 13, 2017.

XIE, J. *et al.* Highly Sensitive Detection of Ionizing Radiations by a Photoluminescent Uranyl Organic Framework. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 56, n. 26, p. 7500–7504, 2017.

XIE, Y. X. *et al.* A Naphthalenediimide-Based Metal-Organic Framework and Thin Film Exhibiting Photochromic and Electrochromic Properties. *Inorganic Chemistry*, v. 55, n. 2, p. 549–551, 2016.

XU, H. L. *et al.* The impact of metal ions on photoinduced electron-transfer properties: Four photochromic metal-organic frameworks based on a naphthalenediimide chromophore. *CrystEngComm*, v. 20, n. 17, p. 2430–2439, 2018.

YAN, B. Lanthanide-Functionalized Metal-Organic Framework Hybrid Systems to Create Multiple Luminescent Centers for Chemical Sensing. *Accounts of Chemical Research*, v. 50, n. 11, p. 2789–2798, 2017.

Yang, Ming; Shen, Zhurui; Chen, Tiehong; Bi, Huichao; Yang, Bin; Xu, Wei. Induced morphology control of Ln-asparagine coordination polymers from the macro to nanoscopic regime in polar solvent-water mixtures. *Dalton Trans.*, 42, 1174-1179, 2013.

YANG, T. *et al.* Fabrication of n-TiO₂ hollow spheres monolayer-based UV detectors with different-sized nanospheres. 2018.

YANG, T. L. *et al.* Synthesis and Infrared and Fluorescence Spectra of Europium and Terbium Complexes with a Novel Bis-Schiff Base Ligand Derived from 2, 6-Diaminopyridine and Indole-2-carbaldehyde. *Chem. Pap.*, v. 59, n. 1, p. 17–20, 2005.

Yao, Lu; Yao, Haisen; Xi, Guoxi; Feng, Yong. Recycling and synthesis of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ from waste lithium ion batteries using D, L-malic acid. *RSC Adv.*, 6, 17947-17954, 2016.

Ye, Changqing; Ma, Jinsuo; Chen, Shuoran; Ge, Jie; Yang, Wenting; Zheng, Qi; Wang, Xiaomei; Liang, Zuoqin; Zhou, Yuyang. Eco-Friendly Solid-State Upconversion Hydrogel with Thermoresponsive Feature as the Temperature Indicator. *J. Phys. Chem. C*, 121, 20158-20164, 2017.

Zelinski, B. J. J.; Uhlmann, D. R.. Gel technology in ceramics. *J. Phys. Chem Solids*, 45, 1069-1090, 1984.

ZHANG, H. L. *et al.* A novel naphthalenediimide-based lanthanide-organic framework with polyoxometalate templates exhibiting reversible photochromism. *Dalton Transactions*, v. 46, n. 15, p. 4898–4901, 2017.

Zhang, Jianyong; Su, Cheng-Yong. Metal-organic gels: From discrete metallogelators to coordination polymers. *Coordination Chemistry Reviews*, 257, 1373-1408, 2013.

Zhang, Limin; Yu, Naiqian; Zhang, Kaihong; Qiu, Ruishuo; Zhao, Yixuan; Rong, Wencong; Deng, Hong. Syntheses, structure, and properties of a series of three-dimensional lanthanide-based hybrid frameworks. *Inorganica Chimica Acta*, 400, 67-73, 2013.

ZHANG, Y. *et al.* Luminescent sensors based on metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 354, p. 28–45, 2018.

ZHANG, Y. L. *et al.* Synthesis and infrared and fluorescence spectra of new europium and terbium polynuclear complexes with an amide-based 1,10-phenanthroline derivative. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 60, n. 8–9, p. 1707–1711, 2004.

ZHAO, S. N. *et al.* Luminescent lanthanide MOFs: A unique platform for chemical sensing. *Materials*, v. 11, n. 4, p. 1–26, 2018.

ZHAO, Y. W.; ZHANG, F. Q.; ZHANG, X. M. Single Component Lanthanide Hybrids Based on Metal-Organic Framework for Near-Ultraviolet White Light LED. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 8, n. 36, p. 24123–24130, 2016.

ZMOJDA, J. *et al.* Optical characterization of nano- and microcrystals of EuPO₄ created by one-step synthesis of antimony-germanate-silicate glass modified by P₂O₅. *Materials*, v. 10, n. 9, p. 3–10, 2017.

APÊNDICE A – ARTIGO CIENTÍFICO

Accepted Manuscript

Design of new europium-doped luminescent MOFs for UV radiation dosimetric sensing

Suelle G.F. de Assis, Guilherme C. Santos, Arthur B.S. Santos, Eduardo H.L. Falcão, Rodrigo da Silva Viana, Severino Alves Junior



PII: S0022-4596(19)30233-6

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.05.008>

Reference: YJSSC 20751

To appear in: *Journal of Solid State Chemistry*

Received Date: 15 March 2019

Revised Date: 30 April 2019

Accepted Date: 7 May 2019

Please cite this article as: S.G.F. de Assis, G.C. Santos, A.B.S. Santos, E.H.L. Falcão, R. da Silva Viana, S.A. Junior, Design of new europium-doped luminescent MOFs for UV radiation dosimetric sensing, *Journal of Solid State Chemistry* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.05.008>.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.