



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

DHIEGO MARADONA ARRUDA COELHO

**NOVOS GÉIS METAL-ORGÂNICOS (MOG) CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS:
DA SÍNTESE ÀS PROPRIEDADES LUMINESCENTES E REOLÓGICAS**

Recife
2017

DHIEGO MARADONA ARRUDA COELHO

**NOVOS GÉIS METAL-ORGÂNICOS (MOG) CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS:
DA SÍNTSE ÀS PROPRIEDADES LUMINESCENTES E REOLÓGICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos parciais para a obtenção do título de mestre em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Recife

2017

Catalogação na fonte

Bibliotecária Elaine Freitas CRB4-1790

C672n Coelho, Dhiego Maradona Arruda

Novos géis metal-orgânicos (MOG) contendo íons lantanídeos: da síntese às propriedades luminescentes e reológicas / Dhiego Maradona Arruda Coelho . – 2017.

92 f. Fig.,tab.

Orientador: Severino Alves Júnior

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental . Recife, 2017

Inclui referências e apêndice.

1. Síntese hidrotérmica. 2. Ácido iminodiacético . 3.Ácido benzóico 3(1H-imidazol-2-il). 4. Ácido carboxílico-2-imidazol-1H. I. Alves Júnior, Severino. (Orientador). II. Título.

DHIEGO MARADONA ARRUDA COELHO

**NOVOS GÉIS METAL-ORGÂNICOS (MOG) CONTENDO ÍONS
LANTANÍDEOS: DA SÍNTSESE ÀS PROPRIEDADES
LUMINESCENTES E REOLÓGICAS**

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

Aprovado em: 29/08/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Severino Alves Junior (orientador)
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Profa. Ingrid Tavora Weber
Universidade de Brasília
Instituto de Química

Prof. Ricardo Oliveira da Silva
Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

À minha esposa Layla Fernanda, pelo amor, companheirismo, e cuidado.

Aos meus pais Luís e Nilva, meus irmãos, Gathêgo e Kanhedo, e a minha sogra M^a Dinalva, pelo incentivo, confiança e por sempre acreditarem no meu potencial.

Ao professor Francisco Lemos pelas orientações na graduação, pelo cuidado e pelo incentivo de sonhar alto.

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela sabedoria, força, e por sempre estar presente em minha vida me abençoando de forma sobrenatural.

À minha esposa Layla Fernanda, pelo amor, carinho e por sempre ter estado ao meu lado em cada etapa dessa jornada, mesmo nos momentos difíceis.

Ao meu amigo, ex-orientador, pai e companheiro de Jornada acadêmica, Professor Dr. Francisco Lemos, por todo o incentivo e apoio.

À minha mãe Nilva e meu pai Luís pelo incentivo e apoio.

Ao orientador Dr. Severino Alves Júnior, pela dedicação, incentivo, paciência, e por ter sempre ter mostrado disposição, força de vontade em ajudar.

Ao laboratório de combustíveis (LAC), por ter cedido seu espaço para as inúmeras análises de infravermelho em especial a Shirlely Ferreira, Carol Maia e Vanessa Lima por ter sempre me recebido de bom grado.

A todos os amigos e colegas do BSTR que contribuíram para o avanço do trabalho, Cécilia (Ciça), Cícero (Ciço), Rodrigo, Amanda, Suelle, Guilherme Coimbra, Valeria Rejane, Janine, Marcela Albino, Leandro Azevedo, Roberta, Marcos de Paula (Bacana), Ivaldo, Rafael, Ricardo, Yago, Talita, Janílson, Sullen, Dominique, Yuri, Arturo.

A Leonis Lourenço da Luz, agradeço pela paciência, compreensão e por todo apoio desde o princípio nos ensaios experimentais, tratamento de dados e as inúmeras discussões dos resultados.

Todos os membros do PG Jóias Preciosas, Jonas, Valdênia, Thiago, Fernanda, Cauan, Beatriz, Jairo, Rejane, Rebeca, Jamile, Joabe, Edilene, Júlio, Julinha, Diego Guerra, Diego Henrique, Marcos, Wilma, Lucas e Laurinha.

A todos os familiares, amigos e irmãos em Cristo, pelo apoio, torcida e intercessão.

Pela minha guerreira Lander que me trouxe até Recife.

À Eliete da central analítica nas análises de Uv-Vis.

A UFPE, pela infraestrutura disponibilizada.

A Capes pelo apoio bolsa concedida.

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, caracterização e propriedades espectroscópicas e reológicas de géis e mix-géis (mistura de ligantes) com as combinações dos ligantes ácido iminodiacético (IDA), ácido benzóico 3(1H-imidazol-2-il) (IBA) e, IDA e ácido carboxílico-2-imidazol-1H (ICA), nas proporções 5 e 25 % utilizando os íons Ln^{3+} (Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}). A análise termogravimétrica exibiu três eventos principais de perda de massa, que estão relacionados à perda de água de hidratação e de coordenação e degradação da matriz orgânica. Os espectros de infravermelho foram evidenciados através das mudanças nas energias de ocorrência das vibrações de estiramento $\nu(\text{C=O})$ em 1711 cm^{-1} deslocando para 1583 cm^{-1} indicando à coordenação os íons Ln^{3+} . O comportamento reológico no modo de escoamento com taxa de deformação de 0 a 200 s^{-1} , os géis e mix-géis comportaram-se com pseudoplásticos nos teores e temperatura estudada, observando menor taxa de deformação para os mix-géis. No Modo oscilatório as amostras apresentaram propriedades mecânicas com o módulo de armazenamento (G') aumentando com a frequência, enquanto o módulo de dissipação (G'') teve pouca variação, caracterizando um sólido viscoelástico. O gel de IDA e Gd (GGd) apresentou emissão nas faixas ultravioleta (UV) e visível (VIS). Os mix-géis com Gd^{3+} apresentaram emissão característica tanto do IDA quanto do IBA ou ICA. Verificou-se ainda a perda da emissão no UV, devido aos altos coeficientes de extinção molar dos ligantes IBA e ICA. Os espectros de emissão dos géis e mix-géis com íons Eu^{3+} e Tb^{3+} apresentaram bandas finas relacionadas às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (onde, $J = 0\text{-}4$) e ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (onde, $J = 6\text{-}0$), respectivamente. Os mix-géis com íons Eu^{3+} e os ligantes IBA e ICA apresentaram aumento na intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e na componente stark em 703 nm da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ com o aumento do teor de ligantes. Através do perfil espectral os compostos contendo os íons Eu^{3+} sugerem que estes ocupam um ambiente de baixa simetria. O comportamento biexponencial de decaimento radiativo sugere que os íons Eu^{3+} ocupam dois ambientes de coordenação distintos. Os íons Tb^{3+} exibiram também suas transições características e com comportamento biexponencial complementando com que foi observado para os íons Eu^{3+} .

Palavras Chaves: Ácido iminodiacético. Ácido benzóico 3(1H-imidazol-2-il). Ácido carboxílico-2-imidazol-1H. Mix-gel. Lantanídeos.

ABSTRACT

The present work describes microwave-assisted hydrothermal synthesis, spectroscopic and rheological properties and characterization of gels and mix-gels with the combinations of iminodiacetic acid (IDA), 3(1H-Imidazol-2-yl) benzoic acid (IBA), IDA and c1H-Imidazole-2-carboxylic acid in proportions 5, 25 and 50%, which use the Eu³⁺, Gd³⁺ and Tb³⁺ ions as the metal centers. The thermogravimetric analysis showed three mass loss main events related to water loss (hydration and coordination) and degradation of the organic matrix. Infrared spectroscopy allowed the visualization of the changes in the bands related to the vibrations of the bond related to the coordination of the ligands to the lanthanide ion, evidenced by the changes in the energies of occurrence of the stretching vibrations ν (C = O) in 1711 cm⁻¹. In the rheological behavior in the test of flow with rate of deformation of 0 to 200 s⁻¹ the gels and mix-gels display pseudoplastic behavior in the proportions and temperature studied, being observed a lower rate of deformation for the mix-gels. In the oscillatory test the samples presented mechanical aspects with the storage modulus (G') increasing with frequency, while the dissipation modulus (G'') had little variation. Thus, exhibiting mechanical properties of viscoelastic solid, since the values of G' were greater than G''. The GGd gel luminescence presented tunable emission for the ultraviolet (UV) and visible (VIS) bands. The Gd³⁺ mix-gels showed characteristic emission from either IDA or IBA or ICA. In addition, the UV emission loss was verified due to the high molar extinction coefficients of the IBA and ICA binders. The emission spectra of the gels and mix-gels with Eu³⁺ and Tb³⁺ ions presented thin bands related to the transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (where, J = 0-4) and $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (where, J = 6-0), respectively. The mix-gels with Eu³⁺ ions showed increase in the intensity of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ transition and the stark component at 703 nm of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ transition with increased doping. The spectral profile presented for the compounds containing Eu³⁺ ions suggests that they occupy an environment of low symmetry. The biexponential behavior presented for the radiative decay curve, suggests that Eu³⁺ ions occupy two distinct coordination environments. The Tb³⁺ ions also exhibited relative intensity and transitions with fine structure and biexponential behavior complementing with what was observed for Eu³⁺ ions.

Keywords: Iminodiacetic acid. 3(1H-Imidazol-2-yl) benzoic acid. 1H-Imidazole-2-carboxylic acid, Mix-gel. Lanthanides.

SÚMARIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS.....	14
2.1	Objetivo geral.....	14
2.2	Objetivos específicos.....	14
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
3.1	Definição e classificação de colóides.....	15
3.2	Géis.....	16
3.2.1	Classificação dos Géis.....	17
3.2.2	Géis com o ligante ácido iminodiacético.....	18
3.2.3	Aplicações.....	19
3.3	Reologia.....	20
3.4	Luminescência dos íons lantanídeos.....	24
3.5	Efeito antena.....	27
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	29
4.1	Reagentes.....	29
4.2	Parte Experimental.....	29
4.2.1	Síntese dos géis GLn.....	29
4.2.2	Síntese dos mix-géis.....	30
4.2.3	Obtenção dos Criogéis.....	30
4.3	Instrumentação.....	30
4.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	30
4.3.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR).....	30

4.3.3	Espectroscopia de absorção na região ultravioleta-visível (UV-VIS).....	31
4.3.4	Espectroscopia de Luminescência.....	31
4.3.5	Reometria.....	31
4.3.6	Difração de Raios-X de pó (DRX).....	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
5.1	Caracterizações dos sistemas para os géis puros (GEu, GTb e G-Gd) e Mix-Géis (GEu-IBA5% e GEu-IBA25%).....	33
5.1.1	Difração de Raio-X.....	34
5.1.2	Análise Termogravimétrica.....	35
5.1.3	Espectroscopia de Infravermelho.....	40
5.1.4	Propriedades Reológicas.....	45
5.1.5	Propriedades Fotoluminescentes.....	47
5.1.5.1	<i>Fotoluminescência dos géis GEu, GTb e GGd.....</i>	47
5.1.5.2	<i>Fotoluminescência dos mix-géis GEu-IBA5% e GEu-IBA25%.....</i>	58
5.1.5.3	<i>Fotoluminescência dos mix-géis GTb-IBA5% e GTb-IBA25%.....</i>	62
5.1.5.4	<i>Fotoluminescência dos mix-géis GGd-IBA5% e GGd-IBA25%.....</i>	64
5.2	Caracterizações dos sistemas mix-géis (GEu-ICA5% e GEu-ICA25%).....	65
5.2.1	Análise Termogravimétrica.....	65
5.2.2	Propriedades Reológicas.....	68
5.2.3	Propriedades Fotoluminescentes.....	70
5.2.3.1	<i>Fotoluminescência dos mix-géis GEu-ICA5% e GEu-ICA25%.....</i>	70
5.2.3.2	<i>Fotoluminescência dos mix-géis GTb-ICA5% e GTb-ICA25%.....</i>	74

5.2.3.3	<i>Fotoluminescência dos mix-géis GGd-ICA5% e GGd-ICA25%.....</i>	76
6	CONCLUSÕES.....	78
7	PERSPECTIVAS.....	79
	REFERÊNCIAS.....	80
	APÊNDICE A- ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA DOS GÉIS E MIX-GÉIS.....	90

1 INTRODUÇÃO

Os hidrogéis tem despertado interesse dos cientistas nos últimos anos, por apresentar aplicabilidade em setores industriais, bem como a indústria alimentícia, cosméticos, farmacêutica, biomédica, dispositivos ópticos, sensores, engenharia de tecidos, tratamento de águas residuais, agricultura, antissépticos, materiais magnéticos, entre outras aplicações (NIE et al., 2004; SUN et al., 2005; SCHEXNAILDER e SCHMIDT, 2009; SAMAI e BIRADHA, 2012; SILVA et al., 2017). Os MOGs (géis metal-orgânicos) têm atraído cada vez mais o interesse dos pesquisadores devido sua diversidade na coordenação metal-ligante, sendo muito útil no processo de automontagem e microestruturas de géis, e por terem uma diversidade de aplicações como sensores, adsorção de gás, catálise, reações redox, leds, e entrega de drogas (XUE et al., 2015; SILVA et al., 2017).

A formação de um gel representa um equilíbrio entre os componentes a serem dissolvidos e formar agregados, o que torna-se relevante no caso da água como solvente porque o processo de automontagem deve competir com uma rede dinâmica e o agrupamento de ligações de hidrogênio na solução aquosa (HAMILTON et al., 2011). A capacidade de armazenamento de água dos hidrogéis está intimamente relacionada à presença de grupos hidrofílicos (amida, amino, carboxílico, hidroxila, etc.). O teor de água de um hidrogel proporciona características físico-químicas únicas, que podem assemelhar-se às de tecidos vivos, mais do que qualquer outra classe de materiais biossintéticos (MERINO et al., 2015).

Gaharwar et al. (2014) obtiveram hidrogéis a partir de uma solução contendo nano plaquetas de silicato e polietilenoglicol (PEG) acrilato, com a formação de ligações cruzadas pela ação da radiação ultravioleta (UV) como podem se visto na Figura 1.1(a) e (b), respectivamente.

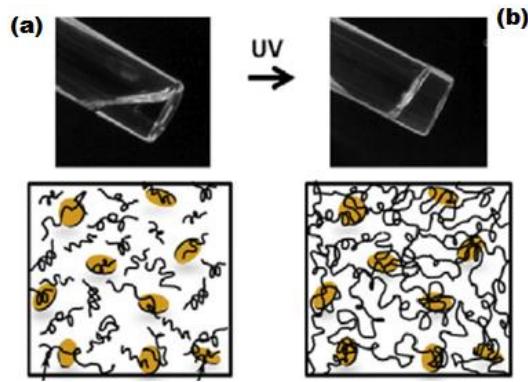


Figura 1.1 Rede de hidrogel altamente elastomérica obtida a partir de nanocompósito de PEG-Silicato. (a) Solução precursora contendo nano plaquetas de silicato e PEG acrilato. (b) quando submetido à radiação UV, resulta na formação de uma rede de nanocompósito ligados covalentemente (adaptado de GAHARWAR et al., 2014).

Devido a grande relevância dos metais na formação de estruturas com propriedades especiais, os materiais contendo lantanídeos (Ln^{3+}) tiveram uma grande ascensão a partir de 1990 devido ao grande interesse em especial por suas propriedades ópticas (LEHN, 1990). Atualmente esses íons tem despertado grande interesse dos cientistas em diversas aplicações industriais e biológicas conforme a Figura 1.2, (ARMELAO et al, 2010).

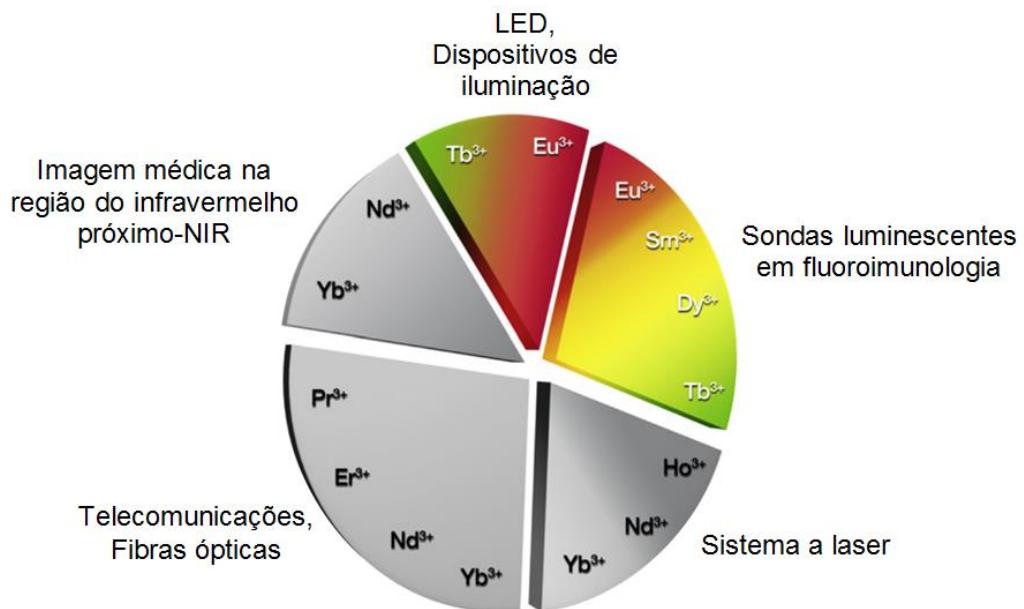


Figura 1.2 Tipos de emissões e aplicações dos íons lantanídeos (Adaptado de ARMELAO et al, 2010).

A incorporação de íons Ln^{3+} a géis metal-orgânicos permite agregar propriedades luminescentes e magnéticas típicas destes íons à natureza robusta de matrizes gelatinosas, que viabilizam aplicações avançadas e novas propriedades devido a sinergismo entre os sistemas. Neste trabalho é apresentado à síntese de MOGs usando os centros metálicos Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} e os compostos orgânicos ácido iminodiacético (IDA), ácido benzóico 3(1H-imidazol-2-il) (IBA) e ácido carboxílico-2-imidazol-1H (ICA), nas proporções 5, 25 % utilizando método hidrotérmico assistido por micro-ondas. O método hidrotérmico combinado com energia de micro-ondas tem como diferencial utilizar baixas temperaturas e reduzir o tempo de processamento (THOSTENSON e CHOU, 1999).

A escolha de ligantes multifuncionais são primordiais, devido à presença de vários grupos orgânicos doadores de elétrons dentro de uma molécula e permitindo mais de uma possibilidade de coordenação com os íons lantanídeos com possível aumento de luminescência e aplicações em plataformas para sistemas de liberação de fármacos, empregando o método de síntese hidrotermal assistida via micro-ondas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Obter uma plataforma multifuncional à base de gel contendo íons lantanídeos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar géis contendo Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligante IDA;
- Sintetizar mix-géis contendo Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} com ligante IDA com teores de 5, 25 % de IBA ou ICA;
- Investigar os espectros de excitação e emissão dos sistemas mix-géis propostos, para avaliar a influência dos ligantes IBA e ICA com o possível aumento da luminescência;
- Estudar as propriedades reológicas dos mix-géis com os íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} , contendo o misto dos ligantes IBA ou ICA;
- Caracterizar géis e mix-géis por difração de raios-x, espectroscopia de FTIR, análise termogravimétrica, espectrofotometria de absorção no ultravioleta-visível, reologia e espectroscopia de fotoluminescência para obter mais informações a respeito dos materiais;
- Possíveis aplicações em sistemas de liberação de fármacos;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Definição e classificação de colóides

O termo coloidal refere-se a um estado de subdivisão, o que implica que as moléculas ou partículas polimoleculares são dispersas em um meio em uma direção para um tamanho aproximadamente entre 1 nm e 1 μm , ou que em um sistema descontinuidades são encontradas à distâncias dessa ordem (EVERETT, 1972). Não é necessário para todas as três dimensões na faixa coloidal: fibras em que apenas duas dimensões estão nesta faixa, e filmes finos, em que uma dimensão está nesta faixa, também podem ser classificados como coloidais. Não sendo necessário que as unidades de um sistema coloidal sejam discretas: estruturas de rede contínuas, cujas unidades básicas são de dimensões coloidais também caem nesta classe (por exemplo, sólidos porosos, géis e espumas). Uma dispersão coloidal é um sistema em que partículas de tamanho coloidal de qualquer natureza (por exemplo, sólido, líquido ou gás) são dispersas em uma fase contínua de uma composição (ou estado) diferente (JAFELICCI JR e VARANDA, 1999).

Uma solução coloidal, às vezes conhecida como suspensão coloidal, é uma solução em que um material é uniformemente suspenso em um líquido, podendo ser constituído de elementos metálicos rodeados por vários ligantes inorgânicos e/ou orgânicos, uma vez que às partículas sólidas estão com diâmetros compreendidos entre 10 e 1000 \AA (JIRGENSONS e STRAUMANIS, 1962; DONATTI, 2003; DALY et al., 2013).

A classificação dos colóides (do grego *kólla*, cola + *eîdos*, forma) é feita em função do tamanho das partículas e das fases dispersa (partícula) e dispersante (Tabela 3.1). O comportamento e as propriedades dos colóides são regidos pelas interações entre aquelas duas fases, que podem ser: forças de repulsões eletrostáticas (coulombianas), força de atração de van der Waal (dipolos permanentes ou induzidos), repulsão estérica (tamanho da partícula), solvatação e forças hidrodinâmicas (difusão) (JAFELICCI JR e VARANDA, 1999).

Tabela 3.1 Classificação dos colóides de acordo com as fases dispersa e de dispersão (Adaptado de JAFELICCI JR e VARANDA, 1999).

Colóide	Fase dispersa	Fase de dispersão	Exemplo
Aerosol líquido	Líquido	Gás	Neblina, sprays líquidos
Aerosol sólido	Sólido	Gás	Fumaça, poeira
Espuma	Gás	Líquido	Espuma de sabão
Espuma sólida	Gás	Sólido	Pedra-pomes, Isopor
Emulsão	Líquido	Líquido	Leite, Maionese
Emulsão sólida	Líquido	Sólido	Margarina, pérola
Sol	Sólido	Líquido	Tinta, sangue
Sol sólido	Sólido	Sólido	Rubi, vidro colorido
Gel	Líquido	Sólido	Gelatina, gel de cabelo

3.2 Géis

O gel é uma rede coloidal não fluida ou rede de polímeros que é expandida em todo o seu volume por um fluido, no qual a interação do líquido com partículas muito finas induz o aumento da viscosidade, tornando-se uma massa com partículas organizadas no meio de dispersão formando uma rede de partículas enfileiradas como um colar. Esses colóides formam uma rede com natureza elástica e gelatinosa, tal como visto na Tabela 3.1, ou como um sólido rígido tipo sílica gel muito usada em embalagem como agente de secagem (EVERETT, 1972; ALMDAL et al., 1993; JAFELICCI JR e VARANDA, 1999).

3.2.1 Classificação dos Géis

Géis podem ser classificados de acordo com o modo de preparo (HIRATSUKA et al., 1995), com estruturas (FLORY, 1974), e tipos de solventes com os quais são preparados (MINAKUCHI et al., 2012; YAN et al., 2012).

1º) Preparação

O gel formado por um sistema de estrutura rígida de partículas coloidais é definido como gel coloidal, ou pelas cadeias poliméricas (gel polimérico) no qual agrupa a fase líquida no espaço da rede. Os géis coloidais resultam da agregação de partículas com caráter primário, enquanto os géis poliméricos, na maioria das vezes, parte de soluções que promovam reações de polimerização podendo ser com cadeias, como pode ser visto na (Figura 3.1).

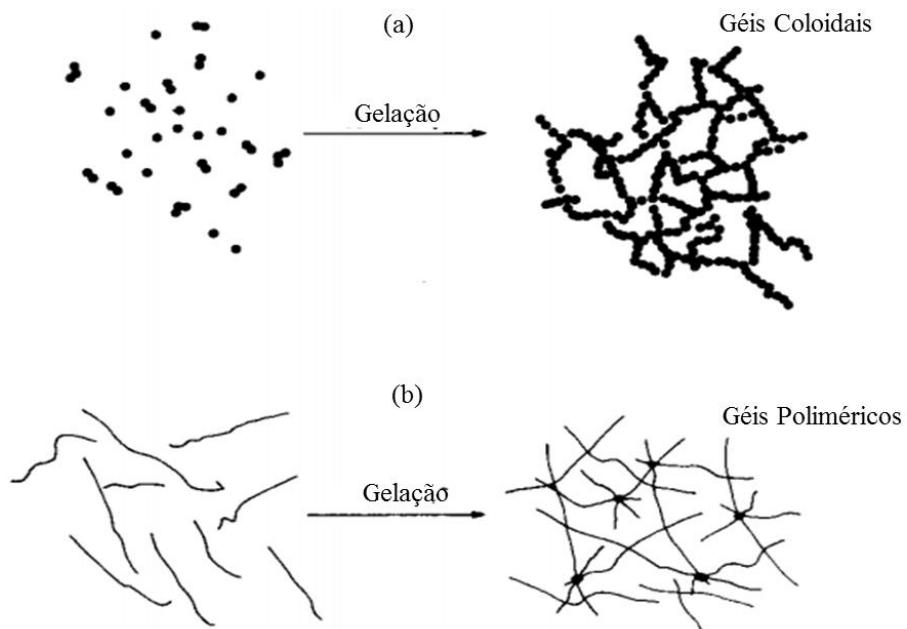


Figura 3.1 O esquema mostra o processo ilustrativo de gelação. (a) formação de géis coloidais . (b) formação de géis poliméricos (Adaptado de HIRATSUKA et al., 1995).

2º) Classificação Estrutural

FLORY (1974) um dos pioneiros a classificar géis, cita que um gel é formado por uma rede polimérica unida por ligações covalentes e intumescida devido à presença de um solvente. Com base no seu estudo, foram propostas as seguintes classificações para os géis, conforme os itens (1-4) baseando-se em suas estruturas.

- 1- Estruturas lamelares bem ordenadas, incluindo géis mesofásicos;
- 2- Redes poliméricas covalentes com estruturas desordenadas;
- 3- Redes de polímeros formadas através da agregação física, que são predominantemente desordenadas, mas com regiões de ordem local;
- 4- Particulados coloidais com estruturas desordenadas.

3º) Tipos de solventes usados para preparação

Os géis que utilizam água como solvente, ou seja, o agente de intumescimento, são designados como hidrogéis (CHADWICK et al., 2007). Geralmente, suas estruturas poliméricas têm características hidrofílicas e com isso eleva sua capacidade de retenção de água, podendo chegar muitas vezes, dependendo das condições dos agentes empregados e do modo de preparo, a 99,89 % de peso de água em relação à massa total do hidrogel (NYKANEN et al., 2011). Os organogéis são géis formados a partir de líquidos orgânicos (solvente orgânico, óleo mineral ou vegetal). Os ionogéis (ou íon gel) são materiais relativamente novos, que imobilizam líquidos iônicos dentro de sua rede polimérica responsável pelo comportamento sólido.

3.2.2 Géis com o ligante ácido iminodiacético

Os géis com ácido iminodiacético (IDA) formam estruturas multifuncionais devido a seus grupos orgânicos doadores de elétrons (Figura 3.2), e sua flexibilidade permite mais possibilidades de coordenação com íons metálicos, tendo assim várias aplicações (ADHIKARI et al., 2007; DA SILVA et al., 2014; CHEN et al., 2016).

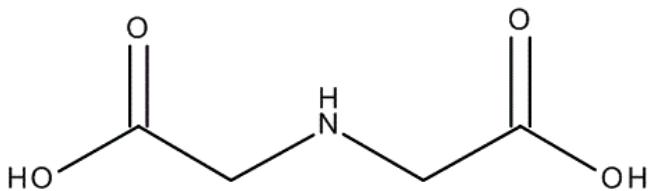


Figura 3.2 Fórmula estrutural do IDA

Da Silva et al. (2014) obtiveram hidrogéis supramoleculares baseados em íons lantanídeos e IDA. Os géis mostraram propriedades fotofísicas na região do visível e processos reversíveis de hidratação e desidratação. Do mesmo modo, Silva et al. (2017) desenvolveram hidrogéis de IDA com íons lantanídeos, que proporcionou a emissão sintonizável em três regiões ultravioleta (UV), visível (VIS) e infravermelho próximo (NIR). Com base nessas propriedades ajustáveis, produziram módulo de código de barras, dispositivos emissores luz (LED), e lacres para identificação de impressões digitais latentes. Além disso, os hidrogéis demonstraram biocompatibilidade com alto potencial na administração de entrega de fármacos via transdérmica. Chen et al. (2016) desenvolveram estruturas tridimensionais contendo IDA, N,N'-bis-piridina-4-il-metil-hidrazina (4-bpmb) e os cátions metálicos Cr^{3+} e Al^{3+} , o qual obtiveram géis com alta superficial específica que exibiram distribuição de tamanho de poros em regiões de micro e macroporos, o que habilita esses materiais terem um ampla faixa de potenciais aplicações incluído separação, catalises e entrega controlada de fármacos.

3.2.3 Aplicações

Os hidrogéis fluorescentes têm sido amplamente utilizados para monitorar por imagem a atividade de biomateriais implantados, bem como o comportamento de degradação do hidrogel, processo de liberação de fármacos e localização do meio ao qual foi liberado (KLOUDA e MIKOS, 2008; HUANG et al., 2014), em sensores de íons de metais pesados (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , e Ni^{2+}), em soluções aquosas e em engenharia de tecidos para tratamento de tecidos lesionados (LIU et al., 2016).

Podendo ser empregados como emissores de luz branca com sintonização das propriedades luminosas por estímulos reversíveis (CHEN et al., 2015), em plataformas para o crescimento de nanoestruturas, tais como nanofios de NaCl e KCl (DALY et al., 2013).

Lee et al. (2012) em seus estudos, desenvolveram hidrogéis à base óxido de grafeno funcionalizado com uma MOF (do inglês, *Metal-organic framework*), derivada do ácido azobenzóico na presença de Zn^{2+} exibindo propriedades altamente fluorescentes, sendo forte candidato em aplicações como quimiossensor na detecção de trinitrotolueno (TNT). Diring et al. (2009) relataram dois derivados de etinil-pireno sendo um cristal líquido e o outro um gel, com aplicabilidade em dispositivos optoeletrônico, de modo que, o comprimento de onda de fotoluminescência do núcleo de pireno pode ser ajustado pelo padrão de substituição e pelo estado da matéria (sólido, solução, gel ou cristal líquido). Cheng et al. (2010) desenvolveram um gel supramolecular à base de imidazólio, brometo de N-cetil-N'-carboximetil imidazólio, que mostraram eficiência na remoção e seletividade dos corantes tóxicos, e indicam suas possíveis aplicações para fins de adsorção, separação e purificação. Apesar de vários hidrogéis terem sido relatados, aqueles baseados em metal-quelatos ainda são pouco explorados (IMAZ et al., 2009).

3.3 Reologia

A reologia envolve o estudo da deformação e fluxo da matéria devido às tensões aplicadas em certas condições termodinâmicas num dado intervalo de tempo (BRODKEY, 1967). O estudo das propriedades reológicas permite adquirir informações sobre o material quando posto a uma determinada condição (química e/ou física), onde, a resposta expressa sobre o comportamento de sua estrutura depende da sua composição química, das diferentes interações supramoleculares (ligações de hidrogênio, van der Waals, interações π - π , eletrostática, dipolo-dipolo ou uma combinação de alguns destes) entre os seus vários componentes, e das condições em que o material foi submetido (CASTRO et al., 2002; XUE et al., 2015).

Na reologia, a tensão de cisalhamento (ou força de cisalhamento), trata-se de uma quantidade de força que é aplicada a uma determinada área de um fluido que pode gerar ou não uma deformação (BRASEQ, 2017), pois um sólido elástico sofre uma deformação proporcional à tensão aplicada, já um fluido sofre cisalhamento contínuo e suas camadas escoam com velocidades que variam com a distância entre elas (SCHRAMM, 2006). A Figura 3.3 ilustra o comportamento de um fluido contido entre duas placas planas paralelas, de área (A), separadas pela altura (y). Uma força F é aplicada na placa superior, de modo a causar um movimento na placa com uma velocidade u constante em relação à placa inferior, enquanto a placa inferior é mantida fixa.

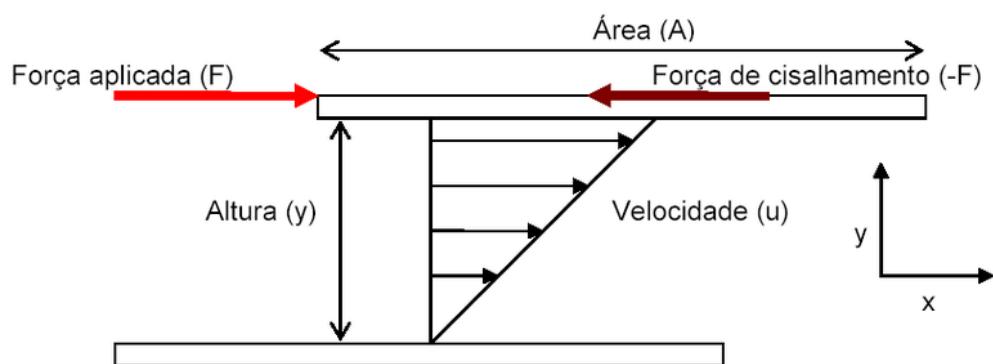


Figura 3.3 Força de um fluido de cisalhamento aplicada sobre um fluido (OLIVEIRA, 2015).

A força F origina uma força oposta a sua direção, sendo denominada força de cisalhamento $-F$ ou tensão (τ), que existe devido às forças de coesão do fluido com as superfícies das placas, onde $\tau = F/A$. Em materiais com caráter viscoso, a tensão depende apenas da taxa de deformação, de forma que a tensão empregada para gerar qualquer deformação é dissipada instantaneamente. Por sua vez, nos materiais com caráter sólido perfeitamente elástico, a tensão depende apenas da magnitude da deformação sofrida, e a tensão aplicada é armazenada na forma de energia elástica (ALBANO, 2012).

Com base no comportamento reológico viscoso dos materiais, os fluidos podem ser classificados em Newtonianos e não-Newtonianos (Figura 3.4). Nos fluidos Newtonianos a viscosidade é afetada pela temperatura e pressão de forma que, a tensão de cisalhamento (τ) é diretamente proporcional à taxa de deformação

($\dot{\gamma}$), assim a viscosidade se mantém constante com a variação da taxa de cisalhamento como é observado na Equação (3.1), de modo que a viscosidade (η) do sistema independe da taxa de deformação aplicada.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (3.1)$$

Onde:

η é a viscosidade, constante de proporcionalidade para um fluido Newtoniano (Pa.s)

τ é a tensão de cisalhamento (Pa)

$\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação (s^{-1}) .

Por outro lado, os fluidos não Newtonianos apresentam uma relação não-linear e não-proporcional entre os parâmetros taxa e tensão de cisalhamento. Assim, o valor de viscosidade aparente dependerá da condição de cisalhamento ao qual o material for submetido (BRASEQ, 2017).

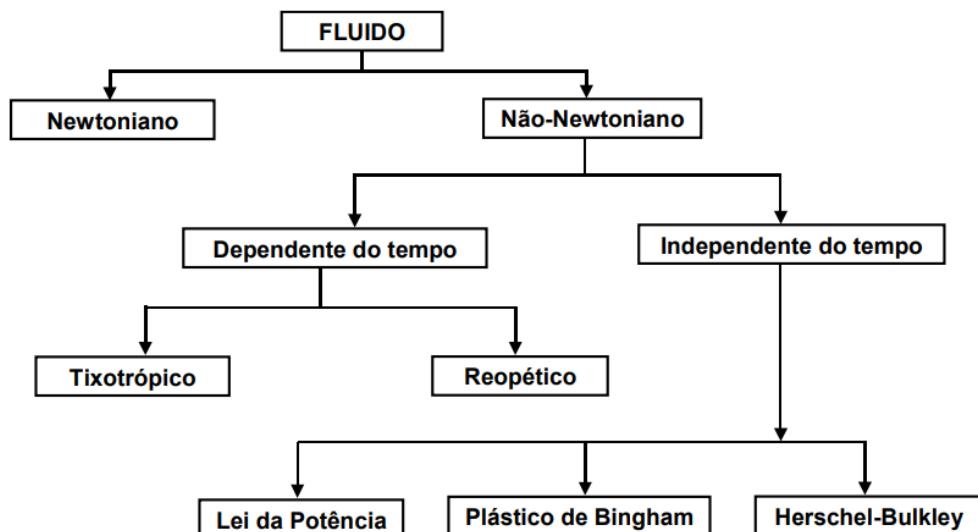


Figura 3.4 Classificação do comportamento reológico de fluidos (SATO, 2009).

Os fluidos com comportamentos reológicos dependentes do tempo, ou seja, há mudança da viscosidade com o tempo, são classificados em dois tipos, o

tixotrópico que apresenta uma diminuição da viscosidade com o tempo, quando submetidos a uma taxa de cisalhamento constante. Por outro lado, os fluidos reopéticos são caracterizados pelo incremento da viscosidade relacionado ao tempo de cisalhamento (Ferreira et al., 2005).

Os fluidos independentes do tempo possuem uma taxa de cisalhamento em função, exclusivamente, da tensão aplicada no material. Os principais fluidos que se classificam como independentes do tempo são os pseudoplásticos que sofrem diminuição de viscosidade quando a taxa de deformação aumenta, os dilatantes exibem comportamento oposto ao pseudoplástico, isto é, aumentam a viscosidade quando a taxa de deformação aumenta, o fluido plástico de Bingham apresenta tensão de escoamento ou “yield stress”, a partir do qual o fluido apresenta um comportamento linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação e existem também os fluidos pseudoplásticos com yield stress (Herschel-Bulkley) semelhante ao plástico de Bingham, contudo seu comportamento é semelhante aos fluidos pseudoplásticos, como pode ser observado na Figura 3.5 (SCHRAMM, 2006; ALBANO, 2012).

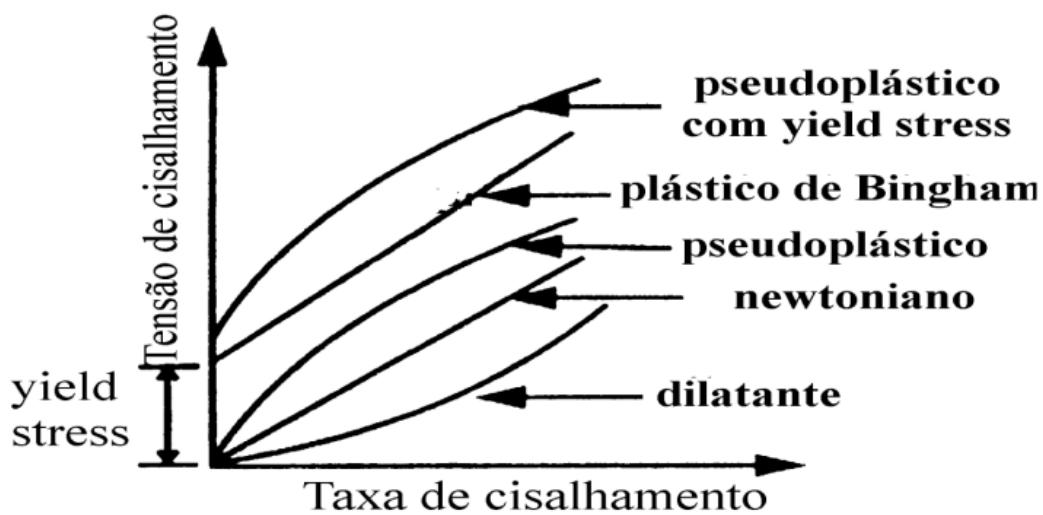


Figura 3.5 Curvas de fluxo de diferentes fluidos (retirado de Ferreira et al., 2005).

O teste de escoamento consiste na aplicação de um gradiente de tensão ou velocidade de cisalhamento, linear ou logarítmico, unidirecional relativamente à amostra. Este tipo de teste é bastante útil para saber o comportamento do fluxo do

fluido e na determinação das curvas de escoamento como visto na Figura 3.5 (RAO, 1999; ALBANO, 2012). No modo oscilatório, os materiais são submetidos a testes (tensão ou taxa de deformação controlada), que varia harmonicamente com o tempo. Este método dinâmico é o mais comum para estudar o comportamento viscoelástico sendo bastante sensível à composição química e à estrutura física dos materiais, dos quais os géis fazem parte (SCHRAMM, 2004; ZANNA et al., 2015).

As mudanças nas propriedades viscoelásticas são significativas durante o processo de formação do gel (ALMDAL et al., 1993). A transição do estado sol ao estado de gel ocorre em um grau particular de reticulação, sendo conhecido como o ponto de gel ou a conversão de gel (ROSS-MURPHY, 1995). Deste modo, o estudo das propriedades reológicas é realizado monitorando simultaneamente o módulo de armazenamento ou elástico (G'), onde a energia é armazenada no sistema, e o módulo de perda ou viscoso (G''), onde a energia é dissipada do sistema (LEE et al., 2012; CHAKRABORTY, 2014). Quando o valor de G' é maior que G'' , ($G' > G''$) o material é considerado um gel (ROSS-MURPHY, 1995).

3.4 Luminescência dos íons lantanídeos

De acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) os elementos a partir do lantânio (La, número atômico 57) até o lutécio (Lu, número atômico 71) são chamados de lantanídeos (Ln). Quando inclui Sc (21) e Y (39) estes passam a ser chamados de terras raras (CONNELLY et al., 2005). Os Ln possuem configuração eletrônica geral $[Xe] 4f^n 5d^{1-x} 6s^2$ com valores de $n = 0-14$, e x variando de 0 ou 1 e seus estados de oxidações mais estáveis são $+3$, assim assumido configuração $[Xe] 4f^{0-14}$ (BÜNZLI, 2006). A blindagem dos elétrons 4f dos íons lantanídeos pelos orbitais 5s e 5p mais externos preenchidos, podem ser visto na Figura 3.6. Uma consequência do preenchimento dos orbitais 4f, é que a carga nuclear efetiva gradualmente e o tamanho atômico é decrescido regularmente do La ao Lu, característica essa chamada de contração lantanídica (ABRÃO, 1994). Este efeito torna-se responsável por diminutas variações nas propriedades químicas e físicas dos Ln, sendo as químicas mais semelhantes (LUIZ et al., 2013) e físicas bem diversificadas (BÜNZLI, 2006).

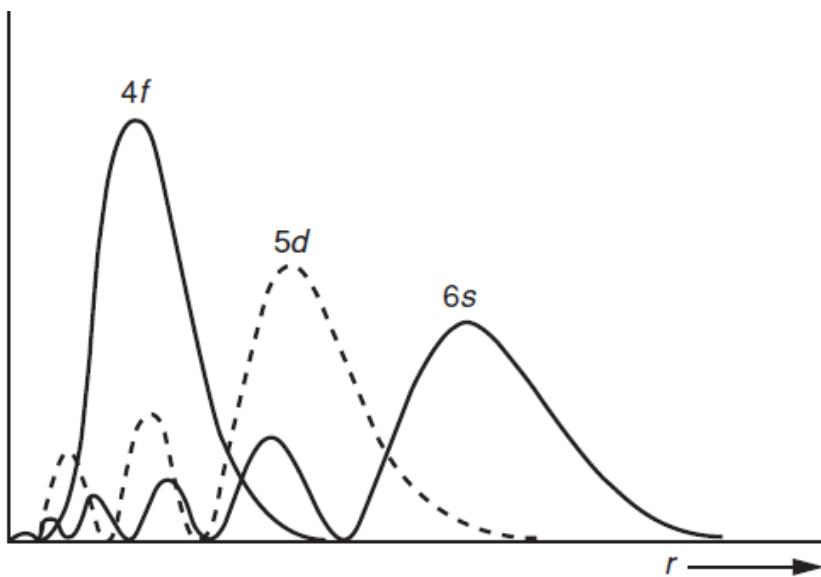


Figura 3.6 Distribuição Radial dos elétrons 4f, 5d e 6s do Cério e Densidade de probabilidade (eixo y) em função da distância (eixo x) (COTTON, 2006).

As transições f-f dos íons lantanídeos estão intimamente relacionadas com os operadores ligados à natureza da luz: operador dipolo elétrico (DE) de paridade ímpar, operador dipolo magnético (DM) de paridade par e operador quadrupolo elétrico (QE) (ELISEEVA e BÜNZLI, 2010). Pela regra de Laporte, as transições de dipolo elétrico (DE) não são permitidas para as transições ocorrendo dentro da mesma configuração. No entanto, ao introduzir interações no hamiltoniano ocorre a mistura dos orbitais com paridade oposta, assim ocorrendo transições de dipolo elétrico forçado (DEF), sendo permitidas pela regra de Larpote os mecanismos DM, QE e vibrônico (PEACOCK, 1975; CASPERS et al, 1967). A maioria das transições f-f na série de lantanídeos, no entanto, não pode ser explicada pelo mecanismo DM, não só porque as forças predispostas dos osciladores são em geral menores que 10^{-6} , mas também devido às regras de seleção restritivas no número quântico do momento angular total J , $|\Delta| = 0, \pm 1$ ($J=0 \rightarrow J'=0$, transições são sempre proibidas) (DE SÁ et al., 2000; CASPERS, FRY, 1967). Quando o íon Ln^{3+} é inserido em um ambiente químico, os níveis $^{2s+1}L_J$ sofrem quebra de degenerescência por efeitos do campo ligante, dando origem aos chamados níveis Starks ($^{2s+1}L_{J(MJ)}$), S é o número quântico de spin total e L número quântico momento angular orbital total (ELISEEVA e BÜNZLI, 2010). A partir dos dados espectrais de compostos contendo íons Ln^{3+} , é possível determinar as energias dos níveis dos estados fundamentais e excitados

destes íons. Os diferentes níveis de energia são caracterizados como S ($L=0$), P ($L=1$), D ($L=2$), F ($L=3$),..., como pode ser visto no diagrama da Figura 3.7.

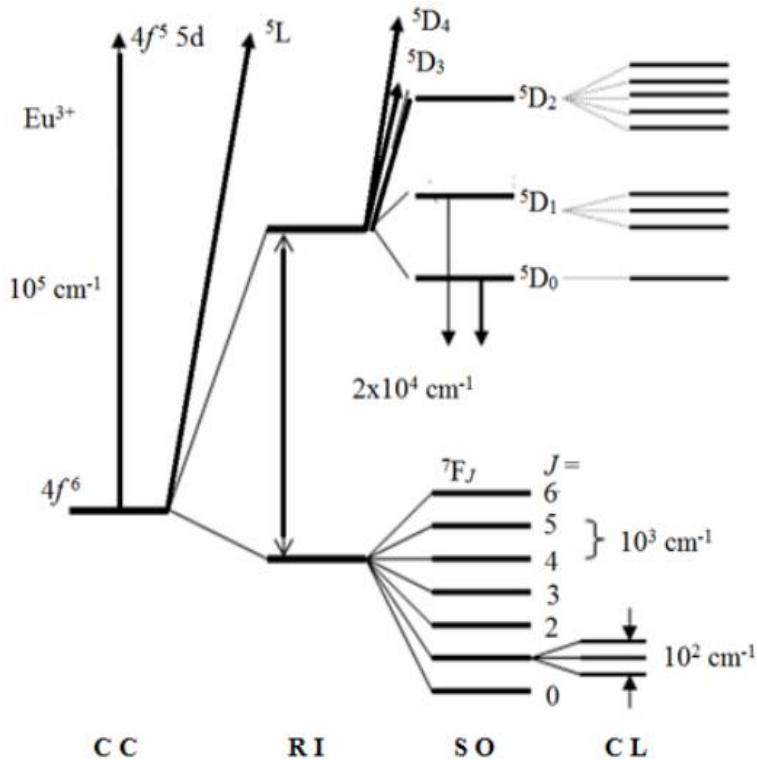


Figura 3.7 Diagramas parciais de energia do íon Eu^{3+} ($4f^6$): CC (campo central), RI (repulsões intereletrônicas), SO (acoplamento spin-órbita) e perturbação do CL (campo ligante) (BORGES, 2013).

Os íons Ln^{3+} podem ser classificados como ácidos de Lewis, assim, coordenam-se preferencialmente com bases duras pela teoria de Pearson (PEARSON, 1963), usualmente na seguinte ordem de eletronegatividade, por exemplo, $\text{F}^- > \text{OH}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ (PETERS et al., 1996), e também em sítios biomoleculares na seguinte ordem $\text{O} > \text{N} > \text{S}$ (RICHARDSON, 1982). Como consequência, os íons Ln^{3+} mostram forte tendência de se ligar as seguintes espécies água, carboxilatos, sulfóxidos, fosfonatos, fosfinatos dicetonas, etc (BÜNZLI e CHOPPIN, 1989; BRITO et al., 2000); Aminocarboxilatos ou β -dicetonas produzem complexos termodinamicamente estáveis (BÜNZLI, 2006). Os grupos carboxilatos ligam-se fortemente com íons Ln^{3+} , sendo candidatos em potencial como dispositivo molecular conversor de luz (DMCL) (SHAVALEEV et al., 2009; SHYNI, 2007; DE SÁ et al., 2000). Fu et al. (2016) desenvolveram recentemente

nanofibras de titanato de estrôncio (SrTiO_3) dopada com érbio (Er) com características microestruturais. A doxorrubicina (DOX) é um fármaco anticancerígeno típico que foi carregada nas nanofibras, sua liberação foi monitorada por relação raciométrica das bandas de emissão do fármaco ligado e livre, uma vez que as mesmas ocorrem em regiões espectrais bem distintas.

3.5 Efeito antena

Como as transições 4f-4f dos íons lantanídeos são proibidas por paridade, os lantanídeos tem um baixo coeficiente de absorção molar (ε) ($0.01 < \varepsilon < 10 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), (BUNZLI, 2015). Para contornar esse problema, foi proposto pela primeira vez nos estudos experimentais de Wiessman, em 1942 a coordenação destes íons a ligantes orgânicos que podem absorver fortemente radiação por causa dos grupos cromóforos (WIESSMAN, 1942), $\varepsilon \approx 10^4\text{-}10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (ARMELAO et al., 2010) e então transferi-la ao íon Ln^{3+} principalmente através do estado triplexo do ligante e este, finalmente, emitir luz (BÜNZLI, 2004). Este processo ficou conhecido como efeito antena em 1993, pelo trabalho de Sabbatini e colaboradores (SABBATINI et al., 1993).

Shyni et al. (2007) investigaram as propriedades fotofísicas através do estudo da luminescência ligante xanteno-9-carboxilato com o íon Tb^{3+} , e demonstraram que o ligante teve um bom efeito de antena em relação ao íon Tb^{3+} devido ao cruzamento intersistema. O estado de triplexo do ligante está localizado em $\sim 25\,839 \text{ cm}^{-1}$, enquanto o emissor do $\text{Tb}^{3+}\,{}^5\text{D}_4$ tem energia $\sim 20\,500 \text{ cm}^{-1}$ (SENTHIL KUMAR et al. 2015).

A Figura 3.8 (a) ilustra uma representação comum do efeito antena. Na Figura 3.8 (b) mostra o processo de transferência de energia comum em complexos contendo íons Ln^{3+} : (1) o complexo de lantanídeo é excitado a partir do estado fundamental singuleto S_0 para o estado de excitado singuleto S_1 , absorvendo a energia; (2) a energia do estado excitado S_1 é transferida para o estado excitado do triplexo dos ligantes através da cruzamento intersistema; (3) a transferência de energia intramolecular do estado triplexo dos ligantes para um dos estados 4f excitados dos íons Ln^{3+} . (4) A emissão da luminescência dos lantanídeos é produzida a partir das transições intraconfiguracionais 4f-4f dentro do íon (FENG e ZHANG, 2013).

Evidências experimentais e teóricas mostram para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} mais eficientemente sensibilizados através do estado triplexo (CROSBY, 1966; MALTA e SILVA, 1998).

Há uma distinção entre dois fenômenos de luminescência principais: fluorescência e fosforescência que se dá pelo tipo de transição eletrônica radiativa responsável pela desativação do estado excitado. A fosforescência é obtida a partir da desativação do estado excitado T_1 para o estado S_0 , com multiplicidade de spin ($\Delta S \neq 0$) e tempo de vida na ordem ($10^{-3} - 10^2$ s). A fluorescência origina-se a partir da desativação do estado excitado S_1 para o estado S_0 com multiplicidade de ($\Delta S = 0$) (ELISEEVA e BÜNZLI, 2010).

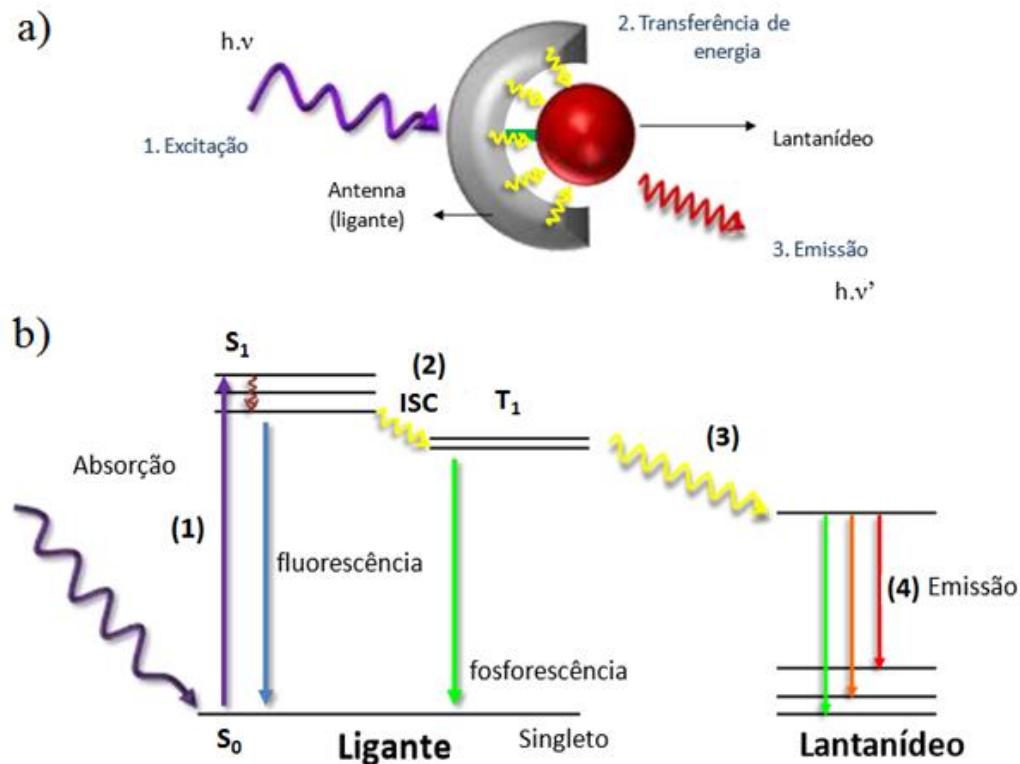


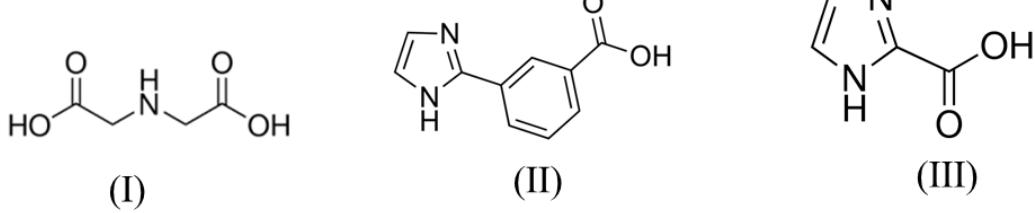
Figura 3.8 (a) Representação esquemática do efeito antena. (b) diagrama simplificado da luminescência, S_0 = singuleto fundamental, S_1 = singuleto excitado, ICS= cruzamento intersistema, T_1 = triplexo (Adaptado de SILVA, 2014).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nas sínteses foram: óxido de európio (Eu_2O_3), óxido de gadolínio (Gd_2O_3) e óxido de térbio (Tb_2O_3) da Sigma-Aldrich e pureza 99,9 %, Ácido aminodiacético (IDA), ácido benzóico 3(1H-imidazol-2-il) (IBA) e ácido carboxílico-2-imidazol-1H (ICA), todos de grau analítico de procedência Sigma-Aldrich e hidróxido de sódio (NaOH) P.A, e procedência NEON.

ESTRUTURAS DOS LIGANTES



(I): Ácido iminodiacético

(II): Ácido benzóico 3(1H-imidazol-2-il)

(III): Ácido carboxílico-2-imidazol-1H

Figura 4.1 Estruturas dos ligantes utilizados na síntese dos géis e mix-géis.

4.2 Parte Experimental

4.2.1 Síntese dos géis GLn: os GLn ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb} \text{ e } \text{Gd}$) foram sintetizados segundo o procedimento descrito na literatura por Da Silva et al. (2014) e Silva et al. (2017), estudos oriundos do grupo de pesquisa do laboratório BSTR. A síntese consiste em duas etapas, na primeira etapa adicionou-se 0,45 mmol de ácido iminodiacético (IDA) e 0,075 mmol de Ln_2O_3 em um reator de vidro (capacidade máxima 10 mL) e 4 mL de água. Em seguida, a solução foi irradiada por micro-ondas sob agitação a 120°C (100 W) durante 10 min. Na segunda etapa, o pH da solução foi ajustado para

~9 utilizando uma solução básica (NaOH, 1 M) e depois reirradiação no micro-ondas a 120°C (100 W) durante 10 min para obtenção dos géis.

4.2.2 Síntese dos mix-géis: Obtiveram-se géis com mistura de ligantes denominados mix-géis. O procedimento experimental utilizado foi o método descrito acima no item 4.2.1. Os géis foram obtidos alterando a estequiométria dos ligantes IDA/IBA e IDA/ICA da seguinte forma: Ln-IDA_{1-x}IBA_x (x= 0.05, 0.25 e 0.50), Ln-IDA_{1-x}ICA_x (x= 0.05, 0.25 e 0.50), e Ln = Eu, Tb e Gd, os valores 0.05, 0.25 e 0.50 correspondem as dopagens 5, 25 e 50% respectivamente dos ligantes IBA ou ICA.

4.2.3 Obtenção dos Criogéis

A retirada do solvente (água) para a formação dos géis liofilizados (criogéis) se dá pelo processo de secagem por sublimação, onde o gel foi inicialmente congelado entre -10 e -4 °C por até 12 h e depois é posto no liofilizador (Liofilizador Liobras – modelo L101) por até 10 h diárias ininterruptas, até a completa retirada de água obtendo assim o material seco que dura em torno de 40 h. A obtenção desses criogéis foram para as análises de TGA, DRX e FT-IR.

4.3 Instrumentação

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As medidas de estabilidade térmica foram feitas via análise termogravimétrica em um analisador termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA 60/60H com atmosfera de ar sintético utilizando porta amostra de alumina e taxa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C. As medidas foram realizadas no Laboratório de Terras Raras (BRTR-Giba) do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

4.3.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR)

Os espectros de absorção no infravermelho dos ligantes e géis secos (criogéis) foram obtidos com o uso do método FT-IR com acessório de UATR

(Acessório Universal de Amostragem com o braço de pressão). O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro com transformada de Fourier da Perkin Elmer (modelo: Spectrum 400, Nº de série: 82287) na região entre 4000 e 400 cm^{-1} . A resolução espectral foi de 2 cm^{-1} e 64 acumulações. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis (LAC) do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

4.3.3 Espectroscopia de absorção na região ultravioleta-visível (UV-VIS)

Os espectros de absorção do ultravioleta-visível foram adquiridos em um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 650 UV/VIS, Nº de série: 650N9111701. Estas análises foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

4.3.4 Espectroscopia de Luminescência

Os dados de emissão, excitação, e tempo de vida dos estados excitados à temperatura ambiente das amostras dos géis e mix-géis, foram coletados a um ângulo de 60° referente à luz incidente em um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog-3 ISA. O aparelho é equipado com monocromador duplo de excitação e de emissão, modelo FL-1039/40. Utilizando-se uma lâmpada contínua de xenônio com potência de 450 W e pulsada de xênon de 150 W, fotomultiplicadora R928P em uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 1 cm. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Terras Raras (BRTR-Lumi) do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

4.3.5 Reometria

As medidas reológicas foram realizadas à temperatura de 25°C em um Reômetro de tensão controlada, modelo DHR da TA *Instruments*, com geometria placa-placa, sendo a placa de aço inoxidável, com diâmetro de 40 mm e espaçamento de 100 μm entre as placas. As amostras foram cuidadosamente aplicadas na placa inferior do reômetro, assegurando o mínimo de perturbação do

sistema e tempo de estabilização de 2 minutos antes da análise. Todas as análises foram realizadas em pelo menos três repetições cada amostra. O ensaio de escoamento foi realizado variando a velocidade de cisalhamento de 0 a 200 s⁻¹. As medidas reológicas dinâmicas oscilatória foram realizadas no modo de varredura de frequência, em que a tensão (τ) aplicada era constante 0,4 Pa no domínio da região viscoelástica linear e a frequência de oscilação (ω) variou de 0,1 a 100 Hz. Para ajuste das curvas e determinação dos modelos, o software gráfico *Origin* foi utilizado. As medidas foram realizadas na Universidade Federal de Sergipe (UFS) no Campus Professor Alberto Carvalho em Itabaiana-SE, no Laboratório de Pesquisa em Materiais Híbridos (LPMH).

4.3.6 Difração de Raios-X de pó (DRX)

O Raio-X de pó do géis e mix-géis secos foram medidos em um difratômetro de raios X da Bruker, modelo D8 Advance, com passo de 0,02° e tempo de aquisição de 1 segundo e janela angular de 5-60°.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método de síntese assistido por micro-ondas proporcionou a obtenção de géis e mix-géis luminescentes, bem como, avaliação de suas propriedades reológicas. Foram obtidos géis de GLn ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} e Tb^{3+}) com caráter transparente e viscoso (Figura 5.1(a)), podendo inferir que estão de acordo com que foi relatado recente na literatura (SILVA et al., 2017). Daremos foco apenas aos sistemas GLn e com mistura de ligantes com 5% e 25% devido a não obtenção de géis com 50% (Figura 5.1(a)). $\text{Ln-IDA}_{1-x}\text{IBA}_x$ ($x = 0.05$ e 0.25), $\text{Ln-IDA}_{1-x}\text{ICA}_x$ ($x = 0.05$ e 0.25), e $\text{Ln} = \text{Eu}$, Tb e Gd .

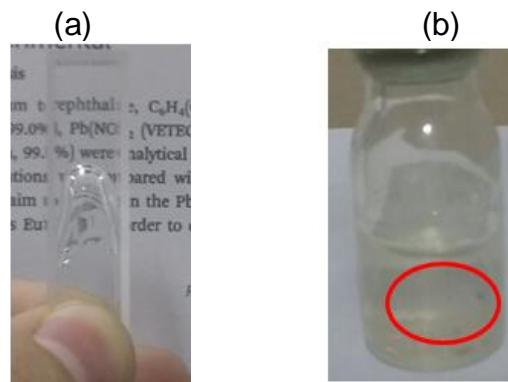


Figura 5.1 (a) Cubeta invertida contendo um GLn. (b) resíduos após a síntese de um mix-gel contendo 50% (0.50) de ligante.

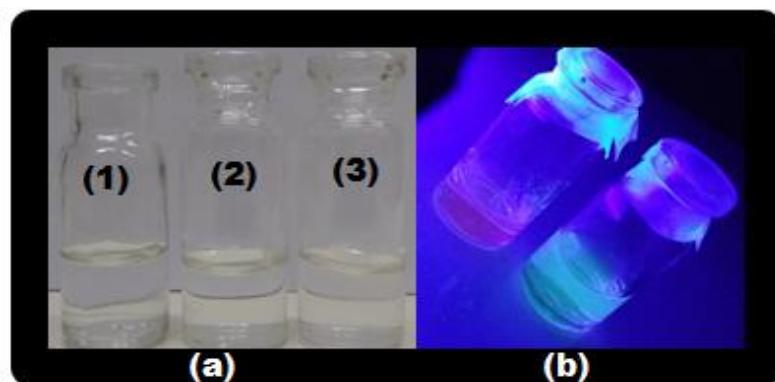


Figura 5.2 (a) Mix-Géis GGd-IBA25% (1), GEu-IBA25% (2) e GTb-IBA25% (3). (b) luminescência de (2) e (3), respectivamente sob luz Uv.

5.1 Caracterizações dos sistemas para os géis puros (GEu, GTb e GGd) e Mix-Géis (GEu-IBA5% e GEu-IBA25%)

5.1.1 Difração de Raio-X

A partir dos resultados de difração de raio-x de pó representados nas Figuras 5.1.1, 5.1.2, 5.1.3 para os géis liofilizados GEu, GTb e Gd, observou-se que todos apresentaram picos finos bem definidos, confirmando a obtenção de fase cristalina e que os materiais são isoestruturais, o que permitiu afirmar que a fase obtida corresponde à estrutura encontrada na literatura (SILVA et al., 2017). Na análise comparativa do padrão de difração obtido para os sistemas puros, verificou-se o comportamento cristalino semelhante para os sistemas mix-géis GEu-IBA25% (Figura 5.1.1) e GGd-IBA25% (Figura 5.1.3). Vale ressaltar que não se obteve informações relevantes a respeito dos sistemas com teores com 5% de IBA e para o outro sistema contendo ICA, sendo necessárias futuras investigações.

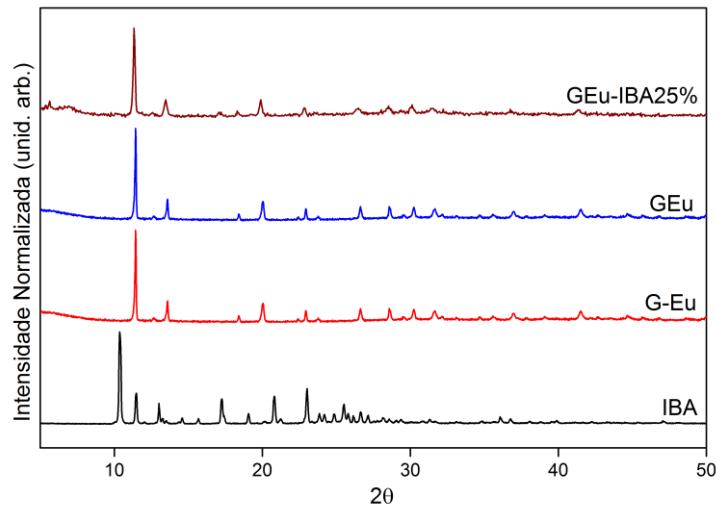


Figura 5.1.1 Difração de raio-x de pó do IBA, GEu, GEu-IBA25% e G-Eu da literatura (SILVA et al., 2017).

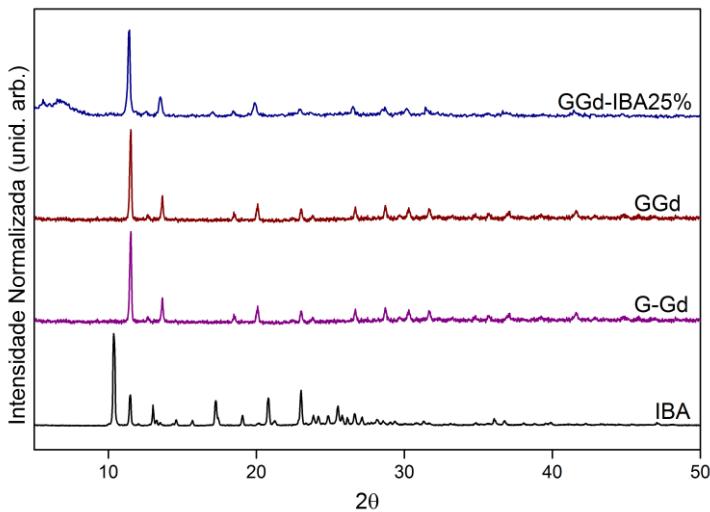


Figura 5.1.2 Difração de raio-x de pó do IBA, GGd e GGd-IBA25% e G-Gd da literatura (SILVA et al., 2017).

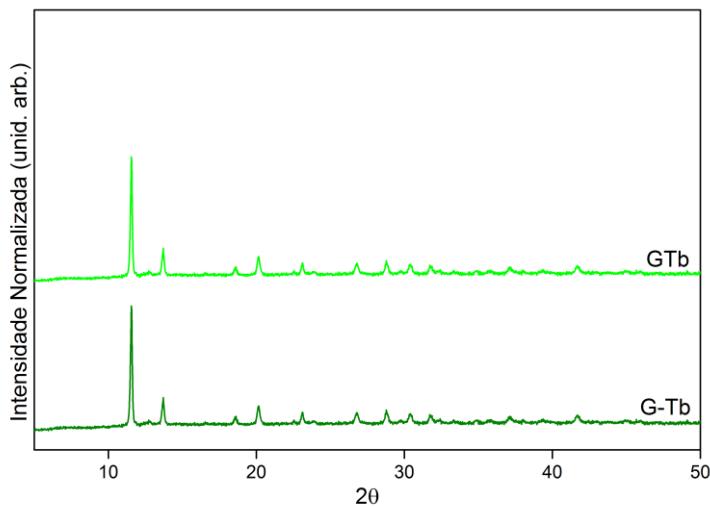
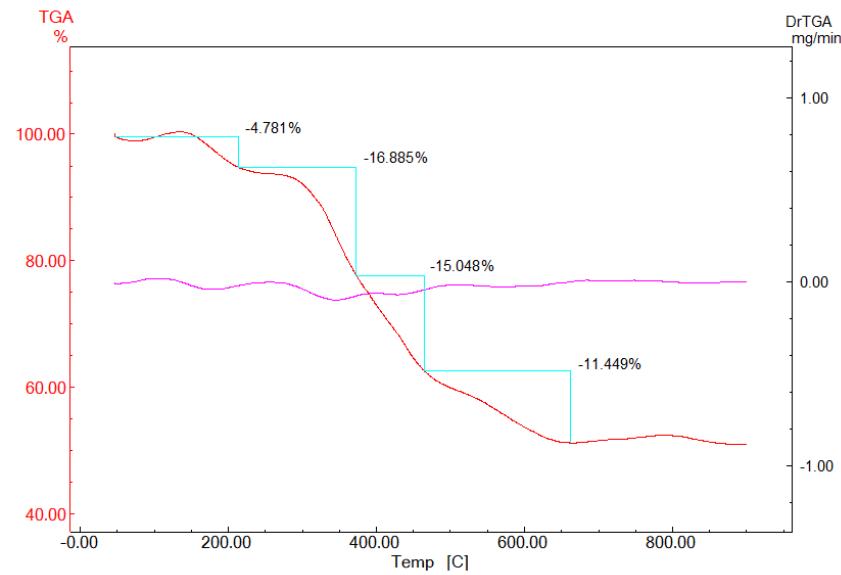


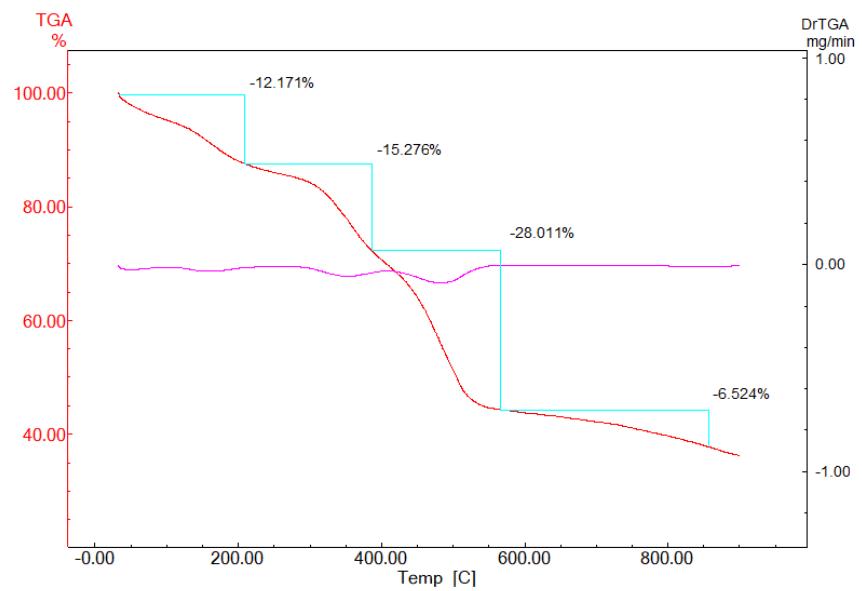
Figura 5.1.3 Difração de raio-x de pó GTb e G-Tb da literatura (SILVA et al., 2017).

5.1.2 Análise Termogravimétrica

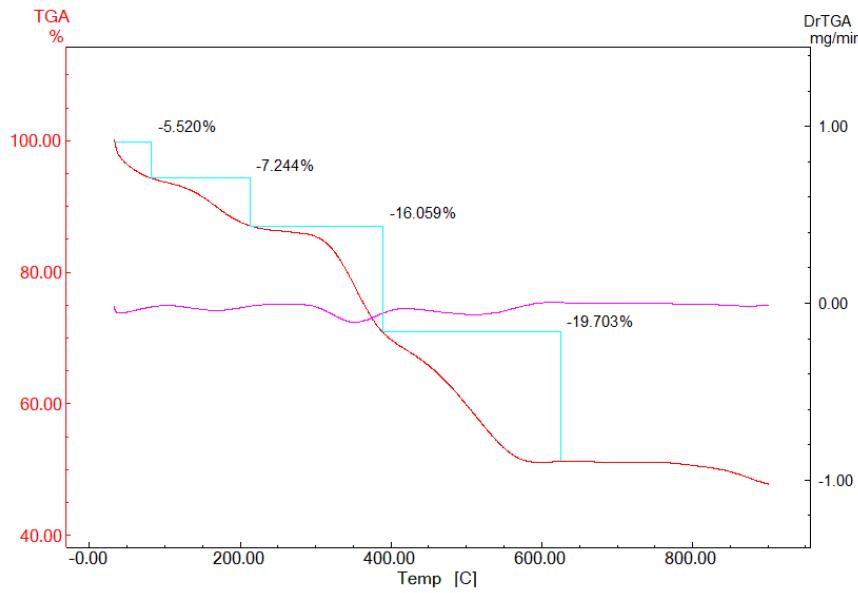
A Figura 5.1.4 mostra as curvas de análises térmicas das amostras GEu, GTb e GGd, o qual o procedimento foi realizado em atmosfera de ar sintético após a secagem por sublimação no liofilizador. Nas três análises pode-se identificar perda de massa cerca de 13% nos dois eventos iniciais correspondente à perda de água hidratação e coordenação findando em 200 °C. Em seguida, observa-se três eventos de perda de massa entre 200 °C e 650 °C correspondendo a aproximadamente 43% de perda de massa proveniente da decomposição da parte orgânica do ligante IDA (LUIZ et al., 2013; SILVA, 2016).



(a)



(b)

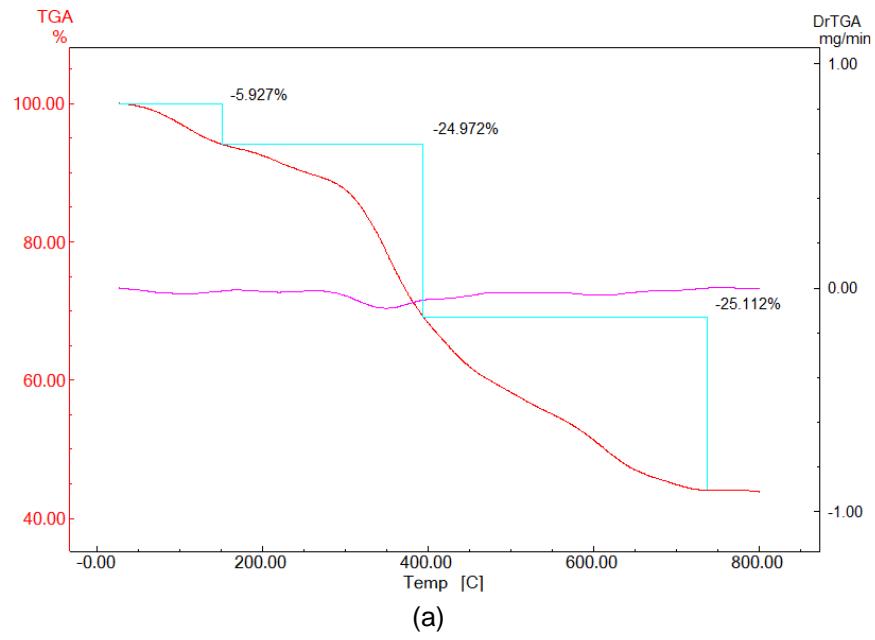


(c)

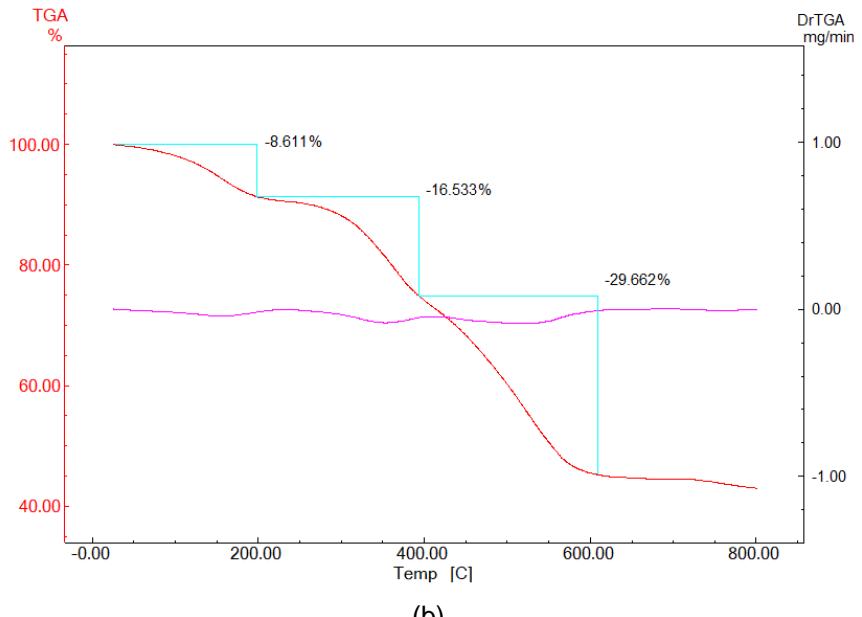
Figura 5.1.4 Análise Termogravimétrica do (a) GEu, (b) GTb e (c) GGd.

As curvas de análises térmicas dos mix-géis GLn-IBA5% e GLn-IBA25% ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu, Tb e Gd}$), são apresentados nas Figuras 5.1.5, 5.1.6 e 5.1.7, respectivamente. Nas curvas são observadas três etapas principais de perda de massa, exceto para os GGd-IBA5% e GGd-IBA25% que pôde-se observar até cinco etapas de perda de massa mais bem definidas em relação aos demais.

Ainda nas curvas das Figuras 5.1.5, 5.1.6 e 5.1.7 podem ser visualizadas um perfil de perda de massa de até 12% em uma temperatura de aproximadamente 200 °C. Nos eventos posteriores de 200 °C a 750 °C as perdas de massa correspondendo a 45% da decomposição da matriz orgânica dos ligantes IDA/IBA. Vale ressaltar que não foram obtidas informações substanciais, o qual permitisse inferir sobre os mecanismos de decomposição envolvidos, cabendo investigações futuras nessa direção.



(a)



(b)

Figura 5.1.5 Análise Termogravimétrica do (a) GEu-IBA5% e (b) GEu-IBA25%.

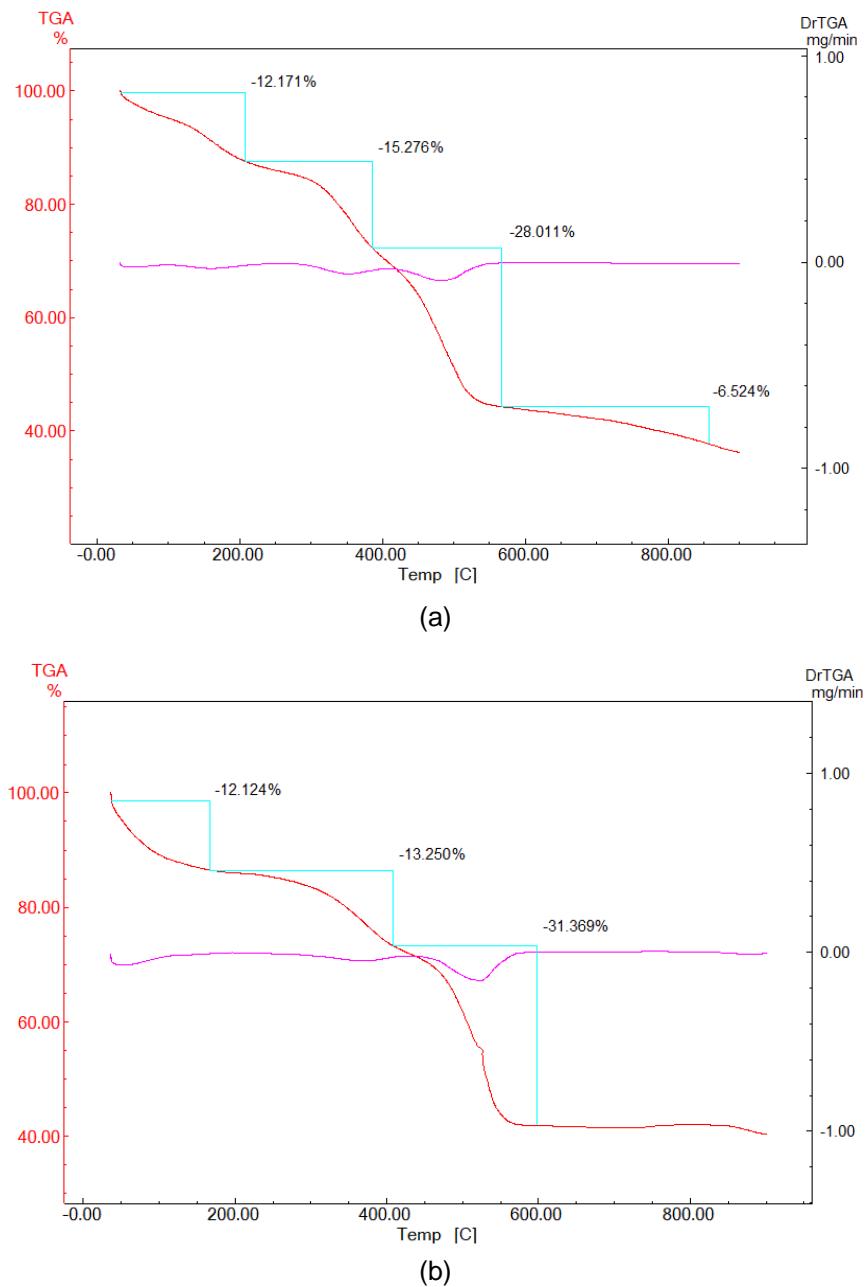


Figura 5.1.6 Análise Termogravimétrica do (a) GTb-IBA5% e (b) GTb-IBA 25%.

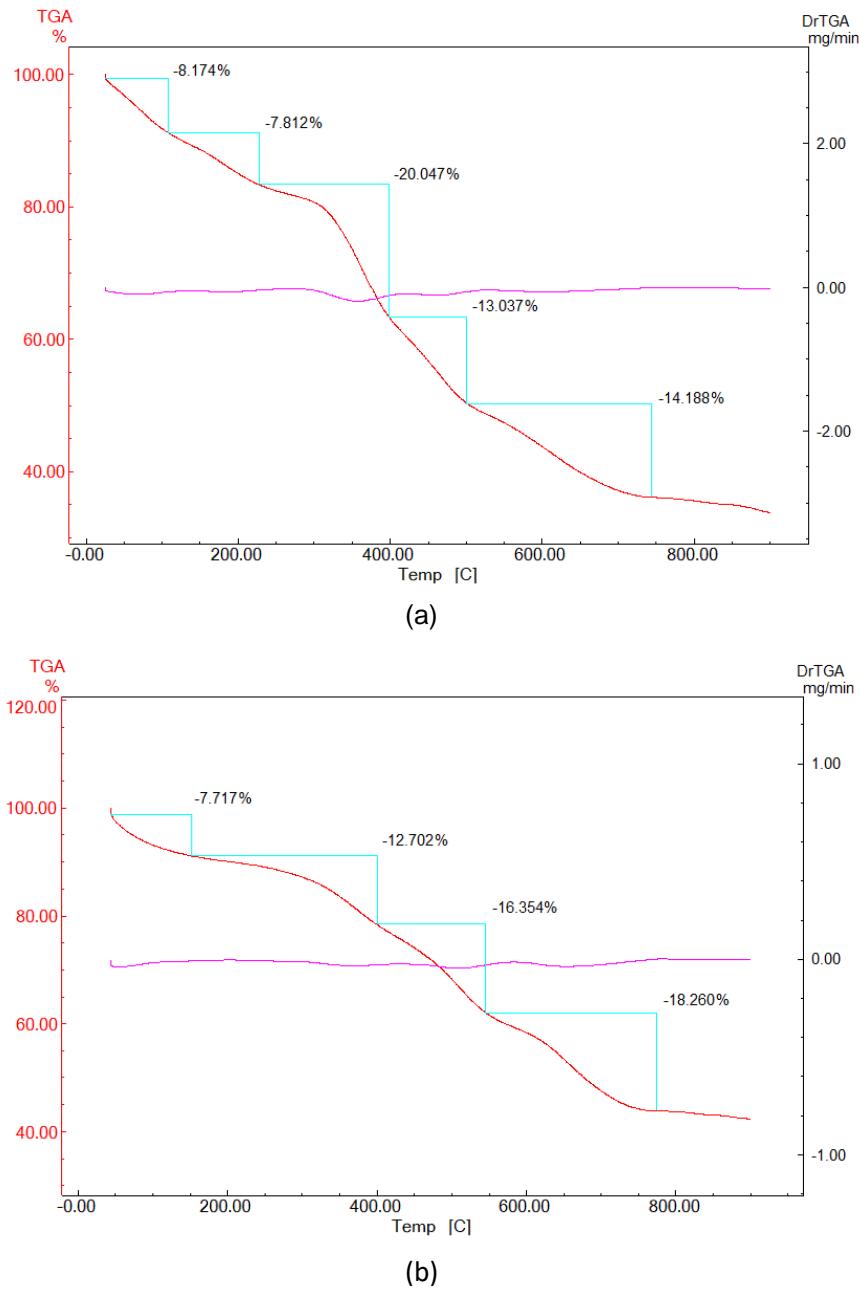


Figura 5.1.7 Análise Termogravimétrica do (a) GGd-IBA5% e (b) GGd-IBA25%.

5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho

As Figuras 5.1.9, 5.1.10 e 5.1.11 apresentam os espectros de infravermelho dos ligantes IDA e IBA livres e os GLn, GLn-IBA5% e GLn-IBA25% ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu, Tb, Gd}$), respectivamente. Foram observadas as principais bandas de absorção dos ligantes livres, indicando à manutenção das estruturas dos mesmos no processo de síntese, mas com leve diminuição no número de modos vibracionais indicando um a formação de sistemas mais rígidos. Nas regiões 2600-3600 cm^{-1} (alta frequência)

foram observados bandas largas indicando a presença de moléculas de água (vibrações de estiramento do grupo $\nu(\text{O}-\text{H})$) e ligações de hidrogênio (WANDERLEY et al, 2011; TRIVEDI et al., 2015). Os sinais centrados em 3090 cm^{-1} e 3142 cm^{-1} são atribuídos aos modos de estiramento $\nu(\text{N}-\text{H})$ dos ligantes IDA e IBA, respectivamente, e deslocando-se os mesmos para 2920 cm^{-1} em virtude da coordenação do nitrogênio com os centros metálicos (Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+}).

Para as regiões de baixa frequência pôde-se observar o estiramento simétrico $\nu_s(\text{COOH})$ (duploto em 1386 e 1427 cm^{-1}), assimétrico $\nu_{as}(\text{COOH})$ em 1575 cm^{-1} e outra banda centrada em 1711 cm^{-1} , que corresponde às vibrações de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ dos grupos ácido carboxilas e um estiramento assimétrico (C-N) em 1329 cm^{-1} do IDA livre. Para o ligante IBA livre a vibração de estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$ está centrada em 1637 cm^{-1} , e os estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos carboxilas estão na mesma faixa do IDA. É notável o desaparecimento das bandas centradas em 1534 e 1575 cm^{-1} correspondente a deformação angular fora do plano para os ligantes IBA e IDA, respectivamente, estando relacionadas à desprotonação da carboxila. Notou-se à ausência de sinais para o IBA (1637 cm^{-1}) e IDA (1711 cm^{-1}), que foram deslocados para 1583 cm^{-1} na formação dos GLn, GLn-IBA5% e GLn-IBA25% ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu, Tb, Gd}$), indicando à coordenação com os íons Ln^{3+} no modo de coordenação em ponte (Figura 5.1.8) de forma que a diferença de frequência (Δ) dos modos vibracionais assimétrico e simétrico é dado por Δ , onde $\Delta = [\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)]$, obtendo um valor de $\Delta = 174 \text{ cm}^{-1}$ que corrobora com a literatura (NAKAMOTO, 1986). Todos esses sinais estão em conformidade com os dados na literatura (ZHANG et al, 2013; DA SILVA et al., 2014; SILVA et al., 2017).



Figura 5.1.8 Modo de coordenação em ponte dos íons Ln^{3+} com os grupos ácidos carboxílicos dos ligantes.

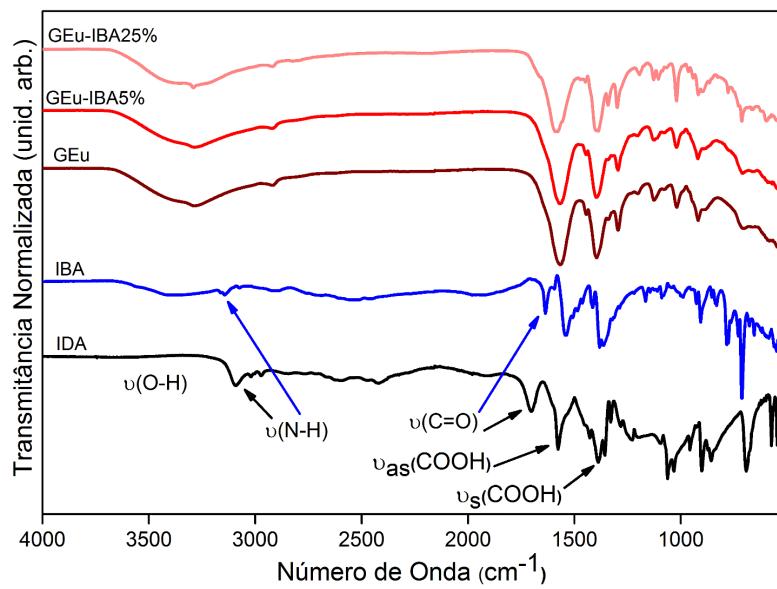


Figura 5.1.9 Espectro de absorção de infravermelho do IDA e IBA livres e GEu, GEu-IBA5% e GEu-IBA25%.

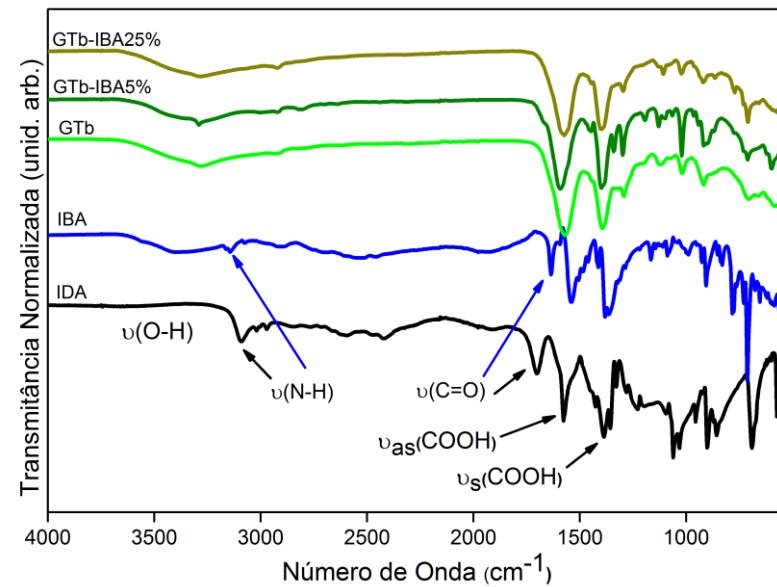


Figura 5.1.10 Espectro de absorção de infravermelho do IDA e IBA livres e GTb, GTb-IBA5% e GTb-IBA25%.

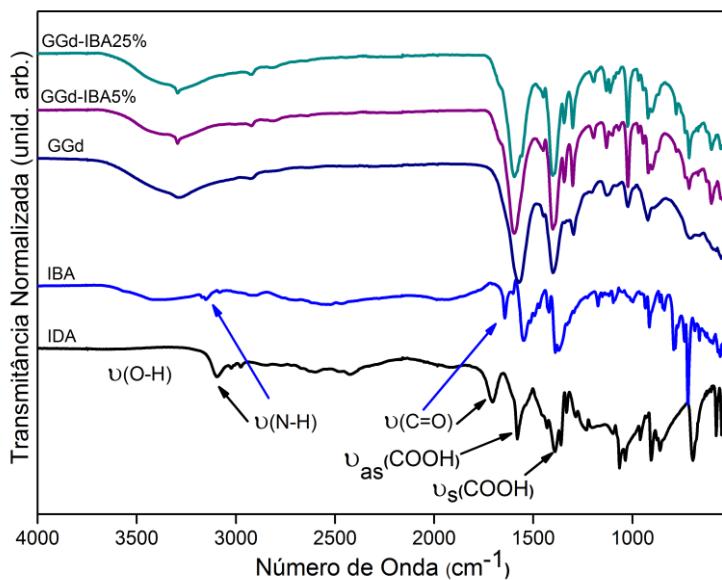


Figura 5.1.11 Espectro de absorção de infravermelho do IDA e IBA livres e GGd, GGd-IBA5% e GGd-IBA25%.

Nos espectros de infravermelho do ICA livre e dos GLn-ICA5% e GLn-ICA25% ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu, Tb, Gd}$), respectivamente nas Figuras 5.1.12, 5.1.13 e 5.1.14, notou-se as principais bandas do ligante ICA livre. Na região de alta frequência é observada uma banda centrada em 3487 cm^{-1} de estiramento N-H do ligante ICA, que se desloca para 2920 cm^{-1} na formação dos mix-géis, indicando a coordenação com os centros metálicos Ln^{3+} . As bandas centradas em 3320 cm^{-1} corresponde aos estiramentos assimétricos O-H das moléculas de água e dos grupos hidroxila dos mix-géis. Observou-se que a banda centrada em 1612 cm^{-1} desaparece indicando a desprotonação do grupo ácido carboxílico do ICA.

Notou-se também um díbleto em 1510 e 1470 cm^{-1} , relacionados com estiramentos C-N que se deslocam em relação ao ICA devido à formação de ligações coordenadas, bem como deformação angular fora do plano C-H em 1109 cm^{-1} do ligante ICA livre. Todos esses sinais estão em concordância com a literatura (ZHANG et al., 2013; RAMASAMY, 2015; TRIVEDI et al., 2015; DA SILVA et al., 2014; SILVA et al., 2017). Vale ressaltar que $\Delta = 174 \text{ cm}^{-1}$ o que indica modo de coordenação em ponte, assim como visto com os sistemas com o ligante IBA.

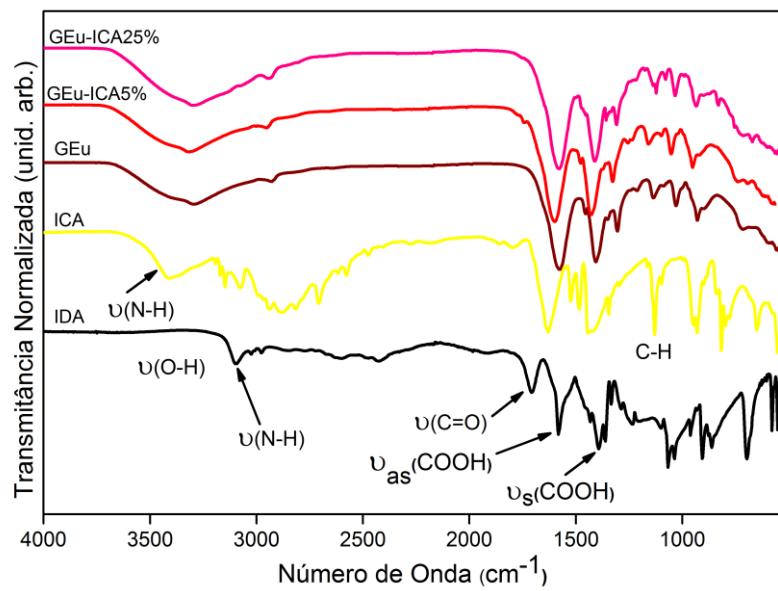


Figura 5.1.12 Espectro de absorção de infravermelho do IDA e ICA livres e GEu, GEu-ICA5% e GEu-ICA25%.

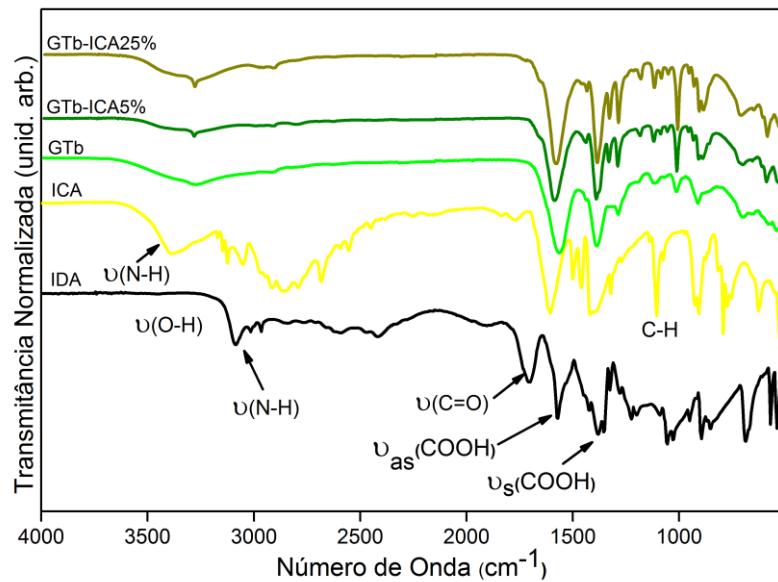


Figura 5.1.13 Espectro de absorção de infravermelho do IDA e ICA livres e GTb, GTb-ICA5% e GTb-ICA25%.

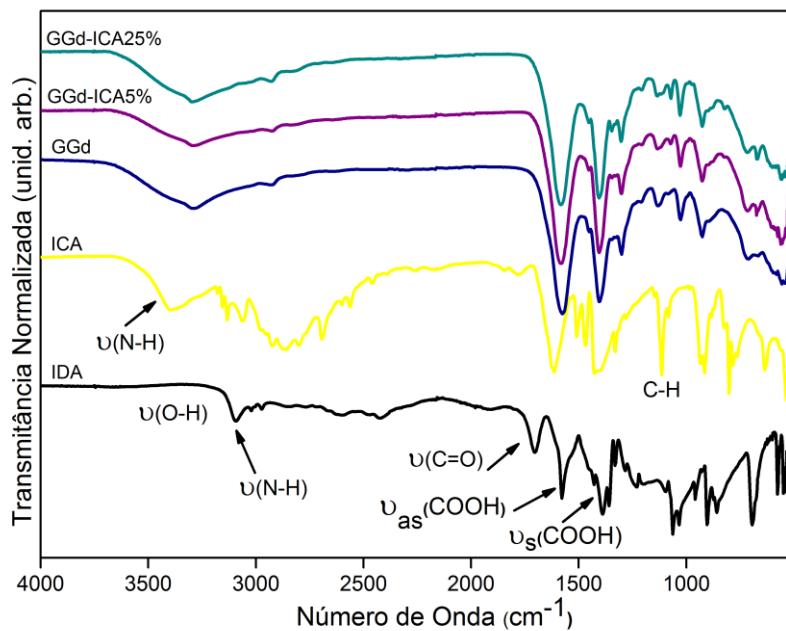


Figura 5.1.14 Espectro de absorção de infravermelho do IDA e ICA livres e GGd, GGd-ICA5% e GGd-ICA25%.

5.1.4 Propriedades Reológicas

Por meio do estudo reológico do modo de escoamento foi estudado o comportamento do fluxo quando aplicado um tensão sobre o material, pode-se inferir que os géis e mix-géis na Figura 5.1.15 (a)-(c) apresentam comportamento de um fluido não-Newtoniano e pseudoplástico, estando em boa concordância o obtido por Silva et al. (2017). Nos sistemas o GGd à taxa deformação diminuindo a medida que aumentou o teor de IBA e a tensão aplicada foi maior para o material deformar, indicando assim que o aumento nas interações supramoleculares no gel. Este comportamento é atribuído pelo perfil da curva de tensão (τ) em função taxa de deformação ($\dot{\gamma}$). Por meio deste parâmetro é possível verificar que a viscosidade aparente (η_a) diminui com o aumento da tensão, onde é definida como ($\eta_a = \tau / \dot{\gamma}$) e é dependente da taxa de deformação. Neste caso, descrevendo à característica de fluidos não-Newtonianos pseudoplásticos (RAO, 1999).

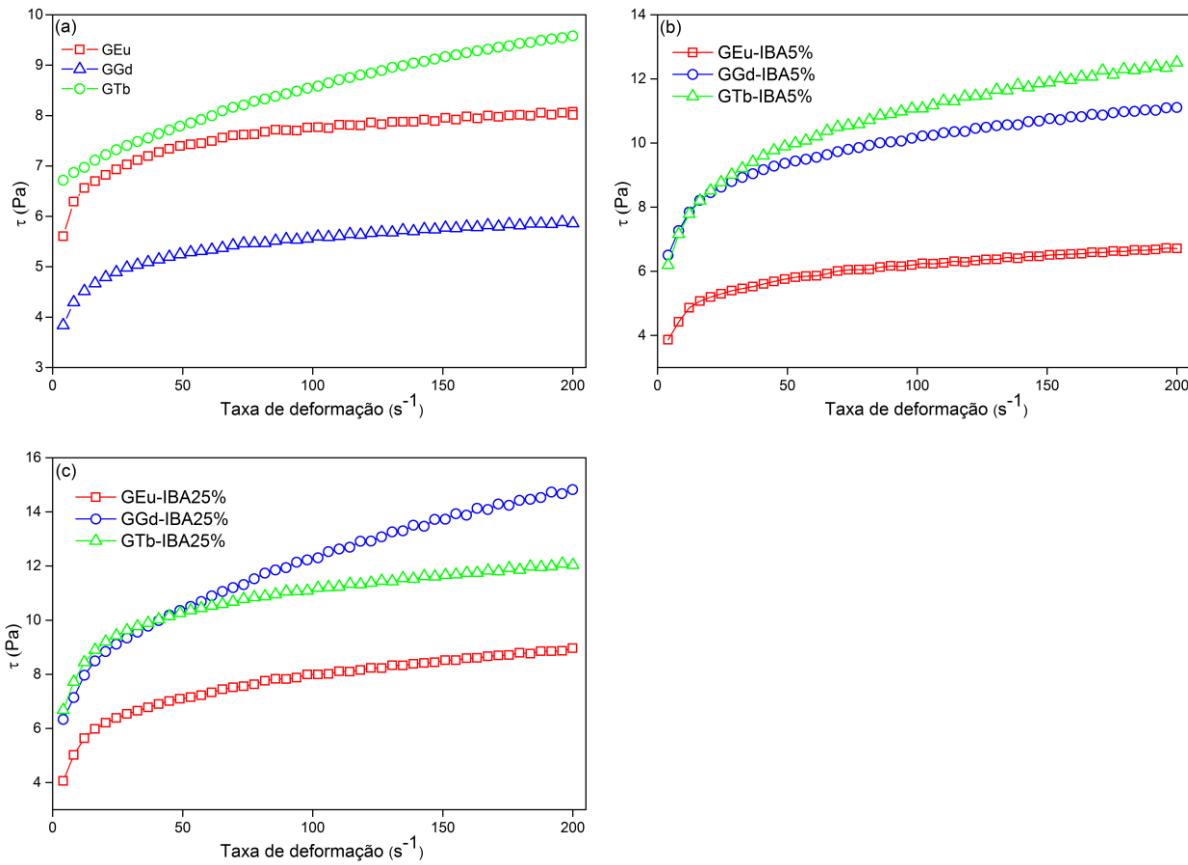


Figura 5.1.15 (a)-(c) Comportamento da tensão (τ) em função da taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) dos géis e mix-géis. (a) GEu, GGd e GTb. (b) GEu-IBA5%, GGd-IBA5% e GTb-IBA5%. (c) GEu-IBA25%, GGd-IBA25% e GTb-IBA25%.

A Figura 5.1.16 (a)-(c) mostra a dependência dos módulos G' e G'' em função da frequência angular (ω) para os géis puros (GEu, GTb e GGd). Verificou-se que todos os materiais inicialmente já tinham a característica de gel devido a $G' > G''$. Constatou-se também que com o aumento da ω o G'' não sofreu alterações significativas, enquanto o G' cresceu progressivamente, sugerindo um aumento no caráter sólido do gel (SILVA et al., 2017). Na Figura 5.1.16 (a)-(c) notou-se que comportamento dos mix-géis GLn-IBA5% e GLn-IBA25% ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu, Tb e Gd}$) que mantiveram $G' > G''$. Observou-se ainda que o módulo G'' não variou muito em relação aos sistemas puros, já o módulo G' aumentou com o teor de IBA 5 e 25 %, respectivamente, exceto para GEu-IBA5 e 25%, já para os mix-géis GTb-IBA5 e 25% o G' aumentou significativamente em relação ao GTb, e os sistemas que obtiveram melhores resultados com o aumento do teor de IBA foram os GGd-IBA5 e 25% o que indica ocorrendo interações supramoleculares (ligações cruzadas) mais fortes com o ligante IBA (SILVA et al., 2017). Vale ressaltar, que será investigado de

forma mais rebuscada a forte influência dos íons Ln^{3+} com o aumento do teor de IBA na formação da matriz do gel.

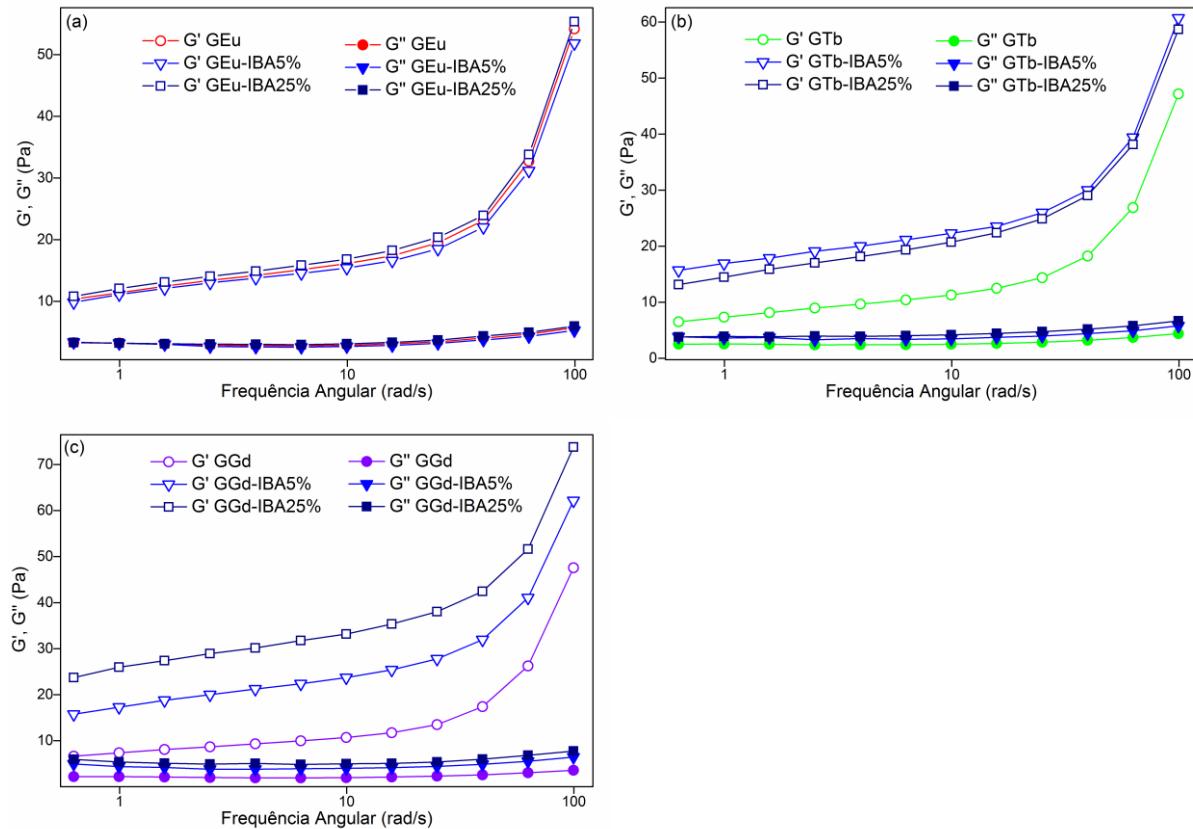


Figura 5.1.16 (a)-(c) Análise Reológica do módulo de armazenamento G' (símbolos fechados) e módulo de perda G'' (símbolos abertos) em função da frequência angular em rad/s dos géis e mix-géis. (a) GEu, GEu-IBA5% e GEu-IBA25%. (b) GTb, GTb-IBA5% e GTb-IBA25%. (c) GGd, GGd-IBA5% GGd-IBA25%.

5.1.5 Propriedades Fotoluminescentes

5.1.5.1 Fotoluminescência dos géis GEu, GTb e GGd

As propriedades fotofísicas (excitação, emissão e tempo de vida) dos compostos GEu, GTb e GGd foram medidas à temperatura ambiente em estado gel. O espectro de excitação do GEu (Figura 5.1.17) foi obtido monitorando a emissão do ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ $\lambda_{\text{em}} = 616$ nm do íon Eu^{3+} . No espectro de excitação observou-se entre 280 e 550 nm linhas que são atribuídas apenas às transições intraconfiguracionais 4f-4f do Eu^{3+} . Estas linhas são atribuídas às transições ${}^5\text{D}_J \leftarrow {}^7\text{F}_0$ ($J = 0, 1, 2, 3$), ${}^5\text{H}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ (318 nm), ${}^5\text{D}_4 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ (362 nm), ${}^5\text{G}_4 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ (382 nm), ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ (396 nm) mais intensa,

$^5D_3 \leftarrow ^7F_0$ (417 nm) e $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ (465 nm), estando de acordo com a literatura (DA SILVA et al., 2014; SILVA et al., 2017). Essa característica consiste com o fato de que, o ligante orgânico IDA utilizado na síntese não possui grupos cromóforos (MENEZES, 2013).

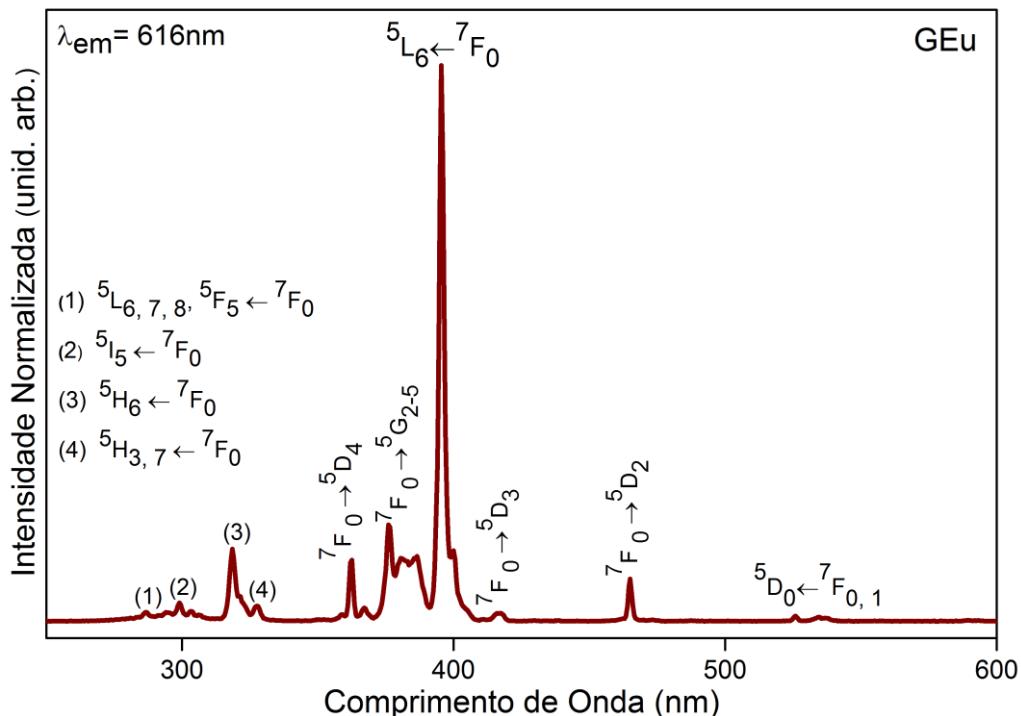


Figura 5.1.17 Espectros de excitação monitorando na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} , $\lambda_{\text{em}} = 616$ nm do gel GEu.

O espectro de emissão do GEu (Figura 5.1.18) obtido por excitação direta no íon Eu^{3+} em 396 nm ($^5L_6 \leftarrow ^7F_0$), exibe linhas finas correspondentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde, $J = 0-4$) típicas de compostos contendo íons Eu^{3+} . Observou-se que todas as transições estão em boa concordância com a literatura (DA SILVA et al., 2014; SILVA et al., 2017). A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (mais intensa do espectro) é hipersensível ao ambiente químico, podendo variar sua intensidade de acordo com a simetria pontual do íon Eu^{3+} (ELISEEVA e BÜNZLI, 2010), e é a principal responsável pela coloração vermelha de fotoluminescência, que é observada para complexos de Eu^{3+} com ligantes orgânicos. A alta intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação à $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ indicam uma baixa simetria para o poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} (SHUVAEV et al., 2014). A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$

pode ser um indicativo de que o íon Eu^{3+} está localizado em um ambiente cuja simetria é do tipo C_n , C_{nv} ou C_s (TEOTONIO et al., 2004; BINNEMANS, 2015).

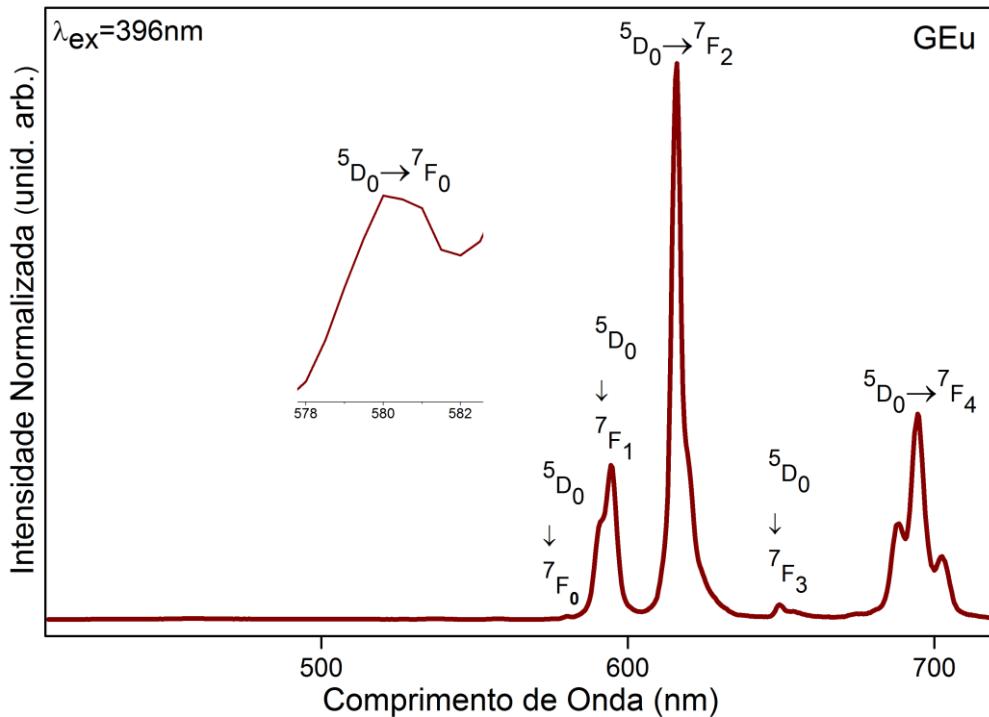


Figura 5.1.18 Espectro de emissão do gel GEu com excitação $\lambda_{\text{ex}} = 396$ nm.

O tempo de vida do estado emissor foi calculado por meio de medidas de decaimento de luminescência, ou seja, a curva de decréscimo de intensidade da emissão em função do tempo após parar a excitação. Silva et al. (2017) relatou que para o gel GEu obteve um ajuste monoexponencial da curva de decaimento radiativo, contudo, como pode ser observado a curva de decaimento radiativo para o GEu apresenta um melhor ajuste para perfil biexponencial (Figura 5.1.19(a)) do que para o perfil monoexponencial na (Figura 5.1.19(b)), assim esse tipo de comportamento sugere forte influência dos parâmetros de sínteses, como por exemplo à temperatura. O perfil biexponencial indica a existência de dois sítios emissores quimicamente diferentes para os íons Eu^{3+} (REILLER e BREVET, 2010). As transições não radiativas podem suprimir a luminescência através de acoplamentos vibrônicos com os osciladores O-H de moléculas de água, desativando o estado excitado do íon (SAMMES, YOHIOGLU, 1994; NASSAR, SERRA, 2000).

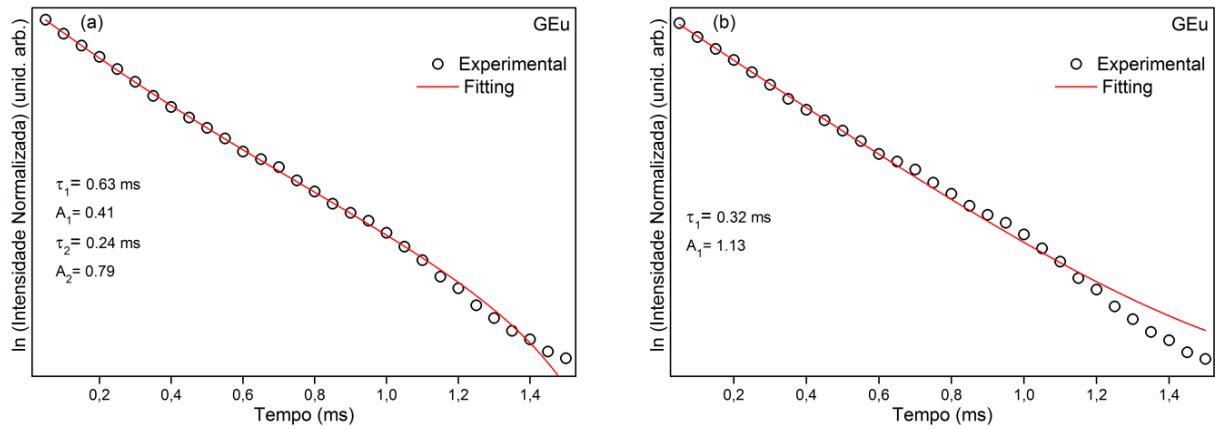


Figura 5.1.19 Tempo de vida do estado excitado do gel GEu ($\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$), ajuste biexponencial (a) e monoexponencial (b).

Com o intuito de identificar as contribuições individuais de cada ambiente de coordenação para os íons Eu^{3+} , foram adquiridos espectros de excitação, monitorando a emissão em diferentes transições e componentes starks em uma mesma transição (ver Figura 5.1.20(a)). Foram monitorados os máximos das componentes starks em 591 e 594 nm da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (616 nm) e as componentes starks em 687, 694 e 703 nm da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$. Pequenas alterações nos perfis espectrais (surgimento ou deslocamento nos máximos dos picos) poderiam fornecer o caminho para a excitação seletiva de cada um dos sítios. Contudo, não foram observadas mudanças substanciais e que permitissem excitar seletivamente e separar as contribuições de cada ambiente de coordenação na composição do espectro de emissão (ver Figura 5.1.20(b)).

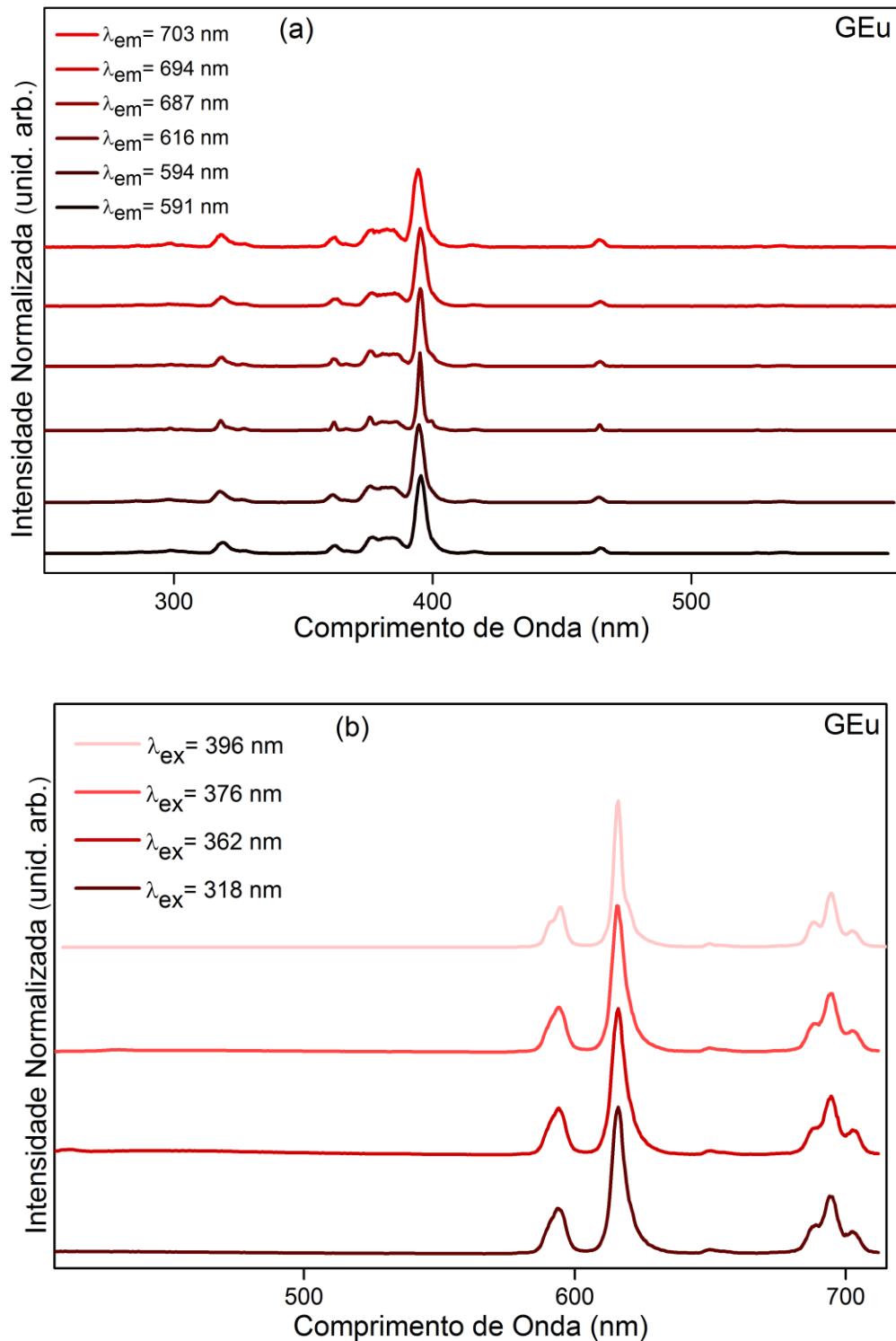


Figura 5.1.20 (a) Espectros de excitação monitorando a emissão do GEu em diferentes transições e componentes starks em uma mesma transição. (b) Espectros de emissão com excitação em comprimentos de ondas nos máximos de excitação do GEu.

De modo similar ao que foi observado para os espectro de excitação do gel GEu, no espectro de excitação do gel GTb (Figura 5.1.21), foi adquirido monitorando

a emissão em 544 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), apresentando uma ampla faixa de excitação em que são observadas transições interconfiguracionais ($5d^1, 4f^6 \leftarrow 4f^7$) com uma banda larga centrada em 274 nm. Entre 300 e 500 nm são observadas bandas atribuídas às transições intraconfiguracionais 4f-4f características dos íons Tb^{3+} . Estas bandas foram atribuídas às transições $^5H_6 \leftarrow ^7F_6$ (308 nm), $^5D_0, ^5H_6 \leftarrow ^7F_6$ (319 nm), $^5L_6, ^5G_2 \leftarrow ^7F_6$ (342 nm), $^5G_4, ^5L_9 \leftarrow ^7F_6$ (353 nm), $^5L_{10}, ^5G_4 \leftarrow ^7F_6$ (370 nm), $^5D_3, ^5G_6 \leftarrow ^7F_6$ (380 nm) e $^5D_4 \leftarrow ^7F_6$ (487 nm). Todas essas transições estão em conformidade com a literatura (LIU et al., 2008; DA SILVA et al., 2014; MARTÍNEZ-CALVO et al., 2015; SILVA et al., 2017).

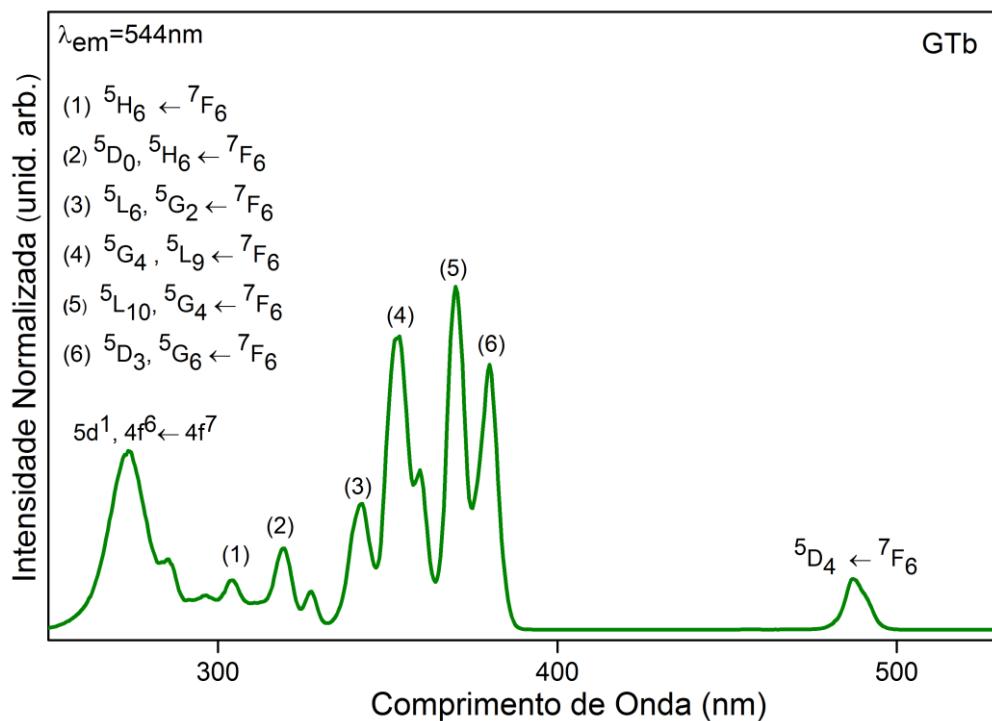


Figura 5.1.21 Espectro de excitação do gel GTb monitorando $\lambda_{em} = 544$ nm.

A Figura 5.1.22 mostra o espectro de emissão do GTb, adequerido com excitação em 370 nm, onde foram observadas bandas correspondentes às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (onde, $J = 6-0$). Sendo à transição mais intensa $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm), conforme Da Silva et al. (2014) Silva et al. (2017). Tal transição é a principal responsável pela fotoluminescência verde típica de compostos contendo íons Tb^{3+} , e é hipersensível ao ambiente químico do íon Tb^{3+} (BORGES, 2013).

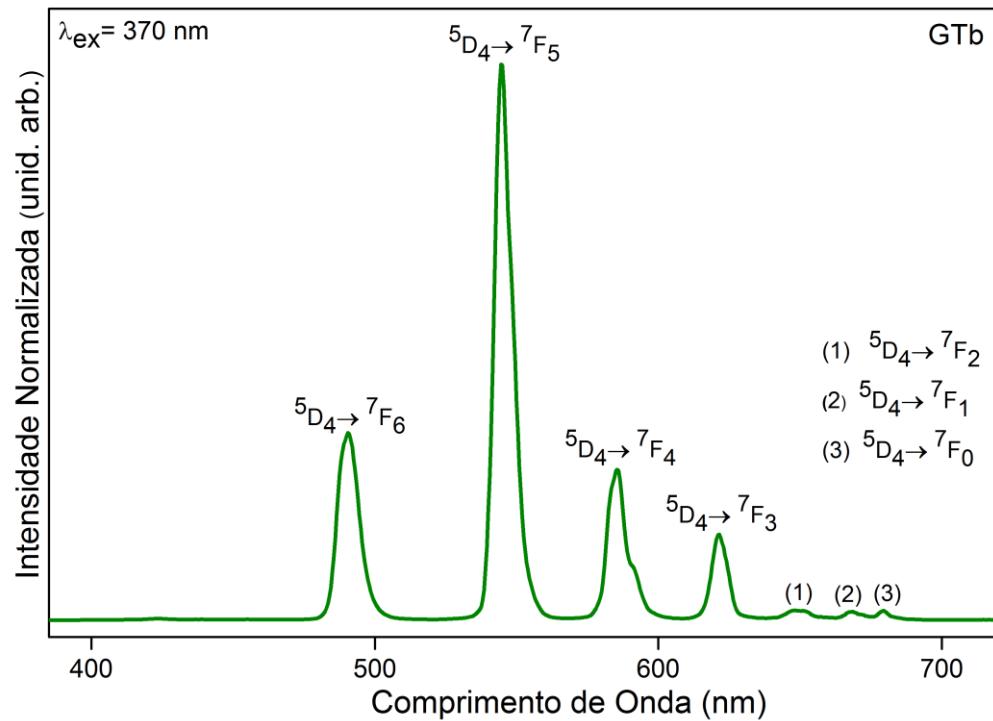


Figura 5.1.22 Espectro de emissão do gel GTb com excitação $\lambda_{ex} = 370$ nm.

O gel GTb apresentou curva de decaimento radiativo do estado emissor 5D_4 dos íons Tb^{3+} (Figura 5.1.23), com comportamento biexponencial e tempos de vida próximos dos valores obtidos na literatura por (DA SILVA et al., 2014; SILVA et al., 2017), indicando a presença de sítios emissores distintos para os íons Tb^{3+} (LIU et al., 2009; REILLER, BREVET, 2010).

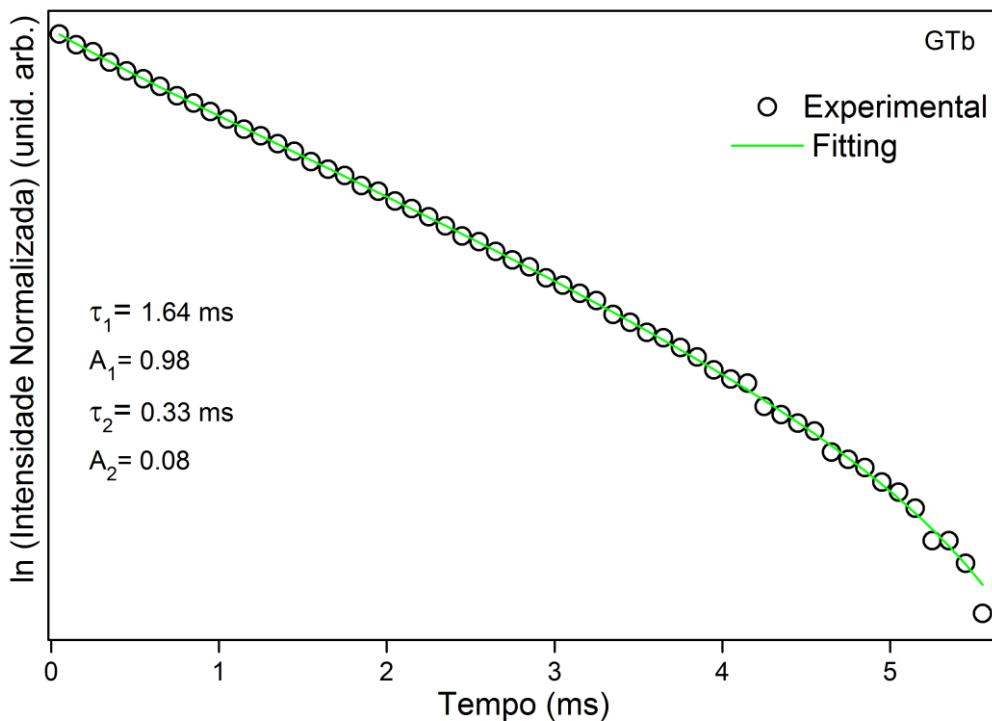


Figura 5.1.23 Tempo de vida do estado excitado do gel GTb ($\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 544 \text{ nm}$).

As análises dos espectros visou observar as contribuições de cada ambiente de coordenação para os íons Tb^{3+} , foram também obtidos espectros de excitação monitorando emissão (máximos) das transições ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ (490 nm), ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (544 nm), ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (591 nm), não apresentando mudanças substanciais nos perfis espectrais (ver Figura 5.1.24(a)). Contudo, foram observadas mudanças nos perfis espectrais de emissão quando excitados nas transições 5d^1 , $4\text{f}^6 \leftarrow 4\text{f}^7$ (274 nm), ${}^5\text{H}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_6$ (308 nm) e ${}^5\text{L}_{10}$, ${}^5\text{G}_4 \leftarrow {}^7\text{F}_6$ (370 nm), indicando à presença de dois ambientes diferentes de simetria local dos íons Tb^{3+} , como sugerido pelo tempo de vida (ver Figura 5.1.24(b)) (REILLER e BREVET, 2010; SILVA, 2016).

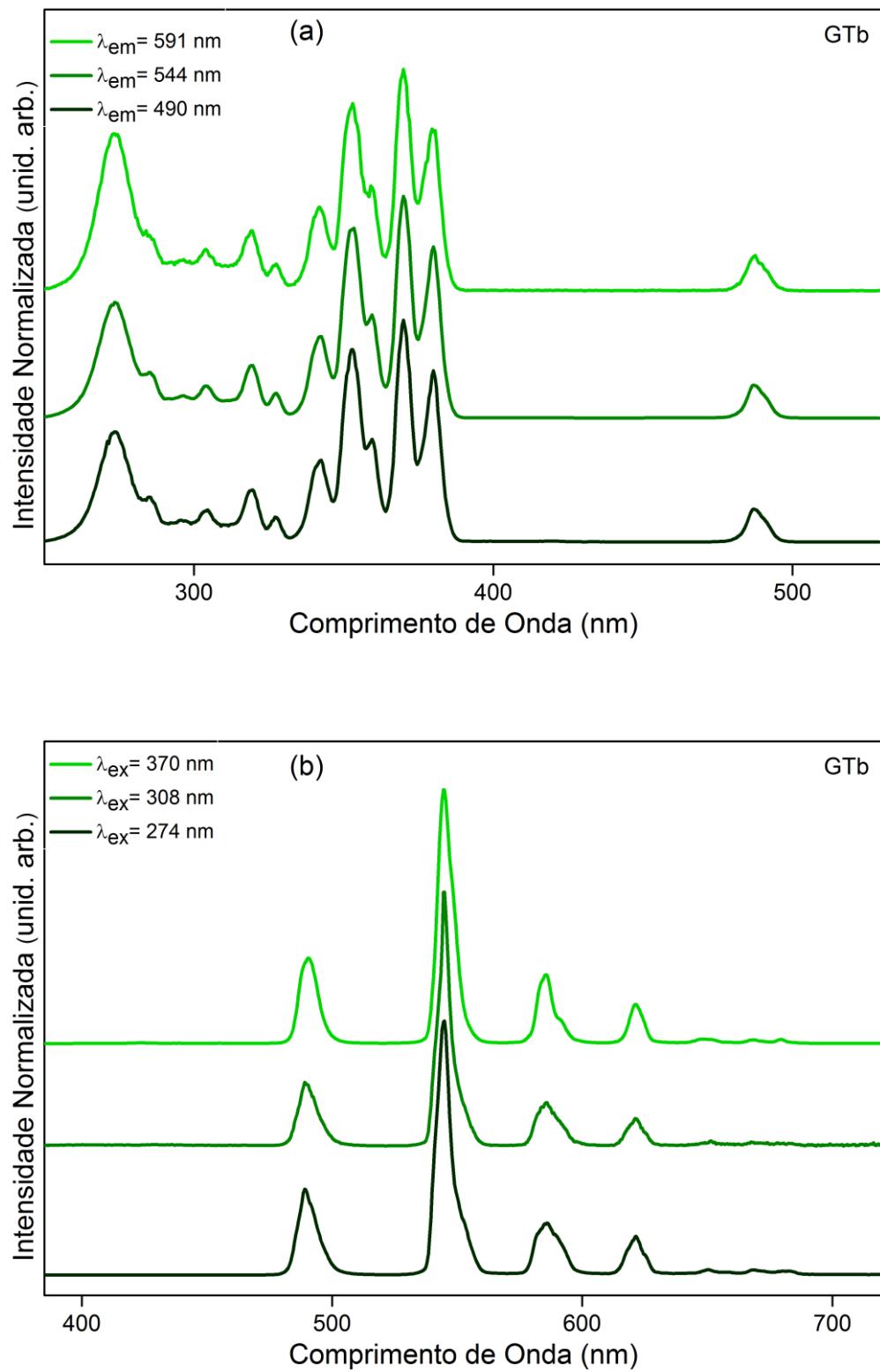


Figura 5.1.24 (a) Espectros de excitação monitorando a emissão nos máximos em diferentes transições do GTb. (b) comparação dos espectros de emissão com excitação em comprimentos de ondas nos diferentes.

A fotoluminescência para o gel GGd apresenta emissão sintonizável em duas faixas espectrais distintas (ultravioleta e visível). No faixa ultravioleta o espectro de excitação monitorando a emissão em 312 nm ($^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{5/2}$) exibe duas transições principais do Gd^{3+} , sendo a transição $^6D_{9/2} \leftarrow ^8S_{7/2}$ (253nm) menos intensa e a transição em 274 nm ($^8S_{7/2} \leftarrow ^6I_J$, com $J=7/2, 5/2, 3/2$) mais intensa, sendo possível observar os três desdobramentos existentes para essas transições (MARES et al., 2001; HE et al., 2011; SILVA et al., 2017) (Figura 5.1.25).

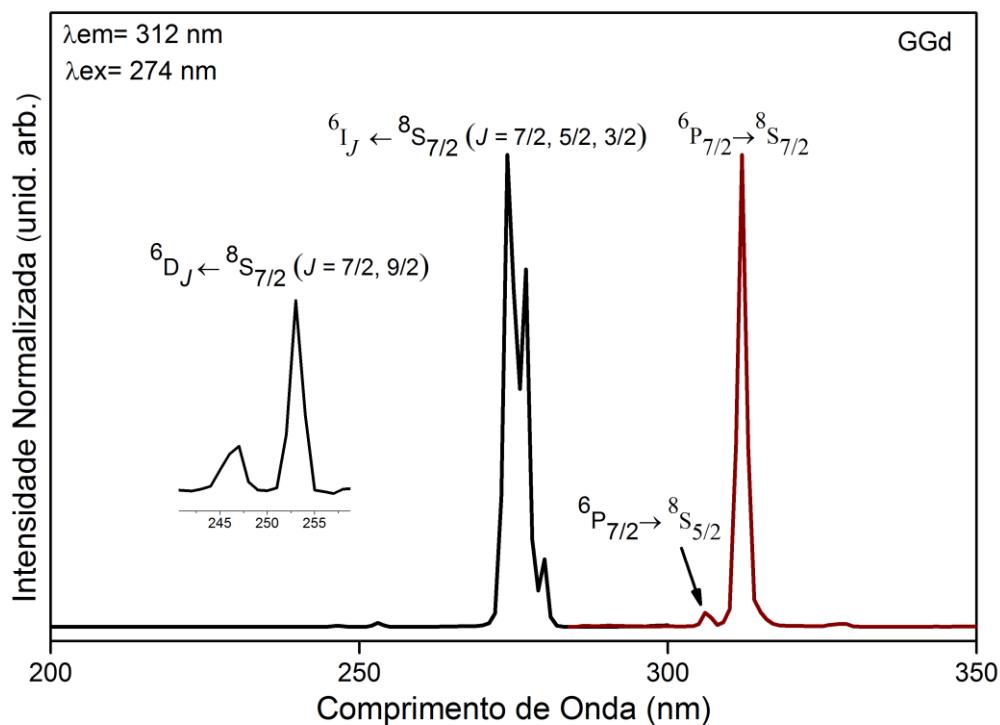


Figura 5.1.25 Espectro de excitação monitorando a emissão em $\lambda_{ex}= 312$ nm (linha preta) e espectro de emissão do gel GGd com excitação $\lambda_{ex}= 274$ nm.

Para o íon Gd^{3+} foi indicado à presença de dois ambientes quimicamente diferentes evidenciados pelo ajuste biexponencial do decaimento radiativo (HE et al., 2010), excitando em 274 nm e monitorando em 312 nm (Figura 5.1.26), obtendo tempos de vida superiores ao publicado por (SILVA et al., 2017), que foram de $\tau_1 = 3,5$ ms e $\tau_2 = 1,75$ ms, sugerindo uma forte influência dos parâmetros de sínteses.

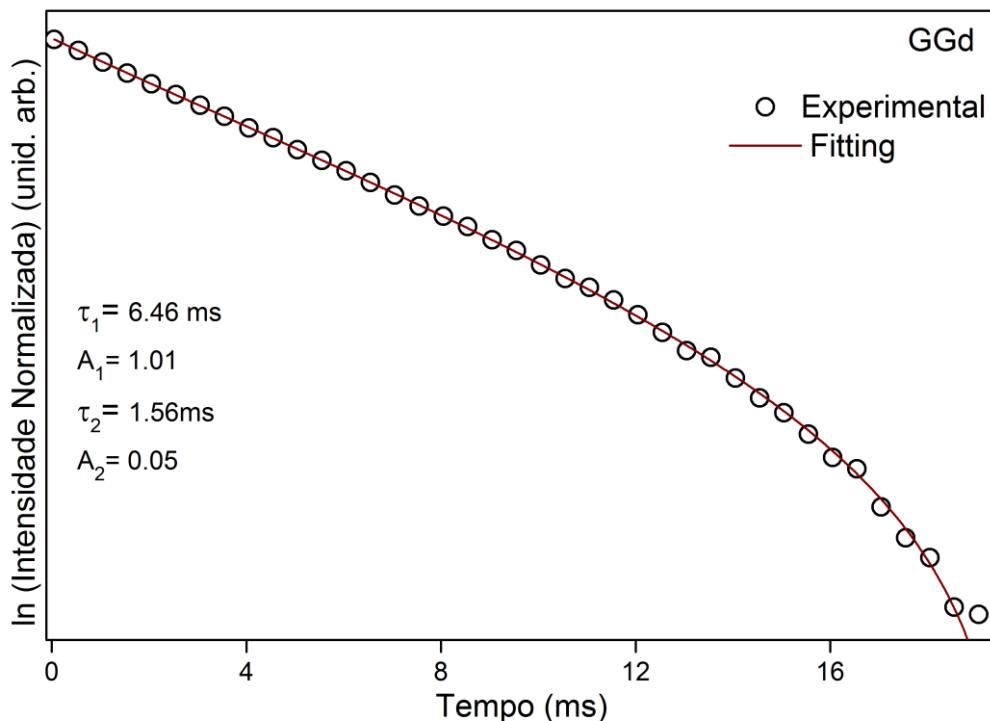


Figura 5.1.26 Tempo de vida do estado excitado do gel GGd ($\lambda_{\text{ex}} = 274 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 312 \text{ nm}$).

Foram investigadas também as propriedades fotoluminescentes na faixa do visível para o GGd no estado gel à temperatura ambiente. O espectro de excitação contendo o Gd^{3+} (Figura 5.1.27, em preto) mostra uma banda em 350 nm correspondente ao máximo de excitação, relacionada à transição eletrônica $S_1 \leftarrow S_0$ (absorção). No espectro de emissão (Figura 5.1.27, em azul), foi observada uma banda larga de emissão em 440 nm (máximo de emissão) relacionada à transição eletrônica $S_1 \rightarrow S_0$. Essa ampla faixa de emissão na região do azul é atribuída a emissão do ligante IDA devido o deslocamento das densidades eletrônicas entre os orbitais HOMO-LUMO gerando um processo de transferência de carga, mecanismo elucidado por Silva et al. (2017). Além disso, as bandas sobrepostas identificadas com asterisco (*) são atribuídas à luminescência intrínseca da água (Figura 5.1.27) (LOBYSHEV et al., 1999; VALLÉE et al., 2003; AZEVEDO et al., 2017).

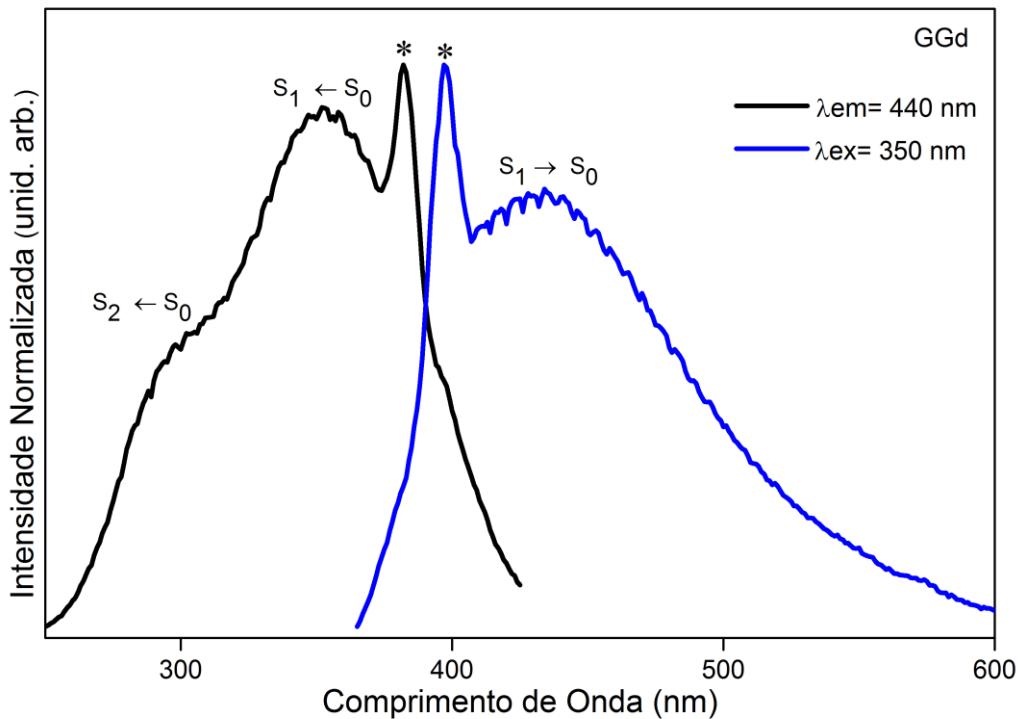


Figura 5.1.27 Espectro de excitação (linha preta) e emissão (linha azul) do gel GGd.

As bandas convoluídas da Figura 5.1.27 com máximos em 290 e 353 nm são mostradas deconvoluídas na (Figura A1, A= apêndice A), e suas bandas atribuídas aos estados excitados S_2 (290 nm) e S_1 (353 nm). Os perfis espectrais de emissão apresentados para excitação em 298 e 350 nm, são semelhantes e, conferindo a mesma transição eletrônica ($S_1 \rightarrow S_0$) (Figura A2), ou seja, há uma alta incidência de conversão interna.

5.1.5.2 Fotoluminescência dos mix-géis GEu-IBA5% e GEu-IBA25%

Foi estudada a formação de mix-géis contendo IBA com intuído de aumentar as propriedades fotoluminescentes de novo gel formado com o mix de ligantes, observou-se que há um aumento expressivo na intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ em relação ao gel GEu que é atribuído por uma pela contribuição da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, influenciada pela coordenação do íon Eu^{3+} com o IBA. Verificou-se também um aumento na intensidade da banda de emissão com máximo em 703 nm (identificado com asterisco) da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (16,3% em relação a componente stark na mesma posição, do gel GEu) (Figura 5.1.28). Essa verificação foi analisada através das razões das intensidades das componentes starks da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$

em 688, 694 e 703 nm, pela intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (tabela 5.1.1). Este comportamento sugere alterações no ambiente de coordenação dos íons Eu^{3+} , por outro lado, a razão das intensidades integradas $A({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/A({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ não sofreram alterações (tabela 5.1.1).

Verificou-se entre 370 e 570 nm nos espectros de emissão o surgimento de uma banda centrada em 440 nm, atribuída à fluorescência do IBA (Figura 5.1.28). Deste modo, pôde-se inferir que as moléculas de IBA, estão se coordenando aos íons Eu^{3+} que apresentam baixa intensidade de emissão devido à presença de osciladores de ligações O-H provenientes de moléculas de água e hidroxilas coordenadas diretamente aos íons, como foram observadas nos espectros de infravermelho. É importante frisar que a baixa intensidade de emissão dos íons Eu^{3+} neste ambiente de coordenação permite-nos fazer referência acerca da baixa taxa de transferência de energia do IBA, que age sensibilizador para os íons Eu^{3+} .

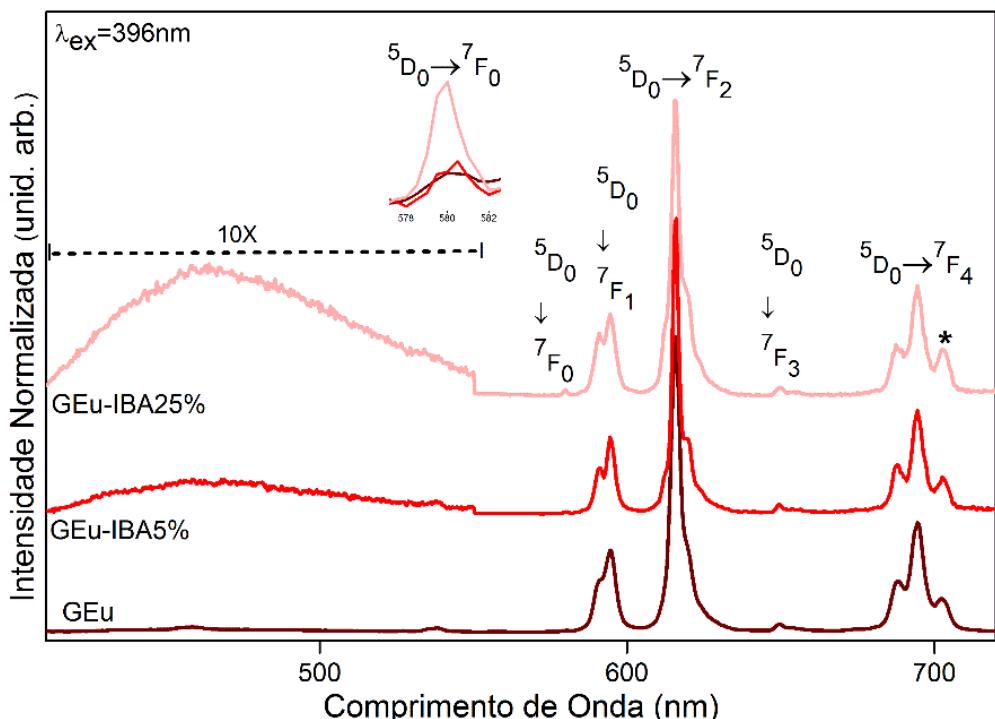


Figura 5.1.28 Espectros de emissão do gel GEu), e mix-géis GEu-IBA5%, GEu-IBA25% (excitação em $\lambda_{ex} = 396\text{ nm}$).

Tabela 5.1.1 Razão das intensidades normalizadas de emissão das componentes starks da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ pela intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Taxa da intensidade de emissão integrada $A({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/A({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ do GEu, GEu-IBA5% e GEu-IBA 25%.

	$A(1)/A({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$	$A(2)/A({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$	$A(3)/A({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$	$A({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/A({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$
0%	0,33	0,946	0,4364	2,72
5%	0,35	1,1753	0,5417	2,78
25%	0,42	0,9449	0,4355	2,79

Outra observação importante está relacionada à manutenção dos perfis espectrais das transições hipersensíveis (*dipolo elétrico*, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (*dipolo magnético*), com o aumento do teor do ligante IBA. Este comportamento, associado à manutenção do perfil biexponencial da curva de decaimento do tempo de vida (Figura 5.1.29 (a) e (b)), sugere que o ambiente de coordenação $\text{Eu}(\text{IDA})_3$ não sofre alteração com a presença do IBA, assim há a existência de picos sobrepostos correspondentes a mais de transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, que confirma a presença de sítios emissores diferentes.

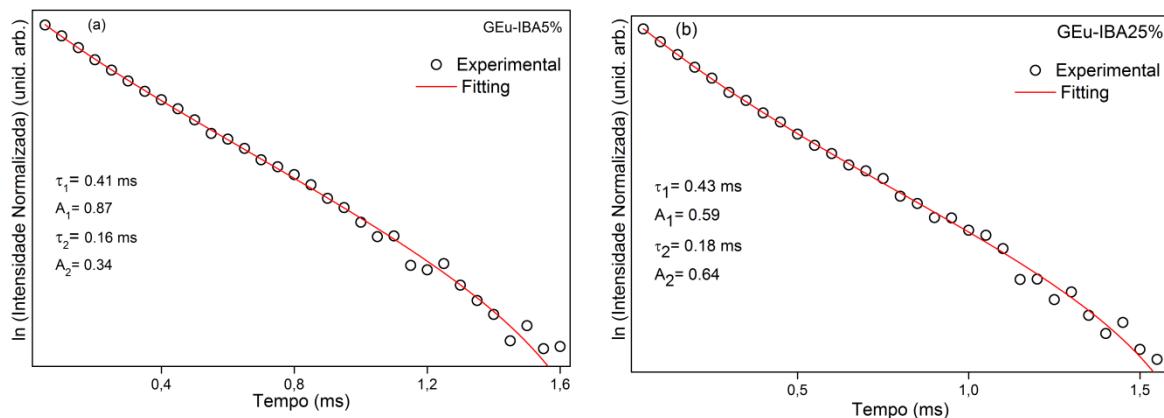


Figura 5.1.29 Tempos de vida do estado excitado dos mix-géis ($\lambda_{\text{ex}} = 396$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 616$ nm). (a) GEu-IBA5%. (b) GEu-IBA25%.

Os espectros de excitação monitorando a emissão em 616 e 703 nm (espectro de excitação monitorando a emissão 703 nm, Figura A3) para os diferentes sistemas, não apresentam alterações no perfil espectral entre 350 e 600 nm, contudo, entre 250 e 350 nm notou-se o desaparecimento de alguns picos presentes no espectro de excitação do GEu (Figura 5.1.30). Este comportamento pode ser atribuído à forte absorção da luz com estes comprimentos de onda pelas

moléculas de IBA. Isto pode ser verificado através do estudo de luminescência do IBA livre e dos mix-géis GEu-IBA5% e 25% (ver Figura 5.1.35).

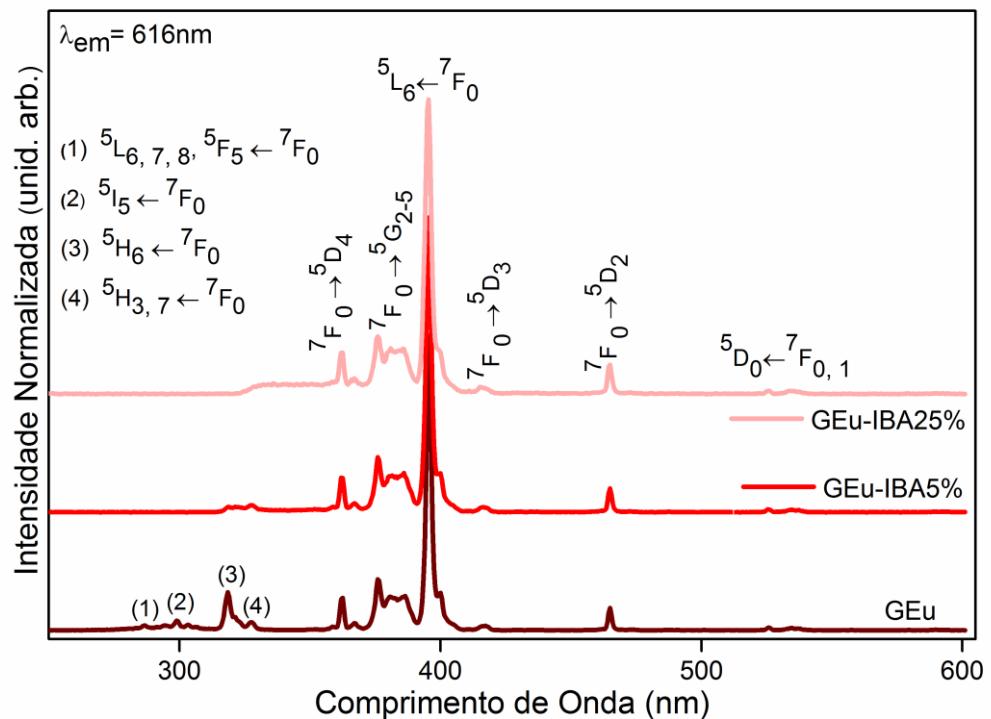


Figura 5.1.30 Espectros de excitação monitorando na transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon Eu^{3+} , em 616 nm do gel GEu, e mix-géis GEu-IBA5%, GEu-IBA25%.

A Figura 5.1.31 (a) e (b) apresenta os espectros de excitação e emissão do mix-gel GEu-IBA5% e 25%, com um banda de emissão com intensidade em 440 nm e outra banda com máximo de excitação em 370 nm. Os perfis espectrais observados para a emissão apresenta predominância da banda de fluorescência do IBA em relação às bandas de emissão dos íons Eu^{3+} , este comportamento reflete a baixa taxa de transferência de energia do IBA para os íons Eu^{3+} e/ou a existência de IBA livre no colóide, sendo confirmado pela não observação dessa banda centrada 440 nm no GEu (ver Figura A4). O asterisco representa fluorescência água.

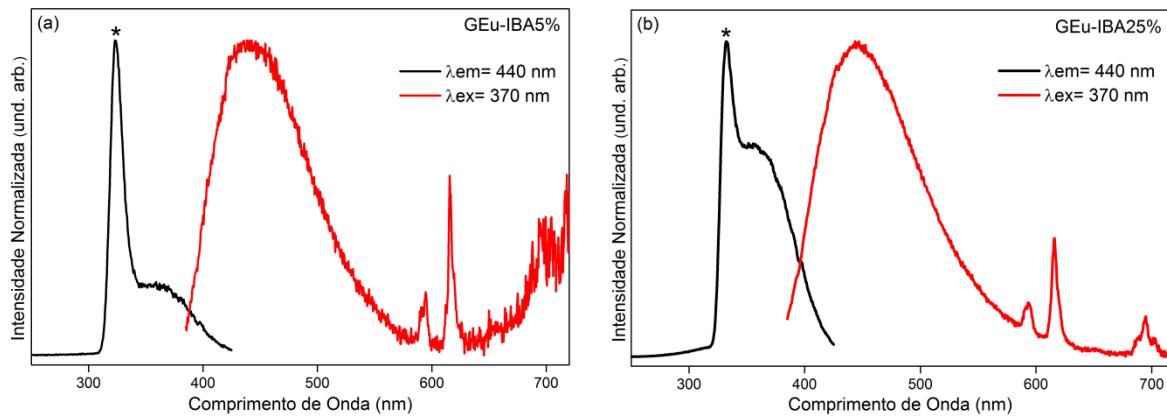


Figura 5.1.31 Espectros de excitação monitorando emissão $\lambda_{em} = 440$ nm (linha preta) e emissão (linha vermelha) dos mix-géis com excitação em $\lambda_{ex} = 370$ nm. (a) GEu-IBA5%. (b) GEu-IBA25%.

5.1.5.3 Fotoluminescência dos mix-géis GTb-IBA5% e GTb-IBA25%

Os espectros de excitação para os mix-géis GTb-IBA5% e GTb-IBA25% (Figura 5.1.32) foram adquiridos monitorando a emissão em 544 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), contudo, foram observados apenas mudanças entre 250 e 301 nm em relação ao GTb devido a sobreposição com a banda de absorção do IBA com as transições $5d^1, 4f^6 \leftarrow 4f^7$ (274 nm), essa banda de absorção pode ser observada na Figura 5.1.36.

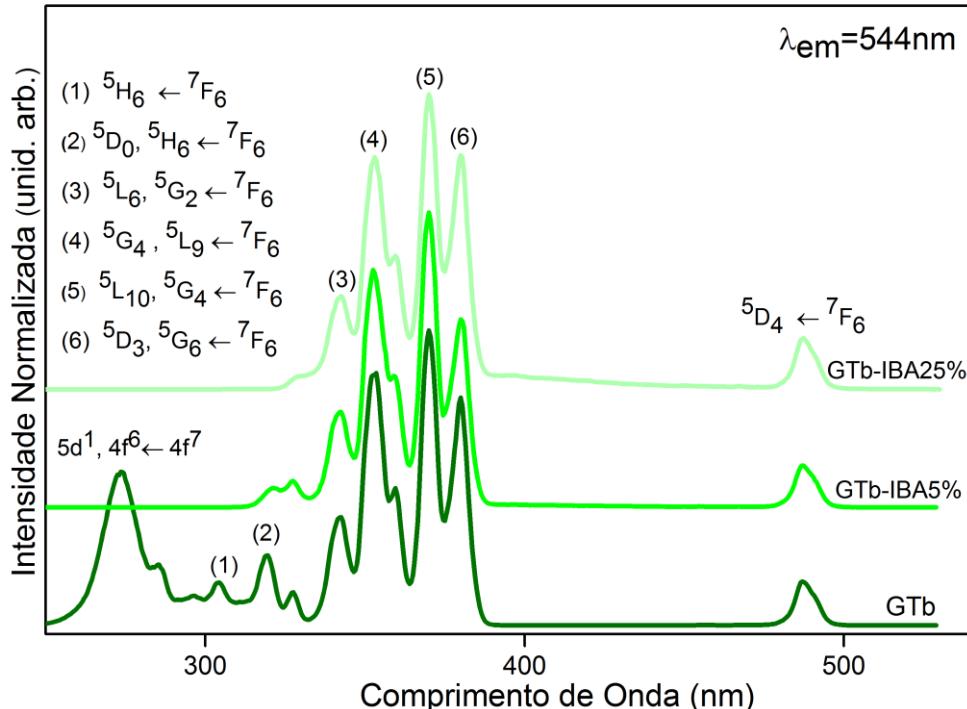


Figura 5.1.32 Espectros de excitação do gel GTb e mix-géis GTb-IBA5%, GTb-IBA25% monitorando em $\lambda_{\text{em}} = 544$ nm.

Para os espectros de emissão ($\lambda_{\text{ex}} = 370$) GTb-IBA5% e 25% (Figura 5.1.33) não são observadas alterações nos perfis espectrais das bandas correspondentes às transições ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (onde, $J = 6-0$). Contudo, no que se refere ao perfil espectral de luminescência como todo, observou-se o surgimento de uma banda de emissão larga centrada em 440 nm, que torna-se mais proeminente com o aumento da razão estequiométrica IBA/IDA.

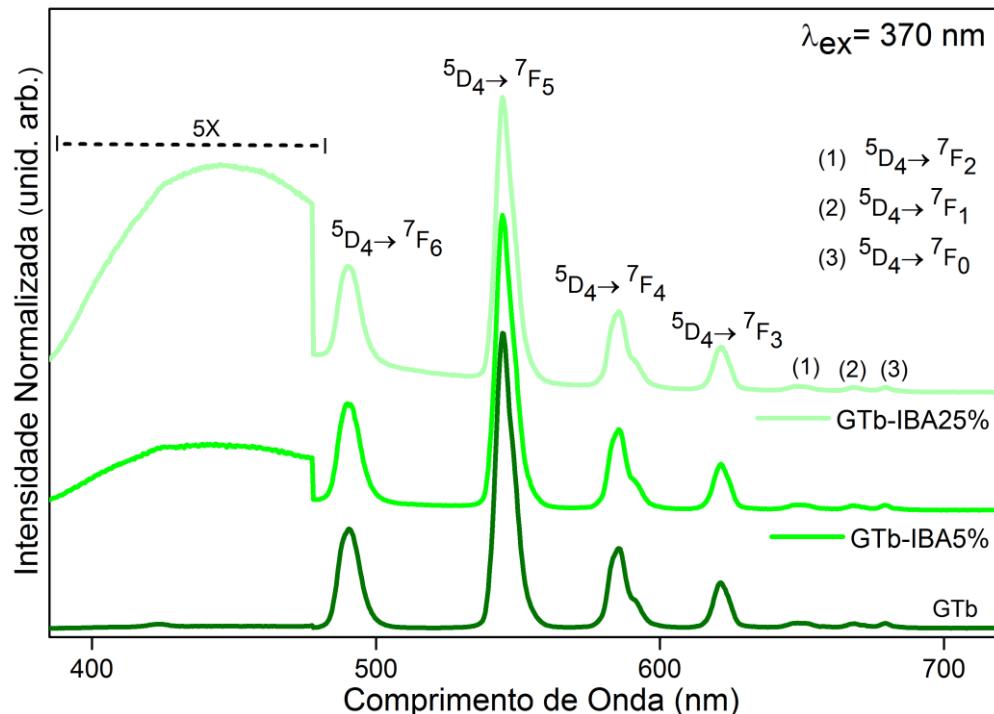


Figura 5.1.33 Espectros de emissão do gel GTb, e mix-géis GTb-IBA5%, GTb-IBA25% com excitação em $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm.

Quanto ao tempo de vida dos estados emissores, foi observado o mesmo comportamento biexponencial para os mix-géis em relação ao do gel GTb (Figura 5.1.34 (a) e (b)) com tempos de vida próximo do GTb, indicando à manutenção de sítios emissores.

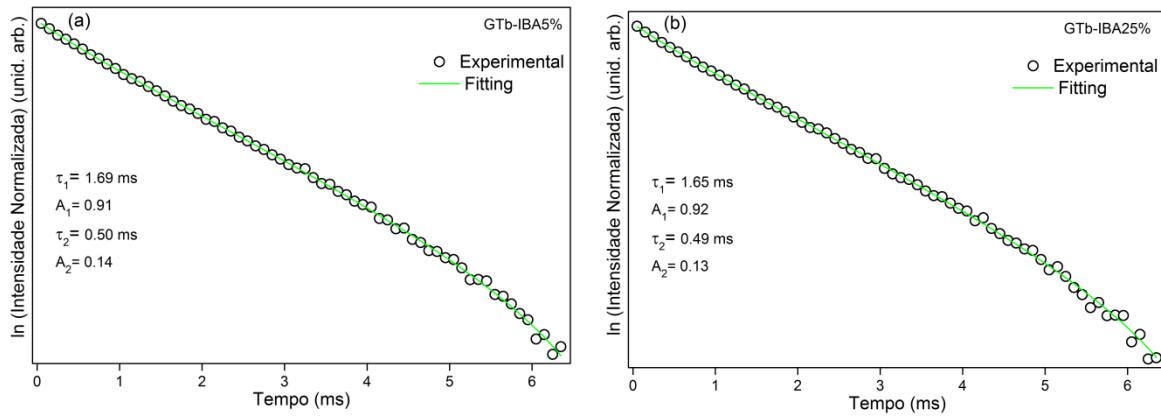


Figura 5.1.34 Tempos de vida do estado excitado dos mix-géis ($\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 544$ nm). (a) GTb-IBA5%. (b) GTb-IBA25%.

Os espectros de excitação monitorando a emissão na banda centrada em 440 nm e espectro de emissão com excitação em 365 nm (Figura 5.1.35 (a) e (b)), exibem predominância das intensidades relacionadas à fluorescência do IBA, sugerindo a baixa taxa de transferência de energia para os íons Tb^{3+} e/ou a presença de IBA livre no colóide.

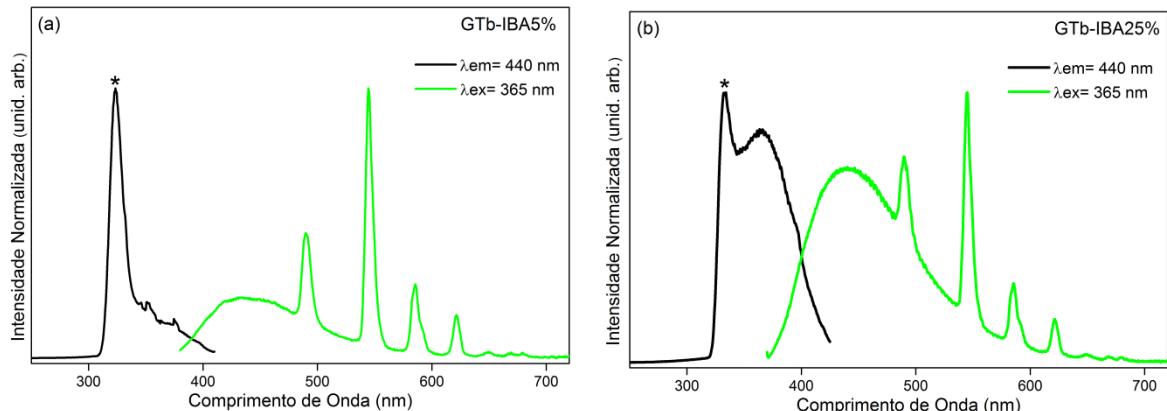


Figura 5.1.35 Espectros de excitação monitorando emissão $\lambda_{\text{em}} = 440$ nm (linha preta) e emissão (linha verde) dos mix-géis com excitação em $\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm. (a) GTb-IBA5%. (b) GTb-IBA25%.

5.1.5.4 Fotoluminescência dos mix-géis GGd-IBA5% e GGd-IBA25%

Os mix-géis GGd-IBA 5 e 25% apresentam bandas de excitação e de emissão com máximos em 366 nm e 440 nm, respectivamente. Adicionalmente, verifica que a expressiva diferença entre os máximos de absorção (366 nm) e de emissão (440 nm) refletem a estabilização do estado eletrônico do IBA pelo solvente/meio. Essas

bandas foram atribuídas aos processos eletrônicos $S_1 \leftarrow S_0$ (absorção) e $S_1 \rightarrow S_0$ (emissão) e asterisco (*) mostra a banda da fluorescência da água. Notou-se também que no espectro de absorção na região ultravioleta-visível (Uv-Vis) para GGd-IBA 5 e 25% (Figura 5.1.36 (a) e (b)), a luminescência não é observada devido ao alto coeficiente de absorção molar do ligante IBA, e a baixa absorvidade do Gd^{3+} (BUNZLI e PIGUET, 2005). Foi notado apenas para o gel GGd uma transição intraconfiguracional $^6I_{7/2} \leftarrow ^8S_{7/2}$ (274 nm) no Uv-Vis (Figura A5).

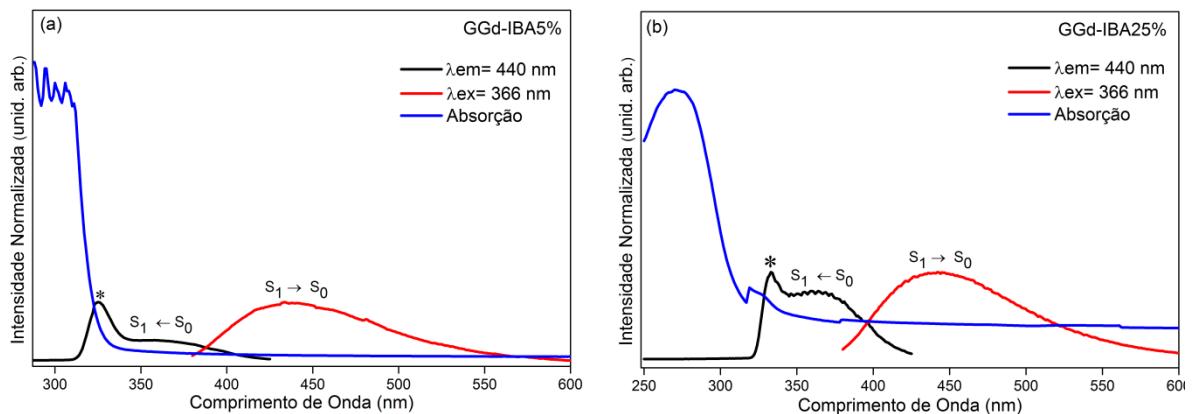


Figura 5.1.36 Espectro de excitação (linha preta), emissão (linha vermelha) e absorção (linha azul). (a) GGd-IBA5%. (b) GGd-IBA25%.

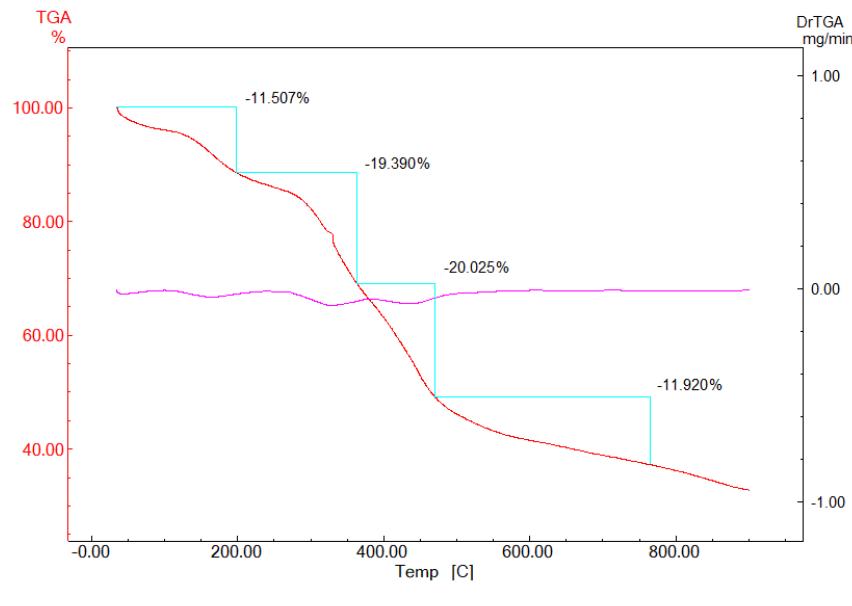
5.2 Caracterizações dos sistemas mix-géis (GEu-ICA5% e GEu-ICA25%)

5.2.1 Análise Termogravimétrica

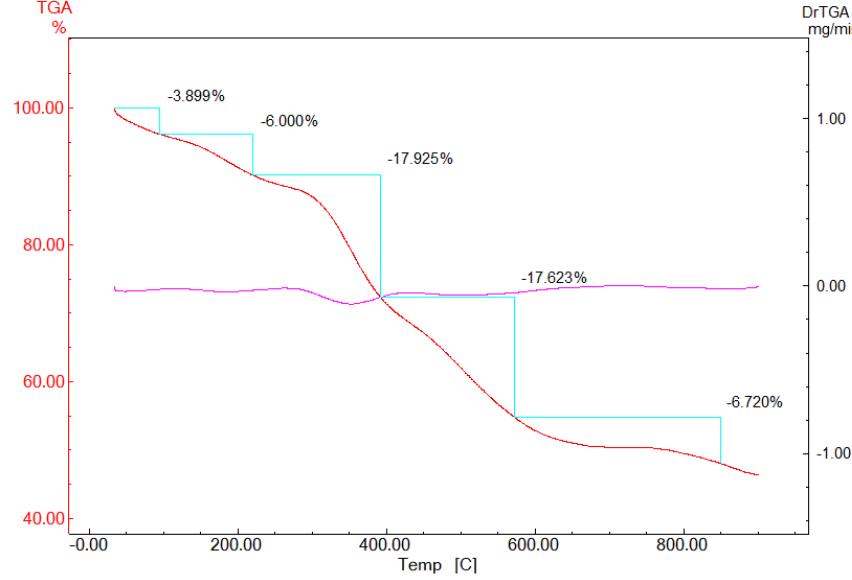
As Figuras de 5.2.1, 5.2.2 e 5.2.3, apresentam as curvas de análise térmica de perda de massa para os mix-géis GLn-ICA5% e GLn-ICA25% ($Ln^{3+} = Eu, Tb, Gd$), respectivamente. As curvas podem ser visualizadas com perfis de perda de massa de até 17% em uma temperatura aproximada até 200 °C, que também é atribuída à água de hidratação (moléculas de água fracamente ligadas) e coordenação, tais porcentagens maiores em relação ao outro sistema contendo ligante IBA, pode estar relacionado com o processo de liofilização e também à própria estrutura do ligante ICA de forma que tenha um grau de hidratação maior.

Nos eventos posteriores na faixa de temperatura de 200 °C até 780 °C com perdas de massas aproximadamente até 46% estando atreladas com a

decomposição da matriz orgânica da mistura dos ligantes IDA/ICA (LUIZ et al., 2013; SILVA, 2016).

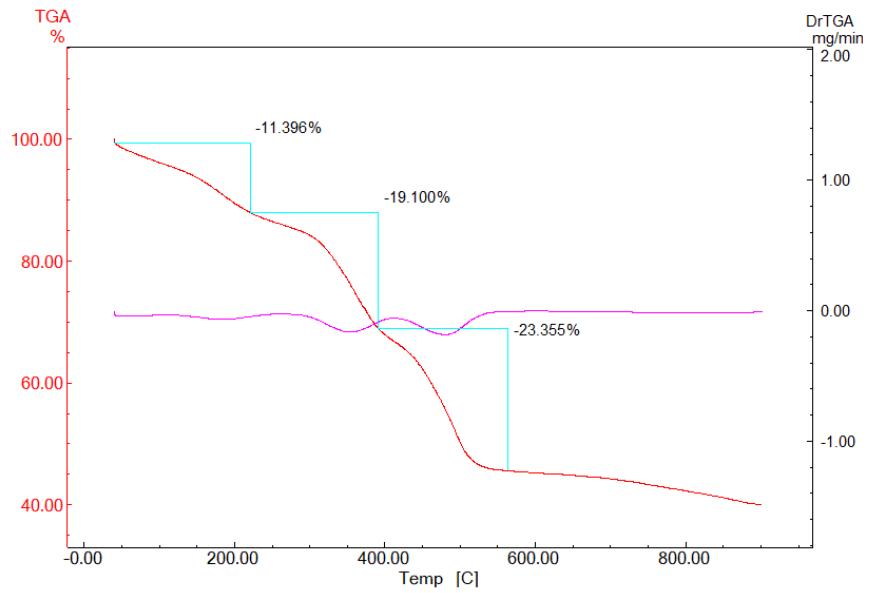


(a)

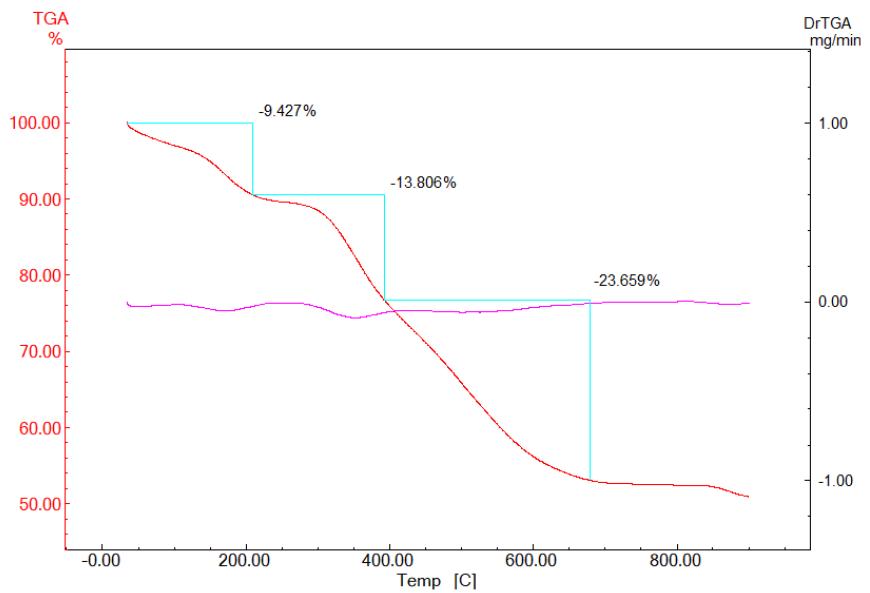


(b)

Figura 5.2.1 Análise Termogravimétrica do (a) GEu-ICA5% e (b) GEu-ICA25%.



(a)



(b)

Figura 5.2.2 Análise Termogravimétrica do (a) GTb-ICA5% e (b) GTb-ICA25%.

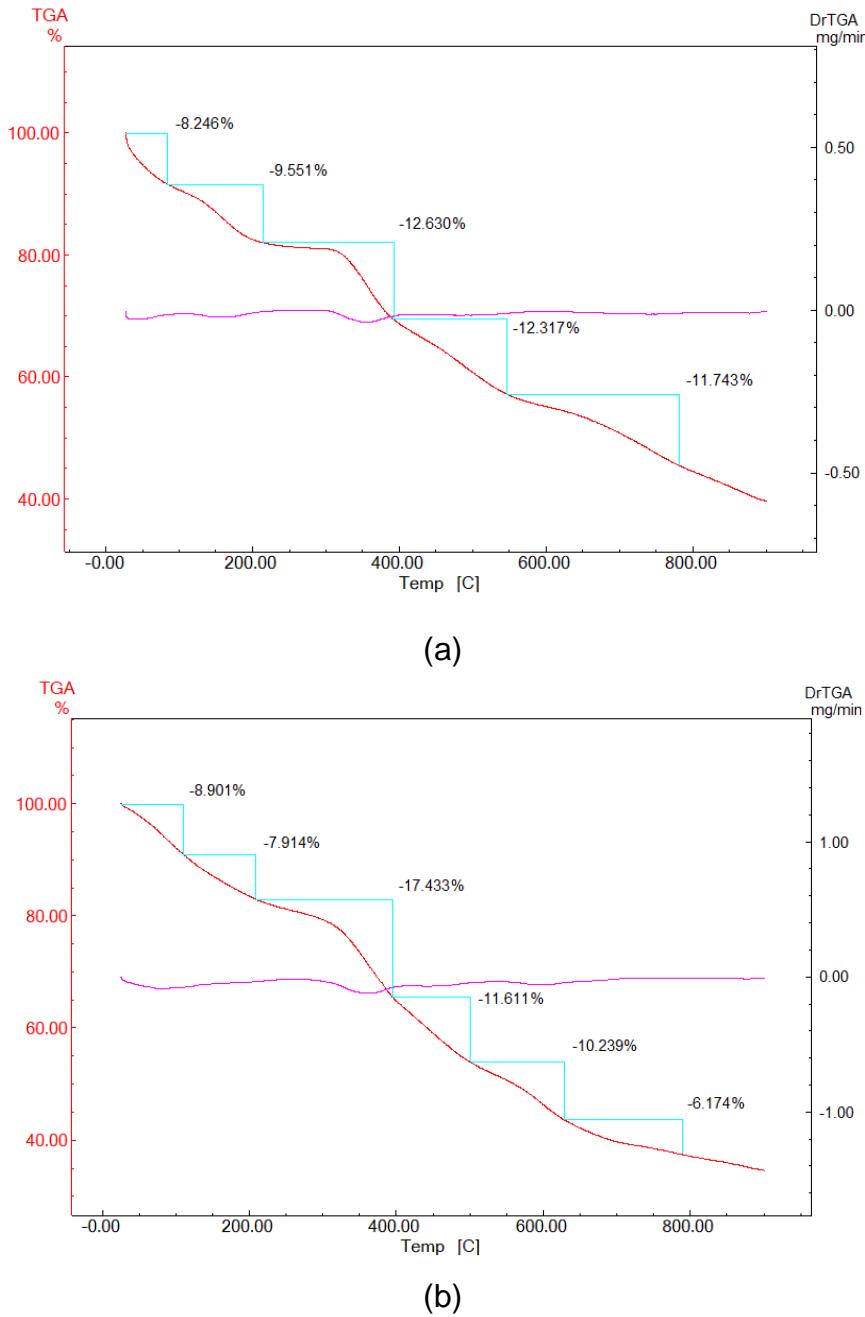


Figura 5.2.3 Análise Termogravimétrica do (a) GGd-ICA5% e (b) GGd-ICA25%.

5.2.2 Propriedades Reológicas

De forma semelhante aos sistemas mix-géis com o ligante IBA, na Figura 5.2.4 (a) os mix-géis GEu-ICA5%, GGd-ICA5% e GTb-ICA5% apresentaram menor deformação, respectivamente, quando submetidos uma tensão de cisalhamento o que indica maior grau de reticulação para o GTb-ICA5%. Para o sistema com 25% de teor de ICA inicialmente o GGd-ICA25% tendo menor taxa de deformação, mas em torno de 125 s^{-1} ocorreu um cruzamento com GTb-ICA25% indicando um menor

grau de reticulação. Observamos que a tensão (τ) não é diretamente proporcional à taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), ou seja, os géis apresentam um comportamento típico de fluido não-Newtoniano e pseudoplástico. Verificou-se também que a viscosidade aparente (η_a) diminui com o aumento da tensão, dessa forma sendo dependente da taxa de deformação estando em concordância com a literatura (ROSSI et al., 2011; SILVA et al., 2017).

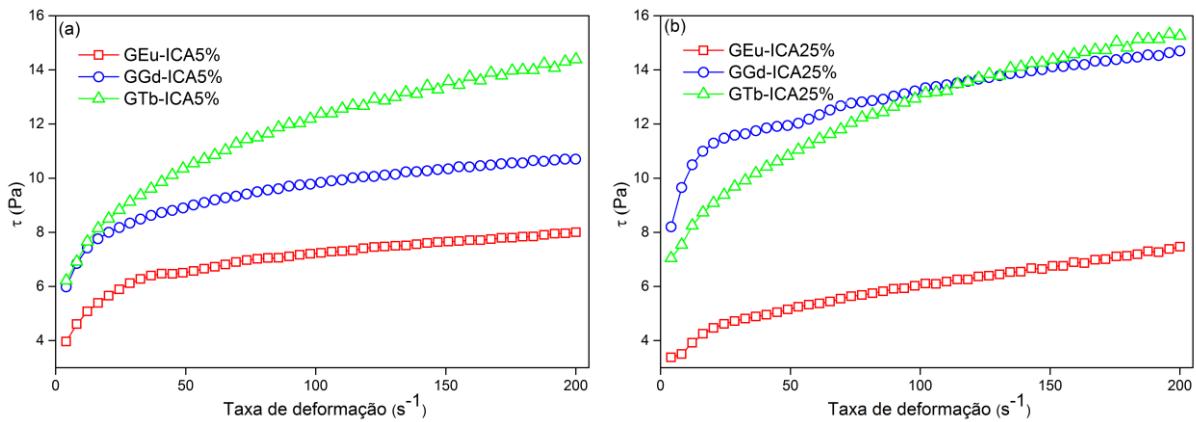


Figura 5.2.4 (a) e (b) Mostra o comportamento da tensão (τ) em função da taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) dos mix-géis. (a) GEu-ICA5%, GGd-ICA5% e GTb-ICA5% (b) GEu-ICA25%, GGd-ICA25% e GTb-ICA25%.

A Figura 5.2.5 (a)-(c) mostra dependência dos módulos G' e G'' em função da frequência angular (ω) para os mix-géis GLn-ICA5% e GLn-ICA25% ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu, Tb, Gd}$), de forma semelhante para os sistemas mix-géis com o ligante IBA. Observou-se também que todos os materiais mantiveram-se inicialmente $G' > G''$ exibindo um aumento no caráter sólido (Módulo Elástico) do gel. O módulo G'' não variou muito em relação aos sistemas puros, já o módulo G' aumentou com o aumento da dopagem 5 e 25 %, respectivamente, exceto para o mix-gel GEu-ICA25% teve-se um decréscimo em relação ao gel GEu. O aumento de G' dos mix-géis em relação ao G' dos sistemas puros GEu, GTb e Gd é um indicativo que está ocorrendo interações supramoleculares com o ligante ICA favorecendo maior rigidez na estrutura (GRATIERI et al., 2010; GRONDIN et al., 2010; SILVA et al., 2017).

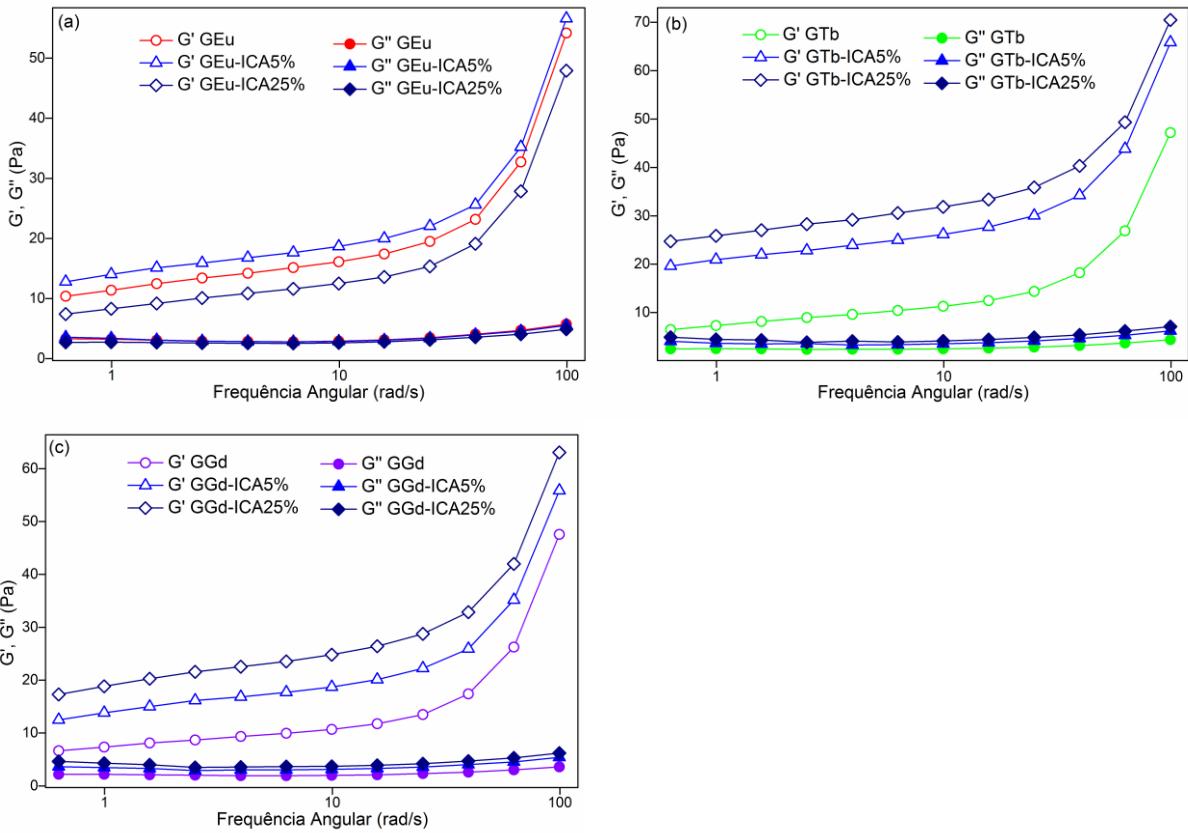


Figura 5.2.5 (a)-(c) Análise Reológica do módulo de armazenamento G' (símbolos fechados) e módulo de perda G'' (símbolos abertos) em função da frequência angular em rad/s dos géis e mix-géis. (a) GEu, GEu-ICA5% e GEu-ICA25%. (b) GTb, GTb-ICA5% e GTb-ICA25%. (c) GGd, GGd-ICA5% GGd-ICA25%.

5.2.3 Propriedades Fotoluminescentes

5.2.3.1 Fotoluminescência dos mix-géis GEu-ICA5% e GEu-ICA25%

De forma semelhante ao que foi observado para os sistemas mix-géis IDA/IBA com o íon Eu^{3+} é notável que com aumento da razão estequiométrica do ligante ICA há um crescimento expressivo na intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ em relação ao gel GEu, verificou-se também um aumento na intensidade da banda de emissão com máximo em 703 nm da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (Figura 5.2.6) que pode ser atribuída a pequenas mudanças no poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} devido a presença do ICA (BINNEMANS, 2015). Foram verificadas as razões das intensidades das componentes starks da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ nos mesmos comprimentos de onda para o sistema com mix IDA/IBA em função da intensidade

da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (tabela 5.2.1). Este comportamento sugere alterações no ambiente de coordenação dos íons Eu³⁺ devido a presença de ICA coordenando ao Eu³⁺. Por outro lado, as razões das intensidades integradas $A({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/A({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ não sofrem alterações de grandeza (tabela 5.2.1).

É notável entre 370 e 570 nm nos espectros de emissão o surgimento de uma banda de baixa intensidade centrada em 440 nm, atribuída à fluorescência do ICA que torna-se mais pronunciada com o aumento da relação estequiométrica IDA/ICA. Sugerindo que o Eu³⁺ também seja coordenado pelo ICA, que apresenta baixa intensidade de emissão devido à presença de osciladores de ligações O-H provenientes de moléculas de água e hidroxilos coordenados diretamente aos íons (ZHANG e ZHANG, 2014; DA SILVA et al., 2014). Nos mix-géis com IDA/ICA essa banda com intensidade máxima em 440 nm é mais pronunciada devido à fluorescência maior do ligante ICA nessa região.

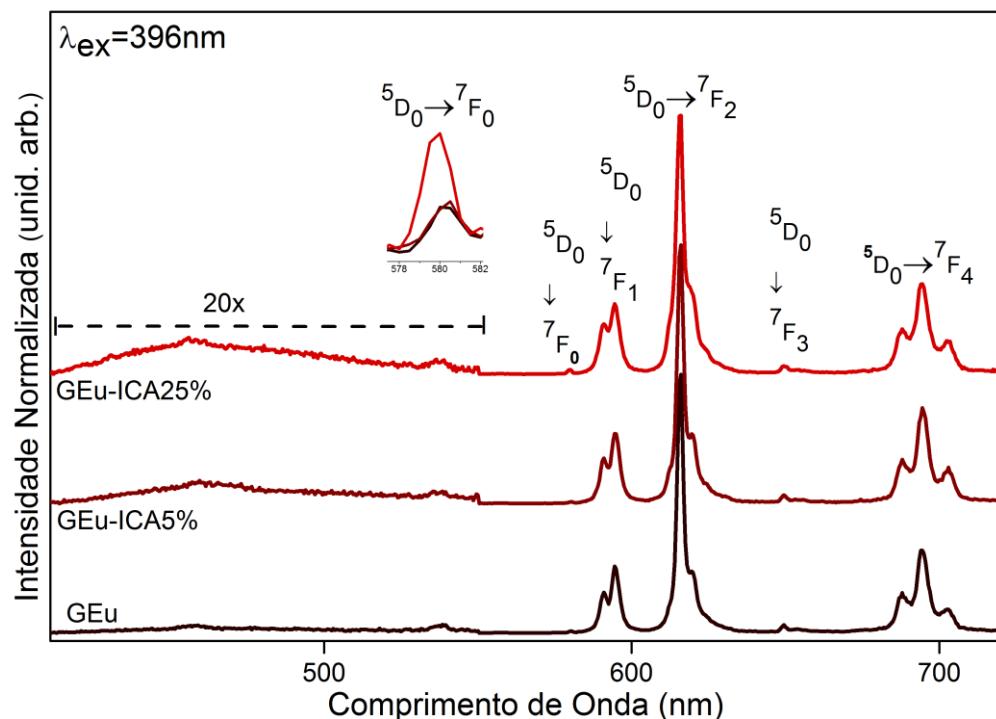


Figura 5.2.6 Espectros de emissão do gel GEu, e mix-géis GEu-ICA5%, GEu-ICA25% com excitação em $\lambda_{\text{ex}} = 396$ nm.

Tabela 5.2.1 Razões das intensidades das componentes starks da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ pela intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Taxa de emissão das intensidades integradas $A(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/A(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ do GEu, GEu-ICA5% e GEu-ICA25%.

	$A(1)/A(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$	$A(2)/A(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$	$A(3)/A(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$	$A(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/A(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$
0%	0,33	0,946	0,4364	2,72
5%	0,41	0,96	0,44	2,56
25%	0,38	0,91	0,42	2,77

Os espectros de excitação monitorando a emissão em 616 nm (Figura 5.1.7) e 703 nm (ver Figura A6) para os diferentes mix-géis GEu-ICA5% e GEu-ICA25%, não apresentam alterações nos perfis espectrais em relação ao GEu.

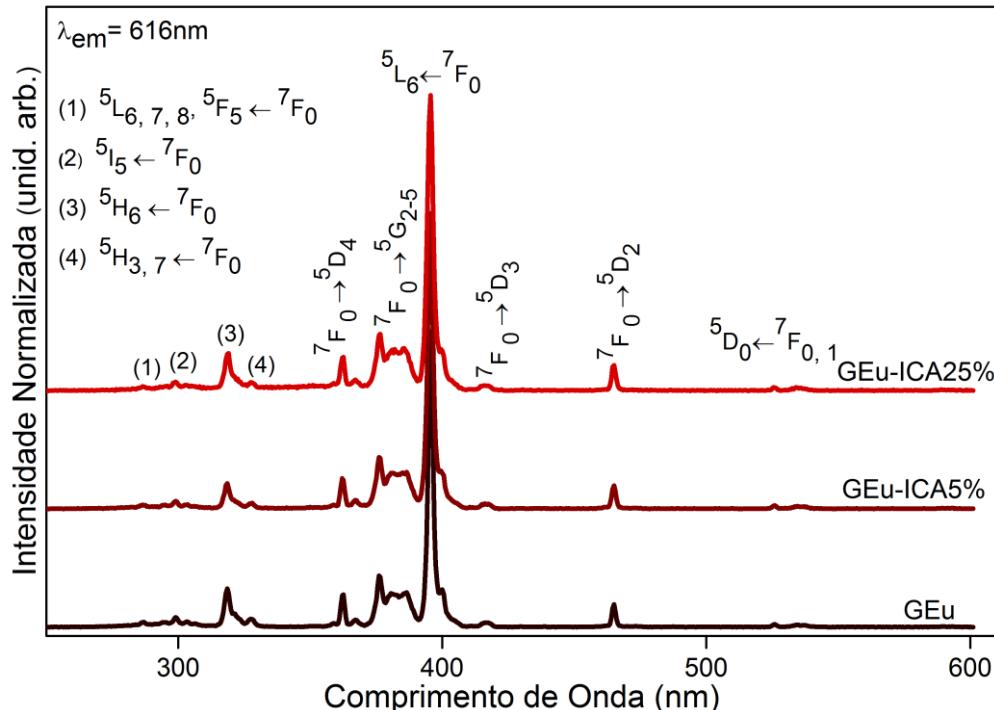


Figura 5.2.7 Espectros de excitação monitorando na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} , em 616 nm do gel GEu, e mix-géis GEu-ICA5%, GEu-ICA25%.

Observa-se a manutenção dos perfis espectrais das transições ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) e ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$). Este comportamento, associado à manutenção do perfil biexponencial da curva de decaimento do tempo de vida (Figura 5.2.8), sugere que o ambiente de coordenação $\text{Eu}(\text{IDA})_3$ não sofre alteração com a presença do ICA.

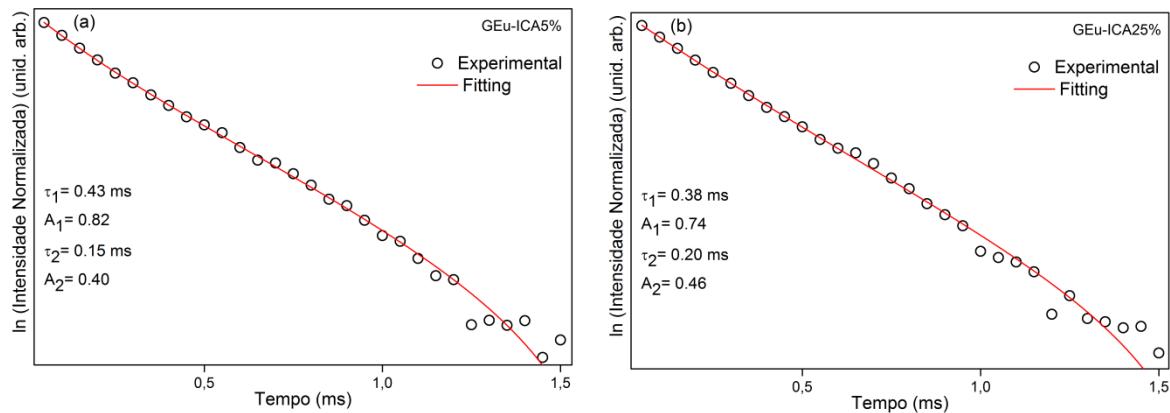


Figura 5.2.8 Tempos de vida do estado excitado dos mix-géis ($\lambda_{\text{ex}} = 396 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 616 \text{ nm}$). (a) GEu-ICA5%. (b) GEu-ICA25%.

A Figura 5.2.9(a) e (b) apresenta os espectros de excitação do GEu-ICA 5 e 25% monitorando a emissão em 440 nm e a emissão com excitação em 366 nm. Os perfis espectrais observados para a emissão apresenta uma banda entre 380 e 575 nm, que é atribuída banda de fluorescência do ICA, tal banda de fluorescência foi mais evidente em relação à banda de emissão com excitação em 396 nm para os sistema com ICA, que é verificado pelos espectros de absorção no UV-VIS. Este comportamento reflete a baixa taxa de transferência de energia do ICA para os íons Eu^{3+} e/ou a existência de ICA livre no colóide.

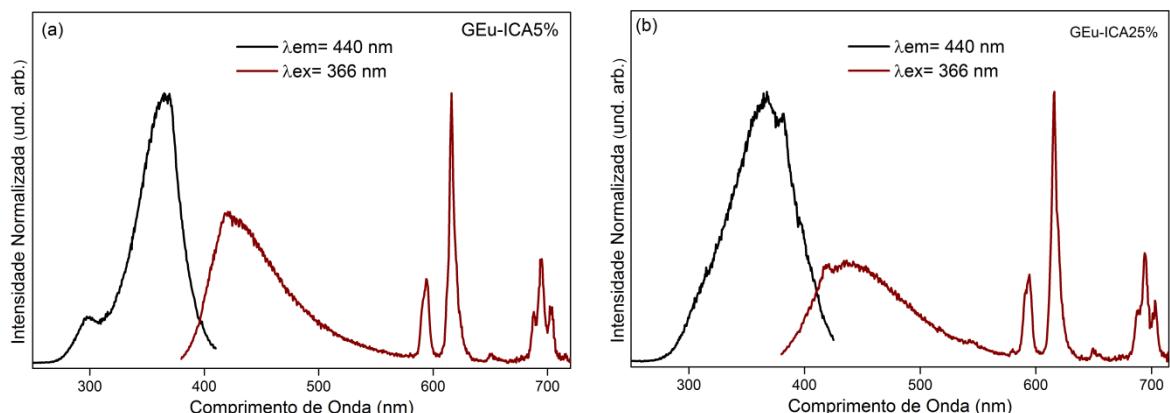


Figura 5.2.9 Espectros de excitação monitorando emissão $\lambda_{\text{em}} = 440 \text{ nm}$ (linha preta) e emissão (linha vermelha vinho) dos mix-géis com excitação em $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$. (a) GEu-ICA5%. (b) GEu-ICA25%.

5.2.3.2 Fotoluminescência dos mix-géis GTb-ICA5% e GTb-ICA25%

Os espectros de excitação e emissão foram adquiridos nas mesmas condições dos sistema mix-géis com ligantes IBA. Os espectros de excitações para compostos GTb-ICA 5 e 25% (Figura 5.2.10), são observadas apenas mudanças entre 300 e 360 nm em relação ao GTb devido a sobreposição com a banda de absorção do ICA. É possível observar com o aumento da dopagem do ligante ICA à atenuação das intensidades das transições 4f-4f do íon Tb^{3+} nessa referida região.

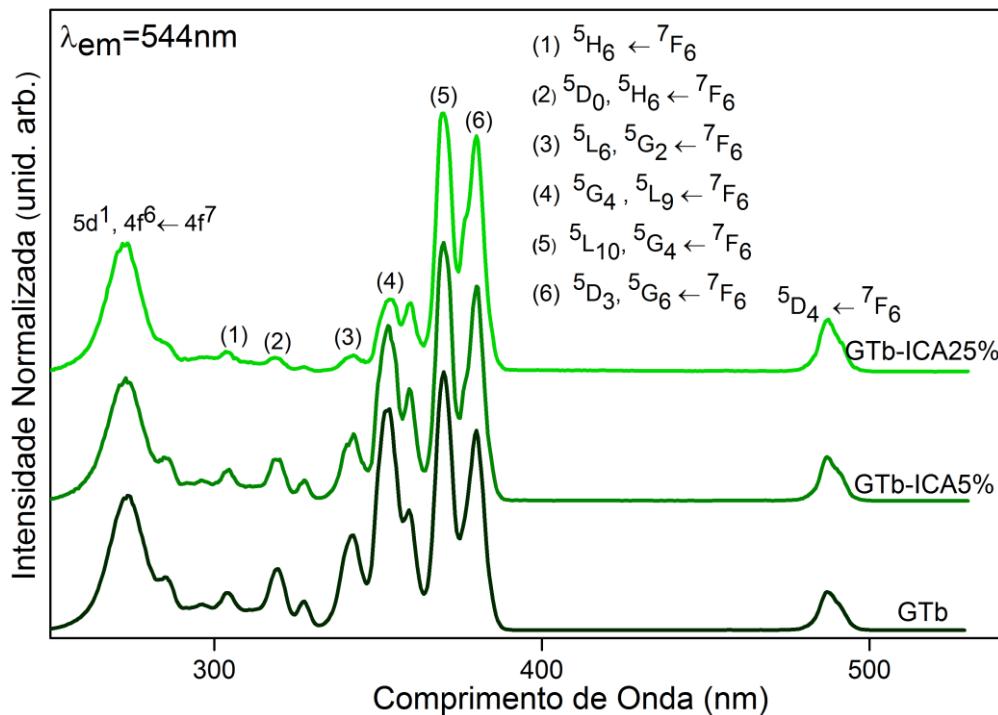


Figura 5.2.10 Espectros de excitação do gel GTb, e mix-géis GTb-ICA5%, GTb-ICA25% monitorando em $\lambda_{em}= 544$ nm.

A (Figura 5.2.11) apresenta os espectros de emissão GTb-ICA 5 e 25%, não sendo observadas alterações nos perfis espectrais das bandas correspondentes às transições $5D_4 \rightarrow 7F_J$ (onde, $J = 6-0$). Contudo, observa-se o surgimento de uma banda de emissão larga, centrada em 440 nm, que torna-se mais proeminente com o aumento da razão estequiométrica ICA/IDA.

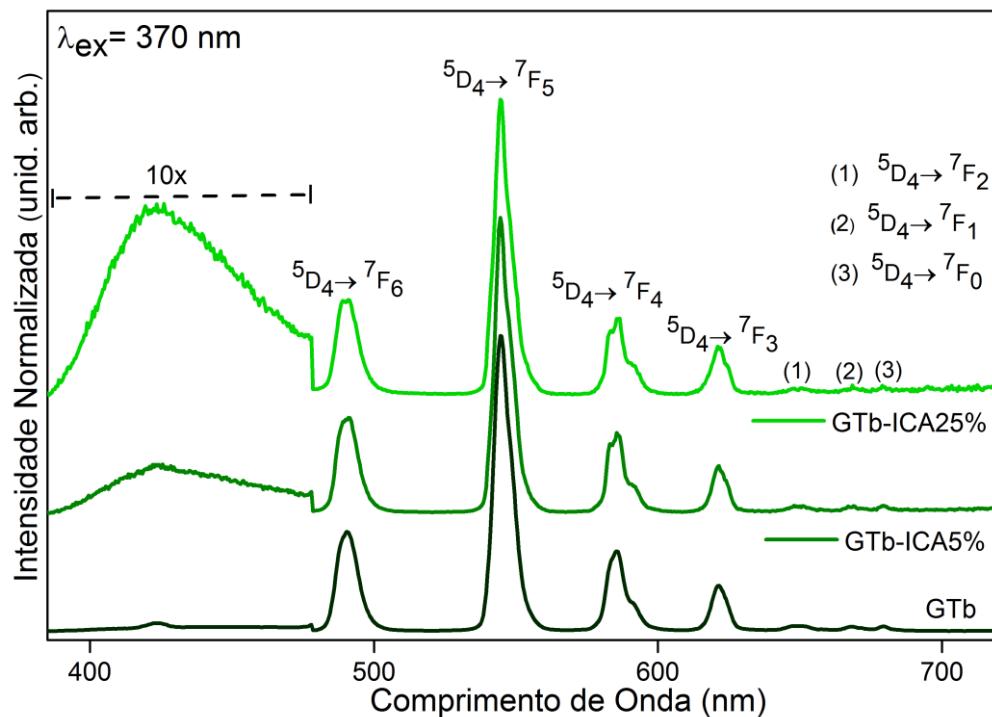


Figura 5.2.11 Espectros de emissão do gel GTb, e mix-géis Gb-ICA5%, GTb-ICA25% com excitação em $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm.

A Figura 5.2.12 (a) e (b) mostra os espectros de excitação e emissão do mix-gel GTb-ICA 5 e 25%, sendo adquiridos expectros de excitação monitorando a emissão na banda centrada em 440 nm e a emissão com excitação em 365 nm. Os perfis espectrais observados para a emissão apresenta uma banda mais pronunciada de emissão quando excitado em 365 nm atribuída banda de fluorescência do ligante ICA. Visto que esse tipo de comportamento reflete a baixa taxa de transferência de energia do ICA para os íons Tb^{3+} e/ou a existência de ICA livre.

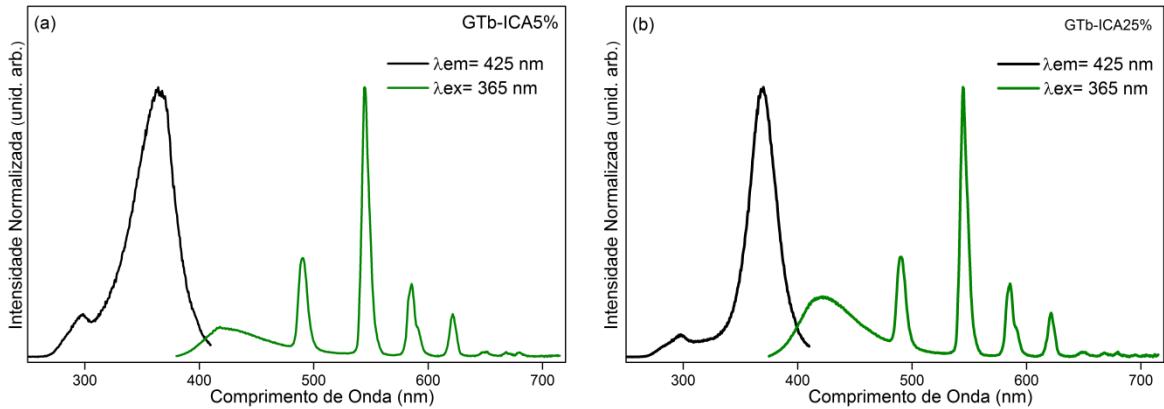


Figura 5.2.12 Espectros de excitação monitorando emissão. $\lambda_{\text{em}} = 440\text{nm}$ (linha preta) e emissão (linha verde) do mix-gel com excitação em $\lambda_{\text{ex}} = 365\text{ nm}$. (a) GTb-ICA5%. (b) GTb-ICA25%.

De forma similar ao gel GTb, a curva de decaimento radiativo a partir do estado emissor ${}^5\text{D}_4$ (Figura 5.2.13), também apresenta dois tempos de vida.

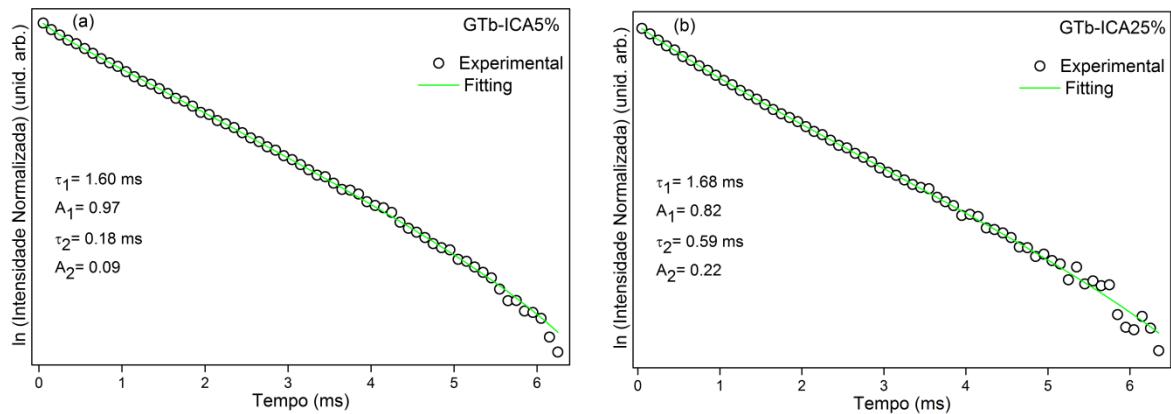


Figura 5.2.13 Tempos de vida do estado excitado dos mix-géis ($\lambda_{\text{ex}} = 370\text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 544\text{ nm}$). (a) GTb-ICA5%. (b) GTb-ICA25%.

5.2.3.3 Fotoluminescência dos mix-géis GGd-ICA5% e GGd-ICA25%

Nos mix-géis GGd-ICA 5 e 25% a mudança no perfil espectral é evidenciada na largura da banda à meia altura, e o máximo de emissão. A composição do espectro de emissão é devido à contribuição dos ligantes IDA/ICA. Adicionalmente é evidenciado o mesmo comportamento para os espectros de excitação. Na Figura 5.2.14 (a) e (b) as bandas centradas em 365 e 425 nm foram atribuídas aos processos eletrônicos $\text{S}_1 \leftarrow \text{S}_0$ (absorção) e $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_0$ (emissão), respectivamente. O espectro de absorção no UV-VIS do GGd-ICA5% apresentou absorvidade molar $\epsilon =$

$1,02 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A magnitude da absorvidade molar é compatível com transições $n \rightarrow \pi^*$ (VALEUER, 2001).

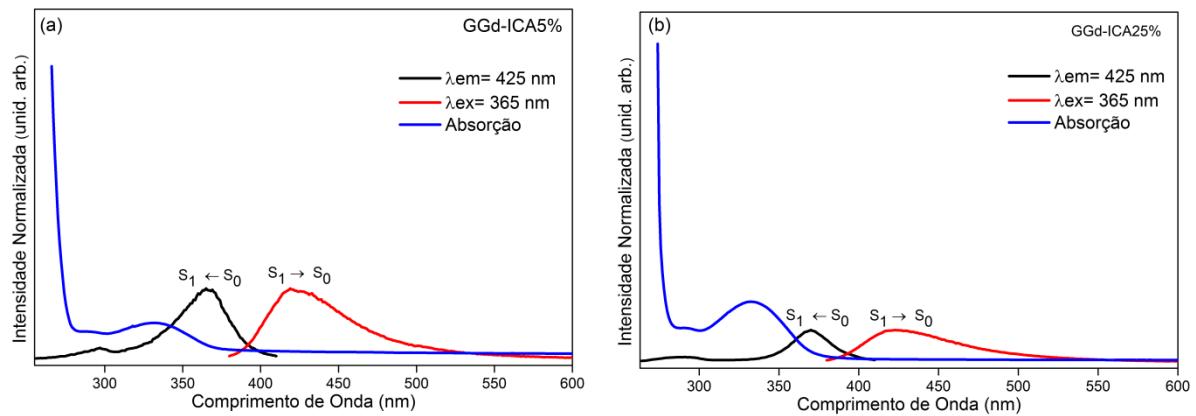


Figura 5.2.14 Espectro de excitação (linha preta), emissão (linha vermelha) e de absorção (linha azul). (a) GGd-ICA5%. (b) GGd-ICA25%.

6 CONCLUSÕES

O método de síntese via micro-ondas mostrou-se eficiente para obtenção dos géis e mix-géis. Os resultados de TGA das amostras de géis foram bem semelhantes nos perfis entre si, e mostraram que as águas (de hidratação e coordenação) saem até a uma temperatura de 200 °C, e as decomposições das matrizes orgânicas geralmente ocorrem em até uma temperatura de 780 °C.

Os resultados de espectroscopia de infravermelho sugerem que ocorre a coordenação dos íons lantanídeos tanto pelo ligante IDA, quanto pelos coligantes IBA e ICA, e tanto pelo íon carboxilato quanto pelo grupo amina.

A invariância do modulo de armazenamento (G') e perda (G'') sobre uma larga faixa de frequência angular, onde $G' > G''$ caracteriza os sistemas GLn(Eu, Gd e Tb) e GLn(Eu, Gd e Tb)-IBA, ICA como sendo gel. O aumento da relação estequiométrica IDA/IBA ou ICA não leve variações significativa G'' , já para G' apresenta uma tendência a aumentar com o aumento do teor de ICA ou IBA, que pode ser atribuído ao aumento das interações supramoleculares (ligações de hidrogênio, interações π - π , etc).

Todos os géis e mix-géis comportaram- se como fluidos não-Newtonianos e pseudoplásticos. No cisalhamento no modo oscilatório os parâmetros viscoelásticos resultantes mostram que todos os géis apresentaram $G' > G''$, comportando-se como sólido viscoelástico. Notou-se que, com o aumento do teor de ICA ou IBA há diferença entre os valores de G' e G'' aumentou, indicativo que estar ocorrendo ligações cruzadas.

O gel GGd mostrou emissões sintonizáveis na região do ultravioleta-visível. Os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} apresentaram bandas estreitas atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-0}$, respectivamente. Os sistemas mix-géis com Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} apresentaram uma banda de emissão centrada em 440 nm, atribuída a fluorescência dos ligantes IBA ou ICA tornando mais pronunciada com o aumento das dopagens.

Os desdobramentos das componentes starks sugerem que tanto o íon Eu^{3+} como o íon Tb^{3+} ocupa um ambiente químico de baixa simetria, e o comportamento biexponencial da curva de decaimento radiativo sugere que os íons Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} ocupam dois ambientes de coordenação distintos.

7 PERSPECTIVAS

- ✓ Complementar a análise de raios X;
- ✓ Realizar análise de CHN;
- ✓ Elucidar a estrutura do gel por RMN;
- ✓ Realizar testes de luminescência para todos os sistemas, em estado sólido à temperatura ambiente e baixa temperatura;
- ✓ Sintetizar os géis em água deuterada;
- ✓ Desidratar e reidratar com água deuterada;
- ✓ Elucidar as mudanças nos processos de desativação não-radiativo, nos sistemas Mix;
- ✓ Investigar de forma mais minuciosa a possível modificação do ambiente de coordenação do íon Eu³⁺ com as dopagens 5 e 25%;
- ✓ Explorar a capacidade de liberação de fármaco dos sistemas obtidos;
- ✓ Investigar a citotoxicidade dos sistemas obtidos;
- ✓ Investigar as ações antifúngica e bacteriana dos sistemas Mix;

REFERÊNCIAS

ABRÃO, A. Química e tecnologia das terras-raras, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 1994.

ADHIKARI, C. R. et al. Adsorption Behavior of Iminodiacetic Acid Type of Chelating Gel Prepared from Waste Paper. **Separation Science and Technology**, 42: 579–590, 2007.

ALBANO, M. K. Comportamento reológico de géis de amido de mandioquinha salsa (*Arracacia Xanthorrhiza b.*). 2012, UNESP: São José do Rio Preto. 113.

ALMDAL, K. et al. Towards a phenomenological definition of the term “gel”. **Polymer Gels and Networks**, v. 1, n. 1, p. 5–17, 1993.

ARMELAO, L. et al. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 5–6, p. 487–505, 2010.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.

BORGES, A. D. S. Preparação , Caracterização , Estudo Fotoluminescente e Cinético dos Complexos de Terras Raras Coordenados a Picratos com Contra Cátons Imidazólicos . p. 12, 2013.

BRASEQ. Brasileira de Equipamentos Ltda. Viscosidade e Reologia: Noções básicas. Disponível em:
<http://braseq.blogspot.com.br/search/label/Viscosidade?updated-max=2012-03-30T08%3A32%3A00-03%3A00&max-results=6>. Acesso em 27 de novembro de 2017.

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. 336–339, 2000.

BRODKEY. R. S. The phenomena of fluid motions. Dover Publications.Inc. New York, 1967.

BÜNZLI, J. G. .; CHOPPIN, G. R. Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences theory and practice. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 46, n. 12, p. 1797, 1990.

BÜNZLI, J. C. G.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Soc.Rev.**, v. 34, n. 12, p. 1048–1077, 2005.

BÜNZLI, J.-C. G. Benefiting from the unique properties of lanthanide ions. **Accounts of chemical research**, v. 39, n. 1, p. 53–61, 2006.

BÜNZLI, J.-C. G. Luminescent lanthanide probes as diagnostic and therapeutic tools. **Metal ions in biological systems**, v. 42, p. 39–75, 2004.

BÜNZLI, J.-C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293, p. 19–47, 2015.

CASTRO, G. A.; et al. A química e a reologia no processamento de alimentos, ed. Instituto Piaget, 295 p. 2002.

CASPERS, H. H.; RAST, H. E.; FRY, J. L. Optical Absorption and Fluorescence Spectra of EuF₃. **The Journal of Chemical Physics**, v. 47, n. 11, p. 4505, 1967.

CHADWICK, A. V et al. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols , gels , networks , and inorganic – organic hybrid. v. 79, n. 10, p. 1801–1829, 2007.

CHAKRABORTY, P. et al. Rheological and fluorescent properties of riboflavin-poly(N-isopropylacrylamide) hybrid hydrogel with a potentiality of forming Ag nanoparticle. **Rsc Advances**, v. 4, p. 54684–54693, 2014.

CHENG, N. et al. Efficient and selective removal of dyes using imidazolium-based supramolecular gels. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 19, p. 10258–10265, 2015.

CHEN, P. et al. White-Light-Emitting Lanthanide Metallogels with Tunable Luminescence and Reversible Stimuli-Responsive Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 36, p. 11590–11593, 2015.

CHEN, W. et al. Synthesis of Highly Stable Porous Metal-Iminodiacetic Acid Gels from A Novel IDA Compound. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 34, n. 6, p. 617–623, 2016.

CONNELLY, N. G. et al. **Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendation**, v. 128, 2005.

COTTON, S. Lanthanide and actinide chemistry. Uppingham: John Wiley & Sons, 2006.

CROSBY, G. A. Luminescent Organic Complexes of the Rare Earths. **Molecular Crystals**, v. 1, n. 1, p. 37–81, 1966.

DA SILVA, F. F. et al. Supramolecular luminescent hydrogels based on β -amino acid and lanthanide ions obtained by self-assembled hydrothermal reactions. **New Journal of Chemistry**, v. 38, n. 3, p. 893, 2014.

DALY, R. et al. Chemical nano-gardens: Growth of salt nanowires from supramolecular self-assembly gels. **ACS Nano**, v. 7, n. 6, p. 4838–4845, 2013.

DE SÁ, G. . et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1, p. 165–195, 2000.

DE AZEVEDO, L. A. et al. The new supramolecular nano-aggregate curcumin-cucurbit[7]uril: synthesis, photophysical properties and biocompatibility evaluation. **Photochem. Photobiol. Sci.**, 2017.

DIRING, S. et al. Luminescent ethynyl-pyrene liquid crystals and gels for optoelectronic devices. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 50, p. 18177–18185, 2009.

DONATTI, D. A. Estudo do Processo SOL-GEL para a Obtenção de Xerogéis e Aerogéis Monolíticos .2003, UNESP: Rio Claro. p. 6.

ELISEEVA, S. V; BUNZLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society reviews**, v. 39, n. 1, p. 189–227, 2010.

EVERETT, D. H. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, Vol. 31, No. 4, pp. 579-638, 1972.

FENG, J.; ZHANG, H. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review. **Chemical Society reviews**, v. 42, n. 1, p. 387–410, 2013.

FERREIRA, E. E. et al. Reologia de suspensões minerais: uma revisão. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 58, n. 1, p. 83–87, 2005.

FU, Y. et al. A Dual-Color Luminescent Localized Drug Delivery System with Ratiometric-Monitored Doxorubicin Release Functionalities. **ACS Biomaterials Science and Engineering**, v. 2, n. 4, p. 652–661, 2016.

FLORY, P. J. Introductory Lecture. **Discuss Faraday**, v. 57, n. 7, p. 7–18, 1974.

GAO, W. et al. Nanoparticle-Hydrogel: A Hybrid Biomaterial System for Localized Drug Delivery. **Annals of Biomedical Engineering**, v. 44, n. 6, p. 2049–2061, 2016.

GAHARWAR, A. K.; PEPPAS, N. A.; KHADEMHOSEINI, A. Nanocomposite hydrogels for biomedical applications. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 111, n. 3, p. 441–453, 2014.

GRATIERI, T. et al. A poloxamer/chitosan in situ forming gel with prolonged retention time for ocular delivery. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 75, n. 2, p. 186–193, 2010.

GRONDIN, P. et al. Multifunctional gels from polymeric spin-crossover metallo-gelators. **Langmuir**, v. 26, n. 7, p. 5184–5195, 2010.

HAMILTON, T. D. et al. A Thixotropic Hydrogel Derived from an Organic Solid-State Synthesis : Properties and Measured Densities of Individual Metal-Organic Nanoparticles. p. 4–9, 2010.

HE, D. et al. Energy transfer between Gd³⁺ and Tb³⁺ in phosphate glass. **Journal of Rare Earths**, v. 29, n. 1, p. 48–51, 2011.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **O processo sol-gel: uma visão físico-química Química nova**, 1995.

HUANG, H. et al. Pd-Porphyrin-Cross-Linked Implantable Hydrogels with Oxygen-Responsive Phosphorescence. **Advanced Healthcare Materials**, v. 3, n. 6, p. 891–896, 2014.

IMAZ, I. et al. Amino Acid Based Metal - Organic Nanofibers. n. li, p. 18222–18223, 2009.

JAFELICCI JR, M.; VARANDA, L. C. O mundo dos colóides. **Química Nova na Escola**, v. 9, p. 9-13, 1999.

JIRGENSONS, B.; STRAUMANIS, M. E. Classification of Colloids. the Basic Terms in Colloid Chemistry. **A Short Textbook of Colloid Chemistry**, p. 8–18, 1962.

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

LEE, J. H. et al. Fluorescent composite hydrogels of metal-organic frameworks and functionalized graphene oxide. **Chemistry - A European Journal**, v. 18, n. 3, p. 765–769, 2012.

LEHN, J.-M. Perspectives in Supramolecular Chemistry - From Molecular Recognition Towards Molecular Information Processing and Self-Organisation. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 29, p. 1304–1319, 1990.

LIU, C. et al. Luminescence properties of a Tb³⁺ activated long-afterglow phosphor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 474, n. 1–2, p. 250–253, 2009.

LIU, F. et al. Photoluminescent porous alginate hybrid materials containing lanthanide ions. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 7, p. 1945–1950, 2008.

LOBYSHEV, V. I.; SHIKHLINSKAYA, R. E.; RYZHIKOV, B. D. Experimental evidence for intrinsic luminescence of water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 82, n. 1–2, p. 73–81, 1999.

LUIZ, J. M.; NUNES, R. S.; DO ROSÁRIO MATOS, J. Síntese, Caracterização e Comportamento Térmico De Amidossulfonatos De Terras Raras. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 426–430, 2013.

MALTA, O. L.; GONÇALVES E SILVA, F. R. A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 54, n. 11, p. 1593–1599, 1998.

MARES, J. A. et al. A role of Gd³⁺ in scintillating processes in Tb-doped Na-Gd phosphate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 94–95, p. 321–324, 2001.

MARTÍNEZ-CALVO, M. et al. Healable luminescent self-assembly supramolecular metallo-gels possessing lanthanide (Eu/Tb) dependent rheological and morphological properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 5, p. 1983–1992, 2015.

MENEZES, F. L. Géis luminescentes derivados do ácido Iminodiacético com íons lantanídeos: Da síntese a caracterização. 2013, UFPE: Recife. p. 81.

MERINO, S. et al. Nanocomposite hydrogels: 3D polymer-nanoparticle synergies for on-demand drug delivery. **ACS Nano**, v. 9, n. 5, p. 4686–4697, 2015.

MINAKUCHI, N. et al. Versatile supramolecular gelators that can harden water, organic solvents and ionic liquids. **Langmuir**, v. 28, n. 25, p. 9259–9266, 2012.

NASSAR, E. J.; SERRA, O. A. Propriedades fotofísicas de Eu³⁺ e Tb³⁺ imobilizados em sílica gel funcionalizada com β-dicetonas. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 16–19, 2000.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic Coordination Compounds 4º ed. **New York: John Wiley & Sons**, 1986.

NIE, H. et al. Factors on the preparation of carboxymethylcellulose hydrogel and its degradation behavior in soil. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 2, p. 185–189, 2004.

NYKÄNEN, V. P. S. et al. Dual-responsive and super absorbing thermally cross-linked hydrogel based on methacrylate substituted polyphosphazene. **Soft Matter**, v. 7, n. 9, p. 4414, 2011.

OLIVEIRA, M. J. D. Avaliação do Tempo de Consolidação de Argamassas Colantes através de Métodos Reológicos. 2015, UFSM: Santa Maria. p. 32.

PEACOCK, R. D. The Intensities of Lanthanide $f \leftrightarrow f$ Transitions. p. 83–84, 1975.

PEARSON, G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.

PETERS, J. A.; HUSKENS, J.; RABER, D. J. Lanthanide induced shifts and relaxation rate enhancements. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 28, n. 3–4, p. 283–350, 1996.

RAO, M. A. R. Rheology of fluid and semisolid foods, ed. Aspen Publication, Gaithersburg Maryland, 1999. p. 433.

REILLER, P. E.; BREVET, J. Bi-exponential decay of Eu(III) complexed by Suwannee River humic substances: Spectroscopic evidence of two different excited species. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 75, n. 2, p. 629–636, 2010.

RIEDEL, C. et al. Polymer Rheology by Dielectric Spectroscopy. p. 1–27, 2012.

RICHARDSON, F. S. Terbium (III) and Europium (III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems. **Chemical Reviews**, v. 82, p. 541–552, 1982.

ROSS-MURPHY, S. B. Rheological characterization of gels. **Journal of Texture Studies**, v. 26, n. 1995, p. 391–400, 1995.

ROSSI, F. et al. Characterization and degradation behavior of agar-carbomer based hydrogels for drug delivery applications: Solute effect. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 12, n. 6, p. 3394–3408, 2011.

SABBATINI, N.; GUARDIGLI, N.; LEHN, J. M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular. **Coord. Chem. Rev.**, v. 123, p. 201–228, 1993.

SAMAI, S.; BIRADHA, K. Chemical and mechano responsive metal-organic gels of bis(benzimidazole)- based ligands with Cd(II) and Cu(II) halide salts: Self sustainability and gas and dye sorptions. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 6, p. 1165–1173, 2012.

SAMMES, P. G.; YAHOGLU, G. 1,10-Phenanthroline: a versatile ligand. **Chemical Society Reviews**, v. 23, n. 5, p. 327, 1994.

SATO, A. C. K. Reologia de suspensões-modelo: efeito da concentração de sólidos e da matriz dispersante. 2009, IBILCE/UNESP, São José do Rio Preto. p.169.

SCHARAMM, G. **Reologia e Reometria – Fundamentos teóricos e práticos**, ed. Artliber, 2006. 232 p.

SCHARAMM, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry**, 2ed. 2004. 268 p.

SCHEXNAILDER, P.; SCHMIDT, G. Nanocomposite polymer hydrogels. **Colloid and Polymer Science**, v. 287, n. 1, p. 1–11, 2009.

SENTHIL KUMAR, K. et al. Highly luminescent charge-neutral europium(III) and terbium(III) complexes with tridentate nitrogen ligands. **Dalton Trans.**, v. 44, n. 35, p. 15611–15619, 2015.

SHAVALEEV, N. M. et al. Benzothiazole- and benzoxazole-substituted pyridine-2-carboxylates as efficient sensitizers of europium luminescence. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 13, p. 6178–6191, 2009.

SHUVAEV, S. et al. Lanthanide complexes with aromatic o-phosphorylated ligands: synthesis, structure elucidation and photophysical properties. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)**, v. 43, n. 8, p. 3121–36, 2014.

SHYNI, R. et al. Synthesis, crystal structures, and photophysical properties of homodinuclear lanthanide xanthene-9-carboxylates. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 26, p. 11025–11030, 2007.

SILVA, F. C. Complexos Heterobilantánidos Luminescentes sob excitação UV e raios X. 2014, UNESP: Araraquara. p. 35.

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

SILVA, J. Y. R. Hidrogéis Supramoleculares Luminescentes de Cor Sintonizável para Aplicações Tecnológicas. 2016, UFPE: Recife. p. 78.

SUN, Y.-Q. et al. Porous Lanthanide-Organic Open Frameworks with Helical Tubes Constructed from Interweaving Triple-Helical and Double-Helical Chains. **Angewandte Chemie**, v. 117, n. 36, p. 5964–5967, 2005.

TEOTONIO, E. E. S. et al. Synthesis, crystalline structure and photoluminescence investigations of the new trivalent rare earth complexes (Sm³⁺, Eu³⁺ and Tb³⁺) containing 2-thiophenecarboxylate as sensitizer. **Inorganica Chimica Acta**, v. 357, n. 2, p. 451–460, 2004.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T.-W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 30, n. 9, p. 1055–1071, 1999.

TRIVEDI, M. K.; DAHRYN TRIVEDI, A. B.; GUNIN SAIKIA, G. N. Physical and Structural Characterization of Biofield Treated Imidazole Derivatives. **Natural Products Chemistry & Research**, v. 3, n. 5, 2015.

VALLÉE, P. et al. Raman scattering of water and photoluminescence of pollutants arising from solid-water interaction. **Journal of Molecular Structure**, v. 651–653, p. 371–379, 2003.

VALEUR, B.; **Fluorescence Molecular Principles and Applications**. Ed Wiley-VCH, 378 páginas, 2001.

VERRUTO, V. J.; LE, R. K.; KILPATRICK, P. K. Adsorption and molecular rearrangement of amphoteric species at oil-water interfaces. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 42, p. 13788–13799, 2009.

XUE, M. et al. Ag(I)-Coordinated Supramolecular Metalogels Based on Schiff Base Ligands: Structural Characterization and Reversible Thixotropic Property. **Crystal Growth and Design**, v. 15, n. 11, p. 5360–5367, 2015.

YAN, J. et al. Cholesterol-based low-molecular mass gelators towards smart ionogels. **Soft Matter**, v. 8, n. 46, p. 11697, 2012.

YU, G. et al. Characterization of supramolecular gels. **Chemical Society reviews**, v. 42, n. 16, p. 6697–722, 2013.

WANDERLEY, K. A.; JÚNIOR, S. A.; DE OLIVEIRA PAIVA-SANTOS, C. Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas como metodologia sintética eficiente para obtenção da rede metalorgânica $[Zn(BDC)(H_2O)_2]_n$. **Quimica Nova**, v. 34, n. 3, p. 434–438, 2011.

WEI, L. et al. Synthesis and biomedical applications of fluorescent nanogels. **Polym. Chem.**, v. 7, n. 37, p. 5749–5762, 2016.

WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer. The fluorescence of complexes of europium. **J. Chem. Phys.**, v. 10, n. 1942, p. 214–217, 1942.

ZANNA, N. et al. Hydrogelation induced by Fmoc-protected peptidomimetics. **Langmuir**, v. 31, n. 44, p. 12240–12250, 2015.

ZHANG, L. et al. Syntheses, structure, and properties of a series of three-dimensional lanthanide-based hybrid frameworks. **Inorganica Chimica Acta**, v. 400, p. 67–73, 2013.

ZHANG, X.; ZHANG, G. Sensitization of europium(III) luminescence in water with β -diketone-poly(ethylene glycol) macroligand. **Science China Chemistry**, v. 57, n. 2, p. 243–247, 12 fev. 2014.

APÊNDICE A- ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA DOS GÉIS E MIX-GÉIS

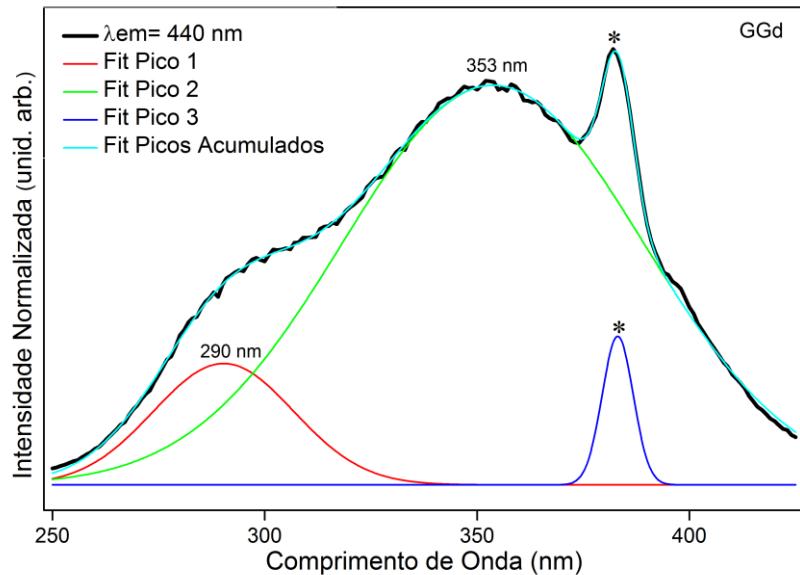


Figura A1. Decconvolução do espectro de excitação do gel GGd.

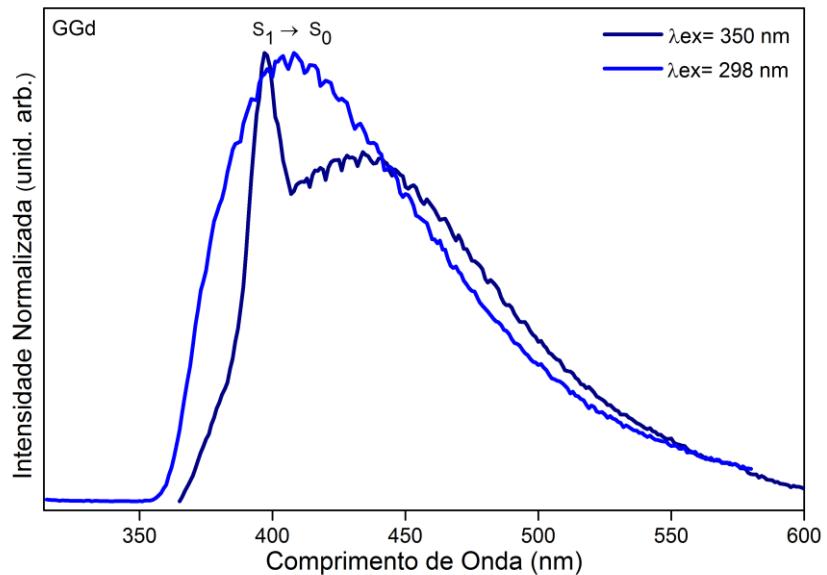


Figura A2. Espectro de emissão do gel GGd.

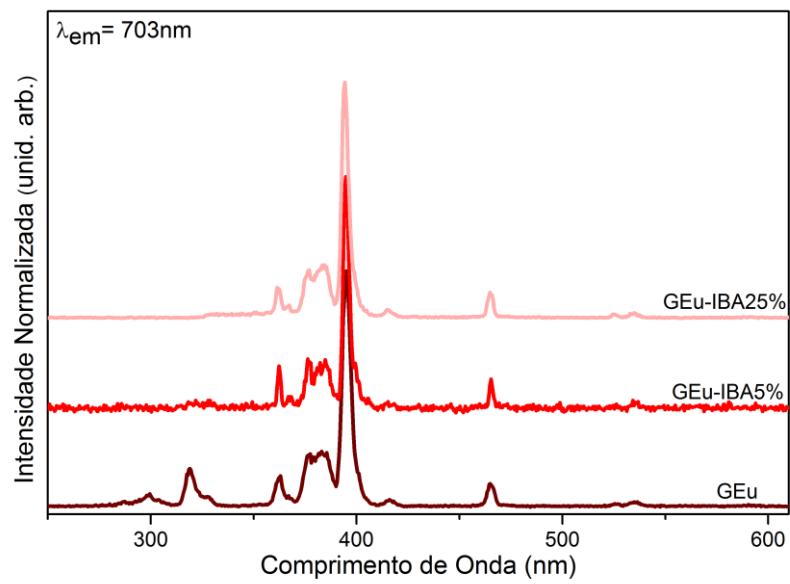


Figura A3. Espectros de excitação monitorando na transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon Eu^{3+} , em 703 nm do gel GEu, e mix-géis GEu-IBA5%, GEu-IBA25%.

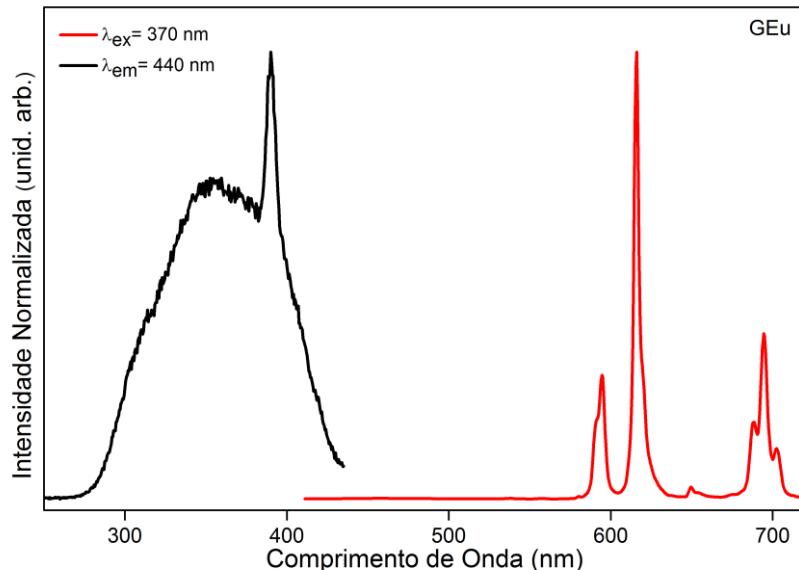


Figura A4. Espectros de excitação monitorando a emissão $\lambda_{\text{em}} = 440$ nm e emissão com excitação $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm do GEu.

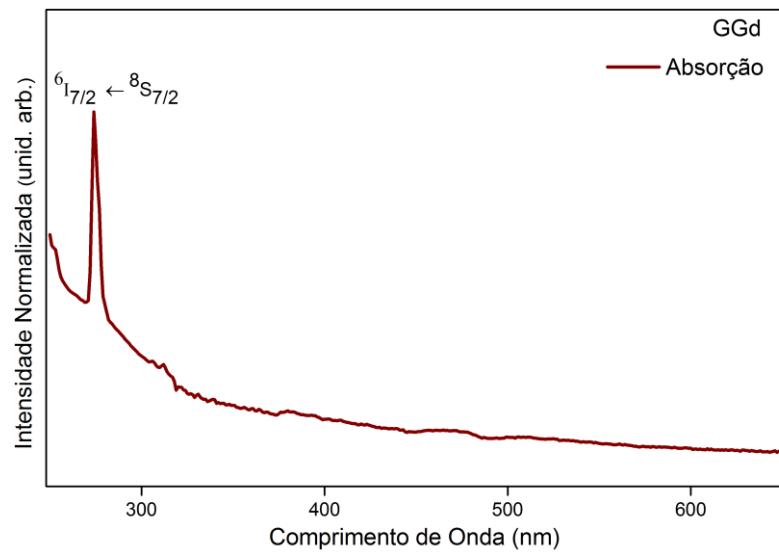


Figura A5. Espectro de absorção para o GGd.

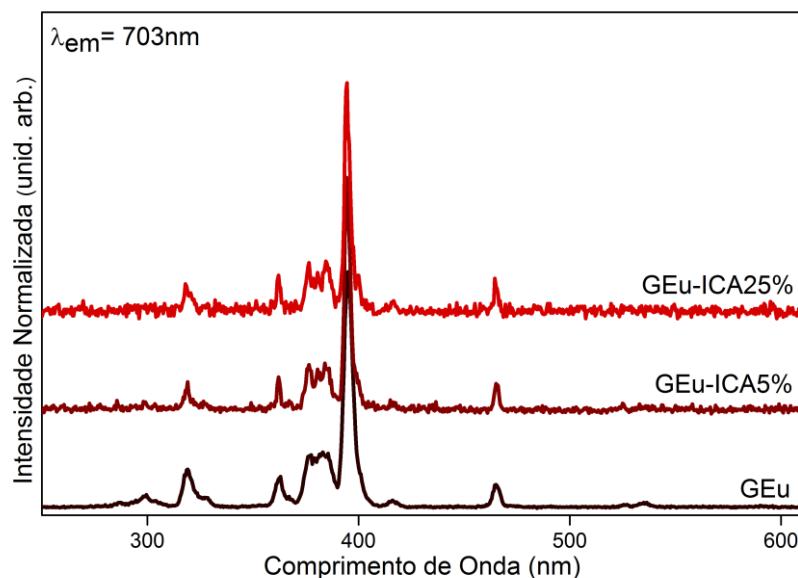


Figura A6. Espectros de excitação monitorando na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} , em 703 nm do gel GEu, e mix-géis GEu-ICA5%, GEu-ICA25%.