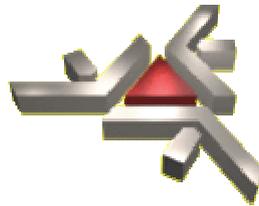


Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Pós-Graduação em Física

Tese de Doutorado



Caracterização de Materiais Luminescentes:

*Estudo de Blendas Poliméricas PC/PMMA Dopadas com
Complexos de Terras-Raras e Compósitos de Copolímeros
Acrílicos PEGDA/TEGDMA com nanopartículas de ZnO*

Daniel Soares Velasco

Maringá - 2010

Tese de Doutorado

***CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
LUMINESCENTES: ESTUDO DE BLENDA
POLIMÉRICAS PC/PMMA DOPADAS COM
COMPLEXOS DE TERRAS-RARAS E COMPÓSITOS
DE COPOLÍMEROS ACRÍLICOS PEGDA/TEGDMA
COM NANOPARTÍCULAS DE ZNO***

Daniel Soares Velasco

Orientador:

Prof. Dr. Antonio Carlos Bento

Grupo de Estudos dos Fenômenos Fotoacústicos e
Fototérmicos - GEFF

Tese apresentada à Universidade Estadual de
Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física,
para a obtenção do título de Doutor em Física.

Julho – 2010

Dedicatória

Dedico este trabalho a

meu pais, por terem honrosamente me oferecido a melhor educação possível, me ensinando verdadeiros valores para a vida e me incentivando em cada momento importante do caminho que trilhei até aqui.

Agradecimentos

Agradeço a todos meus verdadeiros e leais amigos que contribuíram para que eu conseguisse trilhar meu caminho até a conclusão deste trabalho: minha família. Primeiramente àqueles que me conceberam e foram responsáveis por tudo, seu Jorge Velasco e Dona Rose Mari. Meus primos e tios... carinho e fraternidade em cada abraço, sorriso ou lágrima. Muitas saudades que senti nesses anos de todos. Amo muito vocês.

Em especialmente à minha noiva Renata. Algumas raras pessoas entram em nossas vidas e notamos realmente sua importância quando não conseguimos mais nos enxergar sem elas, ou ainda como antes conseguíamos viver sem sua doce presença.

Gostaria de agradecer a duradouras e maravilhosas amizades, pessoas das quais sempre ouvi palavras de incentivo e encorajamento, mesmo que separados por uma enorme distância: Leo, Pet, Samuka, Rico, Marcelinho, Pipa, Liana, Luciana, Suellen, Vivi, Giselle e a todos os demais queridos amigos da graduação... Katerine, Xanda, Allan, Renatinha, Vivian, Vitor, Eduardo, Danielle, Shirral, Alex, Cris... agradeço a Deus por nossos caminhos terem se cruzado, amizades e lembranças dos meus momentos mais felizes.

Após mais de cinco anos morando em Maringá, agradeço a todos os meus companheiros de jornada, funcionários e professores do DFI, com quem tive imenso prazer em trabalhar e aprender um pouco mais sobre a maravilhosa arte das ciências naturais. Em especial aos amigos professores Wilson, Ivair, Malacarne e Akiko, e, aos amigos do GEFF Rony, Scheylinha, Márcio, Nilson, Andressa, Aline, Frans (!), Nelson, Allyson, Vinícius, Pablo e Vitor. Vizinhos, amigos de república (em especial ao Marcos), alunos e professores do DQI (em especial ao Marcola)... gratidão e admiração, uma prova do meu respeito a cada um de vocês. Agradeço ainda ao técnico de laboratório e doutorando em Física Hélio (PUC-Rio) pelas dicas e ajuda na realização deste trabalho.

E finalmente cito quatro pessoas fundamentais para a realização deste trabalho: professores Adley F. Rubira (DQI/UEM), Marco Cremona (DFI/PUC-Rio), Antonio Medina Neto e meu orientador Antonio C. Bento (DFI/UEM). Gostaria de agradecê-los pela confiança depositada, ajuda prestada, paciência e profissionalismo. Mesmo com estilos distintos, admiro a cada um e garanto que sempre serão meus exemplos de profissionalismo e dedicação a seguir. Obrigado por tudo a todos.

Índice

<i>LISTA DE FIGURAS</i>	i
<i>LISTA DE TABELAS</i>	viii
<i>RESUMO</i>	ix
<i>ABSTRACT</i>	x
<i>Capítulo I INTRODUÇÃO</i>	1
1.1 Estado da Arte	1
1.2 Justificativas e Objetivos	6
1.3 Desenvolvimento da Tese	7
<i>Capítulo II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA & MODELOS TEÓRICOS</i>	8
2.1 Polímeros	8
2.1.1 A evolução dos “Plásticos”	8
2.1.2 Características Gerais	10
2.1.3 Blendas Poliméricas	15
2.2 Os Elementos Terras-Raras	18
2.2.1 A Descoberta dos Lantanídeos	18
2.2.2 Propriedades Gerais dos TR	20
2.2.3 Propriedades Espectroscópicas dos TR ³⁺	22
2.2.4 Complexos de Terras-raras	26
2.3 Óxidos Metálicos	30
2.3.1 Óxido de Zinco	30
2.3.2 Estruturas Cristalinas do ZnO	31
2.3.3 Estruturas de Bandas do ZnO	33
2.4 Interação da Radiação com a Matéria	37
2.4.1 Os Materiais Luminóforos	37
2.4.2 Espectros de Absorção e Emissão em Sólidos	39

2.4.3	Processos de Decaimento Radiativos e Não Radiativos	42
2.4.4	Fatores que Influenciam a Luminescência	46
2.4.5	Eficiência Quântica da Fluorescência	48
2.5	O Efeito Fotoacústico	50
2.5.1	Geração de Calor na Amostra	52
2.5.2	A Equação de Difusão de Calor	56
2.5.3	Geração do Sinal Fotoacústico	59
 Capítulo III PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS		62
3.1	Blendas PC/PMMA com Complexos de TR³⁺	62
3.1.1	Materiais	62
3.1.2	Preparo das Blendas Luminescentes	63
3.2	Copolímero PEGDA/TEGDMA dopado com ZnO	64
3.2.1	Materiais	64
3.2.2	Síntese do Complexo de Zinco	64
3.2.3	Preparo dos Nanocompósitos ZnO / (PEGDA/TEGDMA)	65
3.3	Metodologias de Análise	66
3.3.1	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	66
3.3.2	Análises Termogravimétricas (TGA)	67
3.3.3	Difratometria de Raios-X (DRX)	68
3.3.4	Espectroscopia do Infravermelho	70
3.3.5	Espectroscopia Fotoacústica	72
3.3.6	Espectroscopia de Fotoluminescência	73
3.3.7	Fluorescência Resolvida no Tempo	74
 Capítulo IV RESULTADOS E DISCUSSÃO		76
4.1	Blendas PC/PMMA dopadas com Complexos TR³⁺	76
4.1.1	Blendas Dopadas com Ln(ACAC) ₃ [Ln = Tb, Dy, Er] e Eu(TTA) ₃	76
4.1.2	Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura	77
4.1.3	Análise Termogravimétrica	79
4.1.4	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura	84

4.1.5	Análise por Espectroscopia-FTIR	88
4.1.6	Análise por Espectroscopia Fotoacústica	94
4.1.7	Análise por Espectroscopia de Fluorescência no Visível	101
4.1.8	Análise por Espectroscopia de Fluorescência no Infravermelho	113
4.2	Copolímero Acrílico dopado com Nanopartículas ZnO	117
4.2.1	Síntese do complexo Zn(HTTA) ₂	117
4.2.2	Preparo do Copolímero e Dopagem com o complexo Zn(HTTA) ₂	118
4.2.3	Formação dos Nanocompósitos Zincita / Copolímero Acrílico	119
4.2.4	Análise Termogravimétrica	121
4.2.5	Análise por Espectroscopia Fotoacústica	122
4.2.6	Análise por Espectroscopia Fotoluminescente	125
<i>Capítulo V</i>	CONCLUSÃO	129
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
APÊNDICE I	Produção Científica Gerada Durante o Doutorado	148

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1.1. Esquemas de algumas nanoestruturas: a) nanofios e nanobastões; b) core-shell, com interior metálico ou semicondutor; c) nanotubos; d) heteroestruturas; e) nanofitas; f) nanoplacas; g) em galhos; h) nanohierárquicas; i) por ordenação de nanoesferas; j) nanohélices.

CAPÍTULO II

Figura 2.1. Cadeia linear, ramificada e reticulada (Cross-linked).

Figura 2.2. (a) Homopolímero formado apenas por monômeros de cloreto de vinila; copolímeros com unidades: (b) intercaladas de estireno e anidrido maléico; e (c) aleatórias de estireno e butadieno.

Figura 2.3. Diagrama esquemático Volume X Temperatura para polímeros amorfos e cristalinos.

Figura 2.4. Unidades monoméricas do poli (carbonato bisfenol-A)

Figura 2.5. Unidades monoméricas do poli(metacrilato de metila).

Figura 2.6. Localização dos elementos terras-raras na tabela periódica.

Figura 2.7. Abundância dos elementos químicos na litosfera em função do número atômico.

Figura 2.8. Variação do raio iônico (Ln^{3+}) e do raio metálico (Ln) para os lantanídeos.

Figura 2.9. Níveis de energia para os Ln^{3+} em LaF_3 , relacionados aos estados tripletos (T_1) dos ligantes orgânicos ACAC e TTA.

Figura 2.10. Representação esquemática do efeito antena ou emissão sensibilizada.

Figura 2.11. Estruturas moleculares para os complexos orgânicos: (A) ACAC; (B) TTA.

- Figura 2.12.** Estrutura simplificada dos complexos de terras-raras octacoordenados. [O] indica o íon terra-rara central, [●] os átomos de oxigênio e/ou nitrogênio provenientes dos ligantes.
- Figura 2.13.** Estruturas cristalinas do ZnO: a) Rocksalt cúbica (B1); b) Zinc-blend cúbica (B3); c) Wurtzite hexagonal (B4). As esferas cinzas e pretas representam Zn e O, respectivamente.
- Figura 2.14.** Esquema da estrutura hexagonal wurtzite do ZnO, com constantes de rede a no plano da base e b e c na direção da base (Para um cristal ideal, os ângulos α e β valem $109,47^\circ$).
- Figura 2.15.** Diagrama esquemático mostrando defeitos de Frenkel e Schottky.
- Figura 2.16.** Esquema de: (a) formação de defeitos intersticiais; (b) níveis de energia do ZnO.
- Figura 2.17.** Geração de defeitos luminescentes em sólidos.
- Figura 2.18.** Diagrama de Frank - Condon, relativo a processos de absorção e emissão.
- Figura 2.19.** Fenômenos radiativos e não-radiativos possíveis em moléculas excitadas.
- Figura 2.20.** Diagrama de Jablonski modificado.
- Figura 2.21.** Graham Bell e seu “fotofone”.
- Figura 2.22.** Configuração unidimensional para a célula fotoacústica convencional.
- Figura 2.23.** Absorção óptica, determinada pela distância l_β que a luz penetra na amostra.
- Figura 2.24.** Os mecanismos de geração do sinal fotoacústico: (A) difusão térmica; (B) expansão térmica; (C) flexão termoelástica; (D) contribuição fotobárica.
- Figura 2.25.** Fluxo de calor sobre um elemento de volume dV .

CAPÍTULO III

- Figura 3.1.** Estruturas dos complexos (A) acetilacetato de lantanídeos (III) ($L_n = Er, Dy, Tb, Eu$) e (B) tenoiltrifluoroacetato de európio (III).
- Figura 3.2.** Estruturas do (A) polietileno glicol diacrilato; e (B) trietileno glicol dimetacrilato.
- Figura 3.3.** Representação da difração de raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância d .

- Figura 3.4.** *Espectrômetro fotoacústico.*
- Figura 3.5.** *Célula fotoacústica convencional.*
- Figura 3.6.** *Arranjo experimental utilizado para medidas de fotoluminescência*
- Figura 3.7.** *Decaimento, ao longo do tempo, da intensidade de emissão de um espectro hipotético.*

CAPÍTULO IV

- Figura 4.1.** *Fotografia das blendas PC/PMMA 20/80: (A) pura; e dopadas: (B) 16% de Er(ACAC)₃; (C) 16% de Tb(ACAC)₃; (D) 15% de Dy(ACAC)₃; (E) 20% de Eu(TTA)₃.*
- Figura 4.2.** *Curvas de DSC para: PC (A) puro; e dopado com 8% de (B) Er(ACAC)₃; (C) Tb(ACAC)₃; (D) Eu(TTA)₃. PMMA (E) puro; e dopado com 8% de (F) Er(ACAC)₃; (G) Tb(ACAC)₃; (H) Eu(TTA)₃.*
- Figura 4.3.** *Curvas de DSC para blendas de PC/PMMA: Blenda 60/40 (A) puro; e dopado com 8% de (B) Er(ACAC)₃; (C) Tb(ACAC)₃; (D) Eu(TTA)₃. Blenda 20/80 (E) puro; e dopado com 8% de (F) Er(ACAC)₃; (G) Tb(ACAC)₃; (H) Eu(TTA)₃.*
- Figura 4.4.** *Curvas de TGA para os complexos: (A) Er(ACAC)₃; (B) Tb(ACAC)₃; (C) Eu(TTA)₃.*
- Figura 4.5.** *Curvas de TGA para: PC (A) puro; e dopado com 8% de (B) Er(ACAC)₃; (C) Tb(ACAC)₃; (D) Eu(TTA)₃. PMMA (E) puro; e dopado com 8% de (F) Er(ACAC)₃; (G) Tb(ACAC)₃; (H) Eu(TTA)₃.*
- Figura 4.6.** *Curvas de TGA para blendas de PC/PMMA: Blenda 60/40 (A) puro; e dopado com 8% de (B) Er(ACAC)₃; (C) Tb(ACAC)₃; (D) Eu(TTA)₃. Blenda 20/80 (E) puro; e dopado com 8% de (F) Er(ACAC)₃; (G) Tb(ACAC)₃; (H) Eu(TTA)₃.*
- Figura 4.7 (a).** *Curvas de TGA para os polímeros PC: Experimentais, dopado com 8% de (A) Er(ACAC)₃; (B) Tb(ACAC)₃; e (C) Eu(TTA)₃; Teóricas, dopado com 8% de (D) Er(ACAC)₃; (E) Tb(ACAC)₃; e (F) Eu(TTA)₃.*
- Figura 4.7 (b).** *Curvas de TGA para os polímeros PMMA: Experimentais, dopado com 8% de (A) Er(ACAC)₃; (B) Tb(ACAC)₃; e (C) Eu(TTA)₃; Teóricas, dopado com 8% de (D) Er(ACAC)₃; (E) Tb(ACAC)₃; e (F) Eu(TTA)₃.*

- Figura 4.8 (a).** *Curvas de TGA para as blendas de PC/PMMA 60/40: Experimentais, dopado com 8% de (A) Er(ACAC)₃; (B) Tb(ACAC)₃; e (C) Eu(TTA)₃; Teóricas, dopado com 8% de (D) Er(ACAC)₃; (E) Tb(ACAC)₃; e (F) Eu(TTA)₃.*
- Figura 4.8 (b).** *Curvas de TGA para as blendas de PC/PMMA 20/80: Experimentais, dopado com 8% de (A) Er(ACAC)₃; (B) Tb(ACAC)₃; e (C) Eu(TTA)₃; Teóricas, dopado com 8% de (D) Er(ACAC)₃; (E) Tb(ACAC)₃; e (F) Eu(TTA)₃.*
- Figura 4.9 (a).** *Micrografias eletrônicas de varredura o polímero PC: (A) puro; e dopado com 8% de (B) Er(ACAC)₃; (C) Tb(ACAC)₃; (D) Eu(TTA)₃.*
- Figura 4.9 (b).** *Micrografias eletrônicas de varredura o polímero PMMA: (A) puro; e dopado com 8% de (B) Er(ACAC)₃; (C) Tb(ACAC)₃; (D) Eu(TTA)₃.*
- Figura 4.10 (a).** *Micrografias eletrônicas de varredura das blendas de PC/PMMA 60/40: (A) pura; e dopadas com 8% de (B) Er(ACAC)₃; (C) Tb(ACAC)₃; (D) Eu(TTA)₃.*
- Figura 4.10 (b).** *Micrografias eletrônicas de varredura das blendas de PC/PMMA 20/80: (A) pura; e dopadas com 8% de (B) Er(ACAC)₃; (C) Tb(ACAC)₃; (D) Eu(TTA)₃.*
- Figura 4.11.** *Espectros de transmitância-FTIR para: (A) PC; e (B) PMMA.*
- Figura 4.12.** *Espectros de Transmitância-FTIR para: (A) Er(ACAC)₃; PC (B) puro e (C) dopado com 8% Er(ACAC)₃; PMMA (D) puro e (E) dopado com 8% Er(ACAC)₃.*
- Figura 4.13.** *Espectros de transmitância-FTIR para: (A) Tb(ACAC)₃; PC (B) puro e (C) dopado com 8% Tb(ACAC)₃; PMMA (D) puro e (E) dopado com 8% Tb(ACAC)₃.*
- Figura 4.14.** *Espectros de transmitância-FTIR para: (A) Eu(TTA)₃; PC (B) puro e (C) dopado com 8% Eu(TTA)₃; PMMA (D) puro e (E) dopado com Eu(TTA)₃.*
- Figura 4.15.** *Espectros de transmitância-FTIR para blenda de PC/PMMA 20/80: (A) pura; e dopado com 50% de (B) Er(ACAC)₃; (C) Tb(ACAC)₃; (E) Eu(TTA)₃.*
- Figura 4.16.** *Espectro de emissão para a amostra padrão de grafite, utilizado como referência para normalização.*
- Figura 4.17.** *Espectros Fotoacústicos para os complexos lantanídicos: (A) Er(ACAC)₃; (B) Tb(ACAC)₃; (C) Eu(TTA)₃; (D) Dy(ACAC)₃.*
- Figura 4.18.** *Espectros Fotoacústicos para os polímeros e blendas de PC/PMMA puros: (A) PMMA; (B) 10/90; (C) 20/80; (D) 30/70; (E) 40/60; (F) 50/50; (G) PC.*
- Figura 4.19.** *Área dos ajustes em gaussianas para diferentes composições de PC/PMMA.*

Figura 4.20 (a). Espectros Fotoacústicos para o polímero PC dopado com 8% de: (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; (C) $Eu(TTA)_3$.

Figura 4.20 (b). Espectros Fotoacústicos para o polímero PMMA dopado com 8% de: (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; (C) $Eu(TTA)_3$.

Figura 4.21(a). Espectros Fotoacústicos subtraídos da base para o polímero PC dopado com 8% de: (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; (C) $Eu(TTA)_3$.

Figura 4.21(b). Espectros Fotoacústicos subtraídos da base para o polímero PMMA dopado com 8% de: (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; (C) $Eu(TTA)_3$.

Figura 4.22(a). Espectros Fotoacústicos para a blenda de PC/PMMA 60/40 dopada com 8% de: (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; (C) $Dy(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$.

Figura 4.22 (b). Espectros Fotoacústicos para a blenda de PC/PMMA 20/80 dopada com 8% de: (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; (C) $Dy(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$.

Figura 4.23 (a). Espectros Fotoacústicos subtraídos da base para a blenda de PC/PMMA 60/40 dopada com 8% de: (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; (C) $Dy(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$.

Figura 4.23 (b). Espectros Fotoacústicos subtraídos da base para a blenda de PC/PMMA 20/80 dopada com 8% de: (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; (C) $Dy(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$.

Figura 4.24. Intensidades máximas do sinal fotoacústico em função da concentração dos dopantes para as blendas 60/40 dopadas com: (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; (C) $Eu(TTA)_3$; e para as blendas 20/80 dopadas com: (D) $Er(ACAC)_3$; (E) $Tb(ACAC)_3$; (F) $Eu(TTA)_3$; (G) $Dy(ACAC)_3$.

Figura 4.25. Fotografia das blendas PC/PMMA 20/80 dopadas com diferentes frações mássica dos complexos lantanídicos: (A) $Tb(ACAC)_3$; (B) $Eu(TTA)_3$.

Figura 4.26 (a). Espectros de excitação fotoluminescente para os complexos lantanídicos: (A) $Tb(ACAC)_3$; (B) $Dy(ACAC)_3$; (C) $Eu(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$.

Figura 4.26 (b). Espectros de emissão fotoluminescente para os complexos lantanídicos: (A) $Tb(ACAC)_3$; (B) $Dy(ACAC)_3$; (C) $Eu(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$.

Figura 4.27. Decomposição em lorentzianas da banda de emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ do $Eu(TTA)_3(H_2O)_2$.

Figura 4.28 (a). Espectros de excitação e emissão para o polímero PC dopado com 8% dos complexos: (A) $Tb(ACAC)_3$; (B) $Eu(TTA)_3$; (C) $Dy(ACAC)_3$.

- Figura 4.28 (b).** Espectros de excitação e emissão para o polímero PMMA dopado com 8% dos complexos: (A) $Tb(ACAC)_3$; (B) $Eu(TTA)_3$; (C) $Dy(ACAC)_3$.
- Figura 4.29 (a).** Espectros de excitação e emissão para a blenda de PC/PMMA 60/40 dopada com 8% dos complexos: (A) $Tb(ACAC)_3$; (B) $Eu(TTA)_3$; (C) $Dy(ACAC)_3$.
- Figura 4.29 (b).** Espectros de excitação e emissão para a blenda de PC/PMMA 20/80 dopada com 8% dos complexos: (A) $Tb(ACAC)_3$; (B) $Eu(TTA)_3$; (C) $Dy(ACAC)_3$.
- Figura 4.30.** Mapas de contorno para blendas de PC/PMMA 20/80 dopadas com 8% dos complexos lantanídicos: (A) $Tb(ACAC)_3$; (B) $Eu(TTA)_3$; (C) $Dy(ACAC)_3$.
- Figura 4.31.** Áreas integradas da emissão fotoluminescente em função da concentração dos dopantes para as blendas 60/40 dopadas com: (A) $Tb(ACAC)_3$; (B) $Eu(TTA)_3$; e para as blendas 20/80 dopadas com: (C) $Tb(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$; (E) $Dy(ACAC)_3$.
- Figura 4.32.** Típica curva para o decaimento da emissão fluorescente apresentadas pelas blendas de PC/PMMA dopadas com complexos lantanídicos $Tb(ACAC)_3$ e $Eu(TTA)_3$.
- Figura 4.33.** Comportamento do tempo de vida do decaimento radiativo para as blendas de PC/PMMA dopadas: (A) 60/40 + $Tb(ACAC)_3$ e (B) 20/80 + $Tb(ACAC)_3$; (C) 60/40 $Eu(TTA)_3$ e (D) 20/80 + $Eu(TTA)_3$.
- Figura 4.34 (a).** Espectro de emissão-IR para as blendas de PC/PMMA 60/40: (A) pura; e dopadas com: (B) 8%; (C) 16%; (D) 20% de $Er(ACAC)_3$;
- Figura 4.34 (a).** Espectro de emissão-IR para as blendas de PC/PMMA 20/80: (A) pura; e dopadas com: (B) 1%; (C) 4%; (D) 8%; (E) 16%; (F) 20% de $Er(ACAC)_3$
- Figura 4.35 (a).** Espectro de absorção óptica para as blendas de PC/PMMA 60/40: (A) pura; e dopadas com: (B) 8%; (C) 16%; (D) 20% de $Er(ACAC)_3$.
- Figura 4.35 (a).** Espectro de absorção óptica para as blendas de PC/PMMA 20/80: (A) pura; e dopadas com: (B) 8%; (C) 16%; (D) 20% de $Er(ACAC)_3$.
- Figura 4.36.** Espectro de transmitância FTIR do complexo $Zn(HTTA)_2$.
- Figura 4.37.** Espectro PAS- FTIR do aumento da dopagem do complexo de zinco – Curva(A) PEG puro; (B) PEG dopado com 5%; (C) PEG dopado com 10%.
- Figura 4.38.** Difractogramas para os filmes de materiais copoliméricos: (A) puro; e dopados com (B) 10% $Zn(HTTA)_2$; (C) 7% ZnO ; (D) 10% ZnO .

- Figura 4.39.** *Curvas de TGA para os materiais: (A) Zn(HTTA)₂ puro; copolímero (B) puro; e dopado com (C) 0,5% ZnO; (D) 10% ZnO.*
- Figura 4.40.** *Espectros fotoacústicos para: (A) ZnO comercial; (B) complexo Zn(HTTA)₂.*
- Figura 4.41.** *Espectros fotoacústicos subtraídos da base para os materiais copoliméricos acrílicos contendo diferentes quantidades em massa de ZnO.*
- Figura 4.42.** *Área integrada do sinal fotoacústico em função da concentração de ZnO na matriz copolimérica acrílica.*
- Figura 4.43.** *Espectros de excitação e emissão para: (A) e (E) ZnO comercial; (B) e (F) complexo orgânico; (C) e (G) copolímero PEGDA/TEGDMA com 10% de Zn(HTTA)₂; (D) e (H) copolímero PEGDA/TEGDMA com 10% de ZnO.*
- Figura 4.44.** *Mapa de contorno para o polímero acrílico contendo 10% do óxido de zinco.*
- Figura 4.45.** *Espectros de excitação e emissão para os materiais copoliméricos (A) puro; e dopados com zircina nas quantidades: (B) 0,5%; (C)3%; (D)5%; (E)7%; (F)10%.*

LISTA DE TABELAS

- Tabela 2.1.** *Configuração eletrônica dos elementos terras-raras e seus respectivos estados fundamentais. Os colchetes representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente.*
- Tabela 2.2.** *Tempo de vida de processos fotofísicos que envolvem estados de energia excitados.*
- Tabela 4.1.** *Temperaturas de transição vítrea dos polímeros PC e PMMA puros e dopados com 8% em massa dos complexos de terras-raras.*
- Tabela 4.2.** *Temperaturas de transição vítrea das blendas de PC/PMMA 60/40 e 20/80 puras e dopadas com 8% em massa dos complexos de terras raras.*
- Tabela 4.3.** *Intervalos de temperatura e quantidades de massa de água e ligante perdidas pelos complexos de terras-raras durante o aquecimento.*
- Tabela 4.4.** *Atribuições das bandas de absorção IR do PC e do PMMA.*
- Tabela 4.5.** *Dados do ajuste do limiar da percolação para as blendas de PC/PMMA dopadas.*
- Tabela 4.6.** *Dados da emissão espectral dos complexos de európio e materiais dopados com 8% de $\text{Eu}(\text{TTA})_3$.*
- Tabela 4.7.** *Dados da fotoluminescência dos materiais poliméricos dopados e dos complexos Tb^{3+} .*
- Tabela 4.8.** *Dados da fotoluminescência dos materiais poliméricos dopados e dos complexos Eu^{3+} .*
- Tabela 4.9.** *Temperatura do início da perda de massa e quantidades de massa de água perdidas e massa residual para o complexo de zinco e os materiais poliméricos, puros e dopados.*
- Tabela 4.10.** *Dados da espectroscopia de fotoluminescência para os materiais descritos.*

RESUMO

Diversas áreas científicas mostraram recentemente um crescente interesse no desenvolvimento de métodos de obtenção de novos materiais emissores de radiação eletromagnética na região UV/VIS, com base em transições eletrônicas de íons metálicos utilizando como hospedeiros materiais poliméricos distintos. Neste trabalho, são apresentadas a síntese, produção e caracterização para materiais copoliméricos fotoluminescentes obtidos por dois processos de dopagem: (1) utilizando complexos orgânicos β -dicetonatos de terras-raras e (2) pela redução *in situ* de nanopartículas de óxido de zinco. Inicialmente, são descritos os métodos para a produção de filmes de blendas com diferentes frações mássicas entre o policarbonato bisfenol-A (PC) e o poli(metacrilato de metila) (PMMA) dopados com complexos acetilacetato de lantanídeos III [Ln(ACAC)₃; Ln = Er, Tb, Dy] e tenoiltrifluoroacetato de európio III [Eu(TTA)₃], além das etapas para a obtenção de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) em matrizes copoliméricas acrílicas de polietileno glicol diacrilato (PEGDA) e trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA), a partir da redução *in situ* do precursor tenoiltrifluoroacetona de zinco [Zn(HTTA)₂] em sistema de refluxo de hidrazina. Os filmes poliméricos, puros e dopados, apresentaram elevada transparência e foram caracterizados por diversas técnicas físico-químicas, tais como a difratometria de raios-X (DRX), análises termogravimétricas (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a espectroscopia fotoacústica (PAS), a espectroscopia do infravermelho (FTIR), a espectroscopia fotoluminescente (PL) e a espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo (FRT). Pelas análises de FTIR verificou-se o efeito sinérgico do sistema PC/PMMA e PEGDA/TEGDMA, assim como a incorporação dos devidos dopantes. A partir das análises térmicas, é possível verificar uma aparente miscibilidade entre as blendas e os copolímeros acrílicos, bem como aumento da estabilidade térmica do hospedeiro devido à incorporação do dopante. Análises de DRX verificaram a formação da estrutura hexagonal *Wurtzite* das nanopartículas ZnO sem afetar a estrutura cristalina da matriz polimérica. Estudos realizados por espectroscopia PAS, PL e FRT evidenciaram que os dopantes foram efetivamente incorporados às matrizes poliméricas, apresentando transições eletrônicas dos íons metálicos Ln³⁺ e Zn²⁺, sugerindo que as matrizes poliméricas agem como sensibilizante.

ABSTRACT

Many areas of science have recently shown a growing interest in developing methods for obtaining new materials emitting electromagnetic radiation in the UV / VIS region based on electronic transitions of metal ions using different polymeric materials as hosts. In this thesis, the synthesis, production and characterization of photoluminescent copolymer materials obtained from two different doping processes are presented: (1) using organic β -diketonate complexes of rare earths and (2) by the *in situ* reduction of zinc oxide nanoparticles. Initially, the methods are described for the production of films of blends with different mass fractions between bisphenol-A polycarbonate (PC) and poly (methyl methacrylate) (PMMA) doped with lanthanide (III) acetylacetonate complexes [Ln(ACAC)₃; Ln = Er, Tb, Dy, I] and europium (III) thenoyltrifluoroacetate [Eu(TTA)₃], and steps to obtain zinc oxide (ZnO) nanoparticles grafted on acrylic copolymer matrix of polyethylene glycol diacrylate (PEGDA) and triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) from the *in situ* reduction of precursor zinc thenoyltrifluoroacetate [Zn(HTTA)₂] in hydrazine reflux system. Pure and doped polymer films have high transparency and were characterized by various physico-chemical techniques, such as X-ray diffractometry (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM), Photoacoustic Spectroscopy (PAS), Infrared Spectroscopy (FTIR), Photoluminescence spectroscopy (PL) and Time Resolved Fluorescence (TRF). The analysis of FTIR verified the synergetic effect system PC / PMMA and PEGDA / TEGDMA, and the incorporation of appropriate dopants. From the thermal analysis, we can note an apparent miscibility between the acrylic copolymers and blends, as well as increased thermal stability of the host due to the incorporation of the dopant. XRD analysis verified the formation of hexagonal *wurtzite* structure of ZnO nanoparticles without affecting the crystallinity of the polymer matrix. Studies by PAS spectroscopy, PL and FRT showed that the dopants were effectively incorporated into polymer matrices, with electronic transitions of metal ions Ln³⁺ and Zn²⁺, suggesting that the polymer matrices act as a sensitizer.

Keywords: Polymer; Rare Earth Ions, Zinc Oxide, Nanoparticles, Spectroscopy, Thermal Analysis.

CAPÍTULO I

Introdução

1.1. Estado da Arte

Há cerca de dois milênios e meio atrás, diversos filósofos, em nada preocupados com nosso atual cenário econômico, se perguntavam se a imensa variedade do mundo que nos cerca não poderia ser reduzida a componentes mais simples, dando origem à velha conhecida hipótese atômica (do grego, a palavra *átomo* significa indivisível). Entre os gregos e a nossa época muito se aprendeu sobre o universo, sabemos hoje que o mundo que nos é familiar é formado por átomos e que, ao contrário do que seu nome sugere, eles são de fato divisíveis. Entretanto, sabemos também que esses átomos podem não ser a resposta final para todas as perguntas, pois no universo pode haver novas partículas subatômicas ou alguma forma de energia ainda não descobertas. Em ciências, as respostas raramente são definitivas, porém as perguntas tendem a perdurar.

A certeza científica de que tudo é feito de átomos é muito recente. No decorrer do século XIX, os químicos foram aos poucos se convencendo de que a melhor maneira de explicar quantitativamente reações químicas é supor sua ocorrência através de unidades bem definidas de cada composto, e os físicos, no final deste mesmo século, formularam

uma teoria estatística da matéria, na qual se buscava explicar o comportamento dos corpos através do comportamento dessas pequenas unidades indivisíveis. Alavancada pelas duas grandes Guerras Mundiais e aliada ao desenvolvimento da ciência dos materiais, a evolução de equipamentos para geração, detecção e caracterização de efeitos fotofísicos da matéria fez-se necessária, apresentando-se ao mercado principalmente com o surgimento de fontes lasers, dispositivos detectores fotosensíveis, termopilhas, instrumentos ópticos, amplificadores de ondas, microfones de alta sensibilidade, microscópios, etc. Porém, somente a partir de 1981, com a construção do primeiro equipamento de observação de alta precisão, o microscópio de varredura por tunelamento eletrônico, por Gerd Binnig e outros inventores dos laboratórios da IBM na Suíça (Prêmio Nobel de Física - 1986), foi possível contornar a alta complexidade na manipulação e observação em escala de nanômetros ($1 \text{ nm} \approx 10^{-9} \text{ m}$), tecnologia essa predominante em laboratórios e indústrias de pesquisa científica ^[1].

Ainda antes de cientistas desenvolverem instrumentos para ver e manipular átomos individualmente, algumas mentes mais ousadas já questionavam o que aconteceria se houvesse a possibilidade manipular a arquitetura dos átomos na construção de novas estruturas atômicas ou moleculares. Em 1959, em palestra no Instituto Tecnológico da Califórnia (CALTECH), o famoso físico americano Richard Feynman sugeriu que em um futuro não muito distante cientistas poderiam “pegar” átomos e moléculas, manuseando-os da forma que bem entendessem, podendo criar novas estruturas e materiais com propriedades inteiramente novas, desde que as leis da natureza não fossem violadas, sendo esta palestra considerada o marco inicial da Nanociência e Nanotecnologia (N&N) ^[2]. A idéia de Feynman é que não precisaríamos aceitar os materiais que a natureza nos viabiliza como os únicos possíveis no universo e que da mesma forma que o homem aprendeu a manipular o barro para a construção de tijolos que edificam casas, também seria possível manipular átomos diretamente e a partir deles construir novos materiais que não ocorrem naturalmente, sendo apenas uma questão de conhecimento e tecnologia para tornar-se realidade.

Contudo, o termo nanotecnologia foi utilizado pela primeira vez somente em 1974, por cientistas na Universidade Científica de Tóquio. Desde então, vem ocorrendo um avanço acentuado na evolução de materiais nanoestruturados com características otimizadas em termos de aplicabilidade tecnológica, maior resistência a intempéries e menor consumo de energia, provocando revoluções nas mais diversas áreas do conhecimento científico, por se tratar de um tema multidisciplinar.

Nanotecnologia não é designada como uma tecnologia específica, porém todo um conjunto de técnicas baseadas na Física, na Química, na Biologia, na Ciência e Engenharia de Materiais, em Ciências Médicas e Farmacêuticas, na Computação, etc., visando entender a capacidade humana na manipulação da matéria até os limites dos átomos e suas interações com o ambiente ao seu redor. O interesse crescente em N&N é devido ao futuro promissor que nanoestruturas proporcionam no avanço tecnológico para o desenvolvimento de novos dispositivos, por isso um vertiginoso aumento no número de trabalhos referentes à síntese e caracterização de nanopartículas, nanofios, nanobastões, nanotubos, nanofitas, nanohélices, etc. vêm sendo publicados na literatura. A **figura 1.1** mostra algumas dessas nanoestruturas.

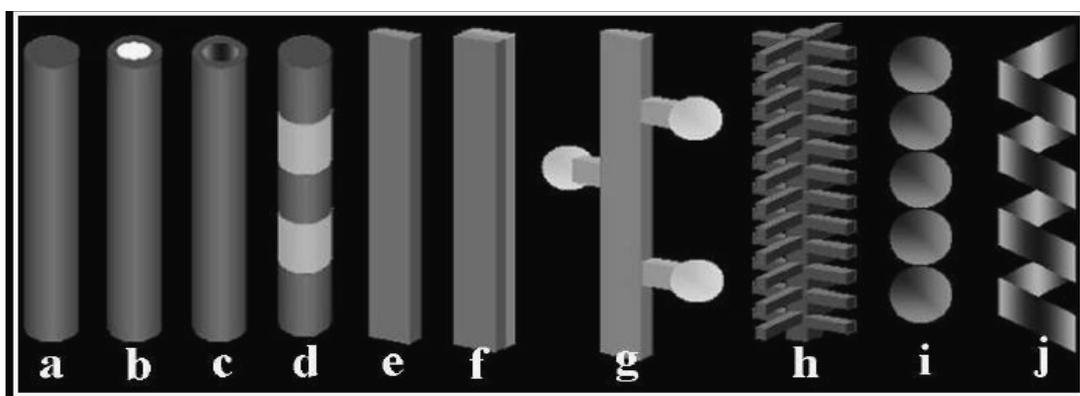


Figura 1.1. Esquemas de algumas nanoestruturas: a) nanofios e nanobastões; b) core-shell, com interior metálico ou semicondutor; c) nanotubos; d) heteroestruturas; e) nanofitas; f) nanoplacas; g) em galhos; h) nanohierárquicas; i) por ordenação de nanoesferas; j) nanohélices^[3].

A utilização dessas nanoestruturas, isoladas ou acopladas, pode levar a novas aplicações, colocando N&N presente no mercado mundial sob a forma de produtos tecnologicamente sofisticados, tais como microprocessadores de última geração, fibras ópticas, células solares, fotodetectores de infravermelho, sensores de gás, dispositivos optoeletrônicos diodos de baixo custo, lasers emissores de luz, marcadores biológicos fluorescentes, protetores e emissores UV, vidros autolimpantes, entre outros.

As principais estratégias usadas para a síntese de nanomateriais envolvem tanto métodos químicos (solvotérmicos, hidrotérmicos, deposição química de vapor, processos sol-gel, etc.) como métodos físicos (evaporação térmica, sputtering, coating, ablação a laser, pulverização catódica reativa sob ação de campo magnético, etc.)^[4-32]. Embora métodos físicos sejam de fácil manuseio, aproximações químicas podem produzir compostos mais variados, associado ao fato de seus produtos serem mais estáveis devido a

fortes interações entre os componentes e a diversidade de rotas de síntese química. Independente do método usado na fabricação desses dispositivos nanoestruturados, as propriedades físicas requeridas para o desempenho do nanomaterial variam de acordo com sua aplicação. Um dos grandes desafios atualmente é a produção de sistemas nanoestruturados que apresentem propriedades físicas desejadas para aplicações tecnológicas e que sejam de custos relativamente baixos comparados aos obtidos por técnicas convencionais de crescimento epitaxial (molecular beam epitaxy – MBE, chemical bath deposition – CBD, metal organic chemical vapor deposition – MOCVD, etc.) [3,7,8,30]. O controle preciso do tamanho, morfologia, direção de crescimento e composição são fatores cruciais na síntese de nanocompostos, tendo em conta que esses parâmetros são responsáveis diretos pela funcionalidade dos dispositivos [5,12,13,15].

Na última década caracterizou um crescente interesse em materiais dopados ou codopados para o desenvolvimento de dispositivos com funcionalidades específicas, tais como células solares, transistores, emissores tipo laser e sistemas de armazenamento óptico de dados. Zeólitas [33], materiais mesoporosos [34-36], sílica sol-gel ou silicatos organicamente modificados (ORMOSIL) [38-40] e polímeros [41] são os materiais mais comuns utilizados como hospedeiros. O uso de materiais poliméricos como matriz nos vários tipos de dispositivos tem, entre suas principais vantagens, a imensa possibilidade de preparação de estruturas químicas distintas, além de poderem ser misturados, formando sistemas com propriedades distinguíveis do material puro. Blendas poliméricas, obtidas pela mistura entre dois polímeros ou copolímeros distintos, apresentam-se como uma alternativa simples e econômica de combinar propriedades de polímeros, com suas propriedades finais dependentes da miscibilidade entre os seus constituintes ou da estrutura morfológica das fases, caso a blenda seja heterogênea [42]

Polímeros, quando submetidos a processos de dopagem, não apresentam limitações em termos de propriedades mecânicas, processabilidade e estabilidades química e física, contrariamente aos cristais orgânicos, além de apresentarem solubilidade limitada. Por outro lado, filmes contendo nanoestruturas óxido de zinco (ZnO) ganharam bastante atenção por se tratar de um material transparente e com boas propriedades condutoras, sendo usado em heterojunções [43,44], sensores de gases [45], além de serem utilizados em dispositivos de onda acústica superficial devido a sua elevada piezeletricidade [46-48]. Filmes contendo nanopartículas ZnO podem ainda ser utilizados na fabricação de células solares em substituição aos filmes de óxido de estanho dopado com índio (ITO) por apresentarem maior estabilidade térmica em plasma gasoso contendo hidrogênio, sendo

estáveis até temperaturas de 700 K ^[49-51]. O interesse na síntese de compósitos de copolímeros contendo nanopartículas ZnO é devido à estabilidade das nanopartículas geradas no polímero, evitando seu crescimento desordenado e formação de aglomerados. O método físico mais utilizado no preparo dos nanocompósitos é a dispersão de nanopartículas previamente preparadas na matriz polimérica, enquanto o método químico mais usado para a síntese de ZnO a partir de complexos de zinco por via úmida emprega solução alcalina em pH superior a 10 ^[52-54]. No caso de alguns polímeros, tais como poliésteres, este método é limitado em virtude da ocorrência de degradação dos filmes por despolimerização nessa condição.

Em adição, sistemas poliméricos também podem ser dopados com íons ou complexos orgânicos de terras-raras (TR) e possuem uma ampla variedade de aplicações relacionadas com suas propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas ^[55,56]. Entre os principais complexos orgânicos usados como ligantes entre o hospedeiro e o íon TR, os ligantes aniônicos β -dicetonato são extremamente eficazes para a ocorrência do processo de transferência de energia ao íon, aumentando sua emissão luminescente, e proteção contra moléculas de água, atuando como um quelante ^[57-59]. Estes materiais têm estimulado muitos pesquisadores devido ao seu potencial uso em fluorescência, dispositivos tecnológicos e sistemas lasers, que têm publicado diversos estudos avaliando a influência da dopagem de materiais orgânicos com íons e complexos lantanídicos ^[60-67], nos quais a incorporação adequada de complexos TR em polímeros representa uma abordagem extremamente versátil e ideal para gerar tais materiais híbridos, uma vez que os complexos puros podem absorver umidade do ar e formar aglomerados, resultando na redução de sua emissão luminescente para concentrações relativamente baixas (em geral, abaixo de 10% da massa total do sistema).

1.2. Justificativas e Objetivos

Tecnologia é hoje o mais importante fator para que países e empresas possam competir, crescer, e como consequência, gerar empregos. Porém, transformar conhecimento em tecnologia vem sendo um grande desafio para países em desenvolvimento, tais como o Brasil. Mais da metade do crescimento econômico dos países desenvolvidos entre 1970 e 1995 foi resultado dessa inovação tecnológica e hoje esta riqueza encontra-se cada vez mais concentrada em alguns poucos países pelos efeitos da globalização da economia, segundo a OECD (Organization for Economic Cooperation and Development). Essa transformação já é apontada como um forte indicador econômico e a chave principal na criação de condições de competitividade e mais efetiva participação na distribuição de riquezas.

Diante do atual cenário mundial em que desponta o crescente interesse no desenvolvimento de métodos de obtenção de novos materiais emissores de luz com base em transições eletrônicas de metais utilizados como dopantes, a produção e caracterização de dispositivos fotoluminescentes utilizando uma combinação entre materiais poliméricos distintos torna-se um atrativo tema de estudo. Este é, então, o objetivo geral de estudo e eixo principal deste trabalho.

Incluem-se, como objetivos específicos, a preparação de blendas poliméricas de policarbonato bisfenol-A (PC) e poli(metil metacrilato) (PMMA), em diferentes frações mássicas entre PC/PMMA, dopados com complexos orgânicos β -dicetonatos de terras raras $\text{Ln}(\text{ACAC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Eu}, \text{Er}$) e $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, constituindo materiais emissores de luz com ampla aplicabilidade tecnológica, além do preparo de copolímeros acrílicos formados pelo polietileno glicol diacrilato (PEGDA) e o trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA) com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO), podendo ser utilizado em filmes de células solares.

1.3. Desenvolvimento da Tese

Inicialmente, é feita uma abordagem sobre aspectos históricos e propriedades gerais dos temas mais relevantes relacionados às duas principais vertentes deste trabalho: a utilização de *matrizes poliméricas* para dopagem utilizando *complexos orgânicos de íons terras-raras* e *nanopartículas de óxido de zinco*. Após, uma breve discussão sobre os princípios da *interação da radiação com a matéria* é apresentada e, em seguida, o modelo e a teoria da geração do *efeito fotoacústico em sólidos* são revisados.

Seqüencialmente, os *procedimentos experimentais* utilizados durante os processos de dopagem das matrizes poliméricas pelos íons metálicos são detalhados, especificando os materiais utilizados e descrevendo suas rotas de síntese e preparo. São também descritas as *técnicas utilizadas* na verificação da viabilidade da polimerização, qualidade dos materiais dopados obtido e os processos de interação da radiação com a matéria e transferência de energia da matriz para os íons hóspedes.

Na última parte, os *resultados experimentais* de análises térmicas TG e DSC, estruturais DRX e MEV, além de análises espectroscópicas na de absorção eletromagnética na região UV / Visível / IR e de fluorescências estacionária e resolvida no tempo são apresentados para as blendas formadas de PC/PMMA dopadas com complexos lantanídicos (III) e os copolímeros acrílicos PEGDA/TEGDMA contendo zincita, onde é confirmada a viabilidade dos processos de dopagem dos materiais poliméricos, que apresentam qualidade óptica e propriedades físicas desejadas para os materiais finais.

CAPÍTULO II

Revisão Bibliográfica & Modelos Teóricos

2.1. Polímeros

2.1.1. A Evolução dos “Plásticos”

A expressão *polímero* (do grego, *poli* = muitas e *meros* = partes) foi criada em 1832 pelo químico sueco Jöns Jakob Berzelius, designada a materiais de origem natural, artificial (polímeros naturais modificados) ou sintética, de natureza orgânica ou inorgânica, constituídos a partir de unidades estruturais simples e menores (monômeros) e ligados entre si covalentemente, formando macrocompósitos de pesos moleculares múltiplos ou de mesmo peso molecular ^[68].

Materiais poliméricos têm sido utilizados pelo homem desde a antiguidade, todavia eram manuseados somente em sua forma primitiva, conhecidos como polímeros naturais. O verniz foi o primeiro polímero natural funcionalizado pelo homem por volta de 1000 A.C., extraído por chineses de uma árvore (*Rhus Vernicflua*) para aplicação como revestimentos impermeáveis e duráveis. Por volta de 80 A.C. foi descoberto o âmbar, uma resina termoplástica proveniente de árvores fossilizadas que apresentava relativamente fácil moldagem por compressão. No século VIII foi relatado o surgimento de uma nova

resina natural presente na casca de árvores da Malaia, a *gutta percha*, sendo levada ao Ocidente apenas por volta de 1650 pelo botânico John Tradescant. Em 1658, a manipulação da goma laca foi relatada pelo mercador John Huyghen von Linschoeten após visita à Índia. No século XVI, após expedição à América Central, o general espanhol Diogo Flores de Valdés citou a utilização de uma borracha natural extraída por nativos para uso como materiais esportivos e impermeáveis há milhares de anos. Porém, foi apenas em 1770 que o nome *rubber* foi atribuído à borracha por Joseph Priestley, visto que este material conseguia extrair marcas em um papel (do inglês, “*to rub*” significa raspar, rasurar).

A síntese artificial de materiais poliméricos requer o uso de tecnologias sofisticadas, pois envolve reações de química orgânica, ciência que começou a ser devidamente controlada apenas a partir da metade do século XIX. Foi somente em 1839 que então a vulcanização foi descoberta pelo químico americano Charles Nelson Goodyear, ao deixar cair acidentalmente borracha em uma caldeira com enxofre, promovendo aumento na dureza e resistência mecânica do material a partir de ligações cruzadas proporcionadas pelas pontes de enxofre. O surgimento e a patente da ebonite por Goodyear em 1844 foi um marco fundamental na história dos polímeros, pois foi a primeira modificação de um polímero natural relatado e o primeiro material termorrígido introduzido comercialmente.

Vinte e cinco anos mais tarde após a descoberta da vulcanização, os irmãos Isaac e John W. Hyatt obtiveram a celulóide, uma versão comercial do já então conhecido nitrato de celulose com adição de cânfora para redução da fragilidade, utilizado como material substituto ao marfim na fabricação de bolas de bilhar. Ainda no final do século XIX, materiais poliméricos foram responsáveis por verdadeiras revoluções em diversas áreas dos setores econômicos, tais como o uso da goma laca pela indústria fonográfica alemã e a invenção e o processo de fabricação do filme fotográfico a partir do nitrato de celulóide por Hannibal Goodwin. Outros materiais ainda muito utilizados pelo homem foram descobertos neste período, tais como fibras de rayon por Hilarie Bernigaud em 1889, a primeira síntese do celofane via regeneração da viscose (seda artificial) em 1892, a introdução do acetato de celulose via esterificação da celulose como alternativa não-inflamável para a celulóide em 1894, por Charles F. Cross e Edward J. Bevans, e ainda a descoberta do silicone por Friederic S. Kipping no ano de 1900.

A reação da qual a combinação química de múltiplos monômeros conduz a formação do polímero é chamada polimerização, sendo que estes podem formar-se por

reação em cadeia ou por reações de poliadição ou policondensação ^[69]. Entretanto, apenas no início do século XX as reações de polimerização começaram a ser viabilizadas com o surgimento de diversas indústrias e o aumento de incentivo à pesquisa na área de materiais poliméricos, permitindo sua síntese plena a partir de seus monômeros.

O início da era dos plásticos pode ser atribuído ao surgimento do primeiro polímero puramente sintético em 1907 quando Leo Baekeland patenteou a baquelita, resina termofixa de fenol-formaldeído que foi usada para substituir materiais tradicionais como madeira, marfim e a ebonite. Na década de 20, aliado ao início das duas grandes Guerras Mundiais, o foco de pesquisa das grandes nações foi direcionado para polímeros sintetizados a partir do petróleo, o chamado “ouro negro”. Diversas empresas fundadas nos países envolvidos nas guerras foram responsáveis diretos por inúmeras descobertas na área, tais como o poli(cloreto de vinila) - PVC (B.F. Goodrich, EUA, 1927), o poliestireno - PS (BASF, Alemanha, 1930), o poli(metil metacrilato) - PMMA (ICI, Inglaterra, 1933), o nylon e o teflon (Du Pont, EUA, 1934 e 1938), o poli(acetato de vinila) - PVA (1936), o desenvolvimento de poliuretanos - PU (I.G. Farben, Alemanha, 1937), o surgimento do poli(tereftalato de etileno) - PET (Calico Printers, Reino Unido, 1941), entre outros.

Contudo, apenas da década de 70 as grandes empresas de refrigerante começaram a produzir seus produtos em garrafas de plástico. Inicialmente, eram feitas de metacrilonitila/estireno, proibida pela agência toxicológica dos EUA, e sendo posteriormente substituído pelo PET, usadas até hoje. No final desta mesma década, a produção mundial de polímero, aliado ao exorbitante aumento da produção mundial de petróleo, ultrapassou pela primeira vez a produção mundial de aço ^[69,70].

2.1.2. Características Gerais

Desde a revolução provocada pela descoberta de novas rotas de síntese de materiais poliméricos, tais processos vêm sendo aperfeiçoados, colaborando para a obtenção de plásticos, borrachas e resinas cada vez mais sofisticados e baratos, devido a uma engenharia molecular cada vez mais complexa.

Dependendo da natureza química dos monômeros e da técnica empregada para a polimerização, os polímeros podem exibir diferentes tipos de arquiteturas (**figura 2.1**). Os polímeros podem ser *lineares*, quando a cadeia polimérica é constituída apenas de uma cadeia principal, *ramificados* ou *reticulados* (em rede).

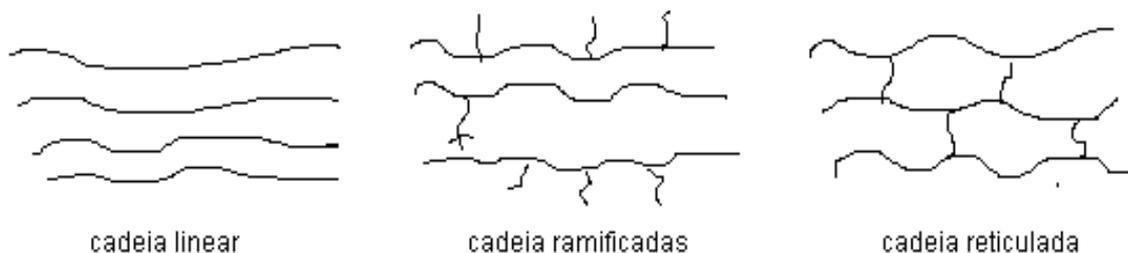


Figura 2.1. Cadeia linear, ramificada e reticulada (Cross-linked).

Há casos em que apenas um único tipo de monômero está presente na estrutura do polímero, chamados *homopolímeros*, e há casos em que diferentes espécies de monômeros são encontradas na formação das macromoléculas, chamados de *copolímeros*. Quando as unidades químicas dos copolímeros não seguem qualquer ordenação são chamados de copolímeros aleatórios, estatísticos ou randômicos. No caso de existir uma perfeita regularidade de constituição, dispendo-se as unidades químicas diferentes de modo alternado, são chamados de copolímeros alternados. Quando alternam-se seqüências de unidades químicas iguais, ao invés de uma unidade química de cada tipo, o produto é denominado copolímero em bloco (**figura 2.2**).

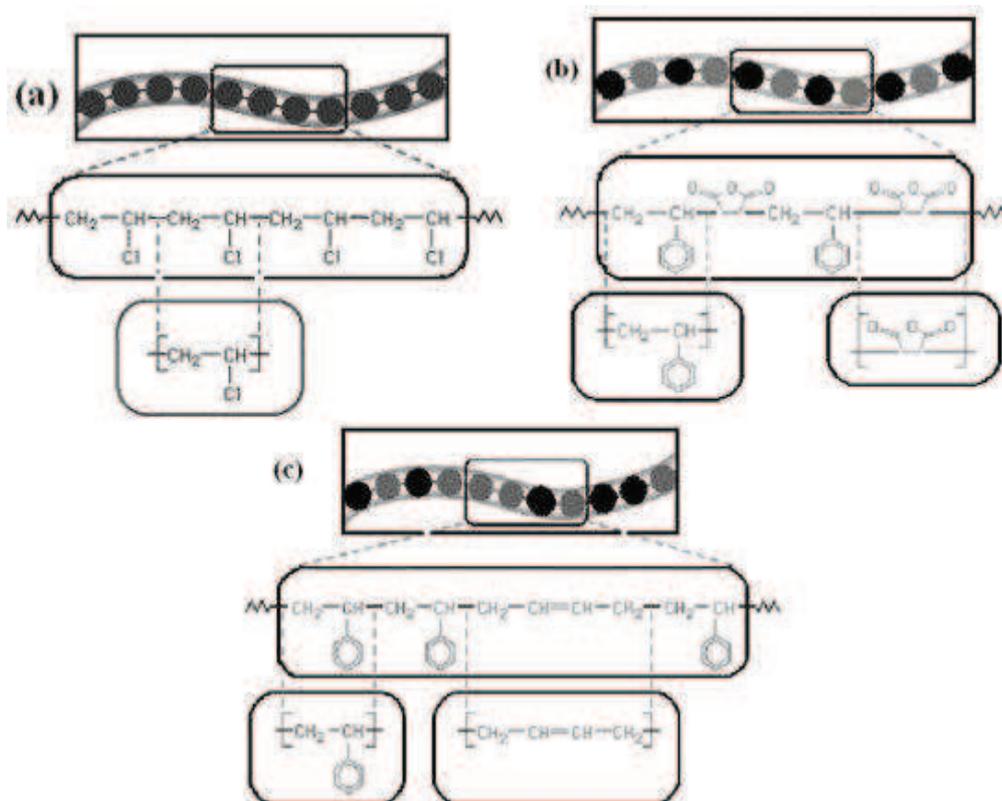


Figura 2.2. (a) Homopolímero formado apenas por monômeros de cloreto de vinila; copolímeros com unidades: (b) intercaladas de estireno e anidrido maléico; e (c) aleatórias de estireno e butadieno.

Em relação à morfologia, os polímeros podem exibir dois estados: *amorfo*, caracterizado por um arranjo desordenado das moléculas, e *semicristalino*, em que há uma ordenação tridimensional. A cristalinidade pode ser conceituada como um arranjo ordenado de repetição regular no espaço das estruturas atômicas ou moleculares, justificativa para este comportamento ser mais comum em polímeros lineares. Devido às fortes interações intermoleculares, quanto maior for a cristalinidade, maiores serão a densidade, a rigidez e as resistências mecânicas, térmicas e a solvente. Porém, como as regiões cristalinas espalham mais luz, estes polímeros são mais opacos. As regiões não-cristalinas (amorfas) dos polímeros contribuem para a elasticidade, a maciez e a flexibilidade, de modo que um balanço adequado dessas características permite uma ampla faixa de aplicações praticas dos produtos poliméricos.

A **figura 2.3** ilustra um diagrama de volume por temperatura para um polímero amorfo e um cristalino. Observa-se que, em baixas temperaturas, as moléculas de ambos os polímeros vibram com baixa energia, não possuindo mobilidade da cadeia macromolecular e o material se torna mais rígido, caracterizando uma situação do estado sólido designada como “estado vítreo”. À medida que o polímero é aquecido, as moléculas vibram com mais energia e ocorre uma transição do estado vítreo para o estado “*rubbery*” (borrachoso). Neste estado, o polímero possui maiores volume e elasticidade. O ponto onde esta transição ocorre é conhecido como temperatura de transição vítrea (T_g).

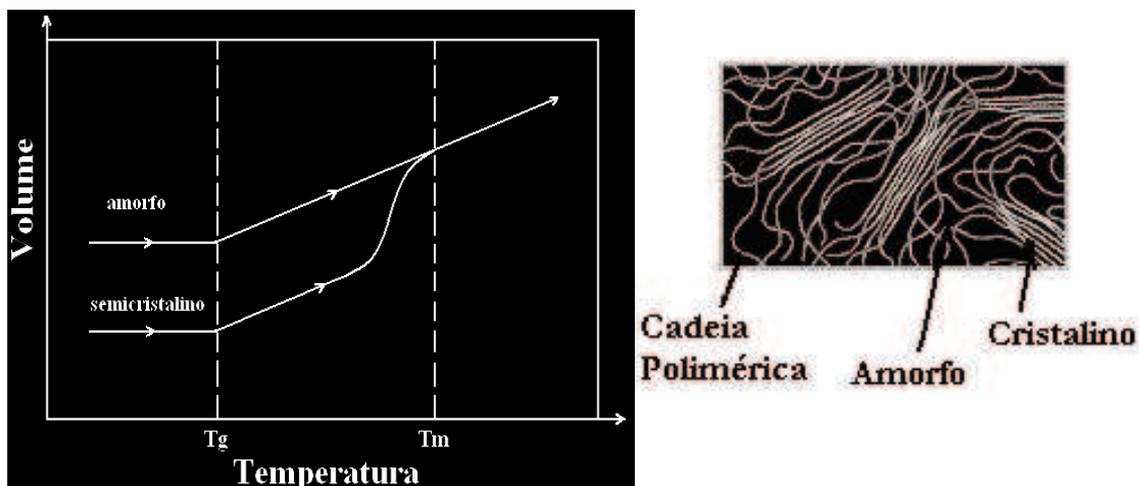


Figura 2.3. Diagrama esquemático Volume X Temperatura para polímeros amorfos e cristalinos.

Os polímeros podem vir a derreter quando aquecidos. A temperatura de fusão (T_m) é a temperatura em que as regiões ordenadas (cristalitos e esferulitos) dos polímeros se desagregam e fundem. No estado líquido, os polímeros podem ser moldados ou ainda divididos em micro-fibras, por exemplo.

De acordo com seu comportamento mecânico, os polímeros são segmentados em grupos: elastômeros (borrachas em geral), fibras, tintas e vernizes, e ainda plásticos, sendo que os plásticos podem ser classificados como termoplásticos ou termorrígidos. Os termoplásticos são os polímeros mais abundantes no mercado mundial de plásticos que, sob efeito de temperatura e pressão, amolecem e fluem, podendo ser fundidos diversas vezes nestas condições ou até mesmo dissolvidos em diversos solventes, viabilizando sua reciclagem, característica bastante desejável atualmente. Os plásticos termorrígidos (ou termofixos) são polímeros que amolecem e fluem quando sujeitos a aplicação de temperatura e pressão, reagindo quimicamente e formando reações cruzadas entre as cadeias, que se solidificam e são moldados ainda na forma de pré-polímero. Subseqüentemente, sua reciclagem torna-se mais complexa devido à decomposição do material antes de sua fusão. Já elastômeros representam uma classe intermediária entre termoplásticos e termorrígidos, pois apesar de possuírem alta elasticidade, não são fusíveis e apresentam baixa rigidez em relação aos termofixos ^[71].

A utilização dos materiais poliméricos está ligada às propriedades mecânicas, que por sua vez dependem da constituição química, massa molar, grau de ligações intermoleculares e cristalinidade. O uso dos polímeros pode ser limitado, por exemplo, em situações de aplicações nas quais as características de superfície têm papéis preponderantes, tais como adesão, resistência elétrica, mobilidade, permeabilidade, adsorção de pigmento, etc. ^[72]. Entre os polímeros com alta aplicabilidade industrial e residencial, os *policarbonatos*, os *acrílicos* e os *glicóis* merecem destaque em particular.

Os policarbonatos (PC) são classificados como poliésteres termoplásticos lineares e representam um tipo particular de polímeros de cadeia longa, derivados de compostos alifáticos ou aromáticos de um ácido carboxílico, sendo o tipo de policarbonato mais utilizado na indústria o bisfenol-A (**figura 2.4**). Por vezes, o termo PC é utilizado como sinônimo deste elemento em particular.

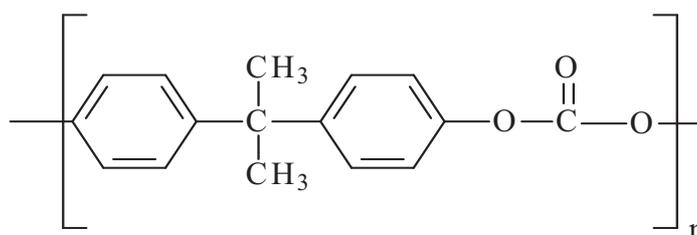


Figura 2.4. Unidade monomérica do poli (carbonato bisfenol-A).

Essa variedade possui transparência semelhante ao vidro (elevada transmitância), baixíssima cristalinidade, boas propriedades elétricas e apresenta também propriedades mecânicas muito interessantes como, por exemplo, alta resistência ao impacto e às intempéries, aliado ao fato de ser reciclável, característica comum à maioria dos termoplásticos. Devido às suas excelentes propriedades, o PC possui diversas aplicações industriais e domésticas, tais como janelas de segurança, painéis de instrumentos, componentes aeroespaciais, capacetes de proteção, óculos, CDs, etc., tornando-se um material comum no uso diário [73].

Em relação aos acrílicos, de uma forma geral, estes apresentam elevada resistência mecânica e possui ótimas qualidades óticas, tais como alta transparência e baixa absorção de radiação UV, e por isso é muito usado como "vidro plástico", sendo produzido em menores temperaturas do que o vidro (~250°C). O poli(metacrilato de metila) (PMMA) é um material termoplástico rígido, transparente e de reciclagem viável em termos econômicos (baixo custo), sendo considerado um dos polímeros mais modernos e com maior qualidade de mercado por sua facilidade de adquirir formas, leveza e alta resistência.

O PMMA é muito empregado na fabricação de lentes para óculos infantis, frente às telas dos televisores, em pára-brisas de aviões, nos "vidros-bolhas" de automóveis, etc. Estes polímeros são obtidos a partir do metacrilato de metila, sendo o éster metilpropenoato de metila seu monômero inicial (**figura 2.5**). Entretanto, possui algumas desvantagens, como por exemplo, fragilidade a ruptura e alta absorção de água. Contudo, copolimerizações utilizando este material têm sido desenvolvidas com o intuito de melhorar essas propriedades [69].

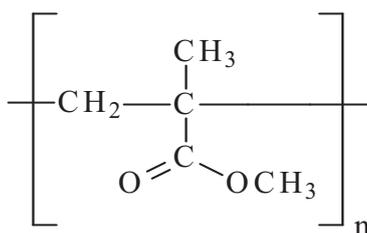


Figura 2.5. Unidade monomérica do poli(metacrilato de metila).

Já os glicóis são designados a classes de compostos químicos orgânicos caracterizados por possuírem dois grupos hidroxilas (-OH) separados, de formula molecular geral $(\text{CH}_2)_n(\text{OH})_2$ e que denominam-se em um sentido mais amplo, dióis, álcoois dehidricos e álcoois e dihidroxi. Polietilenoglicóis, também chamados poliglicóis, são usualmente obtidos pela polimerização de condensação do óxido de etileno e em geral

são incolores, inodoros, essencialmente líquidos estáveis com baixa viscosidade e alto ponto de ebulição.

Mono-, di- e trietileno glicol são os três primeiros membros de uma série homóloga de álcoois dihidroxi, sendo o etileno glicol ($\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) o membro mais simples da família dos glicóis. O etileno glicol tem se tornado cada vez mais importante para a indústria de plásticos na fabricação de fibras de poliéster e resinas, incluindo o PET, que é utilizada para fabricar garrafas plásticas para refrigerantes. Devido ao seu baixo ponto de congelamento, baixa atividade corrosiva e ser não-volátil, ele é amplamente utilizado em misturas anticongelantes e líquidos de arrefecimento para motores de automóveis.

O trieliteleno glicol (TEG), que tem substituído o dietileno glicol em diversas aplicações devido à sua menor toxicidade, é derivado como um co-produto na fabricação do etileno glicol a partir da polimerização de condensação do óxido de etileno, e suas principais aplicações dependem de suas propriedades higroscópicas, tais como desumidificadores em sistemas de ar condicionado e, quando volatilizado, como desinfetante para bactérias do ar e controle de vírus.

Já o polietileno glicol (PEG), solúvel em água e em diversos solventes orgânicos, é utilizado como um comonômero funcional para plásticos flexíveis e como um agente de reticulação entre as cadeias moleculares de polímeros. Além de ser não-tóxico, inodoro, neutro, não-volátil e lubrificante, o PEG não provoca irritação, podendo ser usado em uma ampla variedade de produtos farmacêuticos e medicamentos, atuando como solventes, pomadas, bases supositórias, veículo e excipiente de comprimidos, além de habitualmente ser empregado devido a suas funcionalidades como plastificante, umectante, lubrificante e utilizado na fabricação de emulsionantes e detergentes ^[74].

2.1.3. Blendas Poliméricas

No desenvolvimento de novos materiais poliméricos, a modificação química e a mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros, formando uma *blenda polimérica*, tem atraído em muitos casos mais atenção do que a síntese de novos polímeros, fato este que se deve principalmente à possibilidade de obtenção de ampla variedade de materiais com elevada versatilidade e propriedades distintas, em muitos casos melhores que as dos polímeros puros, sem a necessidade de investimento em novas rotas de sínteses ^[42].

Quanto à miscibilidade de blendas poliméricas, sua fase final obtida dependerá dos diferentes métodos que podem ser utilizados, entre os quais são citados: a evaporação do solvente de uma solução de ambos os polímeros (*casting*); a co-precipitação, que consiste na precipitação da blenda em um não solvente; e a mistura física de polímeros fundidos (*melt mixing*), sendo este o método mais utilizado industrialmente devido às condições econômicas favoráveis. *Blendas miscíveis* são misturas unifásicas onde ocorre compatibilidade total entre os componentes, dentro de certos limites de composição e temperatura, apresentando homogeneidade em escala molecular associados a valores negativos de energia livre de mistura, ΔG_m ; e *blendas imiscíveis* são misturas onde pode ocorrer compatibilidade parcial ou total incompatibilidade entre os componentes, que apresentando mais de uma fase e valores positivos de ΔG_m . A compatibilidade não implica necessariamente em uma mistura molecular ideal, mas sim que o grau de mistura em nível molecular seja suficientemente adequado para conduzir a propriedades macroscópicas esperadas para uma blenda [64,65,75].

As propriedades das blendas imiscíveis são diretamente influenciadas pela estrutura química, peso molecular e pela fração de cada componente na blenda, no entanto, sem prever o comportamento físico e mecânico da mistura, podendo ainda sofrer fortes influências de outros diversos fatores, tais como tamanho e forma dos componentes, distribuição e deformação da fase dispersa, e natureza e extensão da adesão entre as fases. Esses fatores afetam diretamente sua morfologia, podendo ser amenizados estes efeitos via adição de pequenas quantidades de agentes compatibilizantes, que tem como principal função reduzir a energia interfacial, localizando-se preferencialmente entre as duas fases dos homopolímeros e melhorando a dispersão e adesão das fases presentes [76].

Em blendas miscíveis existem interações específicas entre os grupos funcionais das cadeias dos diferentes polímeros, responsáveis por uma entalpia negativa de mistura, que reduzem a energia livre de Gibbs e levam a estabilização termodinâmica do sistema polimérico. Várias blendas poliméricas miscíveis são relatadas na literatura, entre elas destacamos as blendas de poli(carbonato bisfenol-A) com poli(metacrilato de metila) (PMMA) [66,67,77-86]. Muitos autores discutem que a estrutura de fases das blendas PC/PMMA depende do método de preparação e do solvente utilizado [77-81]. Dois métodos, utilizando tetrahidrofurano (THF) como solvente para obtenção de blendas PC/PMMA miscíveis, são descritos na literatura. No primeiro método, o solvente é removido de uma solução a quente (47-60°C) dos polímeros [66,77,82,83], enquanto no segundo método o solvente é removido por precipitação em um não solvente [77,81,84,85].

Agari *et al.* reportaram que as blendas de PC/PMMA obtidas pelo método *casting* são miscíveis, onde foi demonstrado que a blenda miscível é um sistema de uma fase abaixo da temperatura crítica da solução (LCST - *lower critical solution temperature*), 180-220 °C, dependendo da composição [66]. Kyu e Saldanha discutiram sobre o efeito do solvente na morfologia dos filmes de blendas de PC/PMMA, sendo a formação de sua estrutura morfológica em grande parte controlada pela competição entre separação de fase e a cristalização induzida pelo solvente [67,80,82]. Blendas obtidas pelo método *casting* foram reportadas como imiscível, enquanto blendas obtidas pelo método “mistura do fundido” são miscíveis. Chiou *et al.* encontraram sistemas de blendas miscíveis pela precipitação do PC e PMMA simultaneamente de uma solução de THF em um não solvente, onde a influência do solvente na compatibilidade das blendas também foi estudada [77]. Viville *et al.* demonstraram que as blendas de PC/PMMA são parcialmente miscíveis devido ao complexo n- π formado entre o anel fenólico do PC e o grupo éster do PMMA, conduzindo a valores de calor de formação padrão mais estáveis do que as moléculas separadas [86]. Esta interação relaciona-se com o fato de os átomos de oxigênio presentes nas estruturas do PC e PMMA exibem um caráter negativo, bem como o caráter negativo menos acentuado dos grupos metila, enquanto o carbono presente na função carboxila do PMMA e o carbono aromático ligado ao grupo carbonato possuem deficiência de elétrons ao seu redor.

R. Bonzanini [87-89,] e D.T. Dias [90] estudaram a preparação e a miscibilidade de blendas de PC/PMMA por vários métodos e investigaram utilizando diversas técnicas de análises espectroscópica, térmicas e estruturais que as blendas apresentaram uma boa miscibilidade, assim como foi verificada a eficiente transferência de energia dos níveis excitados do ligante acetilacetato pela absorção luminosa na região UV (280-400 nm) para o íon európio (III), obtendo intensa emissão luminescente na cor vermelha ($\lambda_{\text{Máx}} = 614$ nm).

A avaliação da homogeneidade depende da sensibilidade da técnica empregada para a análise da miscibilidade e pode ser estudada utilizando técnicas capazes de detectar desde interações interatômicas, em nível microscópico ou macroscópico, e para isso existem inúmeras técnicas empregadas na determinação da miscibilidade polímero-polímero, cada uma baseada em propriedades e princípios próprios. Técnicas como calorimetria diferencial de varredura (DSC), viscosimetria de solução diluída (ou DSV), microscopia eletrônica (SEM, TEM), espectroscopia na região do infravermelho (modalidade FTIR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (ou RMN), entres outras, tem sido empregadas na avaliação da miscibilidade de polímeros.

2.2. Os Elementos Terras-Raras

2.2.1. A Descoberta dos Lantanídeos

Cientistas do final do século XVIII adotaram a denominação “*terra*” para classificar óxidos metálicos por acreditarem que estes eram elementos relativamente simples. Em 1792, o cientista finlandês Johan Gadolin recebeu uma amostra de um mineral negro e pesado - *ytterbite* (a partir de 1800, também conhecido como gadolinite) - encontrado na aldeia sueca Ytterby, próxima a Estocolmo, e, a partir de experiências cuidadosas, foi capaz de isolar um óxido que foi denominado de ítria, sendo este o primeiro composto de terras-raras conhecido, apesar de na época ter sido considerado um elemento químico.

Em 1803, J. J. Berzelius descobriu uma nova terra neste mesmo mineral, então chamado de cério, em homenagem ao asteroide Ceres, descoberto dois anos antes. Por volta de 1840, o químico sueco C.G. Mosander descobriu que estas terras-raras eram compostas por uma mistura de óxidos. Nesta época, a separação dos elementos era realizada por análise de pequenas diferenças na solubilidade e peso molecular de diversos compostos. Logo, foram separados os óxidos de lantânio e didímio a partir da céria, e os óxidos de térbio e érbio a partir da yttria. A utilização de um espectroscópio em 1859 permitiu grandes avanços na separação desses óxidos, pois permitiu determinar padrões de emissão e absorção luminosa de vários elementos. No período entre 1879 e 1907, o óxido de didímio foi separado em samária, európio, neodímio e praseodímio, enquanto nos óxidos érbio e térbio foram encontrados os óxidos de disprósio, itérbio, hólmio, túlio e lutécio.

Devido às dificuldades iniciais na separação dessas “novas terras” e ao fato de terem sido encontradas em um mineral raro, foram chamadas de “*terras-raras*” (TR). A dificuldade em separá-los se deve à grande semelhança química entre eles e, por isso, muitos trabalhos iniciais foram feitos com suas misturas. Porém, somente após a década de 50 foi possível a separação desses elementos em forma suficientemente pura, baseados em processos de trocas iônicas, e assim realizar pesquisas básicas relacionadas às suas propriedades químicas, dielétricas, magnéticas, ópticas, etc. ^[91,92]. Contudo, a localização dos íons TR na tabela periódica aconteceu entre 1913 e 1914, quando o físico britânico H.G.J. Moseley relacionou diretamente o número atômico dos elementos e as frequências

de raios-X (**figura 2.6**). A produção em larga escala ocorreu a partir de meados da década de 60 com a introdução dos processos de separação por extração em solventes, sendo tais ainda hoje realizados desta mesma forma ^[93].

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112						
Lantanídeos →		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actinídeos →		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

Figura 2.6. Localização dos elementos terras-raras na tabela periódica.

Apesar de sua denominação sugestiva, hoje se sabe que a abundância dos TR na crosta terrestre é relativamente alta, sendo o túlio, o elemento mais raro, presente na mesma proporção que a prata, e o cério, o elemento mais abundante, tão comum quanto zinco e estanho e em maior proporção que iodo, boro, germânio, cobalto e chumbo (**figura 2.7**).

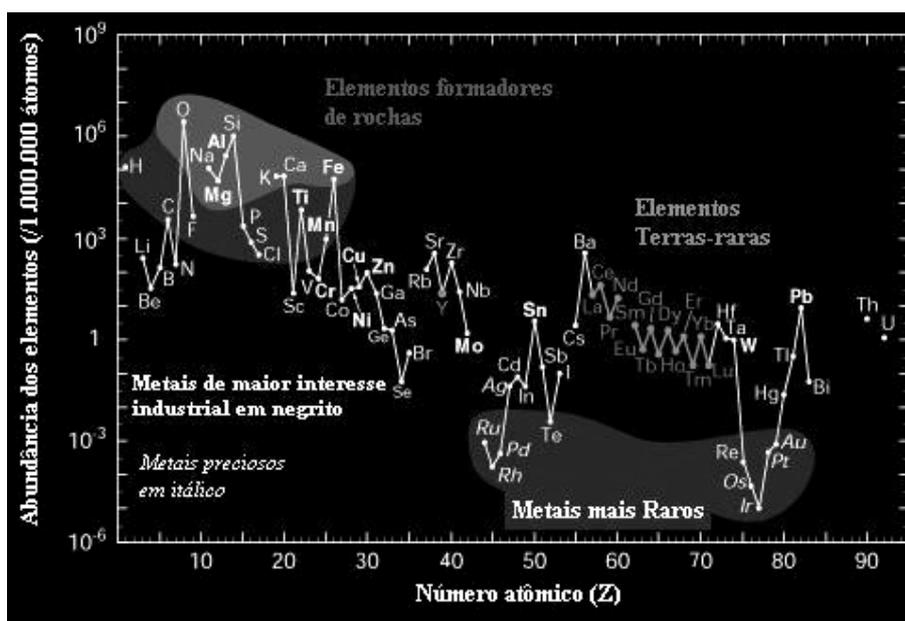


Figura 2.7. Abundância dos elementos químicos na litosfera em função do número atômico ^[94].

Entanto, abundância não significa necessariamente disponibilidade industrial. Os TR ocorrem como constituintes de mais de 150 diferentes minerais e como traços em muitos outros [95]. Estes recursos minerais estão contidos principalmente na bastnaesita e monazita, mas também ocorrem na xenotima e apatita. O mineral mais utilizado no Brasil para obtenção industrialmente dos TR é a monazita. No passado, as principais reservas de óxidos de terras-raras localizavam-se na Escandinávia, no Brasil, na Austrália, na Índia, nos EUA, na ex-União Soviética, na África do Sul e Malásia [93,96]. Atualmente, a produção mundial desses óxidos é oriunda majoritariamente da China, país que possui a maior reserva mundial (~57%) e, em menor escala, dos países integrantes da ex-União Soviética (~14%), dos EUA (~9%), da Austrália (~4%), da Índia e do Brasil (menos de 1% cada) [97-99].

2.2.2. Propriedades Gerais dos TR

A série dos lantanídeos é composta dos 14 elementos que se seguem ao Lantânio (La) na Tabela Periódica dos Elementos Químicos, desde o cério (Ce) ao lutécio (Lu), variando seus números atômicos de 58 a 71. A Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) recomenda a designação da expressão “metais de terras-raras” aos elementos lantanídeos (Ln), juntamente com o lantânio (La) e outros dois membros do grupo IIIB, o escândio (Sc) e o ítrio (Y) [93,100,101].

Os lantanídeos, juntamente com os actinídeos, constituem os elementos de transição interna (bloco *f*), uma vez que seu preenchimento eletrônico dos orbitais *4f* ocorre num nível inferior aos orbitais *5s*, *5p* e *6s*. A configuração eletrônica dos elementos terras-raras está indicada na **tabela 2.1**, onde se verifica que apenas os elementos Sc e Y não derivam da configuração do gás nobre Xenônio (Xe), e todos os outros possuem a configuração base do Xe seguida do preenchimento seqüencial da camada *4f*. A ocupação dos orbitais *4f* não ocorre de forma regular, onde se verifica dois tipos de configuração eletrônica: $4f^{n-1}5d^16s^2$ para os elementos La, Ce, Gd e Lu (respectivamente, $n = 1, 2, 8$ e 15), e $4f^n6s^2$ para os restantes dos lantanídeos (pela seqüência da série, $n = 3-7$ e $9-14$). Esta irregularidade desaparece nos cátions Ln^{3+} para os quais a configuração eletrônica é $[Xe] 4f^n$ ($n = 0 - 14$) [102].

Elemento	Configuração	Estado Fundamental
Sc (21)	[Ar]3d ¹ 4s ²	***
Y (39)	[Kr]4d ¹ 5s ²	***
La (57)	[Xe]5d ¹ 6s ²	¹ S ₀
Ce (58)	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	² F _{5/2}
Pr (59)	[Xe]4f ³ 6s ²	³ H ₄
Nd (60)	[Xe]4f ⁴ 6s ²	⁴ I _{9/2}
Pm (61)	[Xe]4f ⁵ 6s ²	⁵ I ₄
Sm (62)	[Xe]4f ⁶ 6s ²	⁶ H _{5/2}
Eu (63)	[Xe]4f ⁷ 6s ²	⁷ F ₀
Gd (64)	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	⁸ S _{7/2}
Tb (65)	[Xe]4f ⁹ 6s ²	⁷ F ₆
Dy (66)	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	⁶ H _{15/2}
Ho (67)	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	⁵ I ₈
Er (68)	[Xe]4f ¹² 6s ²	⁴ I _{15/2}
Tm (69)	[Xe]4f ¹³ 6s ²	³ H ₆
Yb (70)	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	² F _{7/2}
Lu (71)	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	¹ S ₀

Tabela 2.1. Configuração eletrônica dos elementos terras-raras e seus respectivos estados fundamentais. Os colchetes representam a distribuição eletrônica do gás nobre correspondente.

O estado de oxidação +3 é característico para todos os lantanídeos, embora alguns também apresentem os estados de oxidação +2 (Ce, Nd, Sm, Eu, Tm e Yb) e +4 (Ce, Pr, Nd, Tb e Dy) [93,102]. O número de coordenações varia de 6 a 12, sendo predominante o número 8. O raio atômico dos lantanídeos apresenta uma ligeira tendência a diminuir à medida que o número atômico aumenta, com exceção do Eu e do Yb. No entanto, para os Ln³⁺ ocorre uma diminuição clara e regular do raio iônico com o aumento do número atômico (**figura 2.8**). Esta característica importante é designada por “contração dos lantanídeos”, e está relacionada com três fundamentais conseqüências [93,96]:

1. possibilita a separação dos lantanídeos;
2. o raio do Ho³⁺ é praticamente idêntico ao do Y³⁺;
3. os raios iônicos dos elementos de transição do bloco *d* do 5º e 6º período são semelhantes, tal como os raios atômicos.

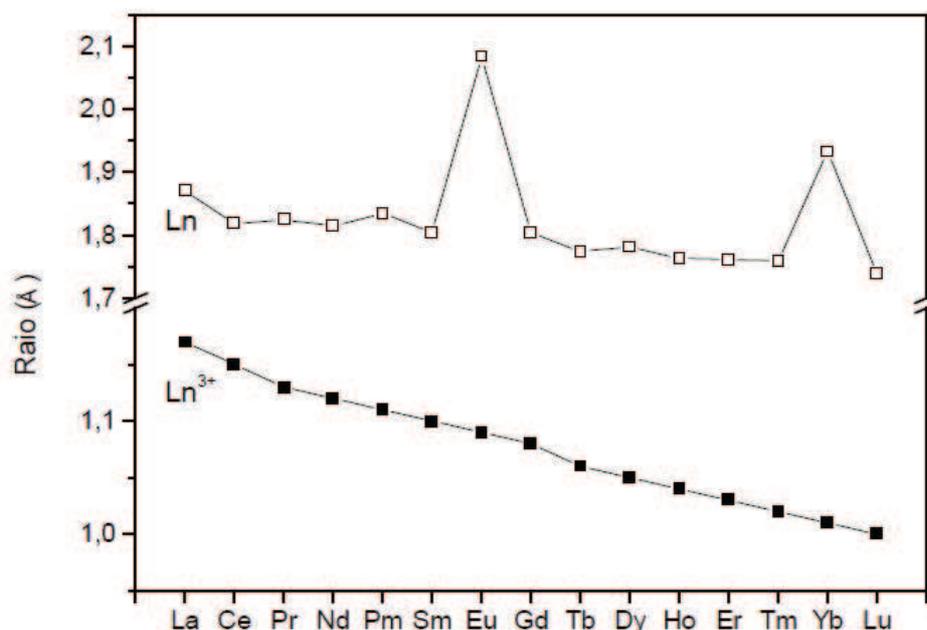


Figura 2.8. Variação do raio iônico (Ln^{3+}) e do raio metálico (Ln) para os lantanídeos [196].

Os elementos TR apresentam grande similaridade entre si no que se refere às propriedades químicas devido ao preenchimento total de suas camadas externas, tanto que os elementos La e Lu apresentam comportamento químico muito mais similar do que elementos alcalinos adjacentes, como Sódio (Na) e Potássio (K) [103]. As diferenças surgem nas propriedades físicas como, por exemplo, as estruturas cristalinas formadas por um único elemento, as propriedades paramagnéticas apresentada pelos Ln^{3+} provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada $4f$, com exceção das configurações eletrônicas do tipo $4f^0$ (La^{3+} , Ce^{4+}) e $4f^{14}$ (Yb^{2+} , Lu^{3+}) que correspondem a cátions com características diamagnéticas, e principalmente as propriedades ópticas.

2.2.3. Propriedades Espectroscópicas dos Íons TR^{3+}

Desde o princípio da Teoria Quântica de Bohr, sabe-se que os elétrons $4f$, $5d$, e $6s$ têm quase a mesma energia para os TR. Isto é verdadeiro, especialmente para os átomos neutros e unicamente ionizados. Isto significa que as configurações $4f^n$, $4f^{n-1}5d$, $4f^{n-1}6s$, $4f^{n-2}6s$, etc., devem se sobrepôr e criar um conjunto extremamente complicado de níveis inferiores de energia (“*low-lying levels*”), que torna-se difícil desemaranhar. Felizmente, a situação é muito mais clara para os íons bivalentes e mais ainda para os trivalentes. A razão para isto é que, por causa da carga nuclear maior e da fusão das camadas internas, a

proteção é mais perfeita e os níveis aparecem mais proximamente na ordem de seus números quânticos principais. Por isso, os orbitais $4f$ para os TR sempre têm energias menores que os orbitais $5d$, $6s$ e $6p$.

Os elétrons opticamente ativos dos íons TR encontram-se na camada $4f$, a qual tem menor extensão espacial do que a camada completa ($5s^25p^6$), e devido a este fato sofrem forte blindagem pelos elétrons dessas camadas externas, fazendo com que os TR^{3+} não sintam significativamente a influência do campo cristalino presente em sua vizinhança, geralmente matrizes hospedeiras (vidros, polímeros, etc.) ou ligantes orgânicos nos quais estão inseridos ^[104].

Em adição, os íons TR possuem vasto número de níveis de energia que proporcionam emissões em ampla faixa espectral, indo desde o ultravioleta até o infravermelho (**figura 2.9**). Desta forma, os espectros dos compostos contendo os íons $4f$ no estado sólido retêm suas características atômicas, as quais facilitam a interpretação das estruturas em seus níveis de energia. Os estados $4f^n$ possuem níveis discretos de energia representados pelos símbolos $^{2S+1}L_J$ (estados de momento angular total), onde L é o número quântico de momento angular orbital total, S é o número quântico de momento angular de spin total e J é o número quântico de momento angular total ^[105].

Em virtude da fraca perturbação provocada pelo ambiente químico ao íon TR^{3+} , a espectroscopia eletrônica (absorção e emissão) pode ser utilizada como forte ferramenta na investigação do seu ambiente químico. Cabe ressaltar que a largura de linha, assim como os perfis de linha medidos experimentalmente, refletem o comportamento não de um, mas de muitos átomos. Quando tais átomos interagem entre si e com a vizinhança, tal efeito se manifesta no alargamento da linha medida. Íons TR inseridos em redes hospedeiras amorfas têm largura de linha maior do que se os mesmos estivessem em um cristal. Isso ocorre porque em uma rede amorfa cada íon sente a perturbação produzida pelo campo da vizinhança de maneira distinta um do outro, o que não ocorre num cristal, por exemplo.

Diex e Crosswhite estudaram a influência do campo cristalino no sistema de níveis de energia dos íons livres de terras-raras em 1963 ^[106]. A partir deste estudo, montaram o espectro dos níveis $4f^n$ destes íons levando em conta a interação entre os momentos angulares orbital e de spin de cada elétron opticamente ativo (interação spin-órbita), também considerando a regra de Hund para distribuir os níveis de energia dentro da camada à qual pertencem estes elétrons.

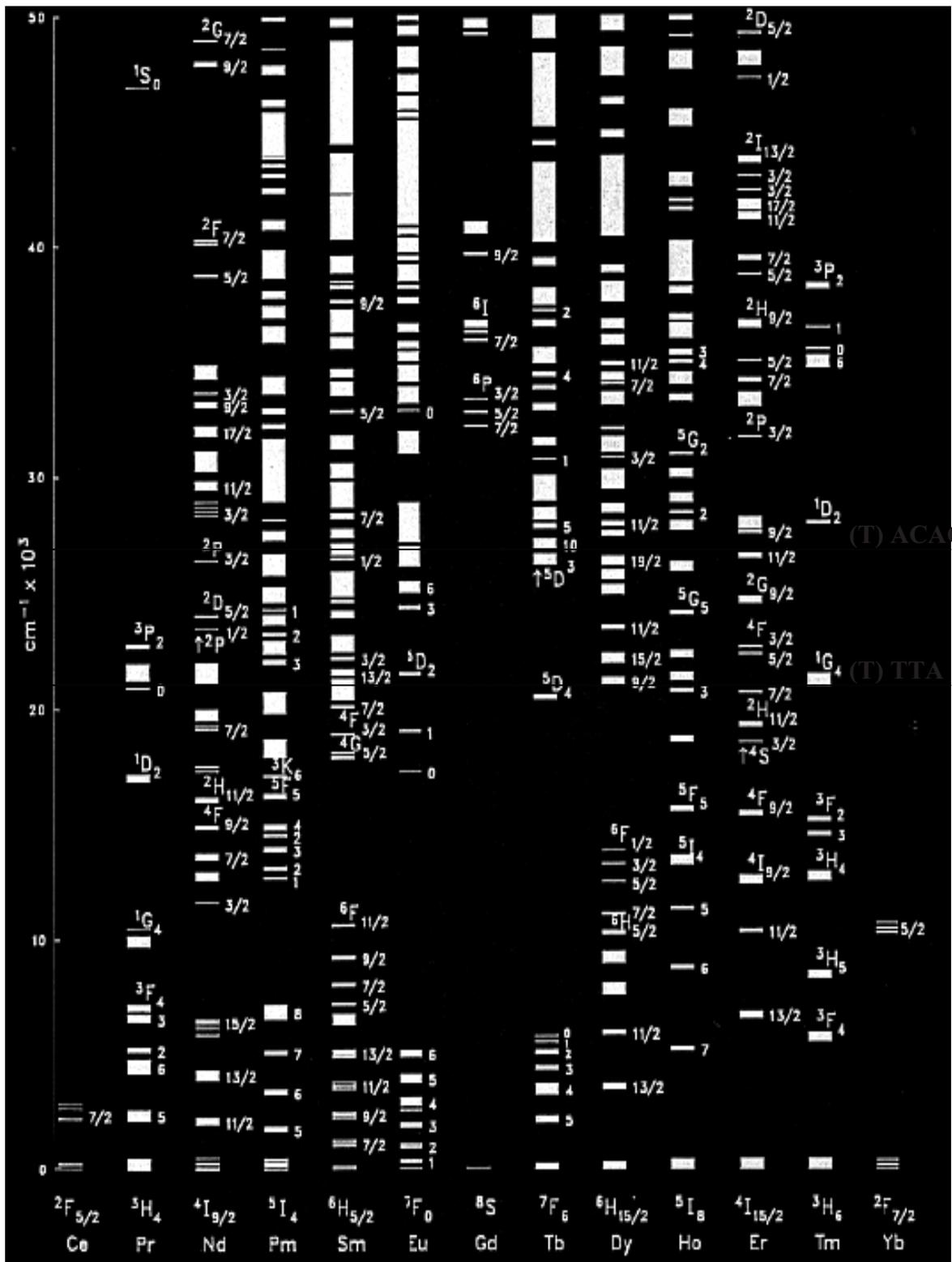


Figura 2.9. Níveis de energia para os Ln^{3+} em cristais de LaF_3 , relacionados aos estados tripleto dos ligantes orgânicos ACAC (27030 cm^{-1}) e TTA (20960 cm^{-1})^[107].

As transições dos íons TR^{3+} são muitas vezes atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico. Com o intuito de explicar a observação experimental das transições eletrônicas

entre os estados $4f$, em trabalhos independentes, B. Judd e G. Ofelt consideraram as transições nos TR como oriundas de uma mistura de estados da configuração $4f^n$ e $5d$, introduzindo assim o conceito de transição de dipolo elétrico forçado e apresentando descrições tanto qualitativas como quantitativas para estas transições [91,92]. Essa teoria ficou conhecida como teoria Judd-Ofelt (JO), porém não será necessária uma abordagem mais detalhada desta teoria para este trabalho. Todavia, pode-se entender bastante das propriedades espectroscópicas desses íons atentando-se apenas para os fenômenos relacionados à absorção e emissão óptica de tais íons.

Os íons TR absorvem radiação em bandas definidas e muito estreitas (transições $f-f$), com transições proibidas pelas regras de seleção para o espectro atômico, onde apenas transições com troca de paridade são permitidas, tal como a transição $f-d$ [95,108]. Logo, para íons e moléculas centrosimétricas, as transições passam a ser permitidas com a remoção da simetria com um campo externo anti-simétrico e/ou com a mistura de estados de paridade oposta, tais como as transições $f-f$. A blindagem dos elétrons do orbital $4f$ também nos mostra que o espectro de absorção dos TR³⁺ é fracamente perturbado após sua complexação com ligantes orgânicos.

As emissões dos íons lantanídeos surgem das transições radiativas entre os níveis de configurações eletrônicas $4f^n$. Na ausência de qualquer interação entre os elétrons, os níveis de energia estariam relacionados a estados degenerados, porém devido às interações coulombianas, a degenerescência é removida e os níveis sofrem desdobramento, podendo atingir valores próximos de 20000 cm^{-1} , assim como também pode ocorrer separação dos níveis para interações relacionadas ao acoplamento spin-órbita, podendo levar a separações da ordem de 1000 cm^{-1} .

Os valores relativamente elevados das constantes de acoplamento fazem com que os níveis individuais J sejam bem definidos, levando a cada íon Ln³⁺ ser caracterizado por um estado fundamental com um valor único do momento orbital angular J e por um primeiro estado excitado com energia kT muitas vezes acima do estado fundamental. Portanto, o primeiro estado excitado é essencialmente depopulado de elétrons, exceto em temperaturas muito altas e para os íons Sm³⁺ e Eu³⁺, onde seus primeiro estado excitado está situado suficientemente perto do estado fundamental, sendo populado por elétrons ainda a temperaturas ambientes [105].

Em princípio, os íons TR podem ser classificados em três grupos relacionados com suas faixas de emissão: *emissoras fortes*, com intensa fluorescência na região visível, tais como o Sm³⁺ ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$, 643 nm), Tb³⁺ ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, 544 nm), Dy³⁺ ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$, 574

nm) e Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, 614 nm); *emissores fracos*, com fluorescência na região do infravermelho, tais como o Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} , em que a fraca luminescência é atribuída ao fato de possuírem níveis eletrônicos muito próximos, favorecendo as transições não radiativas; e os *não emissores*, tais como o La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+} , com seu primeiro nível excitado localizado muito acima dos níveis tripleto de qualquer matriz ou ligante orgânico usado comumente. Para o íon Er^{3+} , destacam-se ainda duas transições características em 550 nm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) e em $1.55 \mu\text{m}$ ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), a mais importante delas, devido às suas aplicações em comerciais, tal como em fibras ópticas dopadas e em amplificadores de luz ^[109].

2.2.4. Complexos de Terras-Raras

Com o intuito de contornar os problemas relacionados à baixa absorção dos íons lantanídeos livres, os íons trivalentes são complexados com sistemas de ligantes orgânicos que possuem elevados coeficientes de absorção óptico. O estudo dos compostos de coordenação de lantanídeos desenvolveu-se a partir de 1950, altura em que foram introduzidos os métodos eficazes de separação destes elementos ^[110]. A modificação do ambiente químico ao redor dos íons TR^{3+} , formando complexos com ligantes que apresentam bandas de absorção intensas e largas, pode aumentar sua capacidade de absorção molar de energia, a eficiência da transferência de energia metal-ligante e reduzir os processos não-radiativos que possam provocar supressão na luminescência. Nesses sistemas ocorre o “efeito antena”, no qual a intensidade da emissão luminescente provém da transferência de energia intramolecular através do estado excitado do ligante para o nível de energia emissor do íon terra-rara ^[111].

O efeito antena foi referido pela primeira vez em 1990 por Lenh ao descrever a conversão de radiação absorvida em radiação de diferente comprimento de onda ^[112]. Este fenômeno consiste em dois componentes: um coletor de radiação (ou antena), formado por uma variedade de unidades absorventes, e um emissor da energia transferida (**figura 2.10**). Em particular, os complexos de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} com ligantes orgânicos adequados apresentam uma luminescência intensa devido à absorção de radiação UV por parte dos ligantes orgânicos (antena), seguida de transferência de energia para o cátion Ln^{3+} que, por sua vez, emite radiação visível (emissor). Conseqüentemente, a intensidade de luminescência, associada ao efeito antena, depende da intensidade da absorção do ligante,

da eficiência do processo de transferência de energia ligante \rightarrow metal e da eficiência da emissão do metal ^[113].

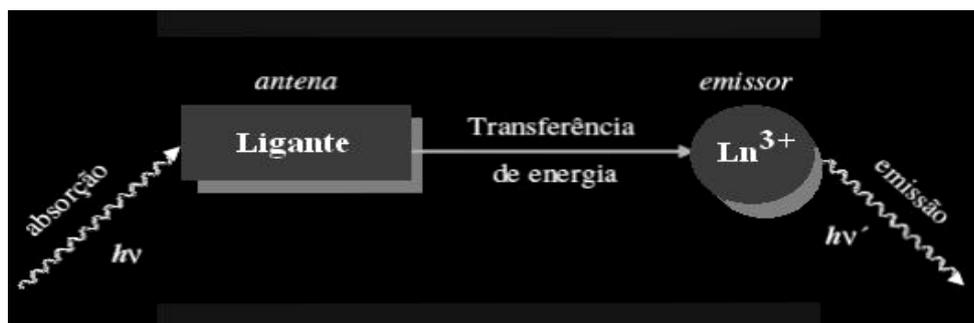


Figura 2.10. Representação esquemática do efeito antena ou emissão sensibilizada.

Os íons lantanídeos comportam-se tipicamente como ácidos duros, formando complexos por coordenação de átomos doadores, pequenos e fortemente eletronegativos, preferencialmente carregados negativamente (bases duras). Assim, os íons lantanídeos revelam preferência de ligação aos átomos de O, N e S, geralmente na ordem $O > N > S$. Os complexos de lantanídeos com ligantes doadores de átomos de F e de O são termodinamicamente muito estáveis, enquanto que os complexos com ligantes doadores de átomos de N, S e halogênios (exceto o F) não são estáveis na presença de água ^[102,113].

A classe dos complexos de lantanídeos (III) com ligantes doadores de átomos de O, em particular os quelatos, representa a série de complexos de Ln^{3+} mais extensa ^[96]. Os ligantes constituídos pelos anions carboxilato (RCO_2^-) coordenam facilmente a cátions Ln^{3+} , muitas vezes originando complexos de estruturas poliméricas, como por exemplo, o ácido salicílico. Os anions OH^- , SO_4^{2-} e NO_3^- coordenam fortemente a íons Ln^{3+} , dos quais os dois primeiros tendem a originar cadeias poliméricas, e o íon nitrato coordena geralmente de forma bidentada ao íon Ln^{3+} . As β -dicetonas (RCOCH_2COR) e seus derivados são um exemplo importante desta classe de ligantes. O acetilacetato ($\text{ACAC} = \text{MeCOCHCOMe}^-$), derivado mais simples da β -dicetona na forma aniônica, forma complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. As moléculas de água são ligantes doadores de átomos de O particularmente fortes e sua substituição por outros ligantes é difícil. Assim, em meio aquoso, qualquer ligante presente está em competição com o ligante água aos sítios de coordenação dos íons Ln^{3+} ^[102].

Quanto a ligantes doadores de átomos de N, encontram-se descritos na literatura complexos de Ln^{3+} moderadamente estáveis com ligantes polidentados, tais como 2,2'-bipiridina (bipy), o-fenantrolina (phen), 1,8-naftiridina (naph) e terpiridina (terpy): $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{bipy})_2$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{phen})_2$, $\text{Ln}(\text{NCS})_3(\text{phen})_3$, $[\text{Ln}(\text{naph})_6](\text{ClO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La-Pr}$) ou

$[\text{Ln}(\text{naph})_5](\text{ClO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd-Eu}$), e $[\text{Ln}(\text{terpy})_3](\text{ClO}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Eu, Lu}$). Também se encontram descritos na literatura complexos de TR^{3+} com poliamidas alifáticas, como por exemplo, a etilenodiamina, a dietilenotriamina e a trietilenotetramina. Os ligantes com o átomo de azoto oxidado ($\text{RN} \rightarrow \text{O}$), tais como a piridina, 2,2'-bipiridina e terpiridina, ligam-se fortemente aos íons Ln^{3+} através do átomo de O, que neste caso é o átomo doador e se encontra parcialmente carregado negativamente ^[110].

A coordenação a íons pelo átomo de S ocorre preferencialmente na forma aniônica e quando faz parte de sistemas bidentados ou polidentados. Os primeiros complexos de TR^{3+} com ligantes doadores de S referidos na literatura, dentre os poucos existentes, incluem os ditiocarbamatos, $[\text{Ln}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3]$ e $[\text{NEt}_4][\text{Ln}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4]$. Os ditiofosfatos S_2PR_2^- ($\text{R} = \text{Me, C}_6\text{H}_{11}, \text{OEt}$) também formam complexos com os íons Ln^{3+} , $[\text{Ln}(\text{S}_2\text{PR}_2)_3]$ ou $\text{X}[\text{Ln}(\text{S}_2\text{PR}_2)_4]$ ^[110].

De forma geral, a substituição de grupos supressores de luminescência para saturação da esfera de coordenação dos íons TR^{3+} contribui na proteção de influências externas, além de proporcionar aumento da intensidade da emissão luminescente, da estabilidade térmica, em virtude das fortes interações através das ligações metais-ligantes, e maior volatilidade, em virtude do sinergismo que provoca a redução das interações intra e intermoleculares. Em adição, os sistemas complexados apresentam ótima solubilidade em um grande número de solventes orgânicos comuns, tais como o clorofórmio, benzeno, tolueno, *n*-heptano, etc. Neste trabalho, os β -dicetonatos de terras-raras utilizados foram o acetilacetonato (ACAC) e o tenoiltrifluoroacetato (TTA) (**figura 2.11**).



Figura 2.11. Estruturas moleculares para os complexos orgânicos: (A) ACAC; (B) TTA.

Todos os complexos estudados nesta tese são octacoordenados, ou seja, o íon terra-rara está ligado a oito átomos de oxigênio provenientes dos ligantes, sendo que a maioria deles segue a seguinte regra: o íon trivalente central está ligado por três ligantes β -dicetonas e dois outros ligantes heteroaromáticos (**figura 2.12**) ^[114].

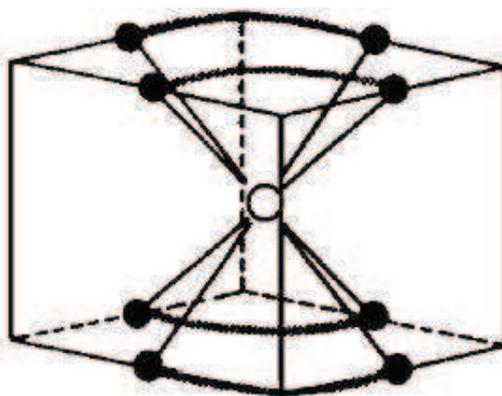


Figura 2.12. Estrutura simplificada dos complexos de terras-raras octacoordenados. [O] indica o íon terra-rara central, [●] os átomos de oxigênio e/ou nitrogênio provenientes dos ligantes ^[115].

Os três ligantes β -dicetonas são os principais responsáveis por absorver a energia de excitação e transferi-la para o íon central. Os outros dois ligantes contribuem para a absorção de energia de excitação, porém, o principal papel desses ligantes é completar as oito coordenações para impedir a coordenação de água com o íon lantanídeo. Isso é extremamente importante devido ao fato de os modos de vibração da água ser uma grande fonte de perda de energia (relaxações não-radiativas) ^[116].

2.3. Óxidos Metálicos

Com a finalidade de gerar nanoestruturas capazes de funcionar como dispositivos optoeletrônicos, uma vasta gama de materiais tem sido utilizada, tais como metais, nitratos, carbetos, sulfetos e óxidos, apresentando características ópticas e elétricas distintas devido a efeitos de confinamento quântico, bem como uma maior razão superfície/volume. Pela redução do tamanho, os elétrons são confinados em uma ou mais direções do cristal, ocupando alguns níveis discretos de energia. Uma elevada razão superfície/volume leva a uma maior interação do material com o meio ambiente circundante, promovendo mais reações físicas e químicas de superfície, podendo originar dispositivos sensores que funcionam à base de interações superfície-atmosfera com maior sensibilidade, seletividade e tempos de resposta mais curtos ^[3-10].

Filmes de óxidos de metais de transição podem ser caracterizados como semicondutores do tipo *n* ou *p*, dependendo do processo de preparação do óxido, passando a apresentar características condutoras quando submetidos a processos de dopagem ^[17,18]. Os exemplos mais clássicos de compostos preparados na forma de filme e que possuem características semicondutoras ou condutoras são o óxido de índio (In_2O_3) ^[117] e o óxido de estanho dopado com índio (ITO) ^[118], objetos de diversas investigações de suas propriedades elétricas e ópticas desde a década de 1960. A grande faixa de aplicação destes filmes é devido ao fato de os mesmos serem fisicamente estáveis e quimicamente inertes em condições de pHs não alcalinos, viabilizando alta aplicabilidade tecnológica, dentre elas dispositivos eletroluminescentes, espelhos refletivos de calor e displays de cristal líquido ^[119-121]. Outro óxido semicondutor de tipo *n* estudado devido a suas excelentes propriedades ópticas e eletrônicas é o óxido de estanho (SnO_2), amplamente utilizado como eletrodos transparentes, sensores de gases, células solares e dispositivos de armazenamento ^[6,9-11,122,123].

2.3.1. Óxido de Zinco

No contexto do aspecto tecnológico dos óxidos metálicos, o óxido de zinco (ZnO), também conhecido como *zincita*, é um dos mais promissores óxidos nanométricos, que

geralmente aparece na forma de um pó branco, praticamente insolúvel em água. A zincita pertence à classe dos compostos semicondutores da família II-VI, cuja ionicidade reside na fronteira entre semicondutores covalentes e iônicos, possui alta energia de ligação dos éxcitons (60 meV), com *bandgap* direto da ordem de 3,37 eV. Entretanto, existe discordância quanto ao real valor, podendo os valores obtidos a partir de estudos ópticos variar de 3,1 a 3,5 eV [124].

A presença de íons dopantes de ZnO não promovem interferência na transmitância de sua matrizes hospedeiras quando este é aplicado a filmes finos, porém promove alterações em suas características elétricas no sentido de diminuir a resistividade do material final, conseqüentemente aumentando sua condutividade. Processos de dopagem de filmes de ZnO podem ser feitos com elementos do grupo IIIA, tais como o boro [125], alumínio [126,127], gadolínio [128], índio [129], e elementos do grupo VA, tal como o antimônio [130]. Entretanto, íons de Al³⁺ e Ga³⁺ são considerados os melhores dopantes por possuírem raios iônicos próximos do raio iônico do íon Zn²⁺ (0,74 Å). A dopagem de filmes de ZnO com alumínio (ZnO:Al) não promove grandes variações no valor da transmitância óptica do filme fino na região do visível (~90%), entretanto exerce alterações significativas em sua resistividade [126,127,131]. Quando comparados aos filmes de ITO produzidos industrialmente, filmes de ZnO dopados representam uma alternativa baixo custo na produção de materiais condutores, transparentes e quimicamente estáveis, que podem ser utilizados como dispositivos ópticos eletroluminescentes [126].

2.3.2. Estruturas Cristalinas do ZnO

A maioria dos semicondutores II-VI pode se cristalizar em estruturas cúbicas *rocksalt* e *zinc-blend* ou hexagonal *wurtzite*, conforme pode ser visto na **figura 2.13**. A coordenação tetraédrica apresentada é típica da ligação covalente *sp*³, mas a transferência dos elétrons 4s do zinco para o oxigênio não é completa e as ligações resultantes nesses materiais têm também um caráter iônico. Em condições ambientes, a fase termodinamicamente estável é a *wurtzite*, enquanto a estrutura *zinc-blend* pode ser estabilizada apenas pelo crescimento sobre substratos cúbicos e a estrutura *rocksalt* (NaCl) pode ser obtida em pressões relativamente moderadas.

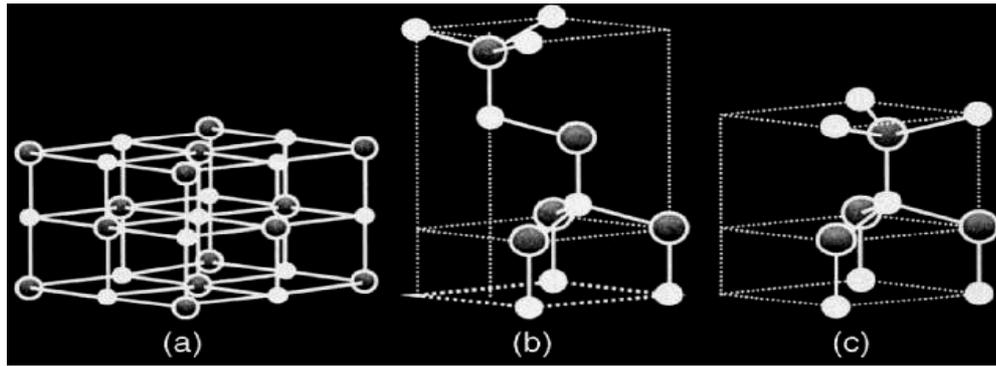


Figura 2.13. Estruturas cristalinas do ZnO: a) Rocksalt cúbica; b) Zinc-blend cúbica; c) Wurtzite hexagonal. As esferas cinzas e pretas representam Zn e O, respectivamente ^[132].

A estrutura *wurtzite* apresenta grupo espacial P63mc, composta de duas sub-redes hexagonais, preenchidas cada uma por um tipo de átomo, onde cada sub-rede possui quatro átomos por célula unitária e cada átomo de um tipo (grupo II) é rodeado por quatro átomos de outro tipo (grupo VI) ou vice-versa, que são coordenados nas arestas do tetraedro (**figura 2.14**). Em um cristal de ZnO real, essa estrutura se afasta do arranjo ideal, alterando a razão c/a ou o valor de u , expresso como a razão entre o comprimento (ou distância) do vizinho mais próximo b e o parâmetro c (0,375 para um cristal ideal). Seus planos são formados pelos íons O^{2-} e Zn^{2+} alternados no eixo c da célula unitária hexagonal e possui parâmetros $a = 3,26\text{Å}$ e $c = 5,21\text{Å}$, com a razão $c/a \sim 1,6$, que é muito próxima do valor ideal de uma célula unitária com $c/a = 1,633$ ^[133].

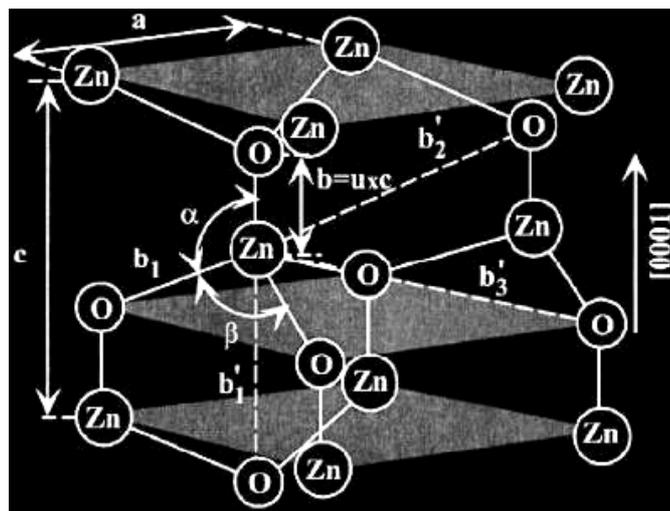


Figura 2.14. Esquema da estrutura hexagonal wurtzite do ZnO, com constante de rede a no plano da base e b e c na direção da base. (Para um cristal ideal, os ângulos α e β valem $109,47^\circ$) ^[132].

As propriedades piezelétricas do ZnO surgem de sua estrutura não centro-simétrica, apresentando polarização espontânea na direção c . O efeito piezelétrico do óxido de zinco

consiste na conversão de energia mecânica em elétrica e vice-versa, tendo sido descoberto em 1880 por Pierre e Jacques Currie. A existência de planos polares nas direções $\pm (0001)$ e $\pm (0111)$ conduz a uma maior facilidade na obtenção de nanoestruturas unidimensionais, pois estas configurações tendem a distribuir as cargas de tal maneira a minimizar a energia de superfície. Devido a este fato, o crescimento típico reportado na literatura, com ou sem o uso de catalisador ou agente de direcionamento, se apresenta na forma de nanofios, nanotubos e nanobastões com seção transversal hexagonal ^[3].

Os parâmetros de rede de um semiconductor usualmente dependem de fatores como: i) concentração de elétrons livres, deformando o mínimo do potencial da banda de condução que esses elétrons ocupam; ii) concentração de átomos estranhos e defeitos e suas diferenças de raios atômicos em relação aos íons substituídos nas matrizes; iii) tensões elevadas, por exemplo, aquelas induzidas pelo substrato; e iv) variáveis termodinâmicas. Os parâmetros de rede de alguns materiais cristalinos são comumente medidos por difração de feixe de raios-X de alta resolução (HRDRX).

2.3.3. Estruturas de Bandas do ZnO

O oxigênio é um átomo altamente eletronegativo e atrai os elétrons da camada $4s$ dos íons de zinco, que fica mais estável com os orbitais $3d$ preenchidos. A estrutura do óxido de zinco é relativamente aberta, com todas as posições no octaedro e metade das posições no tetraedro vazias e, portanto, torna-se relativamente fácil a incorporação de impurezas, contaminantes ou dopantes externos em seu reticulado, o que acaba por gerar defeitos, que também podem ser formados por processos de migração de átomos do próprio composto nos interstícios do reticulado cristalino (defeitos nativos).

A expressão estrutura de defeitos é usada com frequência para designar os tipos e concentrações dos defeitos atômicos encontrados nos materiais cerâmicos. Uma vez que os átomos existem como íons carregados, as condições de eletroneutralidade devem ser mantidas quando são consideradas as estruturas de defeitos. Os dois principais tipos de defeitos relacionados com a microestrutura do ZnO são: i) *defeitos de Frenkel*, quando um par composto por uma lacuna de cátion deixa sua posição normal na rede e ocupa uma posição intersticial, deixando uma vacância; e *defeitos de Schottky*, onde um par é composto por uma lacuna de cátion e uma lacuna de ânion ^[135] [figura 2.15, figura 2.16]. A razão entre o número de cátions e ânions não é alterada pela formação de um defeito de

Frenkel ou um defeito de Schottky e se nenhum outro tipo de defeito estiver presente, diz-se que o material é estequiométrico ^[136].

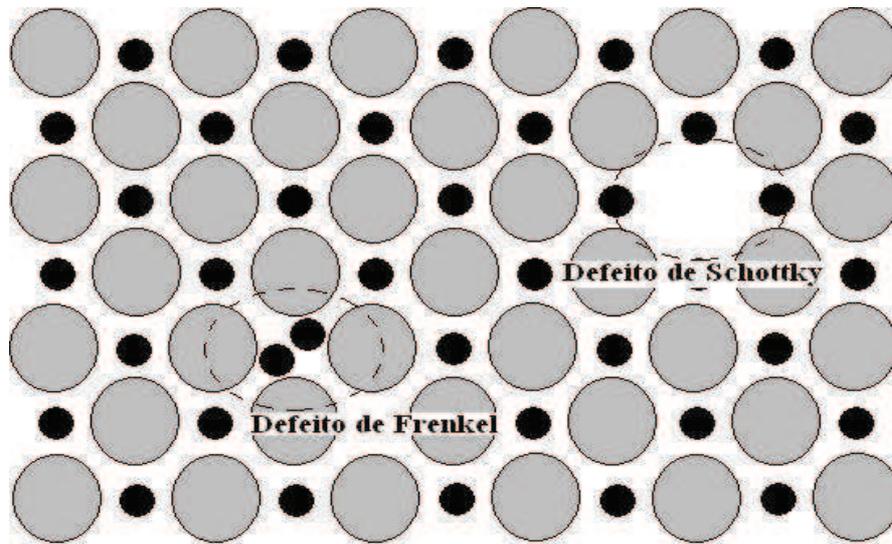
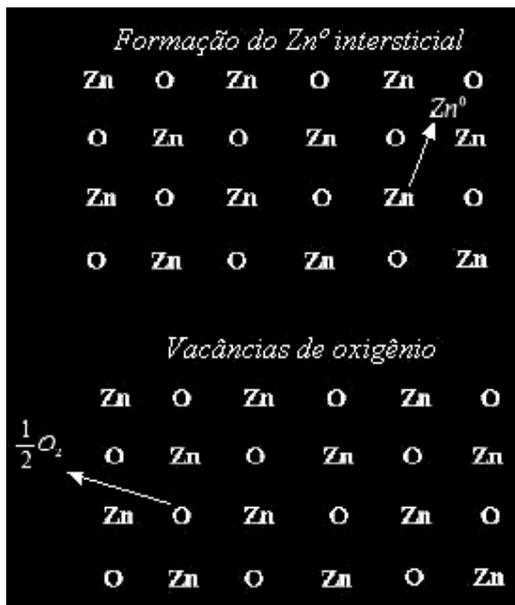
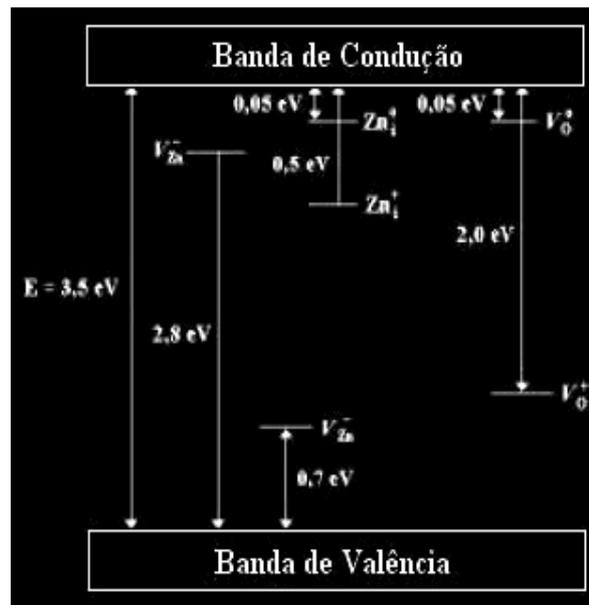


Figura 2.15. Diagrama esquemático mostrando defeitos de Frenkel e Schottky ^[136134].



(a)



(b)

Figura 2.16. Esquema de: (a) formação de defeitos intersticiais; (b) níveis de energia do ZnO ^[137].

Estudos baseados em processos de difusão iônica propõem a predominância de zinco metálico intersticial, enquanto medidas de velocidade de reação sugerem maior incidência de vacâncias de oxigênio. Segundo Mahan, os doadores intrínsecos são vacâncias de oxigênio, mais do que zínco intersticiais, caracterizando o defeito de Schottky como predominante ^[138]. Todavia, não existe um consenso na literatura sobre qual defeito é predominante ^[139].

Semicondutores sólidos exibem um aumento pronunciado na absorção de luz quando a energia do fóton excede a energia do *bandgap* (E_g). Entretanto, a fotofísica de partículas semicondutoras de tamanho nanométrico é consideravelmente diferente. Cálculos mecânico-quântico ^[125], aliados a observações experimentais ^[140], sugerem que o nível de energia do primeiro estado excitado do *éxciton* aumenta à medida que o tamanho da partícula decresce, ocorrendo assim um deslocamento para o azul nas bandas de emissão na região do UV, devido ao efeito quântico de tamanho (*quantum-size effect*). Diversas técnicas experimentais podem ser utilizadas na análise do crescimento e agregação de partículas de ZnO, entre elas as técnicas espectroscópicas de absorção e de luminescência ^[141-144].

Koch e colaboradores abordam sobre um deslocamento no limiar da banda de absorção para partículas coloidais de ZnO de 310 para 360nm durante seu crescimento em 2-propanol em função do tempo de refluxo e, ao mesmo tempo, o máximo do pico de fluorescência é deslocado de 460 para 540nm ^[145]. Xiong et al. publicaram sobre a possibilidade de sintonizar a emissão luminescente de partículas de ZnO dopando uma matriz polimérica de polietileno glicol metil éter do azul (435nm) para o amarelo (575nm), bem como é observado deslocamento na banda de absorção de 320 para 365nm ^[146].

As propriedades luminescentes do ZnO também são sensíveis aos efeitos de formação de *clusters* (aglomerados). Spanhel e Anderson verificaram que um aumento no tamanho da partícula, provocado pela concentração dos sós de ZnO, promove deslocamento nos máximos de comprimento de onda de emissão para maiores comprimentos de onda (*red shift*), sendo suas propriedades espectroscópicas restituídas após diluição do material, evidenciando que a formação de clusters não envolve a formação de ligações covalentes no processo de agregação das partículas ^[147].

É sabido que o ZnO pode emitir bandas de luminescência desde regiões do ultravioleta, devido à recombinação direta dos portadores de cargas degenerados ^[148], ao amarelo, mecanismo esse de emissão na região do visível que ainda apresenta controvérsias devido à complexidade dos processos que o originam ^[139]. A luminescência verde do ZnO é associada ao excesso estequiométrico de Zn⁰, embora possam existir diversos tipos de defeitos na estrutura cristalina do ZnO (predominantemente, defeitos da presença de Zn_i intersticial e defeitos V_O da ausência de O²⁻). Entretanto, Vergunnas e Konivalow propuseram que a luminescência verde corresponde à transição Zn⁺ → Zn²⁺ ocorre para íons em excesso, contrária a proposição de defeitos Zn_i e V_O, que leva a uma deficiência e não excesso de íons Zn²⁺ ^[149]. Riehl e Ortman atribuíram os centros

luminescentes aos defeitos V_O [150]. Bylander sugeriu outro modelo, no qual a luminescência verde surge de transições dos níveis energéticos dos defeitos Zn_i e V_{Zn} [151], enquanto Liu et al. sugeriram a existência de pelo menos dois tipos de defeitos originados por vacâncias, sendo que um deles é provavelmente V_{Zn} ou V_O [152].

Semicondutores também podem ser dopados com íons terras-raras, destacando-se dois tipos de aplicações: na obtenção de materiais luminescentes ou de materiais piezelétricos, ambos com elevada condutividade elétrica. Já é sabido que a zinicita apresenta propriedades piezelétricas, porém postula-se que a inserção de cátions volumosos como os íons TR possam promover um aumento dessa característica, podendo ser preparados na forma de filmes finos e aplicados como transdutores ultra-sônicos de alta frequência [153,154].

A redução do precursor *in situ* na matriz não é presente na literatura, porém garante a formação e controle do tamanho das nanopartículas na maior parte do polímero em uma única etapa. Entretanto, diversos polímeros promovem efeitos alcalinos sem sofrer degradação quando o precursor é reduzido *in situ*, exigindo novos procedimentos para redução do precursor e obtenção do respectivo óxido. O uso de hidrato de hidrazina ($N_2H_4.H_2O$) na redução de metais é bastante explorado para obtenção de diversos óxidos metálicos, se apresentando como um mecanismo alternativo viável no processo de obtenção das nanopartículas, porém pouco explorado. Por ser um bom agente redutor, a hidrazina é normalmente utilizada na obtenção de nanopartículas de prata metálica pela redução dos íons Ag^+ ao estado de oxidação zero [155,156]. Neste caso, o metal não é reduzido, pois a formação do óxido ocorre por substituição dos ligantes.

Navale et al. [157] e Zhou et al. [158] demonstraram a obtenção de ZnO utilizando hidrazina. O mecanismo de formação de ZnO envolve várias etapas, desde a formação do $Zn(OH)_2$ por hidrólise, até a ocorrência da formação de ZnO em nanoescala a temperatura ambiente ou por aquecimento. Em ambos os casos, foram sintetizados ZnO em nanoescala com morfologias distintas, de alta pureza e boas propriedades fotoluminescentes, mostrando a eficácia do processo de síntese com hidrazina. Portanto, a obtenção *in situ* de ZnO em matrizes poliméricas pelo método químico por via úmida empregando hidrazina sob refluxo de etanol não ataca o filme polimérico, como soluções alcalinas utilizadas em outros processos de síntese comumente atacam. Assim, o material final não sofre a perda de propriedades mecânicas e este método foi utilizado neste trabalho para a obtenção dos copolímeros acrílicos contendo as nanopartículas de zinicita.

2.4. Interação da Radiação com a Matéria

2.4.1. Os Materiais Luminóforos

Incandescência é o termo utilizado para denominar o fenômeno de emissão luminosa por um corpo quente, enquanto emissões que não sofram aumento de temperatura durante a conversão de qualquer tipo de energia em radiação eletromagnética por uma substância designam-se por *luminescência* ^[159]. A denominação luminescência, uma tradução grega de *Lúcifer* ^[160] (aquele que tem a luz), foi introduzida pelo físico alemão Eilhardt Wiedemann em 1888 para distinguir a emissão da luz termicamente excitada de emissões por moléculas que tenham sido excitadas por outros meios sem ocorrência de aumento de sua energia cinética. Logo, emissões com intensidade luminosa maior que a emissão de um corpo negro a mesma temperatura foram classificadas como luminescência e o tipo de excitação foi utilizado para classificar o tipo de luminescência.

Emissões luminescentes como a aurora boreal, a fluorescência do mar, a luminosidade de animais e insetos, e a fosforescência em madeiras foram as primeiras observações espectrais, pois são capazes de serem percebidas pelo próprio sistema óptico da visão humana. Os primeiros registros conhecidos sobre fenômenos luminescentes aparecem na literatura chinesa por volta de 1500-1000 A.C., tratando sobre a luminosidade dos vaga-lumes. Na Grécia antiga, Aristóteles registrou observações de emissões luminosas vindas de peixes deteriorados. A primeira observação de fluorescência em líquidos foi feita por Nicola Monardes em 1565, ao observar uma luz azulada emitida pela mistura aquosa do extrato da madeira *lignun nephriticum*. A luminescência de extratos vegetais foi objeto de pesquisa de diversos cientistas no século XVI, tais como Robert Boyle, Isaac Newton e Robert Hooke. Porém, é datada de 1603 a primeira observação de luminescência em sólidos, realizada acidentalmente por Bolognian Vincenzo Cascariolo após aquecer sulfato de bário e observar a emissão de uma luz avermelhada por certo tempo quando colocada no escuro.

Por volta de 1700, diversos tipos de fenômenos luminescentes já haviam sido observados e suas origens associadas a fenômenos distintos. O termo fluorescência foi designado pelo físico Sir George Gabriel Stokes em 1852, devido aos minerais *fluorspar* e *fluorspath* que continham fluorita, ao estabelecer claramente que o fenômeno se deve a um

processo de emissão e propôs o princípio onde se estabelece que o comprimento de onda de uma emissão fluorescente é sempre maior que o comprimento de onda da excitação, desde então conhecido como Lei de Stokes (*Stokes shift*) ^[161-163]. Apesar de a lei ser conhecida com o nome de Stokes, de fato, o primeiro cientista a afirmar que a luz emitida possui comprimento de onda maior do que a luz incidente foi o francês Edmund Becquerel, dez anos antes ^[164]. A grande diferença entre os trabalhos de Stokes e Becquerel está na substância analisada em seus experimentos, onde o primeiro utilizou um material fluorescente (sulfato de quinina) e o segundo utilizou uma substância fosforescente (sulfito de cálcio). Porém, o uso da fluorescência para fins analíticos foi sugerido pela primeira vez apenas em 1867 por Goppelsröder, que propôs a análise pela emissão fluorescente de suas ligas metálicas de Al^{3+} . A diferenciação entre as duas emissões foi feita ainda no século XIX, na qual a fosforescência ficou conhecida como a emissão que permanecia após cessar a fonte de excitação, enquanto a fluorescência, ao contrário, se extinguia imediatamente após a excitação ser interrompida.

Apesar de fenômenos luminescentes serem observados há milhares de anos, somente há poucas décadas têm sido estudados, controlados e seu uso viabilizado. A evolução do estudo da luminescência passa desde instrumentos simples, como o espectrômetro de Fraunhofer (1814), até instrumentos bastante sofisticados, ganhando um forte impulso a partir de 1950 com a realização prática de dispositivos de luminescência estimulada (lasers), que são capazes de produzir feixes de ondas eletromagnéticas coerentes e altamente monocromáticas, com amplas aplicações tecnológicas. Naturalmente, aliada à evolução dos instrumentos auxiliares na análise da luminescência gerada por um material, a distinção realizada atualmente é feita em termos do tempo de duração da emissão após o fim da excitação luminosa, porém podemos manter a mesma diferenciação do século XIX, uma vez que o tempo de emissão na fluorescência (ordem de $ns - \mu s$) é muito menor do que a da fosforescência (ordem de $\mu s - 10^0 s$). Entretanto, a primeira distinção teórica entre ambas as emissões foi apresentada por Francis Perrin em 1929 ^[165]. Outros diversos cientistas como J. Perrin, S. J. Vavilov e A. Jablonski foram responsáveis por inúmeras contribuições e melhoramentos para estudos de luminescência.

A excitação do sistema é um pré-requisito para a ocorrência da emissão luminescente, pois o material, ao apresentar elétrons ocupando um nível de energia elevado (elétrons excitados), pode sofrer uma transição para um nível de energia mais baixo, eliminando parcela da diferença de energia entre os níveis na forma de radiação eletromagnética a fim de retomar sua condição de equilíbrio. Termos como

fotoluminescência (fótons), catodoluminescência (partículas β), anodoluminescência (partículas α), radioluminescência (raios γ ou X), eletroluminescência (corrente elétrica), triboluminescência (fricção), termoluminescência (aquecimento, distinto da incandescência), cristaloluminescência (processos de cristalização), quimioluminescência (reação química), galvanoluminescência (eletrólise), bioluminescência (reações químicas em organismos vivos), etc. estão relacionados com o tipo de excitação responsável pela geração do fenômeno de fluorescência ^[104,166].

A emissão dos materiais luminóforos usualmente ocorre na região visível do espectro luminoso (430 - 780 nm), mas em certos casos também pode apresentar-se em outras regiões espectrais, como no ultravioleta ou no infravermelho. A frequência do fóton emitido por um material está fortemente relacionada com os elementos que o compõem, pois é resultante de suas transições eletrônicas.

2.4.2. Espectros de Absorção e Emissão em Sólidos

De um modo geral, quando os elétrons de um sólido são excitados por absorção de radiação eletromagnética ou por outro processo qualquer, eles não permanecem por muito tempo nos respectivos níveis mais elevados, decaindo por vários processos competitivos, e nos casos em que o processo de decaimento mais provável envolve a emissão de radiação eletromagnética, verifica-se a ocorrência do fenômeno de luminescência. Nos sólidos, a emissão luminescente está ligada às impurezas e aos defeitos da estrutura cristalina.

Quando um elétron da banda de valência (BV) é transferido para a banda de condução (BC), este deixa uma lacuna, ou seja, um nível incompleto [**figura 2.17 (A)**]. Se a estrutura cristalina do sólido em questão não contém defeitos nem impurezas, o elétron retorna à banda de valência com a emissão de radiação eletromagnética com muito alta energia para ficar na região visível do espectro. Nos casos em que a rede contém algumas impurezas que originem níveis de energia entre as bandas de valência e de condução, um elétron de um nível de energia inferior de impureza pode preencher a lacuna na banda de valência ou um elétron da banda de condução pode preencher um dos níveis de energia superiores da impureza, com a emissão, nos dois casos, de radiação eletromagnética com energia muito baixa para ficar na região visível do espectro [**figura 2.17 (B)**]. Um elétron pode passar de um nível de energia superior de impureza para um nível de energia inferior

de impureza que esteja vazio com emissão de radiação eletromagnética, com energia que a situe na região visível do espectro, constituindo a luminescência [figura 2.17 (C)].

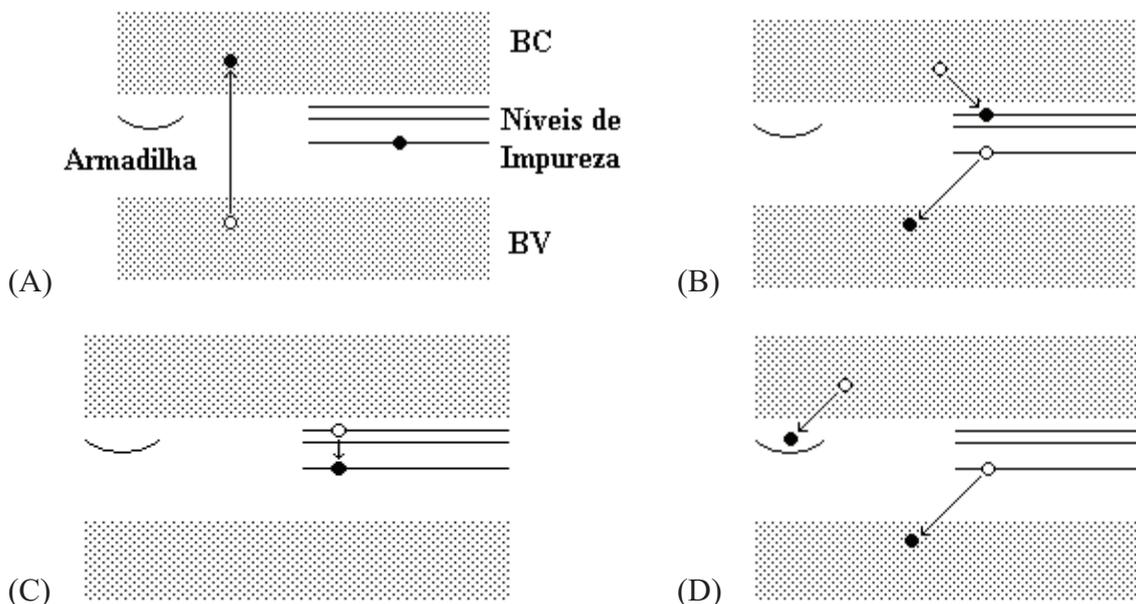


Figura 2.17. Geração de efeitos luminescentes em sólidos ^[167].

Em certos casos, em vez de passar pelo processo descrito, o elétron da banda de condução pode passar para um nível de energia usualmente chamado *armadilha*, do qual ele não pode passar ao nível de energia mais baixo de impureza por uma transição radioativa sem violar algum princípio de conservação [figura 2.17(D)]. O elétron se encontra, então, em um estado metaestável, e permanece nesse estado por um tempo que pode ser de muitos segundos (muito grande para a escala atômica), até que algum processo o faça regressar à banda de condução. Então, ele pode passar para a banda de valência pelas etapas descritas acima. O processo como um todo se chama fosforescência porque o sólido permanece brilhando em escala de até segundos após o término da excitação.

Em condições normais, as moléculas estão no estado vibracional de menor energia do estado fundamental eletrônico (EF) e podem sofrer transições eletrônicas devido à absorção de fótons de radiação, que irá excitar as moléculas para um estado eletrônico de maior energia (EE), levando aos diversos níveis vibracionais e rotacionais dessa transição eletrônica. Estes espectros de absorção serão, portanto, compostos por um conjunto de bandas associadas às diversas transições vibracionais e rotacionais possíveis dos dois estados eletrônicos envolvidos e dependerá das regras de seleção espectroscópicas válidas para cada caso ^[168].

Como o espaçamento em energia entre os estados rotacionais é muito estreito, normalmente estas transições não aparecem na forma de bandas com boa resolução. Entretanto, as transições vibracionais envolvem espaçamentos um pouco maiores entre os níveis de energia, podendo ser observadas como picos finos nos espectros eletrônicos de absorção ou de emissão nos casos em que esses espaçamentos são maiores do que a resolução espectral.

Uma vez que os estados eletrônicos são acoplados aos estados vibracionais da molécula, os espectros de absorção e emissão podem ser esquematizados conforme a **figura 2.18**, através de diagramas de energia. Nesta figura, as energias do estado fundamental A e do estado excitado B são mostradas na representação de coordenadas normais do sistema, assim como os potenciais e as energias dos modos vibracionais (estado fundamental A: 0, 1, ... e estado excitado B: 0, 1, ...). Suas transições ópticas entre os dois estados moleculares estão representadas por linhas verticais, conhecidas como transições de Frank-Condon ^[169].

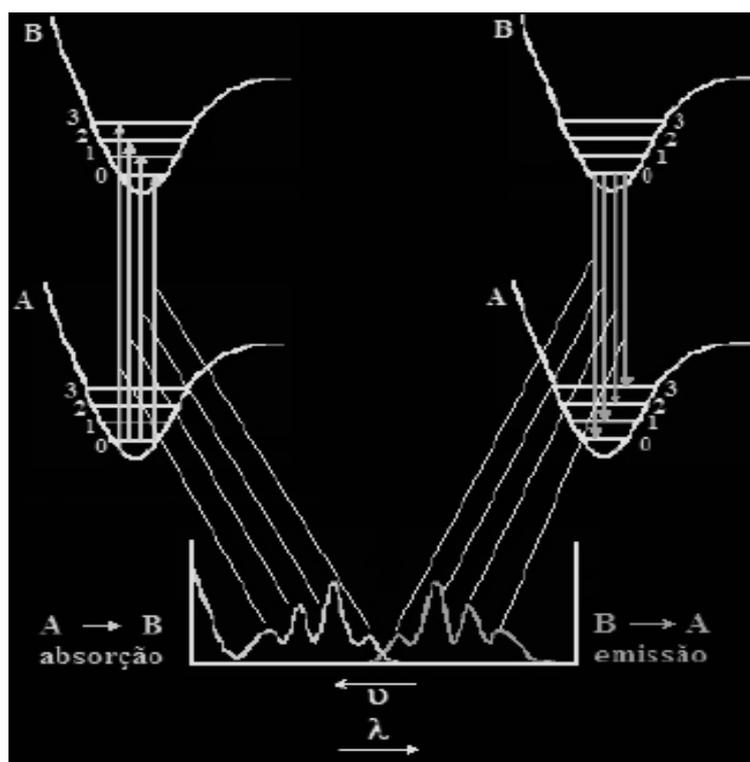


Figura 2.18. Diagrama de Frank-Condon, relativo a processos de absorção e emissão.

Da mesma forma que a absorção, um espectro de emissão poderá ou não apresentar relaxações vibracionais correspondentes às transições do estado vibracional de menor energia do primeiro estado eletrônico excitado para os vários estados vibracionais do

estado fundamental, levando a uma relaxação vibracional em direção a valores menores de energia (maiores comprimentos de onda).

Do ponto de vista puramente qualitativo, a existência de uma forte sobreposição entre os espectros de absorção e de fluorescência (pequenos valores para o deslocamento de Stokes) exige que não ocorra uma grande alteração na geometria molecular entre os dois estados e, por conseqüência, permite avaliar experimentalmente alterações de geometria através do processo de excitação eletrônica. Nos casos em que a alteração é pequena, os dois espectros se sobrepõem e geram imagens especulares, condição esta atingida por diversos hidrocarbonetos aromáticos condensados, que são moléculas com considerável rigidez e que, por isso, não sofrem grandes alterações de geometria com a excitação ^[162].

2.4.3. Processos de Decaimento Radiativos e Não Radiativos

A fluorescência não compete apenas com a fosforescência, podendo ocorrer ainda diversos processos que colaboram para a redução da intensidade de fluorescência. Entretanto, a molécula, quando excitada por meio de processos intermoleculares, interage com o ambiente a sua volta e a partir dessa interação pode surgir uma série de outros fenômenos, os quais transferem ou absorvem parte da energia que poderia ser empregada para a emissão de fluorescência, conforme pode ser observado na **figura 2.19** ^[169].



Figura 2.19. Fenômenos radiativos e não radiativos possíveis em moléculas excitadas.

O físico polonês Aleksander Jablonski (1898 - 1990) foi um dos cientistas que trouxe uma das maiores contribuições à ciência da luminescência, desenvolvendo uma

teoria fundamental para compreensão dos processos de relaxação da luminescência a partir do estado excitado, representado através do diagrama que leva seu nome na **figura 2.20**. Este diagrama ilustra os estados eletrônicos de uma molécula e as possíveis transições entre estes estados, decorrentes de processos radiativos e não radiativos, organizados verticalmente por energia e agrupados horizontalmente por multiplicidade de spin ^[170,171].

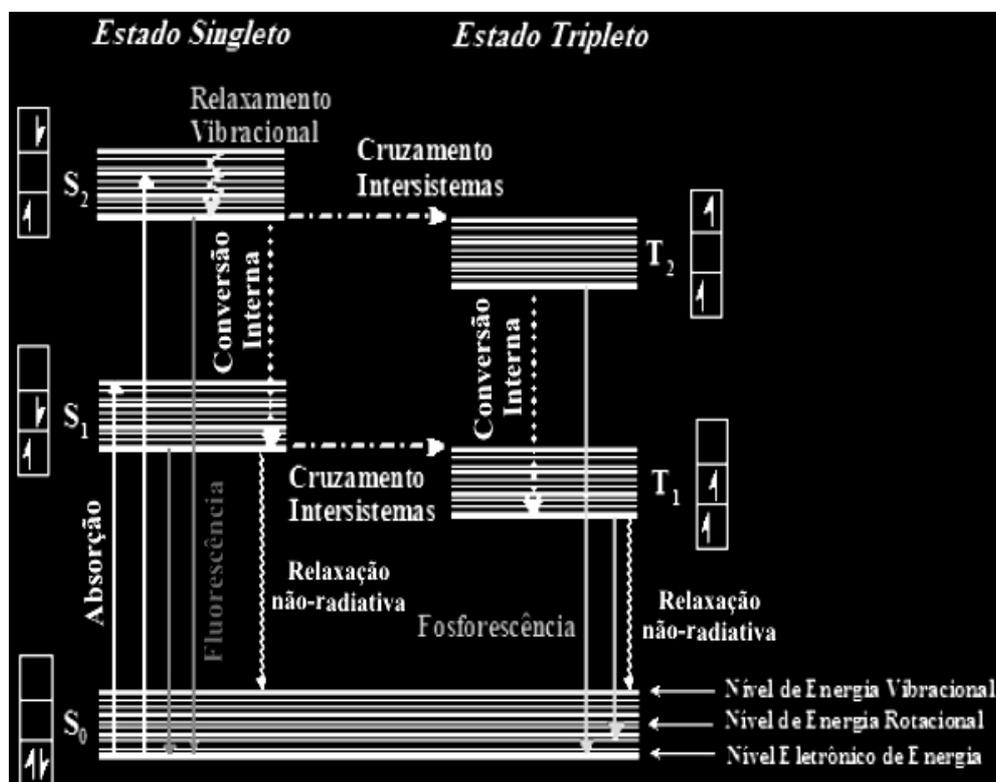


Figura 2.20. Diagrama de Jablonski modificado.

No estado eletrônico fundamental S_0 , sempre que dois elétrons estiverem ocupando um mesmo orbital atômico ou molecular, necessariamente eles devem possuir spins opostos (emparelhamento), número quântico de spin $+1/2$ e $-1/2$. Entretanto, quando um elétron é promovido para um orbital atômico ou molecular de mais alta energia, duas situações distintas podem ocorrer: primeiro, o sentido de rotação do elétron é mantido durante o processo de excitação, conservando sua condição inicial de spin e o spin total (S), dado pela soma dos números quânticos de spin, é zero, e a multiplicidade $M=2S+1$ é um (estado excitado singlete); como segundo caso, a excitação do elétron ocorre mediante alteração do seu spin original, invertendo o sentido da rotação do elétron promovido e nessas condições o spin total será um e a multiplicidade será três (estado excitado tripleto).

Os processos de desativação não-radiativos, onde ocorre conversão de um estado quântico molecular em outro sem que se produza uma emissão de radiação, são divididos

em: (1) processos intermoleculares, tais como a relaxação vibracional (RV), em que a molécula excitada perde rapidamente seu excesso de energia vibracional devido às colisões com moléculas vizinhas ($10^{-12} - 10^{-10}$ s); e a conversão interna (CI), definida como uma transição entre estados de energia de mesma multiplicidade de spin ($10^{-13} - 10^{-10}$ s), como as transições entre o segundo e o primeiro estado singleto ($S_2 \rightarrow S_1$) e as transições entre o segundo e o primeiro estado tripleto ($T_2 \rightarrow T_1$); (2) processos intramoleculares, como o cruzamento intersistemas (CSI), onde inversão de spin é envolvida nas transições isoenergéticas entre dois estados de energia com multiplicidades distintas de spin ($10^{-6} - 10^{-3}$ s), ou seja, de um estado singleto (S_1, S_2, \dots) para um estado tripleto (T_1, T_2, \dots). Todavia, cabe ressaltar que um elétron não pode ser diretamente excitado para um estado tripleto a partir do estado fundamental, mas pode atingi-lo mediante inversão do spin do elétron que ocupa um estado singleto através de um processo CSI ^[170,171].

Durante o processo de absorção de radiação, um elétron transita do estado fundamental S_0 para um dos possíveis modos vibracionais de um estado excitado ($\sim 10^{-15}$ s) e a diferença de energia entre os dois níveis correspondem à energia do fóton absorvido. O processo radiativo fotoluminescente que ocorre a partir do estado singleto é denominado fluorescência; esta transição é permitida por spin e apresenta um tempo de duração na ordem de $10^{-9} - 10^{-6}$ s. Já processos de emissão decorrentes a partir do estado tripleto são chamados fosforescência e, por se tratar de uma transição proibida por spin, têm tempos de vida muito superiores ao da fluorescência (maiores que 10^{-5} s).

Como esperado, todos estes processos seguem a regra de seleção de spin, ou seja, processos permitidos por multiplicidade de spins, e mesmo que sejam não-radiativos são sempre mais rápidos do que processos proibidos, como mostra a **tabela 2.2** ^[162].

PROCESSO	NOTAÇÃO	ΔS (permissão)	τ (s)
Absorção	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	0 (permitida)	$\sim 10^{-15}$
Fluorescência	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	0 (permitida)	$10^{-9} - 10^{-6}$
Fosforescência	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	1 (proibida)	$10^{-5} - 10^0$
Conversão Interna	$S_1 \rightarrow S_0 + \text{calor}$	0 (permitida)	$10^{-13} - 10^{-10}$
	$S_2 \rightarrow S_1 + \text{calor}$		
	$T_2 \rightarrow T_1 + \text{calor}$		
Conversão Intersistemas	$S_1 \rightarrow T_1 + \text{calor}$	1 (proibida)	$10^{-6} - 10^{-3}$
Relaxação Vibracional	$S_n \rightarrow S_n + \text{calor}$	0 (permitida)	$10^{-15} - 10^{-12}$
	$T_n \rightarrow T_n + \text{calor}$		

Tabela 2.2. Tempo de vida de processos fotofísicos que envolvem estados de energia excitados.

De maneira mais abrangente, processos não-radiativos de transferência de energia (intramoleculares e/ou intermoleculares) podem ocorrer em um sistema polimérico sob excitação. No caso intramolecular, a energia é transferida entre os segmentos conjugados, indo dos segmentos de menor conjugação para aqueles com maiores comprimentos de conjugação. Já no caso intermolecular, a transferência Förster se destaca por ser a mais estudada, ocorrendo entre moléculas de diferentes materiais, principalmente em blendas poliméricas^[172-175].

O mecanismo de transferência de energia proposto por Förster em 1959 descreve uma troca não-radiativa de energia entre duas moléculas próximas através de interações do tipo dipolo-dipolo. Este mecanismo, no qual uma molécula doadora transfere energia para uma molécula aceitadora, depende basicamente de três parâmetros: i) a separação entre essas moléculas; ii) a orientação relativa entre os momentos de dipolo do doador e do aceitador; iii) a sobreposição espectral entre a curva de emissão do doador e a de absorção do aceitador. A transferência Förster ocorre a uma taxa constante, definida por^[175,176]:

$$\beta_{DA} = \tau_D^{-1} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad [\text{II.1}]$$

onde τ_D é o tempo de decaimento da molécula doadora na ausência do aceitador; R é a distância média entre as moléculas doadoras e aceitadoras e R_0 é o raio de Förster, definido como sendo a distância entre as moléculas para a qual a transferência da excitação e o decaimento radiativo têm probabilidades iguais de ocorrer. O raio de Förster pode ser calculado utilizando a seguinte expressão^[176]:

$$R_0^6 = (0.5921) \frac{\kappa^2 \eta_D}{n^4 N_{Av}} \int_0^\infty f_D(k) \cdot f_A(k) \frac{1}{k^4} dk \quad [\text{II.2}]$$

onde κ^2 é o fator relacionado com a orientação dos momentos de dipolo, que no caso de orientação aleatória vale 2/3; η_D é a eficiência quântica do doador, N_{Av} é o número de Avogadro e, n é o índice de refração do material. As funções $f_D(k)$ e $f_A(k)$ são, respectivamente, as curvas de emissão do doador e de absorção do aceitador em função do número de onda k . O fato de as moléculas envolvidas na transferência Förster necessitarem estar separadas por uma distância menor que R_0 requer que nas amostras utilizadas para este estudo não haja a formação de grandes domínios. Tal configuração dificulta a observação de transferência Förster, uma vez que só as moléculas na interface entre os dois materiais participarão desta troca.

2.4.4. Fatores que Influenciam a Luminescência

Para que ocorra a fluorescência, uma molécula precisa ter estrutura apropriada e estar localizada em um meio que favoreça a desativação $S_1 \rightarrow S_0$, sendo esses dois fatores críticos na magnitude do rendimento ou eficiência quântica de fluorescência (Φ_f) de uma substância [177,178]. Embora seja difícil prever teoricamente se uma molécula exibirá luminescência sem o prévio conhecimento da diferença de energia relativa entre seu estado excitado singlete e o estado fundamental, de um modo geral, alguns requisitos podem ser observados.

Inicialmente, moléculas relativamente rígidas e ricas em elétrons π (como nas moléculas aromáticas), contendo ou não heteroátomos em sua cadeia principal, são potencialmente fluorescentes. Estruturas moleculares rígidas (restrição de liberdade vibracional) têm o processo de desativação não-radiativo por CI significativamente minimizado, conseqüentemente aumentando o rendimento de fluorescência. Já uma estrutura molecular planar favorece a fluorescência, pois aumenta a interação e conjugação entre o sistema e elétrons π . A fluorescência advém de transições $\pi^* \rightarrow \pi$ (orbital antiligante – orbital ligante) e em menor escala $\pi^* \rightarrow n$ (orbital antiligante – orbital não-ligante).

A presença de grupos substituintes na molécula também desempenha um fator importante por afetarem a intensidade e o tipo de luminescência gerada, sendo que a presença de grupos hidroxí (OH^-), metoxi (OR^-), amino (NR_2^-), cianeto (CN^-) e sulfônico (SO_3H^-) tendem a amplificar a fluorescência. Entretanto, cetonas ($-\text{C}=\text{O}$), ácidos carboxílicos ($-\text{COOH}$) e grupos halogênicos ($-\text{X}$) favorecem o cruzamento intersistemas, trocando a multiplicidade da população excitada ($S_1 \rightarrow T_1$), conseqüentemente diminuindo a intensidade da fluorescência e gerando fosforescência [179].

Diversos fatores também são essenciais, tais como a temperatura, o pH e a presença de outras espécies, os quais podem ter um profundo efeito nas características luminescentes de uma substância, podendo afetar não somente a velocidade dos processos luminescentes e dos processos não-radiativos, mas também a natureza e a energia relativa do estado excitado de menor energia [180].

O aumento da temperatura geralmente tem como conseqüência um aumento na eficiência dos processos de relaxação vibracional (CI) na desativação do estado excitado. Entretanto, por ser um fenômeno de tempo de vida relativamente curto, esse fator é menos crítico no caso da fluorescência, o que permite a observação do fenômeno à temperatura ambiente.

A natureza do sistema solvente é um fator relevante, sendo que a viscosidade, polaridade e caráter prótico (alto número de hidrogênios ligados a átomos fortemente eletronegativos, geralmente o elemento O) podem afetar significativamente a luminescência. A viscosidade pode diminuir a taxa de colisões bimoleculares desativadoras pela diminuição da difusão de espécies desativadoras e do oxigênio no meio. No caso da fluorescência, a presença do oxigênio não é crítica, pois este é apenas desativador do estado excitado tripleto, sendo este um parâmetro importante no caso da emissão fosforescente.

A polaridade e o caráter prótico do solvente são importantes, pois afetam a energia do estado excitado ^[178]. As moléculas se reorientam rapidamente em torno da molécula luminescente imediatamente após serem promovidas para o estado excitado e antes do retorno para o estado fundamental. Logo, a energia do estado excitado após a fluorescência pode ser significativamente diferente do que era antes do processo de absorção. Em transições do tipo $\pi^* \rightarrow \pi$, comuns na fluorescência, a molécula no estado excitado é mais polar e tem caráter mais básico do que em seu estado fundamental. Assim, o aumento da polaridade ou do caráter prótico do solvente acarreta em diminuição da energia relativa do estado excitado, levando a um deslocamento batocrômico do espectro (em direção ao vermelho) e podendo ainda ocasionar aumento da eficiência da CI, com diminuição da fluorescência. No caso de transições $n \rightarrow \pi^*$, o estado excitado é menos polar e o aumento da polaridade ou do caráter prótico do solvente ocasiona deslocamentos hipsocrômicos (em direção ao azul). Outro efeito comum é decorrente da mudança do estado excitado singleto de $n \rightarrow \pi^*$ para $\pi \rightarrow \pi^*$ (em casos onde suas energias são próximas o suficiente para ocorrer a troca) na presença de solventes polares ou de maior caráter prótico, o que explica a fraca ou não-fluorescência em solventes apolares e não-próticos enquanto fluorescem intensamente em solventes polares e próticos ^[179]. O efeito do pH nos sistemas de solventes próticos é relevante na fluorescência em moléculas aromáticas contendo grupos funcionais básicos ou ácidos, sendo muito comum observar significativa diferença entre as propriedades luminescentes de moléculas protonadas e não-protonadas.

Outras substâncias podem desativar o estado excitado singleto por meio de *quenching* dinâmico. O quenching pode ser definido como transferência de energia por processo não-radiativo do elemento de interesse no estado excitado (fluoróforo) para outras moléculas, que são denominadas agentes desativadores (Q) e passam para o estado excitado, enquanto o fluoróforo retorna para o estado fundamental. O quenching dinâmico é um processo colisional, requer o contato entre as espécies envolvidas, e,

conseqüentemente, a magnitude dessa desativação é proporcional à concentração do agente desativador e sua capacidade de difusão no meio. Substâncias concomitantes, presentes em maiores concentrações, podem também reduzir a luminescência gerada por uma população de fluoróforos por meio da reabsorção da fluorescência, fenômeno conhecido também como absorção secundária ^[180].

2.4.5. Eficiência Quântica da Fluorescência

Os tempos de vida de luminescência de alguns complexos de Ln³⁺ podem chegar à ordem de milissegundos, e tal característica pode ser explorada nas aplicações analíticas em que medidas resolvidas no tempo permitem a observação da luminescência dos íons terras raras após o decaimento de toda a fluorescência de vida curta de uma matriz contendo o mesmo ^[181,182]. A interpretação dos resultados experimentais de fotoluminescência, apresentados na **sessão 4.1.7** deste trabalho, envolve o recurso a determinadas equações fenomenológicas. Estas equações serão aqui apresentadas e discutidas sucintamente, não sendo o objetivo central uma discussão mais aprofundada sobre este assunto.

Como descrito anteriormente, a eficiência do processo de emissão de radiação depende da diferença energética entre o estado excitado e fundamental, além da energia vibracional do oscilador e da vizinhança ao redor do íon ^[183]. O tempo de vida τ (ou taxa de decaimento) dos estados emissores excitados é o tempo necessário para que a população do estado excitado diminua a e^{-1} da população inicial, dominado pelas taxas (probabilidades) de decaimento radiativa e não radiativa, ou seja:

$$\tau^{-1} = W^R + W^{NR} ; \quad \text{[II.3]}$$

onde W^{NR} é a taxa de decaimento não radiativo devido a relaxação de multifônons, que é um dos mais importantes processos nas transições não-radiativas de íons TR. A taxa de relaxação multifonônica de um nível excitado é predominantemente determinada pela energia de fônon efetiva da matriz hospedeira e a diferença de energia entre o nível em consideração e o próximo abaixo (ΔE).

Várias equações têm sido propostas como tentativa de compreender a relação entre a diferença de energia, a taxa de relaxação de multifônons, e sua dependência com a temperatura. Uma delas é a seguinte equação ^[184]

$$W^{NR}(T) = W^{NR}(T = 0) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_f}{K_B T}\right) \right]^{-p} \quad ; \text{ [II.4]}$$

com $\hbar\omega_f$ sendo a energia do fônon em consideração. A constante $W^{NR}(T = 0 \text{ K})$ é a taxa de relaxação em $T = 0 \text{ K}$ e é altamente dependente do número de fônons (p) envolvidos no processo e da diferença de energia ($p \sim \frac{\Delta E}{\hbar\omega}$). Isto significa que aumentando ΔE , a ordem do processo aumenta e, com isso, a taxa radiativa torna-se mais importante que o decaimento não radiativo (equação [II.4]). Aumentando a temperatura do hospedeiro, teremos um aumento de $W^{NR}(T)$ e, portanto, uma diminuição no tempo de vida do nível em consideração, como nos mostra a equação [II.3].

A taxa de decaimento radiativo pode ser determinada considerando-se as taxas de transições por dipolo elétrico e por dipolo magnético para todos os estados abaixo do nível considerado, através da Teoria de Judd-Ofelt. Já a taxa de decaimento não radiativo, que está associada principalmente a processos multifonônicos, a forma mais simples de obtê-la é calcular a probabilidade de transição radiativa do estado considerado e subtraí-la da probabilidade total da transição, medida experimentalmente [91,92, 185].

Segundo Auzel [186], o parâmetro mais importante, quando do tratamento de decaimento não radiativo, transferência de energia, excitação em sistemas com TR triplamente ionizados e no caso em que envolve o fenômeno de multifônons e diferença de energia, é a energia de fônon da matriz hospedeira. A taxa de emissão radiativa (W^R) foi obtida com base nos espectros de emissão e a taxa não radiativa (W^{NR}) foi determinada pela subtração da taxa radiativa da taxa total. Com os valores das taxas W^R e W^{NR} , calculou-se a eficiência quântica de emissão dos complexos usando a expressão abaixo:

$$\eta = \frac{W^R}{W^R + W^{NR}} \quad ; \text{ [II.5]}$$

2.5 O Efeito Fotoacústico

Os fenômenos chamados de *Fototérmicos* são gerados quando um feixe de luz modulado aquece um meio material absorvedor e ocorre um processo intermitente de difusão de calor entre o material e sua vizinhança. Entre os mais diversos métodos de se observar este efeito, o primordial é aquela onde se utiliza o acoplamento de uma coluna de gás, que em geral é o ar entre os meios, e a observação ficou conhecida como *Efeito Fotoacústico*.

O efeito fotoacústico foi verificado pela primeira vez em 1880 por Alexandre Graham Bell ^[187], quando este trabalhava em seu “fotofone” e percebeu acidentalmente que ao incidir luz solar modulada em um sólido, dentro de uma célula, gerava no ar a sua volta um som audível, que era escutado por meio de um tubo ligado à célula como observado na **figura 2.21**.

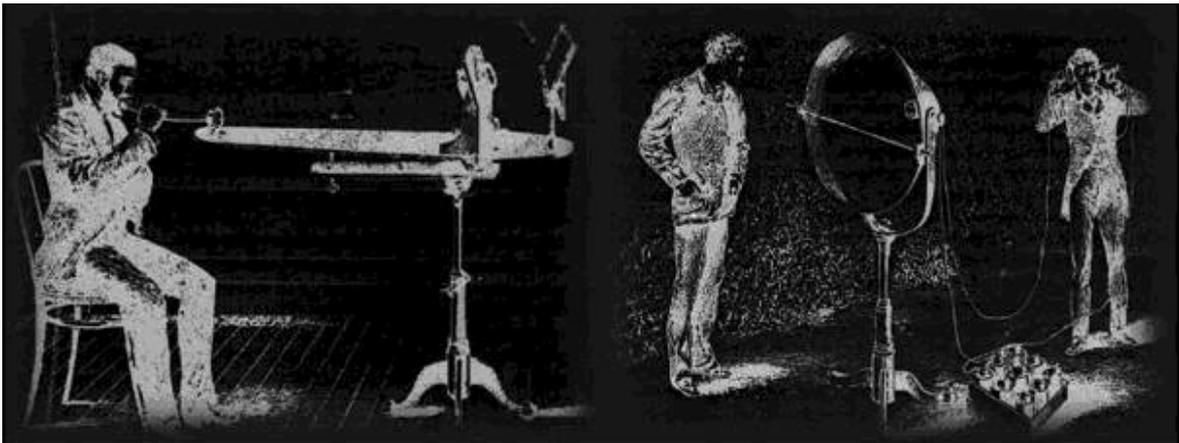


Figura 2.21. Graham Bell e seu “fotofone”

Em 1881, Bell concluiu: “a natureza dos raios que produzem efeitos sonoros em substâncias diferentes depende da natureza das substâncias expostas à radiação, e os sons são devidos aos raios do espectro, que são absorvidos pelo corpo em cada caso”. Segundo sua dedução, a intensidade do sinal fotoacústico e o efeito da absorção da luz em sólidos eram dependentes da quantidade de luz absorvida pelo material na célula. Ainda em 1881, Lord Rayleigh ^[188] afirmou: “a origem do sinal fotoacústico em discos finos e flexíveis provém da vibração mecânica do disco como consequência do aquecimento desigual do mesmo quando iluminado periodicamente”, o que estava em total acordo com a explicação de Bell. Entretanto, a explicação que mais se aproxima da formulação atualmente aceita foi

dada por Mecadie e Preece ao afirmar: “o sinal fotoacústico é causado pelo movimento vibratório do gás contido no tubo do fotofone devido ao aquecimento periódico da amostra, principalmente da coluna de ar que esta diretamente em contato com a superfície aquecida” [189,190].

O sistema de detecção nos experimentos de Graham Bell era o próprio ouvido, o que tornava difícil a obtenção de dados quantitativos, passando a ser mera curiosidade por várias décadas. Com o desenvolvimento do microfone, o efeito voltou a despertar grande interesse e após cinquenta anos essa experiência foi retomada com a construção do “espectrofone”, desenvolvido para o estudo de gases. Viengerov ^[191] usou o efeito fotoacústico em 1938 para estudar absorção de luz em gases e obteve estimativas quantitativas da concentração de misturas gasosas com base na magnitude do sinal acústico gerado. No período Pós-Guerra Mundial, o fotofone foi usado para a espectroscopia no infravermelho e para estudos de processos de desexcitação e transferência de energia. Seu uso em espectroscopia perdeu interesse ante ao surgimento de técnicas mais precisas na década de 50, mas foi reavivado com o surgimento de fontes lasers e a evolução dos equipamentos de detecção e amplificação de ondas sonoras.

Na década de 70, Parker ^[192] notou que a vibração mecânica da amostra é em geral desprezível face ao efeito térmico: o sinal gerado era então um sinal fotoacústico significativo. A partir deste conceito, Rosencwaig e Gersho ^[193,194] propuseram um modelo padrão de célula fotoacústica (modelo RG) usada para obter espectros de amostras sólidas e líquidas fortemente absorvedoras. Toda a teoria que descreve o fenômeno foi desenvolvida e métodos experimentais demonstraram que o mecanismo básico responsável pelo surgimento do sinal fotoacústico era o fluxo periódico de calor entre a superfície da amostra e o gás contido na célula fotoacústica. Desde então, baseado no modelo RG, o efeito passou a ser estudado sistematicamente em todo tipo de amostras via método espectroscópico (PAS – Espectroscopia Fotoacústica) e microscópico (PAM – Microscopia Fotoacústica) a fim de se obter informações sobre propriedades térmicas e ópticas de materiais.

Entre os diversos métodos de espectroscopia óptica (de transmissão, reflexão e espalhamento), a PAS tem se tornado uma técnica extremamente útil em todos os segmentos das ciências, tanto teórico quanto experimental. No caso de amostras com absorção do tipo Lei de Beer, encontra-se que o sinal fotoacústico é proporcional ao coeficiente de absorção óptico β , tanto no caso de amostras transparentes ($l < l_\beta$), quanto para amostras opacas ($l > l_\beta$), neste último caso desde que a frequência de modulação seja

alta o suficiente para satisfazer $\mu_s < l_\beta$, onde μ_s é o comprimento de difusão térmica da amostra. Este parâmetro é definido como sendo o ponto da amostra onde a magnitude da oscilação térmica se atenua a e^{-1} . Assim, o efeito fotoacústico pode ser usado na obtenção de espectros de absorção óptica de materiais transparentes e opacos.

A PAS apresenta vantagens sobre os demais métodos espectroscópicos convencionais, destacando-se:

- i) Em qualquer tipo de material (sólido, semi-sólido ou amorfo), um espectro similar ao de absorção óptica pode ser avaliado;
- ii) A luz espalhada no material não representa qualquer dificuldade, pois somente a luz absorvida será convertida em calor;
- iii) A quantidade de amostra necessária para medir um espectro é mínima;
- iv) Trata-se de uma técnica não-destrutiva, pois não necessita de preparo especial do material;
- v) É possível a obtenção de espectros de amostras opticamente opacas e transparentes;
- vi) Fazendo uma microscopia de varredura de frequência da radiação que excita a amostra é possível analisar seu perfil de profundidade ;
- vii) Pode-se tirar informações tanto pela intensidade quanto pela fase do sinal fotoacústico;
- viii) Aplica-se a uma larga faixa do espectro eletromagnético, desde o visível até a região de microondas (raios-X, UV, VIS, IV, microondas), usando-se sempre o mesmo detector.

2.5.1. Geração de Calor na Amostra

A configuração unidimensional padrão da célula fotoacústica para o modelo RG, conhecido por “modelo de pistão térmico”, pode ser visualizado na **figura 2.22**. O modelo consiste de um material colocado dentro de uma pequena célula contendo gás (em geral o ar) a uma distância “ l_g ” de uma janela de vedação transparente, por onde se incide um feixe de luz modulada.

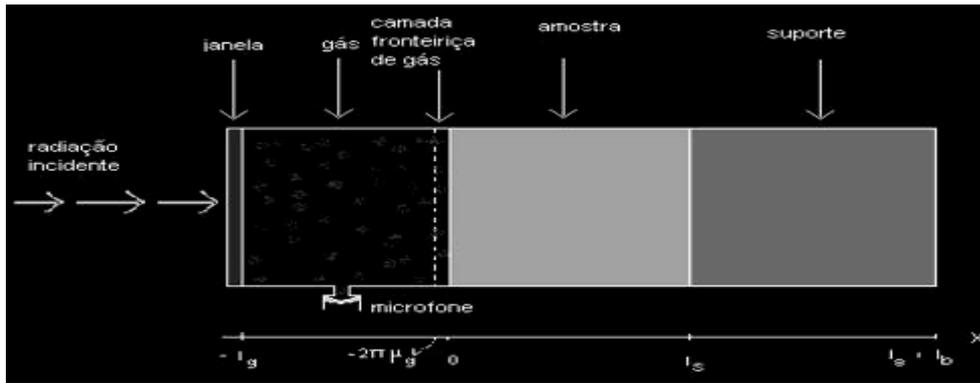


Figura 2.22. Configuração unidimensional para a célula fotoacústica convencional.

A radiação eletromagnética incidente sobre a amostra não é absorvida totalmente. A parte que não for absorvida não provocará efeitos térmicos na região do gás. Da parte que é absorvida, uma fração interage imediatamente com as moléculas da superfície do material e a restante é absorvida gradativamente à medida que penetra na amostra, interagindo com camadas moleculares cada vez mais profundas, provocando uma diminuição na intensidade luminosa. Esse enfraquecimento do feixe obedece a uma lei de decaimento exponencial (Lei de Beer) e a distância de penetração do feixe na amostra até que sua intensidade inicial se reduza ao valor de e^{-1} caracteriza a absorção óptica do material. O caráter óptico da amostra é especificado pelo parâmetro que mede essa absorção óptica “ β ” e é denominado de “comprimento de absorção óptica” (**figura 2.23**)^[193,194].

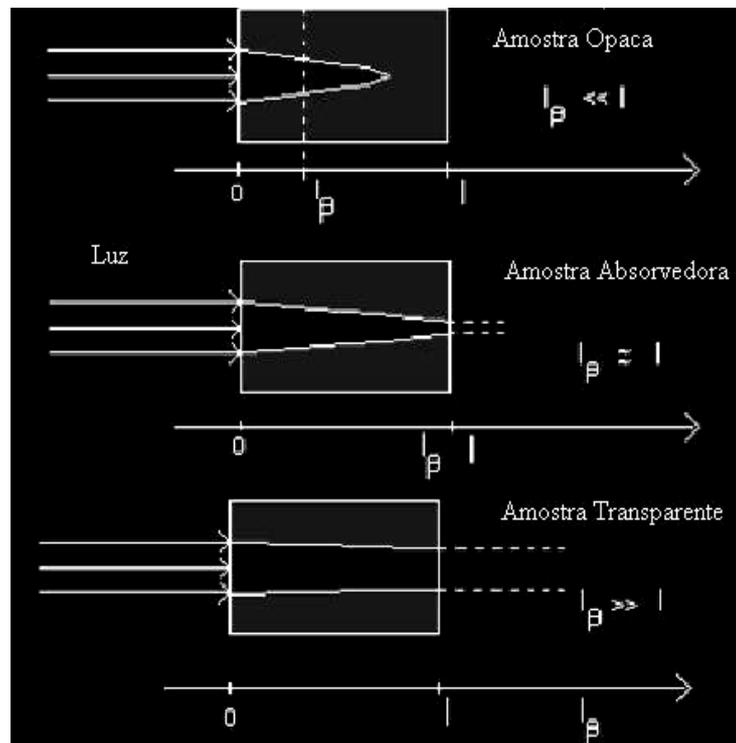


Figura 2.23. Absorção óptica, determinada pela distância l_β que a luz penetra na amostra.

Considerando que o calor produzido pela amostra é gerado por uma fonte de luz monocromática com comprimento de onda λ , que a incide com intensidade $I(x,t)$ dada pela lei de absorção de Beer-Lambert:

$$A = \beta \cdot \Delta x = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad \Rightarrow \quad \boxed{I = I_0 \cdot e^{-\beta(\lambda) \cdot \Delta x}} \quad ; \text{ [II.6]}$$

onde A é a absorbância, “ β ” representa o coeficiente de absorção óptico (cm^{-1}) para o comprimento de onda λ , e I_0 representa a intensidade da radiação incidente (W/cm^2).

Se a luz chega à amostra de forma pulsada com modulação ω , a intensidade luminosa dependerá também da evolução temporal da frequência de modulação do pulso de luz. Tomando condições de contorno apropriadas para a função periódica da modulação, obtemos:

$$\text{Condições de contorno} \rightarrow \begin{cases} I(0,0) = I_0 \\ I(0, nT/2) = 0 \end{cases} \Rightarrow I(x_0, t) = \frac{I_0}{2} \cdot [1 + e^{i\omega t}] ; \begin{matrix} i = \sqrt{-1} \\ \omega = \frac{2\pi}{T} \end{matrix}$$

ou de uma forma geral: $\boxed{I(x'', t) = I(x', t) \cdot e^{-\beta \cdot (x-x_0)}}$; [II.7]

Como foi previamente discutido na **sessão 2.4.3**, a parte da radiação eletromagnética que é absorvida excita um estado eletrônico da molécula (no caso da luz visível ou ultravioleta) ou vibracional (no caso da luz infravermelha), promovendo o elétron excitado a níveis de energia mais elevados, excitando toda a molécula. O processo de decaimento térmico, onde uma grande parcela da energia absorvida é transferida para estados vibracionais das moléculas, eleva a temperatura em um ponto da amostra, a não ser mediante ocorrência de processos não-térmicos. Ocorrem em cada ponto da amostra, então, dois processos de transferência da energia térmica. Primeiramente a difusão térmica, ou seja, há uma transmissão dissipativa de calor para o resto do material por condução térmica. Por outro lado, ocorre a geração de ondas elásticas através do fenômeno de expansão térmica e a excitação térmica não homogênea da amostra, que se propagam de maneira não dissipativa para o resto da mesma.

As ondas acústicas, produzidas através de pulsos de calor ocorridos na amostra, são geradas por basicamente quatro diferentes mecanismos: *difusão térmica*, *expansão térmica*, *flexão termoelástica* e *contribuição fotobárica*. Pela *difusão térmica*, a incidência de luz modulada na amostra produz o calor periódico local, que se difunde através do material gerando uma onda térmica e se propaga até atingir a interface amostra-gás [figura 2.24 (A)]. A fina camada de gás que está em contato com a amostra se aquecerá, passando

a expandir e contrair periodicamente, gerando uma onda de pressão no interior de uma câmara fechada, e o sinal fotoacústico resultará da variação de pressão detectada por um microfone acoplado ao sistema.

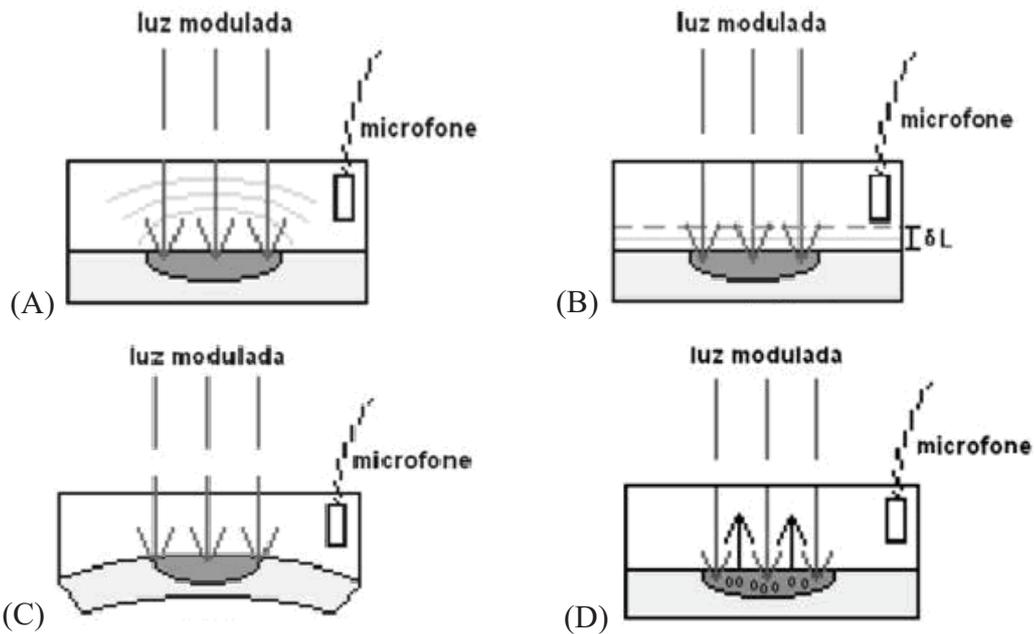


Figura 2.24. Os mecanismos de geração do sinal fotoacústico: (A) difusão térmica; (B) expansão térmica; (C) flexão termoelástica; (D) contribuição fotobárica.

Pela *expansão térmica*, o aquecimento faz com que a amostra funcione como um pistão vibratório, iniciando ela mesma um processo de expansão e contração e originando a onda acústica no gás [figura 2.24 (B)].

Durante a *flexão termoelástica*, ocorre a geração de um gradiente de temperatura perpendicular ao plano de aquecimento da amostra, sendo maior na superfície e fazendo com que os planos de diferentes profundidades sofram dilatações térmicas distintas [figura 2.24 (C)]. A superfície da amostra irá flexionar periodicamente, uma vez que suas bordas estão fixas, gerando uma onda de pressão no gás.

Já a *contribuição fotobárica* consiste na liberação de gases ou bolhas da amostra como, por exemplo, em folhas de plantas que liberam oxigênio quando realizam fotossíntese, ou em amostras porosas contendo vapores ou líquidos em seu interior que dissolvem quando aquecida, contribuindo para a geração do efeito fotoacústico [figura 2.24 (D)].

2.5.2. A Equação da Difusão de Calor

Considerando um elemento de volume $dV=A.dx$, onde atravessa um fluxo de calor Φ , definido como uma quantidade de calor que atravessa uma superfície perpendicular ao fluxo por unidade de tempo, como ilustrado na **figura 2.25**.

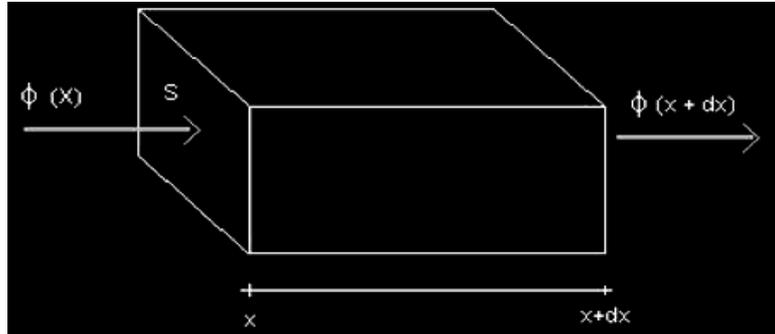


Figura 2.25. Fluxo de calor sobre um elemento de volume dV .

$$d\Phi(x) = [\Phi(x) - \Phi(x + dx)] \cdot A$$

$$\Rightarrow d\Phi(x) = \frac{[\Phi(x) - \Phi(x + dx)]}{dx} \cdot (A \cdot dx) \Rightarrow d\Phi(x) = -\frac{\partial \Phi(x)}{\partial x} \cdot dV \quad ; \text{[II.8]}$$

Segundo a lei de Fourier para a condução térmica, Φ está relacionado com a temperatura da seguinte forma:

$$\Phi(\vec{r}) = -k \cdot \nabla T(\vec{r}, t) \quad ; \text{[II.9]}$$

onde k é a condutividade térmica e $T(\vec{r}, t)$ é a temperatura. O sinal negativo aparece porque o fluxo de calor acontece em sentido contrário ao gradiente de temperatura, fluindo da temperatura mais alta para a temperatura mais baixa.

O elemento de volume dV sofre uma variação temporal na quantidade de calor nele depositada devido ao gradiente de temperatura. A variação temporal da quantidade de calor $\frac{\partial Q}{\partial t}$ é dada pelo fluxo que entra e sai do volume, o que elevará a temperatura neste volume, e a forma desta variação temporal será dada pela Lei da Calorimetria:

$$d\Phi(x) = \rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \cdot (dV) \quad ; \text{[II.10]}$$

onde ρ é a densidade de massa e c é o calor específico. Para que todo o volume esteja sob a mesma temperatura $T(x, t)$ admite-se que dV seja suficientemente pequeno.

Inicialmente será adotado o modelo de difusão onde a condução de calor ocorra apenas na direção x (caso unidimensional). Considerando que haja uma fonte geradora de calor $F(x,t)$, ao se igualar as expressões [II.8] e [II.10], visto que o fluxo de calor na primeira expressão é dado pela lei de Fourier para a condução térmica, nos levará a:

$$d\Phi(x) = \left[k \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + F(x,t) \right] \cdot dV = \left[\rho \cdot c \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \right] \cdot dV$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{\rho \cdot c}{k} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{F(x,t)}{k} \Rightarrow \boxed{\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{F(x,t)}{k}} \quad ; \text{ [II.11]}$$

onde $\alpha = k/\rho \cdot c$ é a difusividade térmica e a fonte de calor será dada por

$F(x,t) = -\eta \cdot \frac{\partial I(x,t)}{\partial x}$, sendo η o parâmetro que mede a eficiência da conversão de radiação luminosa em calor.

No modelo RG, a expressão para a variação de pressão na câmara fotoacústica é, conseqüentemente, a expressão para o sinal fotoacústico. Isto decorre da aplicação da equação de difusão térmica ao meio analisado para uma dada fonte de calor. Neste modelo, o sistema de equações diferenciais acopladas para cada meio é escrito na forma:

$$\text{Gás: } \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \cdot \frac{\partial T_g}{\partial t} = 0 \quad ; \quad -l_g \leq x \leq 0 \quad ; \text{ [II.12]}$$

$$\text{Amostra: } \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \cdot \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{\eta_s}{k_s} \left[\frac{I_0}{2} \cdot (1 + e^{i\omega t}) \cdot (-\beta_s) \cdot e^{-\beta_s \cdot x} \right] ; \quad 0 \leq x \leq l_s \quad ; \text{ [II.13]}$$

$$\text{Suporte: } \frac{\partial^2 T_b}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \cdot \frac{\partial T_b}{\partial t} = 0 \quad ; \quad l_s \leq x \leq l_s + l_b \quad ; \text{ [II.14]}$$

Nas equações [II.12] e [II.14] não aparece o termo $F(x,t)$ devido ao modelo RG considerar que não ocorre absorção da radiação incidente pelo gás nem pelo suporte, não havendo, então, geração de calor nesses meios.

No caso que está sendo considerado, somente a parte real das soluções é de nosso interesse, e representa a temperatura na célula relativa à temperatura ambiente como uma função da posição e do tempo $T(x,t)$. A absorção de luz e a flutuação térmica têm uma dependência temporal de acordo com a parte real de $e^{j\omega t}$, logo com a parte real da solução de $T(x,t)$.

Como se deduz da equação $T_g(x,t) = T_s(0)e^{-\sigma_g|x|}e^{j\omega t}$, a flutuação espacial da temperatura no gás é fortemente atenuada com um decaimento exponencial, tendendo a zero rapidamente com o aumento da distância x (relativa à superfície aquecida da amostra), de tal forma que a uma distância igual a $2\pi\mu_g$ (comprimento de onda térmica no gás), a flutuação de temperatura é praticamente inexistente. Define-se o coeficiente complexo de difusão térmica $\sigma_n = (1+i)a_n$, onde $a_i = 1/\mu_i = \left(\frac{\omega}{2\alpha_i}\right)^{0.5}$ representa o coeficiente de difusão térmica e apresenta dependência com a propriedade térmica da difusão α no meio e com a frequência de modulação ω da radiação luminosa.

O modelo RG propõe que somente uma fina camada de gás de espessura $2\pi\mu_g$ ($\approx 0.1\text{cm}$, para $\omega/2\pi = 100\text{Hz}$) adjacente à superfície aquecida da amostra responde às flutuações periódicas de temperatura, agindo, desta forma, como se fosse um pistão acústico sobre o restante do gás na câmara. É necessário conhecer a distribuição de temperatura no gás para se calcular a expansão térmica da camada fronteira de gás e conseqüentemente a variação de pressão desejada.

Para uma amostra termicamente fina, a onda térmica originada em uma de suas faces atinge a outra sem sofrer atenuação, enquanto para uma amostra termicamente grossa, a onda térmica gerada em uma de suas faces tem sua amplitude significativamente atenuada ao atingir a outra face.

Resolvendo-se o sistema de equações de difusão para os três meios (gás, amostra e suporte) e aplicando as condições de contorno apropriadas para os meios adjacentes m e n , assim como as condições de regularidades para as regiões do gás e do suporte:

$$T_m = T_n \quad (\text{igualdade de temperatura nas interfaces}) \quad ; \text{ [II.15]}$$

$$k_m \frac{d}{dx} T_m = k_n \frac{d}{dx} T_n \quad (\text{continuidade do fluxo de calor nas interfaces})$$

$$T_g(-\infty, t) = 0 \quad (\text{regularidade da temperatura do gás}) \quad ; \text{ [II.16]}$$

$$T_b(\infty, t) = 0 \quad (\text{regularidade da temperatura do suporte})$$

obtemos a equação geral da temperatura na interface amostra-gás ($x=0$):

$$T_s(0) = \frac{\beta I_0}{2k_s[\beta_s^2 - \sigma_s^2]} \left(\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right); \text{ [II.17]}$$

em que:
$$b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s}; \quad g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s}; \quad r = (1-j) \frac{\beta}{2a_s}.$$

2.5.3. Geração do Sinal Fotoacústico

Assumindo que a coluna de gás na câmara responde às ações do pistão de forma adiabática, a pressão exercida pela onda acústica dentro da célula devido ao movimento periódico do pistão pode ser calculada a partir da lei dos gases adiabáticos. Considera-se que somente oscilações dentro da espessura $2\pi\mu_g$ do gás contribuam para o sinal, o gás seja supostamente ideal e este esteja sob pressão constante. A principal fonte do sinal acústico é a flutuação térmica periódica do gás que circunda a amostra, dada por:

$$T_g(x, t) = T_s(0) \cdot e^{-\sigma_g |x|} e^{j\omega t} \quad ; \text{ [II.18]}$$

A média espacial da temperatura dentro desta camada pode ser determinada por:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} T_g(x, t) dx \quad ; \text{ [II.19]}$$

Substituindo [II.15] em [II.16] e usando a aproximação $\exp(-2\pi) \ll 1$, encontramos:

$$\psi(t) \cong \left(\frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \right) T_s(0) e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad ; \text{ [II.20]}$$

Pela lei dos gases ideais, pode-se estimar o deslocamento do pistão de gás para o aquecimento periódico.

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\psi(t)}{T_0} \Rightarrow \delta x(t) = \frac{T_s(0)\mu_g}{\sqrt{2}T_0} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad ; \text{ [II.21]}$$

onde T_0 é a temperatura média na amostra.

Assumindo a condição:

$$PV^\gamma = cte \quad (\text{lei dos gases adiabáticos})$$

e tomando sua derivada, lembrando que considera-se o modelo unidimensional, obtemos:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{l_g} \delta x(t) \quad ; \text{ [II.22]}$$

Substituindo [II.21] em [II.22], temos:

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 T_s(0) \mu_g}{T_0 l_g \sqrt{2}} \cdot e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad ; \text{ [II.23]}$$

A equação [II.23] mostra que o sinal fotoacústico aumenta com a diminuição do comprimento da coluna de gás (l_g), e com a redução da temperatura T_0 . O movimento do pistão gera uma defasagem adicional de $\pi/4$, e esse efeito se propaga quase instantaneamente para o microfone.

Para o caso geral em que a coluna de gás é termicamente grossa ($l_g > 2\pi\mu_g$), ocorre alteração na contribuição do gás na dependência do sinal fotoacústico com a frequência, tornando-se aproximadamente nula. O sinal máximo ocorre para $l_g \approx \mu_g$. Com a diminuição da coluna do gás para $l_g < 2\pi\mu_g$, a defasagem constante de $\pi/4$ diminui progressivamente.

Dessa maneira se evidencia a existência de uma relação direta entre o sinal acústico e a intensidade de luz absorvida pela amostra. Tomando $Q = \frac{\gamma P_0 T_s(0) \mu_g}{T_0 l_g \sqrt{2}}$, o sinal

fotoacústico $\tilde{S}_f = \tilde{Q} \cdot e^{-j\frac{\pi}{4}}$ é tomado como sendo a componente não temporal da variação de pressão, contendo uma intensidade $S_f = \|\tilde{S}_f\|$ e uma fase ($\Phi_f = \tan^{-1} \left[\frac{\text{Im}(\tilde{S}_f)}{\text{Re}(\tilde{S}_f)} \right]$)

podendo ser representado como um vetor no plano complexo. Logo:

$$\delta P(t) = \tilde{S}_f e^{j\omega t} \quad ; \text{ [II.24]}$$

$$\text{com } \tilde{S}_f = S_f e^{j\Phi_f} \quad ; \text{ [II.25]}$$

Portanto, a partir das equações [II.24] e [II.25] obtém-se a equação geral para o sinal na célula fotoacústica:

$$\tilde{S}_f = \frac{\gamma P_0 T_s(0) \mu_g}{T_0 l_g \sqrt{2}} e^{-j\frac{\pi}{4}} \quad ; \text{ [II.26]}$$

$$\text{sendo: } T_s(0) = |T_s(0)| e^{j\phi} \quad ; \text{ [II.27]}$$

$$\Rightarrow \tilde{S}_f = \frac{\gamma P_0 |T_s(0)| \mu_g}{T_0 l_g \sqrt{2}} e^{j\phi} \quad ; \phi = \phi - \frac{\pi}{4} \quad ; \text{ [II.28]}$$

e assim, o gás sofre uma variação de pressão

$$\boxed{\delta P(t) = \frac{\gamma P_0 T_s(0)}{l_g a_g T_0 \sqrt{2}} \cdot e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})}} \quad ; \text{ [II.29]}$$

em que $\gamma = c_p/c_v$ é a razão entre os calores específico a pressão e volume constantes, T_0 é a temperatura média e P_0 é a pressão ambiente da célula.

Quando o mecanismo de difusão térmica é predominante na geração do sinal fotoacústico, a equação [II.29] fornece a expressão geral para a variação de pressão dentro da câmara fotoacústica. Logo, fisicamente, o aquecimento da amostra após incidência de radiação modulada depende não apenas da quantidade de calor que é gerado na amostra (coeficiente de absorção óptica “ β ” da amostra) assim como da eficiência de conversão de luz em calor (conversão fototérmica), mas depende também de como esse calor se difunde pelo material (difusão térmica). Então, via técnicas fotoacústicas podem-se realizar estudos espectroscópicos, pois há a dependência do sinal fotoacústico com o coeficiente de absorção óptico, e as mesmas podem também ser utilizadas na obtenção de informações relacionadas aos processos de decaimento não-térmicos.

A técnica fotoacústica se caracteriza pela obtenção de espectros de absorção óptica de um sinal acústico, estudando a interação de uma radiação modulada de comprimento de onda conhecido com a matéria através do efeito fotoacústico. O fato de o sinal fotoacústico depender de como o calor se difunde através do material permite realizar não só a caracterização térmica da amostra (medidas de difusividade, condutividade e expansão térmicas), como também permite fazer mapeamento do comportamento óptico de amostras, pois a geração de ondas térmicas, devido à absorção de pulsos de energia, pode sofrer reflexão e espalhamento ao encontrar defeitos ou impurezas dentro da amostra, afetando o sinal detectado. A conversão fotoacústica depende de como o calor gerado na amostra é trocado com sua vizinhança e isso permite determinar flutuações de temperatura e pressão no meio circunvizinho, parâmetros térmicos, etc.

CAPÍTULO III

Procedimentos Experimentais

Os materiais estudados neste trabalho foram preparados no Departamento de Química (DQI) da Universidade Estadual de Maringá (UEM) utilizando a estrutura do Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos (GMPC), auxiliados pelos alunos de mestrado Ana Paula de Moura, Marcos R. Maurício e pelo aluno de pós-doutorado Marcos H. Kunita, sob a supervisão do professor Dr. Adley F. Rubira.

3.1. Blendas PC/PMMA com Complexos de TR³⁺

3.1.1 Materiais

Os solventes orgânicos utilizados foram o tetrahidrofurano (THF, 99%, Vetec Nuclear) e Hexano (99%, Chemco). Para a obtenção das blendas poliméricas dopadas com íons terras-raras, foram utilizados o poli (carbonato bisfenol A) (PC, $M_w = 64.000$ g/mol) e o poli (metacrilato de metila) (PMMA, $M_w = 120.000$ g/mol), ambos obtidos da Aldrich.

Os complexos de terras-raras utilizados foram o acetilacetonato de érbio (III), $[(Er(ACAC)_3 \cdot 3(H_2O))]$, acetilacetonato de disprosio (III) $[Dy(ACAC)_3 \cdot 3(H_2O)]$,

acetilacetonato de térbio (III) $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$ e acetilacetonato de európio (III) $[\text{Eu}(\text{ACAC})_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$, obtidos da Aldrich, e tenoiltrifluoroacetato de európio (III) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$, cedido pelo professor Dr. Sidney J. L. Ribeiro do Instituto de Química da UNESP de Araraquara (**figura 3.1**). Todos os complexos utilizados apresentam pureza superior a 99% em sua composição, segundo seus fabricantes.

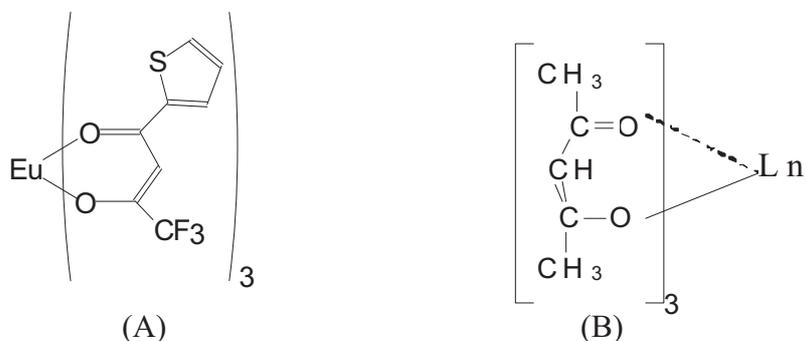


Figura 3.1. Estruturas dos complexos (A) acetilacetonato de lantanídeos (III) ($L_n = \text{Er}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Eu}$) e (B) tenoiltrifluoroacetato de európio (III).

3.1.2. Preparo das Blendas Luminescentes

As blendas dopadas foram preparadas segundo o método descrito por Bonzanini et al. ^[87,89], onde foram adicionados diferentes frações mássicas de uma mistura entre os polímeros PC e PMMA em solvente orgânico THF com concentração de 2% (g/mL) sob agitação durante 24 horas. Em seguida, diferentes quantidades em massa dos complexos foram adicionadas a essa solução sob agitação durante 24 horas. Após a homogeneização, a solução obtida contendo os polímeros e complexos TR foi gotejada lentamente em 50 mL de hexano sob agitação. O precipitado obtido foi filtrado, lavado com hexano e em seguida foi seco em estufa a 85 °C por 48 horas.

Após a obtenção das blendas, filmes transparentes de 200 μm e 500 μm de espessura foram obtidos utilizando uma prensa hidráulica com controle de temperatura, inserindo uma quantidade do pó das blendas numa lâmina de metal com perfurações de 5 e 8 mm de diâmetro, sendo este material prensado a 155 °C por 15 minutos sob pressão de 3 atm.

3.2. Copolímero PEGDA/TEGDMA dopado com ZnO

3.2.1. Materiais

A matriz copolimérica foi preparada utilizando polietileno glicol diacrilato (PEGDA, 700 g/mol) [figura 3.2 (A)] e iniciador térmico 2,2'-Azobisisobutironitrila (AIBN, 98%), ambos adquiridos de Aldrich, trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA, Sartomer) [figura 3.2 (B)] e hidrato de hidrazina ($N_2H_4.H_2O$, 50%, Fluka Chemika).

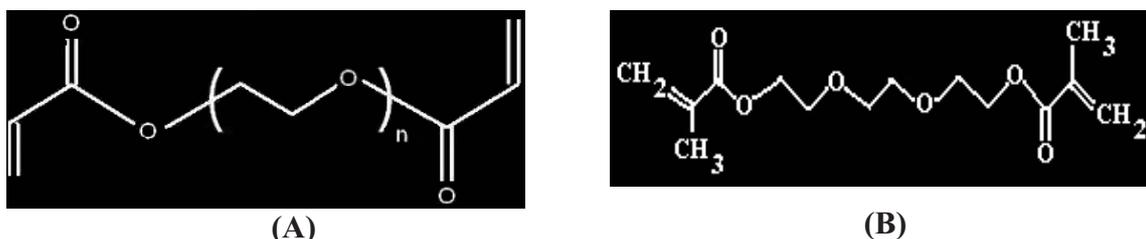


Figura 3.2. Estruturas do (A) polietileno glicol diacrilato; e (B) trietileno glicol dimetacrilato.

Para a síntese do complexo de zinco, foram utilizados como grade analítica o acetato de zinco dihidratado ($Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, Ecibra) e 2-Tenoiltrifluoroacetona (HTTA, 99%, Fluka Chemika). O HTTA foi escolhido como ligante aniônico por poder representar uma fonte multiuso única para óxidos e sulfetos, usada principalmente em rotas de solução, como para o precursor cádmio (Cd) [195].

3.2.2. Síntese do Complexo de Zinco

O complexo de zinco foi sintetizado segundo a metodologia descrita por Malandrino et al. [196]. Uma solução aquosa preparada com 1,0 g (4,56 mmol) de $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ em 20 mL de água Milli-Q foi gotejada lentamente em solução de 40 mL de diclorometano (CH_2Cl_2) contendo 2,25 g (9,12 mmol) do ligante HTTA sob agitação. A solução resultante contendo o acetato de zinco formou um precipitado branco insolúvel na mistura CH_2Cl_2/H_2O , onde sua solubilidade foi recuperada pela adição de 50 ml de etanol, sendo seqüencialmente reprecitado em 100 mL de *n*-hexano. O complexo $Zn(HTTA)_2$, purificado em pequena quantidade de hexano, foi seco em estufa a 60 °C durante 24 horas, obtendo um pó branco (rendimento da reação: ~ 80%).

3.2.3 Preparo dos Nanocompósitos ZnO / (PEGDA/TEGDMA)

O copolímero foi preparado na proporção de 1:1 (% v/v) de PEGDA / TEGDMA com iniciador térmico AIBN (3,0% mol). O procedimento geral consistiu em misturar 1,0 mL de PEGDA e 1,0 mL de TEGDMA em banho de ultra-sônico por 15 minutos após a adição de 50 mg de iniciador. A solução foi colocada em moldes quadrados de teflon (2,0 x 5,0 cm) e polimerizada a 80 °C por 1 hora, obtendo filmes de espessura controlada em 100 μm .

Matrizes copoliméricas (PEGDA/TEGDMA) dopadas com complexo $\text{Zn}(\text{HTTA})_2$ foram preparadas via mesmo procedimento, adicionando quantidades controladas (0,5; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0% em massa) do complexo de monômero inicial durante o banho ultra-sônico. Após a polimerização, as amostras dopadas foram colocadas em um sistema de refluxo com solução etanol e hidrato de hidrazina na proporção de 20 mL / 200 mL por 4 horas, e em seguida os filmes foram lavados com etanol e água e secos em estufa a 60°C por 8 horas.

3.3. Metodologias de Análise

3.3.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Um calorímetro diferencial de varredura (DSC) mede o calor transferido à pressão constante de/para uma amostra durante um processo químico ou físico. O termo “diferencial” traduz o fato que o comportamento da amostra é comparado com o de um material de referência, que não sofre uma variação física ou química durante a análise. O termo “varredura” indica que as temperaturas da amostra e do material de referências são aumentadas, ou “varridas” sistematicamente durante a análise.

Um calorímetro diferencial de varredura consiste de um recipiente (que não sofra reação com o material de análise) com a amostra é colocada no centro de um forno sobre uma plataforma de aquecimento, ao lado de outro recipiente vazio. Este é chamado de recipiente de referência (o material do qual é feito o recipiente não deve sofrer transição térmica na faixa de temperatura estipulada para estudar a amostra). Os materiais do quais estes recipientes são fabricados geralmente são o ouro, a prata, o cobre e o alumínio^[197]. Ambos os recipientes são submetidos a taxas de aquecimento programado, juntamente com o conjunto de termopares fixados.

O conjunto de termopares é acoplado da seguinte forma: i) na base do recipiente com a amostra e na base do recipiente da referência; ii) na placa e sob o recipiente da amostra. Através deste conjunto de termopares, é possível registrar as variações de fluxo de calor na placa. Sempre que a amostra passar por uma transição de fase exotérmica ou endotérmica, a energia será emitida ou absorvida pela amostra, alterando o fluxo de calor através da placa sob a amostra. Desta forma, curvas de dH/dt em função do tempo são registradas pelo aparelho e transições de fase como transição vítrea (T_g), cristalização (T_c), fusão (T_m), perda de solvente, entre outras, podem ser observadas.

A transição vítrea (T_g) corresponde a uma transição de segunda ordem. É a propriedade do material onde podemos obter a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado “maleável” sem ocorrência de uma mudança estrutural. A parte amorfa do material (parte onde as cadeias moleculares estão desordenadas) é a responsável pela caracterização da temperatura de transição vítrea. Abaixo da T_g , o material não tem energia interna suficiente para permitir deslocamento de uma cadeia com relação à outra por

mudanças conformacionais. Portanto, quanto mais cristalino for o material, menor será a representatividade da transição vítrea.

Na determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) é a técnica mais comumente usada e amplamente aceita como critério de avaliação da miscibilidade polímero-polímero. A existência de uma única T_g em uma blenda caracteriza como miscível. T_g é um parâmetro relativamente fácil de ser determinado quando se trata de sistemas total ou preferencialmente amorfos. Porém, em sistemas cristalinos, o uso dessa técnica é limitado. Outra limitação na técnica, na avaliação de miscibilidade de polímero-polímero, baseia-se na medida de T_g em blends onde seus componentes puros possuem valores de T_g iguais ou muito próximos. Quando a diferença nos valores de T_g dos componentes puros é menor que $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, a técnica não deve ser utilizada para este fim.

As análises de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas em um calorímetro Shimadzu, modelo DSC-50, sob fluxo de nitrogênio gasoso de 20 mL/mim . As amostras, com aproximadamente 6 mg , foram colocadas em placas de platina e depois de fechadas foram submetidas a aquecimento com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C/mim}$, desde a temperatura ambiente até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3.2 Análises Termogravimétricas (TGA)

É uma técnica utilizada para determinar a estabilidade térmica do material, obtendo-se a temperatura na qual este perde um determinado percentual de massa. As curvas de TG são registradas através de uma termobalança composta por uma microbalança eletrônica, um forno, um programador de temperatura e um instrumento para registrar simultaneamente esses dados.

Uma curva de TG de um material polimérico compreende as seguintes etapas de perda de massa: 1) voláteis (solventes residuais dos monômeros); 2) decomposição polimérica - mudança de atmosfera; 3) pirólise do carbono (negro de fumo ou fibra de carbono) e 4) resíduos ^[197].

Dentre as técnicas de análise térmica, a termogravimétrica (TG) provavelmente é a que apresenta maior número de variáveis devido à natureza dinâmica da variação de massa da amostra. Basicamente, os parâmetros que influenciam esses resultados são atribuídos a fatores instrumentais e relacionados com as características da amostra ^[198].

Os fatores instrumentais (da termobalança) são relacionados a: i) razão de aquecimento; ii) a atmosfera do forno, iii) composição do porta-amostra e iv) a geometria do porta-amostra e do forno. As características da amostra são devidas à natureza, quantidade e condutividade térmica da amostra, além da solubilidade dos gases liberados pela amostra. Dos fatores citados, o efeito da razão de aquecimento nas curvas TG é o mais amplamente estudado. Geralmente, à medida que se aumenta a velocidade de aquecimento, há um deslocamento da temperatura de decomposição para valores mais elevados. A detecção de compostos intermediários a partir das curvas TG também depende da velocidade de aquecimento, bem como a natureza da amostra ^[199].

As estabilidades térmicas dos materiais poliméricos puros e dopados foram avaliadas através da medida de perda de massa em função da temperatura. As análises termogravimétricas foram feitas num equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, com taxa de aquecimento de 10 °C/mim, desde a temperatura ambiente até 1000°C, suporte de amostra de platina, sob fluxo de nitrogênio gasoso de 20 mL/mim.

3.3.3. Difratomia de Raios-X (DRX)

Difração é um fenômeno que ocorre com ondas ao passarem por um orifício ou contornarem um objeto cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza do valor do comprimento de onda. Por volta de 1912, Max Von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de raios-X utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. Um ano depois, William Henry Bragg apresentou uma explicação simples para os feixes de raios-X difratados por um cristal, onde supôs que as ondas incidentes são refletidas especularmente por planos paralelos de átomos no interior do cristal separados por uma distância interplanar d , sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação. Os feixes difratados são formados quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva (**figura 3.3**). A diferença de caminho para os feixes incidente e difratado é $2d \sin \theta_B$, no qual θ_B é o ângulo medido a partir do plano de átomos. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença desse caminho for igual a um número inteiro de comprimentos de onda (λ), escrita como:

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = n\lambda \quad ; \text{ [III.1]}$$

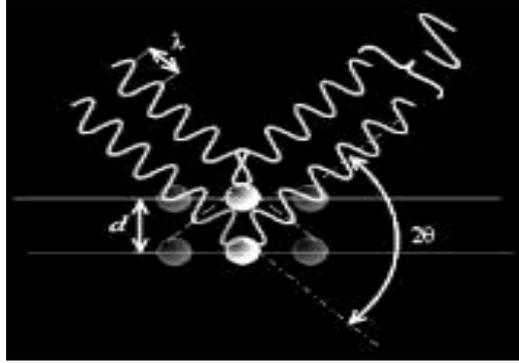


Figura 3.3. Representação da difração de raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância d .

A equação [III.1] representa a lei de Bragg, com $d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{H}_{hkl}|}$, onde h , k e l são os índices de Miller, $\vec{H}_{hkl} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$ é o vetor de difração, $\vec{a} = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}$, $\vec{b} = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V}$ e $\vec{c} = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}$ são os vetores de base recíprocos da rede cristalina e $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$ é o volume da célula unitária. A lei de Bragg é, portanto, uma consequência direta da periodicidade da rede cristalina.

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios-X é bastante utilizada para a determinação das fases cristalinas presentes em materiais sólidos. Isto é possível porque, na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes originando o fenômeno de difração. As vantagens da técnica de DRX para a caracterização de fases são: i) a simplicidade e a confiabilidade dos resultados obtidos; ii) a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases; e iii) uma análise quantitativa destas fases [200,201].

Cada elemento ou substância possui uma característica única quanto à posição angular e intensidade do perfil de difração, que é a sua impressão digital. Cada elemento em uma mistura produz um difratograma único e independente de outros elementos presentes. A partir do difratograma obtido pela interferência dos raios-X refletidos pelos planos cristalinos da amostra compara-se a localização dos picos com os valores da ficha

padrão JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies) e assim a estrutura cristalina do material pode ser identificada.

Assumindo que os nanocristais têm a forma esférica, uma estimativa do diâmetro médio dos cristais que compõem o grão pode ser obtida utilizando a relação de Debye-Scherrer ^[202]:

$$D_{SCH} = \frac{k \cdot \lambda}{[(\beta_{obs})^2 - (\beta_p)^2]^{1/2}} \cos \theta_B \quad ; \text{ [III.2]}$$

no qual D_{SCH} é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda da fonte de excitação (1,54 Å), k é uma constante ($\approx 0,89$ para materiais poliméricos amorfos), θ_B é o ângulo de difração do plano cristalino, β_{obs} é a largura a meia altura para o pico de difração mais pronunciado do material e β_p é a largura a meia altura do pico de difração do padrão externo (SiO_2).

Neste trabalho, as medidas experimentais foram realizadas em um difratômetro de raios-X Shimadzu, modelo XRD-7000, equipado com fonte de radiação Cu (40 kV, 30mA) na linha de emissão $K_{\alpha 1}$.

3.3.4. Espectroscopia do Infravermelho

A espectrometria é um conjunto de recursos que nos permite identificar a estrutura de partículas que constituem as substâncias. A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situado entre as regiões do visível e microondas (a região do infravermelho médio se localiza na faixa entre 4000 a 400 cm^{-1}) ^[203]. Esta técnica apresenta varias aplicações, tais como: a identificação de compostos orgânicos; testes de pureza de compostos e também na caracterização de polímeros, por exemplo, para a determinação de conteúdos amorfos; monitoramento de reações envolvendo oxidação, degradação, enxertia e outros ^[204].

A radiação infravermelha não tem energia suficiente para excitar os elétrons e provocar transições eletrônicas, mas faz com que os átomos ou grupos de átomos vibrem com maiores rapidez e amplitude em torno das ligações covalentes que os unem em comparação com seus estados fundamentais. Estas vibrações são quantizadas e, quando ocorrem, os compostos absorvem energia IV em certas regiões do espectro. Nas vibrações, as ligações covalentes comportam-se como se fossem pequenas molas unindo os átomos,

com os átomos vibrando apenas em certas frequências, e as ligações sofrem várias deformações. Ao absorver energia, a ligação sofre alterações e, ao retornar ao estado original, libera essa energia que então é detectada pelo espectrômetro.

A frequência de uma vibração de estiramento no espectro de IV pode se relacionar com dois fatores: as massas dos átomos ligados (átomos mais leves vibram com frequências maiores) e a rigidez relativa da ligação. As ligações triplas vibram com frequências mais altas que as duplas e estas com frequências mais altas que as simples. Isto porque enquanto uma ligação simples, sendo mais maleável, permite um estiramento mais longo, as duplas e triplas tem menor capacidade de alongar-se. Logo, enquanto uma ligação simples sofre um estiramento máximo, as duplas e triplas sofrem estiramentos menores, porém, mais vezes num mesmo intervalo de tempo.

Nem todas as vibrações moleculares provocam absorção de energia no IV. Para que uma vibração ocorra a partir da absorção de energia no IV, o momento de dipolo da molécula deve se alterar quando a vibração se efetua. É possível observar nos espectros de IV os harmônicos fundamentais das bandas de absorção, embora estes harmônicos apareçam com intensidades muito reduzidas. O espectro também apresenta bandas de combinação e bandas de diferença. Como o espectro IV tem muitos picos de absorção, a possibilidade de dois compostos terem o mesmo espectro é praticamente inexistente. Por isso, o espectro de IV é tomado como a "impressão digital" das moléculas ^[205].

A vantagem de um instrumento de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infra Red*, FTIR) é que este adquire um interferograma em poucos segundos, podendo coletar dezenas de interferogramas da amostra em um pequeno intervalo de tempo, acarretando em diminuição da razão sinal-ruído, o que permite a obtenção de espectros mais precisos. Visto sua alta aplicabilidade, inúmeros trabalhos já foram publicados usando espectroscopia na região do infravermelho para a caracterização de blendas poliméricas ^[206].

Para a realização das medidas experimentais dos materiais estudados, foi utilizado um espectrofotômetro FTIR Varian, modelo Série 7000 com microscópio UMA 600, operando no modo transmitância.

3.3.5. Espectroscopia Fotoacústica

A **figura 3.4** mostra o esquema da montagem experimental utilizada para a realização das medidas de espectroscopia fotoacústica.

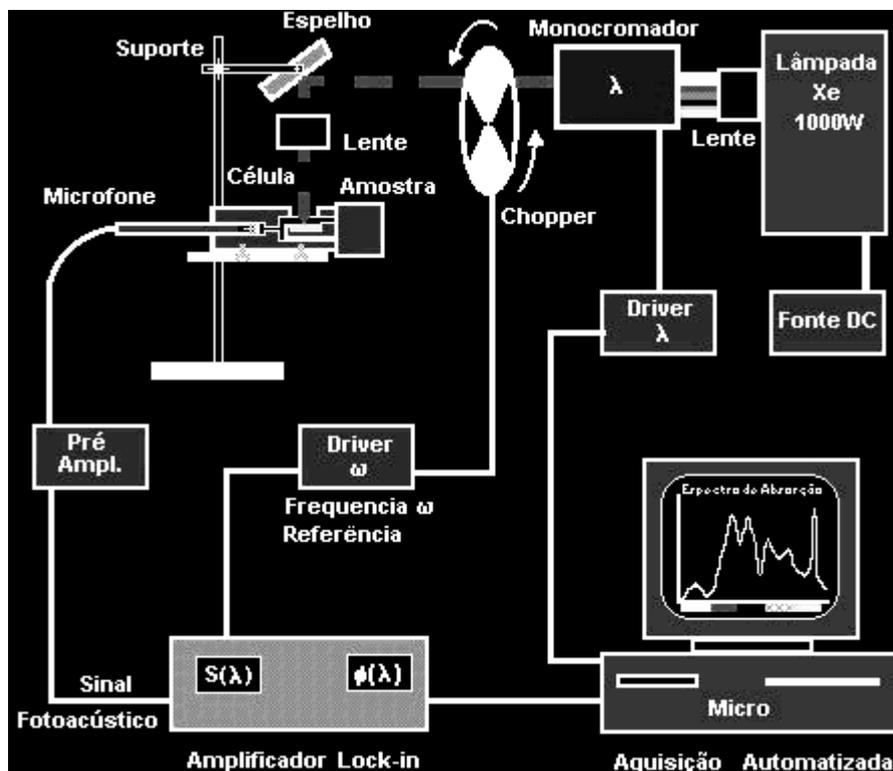


Figura 3.4. Espectrômetro fotoacústico.

Uma lâmpada de arco de alta pressão Xenônio (Oriell Corporation, modelo 68820) e foi utilizada como fonte de excitação. A luz é difratada em um comprimento de onda selecionado por um monocromador de varredura (Oriell Instruments, modelo 77250), com grade para o visível que permite varrer uma região de 180 a 880 nm (Oriell Instruments, modelo 77296). O aparecimento das ordens superiores de difração é eliminado usando filtros de banda, que cortam os picos de segunda ordem.

O feixe monocromático então passa por um modulador mecânico (“*chopper*”) (Stanford Research Systems, modelo SR-540) que por sua vez produz um sinal de referência da frequência de modulação, associada à pá giratória, fornecido ao canal de referência do amplificador sintonizado. A luz modulada é colimada através de duas lentes de quartzo ($f_1 = 100$ mm e $f_2 = 150$ mm), sendo direcionada a passar por uma janela de safira, presente na célula fotoacústica, e atingindo a amostra dentro da câmara fotoacústica.

Acoplado à célula fotoacústica há um microfone (Brüel & Kjaer, modelo BK-2669), que também está conectado ao pré-amplificador Lock-in (EG & G Instruments, modelo 5110), como se observa na **figura 3.5**.

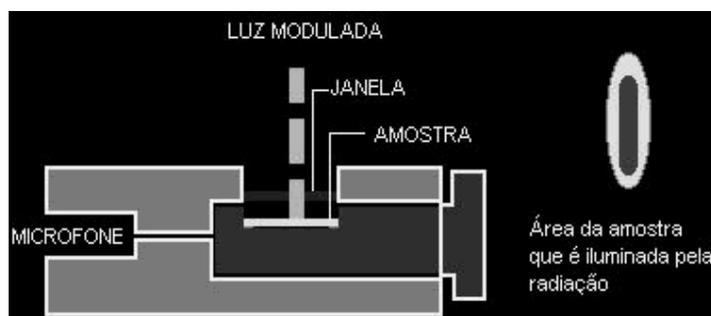


Figura 3.5. Célula fotoacústica convencional.

Com auxílio de um microcomputador que controla toda instrumentação, os espectros de interesse são obtidos automaticamente. As aquisições de dados para os espectros fotoacústicos, obtidas na temperatura ambiente da sala ($\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), foram realizadas com a potência da fonte de luz em 1000 Watts e modulação do *chopper* em 20 Hz. As amostras foram feitas em forma de discos com diâmetro de 5 mm, adequado para a célula fotoacústica, tendo espessura de aproximadamente de $500\ \mu\text{m}$.

3.3.6. Espectroscopia de Fotoluminescência

As medidas de emissão de luminescência foram feitas com o intuito de analisar a incorporação dos íons TR nas blendas poliméricas. As medidas para as amostras contendo o complexo $\text{Er}(\text{ACAC})_3$ foram realizadas no Instituto de Física da USP de São Carlos pela professora Dra. Andréa Simone Stucchi de Camargo, e algumas medidas para as amostras contendo $\text{Tb}(\text{ACAC})_3$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ foram realizadas no Instituto de Química da UNESP de Araraquara pelo aluno de doutorado José M. A. Caiut e pelo professor Dr. Sidney J. L. Ribeiro. Para detectar e analisar a emissão luminescente dos demais polímeros fabricados ao longo deste estudo foi utilizado um espectrofluorímetro (Varian, modelo Cary Eclipse), disponível no Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP-UEM). Este mesmo equipamento também foi utilizado na obtenção de espectros de excitação e emissão dos diversos compostos orgânicos (pós, precursores, etc.) e monitoramento das etapas de formação dos filmes, de modo a caracterizá-los do ponto de vista da fluorescência (**figura 3.6**).

Para proceder com as medidas de excitação e emissão luminescentes, as amostras são usualmente colocadas a um ângulo maior que 45° em relação ao eixo de excitação, normalmente 90°, para evitar que luz da fonte de excitação chegue ao detector.

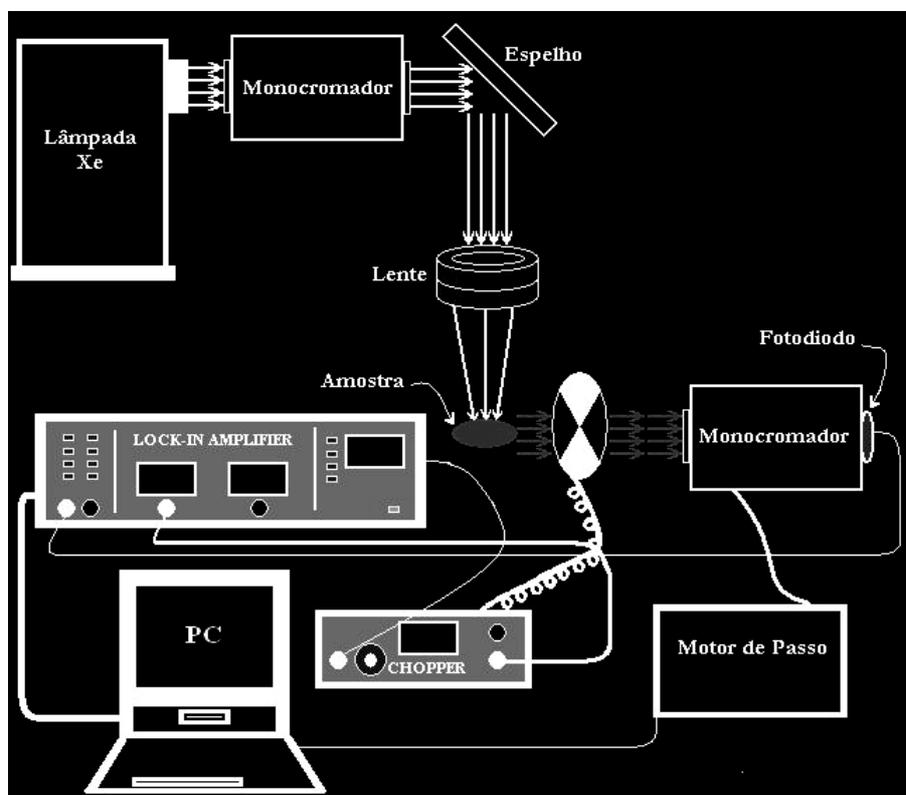


Figura 3.6. Arranjo experimental básico para medidas de fotoluminescência.

3.3.7. Fluorescência Resolvida no Tempo

Como previamente descrito na **sessão 2.4.3**, as moléculas no estado excitado têm um tempo de vida finito, pois tal estado não é energeticamente o mais estável. Assim, um conjunto de moléculas que se encontre eletronicamente excitado tende a retornar ao estado eletrônico fundamental com a subsequente liberação da energia que foi anteriormente adquirida com a absorção do fóton. A liberação de energia pode ocorrer na forma de calor, monitorada pela espectroscopia PAS, ou como emissão de radiação eletromagnética, monitorada pela espectroscopia de fotoluminescência.

O retorno ao estado fundamental de um conjunto de moléculas excitadas segue, naturalmente, uma lei cinética de velocidade e a intensidade de emissão $I_E(t)$ é normalmente descrita como uma soma de funções exponenciais:

$$I_E(t) = C + \sum_i a_i \cdot e^{-\tau_i \cdot t} \quad ; \text{[III.3]}$$

na qual a_i e τ_i são o fator pré-exponencial e o tempo de vida da componente i no estado excitado, respectivamente, e C é uma constante. Assim, a evolução de um espectro de emissão ao longo do tempo tem um comportamento típico como o exibido na **figura 3.7** [207].

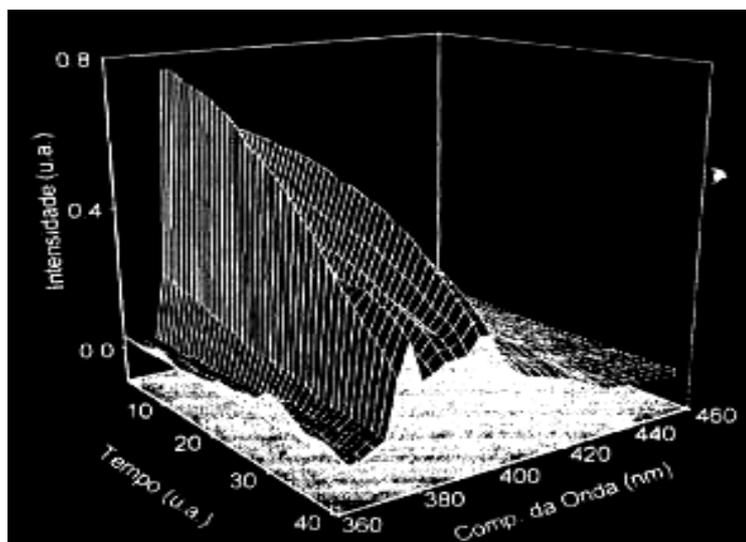


Figura 3.7. Decaimento ao longo do tempo da intensidade de emissão de um espectro hipotético.

As análises de decaimento radiativo foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica e Optoeletrônica Molecular do Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), sob a supervisão do professor Dr. Marco Cremona. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente utilizando como fonte de excitação lâmpada de arco Xenônio flash (μs , ms) com comprimento de onda selecionado por um monocromador e as curvas experimentais para o tempo de vida de decaimento radiativo foram monitoradas utilizando modulo de detecção (PMT) picosegundo Horiba Jobin Yvon (modelo TBX-04) acoplado a outro monocromador para seleção dos comprimentos de onda referentes às transições hipersensitivas dos íons TR, descritos previamente na **sessão 2.2.3**.

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussão

4.1. Blendas PC/PMMA dopadas com Complexos TR³⁺

4.1.1. Blendas Dopadas com Ln(ACAC)₃ [Ln = Tb, Dy, Er] e Eu(TTA)₃

A **figura 4.1** apresenta imagens das blendas poliméricas de PC/PMMA 20/80 (composição: 20% PC, 80% PMMA), pura e dopadas, com diferentes frações em massa dos complexos β-dicetonatos de terras-raras acetilacetonato de lantanídeos III, Ln(ACAC)₃xnH₂O [Ln = Tb, Dy, Er], e tenoiltrifluoroacetato de európio III, Eu(TTA)₃x2H₂O, onde se observam amostras transparentes, exceto da blenda dopada contendo 20% de Eu(TTA)₃, que apresenta tonalidade mais amarelada em comparação com a blenda pura.

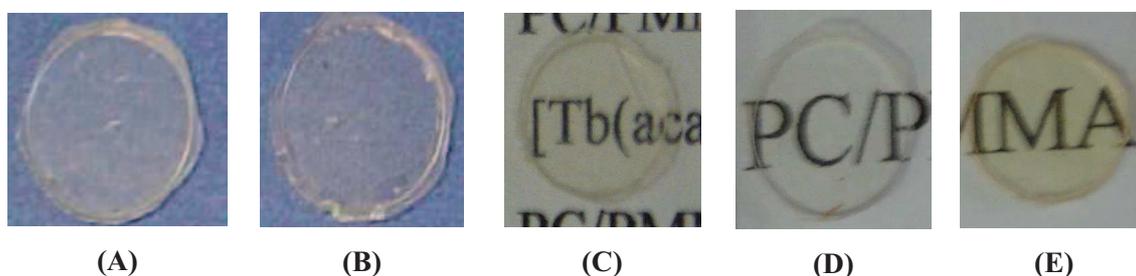


Figura 4.1. Fotografia das blendas PC/PMMA 20/80: (A) pura; e dopadas: (B) 16% de Er(ACAC)₃; (C) 16% de Tb(ACAC)₃; (D) 15% de Dy(ACAC)₃; (E) 20% de Eu(TTA)₃.

4.1.2. Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura

As curvas de DSC obtidas para os polímeros PC e PMMA, puros e dopados com 8% dos complexos lantanídicos, são apresentadas na **figura 4.2**. Pela comparação da temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros puros e dopados verifica-se que os valores da temperatura de transição para o grupo do PC (**curvas A-D**) ocorrem no intervalo entre 145-150 °C, enquanto para o grupo do PMMA (**curvas E-H**) os valores de T_g ocorrem no intervalo entre 117-122 °C (**tabela 4.1**).

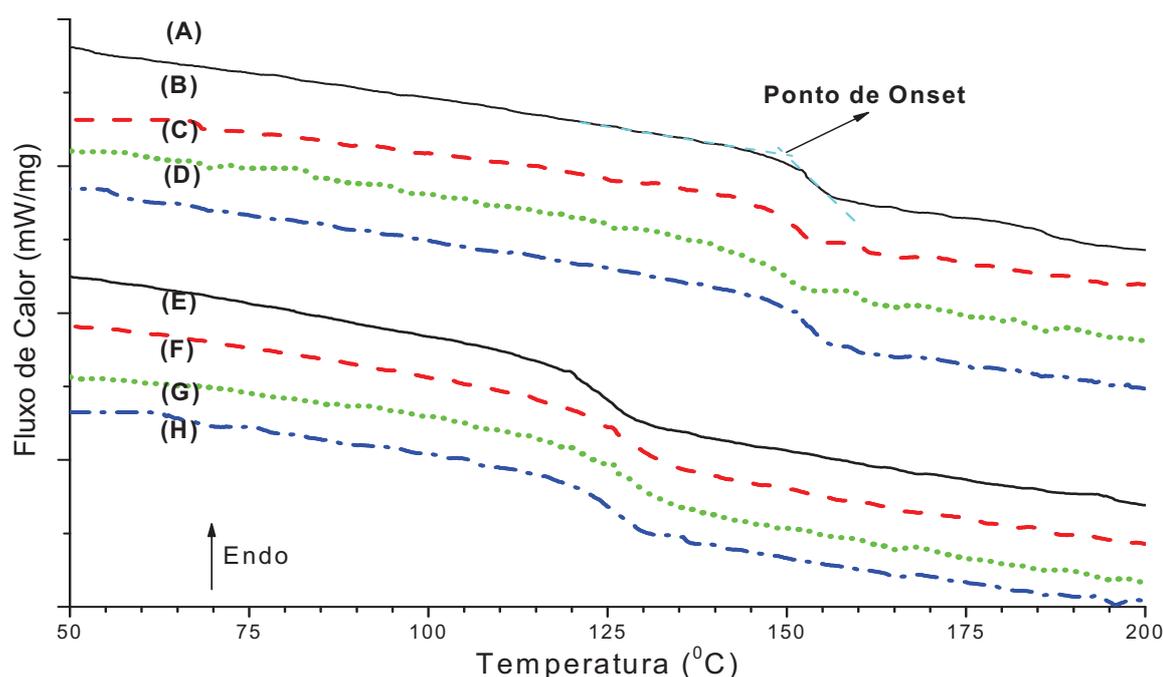


Figura 4.2. Curvas de DSC para: PC (A) puro; e dopado com 8% de (B) Er(ACAC)₃; (C) Tb(ACAC)₃; (D) Eu(TTA)₃. PMMA (E) puro; e dopado com 8% de (F) Er(ACAC)₃; (G) Tb(ACAC)₃; (H) Eu(TTA)₃.

Polímero	T_g (°C) \pm 0,5°
(A) PC puro	149,5
(B) PC + 8% Er(ACAC) ₃	147,0
(C) PC + 8% Tb(ACAC) ₃	144,5
(D) PC + 8% Eu(TTA) ₃	148,0
(E) PMMA puro	117,5
(F) PMMA + 8% Er(ACAC) ₃	122,0
(G) PMMA + 8% Tb(ACAC) ₃	122,0
(H) PMMA + 8% Eu(TTA) ₃	120,0

Tabela 4.1. Temperaturas de transição vítrea dos polímeros PC e PMMA puros e dopados com 8% em massa dos complexos de terras-raras.

Em relação à blenda pura, a incorporação dos complexos de lantanídeos nas blendas de PC/PMMA provoca comportamento similar nas análises de DSC quando comparados com a dopagem dos polímeros PC e PMMA. As curvas experimentais de DSC para as blendas nas frações 20/80 e 60/40, puras e dopadas com 8% de complexos de terras-raras, são apresentadas na **figura 4.3**, onde também se observa a redução da T_g nas blendas dopadas com maiores porções de PC (blendas 60/40, **curvas A-D**) e aumento da T_g nas blendas dopadas com maiores porções de PMMA (blendas 20/80, **curvas E-H**) (**tabela 4.2**).

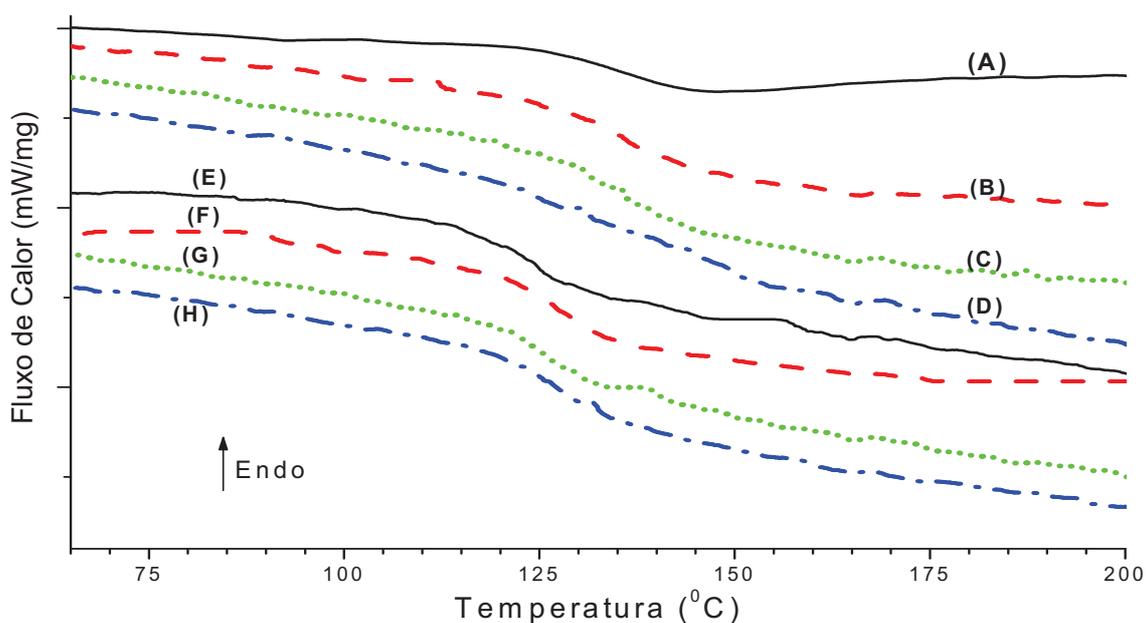


Figura 4.3. Curvas de DSC para blendas de PC/PMMA: Blenda 60/40 (A) puro; e dopado com 8% de (B) $Er(ACAC)_3$; (C) $Tb(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$. Blenda 20/80 (E) puro; e dopado com 8% de (F) $Er(ACAC)_3$; (G) $Tb(ACAC)_3$; (H) $Eu(TTA)_3$.

Blenda	T_g ($^{\circ}C$) \pm 0,5 $^{\circ}$
(A) 60/40 puro	126,0
(B) 60/40 + 8% $Er(ACAC)_3$	124,5
(C) 60/40 + 8% $Tb(ACAC)_3$	123,5
(D) 60/40 + 8% $Eu(TTA)_3$	124,0
(E) 20/80 puro	115,5
(F) 20/80 + 8% $Er(ACAC)_3$	120,5
(G) 20/80 + 8% $Tb(ACAC)_3$	119,0
(H) 20/80 + 8% $Eu(TTA)_3$	119,5

Tabela 4.2. Temperaturas de transição vítrea das blendas de PC/PMMA 60/40 e 20/80 puras e dopadas com 8% em massa dos complexos de terras raras.

Logo, conclui-se que blendas poliméricas de PC/PMMA com valores intermediários de frações mássicas entre os polímeros são miscíveis, pois apresentam uma única temperatura referente à transição vítrea do material. Pode também ser observado que o PMMA atua como plastificante nas blendas, pois reduz os valores de T_g para as blendas com maiores porções deste polímero, que auxilia no movimento das cadeias do polímero. Conclui-se ainda que a incorporação dos complexos lantanídicos na matriz polimérica não afeta a miscibilidade do polímero final, além de atuar como plastificante no PC puro e nas blendas com maior quantidade de PC, devido à redução provocada nos valores da temperatura de transição vítrea.

4.1.3. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi empregada com o intuito de investigar a estabilidade térmica na formação da blenda polimérica e principalmente o efeito da dopagem dos complexos lantanídicos utilizando ligantes complexos β -dicetonatos de terras-raras, sendo utilizada para os materiais poliméricos e complexos de terras-raras puros, assim como para as blendas, puras e dopadas. As curvas de TGA para os complexos TR^{3+} puros são apresentadas na **figura 4.4**.

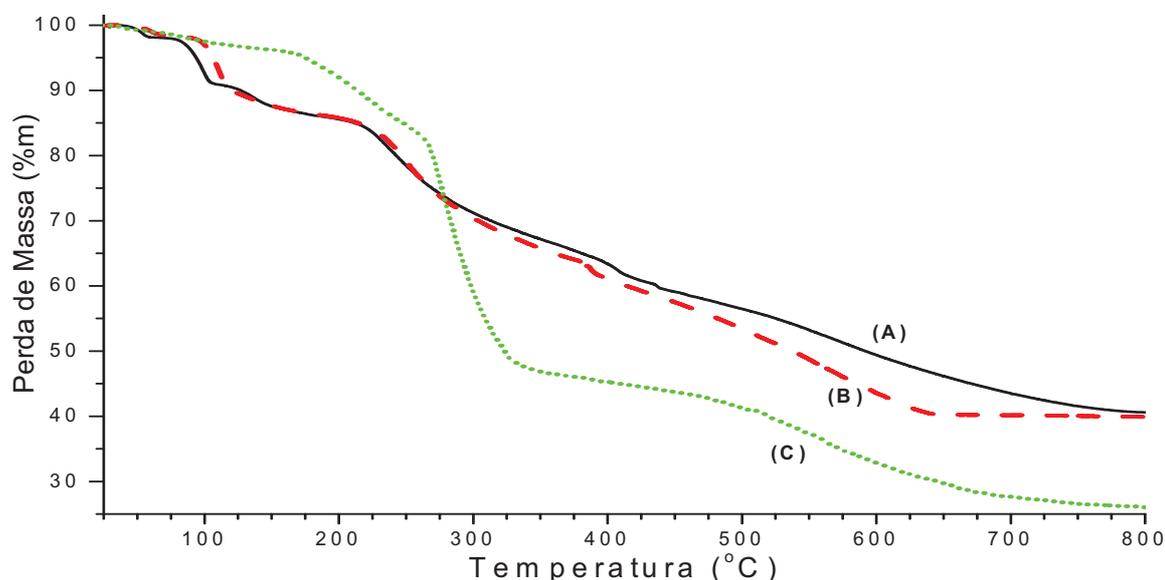


Figura 4.4. Curvas de TGA para os complexos: (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; (C) $Eu(TTA)_3$.

As porcentagens de massa de água e de ligante β -dicetonato perdidas durante o aquecimento estão dispostos na **tabela 4.3**, onde pode ser observada uma menor massa

residual para o complexo contendo ligante TTA em comparação aos complexos contendo ligante ACAC. Observa-se ainda que os compostos anidros ($T > 130^{\circ}\text{C}$) contendo ligantes TTA apresentam estabilidade térmica superior a compostos contendo ligantes ACAC para temperaturas até 285°C .

Complexo de TR	Perda de Água	Perda do Ligante	Massa Residual
$\text{Er}(\text{ACAC})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	12,5% ($70\text{-}155^{\circ}\text{C}$)	47,2% ($155\text{-}800^{\circ}\text{C}$)	40,3%
$\text{Tb}(\text{ACAC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	12,1% ($70\text{-}150^{\circ}\text{C}$)	47,8% ($150\text{-}650^{\circ}\text{C}$)	40,1%
$\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,9% ($70\text{-}153^{\circ}\text{C}$)	70,1% ($153\text{-}800^{\circ}\text{C}$)	26,0%

Tabela 4.3. Intervalos de temperatura e quantidades de massa de água e ligante perdidas pelos complexos de terras-raras durante o aquecimento.

As curvas de TGA obtidas para os filmes finos polímeros PC e PMMA, puros e dopados com 8% dos complexos de lantanídeos, são apresentadas na **figura 4.5**.

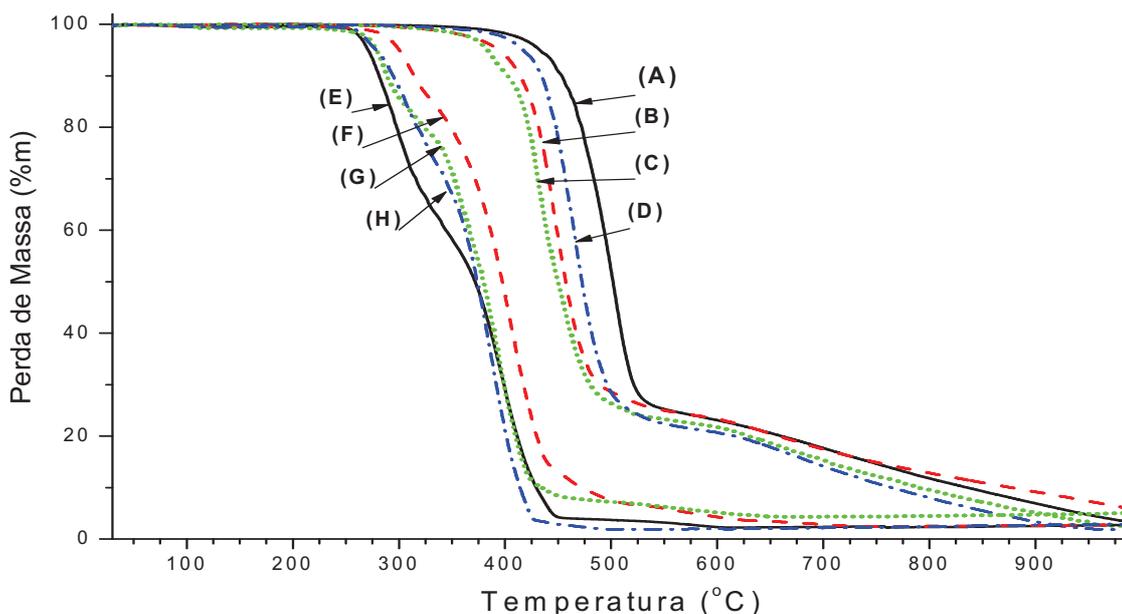


Figura 4.5. Curvas de TGA para: PC (A) puro; e dopado com 8% de (B) $\text{Er}(\text{ACAC})_3$; (C) $\text{Tb}(\text{ACAC})_3$; (D) $\text{Eu}(\text{TTA})_3$. PMMA (E) puro; e dopado com 8% de (F) $\text{Er}(\text{ACAC})_3$; (G) $\text{Tb}(\text{ACAC})_3$; (H) $\text{Eu}(\text{TTA})_3$.

A análise do comportamento térmico das amostras indica que o grupo do PC (curvas A-D) apresenta estabilidade superior ao grupo do PMMA (curvas E-H). Em ambos os grupos, os efeitos da mudança da estabilidade térmica do material com a dopagem são minimizados para o ligante TTA em relação ao ACAC, com curvas para os

materiais dopados com complexo TTA mais próximos às curvas dos materiais puros (curvas **D** e **H**). É possível também observar as duas etapas referentes ao processo de despolimerização do PMMA, com início das etapas em 275 °C e 350°C [208].

As curvas experimentais de TGA para as blendas nas frações 20/80 e 60/40 puras e dopadas com 8% de complexos de terras-raras em forma de filmes finos são apresentadas na **figura 4.6**.

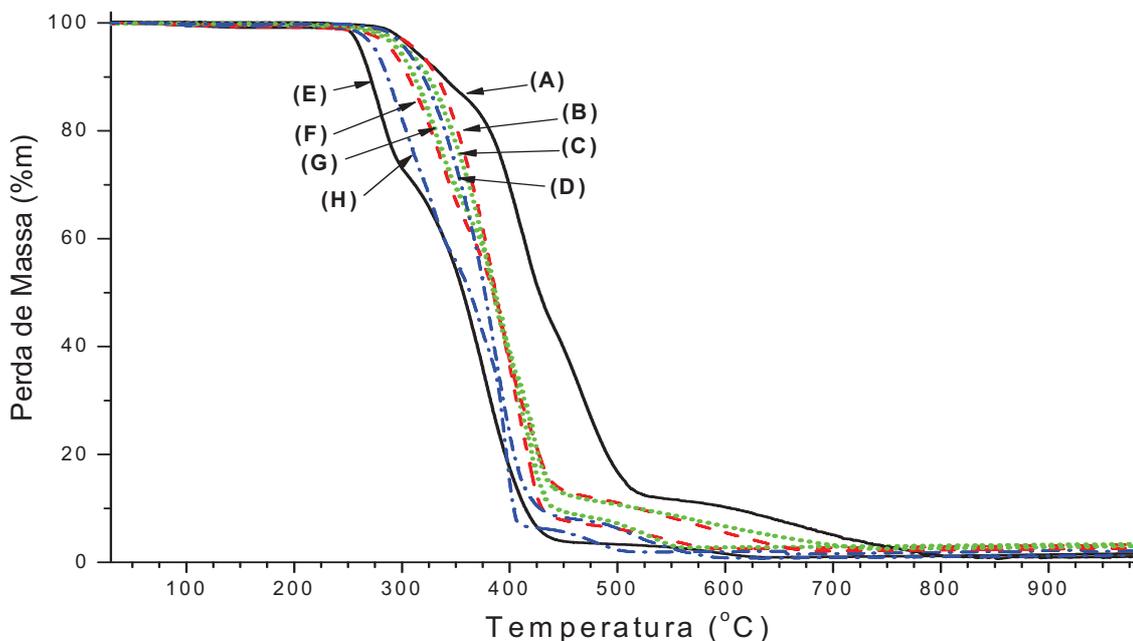


Figura 4.6. Curvas de TGA para blendas de PC/PMMA: Blenda 60/40 (A) puro; e dopado com 8% de (B) $Er(ACAC)_3$; (C) $Tb(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$. Blenda 20/80 (E) puro; e dopado com 8% de (F) $Er(ACAC)_3$; (G) $Tb(ACAC)_3$; (H) $Eu(TTA)_3$.

Nelas, observa-se aumento da estabilidade térmica nas blendas dopadas com maiores porções de PC (60/40) e redução da estabilidade térmica nas blendas dopadas com maiores porções de PMMA (20/80) em comparação às blendas puras. A incorporação dos complexos de lantanídeos nas blendas de PC/PMMA indica comportamento similar do polímero puro em relação à blenda pura para as análises de TGA, corroborando com as análises via DSC.

Após considerar as estabilidades dos polímeros PC e PMMA puros e a influência relativa dos complexos lantanídicos no comportamento térmico das blendas, mais especificamente na temperatura de decomposição, é possível sugerir a localização preferível do complexo no interior da blenda.

Rincón e McNeill postularam que os macrorradicais do PMMA, produzidos durante a pirólise térmica, abstraem os átomos de hidrogênio dos grupos isopropil das moléculas de

PC, seguindo de cisão da cadeia e resultando em radicais de PC, conduzindo a desestabilização do PC na blenda PC/PMMA [209]. Logo, este mecanismo é consistente com o comportamento térmico apresentado pelas blendas estudadas, pois se verifica uma redução da estabilidade térmica para frações de PMMA superiores ao PC na blenda, como visto na **figura 4.6**.

De modo geral, observando o efeito da dopagem, a adição de complexos TR³⁺ reduz a estabilidade térmica da blenda 60/40 (maior fase do PC) e aumenta a estabilidade da blenda 20/80 (maior fase do PMMA). Em outras palavras, caso houvesse uma distribuição homogênea dos complexos entre as fases do PC e do PMMA, a estabilidade térmica das blendas dopadas deveria ser ligeiramente reduzida em relação à blenda pura, mas sua estabilidade ocorre bem abaixo do esperado. Então, conclui-se que a ocorrência desta distribuição é para maiores conteúdos dos complexos na fase do PC, visto que a presença do complexo na fase do PMMA estabiliza a formação de macroradicaís, que por consequência iria reduzir termicamente a estabilidade da blenda.

As curvas de TGA experimental e teórica para os polímeros PC e PMMA dopados com 8% dos complexos TR estão apresentas nas **figuras 4.7 (a) e (b)**.

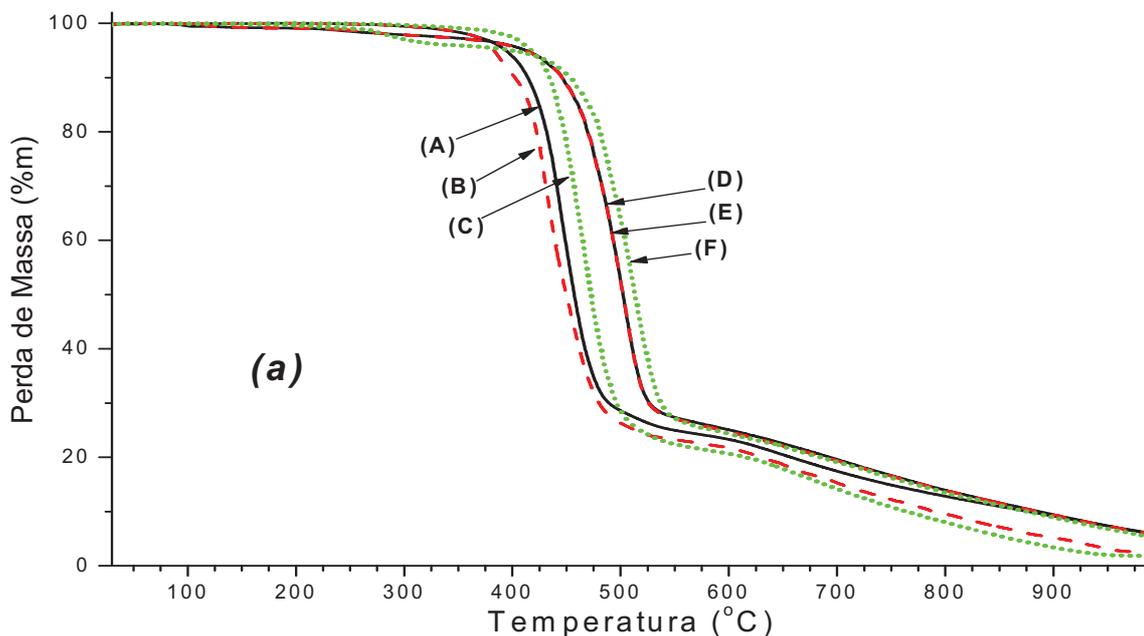


Figura 4.7 (a). Curvas de TGA para o polímero PC: Experimentais, dopado com 8% de (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; e (C) $Eu(TTA)_3$; Teóricas, dopado com 8% de (D) $Er(ACAC)_3$; (E) $Tb(ACAC)_3$; e (F) $Eu(TTA)_3$.

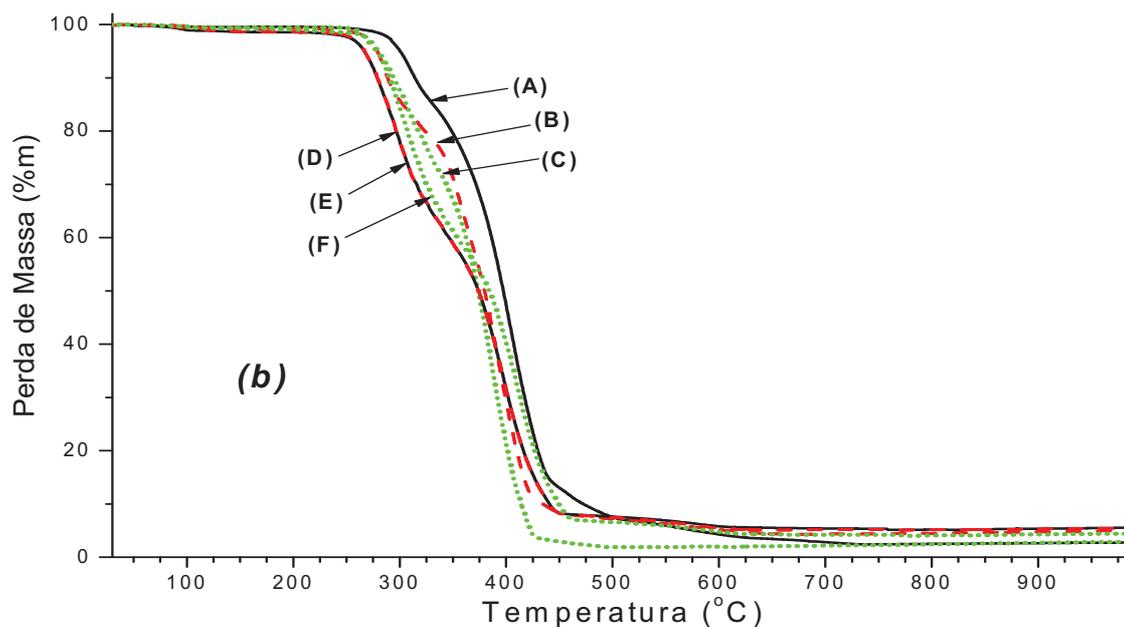


Figura 4.7 (b). Curvas de TGA para o polímero PMMA: Experimentais, dopado com 8% de (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; e (C) $Eu(TTA)_3$; Teóricas, dopado com 8% de (D) $Er(ACAC)_3$; (E) $Tb(ACAC)_3$; e (F) $Eu(TTA)_3$.

As curvas de TGA experimental e teórica para as blends de PC/PMMA nas frações mássicas 60/40 e 20/80, dopados com 8% dos complexos TR, estão apresentas nas **figuras 4.8 (a) e (b)**.

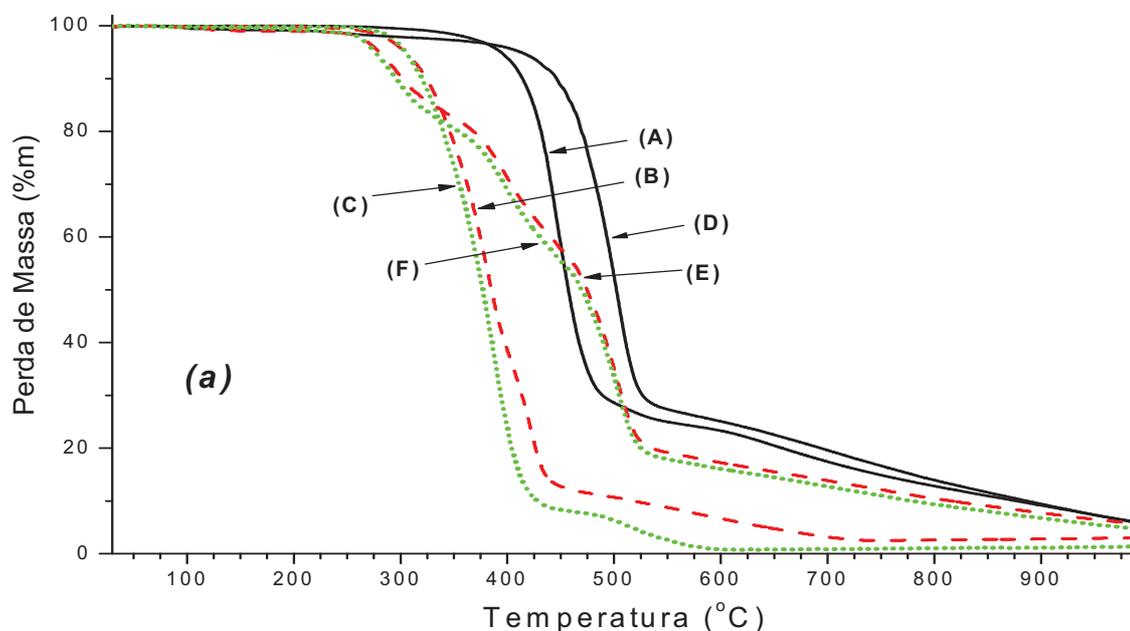


Figura 4.8 (a). Curvas de TGA para a blend de PC/PMMA 60/40: Experimentais, dopado com 8% de (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; e (C) $Eu(TTA)_3$; Teóricas, dopado com 8% de (D) $Er(ACAC)_3$; (E) $Tb(ACAC)_3$; e (F) $Eu(TTA)_3$.

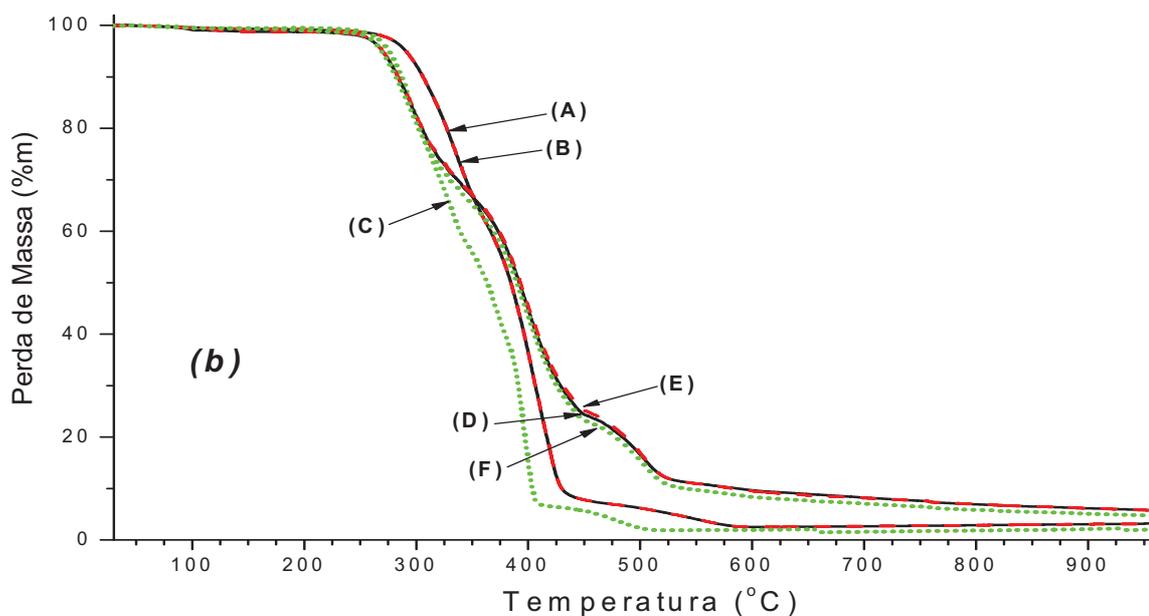


Figura 4.8 (b). Curvas de TGA para a blenda de PC/PMMA 20/80: Experimentais, dopado com 8% de (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; e (C) $Eu(TTA)_3$; Teóricas, dopado com 8% de (D) $Er(ACAC)_3$; (E) $Tb(ACAC)_3$; e (F) $Eu(TTA)_3$.

Pelas curvas de TGA para as blendas de PC/PMMA dopadas com 8% dos complexos lantanídicos observam-se faixas de temperatura em que as perdas de massa experimentais apresentaram valores superiores a valores da curva simulada para ambas as frações mássicas estudadas. Para as curvas referentes às blendas 60/40, os valores experimentais são superiores aos valores teóricos até temperaturas de 380°C, 336°C e 339°C para os complexos de érbio, térbio e európio, respectivamente, enquanto para as curvas referentes às blendas 20/80, os valores experimentais são superiores aos valores teóricos até temperaturas de 352°C, 310°C e 308°C.

A presença dos dois ombros observados nas curvas TGA para as blendas de PC/PMMA é relacionada às duas etapas do processo de despolimerização do PMMA, mais evidente para as amostras com maiores quantidades de PMMA do que PC na formação da blenda ^[212].

4.1.4. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada no estudo morfológico dos materiais poliméricos PC e PMMA e nas blendas de PC/PMMA, puros e dopados com 8% dos complexos lantanídicos.

Uma vez que a amostra não é condutora, se faz necessário o recobrimento da mesma com uma fina camada condutora de ouro, onde o recobrimento metálico tem a função de evitar o acúmulo de elétrons sobre a superfície da amostra, sem prejudicar a imagem.

Nas **figuras 4.9 (a) e (b)** podem ser visualizadas as micrografias de fraturas para os filmes dos polímeros PC e PMMA, respectivamente, puros e dopados com 8% em fração mássica de cada um dos complexos de lantanídeos β -dicetonato.

Pode ser verificado que a presença dos complexos em ambos os polímeros provocaram uma mudança na morfologia do material e que a presença dos complexos no PC fez com que ocorresse uma diminuição da rugosidade superficial do polímero puro [figura 4.9 (a)]. Por outro lado, a morfologia do PMMA dopado apresenta-se mais uniforme do que a morfologia do PMMA puro [figura 4.9 (b)]. É possível ainda verificar que o PMMA possui uma estrutura morfológica mais estável na formação do filme em comparação com o PC, na qual pode ser observada a redução da rugosidade do material.

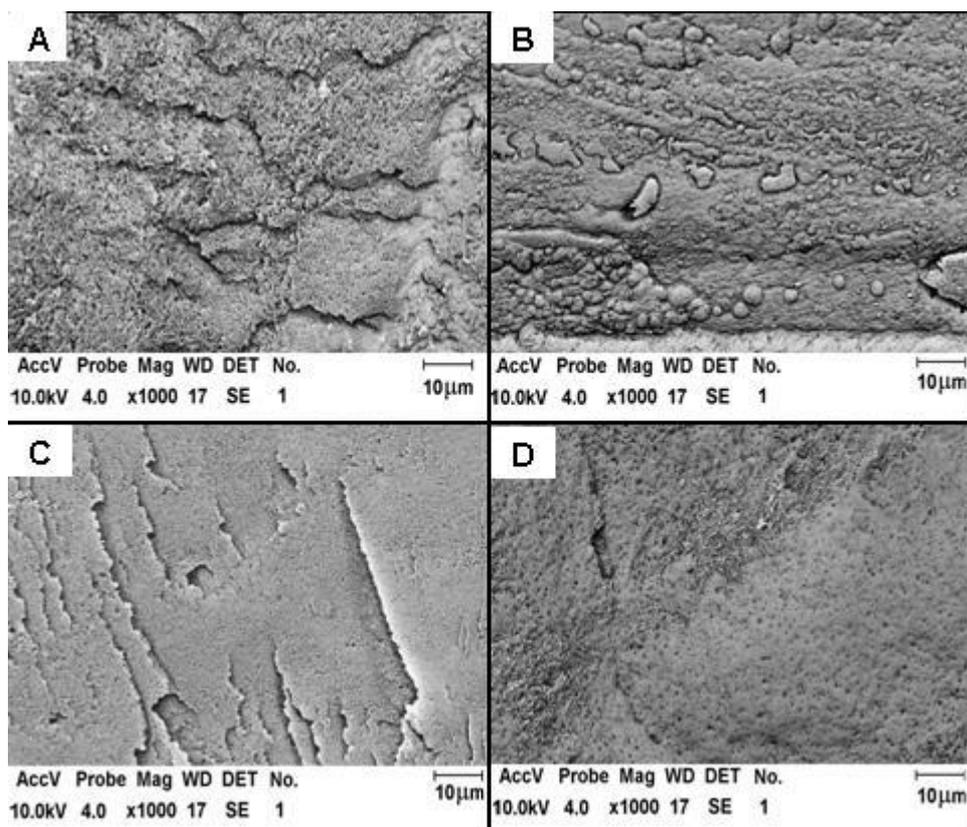


Figura 4.9 (a). Micrografias eletrônicas de varredura o polímero PC: (A) puro; e dopado com 8% de (B) $Er(ACAC)_3$; (C) $Tb(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$.

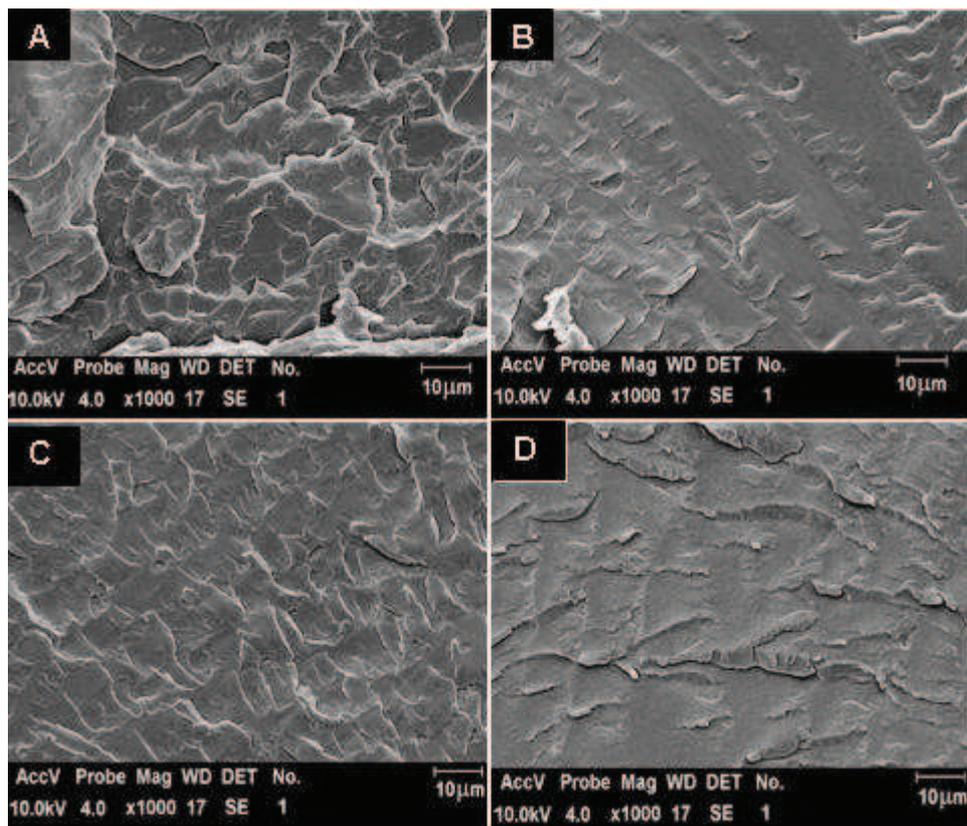


Figura 4.9 (b). Micrografias eletrônicas de varredura do polímero PMMA: (A) puro; e dopado com 8% de (B) $Er(ACAC)_3$; (C) $Tb(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$.

As **figuras 4.10 (a) e (b)** representam, respectivamente, as micrografias de fraturas para as blendas de PC/ PMMA 60/40 e 20/80, puros e dopados com 8% em fração mássica de cada um dos complexos lantanídicos.

É possível observar que as blendas 60/40 apresentam estrutura morfológica mais semelhante à micrografia do PC [**figura 4.9 (a)**] quando comparada às blendas 20/80. Observa-se ainda que a adição dos complexos lantanídicos estudados na blenda atua como compatibilizante, promovendo uma maior uniformidade na morfologia do material dopado [**micrografias B, C e D das figuras 4.10 (a) e (b)**].

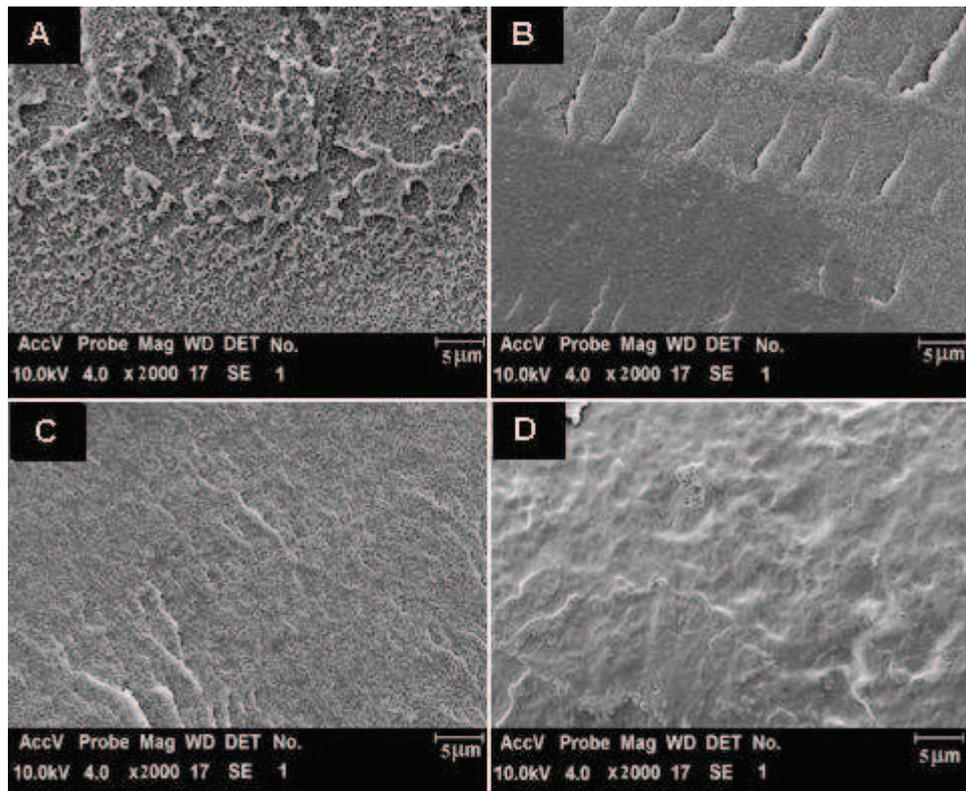


Figura 4.10 (a). Micrografias eletrônicas de varredura das blendas de PC/PMMA 60/40: (A) pura; e dopadas com 8% de (B) $Er(ACAC)_3$; (C) $Tb(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$.

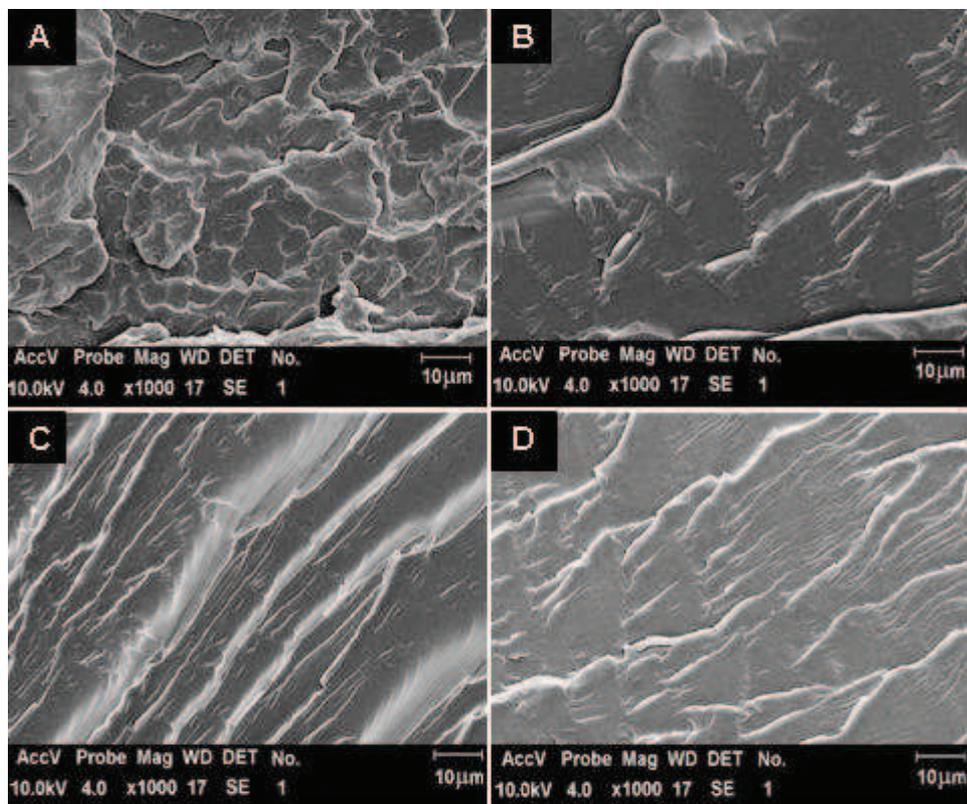


Figura 4.10 (b). Micrografias eletrônicas de varredura das blendas de PC/PMMA 20/80: (A) pura; e dopadas com 8% de (B) $Er(ACAC)_3$; (C) $Tb(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$.

4.1.5. Análise por Espectroscopia-FTIR

A **figura 4.11** apresenta os espectros de transmitância-FTIR para o PC e o PMMA, e as atribuições referentes às bandas dos polímeros são mostrados na **tabela 4.4**.

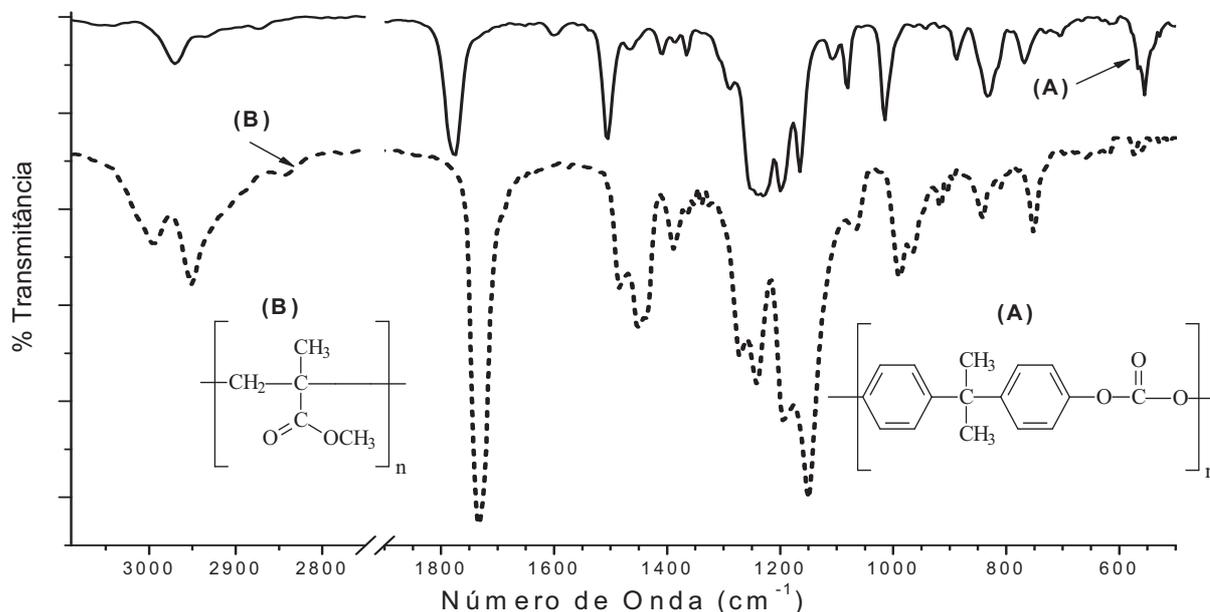


Figura 4.11. Espectros de transmitância-FTIR para os polímeros: (A) PC; e (B) PMMA.

<i>Polycarbonato Bisfenol-A (PC)</i> ^[210]		<i>Poli(metil metacrilato) (PMMA)</i> ^[211]	
<i>Absorções</i>	<i>Atribuições</i>	<i>Absorções</i>	<i>Atribuições</i>
<i>(cm⁻¹)</i>		<i>(cm⁻¹)</i>	
3066, 3041	est. =C-H anel aromático	2995	est. C-H
2969	est. asm. C-H do CH ₃	2951	est. C-H
2874	est. sim. C-H do CH ₃	2845	est. C-H
1776	est. C=O	1731	est. C=O
1600	est. No plano do grupo fenileno	1483	def. C-H
1505	def. axial -C=C- do anel aromático	1448	dubleto média intensidade
1409	def. C-H anel aromático	1386	def. C-H
1365, 1164, 1015	oscilação C-C do >C-(CH ₃) ₂	1270	est. C-O
1235	def. axial C-C(=O)-O	1191	característico ao PMMA
1194	est. C-C do >C-(CH ₃) ₂	1149	Esqueleto cadeia
1104, 1081	def. no plano =C-H	1065	est. C-O
886, 832, 558	vib. C-H do anel aromático	842	característico ao PMMA

Tabela 4.4. Atribuições das bandas de absorção IR do PC e do PMMA.

LEGENDA: est.: estiramento; def.: deformação; sim.: simétrica; asm.: assimétrica; vib.: vibração.

Os espectros de transmitância-FTIR dos polímeros PC e PMMA, puros e dopados com 8% em fração mássica do complexo lantanídico $\text{Er}(\text{ACAC})_3$, são apresentados na **figura 4.12**, onde se verifica que o PMMA dopado apresenta aumento suave da intensidade de absorção na região de 1598 cm^{-1} associado à presença do complexo no material (**curva E**), pois o ligante possui um pico característico na região de 1596 cm^{-1} , correspondente à deformação do grupamento $\text{C}=\text{O}$, presente no ligante acetilacetonato.

A interação entre o PMMA e os Ln^{3+} ocorre visto que o átomo de oxigênio do PMMA é muito básico e os Ln^{3+} são muito ácidos, o que facilita a coordenação do $\text{C}=\text{O}$ (do PMMA) com os ligantes dos lantanídeos^[55]. Já para o policarbonato, esse aumento de intensidade não é observado, pois o pico presente nesta região é associado ao estiramento do grupo estireno presente na estrutura do PC (**curva C**).

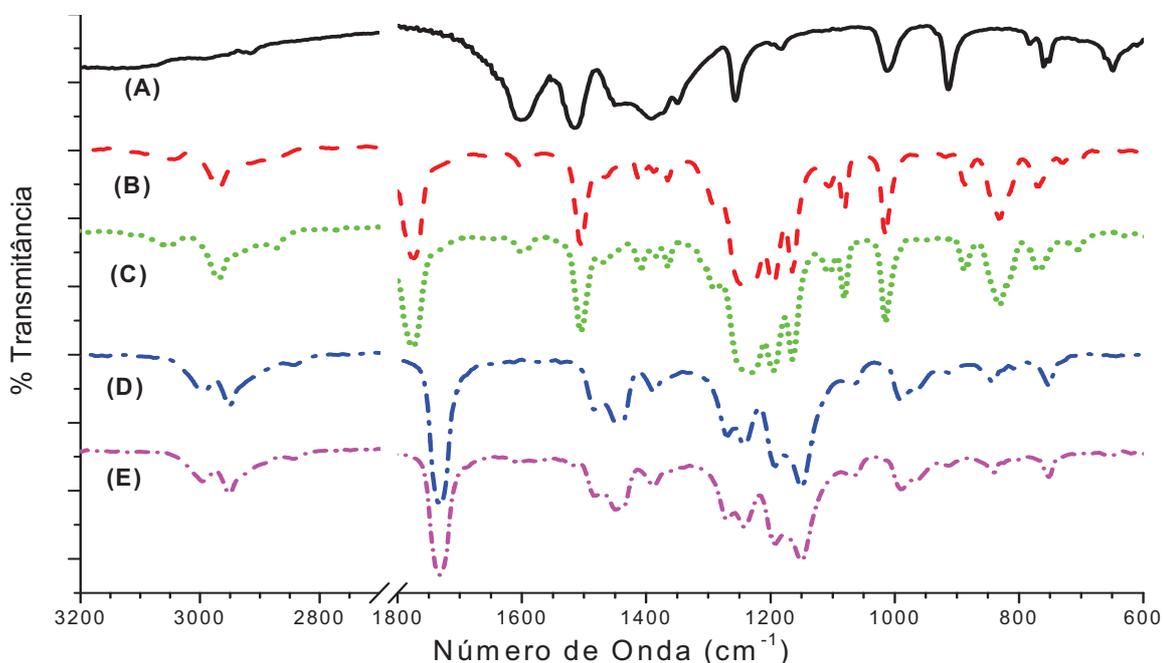


Figura 4.12. Espectros de Transmitância-FTIR para: (A) $\text{Er}(\text{ACAC})_3$; PC (B) puro e (C) dopado com 8% $\text{Er}(\text{ACAC})_3$; PMMA (D) puro e (E) dopado com 8% $\text{Er}(\text{ACAC})_3$.

É também observado um aumento de intensidade de absorção na região de $1580\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ no espectro do PMMA dopado com 8% de $\text{Tb}(\text{ACAC})_3$ na **figura 4.13**, visto que tal é associado ao ligante acetilacetonato do complexo lantanídico (**curva E**). Entretanto, para o PC não se observa diferença entre os espectros do polímero puro e dopado (**curva B** e **C**), assim como ocorre para as amostras dopadas com érbio, conforme apresentado na **figura 4.12**

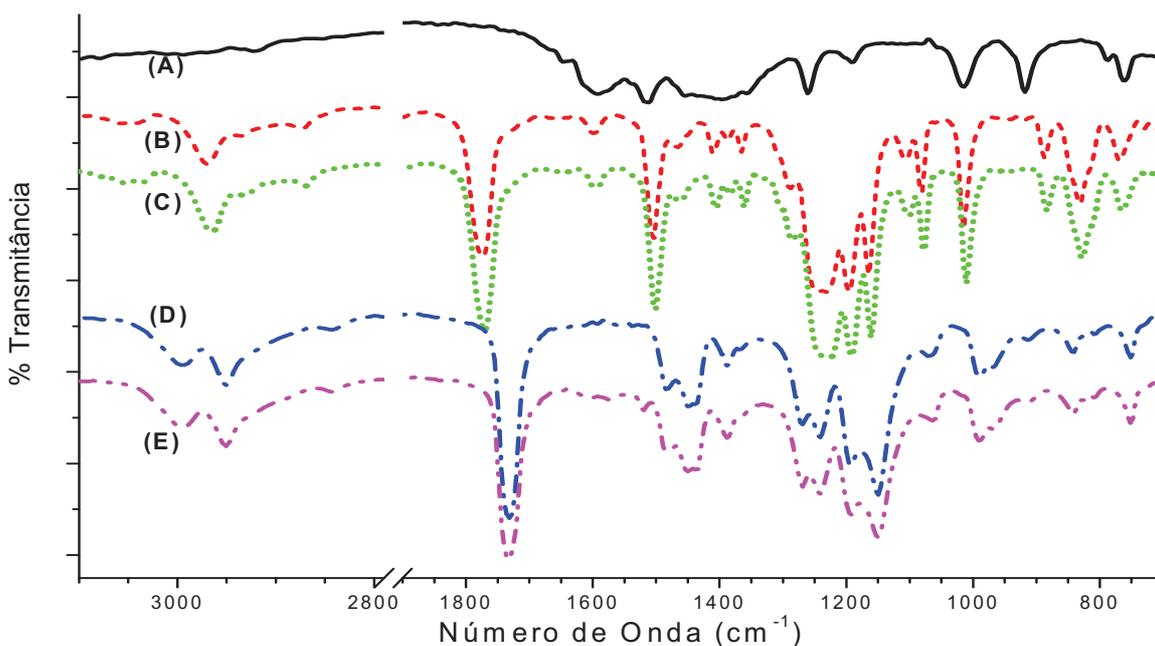


Figura 4.13. Espectros de transmitância-FTIR para: (A) $Tb(ACAC)_3$; PC (B) puro e (C) dopado com 8% $Tb(ACAC)_3$; PMMA (D) puro e (E) dopado com 8% $Tb(ACAC)_3$.

De modo análogo, nos espectros para os polímeros dopados contendo 8% de $Eu(TTA)_3$ verifica-se que o PMMA dopado apresenta uma banda na região de 1598-1602 cm^{-1} em relação à blenda pura, referente ao estiramento C=O do acetato TTA (**curva E**). Por outro lado, ocorre uma alteração na região de 1250-1125 cm^{-1} PC dopado, atribuída ao estiramento do grupamento CF_3 presente no ligante TTA ^[212] (**figura 4.14**).

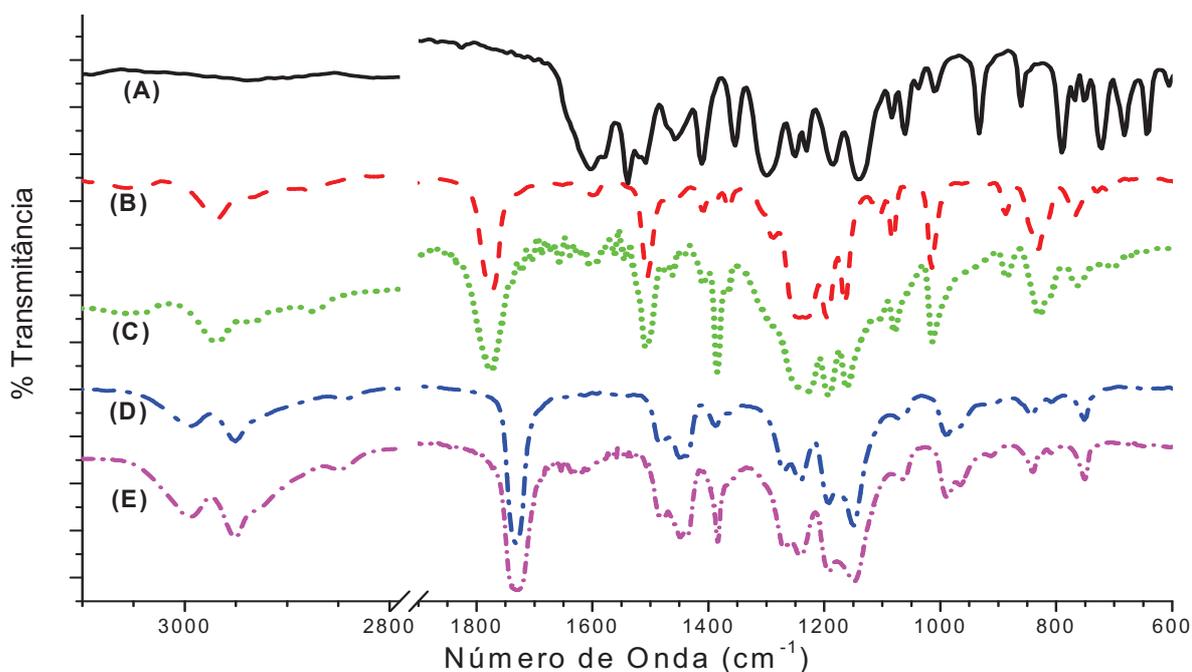


Figura 4.14. Espectros de transmitância-FTIR para: (A) $Eu(TTA)_3$; PC (B) puro e (C) dopado com 8% $Eu(TTA)_3$; PMMA (D) puro e (E) dopado com $Eu(TTA)_3$.

Para uma análise mais detalhada da incorporação dos complexos de terras raras utilizando espectroscopia FTIR, foram preparadas blendas de PC/PMMA 20/80 dopadas com 50% em massa para cada um dos complexos de terras apresentados anteriormente.

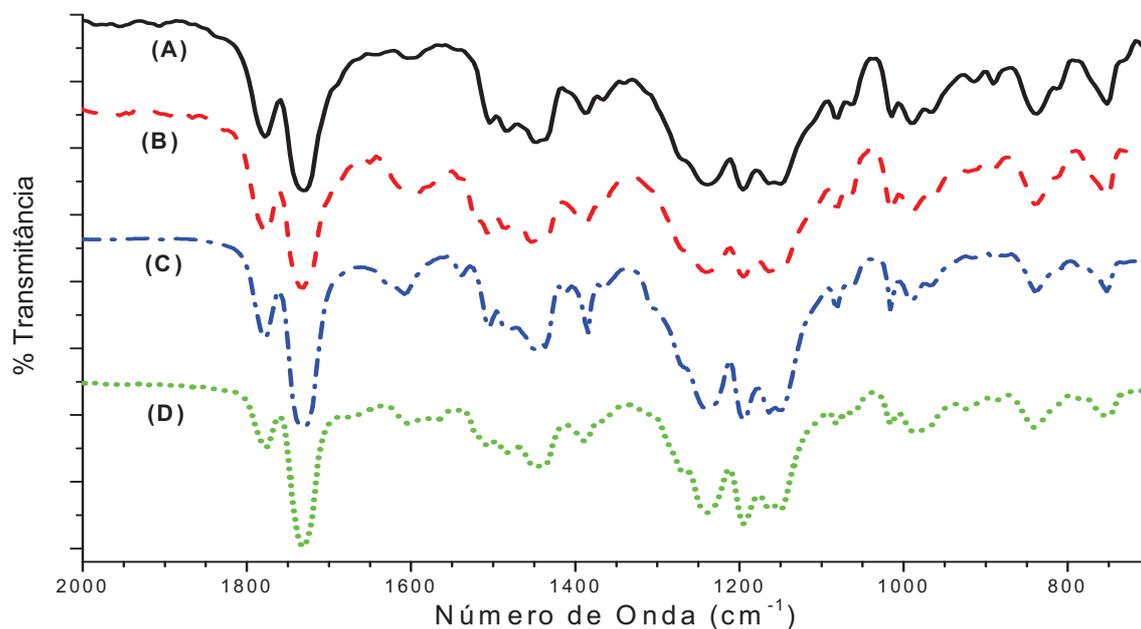


Figura 4.15. Espectros de transmitância-FTIR para blenda de PC/PMMA 20/80: (A) pura; e dopado com 50% de (B) $Er(ACAC)_3$; (C) $Tb(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$.

Na **figura 4.15**, verifica-se um aumento da intensidade do pico na região de 1598 cm^{-1} , característico a ambos os ligantes ACAC (**curvas B e C**) e TTA (**curva D**), correspondente ao estiramento do C=O. Na região de $1250\text{--}1125\text{ cm}^{-1}$, que corresponde ao estiramento do grupo CF_3 presente no ligante TTA, um pequeno aumento também é observado (**curva D**). Assim, foi possível verificar pela análise FTIR, a incorporação do lantanídeo não só no PC e PMMA, como também na blenda, embora haja evidências de que os complexos de Ln^{3+} produzam maior efeito no PC do que no PMMA.

4.1.6. Análise por Espectroscopia Fotoacústica

A análise via Espectroscopia Fotoacústica (PAS) foi empregada para a obtenção de informações da absorção de radiação eletromagnética pelos materiais estudados, sendo aplicada nos polímeros puros e complexos de terras-raras, assim como nas blendas puras e dopadas. Os espectros fotoacústicos (PA) são aqui utilizados principalmente no estudo do efeito da dopagem das blendas e sua interação com os complexos TR^{3+} .

Os espectros fotoacústicos necessitam ser normalizados por um espectro de referência, uma vez que a fonte de excitação não emite igualmente em todos os comprimentos de onda. A **figura 4.16** mostra o espectro de emissão referente à resposta do sistema de detecção utilizado para normalização, sendo a amostra padrão utilizada um carvão puro especial (grafite em pó).

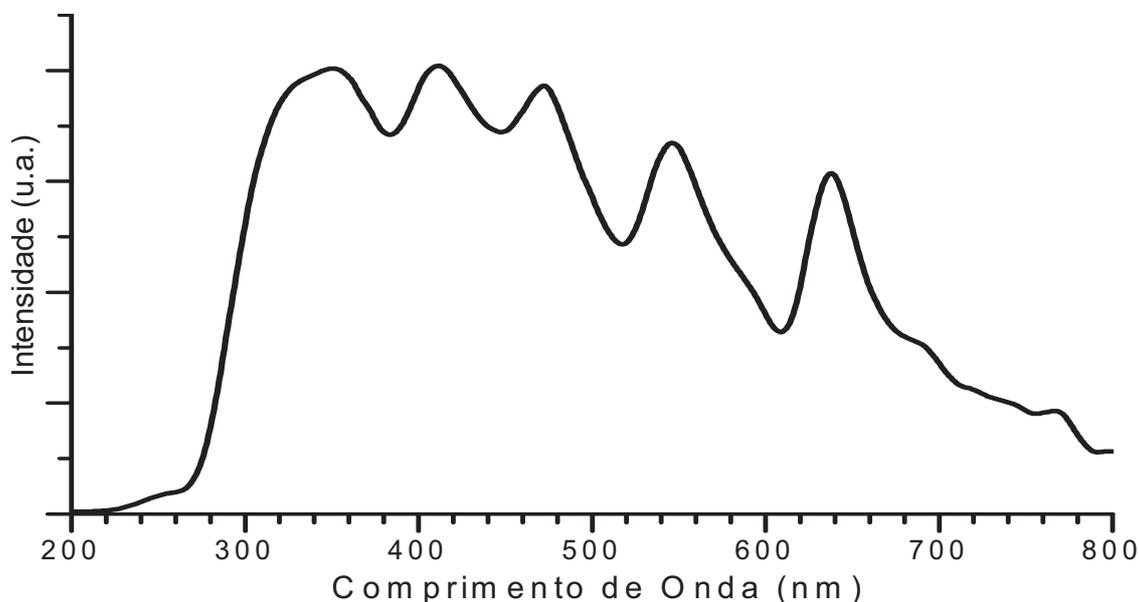


Figura 4.16. Espectro fotoacústico para a amostra padrão de grafite, utilizado como referência para normalização.

Uma análise mais detalhada da variação da absorção é feita a de deconvolução das curvas obtidas experimentalmente para os espectros fotoacústicos, de onde se obtém valores da máxima absorção, largura a meia altura e área de cada banda que os compõem.

A **figura 4.17** apresenta os espectros PA na região UV/Visível para os complexos β -dicetonatos de terras-raras utilizados como dopantes dos materiais poliméricos.

É possível observar uma larga banda de absorção na região entre 200-350 nm para todos os complexos TR com ligante ACAC, enquanto esta é estendida até 400 nm para o íon que contém o ligante TTA. Nota-se ainda a ocorrência de outros seis picos de absorção para o $\text{Er}(\text{ACAC})_3$, com centros em 360, 378, 405, 447, 486 e 521 nm.

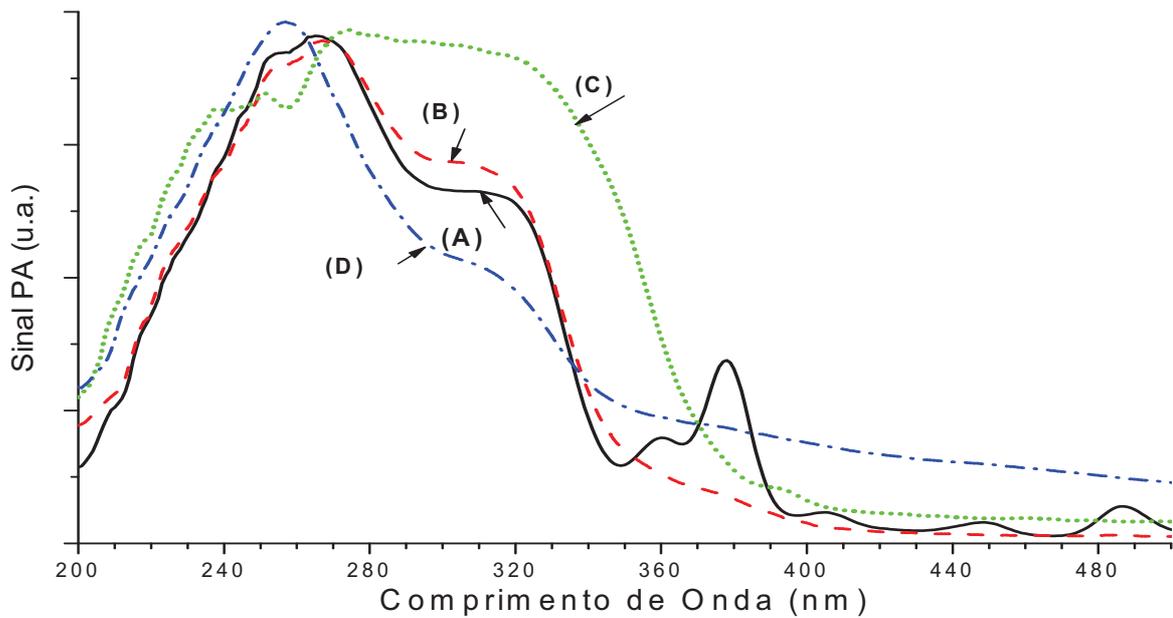


Figura 4.17. Espectros Fotoacústicos para os complexos lantanídicos: (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; (C) $Eu(TTA)_3$; (D) $Dy(ACAC)_3$.

Os espectros PA para os materiais poliméricos puros PC, PMMA e blends formadas pelas frações mássicas entre os compostos são apresentados na **figura 4.18**.

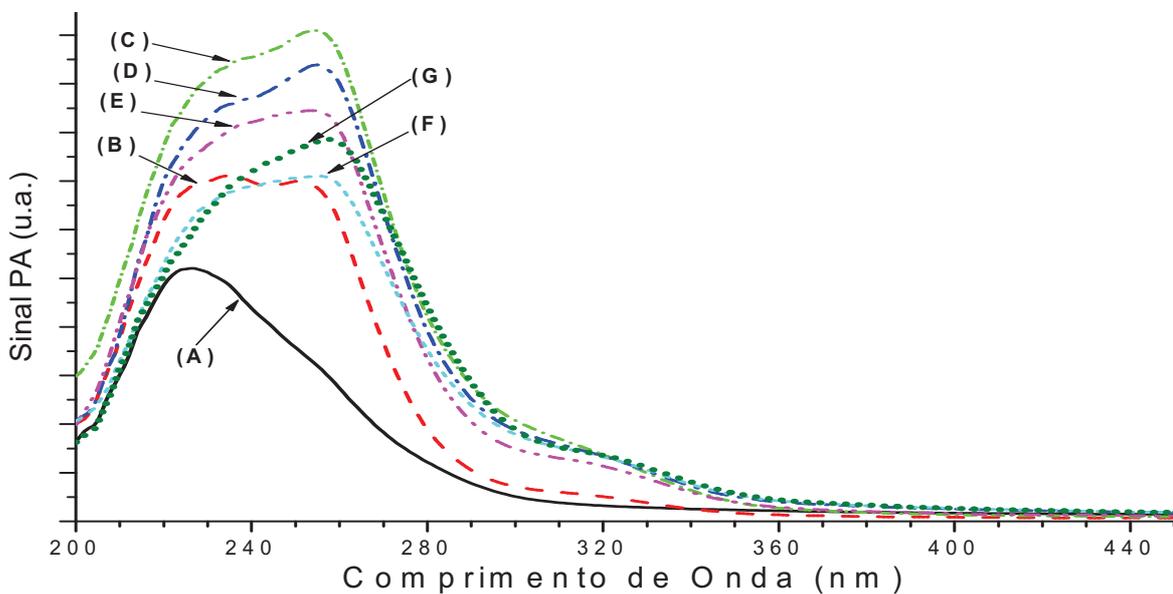


Figura 4.18. Espectros Fotoacústicos para os polímeros e blends de PC/PMMA puros: (A) PMMA; (B) 10/90; (C) 20/80; (D) 30/70; (E) 40/60; (F) 50/50; (G) PC.

A deconvolução gaussiana das curvas experimentais para o PC apresenta três máximos localizados em 226, 258 e 300 nm, enquanto para o PMMA identificam-se dois máximos localizados em 224 e 239 nm. A **figura 4.19** mostra as áreas dos três picos

referentes ao ajuste gaussiano das curvas experimentais para os materiais descritos, assim como suas áreas totais, onde pode ser observada a geração de intensidades de sinal PA superiores para as blendas de PC/PMMA em comparação com os materiais puros, sendo este maximizado para a blenda que contém 20% de PC e 80% de PMMA, como mostra a curva representativa da área total.

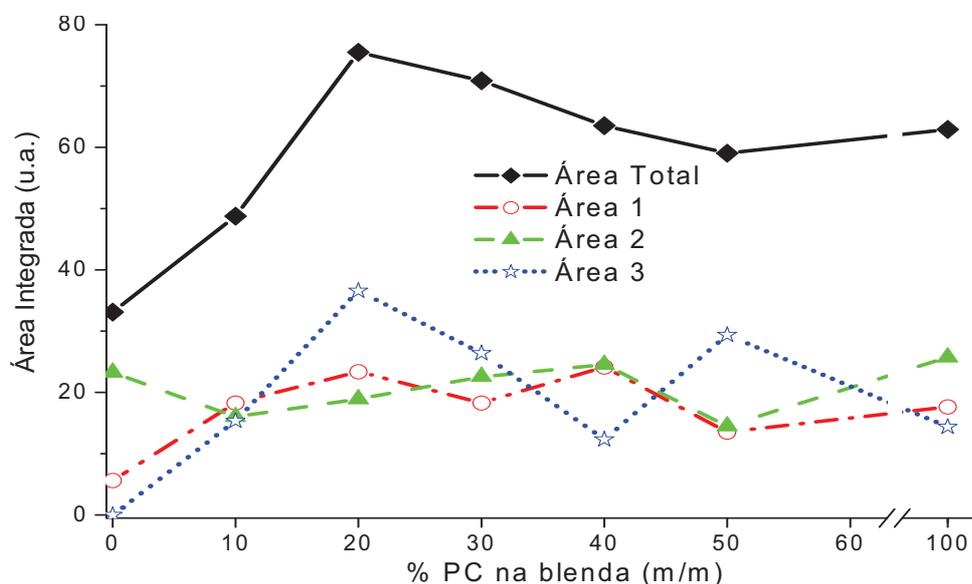


Figura 4.19. Área dos ajustes em gaussianas para diferentes composições de PC/PMMA.

As figuras 4.20 (a) e (b) mostram os espectros PA para os polímeros PC e PMMA, respectivamente, quando dopados com 8% dos complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ e $\text{Ln}(\text{ACAC})_3$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tb}$).

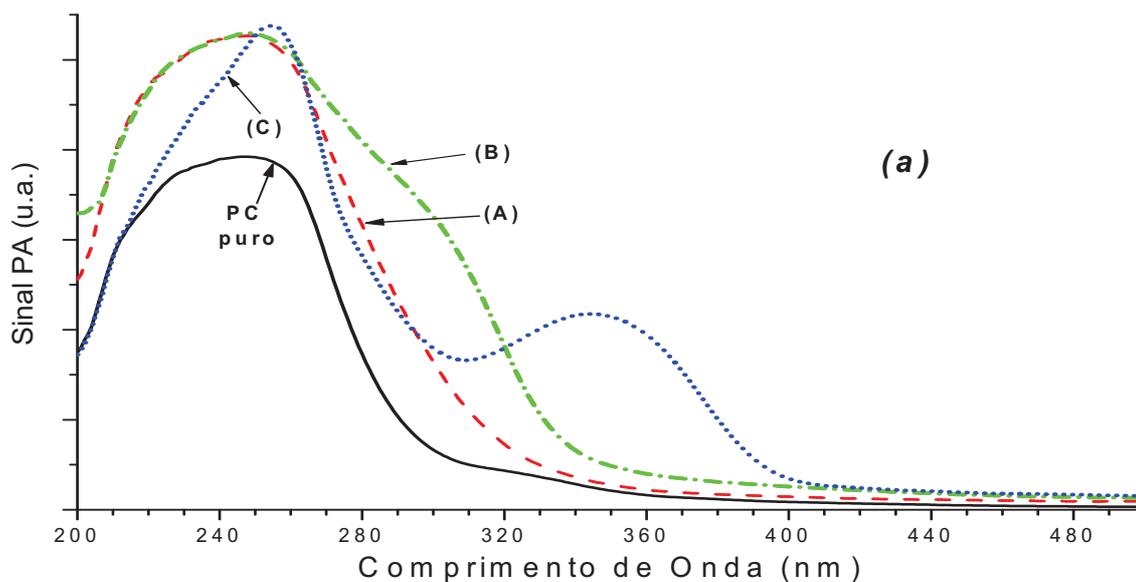


Figura 4.20 (a). Espectros Fotoacústicos para o polímero PC dopado com 8% de: (A) $\text{Er}(\text{ACAC})_3$; (B) $\text{Tb}(\text{ACAC})_3$; (C) $\text{Eu}(\text{TTA})_3$.

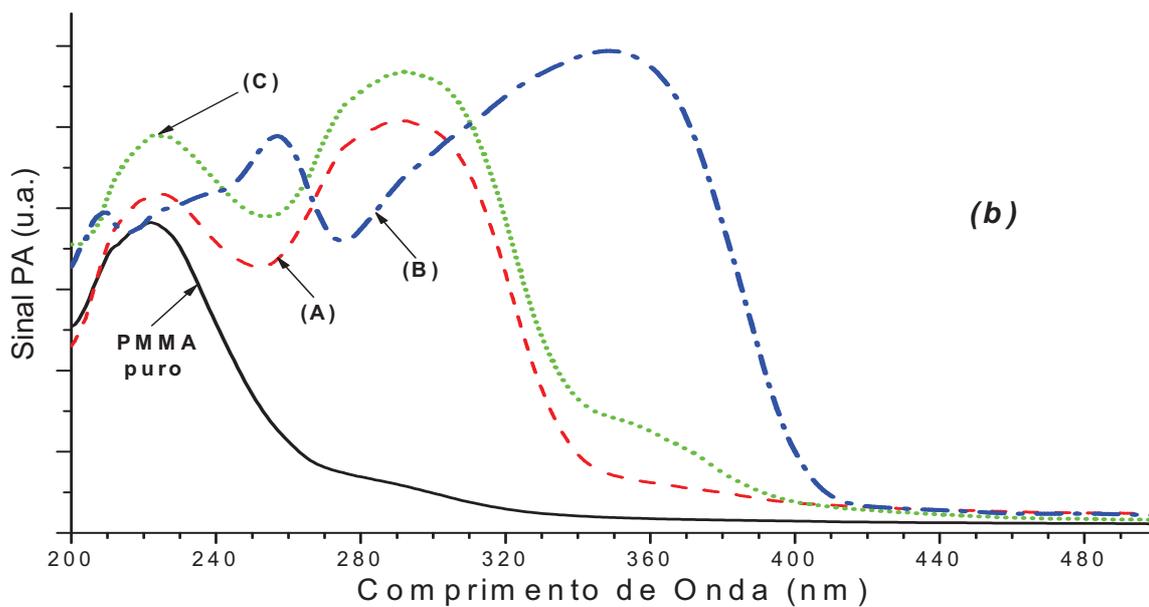


Figura 4.20 (b). Espectros Fotoacústicos para o polímero PMMA dopado com 8% de: (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; (C) $Eu(TTA)_3$.

As **figuras 4.21 (a) e (b)** mostram os espectros PA subtraídos do espectro de base para os polímeros PC e PMMA, respectivamente, quando dopado com 8% dos complexos $Eu(TTA)_3$ e $Ln(ACAC)_3$ ($Ln = Er, Tb$).

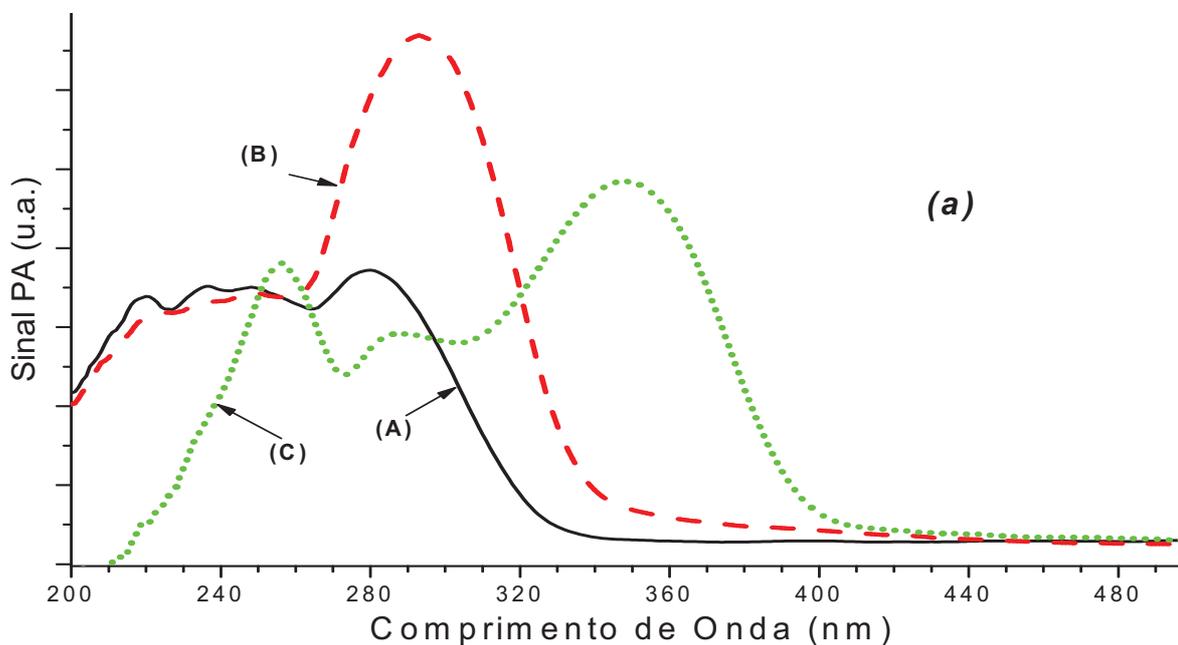


Figura 4.21 (a). Espectros Fotoacústicos subtraídos da base para o polímero PC dopado com 8% de: (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; (C) $Eu(TTA)_3$.

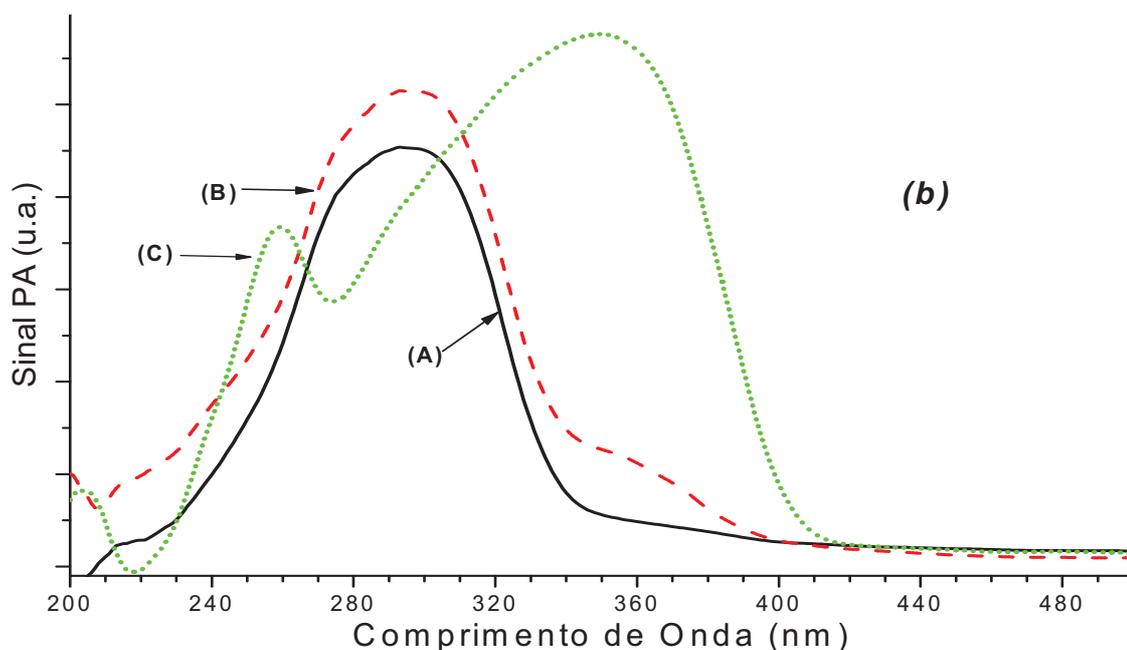


Figura 4.21 (b). Espectros Fotoacústicos subtraídos da base para o polímero PMMA dopado com 8% de: (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; (C) $Eu(TTA)_3$.

É possível observar que a incorporação dos complexos lantanídicos promove um aumento da absorção luminosa para todos os materiais estudados, apresentando uma banda de absorção alargada no intervalo de 200-330 nm e um ombro no intervalo de 350-400 nm para as amostras contendo ligante ACAC, e bandas de absorção alargadas nos intervalos de 200-220 e 240-410 nm possuindo picos em 258 e 350 nm para as amostras contendo ligante TTA. Nos espectros dos polímeros dopados com o complexo $Eu(TTA)_3$, as bandas de absorção em 295 e 360 nm são atribuídas às transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ do íon Eu^{3+} e do complexo acetilacetato. Estes resultados são indicativos da ocorrência da interação entre os polímeros e os complexos TR^{3+} , comprovando a eficiência no processo de transferência de energia, via os ligantes orgânicos TTA e ACAC, entre os polímeros e os lantanídeos (efeito antena) ^[38,213].

Os espectros PA para as blendas de PC/PMMA nas frações mássicas 60/40 e 20/80, dopadas com os complexos lantanídicos $Ln(ACAC)_3$ ($Ln = Er, Tb, Dy$) e $Eu(TTA)_3$, são apresentados nas **figuras 4.22 (a) e (b)**.

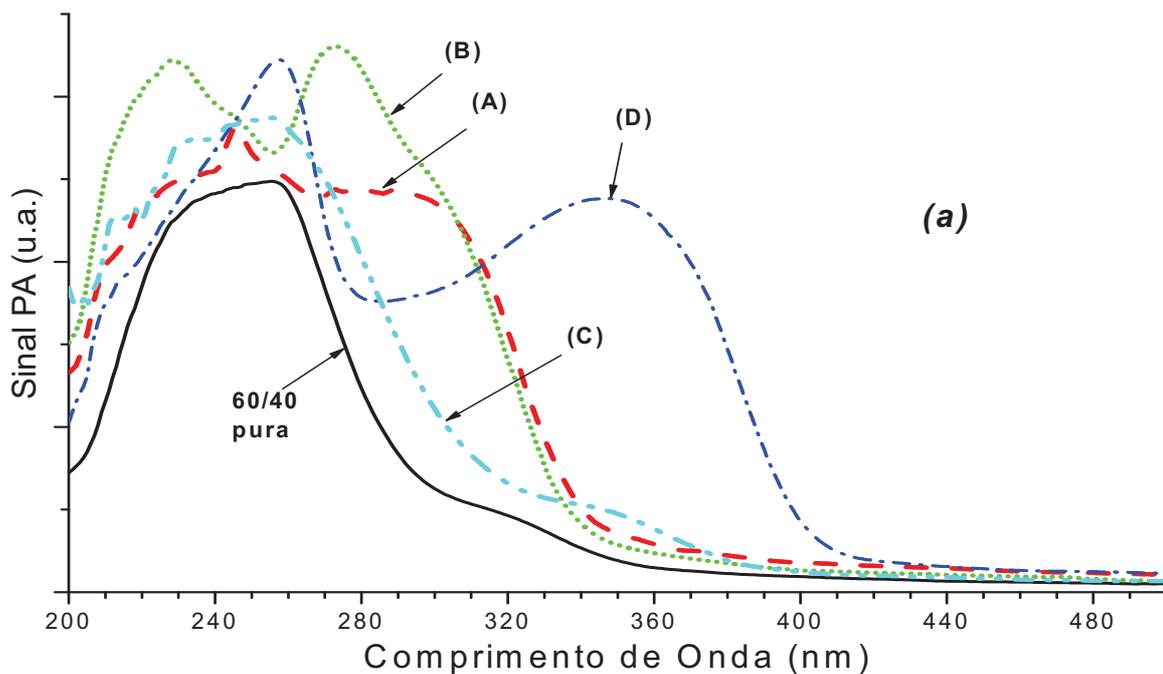


Figura 4.22 (a). Espectros Fotoacústicos para a blenda de PC/PMMA 60/40 dopada com 8% de: (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; (C) $Dy(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$.

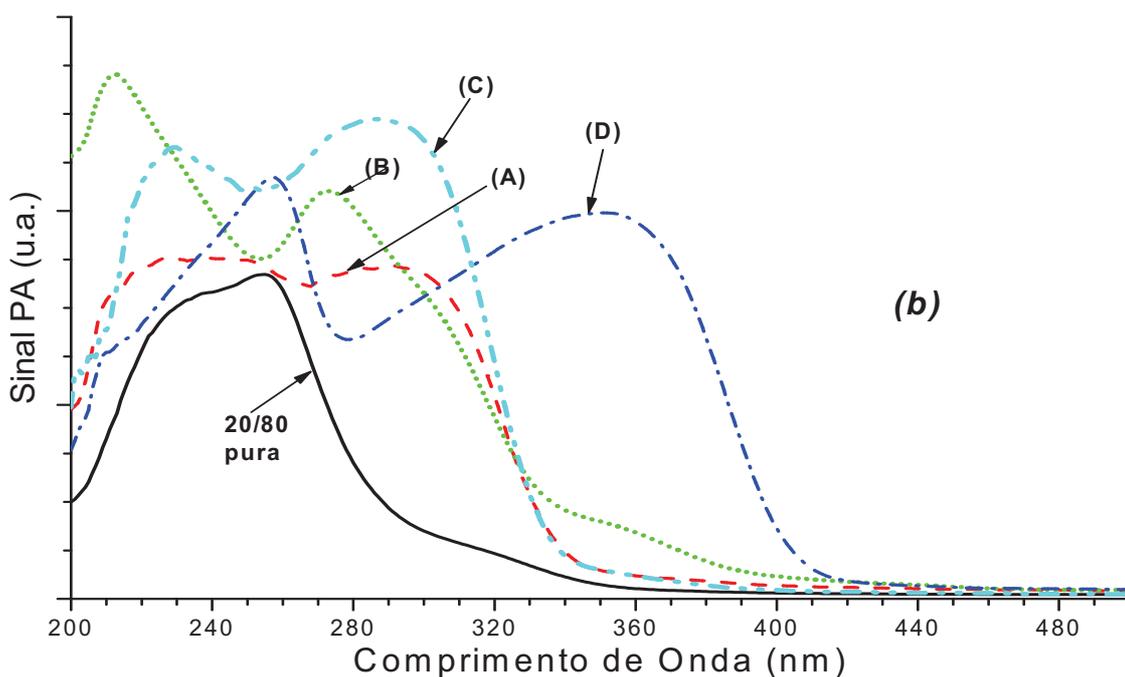


Figura 4.22 (b). Espectros Fotoacústicos para a blenda de PC/PMMA 20/80 dopada com 8% de: (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; (C) $Dy(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$.

As **figuras 4.23 (a) e (b)** mostram os espectros PA subtraídos do espectro de base para as blendas de PC/PMMA, respectivamente, quando dopado com 8% dos complexos $Eu(TTA)_3$ e $Ln(ACAC)_3$ ($Ln = Er, Tb, Dy$).

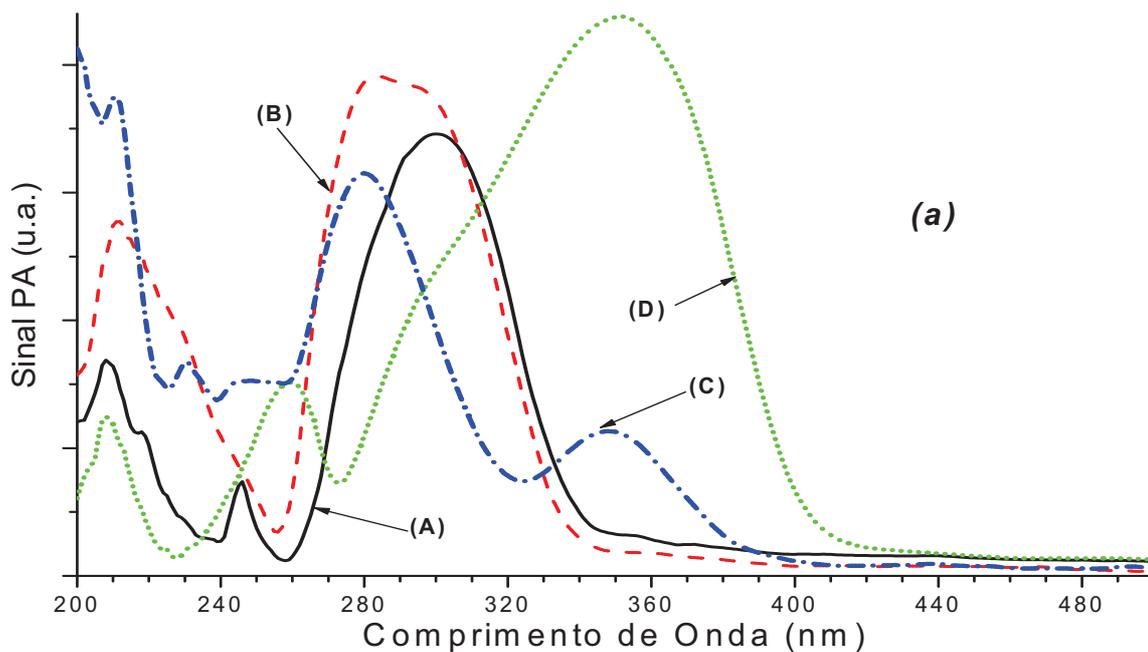


Figura 4.23 (a). Espectros Fotoacústicos subtraídos da base para a blenda de PC/PMMA 60/40 dopada com 8% de: (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; (C) $Dy(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$.

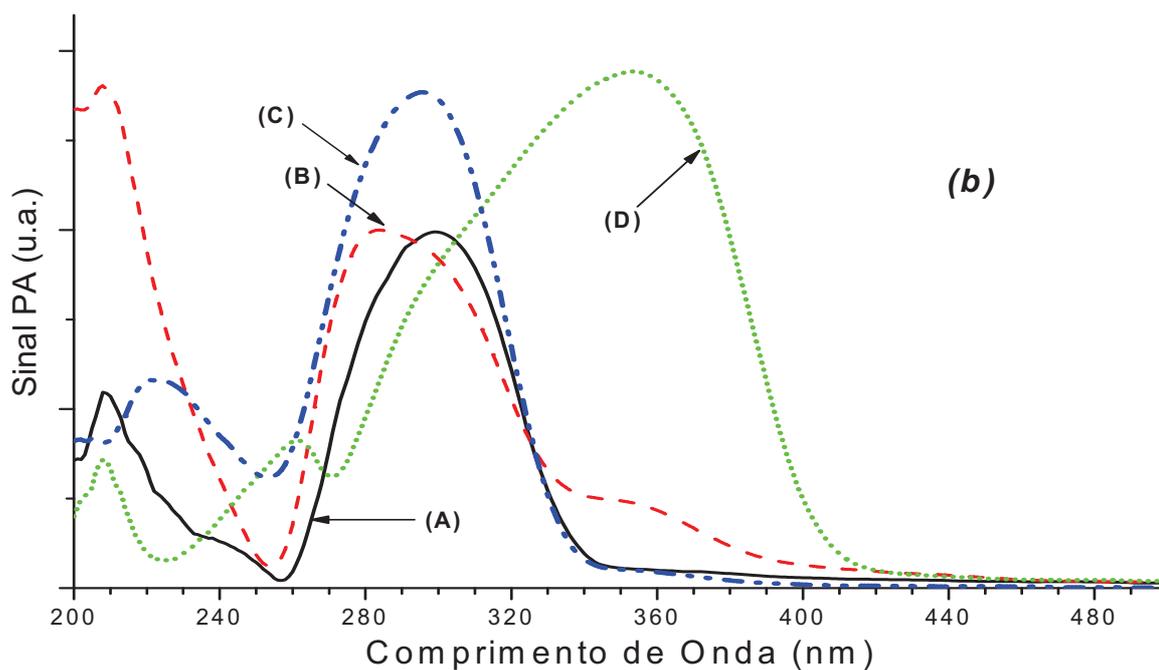


Figura 4.23 (b). Espectros Fotoacústicos subtraídos da base para a blenda de PC/PMMA 20/80 dopada com 8% de: (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; (C) $Dy(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$.

Os espectros para as blendas de PC/PMMA dopadas apresentam duas bandas de absorção alargadas, nos intervalos de 200-250 e 260-330 nm, e um ombro, no intervalo de 340-400 nm, referentes aos complexos contendo ligante ACAC (**curvas A, B e C**), e para

os complexos utilizando ligante TTA apresentam duas bandas de absorção alargadas no intervalo de 200-220 e 240-410 nm, com dois picos em 258 e 354 nm, indicando novamente a ocorrência de interação entre as blendas poliméricas e os complexos TR^{3+} .

É possível observar pela **figura 4.24** a variação da intensidade máxima do sinal PA em termos da concentração dos complexos lantanídicos, usados como dopantes nas blendas de PC/PMMA com fração mássica 60/40 e 20/80.

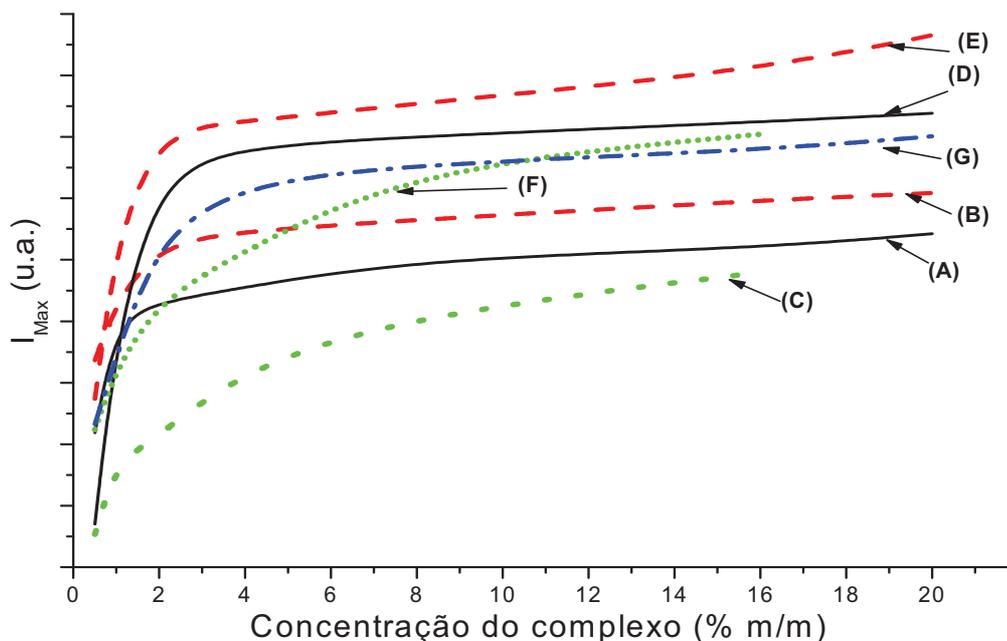


Figura 4.24. Intensidades máximas do sinal fotoacústico em função da concentração dos dopantes para as blendas 60/40 dopadas com: (A) $Er(ACAC)_3$; (B) $Tb(ACAC)_3$; (C) $Eu(TTA)_3$; e para as blendas 20/80 dopadas com: (D) $Er(ACAC)_3$; (E) $Tb(ACAC)_3$; (F) $Eu(TTA)_3$; (G) $Dy(ACAC)_3$.

Os resultados indicam que as blendas PC/PMMA com maiores quantidades de PMMA (20/80) na sua composição apresentaram sinal PA superior às blendas com menores quantidades (60/40). Esse fato pode relacionar-se aos complexos estarem distribuídos de maneira mais homogênea na blenda 20/80, o que torna a absorção dos ligantes mais eficientes.

O aumento do sinal PA com o aumento da quantidade de dopante pode estar relacionado a uma preferencial localização dos complexos orgânicos na fase do PC, levando a uma redução do sinal para as blendas 60/40 em relação às blendas 20/80. Estes resultados corroboram com os resultados obtidos pelas análises térmicas DSC e TGA, apresentados respectivamente nas **sessões 4.1.2** e **4.1.3**.

As tendências apresentadas pela **figura 4.24** podem ser ajustadas pela lei escalar da teoria de percolação (equação [VI.1]), onde I_{Max} representa a intensidade máxima do sinal

PA, c é uma constante, t é o expoente crítico, f a porcentagem dos complexos nas blendas e f_p é a porcentagem crítica (limiar) da percolação. Um processo de percolação consiste na propagação do estado de uma célula ativa às células vizinhas, que depois de ativadas continuam o processo, sendo encerrado quando não há mais células do agregado que possam ser ativadas. A generalidade deste modelo permite estudar uma variedade de processos com diversas aplicações práticas, tais como a recuperação terciária de petróleo e propagação de incêndios florestais [214-216]. Ajustando o dado experimental para o gráfico $\log(I_{Max})$ x $\log(f-f_p)$, é possível estimar o limiar de percolação do sistema.

$$I_{Max} = c \times (f - f_p)^t \quad \text{[VI.1]}$$

Na **tabela 4.5** encontram-se estes resultados e observa-se que a porcentagem crítica para as blendas 20/80 dopadas é superior às blendas 60/40 para todos os complexos lantanídicos. Estes resultados indicam uma distribuição mais homogênea dos complexos orgânicos para as blendas com baixos teores de PC (20/80), resultando em elevadas intensidades do sinal PA para baixas concentrações dos complexos orgânicos na matriz. Em trabalhos prévios desenvolvidos pelo GEF, a mesma relação foi também observada por D.T. Dias [90] para as blendas de PC/PMMA dopadas com $\text{Eu}(\text{ACAC})_3$, confirmado os dados aqui apresentados para o complexo contendo $\text{Eu}(\text{TTA})_3$.

Blenda + Complexo TR	C	f_p (% m/m)	t	R
60/40 + Er(ACAC) ₃	0,518	0,498	0,068	0,996
20/80 + Er(ACAC) ₃	0,744	0,998	0,039	0,922
60/40 + Tb(ACAC) ₃	0,583	0,486	0,067	0,978
20/80 + Tb(ACAC) ₃	0,723	0,499	0,092	0,970
60/40 + Eu(TTA) ₃	0,304	0,441	0,241	0,990
20/80 + Eu(TTA) ₃	0,539	1,097	0,152	0,965
20/80 + Dy(ACAC) ₃	0,699	1,865	0,044	0,993

Tabela 4.5. Dados do ajuste do limiar da percolação para as blendas de PC/PMMA dopadas.

LEGENDA: t = expoente crítico, f_p = limiar da percolação, R = coeficiente de correlação.

Logo, a espectroscopia PAS foi capaz de identificar os processos de transferência de energia, relacionados às antenas orgânicas, entre os ligantes e os íons dopantes das blendas PC/PMMA, assim como para as amostras de PC e PMMA dopados. Foi obtido ainda um ganho no sinal PA, relacionado com o aumento da absorção luminosa, para todos os materiais poliméricos e blendas dopadas em relação ao sinal das matrizes de base, sendo maximizado para a blenda 20/80 e apresentando saturação para com baixos teores de dopante (< 2%).

4.1.7. Análise por Espectroscopia de Fluorescência no Visível

A análise via Espectroscopia Fotoluminescente (PL), também chamada de fluorescência estacionária, é utilizada na obtenção de informações das emissões de radiação oriundas das transições radiativas entre os níveis de configurações eletrônicas $4f^i$ dos íons lantanídicos, presentes nos complexos orgânicos, quando submetidos à excitação a partir de uma fonte luminosa, sendo aqui aplicada nos complexos de terras-raras, assim como nas blendas e polímeros dopados. Os espectros PL, obtidos a temperatura ambiente, são aqui utilizados principalmente no estudo do efeito da dopagem das blendas de PC/PMMA e a interação de seus componentes com os complexos TR.

As figuras 4.25 (A) e (B) apresentam imagens das blendas poliméricas 20/80 pura e dopadas com diferentes frações em massa dos complexos β -dicetonatos de terras-raras Tb(ACAC)₃ e Eu(TTA)₃, respectivamente. Nelas, observam-se claramente intensas emissões nas cores verde e vermelho quando excitadas a partir de uma fonte de radiação UV, sendo usados $\lambda_{exc} \sim 290$ nm para o Tb³⁺ e $\lambda_{exc} \sim 340$ nm para o Eu³⁺.

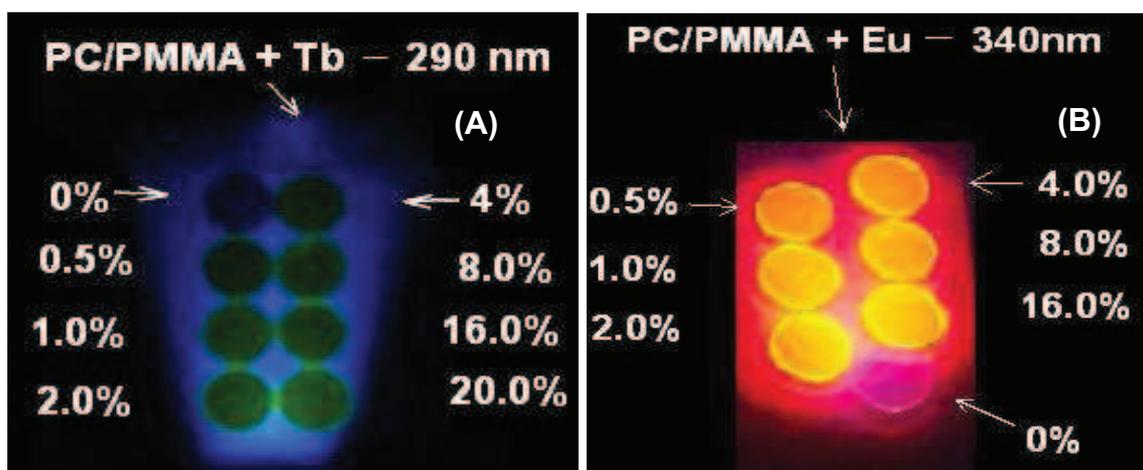


Figura 4.25. Fotografia das blendas PC/PMMA 20/80 dopadas com diferentes frações mássica dos complexos lantanídicos: (A) Tb(ACAC)₃; (B) Eu(TTA)₃.

As figuras 4.26 (a) e (b) apresentam, respectivamente, os espectros PL de excitação na região UV (230–420 nm) e emissão na região visível (450–710 nm) do espectro eletromagnético para os complexos orgânicos β -dicetonatos de terras-raras, utilizados como dopantes dos materiais poliméricos. Os espectros de excitação foram monitorados nos comprimentos de onda referentes às transições hipersensíveis específicas de cada um dos elementos TR que ocorre em 544 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) para o térbio, em 575 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$) para o disprósio e em 614 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) para o európio. Já os espectros de

emissão foram monitorados com excitação em 320 nm para todos os complexos envolvidos, visto que tal comprimento de onda localiza-se próximo ao pico da banda de excitação no intervalo 300-350 nm, referente aos ligantes β -dicetonatos, como verificado nos espectros fotoacústicos dos complexos puros, apresentados na **figura 4.18**.

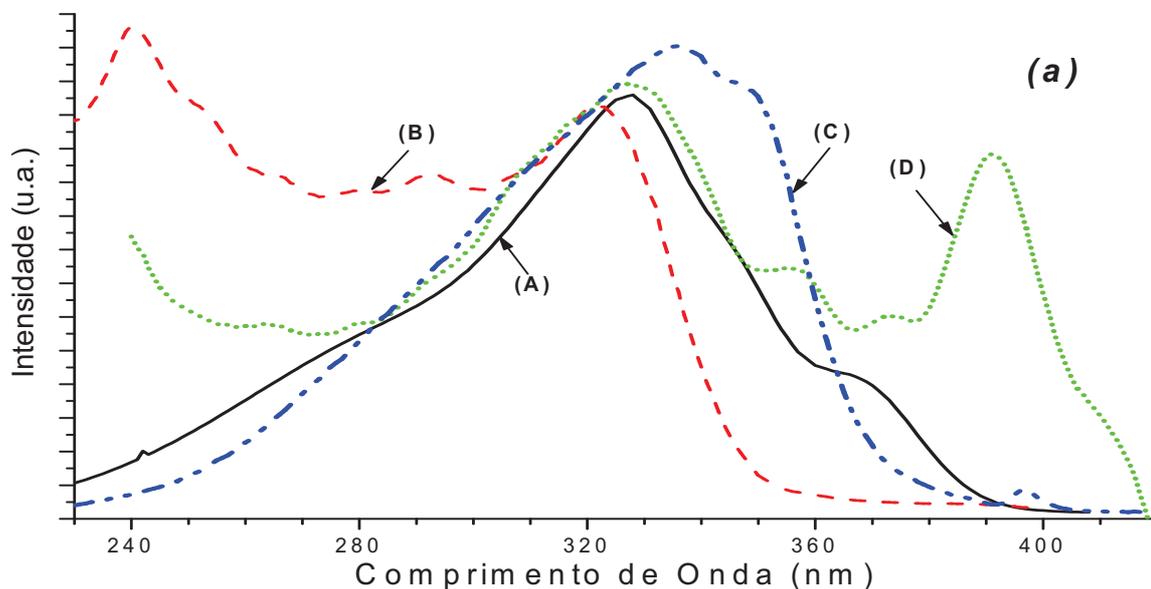


Figura 4.26 (a). Espectros de excitação fotoluminescente para os complexos lantanídicos: (A) $Tb(ACAC)_3$; (B) $Dy(ACAC)_3$; (C) $Eu(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$.

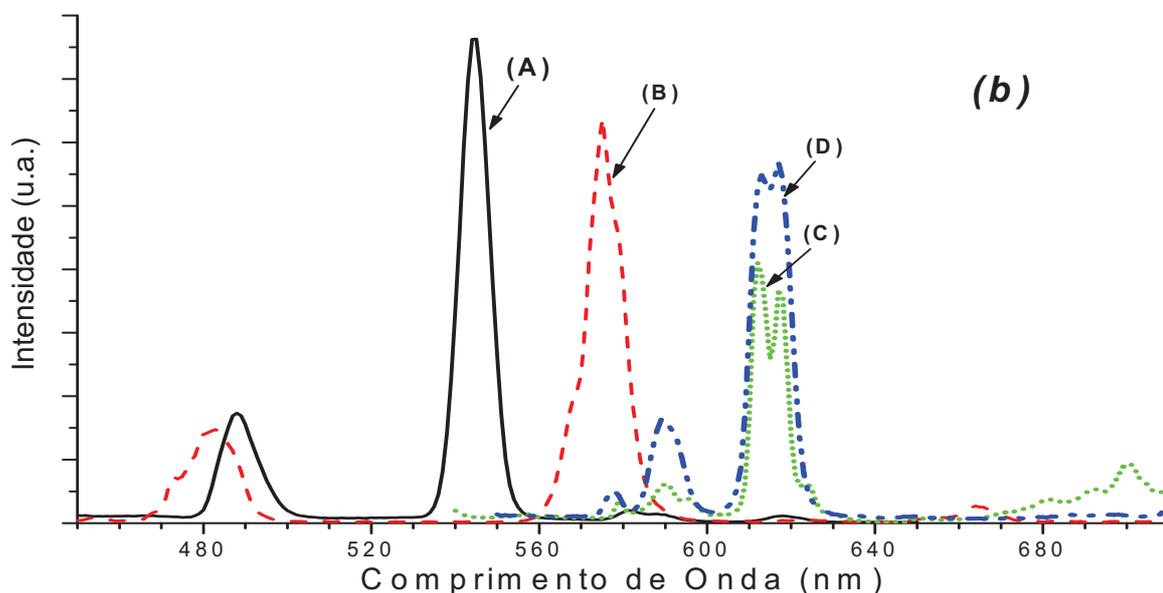


Figura 4.26 (b). Espectros de emissão fotoluminescente para os complexos lantanídicos: (A) $Tb(ACAC)_3$; (B) $Dy(ACAC)_3$; (C) $Eu(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$.

No espectro de excitação [**figura 4.26 (a)**], observa-se para o complexo de térbio (**curva A**) um pico acentuado em 327 nm (${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_7$, ${}^5D_{0,1}$) e dois ombros nos intervalos

entre 230-280 e 340-390 nm (${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{6-10}$, ${}^5G_{2-6}$, 5D_3), enquanto o complexo de disprósio (**curva B**) apresenta uma larga banda de absorção no intervalo de 230-340 nm, com picos acentuados em 240 (${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$), 279 (${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 292 (${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$), e 321 nm (${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$), além de dois ombros nos intervalos 245-260 e 260-272 nm (${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$). Já para ambos os complexos β -dicetonatos de európio (**curva C e D**) é possível observar bandas alargadas no intervalo de 280-370 nm, apresentando pico em 326 nm para o ligante TTA e deslocado em 335 nm para o ligante ACAC (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$). Os complexos contendo íons Eu^{3+} apresentam ainda três ombros nos intervalos 240-280, 345-365 e 365-385 nm, além de pico acentuado em 395 nm, associados respectivamente às transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_{3-5}$, ${}^5H_{3-5}$, 5D_4 , ${}^5G_{4-6}$ e 5L_6 do íon Eu^{3+} . Já na **figura 4.26 (b)**, o espectro de emissão para o complexo de térbio apresenta quatro picos de emissão localizados em 488 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$), 544 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$), 581 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$) e 618 nm (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$), sendo a transição mais intensa em 544 nm, enquanto o complexo de disprósio apresenta picos localizados em 484 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$), 575 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$) e 664 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$), sendo o pico mais pronunciado em 575 nm. Para ambos os complexos de európio (ACAC e TTA) também é possível observar cinco picos de emissão localizados em 578 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$), 590 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 613 e 617 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), além de 652 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$) e 700 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) [38,57,217,218].

Os espectros de emissão para os complexos de európio (**curvas C e D**) são muito similares e é possível observar que a substituição do ligante TTA pelo ACAC conduz a um ganho na intensidade luminescente do Eu^{3+} , indicando uma relativa maior eficiência na transferência de energia do ligante para o íon TR^{3+} . Entretanto, os espectros apresentam algumas sutis diferenças nos perfis das curvas, especialmente para a transição hipersensitiva ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, devido a esta ser bastante sensível a mudança do microambiente em torno dos íons Eu^{3+} , especificamente para a simetria da esfera de coordenação, além de mudanças observadas na banda referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ foi utilizada para determinar o número de sítios simétricos do Eu^{3+} através de sua deconvolução em multi-picos de funções lorentzianas, por esta fornecer a mais precisa descrição para compostos sólidos, de acordo com o método descrito por McNemar e Horrocks Jr. [219], sendo a banda de emissão decomposta em dois picos (**figura 4.27**). Esta análise indica a presença de dois centros de simetria para ambos os complexos, que podem ser relacionados a diferenças na geometria de coordenação do ligante ao íon TR [219].

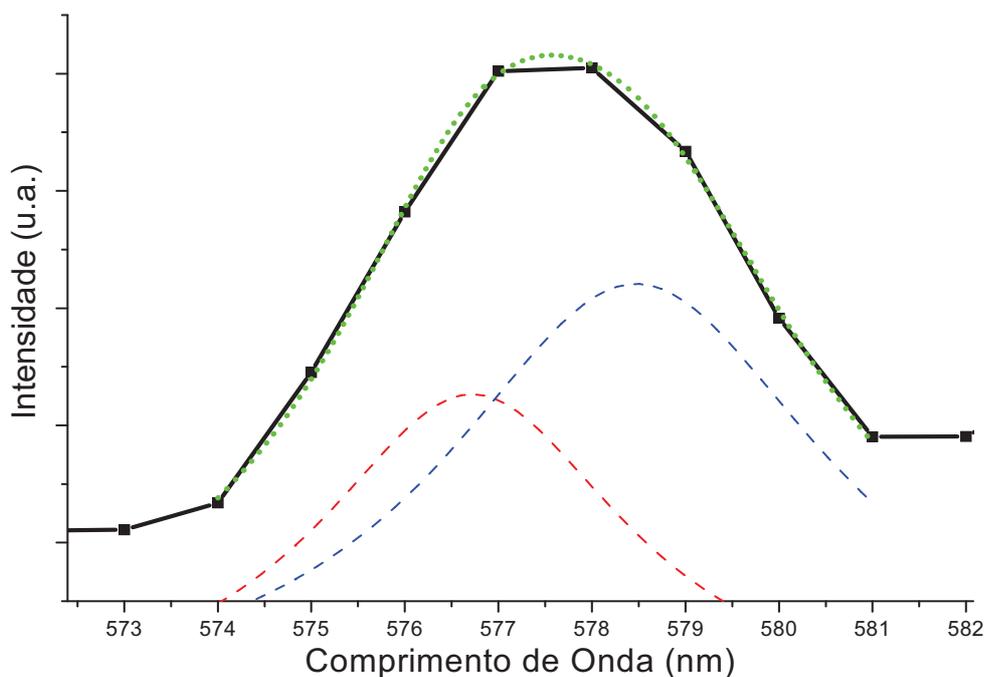


Figura 4.27. Decomposição em lorentzianas da banda de emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ do $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

De acordo com a teoria Judd-Ofelt (JO), as transições $f-f$ do Eu^{3+} são proibidas para níveis de energia de mesma paridade e consistem principalmente de fracas transições por dipolo magnético (DM) e dipolo elétrico induzido (DE) [91,92]. A probabilidade das transições por DM são independentes do microambiente químico ao redor do íon, sendo a emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ uma transição puramente por DM. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é uma transição permitida por DE e depende do campo ou da simetria local. Já a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ não pode ser estimada pela teoria JO, nem atribuída ao mecanismo de DM, para a qual uma investigação mais detalhada realizada por Kirby et al. indicou que esta transição “empresta” intensidade da transição hipersensitiva através de perturbações de ordens superiores do campo ligante, tornando-se permitida apenas pela “mistura de estados J ” [221,222].

As **figuras 4.28 (a) e (b)** mostram respectivamente os espectros PL de excitação e emissão dos materiais poliméricos PC e PMMA dopados com os complexos orgânicos β -dicetonatos $\text{Ln}(\text{ACAC})_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$) e $\text{Eu}(\text{TTA})_3$.

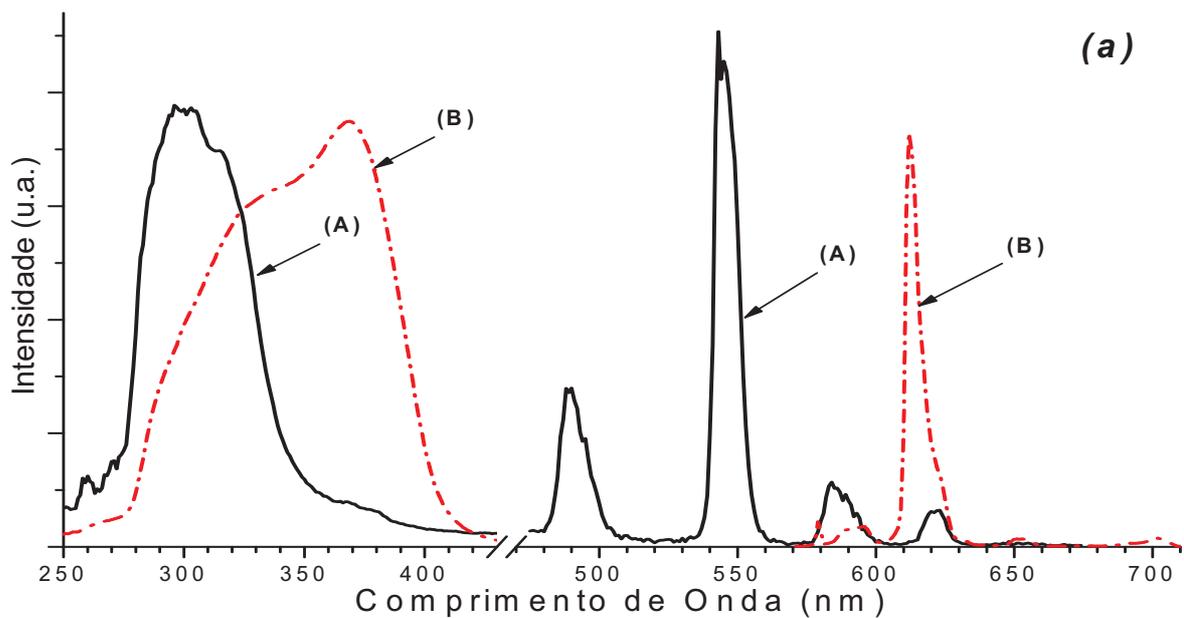


Figura 4.28 (a). Espectros de excitação e emissão para o polímero PC dopado com 8% dos complexos: (A) $Tb(ACAC)_3$; (B) $Eu(TTA)_3$.

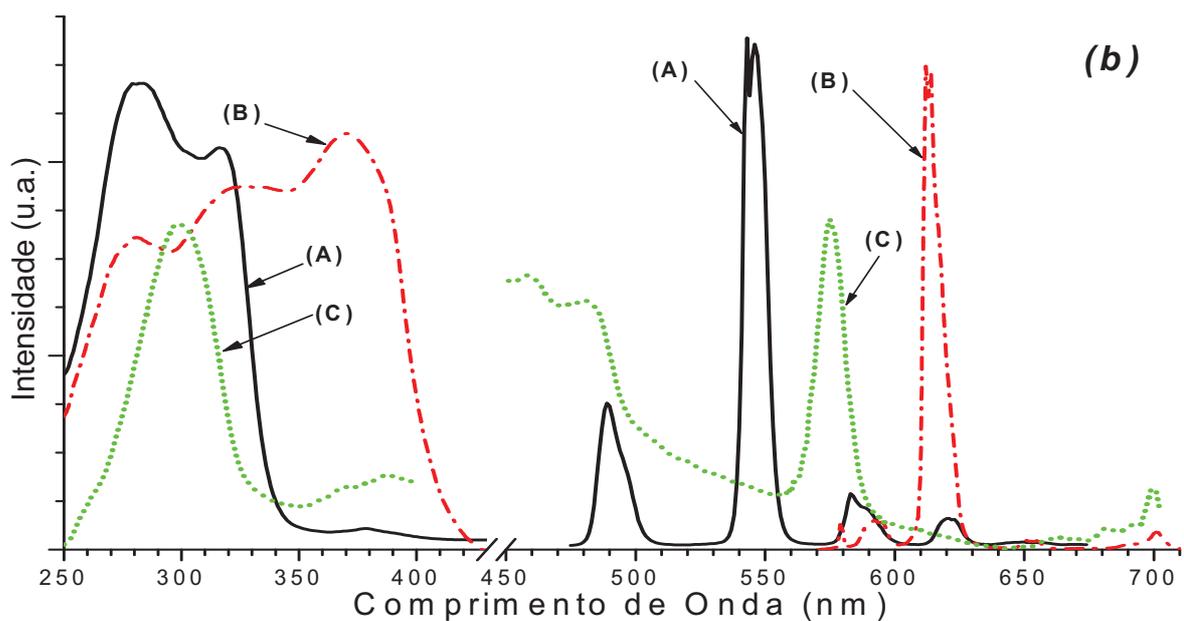


Figura 4.28 (b). Espectros de excitação e emissão para o polímero PMMA dopado com 8% dos complexos: (A) $Tb(ACAC)_3$; (B) $Eu(TTA)_3$; (C) $Dy(ACAC)_3$.

Já as **figuras 4.29 (a) e (b)** mostram respectivamente os espectros PL de excitação e emissão das blendas de PC/PMMA 60/40 e 20/80 dopados com 8% em massa dos complexos orgânicos β -dicetonatos $Ln(ACAC)_3$ ($Ln = Tb, Dy$) e $Eu(TTA)_3$.

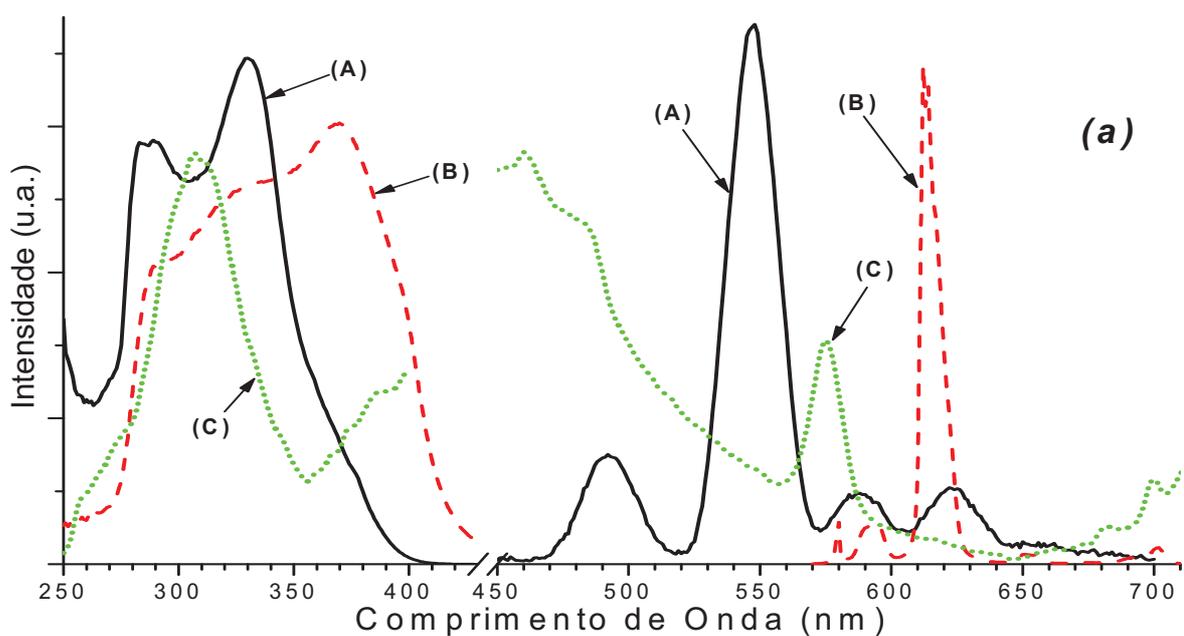


Figura 4.29 (a). Espectros de excitação e emissão para a blenda de PC/PMMA 60/40 dopada com 8% dos complexos: (A) $Tb(ACAC)_3$; (B) $Eu(TTA)_3$; (C) $Dy(ACAC)_3$.

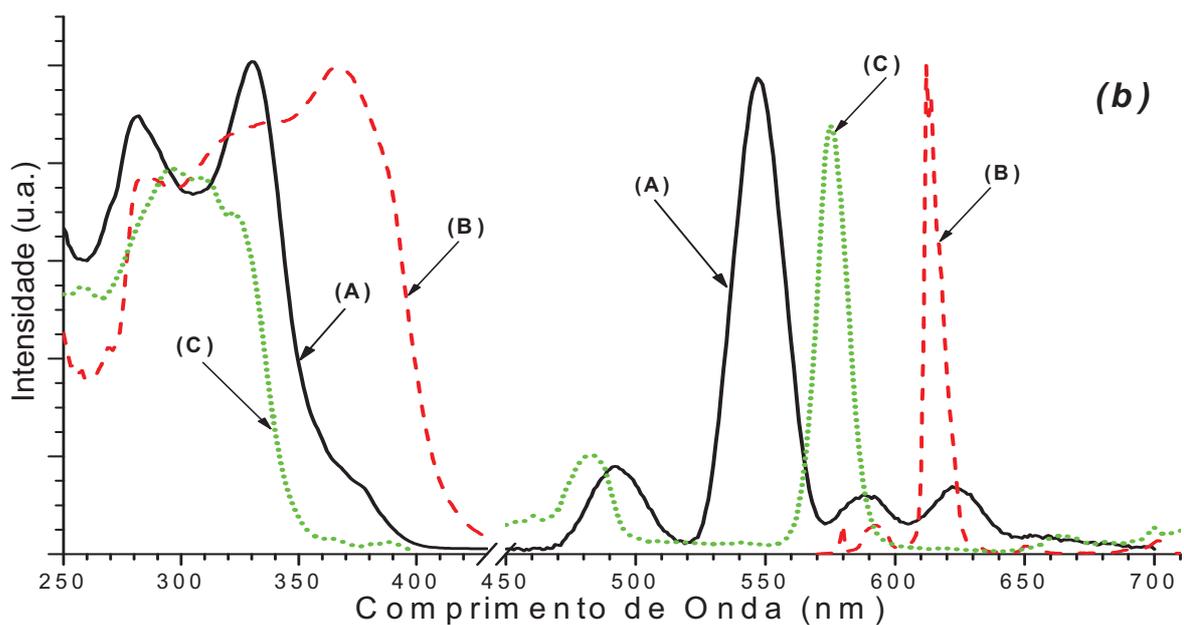


Figura 4.29 (b). Espectros de excitação e emissão para a blenda de PC/PMMA 20/80 dopada com 8% dos complexos: (A) $Tb(ACAC)_3$; (B) $Eu(TTA)_3$; (C) $Dy(ACAC)_3$.

Assim como foi observado para os complexos puros na **figura 4.26**, os espectros PL para todas as blendas e materiais poliméricos dopados também apresentam os desdobramentos referentes às transições eletrônicas características dos íons TR^{3+} citados.

A partir dos espectros nas **figuras 4.28 e 4.29**, podem ser identificados quatro picos de emissão para as amostras dopadas com Tb(ACAC)₃ (⁵D₄→⁷F_{3,4,5,6}; **curvas A**), três picos para os materiais dopados com Dy(ACAC)₃ (⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2,13/2,11/2}; **curvas C**) e desdobramento de outros cinco níveis para o Eu(TTA)₃ (⁵D₀→⁷F_{0,1,2,3,4}; **curvas B**). Os espectros apresentaram novamente intensas bandas de excitação nos intervalos de 250-300 e 300- 350 nm para o Tb³⁺, com ombro de 350-395 nm; banda alargada em 250-400 nm para o Eu³⁺, com picos em 285, 325 e 365 nm; além dos intervalos de 280-340 nm e ombro entre 350-400 nm, atribuídos à absorção dos ligantes, referentes à transição ⁷F₀→⁵L₇, ⁵D₄ e ⁵H₃ do grupo β-dicetonato [38,57,213,217,218].

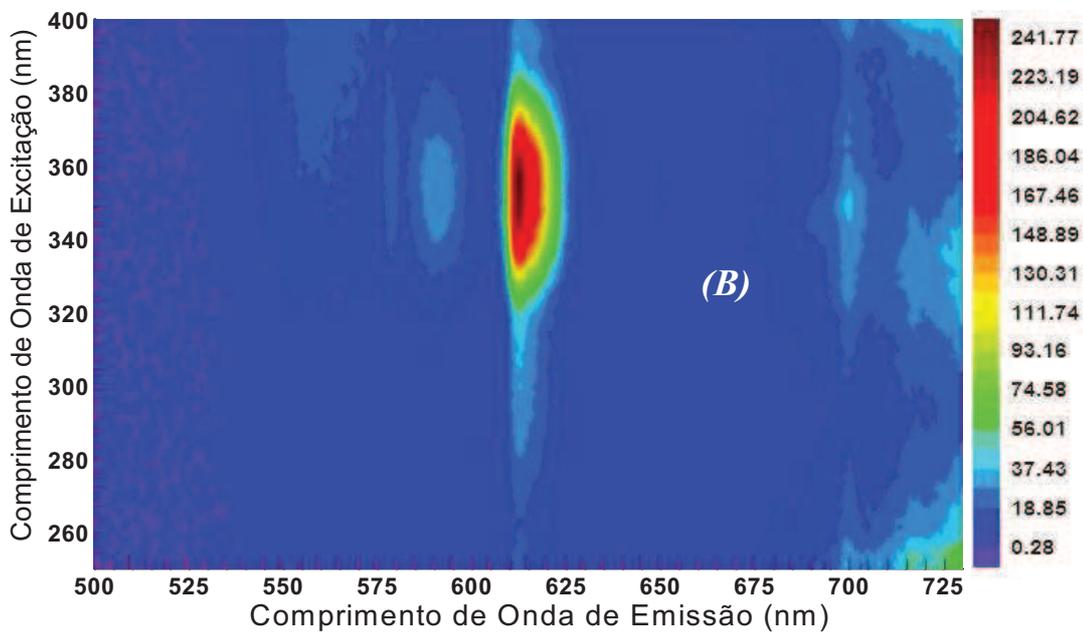
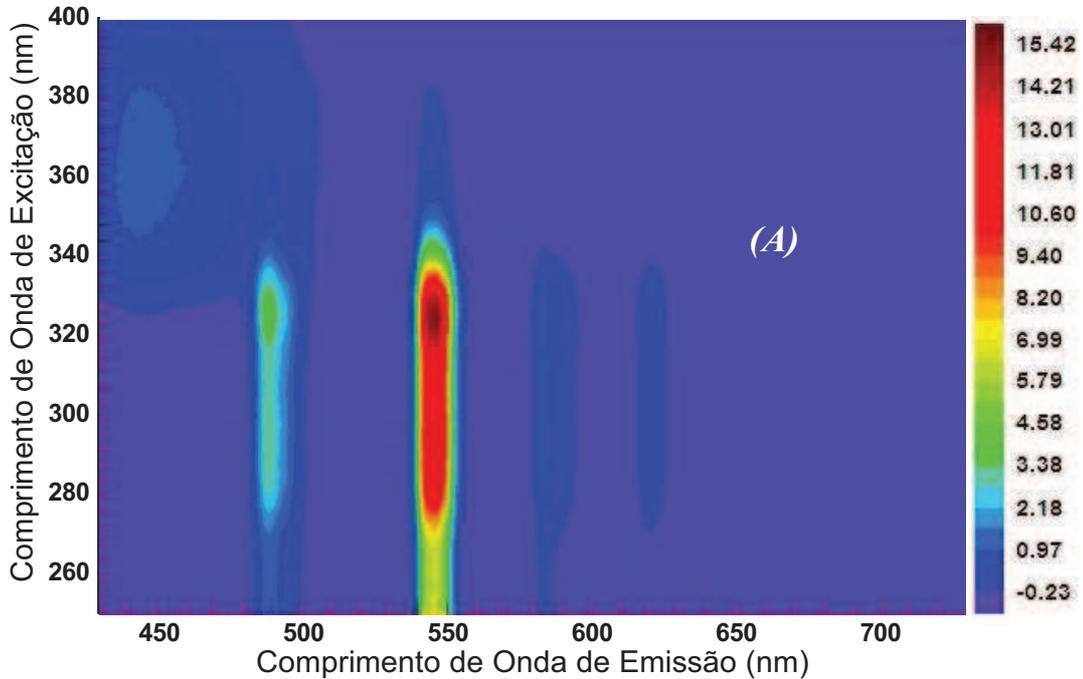
O valor da razão entre as intensidades das transições I(⁵D₀→⁷F₂)/I(⁵D₀→⁷F₁) pode ser apontada como uma boa estimativa da natureza e da simetria da primeira esfera de coordenação, enquanto o valor da razão entre as intensidades das transições I(⁵D₀→⁷F₂)/I(⁵D₀→⁷F₀) fornece informações sobre o grau da mistura dos estados J [221,222]. A **tabela 4.6** sumariza os valores das razões e I(⁵D₀→⁷F₂)/I(⁵D₀→⁷F₀), em que é possível concluir a existência de microambientes distintos do Eu(III), com maior simetria de coordenação para o complexo usando ligante TTA em relação ao ACAC (menores valores da razão I(⁵D₀→⁷F₂)/I(⁵D₀→⁷F₁), tal como o processo de dopagem promove um aumento na simetria da coordenação em torno do íon Eu³⁺ (menores valores da razão I(⁵D₀→⁷F₂)/I(⁵D₀→⁷F₀)).

Material	$I(\frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1})$	$I(\frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0})$
PC + 8% Eu(TTA) ₃	20,17	16,30
PMMA + 8% Eu(TTA) ₃	16,45	19,17
PC/PMMA 60/40 + 8% Eu(TTA) ₃	12,22	11,78
PC/PMMA 20/80 + 8% Eu(TTA) ₃	16,67	16,13
complexo Eu(TTA) ₃	3,46	11,10
complexo Eu(ACAC) ₃	6,65	11,33

Tabela 4.6. Dados da emissão espectral dos complexos de európio e materiais dopados com 8% de Eu(TTA)₃.

Para uma melhor visualização do efeito sinérgico provocado pela excitação UV nos materiais poliméricos dopados com os íons Tb³⁺, Eu³⁺ e Dy³⁺, são apresentados respectivamente nas **figuras 4.30 (a), (b) e (c)** os mapas de contorno para blendas de PC/PMMA na fração 20/80, excitadas no intervalo 250-400 nm e monitoradas na faixa

espectral visível. Nesses mapas, ficam evidenciadas claramente as regiões espectrais de maior probabilidade relativa de ocorrência das transições citadas dos íons TR, ocorrendo predominantemente nos intervalos de 318-332 [figura 4.30 (A)], 342-356 [figura 4.30 (B)] e 306-318 nm [figura 4.30 (C)] para a excitação.



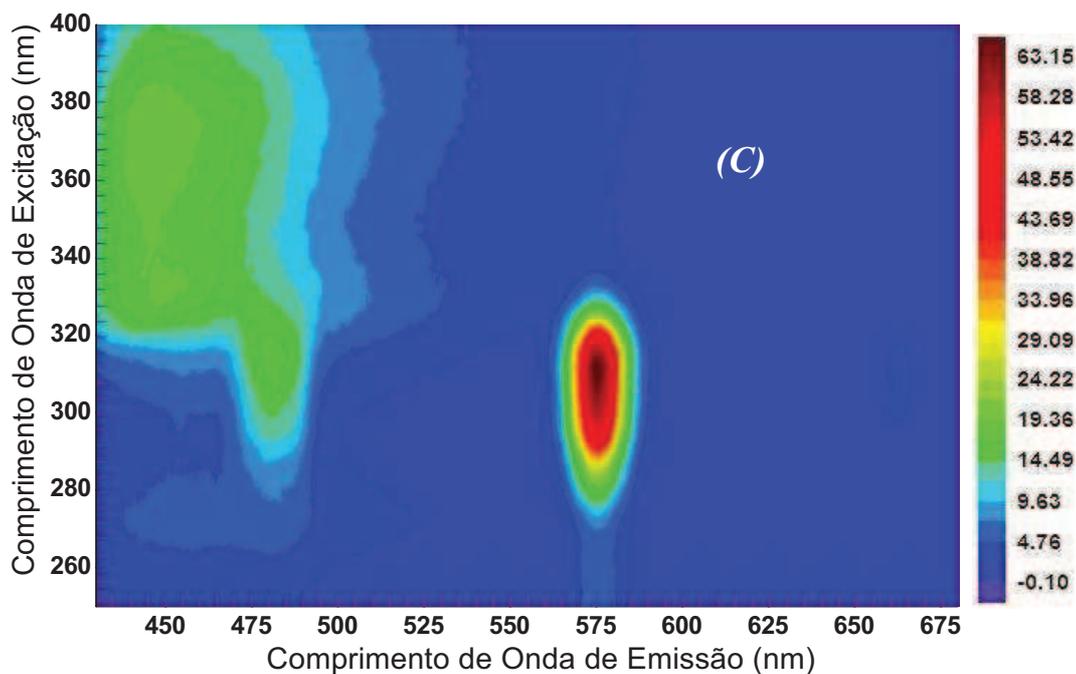


Figura 4.30. Mapas de contorno para blendas de PC/PMMA 20/80 dopadas com 8% dos complexos lantanídicos: (A) $Tb(ACAC)_3$; (B) $Eu(TTA)_3$; (C) $Dy(ACAC)_3$.

Comprovada a eficiência do efeito sinérgico no processo de transferência de energia do estado excitado dos ligantes orgânicos para os elementos octacoordenados Ln^{3+} , a **figura 4.31** apresenta o comportamento da emissão luminescente das blendas de PC/PMMA nas frações 20/80 e 60/40 para diferentes quantidades dos complexos lantanídicos estudados.

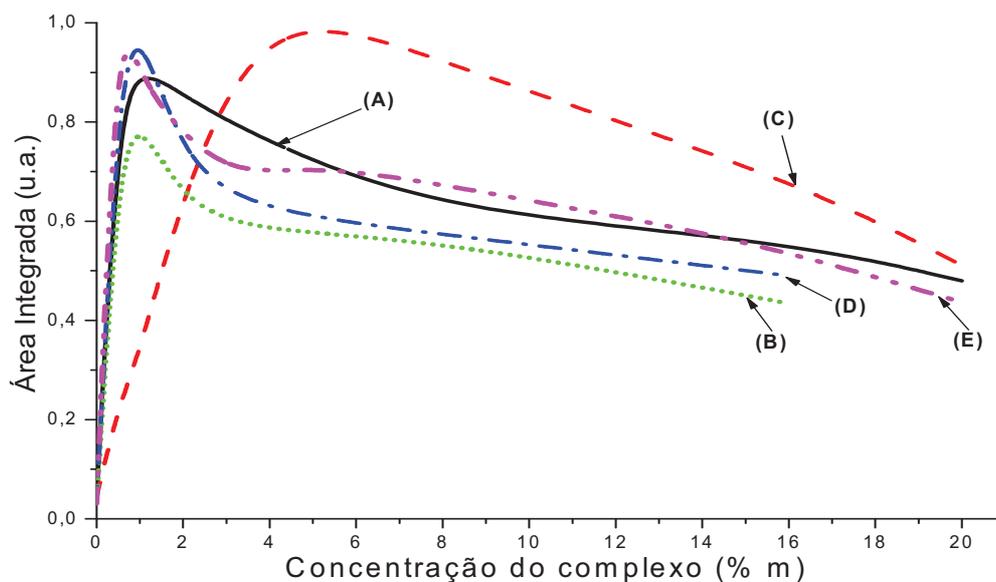


Figura 4.31. Áreas integradas da emissão fotoluminescente em função da concentração dos dopantes para as blendas 60/40 dopadas com: (A) $Tb(ACAC)_3$; (B) $Eu(TTA)_3$; e para as blendas 20/80 dopadas com: (C) $Tb(ACAC)_3$; (D) $Eu(TTA)_3$; (E) $Dy(ACAC)_3$.

Evidencia-se claramente o efeito de supressão da luminescência (*quenching*) para o aumento da concentração do complexo lantanídico na base, onde a maximização da emissão PL ocorre a baixas concentrações, em torno de 1% para as blendas 60/40 e até 4% para as blendas 20/80, para todos os complexos apresentados [57,88,223]. Pode ainda ser observada uma maior eficiência no processo de emissão luminescente para amostra com menores teores de PC na composição da blenda, em particular para os complexos de térbio (**curvas A e C**) e de európio (**curvas B e D**).

Com o intuito de ratificar as conclusões observadas até então, a fluorescência resolvida no tempo (FRT) foi utilizada para a determinação dos valores de tempo de vida de fluorescência e eficiência quântica da emissão dos complexos lantanídicos. As aquisições dos dados experimentais foram monitoradas nas transições hipersensitivas em 544 nm para o térbio e 614 nm para o európio, com excitação monocromática em 325 nm para as amostras dopadas com térbio e 340 nm para as amostras dopadas com európio.

A **figura 4.32** representa uma típica curva de decaimento radiativo apresentada pelos íons TR estudados. Os dados experimentais para as amostras dopadas com complexo de $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ foram satisfatoriamente ajustados com funções biexponenciais, enquanto as curvas experimentais dos materiais dopados com complexo de $\text{Tb}(\text{ACAC})_3$ foram ajustados com funções exponenciais simples. Este fato corrobora as conclusões obtidas a partir das análises de fluorescência estacionária, onde foi verificada a existência de duas simetrias distintas do microambiente na esfera de coordenação ao redor do íon Eu^{3+} .

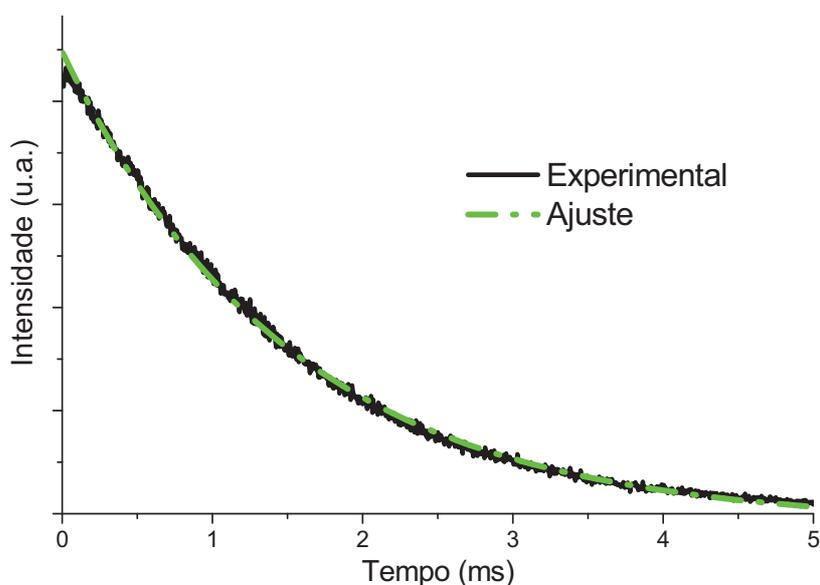


Figura 4.32. Típica curva para o decaimento da emissão fluorescente apresentado pelas blendas de PC/PMMA dopadas com os complexos lantanídicos estudados.

A **tabela 4.7** apresenta os valores dos tempos de vida (τ_{Exp}) e dos coeficientes de emissão espontânea (A_T), obtidos a partir dos ajustes das curvas de decaimento para blendas de PC/PMMA dopadas com 8% do complexo orgânico $Tb(ACAC)_3$, além dos valores calculados da eficiência quântica da emissão (η).

Fração PC/PMMA + 8% $Tb(ACAC)_3$	A_T (s^{-1}) $\pm 0,2 s^{-1}$	τ_{exp} (ms) $\pm 0,001$ ms	η (%) $\pm 0,2$ %
0/100	516,7	1,41	72,9
20/80	333,0	1,49	49,6
40/60	320,5	1,35	43,3
60/40	313,7	1,34	42,1
80/20	309,7	1,37	41,7
100/0	288,5	0,83	23,6
complexo $Tb(ACAC)_3$	329,2	0,82	27,0

Tabela 4.7. Dados da fotoluminescência dos materiais poliméricos dopados e dos complexos Tb^{3+} .

LEGENDA: A_T = coeficiente de emissão espontânea total; τ_{exp} = tempo de vida experimental;

η = eficiência quântica da emissão.

É possível observar a ocorrência de supressão da emissão luminescente para blendas de PC/PMMA com maiores quantidades de PC na composição, em que se observa redução dos tempos de vida e da eficiência quântica da transição radiativa $^7F_5 \rightarrow ^5D_4$, sendo atribuída à blenda na fração 20/80 a emissão com maior eficiência quântica e mais longo tempo de vida. Este fato pode estar associado basicamente a uma localização preferencial do íon Tb^{3+} na fase do PC, sugerindo a existência de um efeito de aniquilação da emissão pelo PC, vista a possibilidade de ocorrência de interação entre o anel fenólico do PC e o grupo éster da antena orgânica [66,86]. Esses dados são concordantes com as análises realizadas pela espectroscopia PAS, apresentadas na **sessão 4.1.6**.

Em relação aos ajustes para as amostras de európio, estes fornecem valores referentes a um tempo de vida longo (decaimento lento) e um tempo de vida curto (decaimento rápido), associados a cada uma das simetrias do microambiente ao redor do íon Eu^{3+} , segundo predito pela fluorescência estacionária. Os tempos de vida médios para

os íons de Eu^{3+} foram calculados a partir da equação $\langle \tau \rangle = \frac{\sum \alpha_i \tau_i}{\sum \alpha_i}$, onde α_i representa a

amplitude relativa da transição e τ_i representa o tempo de vida da transição. A **tabela 4.8**

sumariza os valores dos tempos de vida e do coeficiente de emissão espontânea, obtidos a partir dos ajustes das curvas de decaimento dos materiais dopados com o complexo lantanídico $\text{Eu}(\text{TTA})_3$, além dos valores calculados do tempo de vida médio e eficiência quântica da emissão dos materiais dopados.

Material	A_T (s^{-1}) $\pm 0,2 \text{ s}^{-1}$	τ_1 (ms) $\pm 0,001 \text{ ms}$	τ_2 (ms) $\pm 0,001 \text{ ms}$	$\langle\tau\rangle$ (ms) $\pm 0,001 \text{ ms}$	η (%) $\pm 0,2 \%$
PC + 8% $\text{Eu}(\text{TTA})_3$	1319,7	0,195	0,384	0,333	44,0
PMMA + 8% $\text{Eu}(\text{TTA})_3$	1765,3	0,163	0,360	0,316	55,9
PC/PMMA 60/40 + 8% $\text{Eu}(\text{TTA})_3$	389,8	0,312	0,572	0,506	19,7
PC/PMMA 20/80 + 8% $\text{Eu}(\text{TTA})_3$	425,9	0,311	0,616	0,527	22,3
complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3$	794,1	***	***	0,340	27,0
complexo $\text{Eu}(\text{ACAC})_3$ ^[57]	1131,9	***	***	0,288	32,6

Tabela 4.8. Dados da fluorescência resolvida no tempo dos materiais poliméricos dopados e dos complexos Eu^{3+} .

LEGENDA: A_T = coeficiente de emissão espontânea total; τ_1 = tempo de vida curto; τ_2 = tempo de vida longo $\langle\tau\rangle$ = tempo de vida médio; η = eficiência quântica da emissão.

Os resultados apresentados para a taxa de decaimento radiativo do estado excitado para ambos os complexos orgânicos contendo os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} indicam que o processo de dopagem da matriz polimérica hospedeira promove um aumento significativo nos valores dos tempos de vida em comparação com os tempos de vida dos precursores, em alguns casos com ganho da ordem de 90% (20/80 + 8% $\text{Eu}(\text{TTA})_3$; 0/100 + 8% $\text{Tb}(\text{ACAC})_3$) ^[57,58,88,212,223]. É possível ainda observar para ambos os dopantes que o aumento da quantidade de PC na composição da blenda provoca *quenching* na emissão, relacionado com uma possível interação entre o anel fenólico do PC e a antena orgânica ^[66,86].

O efeito de supressão da emissão luminescente resolvida no tempo, relacionado com o aumento da concentração do precursor na matriz hospedeira PC/PMMA, foi monitorado pelo comportamento do tempo de relaxação da transição radiativa, como pode ser observado na **figura 4.33**. Evidencia-se novamente que são acessíveis maiores tempos de vida e sensibilidade à presença do dopante para as blendas dopadas e compostas por menores frações de PC em sua composição, onde os tempos de vida apresentam valores

superiores em 10,7% e 8,1% para os picos das blendas 20/80 dopadas com Tb^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente, quando comparados com as blendas 60/40.

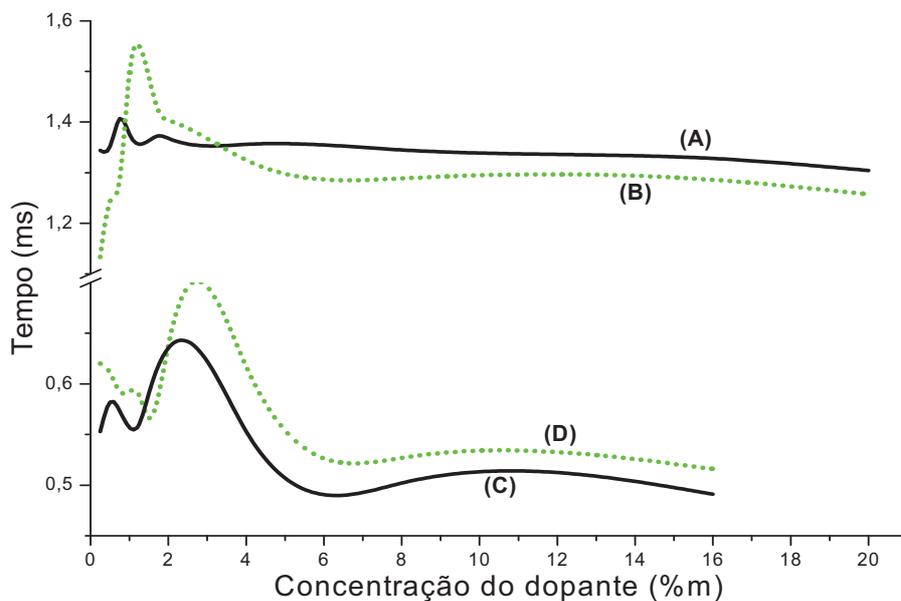


Figura 4.33. Comportamento do tempo de vida do decaimento radiativo para as blendas de PC/PMMA dopadas: (A) 60/40 + $Tb(ACAC)_3$ e (B) 20/80 + $Tb(ACAC)_3$; (C) 60/40 $Eu(TTA)_3$ e (D) 20/80 + $Eu(TTA)_3$.

De uma forma geral, os dados para o tempo de vida e eficiência quântica para a incorporação dos complexos lantanídicos $Tb(ACAC)_3$ e $Eu(TTA)_3$ nas estruturas poliméricas utilizadas apresentam comportamentos concordantes com os dados das espectroscopias de fluorescência estacionária (PL) e fotoacústica (PAS), vista a observação de efeitos de supressão da emissão do material dopado, relacionados com o aumento da inclusão do dopante em elevadas concentrações na matriz, e com uma possível interação entre o anel fenólico do PC e as antenas orgânicas ACAC e TTA.

Logo, o processo de dopagem de hospedeiros poliméricos com complexos β -dicetonatos íons lantanídicos representam uma poderosa ferramenta na obtenção de dispositivos luminóforos emissores na região do visível, com eficiência de conversão de energia entre a antena orgânica e o íon TR^{3+} .

4.1.8. Análise por Espectroscopia de Fluorescência no Infravermelho

Devido a suas elevadas aplicações tecnológicas como meio ativo em lasers, guias ópticas de ondas e dispositivos optoeletrônicos, as transições intraconfiguracionais $4f$ do primeiro estado excitado para o estado fundamental do érbio (Er^{3+}) tem sido amplamente estudado. Sua transição eletrônica principal ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ocorre na região do infravermelho (*Near infrared radiation*, NIR) em torno de $1,53 \mu\text{m}$, um dos comprimentos de ondas padrão na área de telecomunicação [109,224-226].

Os espectros de emissão das blendas de PC/PMMA 60/40 dopadas com 8%, 16 e 20% do complexo orgânico $\text{Er}(\text{ACAC})_3$ e das blendas 20/80 dopadas com frações mássicas entre 1-20% de $\text{Er}(\text{ACAC})_3$ foram obtidos a temperatura ambiente no intervalo de 800-1700 nm, conforme observa-se na **figura 4.34 (a) e (b)**.

A partir das curvas para as blendas dopadas com o complexo $\text{Er}(\text{ACAC})_3$ é possível observar o surgimento de um intenso pico com centro em 1550 nm (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), comprovando a eficiência do processo de dopagem na geração do material emissor na região NIR. Podemos também verificar que o aumento da porcentagem de dopante na blenda promove a redução da emissão produzida pela matriz hospedeira, pronunciadas nas intensas bandas entre 900-1200 nm, situada sobre a banda de emissão característica da transição ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (980 nm) do íon Er^{3+} , e 1250-1300 nm.

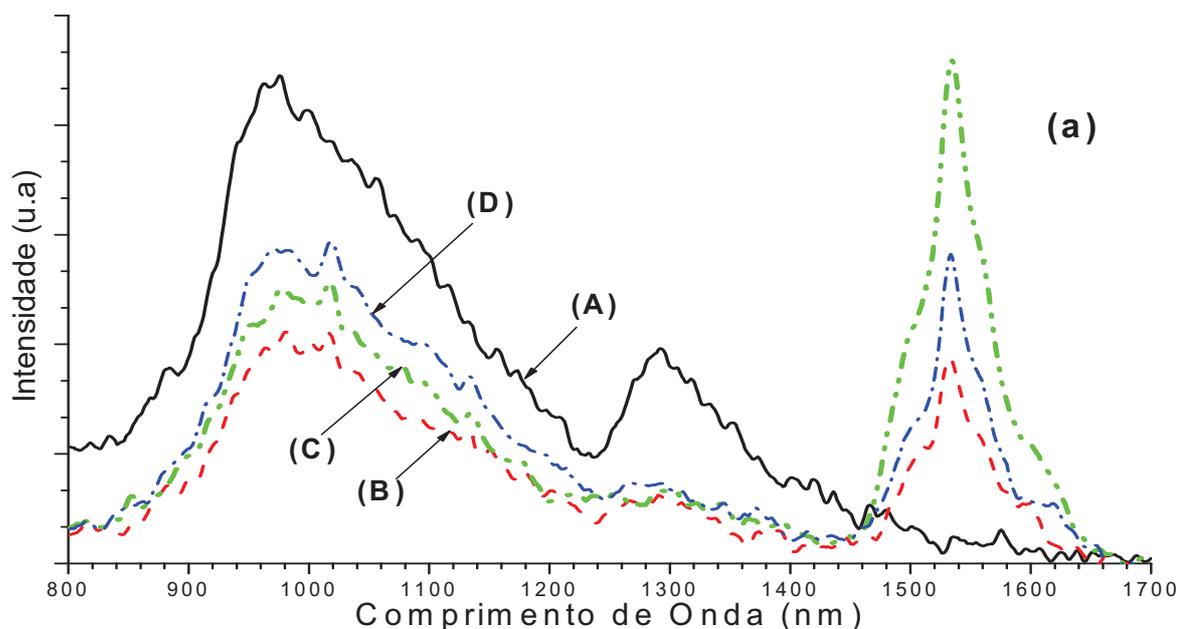


Figura 4.34 (a). Espectro de emissão-IR para as blendas de PC/PMMA 60/40: (A) pura; e dopadas com: (B) 8%; (C) 16%; (D) 20% de $\text{Er}(\text{ACAC})_3$.

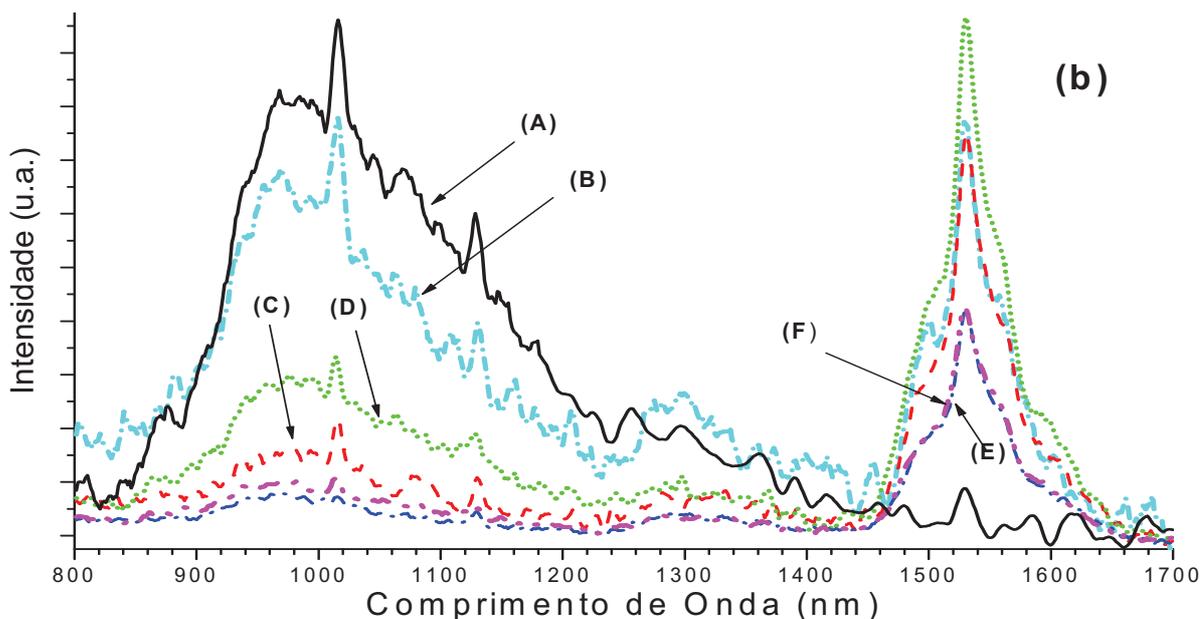


Figura 4.34 (b). Espectro de emissão-IR para as blendas de PC/PMMA 20/80: (A) pura; e dopadas com: (B) 1%; (C) 4%; (D) 8%; (E) 16%; (F) 20% de $Er(ACAC)_3$.

Análogo ao comportamento para os materiais emissores na região visível compostos por complexos β -dicetonatos de lantanídeos (III), ambas as blendas dopadas com o complexo de Er^{3+} sofrem o efeito de quenching na emissão com o aumento da concentração do dopante, sendo as emissões mais intensas para 16% e 8% do dopante nas blendas 60/40 e 20/80, respectivamente.

Nas **figuras 4.35 (a) e (b)** são apresentados os espectros de absorção óptica para blendas de PC/PMMA 60/40 dopadas com 8%, 16 e 20% do complexo orgânico $Er(ACAC)_3$ e das blendas 20/80 dopadas com frações mássicas entre 1-20% de $Er(ACAC)_3$. Os picos de absorção numerados de (1) a (7), associados às transições dos íons Er^{3+} incorporados na matriz polimérica, correspondem às transições do estado $^4I_{15/2}$ para os estados $^4F_{7/2}$ (486 nm), $^4H_{11/2}$ (520 nm), $^4S_{3/2}$ (562 nm), $^4F_{9/2}$ (651 nm), $^4I_{9/2}$ (804 nm), $^4I_{11/2}$ (977 nm), e $^4I_{13/2}$ (1528 nm), com o pico de absorção mais intenso localizado em 520 nm [227]. Os picos não demarcados correspondem à absorção da matriz, onde observa-se que as blendas puras diferem das blendas puras por não apresentam os picos referentes às transições do érbio, evidenciando assim a ocorrência do processo da transferência de energia da antena orgânica para os níveis de energia dos íons Er^{3+} .

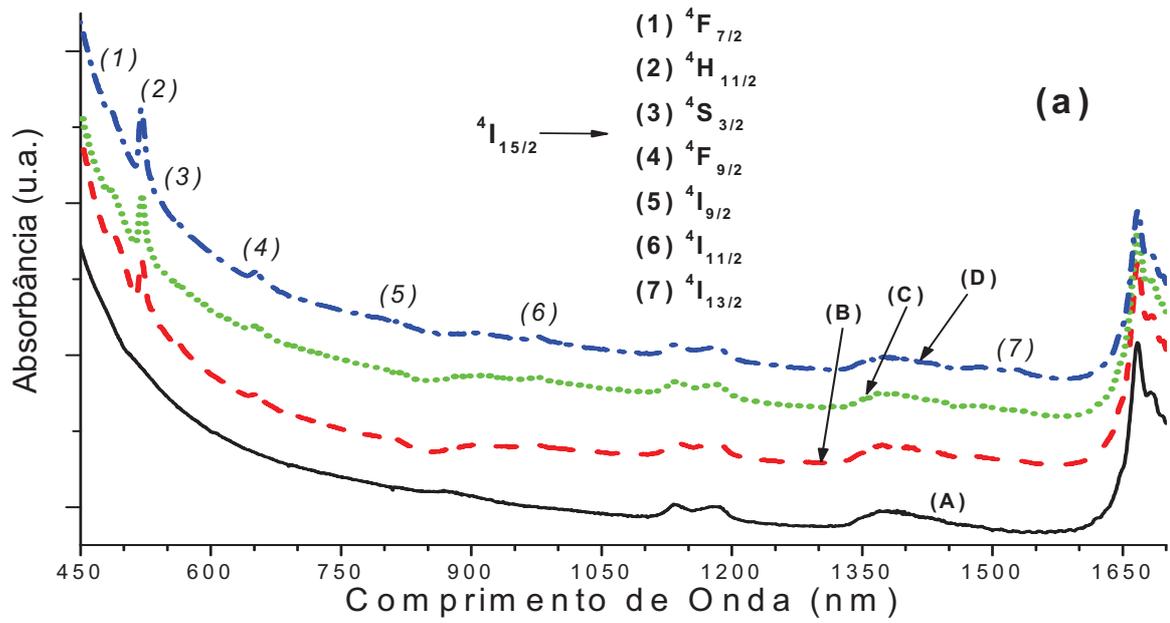


Figura 4.35 (a). Espectro de absorção óptica para as blends de PC/PMMA 60/40: (A) pura; e dopadas com: (B) 8%; (C) 16%; (D) 20% de $Er(ACAC)_3$.

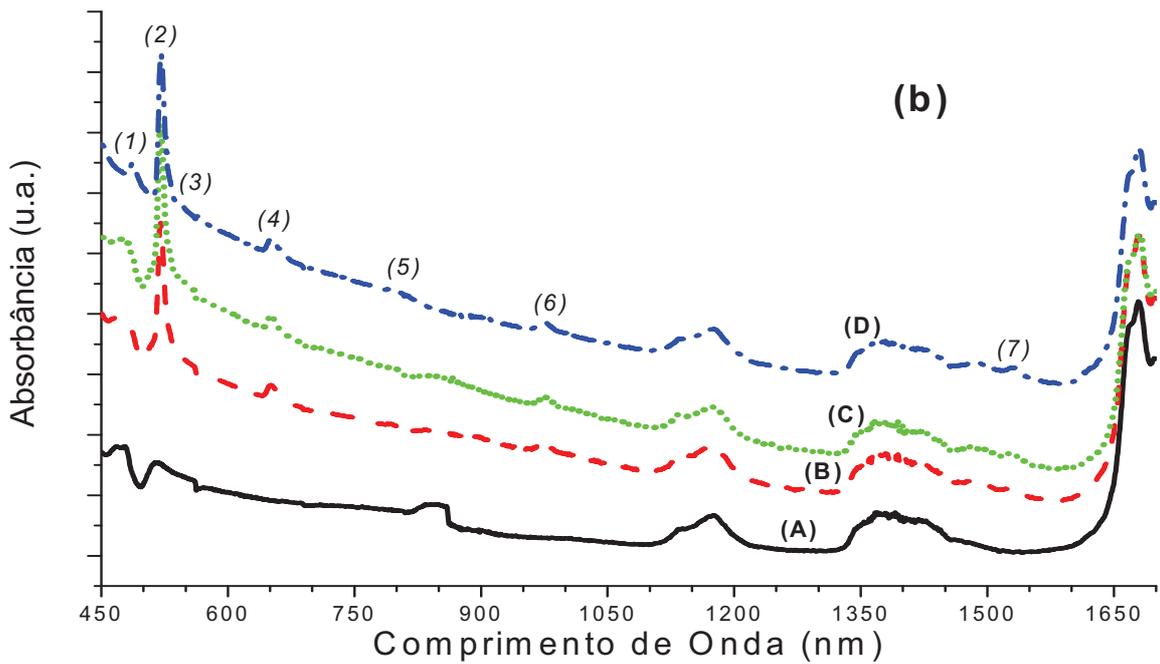


Figura 4.35 (b). Espectro de absorção óptica para as blends de PC/PMMA 20/80: (A) pura; e dopadas com: (B) 8%; (C) 16%; (D) 20% de $Er(ACAC)_3$.

4.2. Copolímero Acrílico Dopado com Zincita

A metodologia utilizada para a obtenção das nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) na matriz copolimérica acrílica PEGDA/TEGDMA em sistema de refluxo em hidrazina foi previamente descrita na **sessão 3.2**, onde são detalhados os procedimentos gerais para a síntese do precursor acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com o ligante orgânico 2-tenoiltrifluoracetona (HTTA) na formação do complexo de zinco $\text{Zn}(\text{HTTA})_2$, para a preparação dos copolímeros puros e dopados com o $\text{Zn}(\text{HTTA})_2$, além de apresentar os detalhes da obtenção *in situ* das nanopartículas ZnO na matriz copolimérica pelo método químico por via úmida empregando hidrazina sob refluxo de etanol.

4.2.1. Síntese do complexo $\text{Zn}(\text{HTTA})_2$

A formação do complexo foi confirmada pela Espectroscopia FTIR no intervalo entre $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, mostrado na **figura 4.36**. Normalmente, grupos acetato são compostos por uma mistura de unidentados, quelatos e estruturas tipo ponte com íons de zinco, deslocando picos originalmente localizados em 1600 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} , relacionada ao C=O, e picos em 1460 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} , relacionados ao estiramento vibracional do grupo C-O [228-233].

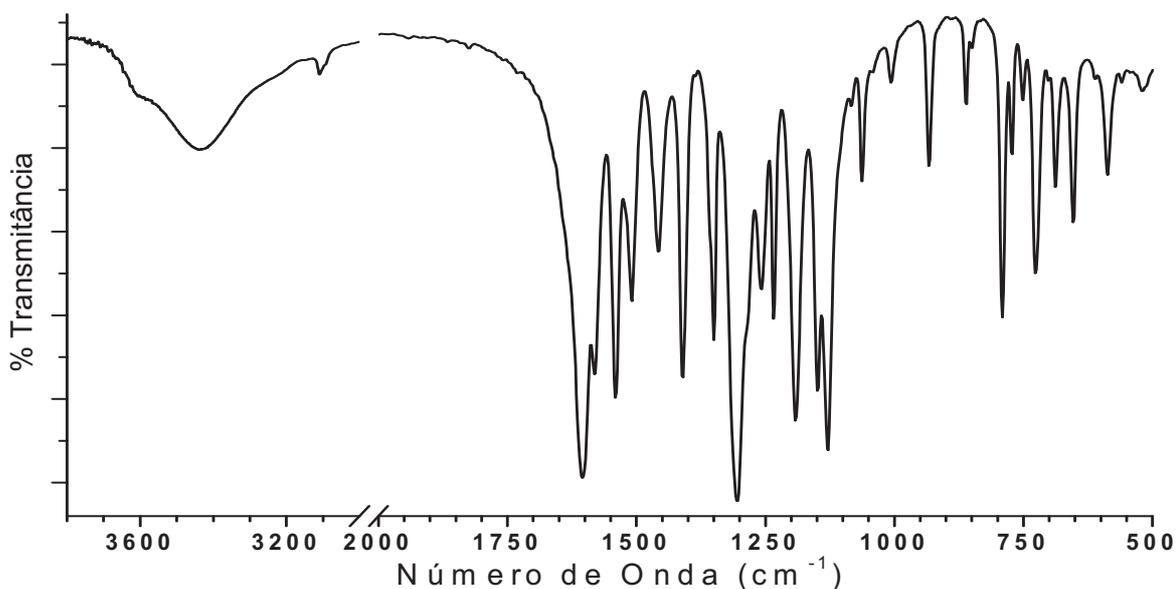


Figura 4.36. Espectro de transmitância FTIR do complexo $\text{Zn}(\text{HTTA})_2$.

Ao observar o espectro do complexo orgânico $Zn(HTTA)_2$, a larga banda entre $3350-3500\text{ cm}^{-1}$ é atribuída a moléculas de água que completam a esfera de coordenação do Zn^{2+} , associado ao pico de estiramento vibracional do grupo OH^- na superfície do zinco. Picos em 1604 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} podem ser relacionados com as vibrações dos grupos $C=O$ e $C=C$, respectivamente, tipicamente atribuído ao ligante β -dicetonato.

4.2.2. Preparo do Copolímero e Dopagem com o complexo $Zn(HTTA)_2$

A **figura 4.37** apresenta a caracterização espectroscópica PAS-FTIR para os filmes copoliméricos PEGDA/TEGDMA puros e dopados com o complexo orgânico de zinco. Nos espectros, todos os filmes exibem regiões de absorção características de polímeros acrílicos, com pico em 1728 cm^{-1} e banda entre $1420-1490\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento vibracional dos grupos $C=O$ e $C=C$, respectivamente, ambos relacionados com a ligação éster na matriz polimérica, e uma larga banda de absorção entre $1050-1200\text{ cm}^{-1}$, ao estiramento assimétrico $C-O-C$. Há também uma larga banda entre $2800-3000\text{ cm}^{-1}$, atribuída aos grupos metil e metileno. No espectro do copolímero puro, a ausência de bandas na região em torno de 1600 cm^{-1} indica que ocorreu uma completa polimerização dos monômeros.

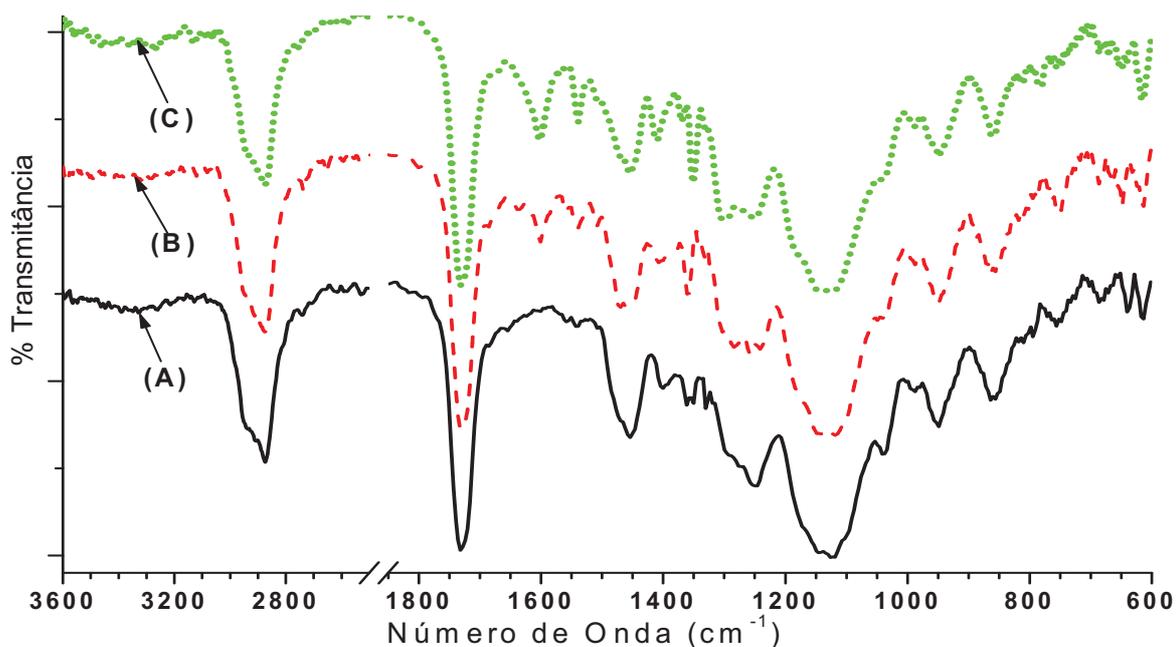
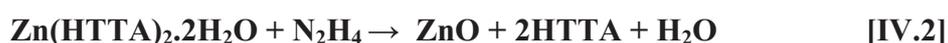


Figura 4.37. Espectro PAS- FTIR do aumento da dopagem do complexo de zinco: (A) PEG puro ; (B) PEG dopado com 5%; (C) PEG dopado com 10%.

Ao comparar os espectros de filmes dopados (**curvas B e C**) com a matriz pura (**curvas A**), observa-se especialmente novos picos em 1604 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento vibracional de cetonas, e em 1410 cm^{-1} , envolvendo modos de vibração ressonantes das ligações C-O, ambos relacionados ao grupo acetato presente no complexo $\text{Zn}(\text{HTTA})_2$, enquanto um pico em 1352 cm^{-1} é atribuído a alguma estrutura complexa do grupo COO^- com os íons de zinco, chamado *complexo iônico carboxílico*, que é quimissorvido pelo grupo orgânico a partir da hidrólise parcial do grupo éster pelo grupo OH^- ^[232]. Em adição, nas curvas para os copolímeros dopados não são observadas bandas referentes ao grupo vinil, indicando que incorporar o complexo de zinco durante o processo de produção do copolímero não afeta o processo de polimerização. O filme formado é insolúvel em água ou solventes orgânicos, indicando que os copolímeros são reticulados (*cross-linked*).

4.2.3. Formação dos Nanocompósitos Zincita / Copolímero Acrílico

A reação química predominante durante o processo de redução *in situ* em hidrazina para a obtenção do ZnO é descrita por:



em que o ligante HTTA é usado pelo sistema na obtenção de um precursor solúvel tanto para meios dispersos em soluções, quanto em meios supercrítico CO_2 , onde o HTTA é apenas um subproduto da reação durante o processo de obtenção do ZnO.

O padrão de difração na **Figura 4.38** mostra os espectros dos filmes para o copolímero, puro e dopado com 10% do complexo $\text{Zn}(\text{HTTA})_2$, e ainda para os nanocompósitos ZnO/copolímero, com concentrações de 7 e 10% do óxido na matriz. A **curva A**, para o copolímero puro, mostra que a base é completamente amorfa. Na **curva B**, para o copolímero contendo o precursor $\text{Zn}(\text{HTTA})_2$, não é possível observar regiões cristalinas, apenas a região amorfa, indicando que o complexo não interfere na cristalinidade da base. Já nas **curvas C e D**, para os materiais dopados após o processo de redução *in situ*, observa-se o surgimento de planos cristalinos mais pronunciados,

referindo-se a uma estrutura hexagonal das nanopartículas ZnO, de acordo com o arquivo JCPDS.

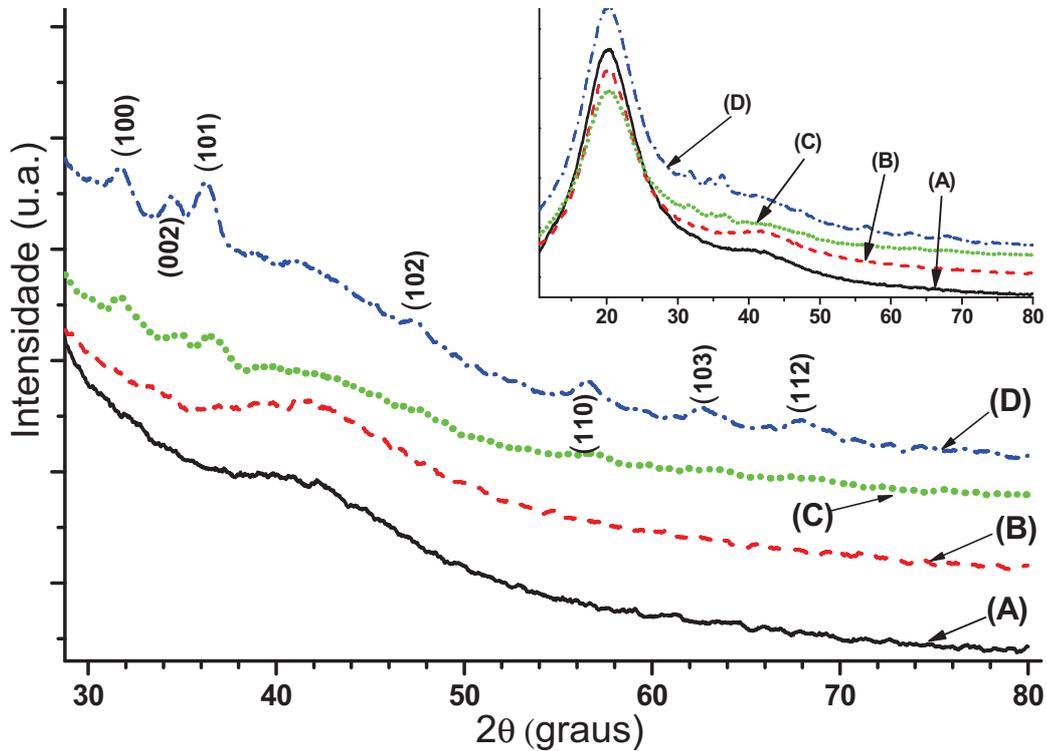


Figura 4.38. Difratomogramas para os filmes de materiais copoliméricos: (A) puro; e dopados com (B) 10% de Zn(HTTA)₂; (C) 7% de ZnO; (D) 10% de ZnO.

Os filmes com menores concentrações de ZnO não mostraram picos da difração de raios-X devido à superposição da região amorfa do filme ou a uma ampla distribuição do óxido metálico na matriz copolimérica. Os picos de difração correspondentes aos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) e (112), localizados respectivamente em $2\theta = 31,6^\circ$; $34,5^\circ$; $36,2^\circ$; $48,4^\circ$; $56,5^\circ$; $62,7^\circ$; e $67,9^\circ$ estão de acordo com picos de maior intensidade da estrutura hexagonal *Wurtzite* (JCPDS 00-036-1451, parâmetros de rede $a=3,2577$ e $c=5,2098$; razão $c/a \sim 1,665$) e não se observa picos do hidróxido de zinco ou outros possíveis intermediários gerados durante a reação com hidrazina.

O tamanho médio do cristalito da zincita dopante das matrizes poliméricas é determinado utilizando-se a largura a meia altura (FWHM) dos picos de DRX dos materiais pela equação de Debye-Scherrer^[200-202]:

$$D_{SCH} = \frac{k \cdot \lambda}{[(\beta_{obs})^2 - (\beta_p)^2]^{1/2}} \cos \theta \quad \text{[IV.3]}$$

onde D_{SCH} é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda da fonte de raios-X ($K\alpha_1$, 1,54 Å), k é constante e igual a 0,89; θ é ângulo de difração do plano cristalino, β_{obs} é a largura a meia altura para o pico de intensidade de 100 % das amostras [plano (101)] e β_p é a largura a meia altura do pico de difração do padrão externo (SiO_2). A amostra dopada com 10% apresenta tamanho médio de cristalito em torno de $11,5 \pm 0,1$ nm.

Logo, pela análise de DRX é possível verificar que a redução *in situ* com refluxo de hidrazina é altamente eficiente na geração das nanopartículas de ZnO diretamente no copolímero com elevado grau de pureza e conservando a cristalinidade estrutural da matriz polimérica.

4.2.4. Análise Térmogravimétrica

As curvas de perda de massa para o óxido de zinco padrão e para as blendas copoliméricas PEGDA/TEGMA, puras e dopadas com zincita obtidas em sistema de refluxo *in situ*, são apresentadas na **figura 4.39**.

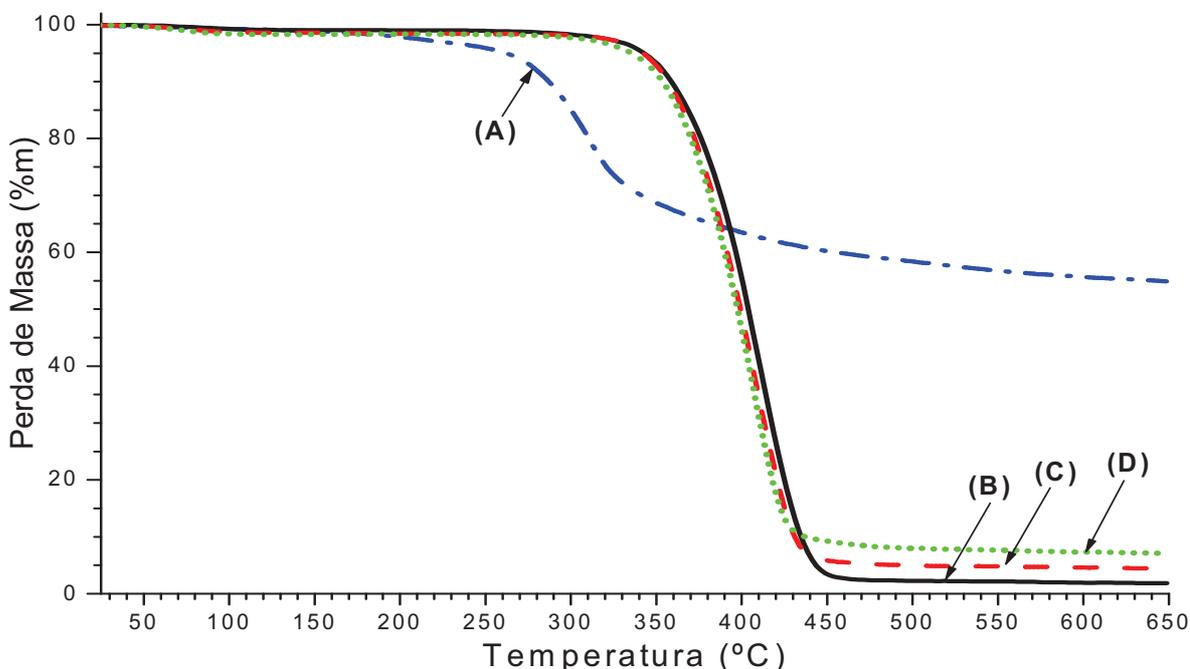


Figura 4.39. Curvas de TGA para os materiais: (A) $Zn(HTTA)_2$ puro; copolímero (B) puro; e dopado com (C) 0,5% de ZnO e (D) 10% de ZnO.

As curvas de TGA revelam que os eventos térmicos ocorrem em duas etapas: 25-200°C, atribuído a disorção de água e fragmentos resultantes do processo de preparo das nanopartículas, e 200-650°C, correspondente à perda do ligante (**curva A**) e decomposição da matriz polimérica (**curvas B, C e D**) [144].

As porcentagens de massa de água e massa residual obtidas durante o aquecimento, além da temperatura de início da decomposição térmica na segunda etapa, estão dispostas na **tabela 4.9**. Pode-se concluir que a obtenção das nanopartículas de óxido de zinco na matriz polimérica acrílica não promove mudanças abruptas na estabilidade térmica dos materiais dopados, além da comprovação da bem sucedida redução do ZnO na matriz pelo aumento da massa residual com o aumento da massa do dopante. A diferença entre o valor incorporado inicialmente e a massa residual pode estar relacionado à remoção de nanopartículas localizadas na superfície do material durante o processo de redução no sistema de refluxo.

Material	Perda de água	Onset (°C)	Massa Residual
Zn(HTTA) ₂	0,81 %	273,1	55,0 %
PEGDA/TEGDMA puro	0,84 %	371,5	1,85 %
PEGDA/TEGDMA + ZnO 0,5%	1,43 %	366,2	3,41 %
PEGDA/TEGDMA + ZnO 10%	1,76 %	366	7,10 %

Tabela 4.9. Temperatura do início da perda de massa e quantidades de massa de água perdidas e massa residual para o complexo de zinco e os materiais poliméricos, puros e dopados.

4.2.5 Análise por Espectroscopia Fotoacústica

Os espectros fotoacústicos (PA) são aqui utilizados no estudo da interação dos copolímeros acrílicos com a zincita e efeitos da concentração do óxido contido na matriz copolimérica, fornecendo um método apropriado na investigação do tamanho de crescimento das partículas de zinco. Todos os espectros obtidos foram normalizados com o espectro padrão do carvão, análogo ao procedimento realizado para os complexos TR.

As curvas experimentais de absorção PA para uma zincita comercial em pó e o complexo β-dicetonato de zinco mostram uma larga banda na região UV, indicando sua

potencial aplicação como bloqueador UV (**figura 4.40**). Em adição, a complexação do acetato de zinco com o complexo orgânica HTTA promoveu um alargamento da banda de absorção característica do complexo $Zn(HTTA)_2$ em relação ao ZnO comercial, apresentando deslocamento de 397 nm para 419 nm no *bandgap* do material.

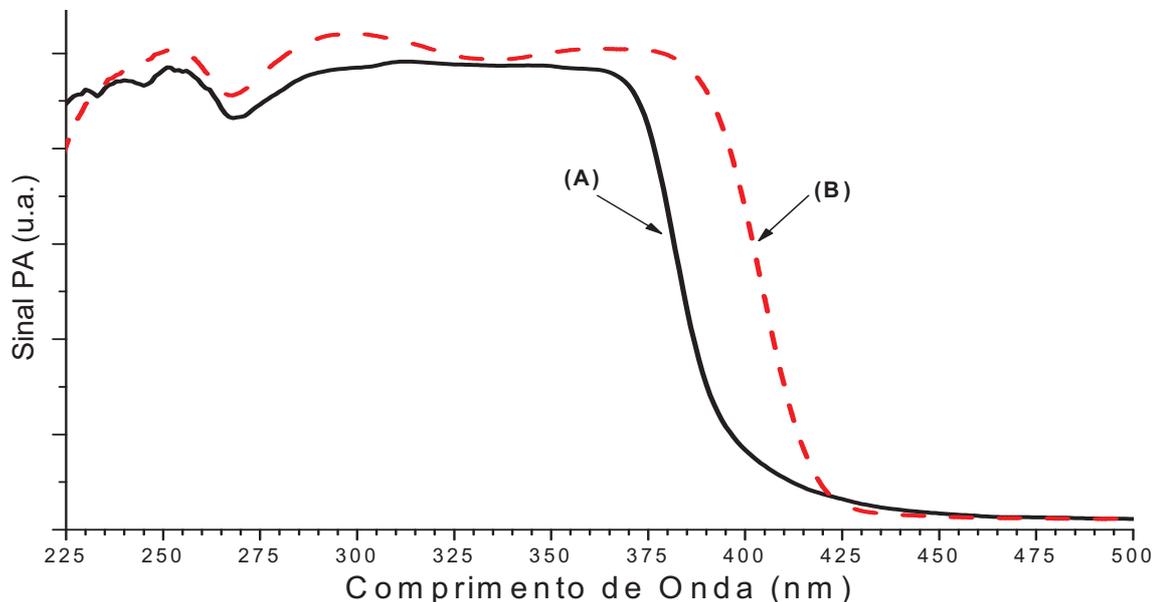


Figura 4.40. Espectros fotoacústicos para (A) ZnO comercial; (B) complexo $Zn(HTTA)_2$.

A **figura 4.41** apresenta os espectros PA subtraídos da matriz pura na região UV/Visível para os materiais copolímeros dopados com diferentes frações mássicas de zínica.

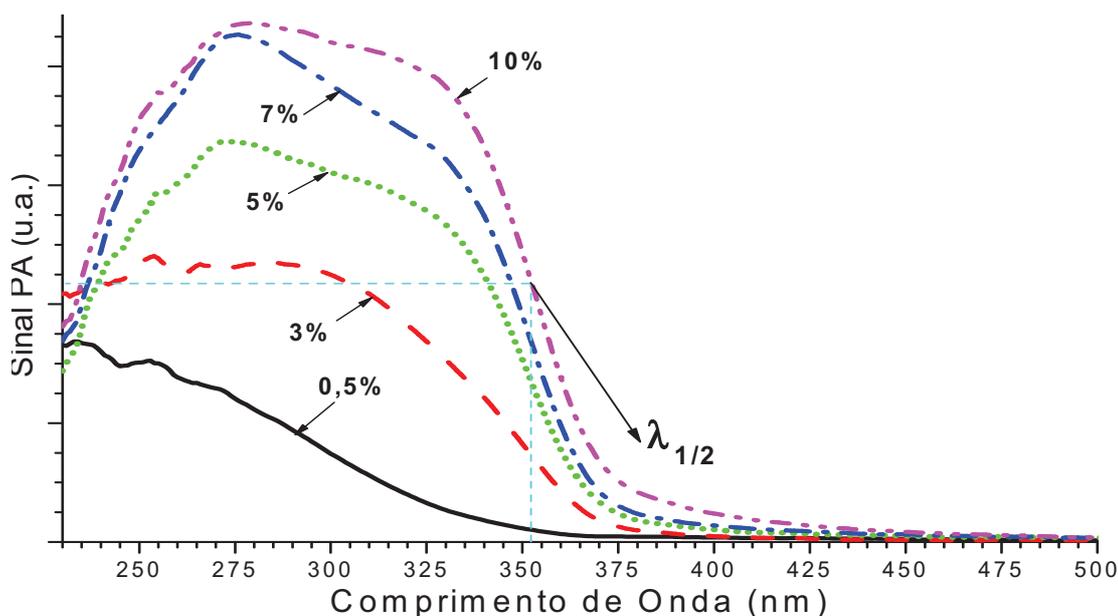


Figura 4.41. Espectros fotoacústicos subtraídos da base para os materiais copolímeros acrílicos diferentes quantidades em massa de ZnO.

Pela deconvolução das curvas experimentais em superfícies gaussianas, observa-se o surgimento de uma banda de absorção com centro em torno de 335 nm para concentrações superiores a 3%, referente à absorção óptica do ZnO, onde essa mudança óptica é provocada pelo efeito do confinamento quântico das partículas de zincita, típico quando o tamanho é reduzida à escala nanométrica ^[145], indicando que o material obtido é capaz de oferecer uma eficiente proteção UV, podendo ser potencialmente aplicado em materiais protetores UV, tais como películas de revestimento e células solares.

Um método prático para a determinação da energia de *gap* (E_g) do material provém de igualá-lo ao comprimento de onda na qual a absorção corresponde a 50% do valor do pico (ou ombro) de excitação referente ao óxido metálico, chamado $\lambda_{1/2}$, como foi observado na **figura 4.41**. Segundo Meulenkamp ^[142], o diâmetro médio (D) das nanopartículas ZnO pode ser calculado pela seguinte equação:

$$\frac{1240}{\lambda_{\frac{1}{2}}} = 3.301 + \frac{294}{D^2} + \frac{1.09}{D} \quad \text{[IV.4]}$$

e, a partir dos espectros PA de absorção UV/Vis e a equação **[IV.4]**, o tamanho médio das nanopartículas ZnO foi calculado em torno de 3,55-3,91 nm para valores de E_g entre 3,52-3,57 eV, representando valores consistentes em relação ao ZnO padrão ($E_g \sim 3,37$ eV; $D \sim 6,96$ nm). Embora a equação **[IV.4]** não seja totalmente adequada para o cálculo de valores precisos de D , é definido que o aumento do comprimento de onda de absorção λ aumenta com o diâmetro se as partículas de ZnO se encontram em regiões de baixa dimensionalidade, concordante com a escala das partículas calculada pela difrattometria de raios-X, e apresentam deslocamento no espectro de absorção do material para comprimentos de onda maiores.

É possível ainda observar que a absorção da zincita aumenta com a concentração do material dopando a matriz copolimérica, como se verifica na **figura 4.42**. Todavia, a absorbância do material não apresenta saturação para baixas concentrações do dopante, impossibilitando aqui a aplicação da teoria da percolação utilizada para as blendas dopadas com íons lantanídicos até a concentração usada aqui (10 %m).

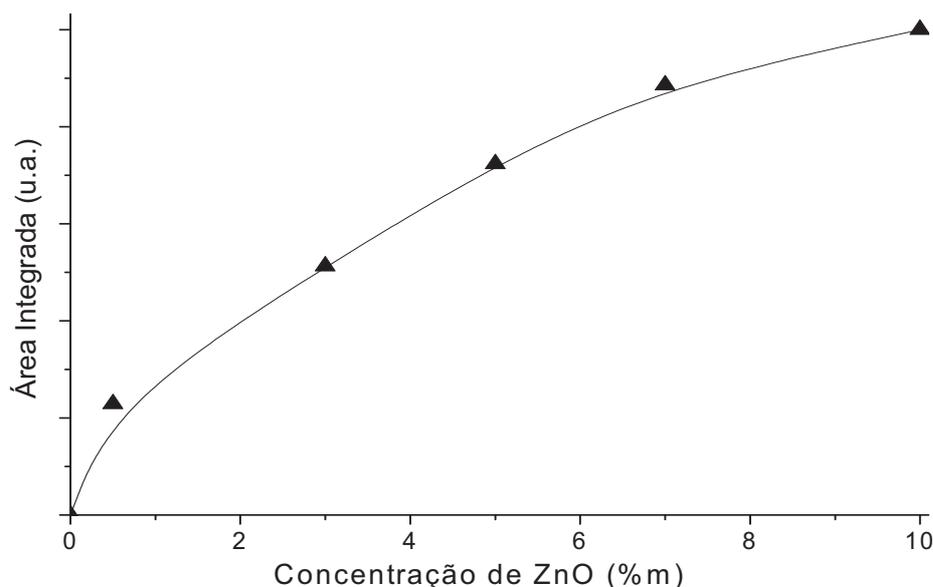


Figura 4.42. Área integrada do sinal fotoacústico em função da concentração de ZnO na matriz copolimérica acrílica.

4.2.6. Análise por Espectroscopia Fotoluminescente

A luminescência resultante da absorção UV pelo óxido de zinco contido na matriz copolimérica PEGDA/TEGDMA é devido à transição de um nível próximo a banda de condução para alguma armadilha do par fotogerado elétron/éxciton, como elucidado na sessão 2.3.3.

A **figura 4.43** apresenta os espectros de fotoluminescência para um óxido de zinco comercial, o complexo orgânico $Zn(HTTA)_2$, o material polimérico dopado com 10% do complexo orgânico e após ser submetido ao processo de redução em refluxo de hidrazina. Na **tabela 4.10** são apresentados os comprimentos de onda referentes aos picos de excitação e emissão dos materiais apresentados na **figura 4.43**, utilizados como referências durante as aquisições dos espectros de PL, indicando a viabilidade do uso da técnica de fotoluminescência no monitoramento das etapas de formação do filme acrílico contendo zincita, caracterizando um material com excelente dispersividade das partículas formadas, associado ao tratamento ultra-sônico, e baixa formação de defeitos estruturais na matriz, apontado pela banda quasi-simétrica em 395 nm ^[234].

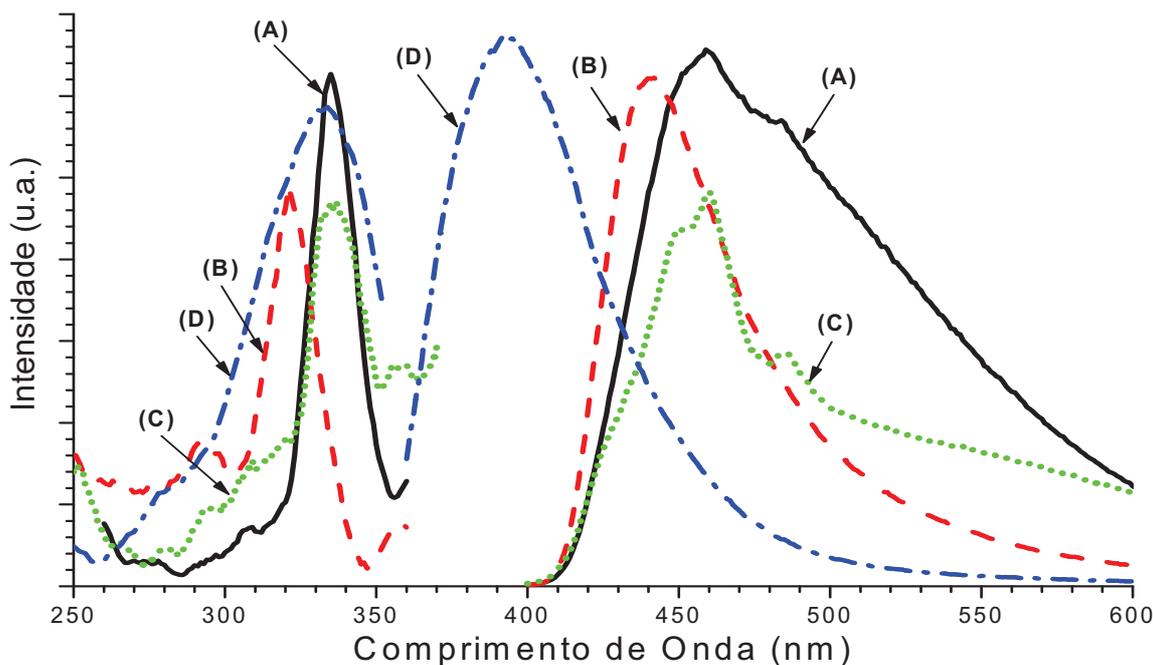


Figura 4.43. Espectros de excitação e emissão para: (A) ZnO comercial; (B) complexo orgânico; (C) copolímero PEGDA/TEGDMA com 10% de Zn(HTTA)₂; (D) copolímero PEGDA/TEGDMA com 10% de ZnO.

Material	$\lambda_{M\acute{a}x}$ Excitação (nm)	$\lambda_{M\acute{a}x}$ Emissão (nm)
ZnO comercial	335	460
Zn(HTTA) ₂	320	440
PEGDA/TEGDMA + 10% de Zn(HTTA) ₂	335	460
PEGDA/TEGDMA + 10% de ZnO	330	395

Tabela 4.10. Dados da espectroscopia de fotoluminescência para os materiais descritos.

A **figura 4.44** apresenta o mapa de contorno para a excitação do material copolimérico acrílico contendo 10% de zincita em relação à emissão. A amostra foi excitada no intervalo de 230-350 nm e a emissão foi monitorada no intervalo 360-500 nm. Neste mapa é possível observar máximos em 315 e 393 nm para a excitação e emissão, respectivamente, evidenciando que o mecanismo de luminescência possa ser referente à recombinação dos centros excitônicos livres e do efeito do confinamento quântico ^[235,236].

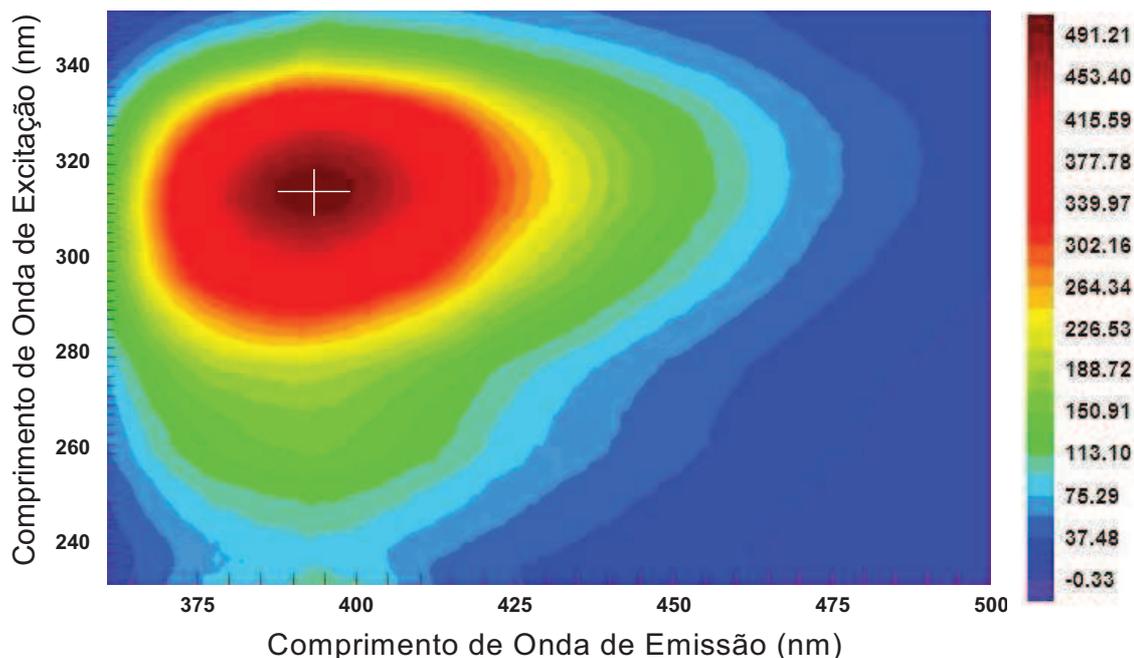


Figura 4.44. Mapa de contorno para o copolímero acrílico contendo 10% do óxido de zinco.

É possível ainda verificar o efeito da concentração do dopante na luminescência (**figura 4.45**), onde se observa que a emissão gerada pela matriz copolimérica é sensível à quantidade de zinicita na matriz, elevando sua intensidade de emissão com o aumento da quantidade de óxido formado.

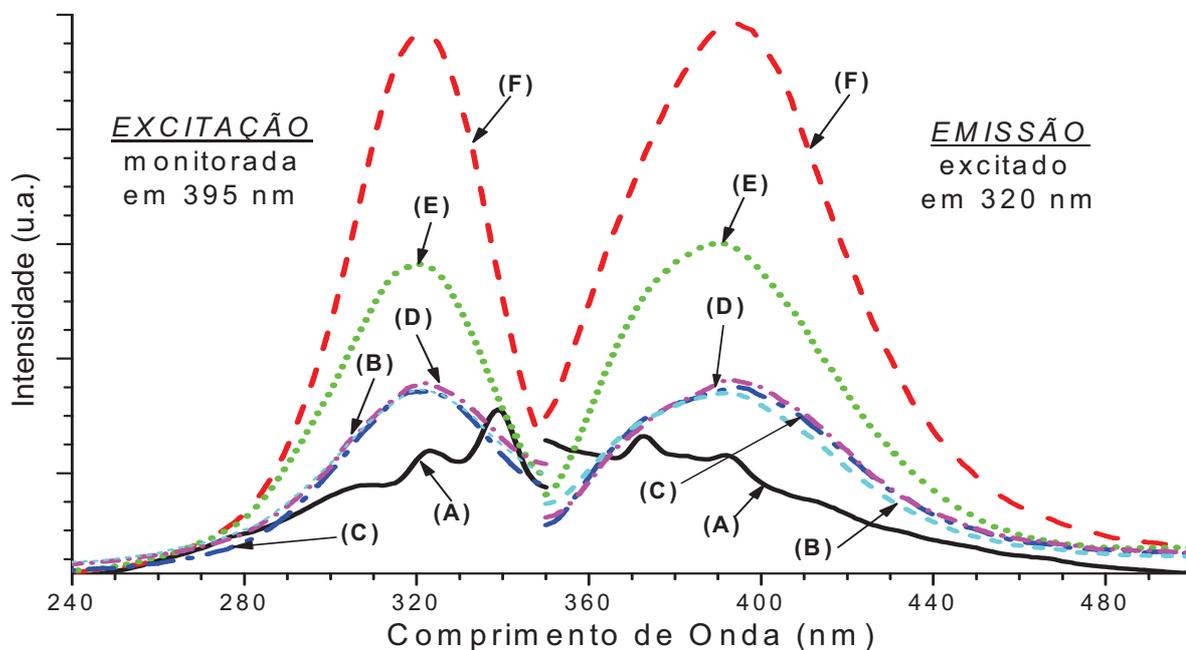


Figura 4.45. Espectros de excitação e emissão para os materiais copoliméricos (A) puro; e dopados com zinicita nas quantidades: (B) 0,5%; (C) 3%; (D) 5%; (E) 7%; (F) 10%.

Portanto, os dados aqui apresentados pela espectroscopia PL para os materiais copoliméricos acrílico contendo as nanopartículas de óxido de zinco corroboram com as análises realizados por difratometria de raios-X e espectroscopia fotoacústica, comprovando a eficácia da utilização do método *in situ* utilizando refluxo de hidrazina na formação das nanopartículas na matriz polimérica com elevado grau de pureza e boa dispersividade, acarretando em bandas de emissão e excitação luminescente intensas e uniformes, e o efeito da dopagem promove aumento na intensidade das de emissões luminescentes geradas para maiores concentrações do ZnO na matriz hospedeira.

CAPÍTULO V

Conclusões e Perspectivas

Os procedimentos de dopagem das matrizes hospedeiras copoliméricas utilizando complexos orgânicos de íons metálicos foram realizados com sucesso, obtendo materiais luminóforos com intensa emissão em ampla faixa espectral (UV/visível ao infravermelho próximo) quando irradiados na região do ultravioleta, baseados nos processos de transferência de energia da antena orgânica para o íon central.

No primeiro estudo, as blendas poliméricas dopadas com os íons lantanídicos térbio (III) apresentaram intensa emissão na cor verde (544 nm), enquanto as amostras de európio (III) possuíam emissão na cor vermelha (614 nm) e as amostras de disprósio (III) emitiam na cor amarela (575 nm). Já as amostras dopadas com érbio (III) não exibiram emissão na região do visível, porém é sabido que este íon possui transições eletrônicas com emissão na região do infravermelho.

As análises termogravimétricas mostraram que a presença dos complexos de terras-raras provoca redução na estabilidade térmica do PC e aumento da estabilidade do PMMA. Pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar que inclusão dos complexos estudados induz uma maior homogeneidade da morfologia na blenda hospedeira em relação às blendas puras, indicando que os complexos estão atuando como compatibilizante.

Pela espectroscopia de FTIR, pôde-se verificar uma apropriada inclusão dos complexos lantanídicos pelo método da precipitação da solução contendo pré-determinadas frações mássicas dos materiais poliméricos e dopantes em um não-solvente, formando

blendas de PC/PMMA luminescentes com elevada transparência, isto é, sem promover grandes alterações na estrutura cristalina da matriz.

A espectroscopia fotoacústica mostrou que as matrizes hospedeiras com maiores quantidades de PMMA na composição da blenda geram maiores sinal PA comparados às blendas com teores superiores de PC, podendo relacionar-se ao fato de os complexos estarem distribuídos de maneira mais homogênea nas blendas com maiores quantidades de PMMA, o que torna a absorção dos ligantes mais eficientes e também confirma a preferencial localização dos complexos orgânicos na fase do PC, corroborando com os resultados das análises térmicas. A espectroscopia PAS também foi capaz de identificar os processos de transferência de energia relacionados às antenas orgânicas entre os ligantes e os íons dopantes contidos nas blendas, assim como para as amostras de PC e PMMA dopados, além de apresentar um ganho no sinal PA, relacionado com o aumento da absorção luminosa para os materiais dopados em relação aos materiais puros, sendo maximizado para a blenda 20/80 e apresentando saturação para com baixos teores de dopante (< 2%).

Os espectros de fluorescência estacionária (PL) para todas as blendas e materiais poliméricos dopados com íons emissores na região do visível apresentaram bandas de excitação e emissão referentes às transições eletrônicas características dos íons TR citados, onde foram identificados quatro picos de emissão para as amostras dopadas com Tb(ACAC)₃ (⁵D₄→⁷F_{3,4,5,6}), três picos para os materiais dopados com Dy(ACAC)₃ (⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2,13/2,11/2}) e desdobramento de outros cinco níveis para o Eu(TTA)₃ (⁵D₀→⁷F_{0,1,2,3,4}), assim como foi observado para os complexos puros. Evidenciou-se ainda o efeito de supressão da luminescência (*quenching*) para o aumento da concentração dos complexos lantanídicos na base, com maximização da emissão PL ocorrendo a baixas concentrações para todos os complexos apresentados. Pôde-se ainda evidenciar uma maior eficiência no processo de emissão luminescente para amostra com menores teores de PC na composição da blenda (20/80). Já os resultados da espectroscopia de luminescência na região do infravermelho para as amostras de blendas de PC/PMMA dopadas com érbio mostraram a presença de uma banda significativa na região de 1550 nm, referente à transição ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} característica do érbio(III) e picos de absorção óptica associados às transições dos íons Er³⁺ incorporados na matriz polimérica, correspondente às transições do estado excitado ⁴I_{15/2}.

Blendas de PC/PMMA 20/80 e 60/40, dopadas com os complexos lantanídicos de Eu^{3+} e Tb^{3+} apresentaram altos valores de tempo de vida e eficiência quântica da emissão, com valores superiores para as blendas 20/80 em relação às blendas 60/40, além de as blendas dopadas apresentaram maiores valores de eficiência quântica que o complexo puro. Também foi observado que a utilização do ligante TTA promove maiores valores de eficiência quântica em relação ao ligante ACAC para o íon Eu^{3+} . De uma forma geral, os tempos de vida e eficiência quântica para os complexos lantanídicos $\text{Tb}(\text{ACAC})_3$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ incorporados nas estruturas poliméricas apresentaram comportamentos concordantes com os dados das espectroscopias de fluorescência estacionária (PL) e fotoacústica (PAS), vista a observação de efeitos de supressão da emissão do material dopado relacionados com o aumento da inclusão do dopante em elevadas concentrações na matriz e com uma possível interação entre o anel fenólico do PC antenas orgânicas ACAC e TTA.

No segundo estudo, em relação aos materiais copoliméricos PEGDA/TEGDMA contendo nanopartículas de zincita obtidos pela redução *in situ* em sistema refluxo de hidrazina, a síntese do acetato de zinco com a antena orgânica HTTA e a incorporação do complexo orgânico de zinco foram monitorados pela espectroscopia FTIR, indicando que a inserção do complexo durante o processo de produção do copolímero não afeta o processo de polimerização.

As análises por difração de raios-X mostraram que o filme copolimérico possui baixa cristalinidade (amorfo) e que as amostras dopadas com ZnO apresentam os picos de difração correspondentes a estrutura hexagonal *Wurtzite*, além de não serem observados picos do hidróxido de zinco ou outros possíveis intermediários gerados durante a reação com hidrazina, indicando que a redução *in situ* com refluxo de hidrazina é altamente eficiente na geração das nanopartículas de ZnO diretamente no copolímero, com elevado grau de pureza e conservando a cristalinidade estrutural da matriz polimérica. O tamanho médio do cristalito da zincita calculado pela equação de Debye-Scherrer para a amostra dopada com 10% foi em torno de 11,5 nm.

As curvas experimentais de absorção obtidas pela espectroscopia fotoacústica (PAS) mostraram que a complexação do acetato de zinco com o complexo orgânico HTTA promoveu um alargamento da banda de absorção característica do complexo $\text{Zn}(\text{HTTA})_2$ em relação ao ZnO comercial, além de verificar o surgimento de uma banda de absorção com centro em torno de 335 nm referente à absorção óptica do ZnO, associada a um efeito

quântico das partículas de zincita quando seu tamanho é reduzida a escala nanométrica, indicando que o material obtido é capaz de oferecer uma eficiente proteção UV, podendo ser potencialmente aplicado em materiais protetores UV, tais como películas de revestimento e células solares. O diâmetro médio (D) das nanopartículas ZnO foi estimado em torno de 3,55-3,91 nm para valores de gap óptico do material entre 3,52-3,57 eV, representando valores consistentes em relação ao ZnO padrão.

Os dados apresentados pela espectroscopia fotoluminescente (PL) para os materiais copolímeros contendo o óxido de zinco corroboraram com as análises realizadas por DRX e PAS, comprovando a eficácia da utilização do método *in situ* utilizando refluxo de hidrazina na formação das nanopartículas na matriz polimérica com elevado grau de pureza e satisfatória dispersividade, acarretando em bandas de emissão ($\lambda_{Máx} = 393$ nm) e excitação ($\lambda_{Máx} = 315$ nm) intensas e uniformes, evidenciando que o mecanismo de luminescência provavelmente é referente à recombinação dos centros excitônicos livres e do efeito do confinamento quântico, além de viabilizar que o efeito da dopagem promove aumento na intensidade das de emissões luminescentes geradas para maiores concentrações do ZnO na matriz hospedeira.

Como perspectivas futuras, este estudo possibilita a obtenção de novos materiais com propriedades luminescentes distintas através da síntese e copolimerização de polímeros acrílicos dopados com outros complexos orgânicos (samário, neodímio, itérbio, etc.), assim como a utilização de novas estruturas β -dicetonatos com maiores eficácias no processo de transferência de energia entre a antena orgânica e o íon TR^{3+} , além de processos de codopagem utilizando dois ou mais íons TR. Este estudo também possibilita a obtenção de diferentes nanoestruturas em matrizes poliméricas a partir de outros óxidos metálicos (índio, prata, cádmio, alumínio, estanho, etc.), bem como a incorporação de complexos lantanídicos durante a obtenção das nanoestruturas para a obtenção de materiais com propriedades piezelétricas. Fica ainda aberta a possibilidade de investigação da influência da incorporação dos materiais estudados em suas propriedades dielétricas.

Referências Bibliográficas

- 1 Binning G.; Rohrer H.; Gerber Ch.; Weibel E.; **“Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy”**. *Physical Review Letters*, v.49, p.57, 1982.
- 2 Feynman R.P.; **“There's plenty of room at the bottom”**. *Journal of Microelectromechanical Systems*, v.1, n.1, p.60, 1992.
- 3 Dakhlaoui, A.; Jendoubi, M.; Smiri, L.S.; Kanaev, A.; Jouini N.; **“Synthesis, characterization and optical properties of ZnO nanoparticles with controlled size and morphology”**. *Journal of Crystal Growth*, v.311, n.16, p. 3989, 2009.
- 4 Kolmakov, A.; Moskovits, M.; **“Chemical Sensing and Catalysis By One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures”**. *Annual Review of Materials Research*, v. 34, p.151, 2004.
- 5 Poole, C.P.; Owens, F.J.; **“Introduction to Nanotechnology”**. John Wiley & Sons, Hoboken, 2003.
- 6 Rao, C. N. R.; Muller, A.; Cheetham, A. K.; **“The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and application”**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2004.
- 7 Savu, R.; Parra, R.; Joanni, E.; Jančar, B.; Eliziário, S.A.; de Camargo, R.; Bueno, P.R.; Varela, J.A.; Longo, E.; Zaghete, M.A.; **“The effect of cooling rate during hydrothermal synthesis of ZnO nanorods”**. *Journal of Crystal Growth*, v.311, n.16, p.4102, 2009.
- 8 Wang, N.; Cai, Y.; Zhang, R.Q.; **“Growth of nanowires”**. *Materials Science and Engineering - R: Reports*, v.60, n.1, p.1-6, 2008.
- 9 Cheng, K.W.; Lin, Y.T.; Chen, C.Y.; Hsiung, C.P.; Gan, J.Y.; Yeh, J.W.; Hsieh, C.H.; Chou L.J.; **“Growth and Characterization of Well-Aligned RuO₂ Nanocrystals on Oxide Substrates via Reactive Sputtering”**. *Applied Physics Letters*, v.88, n.4, p.043115-1, 2006.
- 10 Chen, Y.Q.; Jiang, J.; Wang, B.; Hou, J.G.; **“Synthesis of tin-doped indium oxide nanowires by self-catalytic VLS growth”**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.37, n. 23, p.3319, 2004
- 11 Cheng, G.; Wang, J.; Liu, X.; Huang, K.; **“Self-assembly Synthesis of Single-Crystalline Tin Oxide Nanostructures by a Poly(acrylic acid)-Assisted Solvothermal Process”**. *Journal of Physical Chemistry B*, v.110, n.34, p.16208, 2006.
- 12 Kalyanikutty, K.P.; Gundiah, G.; Edem, C.; Govindaraj, A.; Rao, C.N.R.; **“Doped and undoped ITO nanowires”**. *Chemical Physics Letters*, v.408, n.4-6, p.389, 2005.
- 13 Knauth, P.; Schoonman, J.; **“Nanostructured Materials: selected synthesis methods, properties and applications”**. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.

- 14 Koch, C.C.; **“Nanostructured Materials: processing, properties and potential applications”**. Noyes Publications, Norwich, 2002.
- 15 Nguyen, P.; Ng, H.T.; Yamada, T.; Smith, M.K.; Li, J.; Han, J.; Meyyappan, M.; **“Direct Integration of Metal Oxide Nanowire in Vertical Field-Effect Transistor”**. *Nano Letters*, v.4, n.4, p.651, 2004.
- 16 Rosoff, M.; **“Nano-Surface Chemistry”**. Marcel Dekker Inc., New York, 2002.
- 17 Yoshimura, M.; Byrappa, K.; **“Hydrothermal processing of materials: past, present and future”**. *Journal of Materials Science*, v.43, n.7, p.2085, 2008.
- 18 Senguttuvan, T.D.; Malhotra, L.K.; **“Sol gel deposition of pure and antimony doped tin dioxide thin films by non alkoxide precursors”**. *Thin Solid Films*, v.289, p.22, 1996.
- 19 Ray, S.C.; Karanjai, M.K. DasGupta, D.; **“Tin dioxide based transparent semiconducting films deposited by the dip-coating technique”**. *Surface and Coating Technology*, v.102, p.73, 1998.
- 20 Hu, W.S.; Liu, Z.G.; Guo, X.L.; Lin, C.; Zhu, S.N.; Feng, D.; **“Preparation of c-axis oriented ZnO optical waveguiding films on fused silica by pulsed laser reactive ablation”**. *Materials Letters*, v.25, p.5, 1995.
- 21 Pompe, T.; Srikant, V.; Clarke, D.R.; **“Acoustoelectric current saturation in c-axis fiber-textured polycrystalline zinc oxide films”**. *Applied Physics Letters*, v.69, p.4065, 1996.
- 22 Kim, H.; Gilmore, C.M.; Horwitz, J.S.; Piqué, A.; Murata, H.; Kushto, G.P.; Schlaf, R. Kafafi, Z.H.; Chrisey, D.B.; **“Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices”**. *Applied Physics Letters*, v.76, n.3, p.259, 2000.
- 23 Koch, M.H.; Hartmann, A.J.; Lamb, R.N.; Neuber, M.; Grunze, M.; **“Self-Texture in the Initial Stages of ZnO Film Growth”**. *Journal of Physical Chemistry B*, v.101, p.8231, 1997.
- 24 Nguyen, H.T., Hartmann, A.J.; Lamb, R.N.; **“Structural Order of Nanocrystalline ZnO Films”**. *Journal of Physical Chemistry B*, v.103, p.4264, 1999.
- 25 Petrou, P.; Singh, R.; Brodie, D.E.; **“The use of ZnO in transparent type MIS solar cells”**. *Applied Physics Letters*, v.35, p.930, 1979.
- 26 Krunk, M.; Melikov, E.; **“Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method”**. *Thin Solid Films*, v.270, p.33, 1995.
- 27 Yoon, K.H.; Cho, J.Y.; **“Photoluminescence characteristics of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique”**. *Materials Research Bulletin*, v.35, p.39, 2000.
- 28 Sernelius, B.E.; Berggren, K.F.; Jin, Z.C.; Hamberg, I.; Granqvist, C.G.; **“Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping”**. *Physical Review B*, v.37, n.17, p.10244, 1988.
- 29 Kim, K.H.; Park, K.C.; Ma, D.Y.; **“Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering”**. *Journal of Applied Physics*, v.81, p.7764, 1997.

- 30 Brinker, C.J.; Scherer, G.W.; **“Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”**. Academic Press, San Diego, 1990.
- 31 Okamura, T.; Seki, Y.; Nagakari, S.; Okushi, H.; **“Preparation of n-ZnO/p-Si Heterojunction by Sol-Gel Process”**. *Japanese Journal of Applied Physics*, v.31, L762, 1992.
- 32 Okamura, T.; Seki, Y.; Nagakari, S.; Okushi, H.; **“Junction Properties and Gap States of ZnO Thin Film Prepared by Sol-Gel Process”**. *Japanese Journal of Applied Physics*, v.31, 9B, p.3218, 1992.
- 33 Nagase, T.; Ooie, T.; Sakakibara, J.; **“A novel approach to prepare zinc oxide films: excimer laser irradiation of sol-gel derived precursor films”**. *Thin Solid Films*, v.357, n.2, p.151, 1999.
- 34 Alvaro, M.; Fornés, V.; Garsía, S.; Garsía, H. J.; **“ Characterization of Highly Luminescent Europium Complexes inside Zeolites”**. *Journal of Physical Chemistry B*, v.102, p.8744, 1998.
- 35 Xu, Q.; Li, L.; Liu, X.; Xu, R.; **“Incorporation of Rare-Earth Complex $\text{Eu}(\text{TTA})_4\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}$ into Surface-Modified Si-MCM-41 and Its Photophysical Properties”**. *Chem. Mater.*, v.14, p.549, 2002.
- 36 Peng, C.; Zhang, H.; Yu, J.; Meng, Q.; Fu, L.; Li, H.; Sun, L.; Guo, X.J.; **“Synthesis, Characterization, and Luminescence Properties of the Ternary Europium Complex Covalently Bonded to Mesoporous SBA-15”**. *Journal of Physical Chemistry B*, v.109, p.15287, 2005.
- 37 Gago, S.; Fernandes, A.; Rainho, J. P.; Sa Ferreira, R. A.; Pillinger, M.; Valente, A. A.; Santos, T. M.; Carlos, L. D.; Ribeiro-Claro, P. J. A.; Gonçalves, I. S. **“Highly Luminescent Tris(β -diketonate)europium(III) Complexes Immobilized in a Functionalized Mesoporous Silica”**. *Chem. Mater.*, v.17, p.5077, 2005.
- 38 Sigoli, F.A.; Brito, H.F.; Jafelicci Jr., M.; Davolos, M.R.; **“Luminescence of $\text{Eu}(\text{III})$ β -diketone complex supported on functionalized macroporous silica matrix”**. *International Journal of Inorganic Chemistry*, v.3, p.755, 2001.
- 39 Streck, W.; Sokolnicki, J.; Legendziewicz, J.; Maruszewski, K.; Reisfeld, R.; Pavich, T.; **“Optical properties of $\text{Eu}(\text{III})$ chelates trapped in silica gel glasses”**. *Opt. Mater.*, v.13, p.41, 1999.
- 40 Lenaerts, P.; Storms, A.; Mullens, J.; D’Haen, J.; Gorller-Walrand, C.; Binnemans, K.; Driesen, K.; **“Thin Films of Highly Luminescent Lanthanide Complexes Covalently Linked to an Organic-Inorganic Hybrid Material via 2-Substituted Imidazo[4,5-f]-1,10-phenanthroline Groups”**. *Chem. Mater.*, v.17, p.5194, 2005.
- 41 Qiao, X.F.; Yan, B.J.; **“Covalently Bonded Assembly of Lanthanide /Silicon-Oxygen Network /Polyethylene Glycol Hybrid Materials through Functionalized 2-Thenoyltrifluoroacetone Linkage”**. *Phys. Chem. B*, v.113, p.11865, 2009.
- 42 Koning, C.; Duin, M.; Van. Pagnouille, C.; **“Strategies for compatibilization of polymer blends”**. *Progress in Polymer Science*, v.23, p.707, 1998.
- 43 Slobodchikov, S.V.; Salikhov, K.M.; Russu, E.V.; **“Longitudinal photoeffect in $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ p-n junctions”**. *Semiconductors*, v.33, n.4, p.421, 1999.

- 44 Purica, M.; Budianu, E.; Rusu, E.; **“Heterojunction with ZnO polycrystalline thin films for optoelectronic devices applications”**. *Microelectronic Engineering*, v. 51, v.2, p.425, 2000.
- 45 Mitra, P.; Chatterjee, A.P.; Maiti, H.S.; **“Chemical deposition of ZnO films for gas sensors”**. *Journal of Materials Science*, v.9, p.441, 1998.
- 46 Yamazaki, O.; Mitsuyu, T.; Wasa, K.; **“ZnO thin-film SAW device”**. *IEEE Trans. Sonics Ultrasonics*, v.SU-27, p.369, 1980.
- 47 Bukowski, T.J.; McCarthy, K.; Teowee, G.; Alexander, T.P.; Uhlmann, D.R.; Dawley, J.T.; Zelinski, B.J.J.; **“Piezoelectric properties of sol-gel derived ZnO thin films”**. *Integrated Ferroelectrics*, v.17, n.1-4, p.339, 1997.
- 48 Zayer, N.K.; Greef, R.; Rogers, K.; Grellier, A.J.C.; Pannel, C.N.; **“In situ monitoring of sputtered zinc oxide films for piezoelectric transducers”**. *Thin Solid Films*, v.352, p.179, 1999.
- 49 Kumar, S.; Drevilton, D.; **“A real time ellipsometry study of the growth of amorphous silicon on transparent conducting oxides”**. *Journal of Applied Physics*, v.65, p.3023, 1989.
- 50 Kobayashi, H.; Mori, H.; Ishida, Y.; Nakato, Y.; **“Zinc oxide/n-Si junction solar cells produced by spray-pyrolysis method”**. *Journal of Applied Physics*, v.77, p.1301, 1995.
- 51 Baik, D.G.; Cho, S.M.; **“Application of sol-gel derived films for ZnO/n-Si junction solar cells”**. *Thin Solid Films*, v.354, p.227, 1999.
- 52 Guo, L.; Yang, S.; Yu, P.; Wang, J.; Ge, W.; Wong, G.K.L.; **“Synthesis and Characterization of Poly(vinylpyrrolidone)-Modified Zinc Oxide Nanoparticles”**. *Chemical Materials*, v.12, p.2268, 2000.
- 53 Gonçalves, G.; Marques, P.A.A.; Neto, C.P.; Trindade, T.; Peres, M.; Monteiro, T.; **“Growth, Structural, and Optical Characterization of ZnO-Coated Cellulosic Fibers”**. *Crystal Growth and Design*, v.9, p.386, 2009.
- 54 Ratkovich, A.; Lee Penn, R.; **“Zinc oxide nanoparticle growth from homogenous solution: Influence of Zn:OH, water concentration, and surfactant additives”**. *Material Research Bulletin*, v.44, p.993, 2009.
- 55 Liu H.G.; Park S.; Jang K.; Zhang W.S.; Seo H.J; Lee Y.; **“Different Photoluminescent Properties of Binary and Ternary Europium Chelates Doped in PMMA”**. *Mat. Chem. Phys.*, v.83, p.84, 2003.
- 56 Vicentini G.; Zinner L.B.; Zukerman-Schpector J.; Zinner K.; **“Luminescence and Structure of Europium Compounds”**. *Coord. Chem. Rev.*, v.196, p.353, 2000.
- 57 Parra D.F.; Mucciolo A.; Brito H.F.; Thompson L.C.; **“Optical Characteristics of the Eu³⁺-β-diketonate Complex doped into Epoxy Resin”**. *Journal of Solid State Chem.*, v.171, p.412, 2003.
- 58 Mucciolo, A.; Parra D.F.; Brito H.F.; **“Propriedades fotoluminescentes de polímeros acrílicos contendo íons de terras raras”**. *Anais 7º Congresso Brasileiro de Polímeros*, v.69, 2003.
- 59 Kumar G. A.; **“Optical Studies of Phthalocyanine Molecules in PMMA Matrix”**. *Material Letters*, v.55, p.364, 2002.

- 60 Rosendo A.; Flores M.; Córdoba G.; Rodríguez R.; Arroyo R.; **“Synthesis Characterization and Luminescence Properties of Tb³⁺ and Eu³⁺-Doped Poly(Acrylic Acid)”**. *Material Letters*, v.57, p.2885, 2003.
- 61 Du C.; Xu Y.; Ma L.; Li W.; **“Synthesis and Fluorescent Properties of Europium-Polymer Complexes Containing Naphthoate Ligant”**. *Journal of Alloys and Compounds*, v.265, 81 (1998).
- 62 Flores M.; Rodríguez R.; Arroyo R.; **“Synthesis and Spectroscopic Characterization of Eu³⁺-doped Poly(Acrylic Acid)”**. *Material Letters*, v.39, p.329, 1999.
- 63 Ohnaga T.; Sato T.; Nagata S.; **“Miscibility and Phase Behavior of Methyl Methacrylate Copolymer and Polycarbonate Blends”**. *Polymer*, v.38, p.1073, 1997.
- 64 Utracki, L.A.; **“Polymer Alloys and Blends”**. Hanser Publishers, Munich, 1989.
- 65 Paul, D.R.; Newman, S.; **“Polymer Blends”**. Academia Press, New York, 1978.
- 66 Agari, Y.; Ueda, A.; Omura, Y.; Nagai, S.; **“Thermal diffusivity and conductivity of PMMA/PC blends”**. *Polymer*, v.38, p.801, 1997.
- 67 Kyu, T.; Saldanha, J.M.; **“Miscible blends of polycarbonate and polymethyl methacrylate”**. *Journal Polymer Science, Part C: Polymer Letter*, v.26, p.33, 1988.
- 68 Mano, E.B.; **“Introdução a Polímeros”**. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1990.
- 69 Elias, H.G.; **“An Introduction to Plastics”**. 1^a ed., VCH, 1993.
- 70 Gorni, A.A.; **“A Evolução dos Materiais Poliméricos ao Longo do Tempo”**. disponível em: http://www.gorni.eng.br/hist_pol.html; acessado em 17 nov. 2009.
- 71 **“A Era dos Plásticos”**. disponível em: <http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/polimeros.html> ; acessado em 10 mar. 2010.
- 72 Kunita, M.H.; **“Enxertia de Metacrilato de Glicidila em Filmes Poliméricos por Processos com Fluidos Supercríticos”**. Tese de Doutorado, Departamento de Química, UEM, 2005.
- 73 Bottenbruch, L.; **“Polycarbonate”**, in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., v.10, Ed. John Willey & sons, New York, 1986.
- 74 <http://chemicalland21.com> ; acessado em 12 out. 2010.
- 75 Muniz, E.C.; **“Miscibilidade e Separação de Fases de Blendas Poliméricas”**. Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 1993.
- 76 Vieira, I.; **“Blendas de poliamida/EPDM ou PET/EPDM-g-AM: Estudos de compatibilidade, cristalinidade, morfologia, propriedades mecânicas e estabilidade térmica”**. Tese de Doutorado, Departamento de Química, UFSC, 2002.
- 77 Chiou, J.S.; Barlow, J.W.; Paul D.R.; **“Miscibility of bisphenol-A polycarbonate with poly(methyl methacrylate)”**. *Journal Polymer Science, Part B: Polymer Physics Edn*, v.25, p.1459, 1987.

- 78 Nishimoto, M.; Keskkula, H.; Paul, D.R.; **“Role of slow phase separation in assessing the equilibrium phase behaviour of PC-PMMA blends”**. *Polymer*, v.32, p.272, 1991.
- 79 Sakellariou, P.; Eastmond, G.C.; **“Phase separation in poly(methyl methacrylate)/polycarbonate blends”**. *Polymer*, v. 34, p. 1528, 1993.
- 80 Kyu, T.; Saldanha, J.M.; **“Phase separation by spinodal decomposition in polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blends”**. *Macromolecules*, v.21, p.1021, 1988.
- 81 Landry, C. J. T.; Henrichs, P. M.; **“The influence of blending on the local motions of polymers. Studies involving polycarbonate, poly(methyl methacrylate), and a polyester”**. *Macromolecules*, v.22, p.2157, 1989.
- 82 Kyu, T.; Saldanha, J.M.; **“Influence of solvent casting on evolution of phase morphology of PC/PMMA blends”**. *Macromolecules*, v.20, p.2840, 1987.
- 83 Nishimoto, M.; Keskkula, H.; Paul, D.R.; **“Miscibility of polycarbonate with methyl methacrylate-based copolymers”**. *Polymer*, v.32, p.1275, 1991.
- 84 Goh, S.H.; **“Thermogravimetric study of the thermal stability of bisphenol-a polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blends”**. *Thermochimica Acta*, v.153, p.423, 1989.
- 85 Butzbach, G.D.; Wendorff, J. H.; **“Polycarbonate-poly(methyl methacrylate) blends: the role of molecular interactions on miscibility and antiplasticization”**. *Polymer*, v.32, p.1155, 1991.
- 86 Viville, P.; Thoelen, O.; Beavouis, S.; Lazzaroni, R.; Lambin G.; Brédas, J. L.; Kolev, K.; Laude, L.; **“Thin films of polymer blends: surface treatment and theoretical modeling”**. *Applied Surface Science*, v.86, p.411, 1994.
- 87 Bonzanini, R.; Giroto, E.M.; Gonçalves, M.C.; Radovanovic, E.; Muniz, E.C.; Rubira, A.F.; **“Effects of europium (III) acetylacetonate doping on the miscibility and photoluminescent properties of polycarbonate and poly(methyl methacrylate) blends”**. *Polymer*, v. 46, p.253, 2005.
- 88 Bonzanini, R.; Dias, D.T.; Giroto, E.M.; Muniz, E.C.; Baesso, M.L.; Caiut, J.M.A.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S.J.L.; Bento, A.C.; Rubira, A.F.; **“Spectroscopic properties of polycarbonate and poly(methyl methacrylate) blends doped with europium (III) acetylacetonate”**. *Journal of Luminescence*, v.117, p.61, 2006
- 89 Bonzanini, R.; **“Obtenção e Caracterização de Blendas PC/PMMA Dopadas com Acetilacetato de Európio (III)”**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, UEM, 2004.
- 90 Dias, D.T.; **“Caracterização Óptica e Térmica de Materiais Poliméricos via Métodos Fototérmicos”**. Tese de Doutorado, Departamento de Física, UEM, 2005.
- 91 Judd, B.R.; **“Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions”**. *Physical Review*, v.127, p.750, 1962.
- 92 Ofelt, G.S.; **“Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions”**. *Journal of Chemical Physics*, v.37, p.511, 1962.
- 93 Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; **“Advanced Inorganic Chemistry”**. John Wiley & Sons, 5^a ed., 1988.

- 94 Disponível: <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02>; acessado em 15 mar. 2010.
- 95 Quirino, W.G.; **“Espectroscopia Óptica de Vidros Tetrafosfatos Dopados com Yb³⁺”**. *Dissertação de Mestrado*, Departamento de Física, UFJF, 2003.
- 96 Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.; **“Chemistry of the elements”**. Pergamon, 1990.
- 97 Disponível: <http://int.ch.liv.ac.uk/Lanthanide>; acessado em: 23 ago. 2008.
- 98 Disponível: <http://www.mrn.gouv.qc.ca/english/mines/minerals/minerals-lanthanides.jsp>; acessado em: 23 ago. 2008.
- 99 Vieira, E.V.; Lins, F.F.; **“Concentração de Minérios de Terras Raras: uma revisão”**. *Série Tecnologia Mineral*, n.73, CETEm/CNPq, Rio de Janeiro, 1997.
- 100 Basset, H.; **“Commission on Nomenclature of Inorganic Chemistry”**. *Journal of American Chemistry Society*, v. 82, p.5523, 1960.
- 101 Steckl, A.J.; Zavada, J.M.; **“Applications of Rare-Earth-Doped Materials”**. *MRS Bulletin*, v.24, n.9, p.33, 1999.
- 102 Huheey, J.E.; **“Inorganic Chemistry-Principles of Structure and Reactivity”**. 3^a ed., Harper & Row, New York, 1983.
- 103 Abrão, A.; **“Química e tecnologia das Terras-Raras”**. *Série Tecnologia Mineral*, n.66, CETEm/CNPq, Rio de Janeiro, 1997.
- 104 Blasse, G.; Grabmaier, B.C.; **“Luminescent Materials”**. Springer-Verlag, Heidelberg, 1994.
- 105 Wilkinson, G.; Gillard, R.D.; McCleverty, J.; **“Comprehensive Coordination Chemistry”**. v.3, Pergamon, Oxford, 1987.
- 106 Diex G.H.; Crosswhite, H.M.; **“The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths”**. *Applied Optics*, v.2, p.675, 1963.
- 107 Carnall, W.T.; Goodman, G.L.; Rajnak, K.; Rana R.S.; **“A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF₃”**. *Argonne National Laboratory, Report, ANL*, v.88, p.8, 1988.
- 108 Atkins, P.W.; **“Physikalische Chemie”**, 2^o ed, VCH, Auflage.
- 109 Whan, R.E.; Crosby, G.A.; **“Luminescence studies of rare earth complexes: Benzoylacetate and dibenzoylmethide chelates”**. *Journal of Molecular Spectroscopy*, v.8, p.315, 1962.
- 110 Kagan, H. B.; **“Frontiers in Lanthanide Chemistry”**. *Chemical Review*, v.102, n.6, p. 1805, 2002.
- 111 Weissman, S.I.; **“Intramolecular Energy Transfer the Fluorescence of Complexes of Europium”**. *Journal of Chemical Physics*, v.10, p.214, 1942.
- 112 Lehn, J.M.; **“Perspectives in Supramolecular Chemistry - From Molecular Recognition towards Molecular Information Processing and Self-Organization”**. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v.29, p.1304, 1990.
- 113 Sabbatini, N.; Guardigli, M.; Lehn, J.M.; **“Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices”**. *Coordination Chemical Review*, v.123, p.201, 1993.
- 114 Richardson, F.S.; **“Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems”**. *Chemical Review*, v.82, p.541, 1982.

- 115 Bauer, H.; Blanc, J.; Ross, D.L.; **“Octacoordinate Chelates of Lanthanides. Two Series of Compounds”**. *Journal of American Chemistry Society*, v.86, p.5125, 1964.
- 116 Quirino, W.G.; **“Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-raras”**. Tese de Doutorado, Departamento de Física, PUC-Rio, 2008.
- 117 Zhang, Long; Hu, Hefang, J.; **“The effect of OH^- on IR emission of Nd^{3+} , Yb^{3+} and Er^{3+} doped tetrphosphate glasses”**. *J. Phys. Chem. Solids*, v.63, p.575, 2002.
- 118 Gurlo, A.; Ivanovskaya, M.; Pfau, A.; Weimar, U.; Göpel, W.; **“Sol-gel prepared In_2O_3 thin films”**. *Thin Solid Films*, v.307, p.288, 1997.
- 119 Aliji, A.N.H.; Bayliss, S.C.; **“A study of the optical, electrical and structural properties of reactively sputtered InO_x and ITO_x thin films”**. *Thin Solid Films*, v.305, p.116, 1997.
- 120 Meng, L.J.; Li, C.H.; Zhong, G.Z.; **“The influence of the concentration of Er^{3+} ions on the characteristics of AC-electroluminescence in ZnS:ErF_3 thin films”**. *Journal of Luminescence*, v.39, p.11, 1987.
- 121 Chopra, K.L.; Das, S.R.; **“Thin Film Solar Cell”**. Plenum Press, New York, 1983
- 122 Osaza, K.; Ye, T.; Aoyagi, Y.; **“Deposition of thin indium oxide film and its application to selective epitaxy for in situ processing”**. *Thin Solid Films*, v.246, p. 58, 1994.
- 123 Kuchibhatla, S.V.N.T.; Karakoti, A.S.; Bera, D.; Sea, S.; **“One dimensional nanostructured materials”**. *Progress in Materials Science*, v.52, n.5, p.699, 2007.
- 124 Pires, F.I.; Joanni, E.; Savu, R.; Zaghete, M.A.; Longo, E.; **“Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline SnO powders”**. *Materials Letters*, v.62, v.2, p.239, 2008.
- 125 Srikant, V.; Clarke, D.R.; **“On the optical band gap of zinc oxide”**. *Journal of Applied Physics*, v.83, n.10, p.5447, 1998.
- 126 Hu, J.; Gordon, R.; **“Deposition of Boron Doped Zinc Oxide Films and Their Electrical and Optical Properties”**. *Journal of Electrochemical Society*, v.139, n.7, p.2014, 1992.
- 127 Tang, W.; Cameron, D.C. **“Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process”**. *Thin Solid Films*, v.238, p.83, 1994.
- 128 González, A.E.J.; Ureta, J.A.S.; Parra, R.S.; **“Optical and electrical characteristics of aluminum-doped ZnO thin films prepared by sol-gel technique”**. *Journal of Crystal Growth*, v.192, p.430, 1998.
- 129 Göppert, M.; Gehbauer, F.; Hetterich, M.; Munzel, J.; Queck, D.; Klingshim, C.; **“Infrared-optical properties of undoped and gallium doped ZnO ”**. *Journal of Luminescence*, v.72, n.4, p.430, 1997.
- 130 Tokumoto, M.S.; Smith, A.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H.; Elkain, E.; **“Effect of In concentration in the starting solution on the structural and electrical properties of ZnO films prepared by the pyrosol process at 450°C ”**. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.273, p.302, 2000.

- 131 Agarwal, G.; Speyer, R.; **“Effect of rate controlled sintering on microstructure and electrical properties of ZnO doped with bismuth and antimony oxides”**. *Journal of Materials Research*, v.12, n.9, p.2447, 1997.
- 132 Natsume, Y.; Sakata, H.; **“Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating”**. *Thin Solid Films*, v.372, p.30, 2000.
- 133 Ozgur, U.; Alivov, Y.I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M.A.; Dogan, S.; Avrutin, V.; Ccho, S.J.; Morkoc, H.; **“A comprehensive review of ZnO materials and devices”**. *Journal of Applied Physics*, v.98, p.041301, 2005.
- 134 Van De Pol, F.C.M.; **“Thin Film ZnO - Properties and Applications”**. *American Ceramics Society Bulletin*, v. 69, n.12, p.1959, 1990.
- 135 Pianaro, S.A.; **“Varistores de ZnO: Fatores determinantes em suas propriedades elétricas”**. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - UFSCAR, São Carlos, 1990.
- 136 Callister Jr., W.D.; **“Ciência e Engenharia de Materiais”**. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2002.
- 137 Gupta, T.K.; **“Application of Zinc Oxide Varistors”**. *Journal of American Ceramics Society*, v.73, n.7, p.1817, 1990.
- 138 Mahan, G.D.; **“Intrinsic defects in ZnO varistors”**. *Journal of Applied Physics*, v. 54, n.7, p.3825, 1983.
- 139 Kohan, A.F.; Ceder, G.; Morgan, D.; **“First-principles study of native point defects in ZnO”**. *Physical Review B*, v.61, n.22, p.15019, 2000.
- 140 Ekimov, A.I.; Onushchenko, A.A.; **“Size quantization of the electron energy spectrum in a microscopic semiconductor crystal”**. *JETP Letters*, v. 40, p.1136, 1984.
- 141 Hung, C.H.; Whang, W.T.; **“Effect of surface stabilization of nanoparticles on luminescent characteristics in ZnO/poly(hydroxyethyl methacrylate) nanohybrid films”**. *Journal of Materials Chemistry*, v.15, p.267, 2005.
- 142 Meulenkamp, E.A.; **“Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles”**. *Journal of Physical Chemistry B*, v.102, p.5566, 1998.
- 143 Woo, B.K.; Chen, W.; Joly, A.G.; Sammynaiken, R.; **“The Effects of Aging on the Luminescence of PEG-Coated Water-Soluble ZnO Nanoparticle Solutions”**. *Journal of Physical Chemistry C*, v.112, n.37, p.14292, 2008.
- 144 Xiong, H.M.; Liu, D.P.; Xia, Y.Y.; Chen, J.S.; **“Polyether-Grafted ZnO Nanoparticles with Tunable and Stable Photoluminescence at Room Temperature”**. *Chemistry of Materials*, v.17, n.12, p.3062, 2005.
- 145 Koch, U.; Fojtik, A.; Weller, H.; Henglein, A.; **“Photochemistry of semiconductor colloids. Preparation of extremely small ZnO particles, fluorescence phenomena and size quantization effects”**. *Chemical Physics Letters*, v.122, p.507, 1985.
- 146 Xiong, H.M.; Wang, Z.D.; Liu, D.P.; Chen, J.S.; Wang, Y.G.; Xia, Y.Y.; **“Bonding Polyether onto ZnO Nanoparticles: An Effective Method for Preparing Polymer Nanocomposites with Tunable Luminescence and Stable Conductivity”**. *Advanced Functional Materials*, v.15, n.11, p.1751, 2005.

- 147 Spanhel, L. Anderson, M.A.; **“Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids”**. *Journal of the American Chemistry Society*, v.113, p.2826, 1991.
- 148 Wu, X.L.; Siu, G.G.; Fu, C.L.; Ong, H.C.; **“Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films”**. *Applied Physics Letters*, v. 78, n.16, p.2285, 2001.
- 149 Vergunna, F.I.; Konivalow, G.A.; *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, v.23, p.712, USSR, 1952.
- 150 Riehl, N.; Ortman, H.Z.; *Elektrochemical*, v.60, p.149, 1956.
- 151 Bylander, E.G.; **“Surface effects on the low energy cathodoluminescence of zinc oxide”**. *Journal of Applied Physics*, v.49, p.1188, 1978.
- 152 Liu, M.; Kitai, A.H.; Mascher, P.; **“Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese”**. *Journal of Luminescence*, v.54, p.35, 1992.
- 153 Eiras, J. A.; **“Sensores: Tecnologias E Aplicações”**. v.1; Disponível: http://br.Geocities.Com/Gildernader/Capitulos/Capitulo2_Materiais_Piezoelétricos.pdf; acessado em: 23 ago. 2008.
- 154 Fan, Z; Lu, J.G.; **“Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties”**. University of California, USA, 2005.
- 155 Khan, Z.; Al-Thabaiti, S.A.; El-Mossalmy, E.H.; Obaid, A.Y.; **“Studies on the kinetics of growth of silver nanoparticles in different surfactant solutions”**. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v.73, p.284, 2009.
- 156 Maria, L.C.S.; Santos, A.L.C.; Oliveira, P.C.; Barud, H.S.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S.J.L.; **“Synthesis and characterization of silver nanoparticles impregnated into bacterial cellulose”**. *Materials Letters*, v.63, p.797, 2009.
- 157 Navale, S.C.; Gosavi, S.W.; Mulla, I.S.; **“Controlled synthesis of ZnO from nanospheres to micro-rods and its gas sensing studies”**. *Talanta*, v.75, p.1915, 2008.
- 158 Zhou, W.D.; Wu, X.; Zhang, Y.C., Zhang, M.; **“Solvothermal synthesis of hexagonal ZnO nanorods and their photoluminescence properties”**. *Materials Letters*, v.61, p.2054, 2007.
- 159 Parker, C.A.; **“Photoluminescence of Solutions”**. Elsevier Publishing Company, New York, 1968.
- 160 Brown, C; Chown, G.; **“Dicionário Internacional de Teologia do Novo Testamento”**. 2ª ed., Vida Nova, São Paulo, 2000.
- 161 Stokes, G.G.; **“On the Change of Refrangibility of Light”**. *Philosophical Transaction of the Royal Society A*, v.142, p.463, 1852.
- 162 Atvars, T.D.Z.; Martelli, C.; **“Espectroscopia de Luminescência”**. disponível em: <http://www.chemkey.com> ; acessado em 07 out. 2008.
- 163 Birks, J.B.; **“Photophysics of Aromatic Molecules”**. Willey-Interscience, Londres, 1970.
- 164 Becquerel, E.; *Annales de Chimie et Physique*, v.9, p.257, 1842.

- 165 Perrin, F.; *Annales de Physique*, v.12, p.2252, Tese de Doutorado, Paris, 1929.
- 166 “*What is luminescence?*”. Disponível:
<http://www.chem.leeds.ac.uk/delights/texts/Appendix.htm> ; acessado em: 25 set. 2008.
- 167 “*Luminescência e Fosforescência*”. Disponível:
<http://www.ufsm.br/gef/Moderna25.htm> ; acessado em 12 jan. 2009.
- 168 Barrow, G.M.; “*Introduction to Molecular Spectroscopy*”. McGraw-Hill, New York, 1962.
- 169 Lacowicz, J.R.; “*Principles of Fluorescence Spectroscopy*”. 2^oed., Kluwer Academic, New York, 1999.
- 170 Chasteen, T.G.; “*Relaxation mechanism for excited state molecules*”. Disponível:
<http://www.shsu.edu/~chemistry/chemiluminescence/JABLONSKI.html>; acessado em: 07 jan. 2009.
- 171 Turro, N.J.; “*Modern Molecular Photochemistry*”. University Science Books, 1991.
- 172 Alam, M.M.; Tonzola, C.J.; Jenekhe, S.A.; “*Nanophase-Separated Blends of Acceptor and Donor Conjugated Polymers. Efficient Electroluminescence from Binary Polyquinoline/Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) and Polyquinoline/Poly(3-octylthiophene) Blends*”. *Macromolecules*, v.36, p.6577, 2003.
- 173 Lee, T.-W.; Park, O. Ok Park; Cho H.N.; Hong, J.-M.; Kim, C.Y.; Kim, Y.C.; “*White emission from a ternary polymer blend by incomplete cascade energy transfer*”. *Synthetic Metals*, v.122, p.437, 2001.
- 174 Camposeo, A.; Mele, E.; Persano, L.; Pisignano, D.; Cingolani, R.; “*Role of doping concentration on the competition between amplified spontaneous emission and nonradiative energy transfer in blends of conjugated polymers*”. *Physical Review B*, v.73, p.165201, 2006.
- 175 Hamadani, B.H.; Natelson, D.; “*Temperature-dependent contact resistances in high-quality polymer field-effect transistors*”. *Applied Physics Letters*, v.84, p.443, 2004.
- 176 Seanor, D.A.; “*Electrical Properties of Polymers*”, Academic Press, 1982.
- 177 Mason, W.T.; “*In fluorescent and luminescent probes for biological activity: a practical guide to technology for quantitative real-time analysis*”. 2^oed., Academic Press, London, 1999.
- 178 Coelho, A.L.; “*Desenvolvimento de procedimento de derivatização fotoquímica para dois glicocorticóides sintéticos (prednisona e triancinolona acetinado) visando à análise espectrofluorimétrica de formulações farmacêuticas*”. Dissertação de Mestrado, PUC-Rio, 2004.
- 179 Ingle, J.D.; “*Spectrochemical Analysis*”. Prentice Hall, New Jersey, 1998.
- 180 Schulman, S.G.; “*Fluorescence and phosphorescence spectroscopy: physicochemical principles and practice*”. Pergamon Press, New York, 1977.
- 181 Jones, C.J.A.; “*Química dos Elementos dos Blocos d e f*”. Bookman, Porto Alegre, 2002.

- 182 Nassar E.J.; Serra, O.A.; Souza-Aguiar, E.F.; **“Troca Iônica no Estado Sólido de Európio³⁺ em Zeólita Y: Influência do Tempo de Reação”**. *Química Nova*, v.02, p.121, 1998.
- 183 Serra O.A.; Nassar E.J.; Calefi P.S.; Rosa I.L.V.; **“Luminescence of a New Tm³⁺ β -diketonate Compound”**. *Journal of Alloys and Compounds*, v.275, p.838, 1998.
- 184 Okamoto, E.; Masui, H.; Muto, K.; Awazu, K.; **“Nonresonant Energy Transfer from Er³⁺ to Yb³⁺ in LaF₃”**. *Journal of Applied Physics*, v.43, p.2122, 1972.
- 185 Judd, B.R.; **“Operator Techniques in Atomic Spectroscopy”**, Princeton University Press, New Jersey, 1998.
- 186 Auzel, F.; **“Multiphonon-assisted anti-Stokes and Stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions”**. *Physical Review B*, v.13, p.2809, 1976.
- 187 Bell, A.G.; **“On the production and reproduction of sound by light”**. *American Journal of Science*, v.120, 1880.
- 188 Rayleigh, L.; **“The Photophone”**. *Nature*, v.23, p.274, 1881.
- 189 Mercadier, M.E.; Hebd, C.R.; *Serv. Academic Scientific*, v.92, p.409, 1881.
- 190 Preece, W.H.; **“On the Conversion of Radiant Energy into Sonorous Vibrations”**. *Proc. Royal Society*, v.31, p.506, 1881.
- 191 Veingerov, M.L.; **“Eine methode der gasanalyse beruhend auf dem optisch-akustischen Tyndal”**. *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, v.19, p.687, 1938.
- 192 Parker, J.G.; **“Optical Absorption in Glass: Investigation Using an Acoustic Technique”**. *Applied Optics*, v.12, p.2974, 1973.
- 193 Rosencwaig, A.; Gersho A.; *Science*, v.190, p.556, 1975.
- 194 Rosencwaig, A.; Gersho A.; **“Theory of the photoacoustic effect with solids”**. *Journal of Applied Physics*, v.47, n.1, p.64, 1976.
- 195 Malandrino, G.; Finocchiaro, S.T.; Rossi, P.; Dapporto, P.; Fragala, I.L.; **“Multifunctional cadmium single source precursor for the selective deposition of CdO or CdS by a solution route”**. *Chemical Communication*, p.5681, 2005.
- 196 Malandrino G.; Blandino M.; Perdicaro, L.M.S.; Fragala, I.L.; Rossi, P.; Dapporto P.; **“A Novel Diamine Adduct of Zinc Bis(2-thenoyl-trifluoroacetate) as a Promising Precursor for MOCVD of Zinc Oxide Films”**. *Inorganic Chemistry*, v.44, n.26, p.9684, 2005.
- 197 Hatakeyama, T.; Quim, F.X.; **“Thermal Analysis – Fundamentals and Applications to Polymer Science”**. *John Wiley & Sons*, 1994.
- 198 Cavalheiro, E.T.G.; Ionashiro, M.; Breviglieri, S.T.; Marino, G.; Chierice, G.O.; **“A Influência de Fatores experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas”**. *Química Nova*, v.18, n.3, p.305, 1995.
- 199 Matos, J.R.; Miyano, M.H.; Siqueira, L.; Moura, M.F.V.; Luiz, J.M.; **“Ilustração da Influência de razão de aquecimento nos resultados de termogravimetria”**. *Química Nova*, v.23, n.1, p.113, 2000.
- 200 Klug, H.; Alexander, L.; **“X-Ray Diffraction Procedures”**. *John Willey and Sons*, New York, 1954.

- 201 Nuffield, E. W.; ***“X-Ray Diffraction Methods”***. John Wiley and Sons; New York, 1986.
- 202 Antolini, F.; Luccio, T.D.; Re, M.; Tapfer, L.; ***“Formation of II-VI Nanocrystals in Polymeric Matrix: Thermolytic synthesis and Structural Characterization”***. *Crystal Research and Technology*, v.40, n.10-11, p.948, 2005.
- 203 Muradian, J; ***“Espectroscopia no Infravermelho”***. Departamento de Química, UEM, Distribuição Interna, 1977.
- 204 Crispim, E.G.; ***“Estudo da Miscibilidade da Blenda Polimérica poli(metacrilato de metila)/poli(acetato de vinila): Influência do Solvente e da Temperatura”***. Dissertação do Mestrado, Departamento de Química, UEM, 1998.
- 205 Silverstein, R.M; Bassler, G.C; Morrill, T.C; ***“Spectrometric Identification of Organic Compounds”***. John Wiley and Sons, 3^o ed., New York, 1974.
- 206 Sócrates, G.; ***“Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies”***, John Wiley & Sons, 3^o ed, 2001.
- 207 Talhavini, M.; Atvars, T.D.Z.; ***“Aquisição de tempos de vida de fosforescência com resolução de fase e sua aplicação ao estudo de relaxações em polímeros”***. *Química Nova*, v.21, n.3, p.332, 1998.
- 208 Lucas, E.F.; Soares, B.G.; Monteiro, E.; ***“Caracterização de Polímeros”***. e-papers, Rio de Janeiro, 2001.
- 209 Rincón, A.; McNeill, I.C.; ***“Thermal degradation of polycarbonate-poly(methyl methacrylate) blends by thermal volatilization analysis”***. *Polymer Degradation and Stability*, v.18, p.99, 1987.
- 210 Heymans, N.; Dequenne, B.; ***“Relationship between conformation and enthalpy or volume relaxation in polycarbonate”***. *Polymer*, v.42, p.5337, 2001.
- 211 Rajendran, S.; Mahendran, O.; Mahalingan, T.; ***“Thermal and ionic conductivity studies of plasticizers PMMA/PVdF blend polymer electrolytes”***. *European Polymer Journal*, v.38, p.49, 2002.
- 212 Brito, H.F.; Malta, O.L.; Menezes, J.F.S.; ***“Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide”***. *Journal of Alloys and Compounds*, v.303-304, p.336, 2000.
- 213 Parra, D.F.; Mucciolo, A.; Brito, H.F.; ***“Green luminescence system containing a Tb³⁺-β-diketonate complex doped in the epoxy resin as sensitizer”***. *Journal of Applied Polymer Science*, v.94, p.865, 2004.
- 214 Deutscher, G.; Zallen, R.; Adller, J.; ***“Percolation Structures and Processes”***. *Annals of the Israel Physical Society*, p.5, 1983.
- 215 Stauffer, D.; ***“Introduction to Percolation Theory”***. Taylor and Francis, 2^a Ed., London, 1992.
- 216 Barra, G.M.O.; Jacques, L.B.; Oréfice, R.L.; Carneiro, J.R.G.; ***“Processing Characterization and Properties of Conducting Polyaniline-Sulfonated SEBS Block Copolymers”***. *European Polymer Journal*, v.40, p.2017, 2004.
- 217 Carnall, W.T.; Fields, P.R.; Rajnak, K.; ***“Spectral intensities of the trivalent lanthanides and actinides in solution. II. Pm³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, and Ho³⁺”***. *Journal of Chemical Physics*, v.49, n.10, 1968.

- 218 Felinto, M.C.F.C.; Tomiyama, C.S.; Brito, H.F.; Teotonio, E.E.S.; Malta, O.L.; **“Synthesis and Luminescent Properties of Supramolecules of β -diketonate of Eu (III) and Crown Ethers as Ligands”**. *Journal of Solid State Chemistry*, v.171, p.189, 2003.
- 219 McNemar, C.W.; Horrocks Jr., W.D.; **“The Resolution of Laser-Induced Europium(III) Ion Excitation Spectra Through the Use of the Marquardt Nonlinear Regression Method”**. *Applied Spectroscopy*, v.43, p.816, 1989.
- 220 Liu, H.G.; Feng, X.S.; Jang, K.; Kim, S.; Won, T.J.; Cui, S.; Lee, Y.I.; **“Influence of compositions and ligands on photoluminescent properties of Eu(III) ions in composite europium complex/PMMA systems”**. *Journal of Luminescence*, v.127, p.307, 2007.
- 221 Kirby, A.F.; Förster, D.; Richardson, F.S.; **“Comparison of ${}^7F_J \leftarrow {}^5D_0$ emission spectra for Eu(III) in crystalline environments of octahedral, near-octahedral, and trigonal symmetry”**. *Chemical Physics Letters*, v.95, p.507, 1983.
- 222 Kirby, A.F.; Richardson, F.S.; **“Detailed analysis of the optical absorption and emission spectra of europium (3+) in the trigonal (C3) Eu(DBM)₃.H₂O system”**. *Journal of Physical Chemistry*, v.87, p.2544, 1983.
- 223 Velasco, D.S.; de Moura, A.P.; Medina, A.N.; Baesso, M.L.; Rubira, A. F.; Cremona, M.; Bento, A. C.; **“Preparation, characterization, and spectroscopic properties of PC/PMMA doped blends: study of the effect of rare-earth doping on luminescence, quenching rate, and lifetime enhancement”**. *Journal of Physical Chemistry B*, v.114, p.5657, 2010.
- 224 Martins, T.S.; Isolani, P.C.; **“Rare earths: industrial and biological applications”**. *Química Nova*, v.28, p.111, 2005.
- 225 Polman, A.; **“Erbium implanted thin film photonic materials”**. *Journal of Applied Physics*, v.82, p.1, 1997.
- 226 Slooff, L.H.; Van Blaaderen, A.; Hebbink, G.A.; van Veggel, F.C.J.M.; Reinhoudt, D.N.; Hofstraat, J.W; **“Rare-earth doped polymers for planar optical amplifiers”**. *Journal of Applied Physics*, v.91, p.3955, 2002.
- 227 Fonseca, R.S.; Flores, M.; Rodrigues, T.R.; Hernández, J.; Muñoz, F.A.; **“Evidence of energy transfer in Er³⁺-doped PMMA-PAAc copolymer samples”**. *Journal of Luminescence*, v.63, p.327, 2001.
- 228 Xiong, M.H.; Zhao, X.; **“New Polymer–Inorganic Nanocomposites: PEO–ZnO and PEO–ZnO–LiClO₄ Films”**. *Journal of Physical Chemistry B*, v.105, p.10169, 2001.
- 229 Abdulla, M.; Morimoto, T.; Okuyama, K.; **“Generating Blue and Red Luminescence from ZnO/Poly(ethylene glycol) Nanocomposites Prepared Using an In-Situ Method ”**. *Advanced Functional Material*, v.13, p.800, 2003.
- 230 Abdulla, M.; Lenggoro, I.W.; Okuyama, K.; **“In Situ Synthesis of Polymer Nanocomposite Electrolytes Emitting a High Luminescence with a Tunable Wavelength”**. *Journal of Physical Chemistry B*, v.107, p.1957, 2003.
- 231 Tokumoto, M.S.; Briois, V.; **“Preparation of ZnO Nanoparticles: Structural Study of the Molecular Precursor”**. *Journal of Sol-Gel Science & Technology*, v.26, p.547, 2003.

- 232 Sakohara, S.; Ishida, M.; Anderson, M.A.; **“Visible Luminescence and Surface Properties of Nanosized ZnO Colloids Prepared by Hydrolyzing Zinc Acetate”**. *Journal of Physical Chemistry B*, n.102, p.10169, 1998
- 233 Pandiarajan, S.; Umadevi, M.; Sasirekha, V.; Rajaram, R.K.; Ramakrishnan, V.; **“FT-IR and FT-Raman spectral studies of bis(L-proline) hydrogen nitrate and bis(L-proline) hydrogen perchlorate”**. *Journal of Raman Spectroscopy*, v.36, p.950, 2005.
- 234 Smith, C.A.; Lee, H.W.H.; Leppert, V.J.; Risbud, S.H.; **“Ultraviolet-blue emission and electron-hole states in ZnSe quantum dots”**. *Applied Physics Letter*, v.75, p.1688, 1999.
- 235 Kong, Y.C.; Yu, D.P.; Zhang, B.; Fang, W.; Feng, S.Q.; **“Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach”**. *Applied Physics Letter*, v.78, p.407, 2001.
- 236 Zhao, Y.-N.; Cao, M.-S.; Li, J.-G.; Chen, L.-J.; **“A general combustion approach to multipod ZnO and its characterization”**. *Journal of Material Science*, v.41, p.2243, 2006.

APÊNDICE I

Produção Científica Gerada Durante o Doutorado

Preparation, Characterization, and Spectroscopic Properties of PC/PMMA Doped Blends: Study of the Effect of Rare-Earth Doping on Luminescence, Quenching Rate, and Lifetime Enhancement

D. S. Velasco,¹ A. P. de Moura,¹ A. N. Medina,¹ M. L. Baesso,¹ A. F. Rubira,¹ M. Cremona,³
and A. C. Bento^{*,1}

Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo 5790,
87020-900, Maringá, Paraná, Brazil, Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá,
Avenida Colombo 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brazil, and Departamento de Física, Pontifícia
Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marques S. Vicente 225, 22453-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Received: October 2, 2009; Revised Manuscript Received: March 3, 2010

Optical properties of highly transparent blends formed by bisphenol A polycarbonate (PC) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) and doped with either europium(III) thenoyltrifluoroacetone hydrate [Eu(TTA)₃-hydrate] or terbium(III) acetylacetonate hydrate [Tb(ACAC)₃-hydrate] were studied. From the absorption/emission spectra (200 to 800 nm), percolation limits of less than 0.4 wt/wt% for Eu and above 0.7 wt/wt% for Tb were found. Lifetimes for 20/80 and 60/40 Tb-doped blends were from 1.0 to 1.5 ms, respectively, about 5 times longer than for a similar blend prepared with Langmuir–Blodgett film. For blends doped with Eu, the lifetimes were from 0.4 to 0.8 ms, almost double that for the pure complex. The results indicated interactions between the PC/PMMA blends and the rare-earth ion complex. Particularly, photoluminescent spectra evidenced the incorporation of the Eu³⁺ and Tb³⁺ ions into the blend, with quenching observed near 1.0 wt/wt%, except for the 20/80 blend doped with Eu ion, in which luminescence increased to 5 wt/wt%.

1. Introduction

The past decade has seen increasing interest in doped or codoped materials for laser development, including transparent vitroceraamics,¹ phosphor materials based on metal complexes as well as luminescent concentrators for solar cells,^{2,3} electro-optical devices dependent on polarizing emitters,⁴ and other devices such as planar light emitters⁵ and blue-shifted emitters.⁶ There is also great interest in optical telecommunication amplifiers, where light is used to transport information, and optical gain is always welcomed.⁷ Rare-earth (RE)-doped inorganic crystals are suitable materials for this purpose and a wide variety of other applications. However, some of them may present serious limitations in terms of their mechanical properties, processability, and chemical and physical stability. In addition, they show limited solubility, and their pure complexes can absorb moisture from the air and form clusters, resulting in luminescence quenching at relatively low concentrations.

These factors make the pure complexes highly promising for photophysical applications, but limit their practical use. In order to overcome these shortcomings, RE ions are usually synthesized with appropriate ligands that make it possible to incorporate them into organic, inorganic, or hybrid organic/inorganic matrices. Zeolites,⁸ mesoporous materials,^{9–11} sol–gel silica or organically modified silicates (ORMOSIL),^{12–14} and polymers¹⁵ are the most common hosts, and have been investigated in recent years. The proper incorporation of an RE complex into organic polymers represents an ideal and extremely versatile approach to generate such hybrid materials.

It is known that for RE ions, shielding of the electrons from the 4f shell partially filled and surrounded by completely filled 5s and 5p shells may confer special optical properties. Trivalent RE ions with a partially filled 4f shell have energy levels of equal parity, so that electric dipole transition is forbidden by Laporte's rule. This group includes terbium (Tb), europium (Eu), and erbium (Er), among other trivalent RE ions. For a solid with some energy levels represented by quantum levels labeled by odd-parity wave functions, the existence of a small degree of overlapping makes the transition unlikely to occur. For this reason, the cross sections for absorption and emission for these RE ions are small, resulting in longer lifetimes on the order of milliseconds. The degenerate 4f levels may be split by a local electric field around the RE ion, by means of the Stark effect. However, the shielding effect of 5s and 5p on the 4f levels may result in a small-magnitude split, and therefore, narrow emission lines are expected, as well as a small bias from the host material on the emission wavelength.¹⁶

Eu(III) and Tb(III), two of the most important elements among the lanthanides, with β -diketones (or other ligands that can absorb and transfer energy to the central metal) provide very strong luminescence due to increased absorbability.^{17–20} Because of the narrow f–f transition, good sensitization of Eu³⁺ and Tb³⁺ luminescences can be achieved through the antenna effect,¹⁷ where the absorbing energy is efficiently transferred to the ions. Europium(III) thenoyltrifluoroacetone hydrate [Eu(TTA)₃-hydrate] and terbium(III) acetylacetonate hydrate [Tb(ACAC)₃-hydrate] are used as RE sources in polymeric matrices. They show luminescent properties due to the energy transfer between their ligand triplet state and the emitter ⁵D₀ level of Eu³⁺ and also between the emitter ³D₁ level of Tb³⁺. Moreover, thenoyltrifluoroacetone and acetylacetonate anions

* Corresponding author. E-mail: acbento@uem.br.

¹ Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá.

² Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá.

³ Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

1 Determination of thermal diffusivity of the isolated tomato periderm 2 at different stages of ripeness by means of the frequency-domain 3 open photoacoustic cell approach

4 Daniel Soares Velasco,¹ Mauro Luciano Baesso,¹ Antonio Neto Medina,¹ Dane Bicanic,²
5 Rob Koehorst,² Justin van der Hooft,² and Antonio Carlos Bento^{1,3}

6 ¹Departamento de Física, Laboratório de Espectroscopia Fotoacústica, Universidade Estadual de Maringá,
7 Av. Colombo 5790, Maringá-Paraná, Brazil

8 ²Laboratory of Biophysics, Wageningen University, Dreijenlaan 3, 6703 HA Wageningen, The Netherlands

9 (Received 14 April 2010; accepted 22 November 2010; published online xx xx xxxx)

AO:
#1

10 The frequency-domain open photoacoustic cell (OPC) approach was used to determine room
11 temperature thermal diffusivity of skins (pericarps) from the raw tomatoes (*Lycopersicon esculentum*
12 *Mill.*) characterized by the three different stages of ripeness (from immature-green to a mature-red).
13 Periodically interrupted 532 nm laser radiation was used to heat the dry tomato skins, typically 10
14 mm in diameter and up to 68 μm thick; the modulating frequency f varied from 8 to 150 Hz.
15 Initially, a combined OPC-model that takes into account both, the thermoelastic bending and the
16 effect of thermal diffusion (TD) has been applied. Preliminary results showed that until at least 40
17 Hz, the effect of TD dominates; above this value the combined model fits the experimental data only
18 poorly. For this reason a less complex OPC-TD approach was applied to all investigated skins
19 instead, which predicts an exponential decrease for the amplitude of measured photoacoustic signal
20 S with increasing f . For a specimen that is simultaneously opaque and thermally thick, S depends on
21 f as $S \sim \exp(-b f^{1/2})$ where b is a fitting parameter. The S versus f plot enables one to deduce the
22 numerical value for b which, on its turn allows for the assessment of skin's thermal diffusivity α .
23 Thermal diffusivities obtained for the immature green, orange, and red skins (periderms) are 9.9
24 $\times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $7.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, and $4.6 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectively; the uncertainty was
25 typically 5% of the measured value. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3530735]

27 I. INTRODUCTION

28 Directly from their production, processing, and con-
29 sumption, food materials are subjected to various physical,
30 mechanical, biological, and thermal processes. As an ex-
31 ample, thermal properties of foods are often needed to esti-
32 mate the thermal load during the storage and are also very
33 important in simulating the heat transfer during thermal
34 treatment of foods.¹ In general, thermal properties of foods
35 can be estimated if their compositions (the fraction of pro-
36 tein, water, solids, fat, carbohydrates, ash, etc.) are known.
37 Thermal conductivity k ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$), thermal diffusivity
38 α ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), and thermal effusivity e ($\text{J m}^{-2} \text{K}^{-1} \text{s}^{-1/2}$) are the
39 three dynamic thermophysical parameters unique to each
40 material. Thermal diffusivity α is related to thermal conduc-
41 tivity k through the relationship $\alpha = k / \rho c$ where ρ is the
42 mass density and c is the specific heat at a constant pressure.
43 The composition, the temperature,² the changes in micro-
44 structural variables, and specific processing conditions are
45 known to affect the thermal diffusivity. Thermal effusivity
46 (also termed heat penetration coefficient, contact coefficient,
47 or thermal admittance) is defined as $e = (k \rho c)^{1/2}$
48 $= \rho c \alpha^{1/2}$. Although effusivity plays a dominant role in
49 transient processes that involve surface cooling or heating
50 this quantity is still relatively unknown.

51 Various approaches to assess food's thermal diffusivity

have been proposed in the course of years. One among the
most recent ones is a rapid, reliable, and a user friendly tech-
nique that was validated on foods derived from thermally
processed tomatoes.³ The obtained thermal diffusivity
proved useful in designing both, the sterilization and pasteur-
ization processes, as well as in controlling the transport, stor-
age and the distribution of foods. Another class of the newly
emerging techniques capable of accurate and rapid determina-
tion of thermophysical parameters, is that of the photother-
mal (PT) methods;⁴ most frequently used are the photoacoustic
spectroscopy and several of its variants.^{5,6} Strangely
enough, the PT methods have remained practically unknown
to the food and process engineers so far. Buys *et al.*⁷ used the
photoacoustic to determine thermal diffusivity of periderm
originating from potatoes grown in different soils. The feasi-
bility of the PT beam deflection method (also known as a
"mirage technique") to determine thermal diffusivity of in-
tact beans characterized by varying hydration levels has been
successfully demonstrated by Brown *et al.*⁸ a positive cor-
relation between thermal diffusivity and the water content of
beans was found. The extent of the correlation between the
thermal diffusivity and the viscosity of the instant corn dry
masa flour (commeal dough, actually a corn flour soaked
with water and used for cooking Mexican tortillas) was es-
tablished in the photoacoustic study conducted by Yanez-
Limon *et al.*⁹ Other interesting results obtained by the PAS
include some additional properties of biological materials,
fungi in tomatoes,¹⁰ emission of ethylene by papaya,¹¹ and

AO:
#2

^aElectronic mail: abento@uem.br.

[AI-3] Artigo submetido à revista *Journal of Physichal Chemistry B*
Em fase de apreciação.

Obtaining of composite ZnO/PET by supercritical carbon dioxide medium

Marcos R. Mauricio¹, Fernando C. G. Manso², Marcos H. Kunita¹, Daniel S. Velasco³, Antonio C. Bento³, Edvani C. Muniz¹, Gizilene M. de Carvalho¹, Adley F. Rubira^{1*}

¹ Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Química/ Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos – UEM/DQI/GMPC – Maringá – PR - Brasil

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná- UTFPR - Campo Mourão - PR - Brasil

³ Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Física, Maringá – PR – Brasil.

Phone: 55 44 3261 3686

Fax: 55 44 3261 3684

E-mail: afrubira@uem.br

Abstract

Composite zinc oxide (ZnO) and poly(ethylene tereftalate) (PET) was obtained using supercritical fluid deposition (SCFD) approach. The precursor of zinc was solubilized in the carbon dioxide supercritical (scCO₂) and impregnated in PET films. The PET film with the Zn precursor was chemically treated using hydrazine alcoholic solution to the obtaining of the ZnO/PET composite. The composite was characterized by photoacoustic spectroscopy UV-Vis, photoluminescent emission at room temperature and scanning electron microscopy. The ZnO generated using hydrazine present a spherical shape with strong photoluminescence emission at 390 nm indicating the formation of well organized ZnO phase.

Keywords: PET film, ZnO, supercritical fluid, luminescence.

1. Introduction

Zinc oxide (ZnO) is explored for several applications due its optical and electrical properties. ZnO is a semiconductor, possessing band gap energy of 3.37 eV at room temperature, and it shows good chemical stability and it can absorbs UV below 380 nm being transparent to visible radiation [1,2]. The ZnO is applied in composites with different polymers. These composites can be used in the preparation of LEDs, gas sensors, solar cells and other optics and electric devices.

There are different ways to synthesize ZnO/polymer nanocomposites. A common approach is the doping of polymers with different amounts of ZnO previously synthesized. This simple approach is efficient, however the control of the inorganic

[AI-4] Artigo em fase de preparo – previsão para submissão em Agosto/2011.

Synthesis and characterization of ZnO/Acrylic copolymer composites prepared by *in situ* process using hydrazine

D.S. Velasco^a, M.R. Mauricio^b, M.H. Kunita^b, G.M. Carvalho^b, A.N. Medina^a, M.L.Baesso^a, A.F. Rubira^b, A.C. Bento^{a,*}

^a GEF, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, 87020-900, Maringá, Paraná. Brazil.

^b GPMC, Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, 87020-900, Maringá, Paraná. Brazil.

* corresponding author: ACBENTO@UEM.BR

ABSTRACT

Zinc Oxide (ZnO) is a wide bandgap semiconductor with a direct bandgap of 3.32eV at room temperature, being a candidate material for a wide range of applications. ZnO/Acrylic copolymers films were synthesized from Poly(ethylene glycol) Dimethacrylate (PEGDMA) and Poly(propylene glycol) Diacrylate (PPGDA) using different concentrations of the zinc thenoyltrifluoroacetate [Zn(TTA)₂] precursor. The ZnO precursor embedded in the copolymer matrix was *in situ* reduced to ZnO nanoparticles by using hydrazine. X-Ray Diffraction results confirm the formation of high purity ZnO nanoparticles. The high intensity emission band at 391 nm strongly suggest the formation of ZnO nanoparticles free of structural defects.

PACS#:

Keywords: Copolymers; Zinc Oxide nanoparticle; Photoacoustic spectroscopy; Photoluminescence spectroscopy.