

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE INORGÂNICA E MATERIAIS

PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS LUMINESCENTES E SISTEMAS
EMISSORES DE BRANCO BASEADOS EM *LANTHANIDE ORGANIC*
FRAMEWORK

Karine Rover

Orientador
Prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues

Brasília – DF
Agosto-2013

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA

PRODUÇÃO DE NANOFIBRAS LUMINESCENTES E SISTEMAS
EMISSORES DE BRANCO BASEADOS EM *LANTHANIDE ORGANIC*
FRAMEWORK

KARINE ROVER

ORIENTADOR: PROF. DR. MARCELO OLIVEIRA RODRIGUES

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA INORGÂNICA

Agosto– 2013

“Tornamos nosso mundo significativo pela coragem de nossas perguntas e pela profundidade de nossas respostas.” Carl Sagan

Aos meus pais, e meus irmãos, principalmente minha irmãzinha Kimberly.

*Este trabalho é dedicado especialmente à vocês que me deram força pra
continuar.*

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus por me dar saúde e perseverança. Agradeço à minha família, meus pais, Altair e Berenice, e meus irmãos, Kevin e Kimberly, que muito me apoiaram nessa jornada. Aos meus amigos, que participaram dessa etapa da minha vida, me ajudando e participando ativamente dos bons e maus momentos.

Ao meu orientador Marcelo que assumiu o desafio e muito me ajudou em todas as etapas desse trabalho. À professora Claudia, pela força e ajuda principalmente no momento de transição. Dedico também esse trabalho ao meu falecido orientador Alexandre, que sempre ajudou na formação de seus alunos, para que se tornassem grandes profissionais e acima de tudo, grandes pessoas.

Agradeço aos meus colegas de laboratório, pelo companheirismo e amizade demonstrados durante todo o tempo.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

RESUMO

Esse trabalho descreve a obtenção de luz branca com a dopagem de íons lantanídeos em uma matriz cromófora, utilizando-se a abordagem tricromática, RGB, *Lanthanide Metal Organic Frameworks* foram sintetizadas reagindo-se o ácido 2,6-piridinodicarboxilato com lantanídeos em diferentes proporções de íons lantanídeo, obtendo MOF's isoestruturais com fórmula geral $\text{Ln}_2(\text{DPA})_3(\text{H}_2\text{O})_3$. Os polímeros de coordenação foram caracterizados por raio-X de monocristal e espectroscopia na região do infravermelho.

Os compostos forma uma rede de coordenação 3D com dois centros metálicos diferentes. Um deles é nonacoordenado e forma um dímero com duas moléculas de ligante e duas de água. O outro, é octacoordenado com apenas uma molécula de água em sua coordenação. Os polímeros de coordenação apresentam alta luminescência e altos tempos de vida. O estudo espectroscópico da luminescência mostrou mecanismos de transferência de energia entre os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , e luz branca foi obtida com a excitação de um dos MOF's.

Nanofios foram preparados utilizando-se os polímeros de coordenação disperses em uma matriz de PVA, com uma técnica simples, denominada *electrospinning*. Esses nanocompostos apresentaram luminescência, mas a transferência de energia entre o ligante e os centros metálicos foi suprimida pelo PVA.

ABSTRACT

This work describes the obtaining of white light with the doping of lanthanides inside a chromophore matrix, using the RGB (red, green, blue) approach. Lanthanide Metal Organic Frameworks were synthesized by reacting 2,6-dipyridinedicarboxylic acid with different proportion of lanthanide ions, obtaining isostructural MOFs whose general formula is $\text{Ln}_2(\text{DPA})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ characterized by single crystal x-ray and infrared spectroscopy.

The compounds present a 3D-MOF with two different lanthanide centers. One is nine coordinated and forms a dimer with two molecules of ligand and two molecules of water. The other one is eight coordinated with only one water molecule. The coordination polymers present high luminescence with high lifetime. The spectroscopy study of luminescence showed energy transfer mechanisms between Eu^{3+} and Tb^{3+} , and one of the MOF presented white light.

Nanowires were prepared using the coordination polymers in one PVA matrix, using a simple technique named electrospinning. These nanocompounds presented luminescence, but the energy transference between the ligand and the metallic centers was suppressed by the PVA.

Sumário

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 <i>Metal Organic Framework</i> (MOF) | 1 |
| 1.1.1. MOF's luminescentes | 2 |
| 1.1.2. Emissão de Luz Branca..... | 6 |
| 1.1.3. Electrospinning..... | 7 |
| 3. EXPERIMENTAL | 10 |
| 3.1. Reagentes..... | 10 |
| 3.2. Instrumentação..... | 10 |
| 3.2.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV) .. | 10 |
| 3.2.2. Difração de raios X em monocristal (SC-DRX)..... | 10 |
| 3.2.3. Análise termogravimétrica (TG) | 11 |
| 3.2.4. Espectroscopia luminescência e tempos de vida | 11 |
| 3.3. Síntese dos MOF's..... | 11 |
| 3.3.1. $\text{Ln}_2(\text{DPA})_3(\text{H}_2\text{O})_3$: Ln=90% La, 5% Tb, 5% Eu (1)..... | 11 |
| 3.3.2. $\text{Ln}_2(\text{DPA})_3(\text{H}_2\text{O})_3$: Ln=95% La, 3% Tb, 2% Eu (2)..... | 12 |
| 3.3.3 $\text{Ln}_2(\text{DPA})_3(\text{H}_2\text{O})_3$: Ln=95% La, 2% Tb, 3% Eu (3)..... | 12 |
| 3.3.4. $\text{Ln}_2(\text{DPA})_3(\text{H}_2\text{O})_3$: Ln=90% La, 2% Tb, 8% Eu (4)..... | 12 |
| 3.3.5. $\text{Ln}_2(\text{DPA})_3(\text{H}_2\text{O})_3$: Ln=90% La, 9% Tb, 1% Eu (5)..... | 12 |
| 3.5. Preparação dos fios..... | 13 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 13 |
| *Cálculo feito a partir da massa molar fornecida pela análise de difração de raio-X de monocristal..... | 17 |
| 5. CONCLUSÃO | 28 |
| 6. PERSPECTIVAS FUTURAS..... | 29 |
| 7. REFERÊNCIAS | 29 |
| Anexos..... | 31 |

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

| | |
|--|--|
| BDC | Ânion benzenodicarboxilato |
| CIE | Commission International de l'Eclairage |
| DE | Dipolo elétrico |
| DM | Dipolo Magnético |
| DPA | 2,6-piridinodicarboxilato |
| DTA | Análise Térmica Diferencial |
| DTG | Termogravimetria Diferencial |
| H ₂ DPA | Ácido 2,6-piridinodicarboxílico |
| IV | Infravermelho |
| JO | Teoria de <i>Judd-Ofelt</i> |
| Ln ₂ (DPA) ₃ (H ₂ O) ₃ | Redes de coordenação do ligante DPA com íons lantanídeos |
| LnMOF | <i>Lanthanide Metal organic Framework</i> |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| MOF | <i>Metal-organic framework</i> |
| QE | Quadrupolo elétrico |
| PVA | Álcool polivinílico |
| SC-DRX | Análise de difrações de raios-X em monocristal |
| TE | Transferência de energia |
| TG | Termogravimetria |
| UV | Ultravioleta |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Dados cristalográficos do composto $\text{Ln}_2(\text{C}_7\text{NO}_4\text{H}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ | 16 |
| Tabela 2: Distâncias interatômicas selecionadas da rede de coordenação $\text{Ln}_2(\text{DPA})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ | 16 |
| Tabela 3: Parâmetros da Lorenziana | 32 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Possibilidades de formação dos MOF's. ¹ | 1 |
| Figura 2: Molécula de H ₂ PVDC ¹⁴ | 6 |
| Figura 3: Abordagens baseadas em LED e LED-mais-fosforescente para as fontes de luz branca implementados como fontes di-, tri-, e tetracromáticas. Maior eficiência de fonte luminosa e melhor restituição de cores são obtidas com abordagens de di e tetracromáticas, respectivamente. Abordagens tricromáticas podem fornecer reprodução de cor muito boa e eficiência luminosa. ¹⁷ | 7 |
| Figura 4: (A): Diagrama esquemático de um equipamento de electrospinning; (B): Formação das nanofibras na ponta da agulha; (C): Imagem de MEV da malha de nanofibras formadas após de posição da solução do MOF em PVA..... | 8 |
| Figura 5: Distribuição mundial de patentes que utilizam electrospinning na produção de nanomateriais e nanodispositivos. ⁴⁰ | 9 |
| Figura 6: Sobreposição dos espectros de H ₂ DPA livre (em preto) e da rede de coordenação (1)..... | 14 |
| Figura 8: TGA/DTG de (1)..... | 17 |
| Figura 9: Espectro de excitação do LnMOF(1)..... | 18 |
| Figura 10: Espectro de emissão do amostra(1) obtidos à temperatura ambiente após excitação em 320, 326 e 395 nm..... | 19 |
| Figura 11: Curva de tempo de vida de (1) obtida à temperatura ambiente sob excitação em 395 nm e emissão em 615 nm. R= 0,99936. | 20 |
| Figura 12: Expansão da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ no espectro de emissão de (1) após excitação em 395 nm. As curvas em vermelho, verde e azul representam a deconvolução espectral usando três Lorentzianas (parâmetros em anexo) como funções de perfil. R= 0,9980..... | 21 |
| Figura 13: Curva de tempo de vida de (1) obtida à temperatura ambiente sob excitação em 376 nm e emissão em 543 nm. R= 0,9985..... | 22 |
| Figura 14: Sobreposição entre os espectros de excitação (em vermelho) e emissão (em verde) dos íons Eu ³⁺ e do Tb ³⁺ respectivamente. | 22 |
| Figura 15: Localização da emissão de (1) no diagrama CIE em função do comprimento de de excitação..... | 23 |
| Figura 16: Micrografias das nanofibras de (1) | 24 |
| Figura 17: Histograma de frequência por diâmetro (em nanômetros) da nanofibra (1) obtido a partir dos MEVs da figura 16..... | 24 |
| Figura 18: Espectro de excitação de (1) monitorando emissão do Eu ³⁺ em 615 nm (em vermelho) e emissão do Tb ³⁺ em 545 nm (em verde)..... | 25 |
| Figura 21: Diagrama de cromaticidade CIE dos nanofios (1)-(5) obtidos a partir do espectro de emissão após excitação em 280 nm..... | 27 |
| Figura 22: Localização da emissão de (2) no diagrama CIE em função do comprimento de onda de excitação..... | 33 |
| Figura 23: Localização da emissão de (3) no diagrama CIE em função do comprimento de onda de excitação..... | 34 |
| Figura 24: Localização da emissão de (5) no diagrama CIE em função do comprimento de onda de excitação..... | 34 |

LISTA DE ESQUEMAS

| | |
|---|----|
| Esquema 1: Preparação controlada de código de barras baseado em MOF.14..... | 5 |
| Esquema 2: Diagrama esquemático das aplicações de nanofibras produzidas por electrospinning.24..... | 8 |
| Esquema 3: Ligante H2DPA | 10 |
| Esquema 4: Ilustração do equipamento de electrospinning para preparação dos nanofios..... | 13 |
| Esquema 5: Diagrama de transferência de Energia. Adaptado. 60..... | 26 |

1. INTRODUÇÃO

1.1 Metal Organic Framework (MOF)

Metal Organic Frameworks (MOF's) é uma classe de compostos híbridos, os quais são constituídos por um ligante orgânico e por um centro metálico. Suas estruturas formam poros que conferem características interessantes a esses materiais, como baixa densidade, grande área superficial e alta capacidade de absorção.¹⁻⁶

Para a formação desses materiais é necessário reagir um ligante multifuncionalizado atuando como ponte e íon(s) metálico(s) atuando como nós, gerando estruturas em 1, 2 ou 3 dimensões.¹ A figura 1 demonstra algumas possibilidades de formação das MOF's, que podem adquirir estruturas em uma, duas ou três dimensões, dependendo da quantidade de sítios de coordenação do ligante e do número de coordenação do metal.⁵

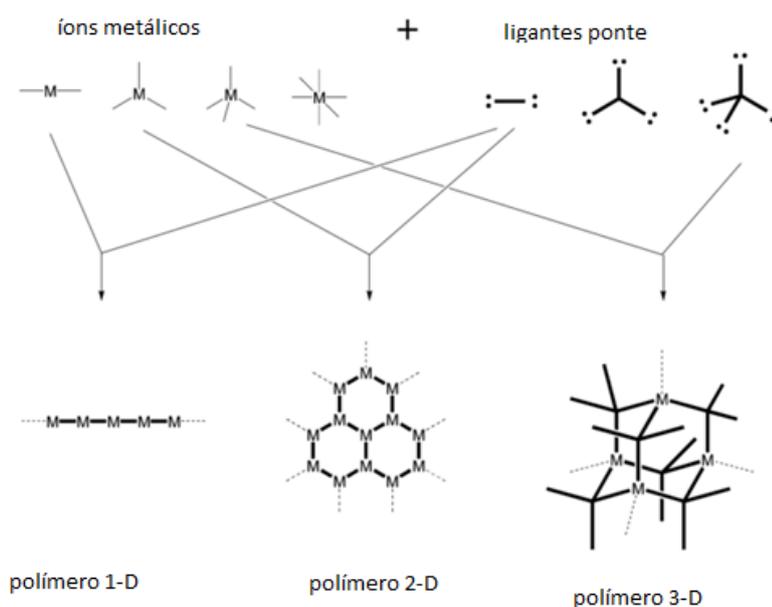


Figura 1: Possibilidades de formação dos MOF's.¹

A dificuldade nas reações de síntese dos MOF's está na solubilidade dos ligantes orgânicos, o que pode ser minimizado pelo método de síntese solvotermal,^{2,5} que apresenta como vantagem a utilização de temperaturas relativamente baixas (abaixo de 300°C).⁵ Desde a década de 80, um método semelhante em que utiliza-se água como solvente, chamado hidrotermal, vem

sendo explorado. Os reagentes são colocados em um recipiente selado e a reação acontece acima do ponto de ebulição da água. As vantagens desse método estão na utilização de um solvente limpo, no emprego de temperaturas mais baixas, no aumento da miscibilidade dos reagentes, no controle do tamanho das partículas e por ser uma reação *single-step*.⁷

As características do ligante (ângulos de ligação, comprimentos de ligação, quiralidade.) são cruciais na determinação de que tipo de rede será formada. Além disso, a tendência dos íons metálicos de se coordenar formando determinadas geometrias também influenciam na estrutura do MOF.⁵ Uma das características dos MOF's que lhe conferem grande versatilidade é a possibilidade de modificação da estrutura para que se tenham o tamanho, o formato e a superfície desejadas.⁸ Essa capacidade de modulação estrutural possibilita uma grande variedade de aplicações como: catalisadores,^{2,4-6,9,10} peneiras moleculares seletivas, sensores,² adsorção gasosa,^{4,5} sensores químicos, separação de gás/vapor, materiais luminescentes e fluorescentes, absorção e *drug delivery*.⁵

1.1.1. MOF's luminescentes

Existe um grande interesse, atualmente, na síntese de materiais luminescentes,⁹ em razão de uma vasta gama de aplicações tais como tubos de raios catódicos, televisores de projeção, tubos fluorescentes e detectores de raios-X.⁶ O uso de MOF's formadas por ligantes orgânicos conjugados e centros metálicos luminescentes pode ser um método eficaz na obtenção desses materiais.^{5,9}

Como centros metálicos com propriedades luminescentes, ganham destaque na literatura o uso de íons de lantanídeos, devido às suas várias formas de coordenação e suas propriedades luminescentes.^{2,5}

Os íons lantanídeos possuem propriedades químicas semelhantes, fato que pode ser explicado pela sua configuração eletrônica ($[Xe] 4f^n n=0-14$) e de seus íons, essencialmente em seu estado trivalente, Ln(III), em solução aquosa, em virtude de seus vários graus de estabilização experimentados nos

orbitais 4f, 5d, 6s, após a ionização. A blindagem dos orbitais 4f, realizada pelos orbitais $5p^6 6s^2$, resulta em propriedades espectroscópicas especiais com transições 4f-4f proibidas, e absorções com baixos coeficientes de absorção molar.^{11,12}

A maioria dos íons Ln(III) são luminescentes, porém uns são mais emissivos que outros. As propriedades emissivas dos íons lantanídeos são governados pela facilidade com que cada estado excitado pode ser populado e pela minimização dos caminhos de desativação não-radiativa.¹¹

Em geral, as transições dos íons Ln(III) envolvem a transição de elétrons dentro dos subníveis 4f.¹¹ Nem todas essas transições são permitidas, e aquelas que são permitidas, são descritas por regras de seleção. Pela regra de *Laporte*, estados com a mesma paridade possuem transições proibidas por dipolo elétrico (DE), como consequência transições f-f são proibidas por mecanismo de DE. Entretanto, quando íon lantanídeo está sob efeito de um campo ligante, interações não-centrossimétricas permitem a combinação de estados eletrônicos com paridades opostas dentro do subnível 4f, uma vez que relaxam as regras de seleção e as transições se tornam parcialmente permitidas. Esse processo é chamado de transição de dipolo elétrico induzido. Transições de dipolo magnético (DM) são permitidas, porém são de baixa intensidade, porém no espectro 4f-4f elas frequentemente aparecem na mesma ordem de magnitude das de DE induzido. Transições de quadrupolo elétrico (QE) também são permitidas, mas são mais fracas que as DM, portanto normalmente não são observadas. Algumas transições DE induzido são sensíveis a pequenas mudanças no ambiente ao redor do Ln(III), e por isso são chamadas hipersensitivas ou transições pseudo-quadrupolar porque aparentemente obedecem às regras de QE. Os três mecanismos descritos não requerem mudança de spin, por isso $\Delta S = 0$.¹²

As transições de DE induzido obedecem à teoria de *Judd-Ofelt* (JO), a qual fornece um modelo simples para explicar as transições f-f em sólidos e em soluções. Para as transições intraconfiguracionais f-f, tem-se:¹²

- $J = 0 \rightarrow J' = 0$ são sempre proibidas;

- $\Delta S = 0$, $\Delta L \leq 6$, $\Delta J \leq 6$ (2, 4, e 6, se J' ou $J = 0$) são permitidas por DE, quando em paridades opostas;
- $\Delta S = 0$, $\Delta L = 0$, $\Delta J = 0$ ou ± 1 são permitidas DM, quando têm a mesma paridade.
- $\Delta S = 0$, $\Delta L = 0$, ± 1 ou ± 2 , $\Delta J = 0$, ± 1 ou ± 2 são permitidas por QE, quando têm a mesma paridade.¹²

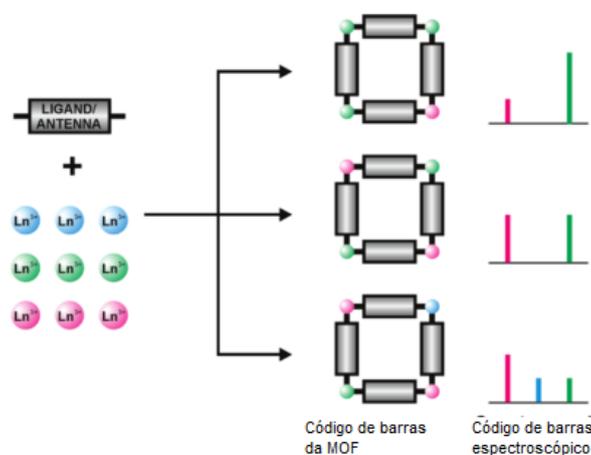
Um dos mecanismos para relaxar as regras de seleção é o acoplamento com estados vibracionais. Esse mecanismo consiste na mudança temporária do arranjo geométrico ao redor do íon metálico, e conseqüentemente na sua simetria, através de uma vibração molecular. Outros mecanismos que causam o relaxamento das regras de seleção são os *J-mixing* e a combinação de funções de onda com paridades opostas, como orbitais 5d, orbitais ligantes e estados de transferência de energia. O acoplamento entre esses estados vibracionais e eletrônicos e as funções de onda 4f dependem da força de interação entre os orbitais 4f e os ligantes vizinhos; em virtude da blindagem dos orbitais 4f, o grau de combinação permanece pequeno, assim como as forças oscilatórias das transições f-f. Como consequência, mesmo que muitos compostos de lantanídeos apresentem um bom rendimento quântico, excitações diretas de íons Ln(III) raramente produzem materiais altamente luminescentes. Por esse motivo, excitação indireta – chamada de efeito antena – deve ser utilizada. Esse processo acontece em três etapas. Primeiro há absorção de energia pelo ambiente circundante ao íons Ln(III) através do ligante cromóforo coordenado ao metal. A energia é então transferida para um dos estados excitados do íon metálico, que então emite energia na forma de luz.¹¹

O fluxo de energia ocorre do estado singleto do ligante (S1) para os estado tripleto do ligante (T1), e então para o metal, fluxo esse que pode ser otimizado ajustando-se o *gap* de energia entre o nível mais baixo do tripleto do ligante e o nível emissor do Ln(III). Tanto o estado tripleto, quanto singleto do ligante transferem energia para o íon metálico, porém pelo curto tempo de vida da excitação singleto, a transferência desses estado para o Ln(III) não é eficiente.¹¹

Dentre as diversas aplicações de lantanídeos para formação de materiais luminescentes destacam-se: lasers ajustáveis, diodos emissores de luz, cintiladores de baixa energia, amplificadores ópticos para comunicações e armazenamento óptico, marcadores luminescentes para flúor-imunoensaios, concentradores de luz para dispositivos fotovoltaicos, antenas em compostos bioinorgânicos fotossensíveis e em óptica de alta tecnologia.⁶

Rieter e colaboradores relataram um método à base de microemulsão para a síntese de nanoMOF's. O grupo sintetizou nano-hastes do material $[\text{Gd}(\text{bdc})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2]$, e dopou essa matriz com európio e térbio, com a finalidade de usá-las como marcadores em exames de ressonância magnética.¹³

White e colaboradores propuseram uma nova abordagem na criação de sistemas de códigos de barra baseados em LnMOF (Esquema 1). Os metais escolhidos - itérbio (Yb) e érbio (Er) apresentam bandas de emissão na região do infravermelho próximo. Foi utilizado, ácido 4,4'-(1E,1'E)-2,2'-(2,5-dimetóxi-1,4-fenileno)bis(eteno-2,1-diil)dibenzóico ($\text{H}_2\text{-PVDC}$), é cromóforo, pois possui ligações pi conjugadas. Esse tipo de ligante aumenta a luminescência dos lantanídeos, através do efeito antena, que consiste na transferência de energia da molécula orgânica para o metal. O código de barras foi criado dopando-se diferentes quantidades de íons lantanídeos na matriz cromófora, obtendo-se diversos padrões de cores. Eles observaram que o material apresentou uma longo tempo de vida da luminescência com bom rendimento quântico.¹⁴



Esquema 1: Preparação controlada de código de barras baseado em MOF.¹⁴

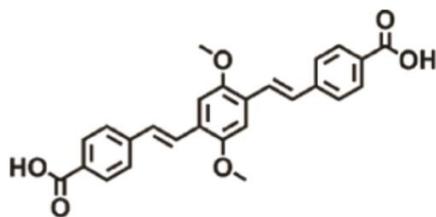


Figura 2: Molécula de H₂PVDC¹⁴

Encontra-se na literatura alguns trabalhos que avaliam o potencial de LnMOF's como sensores, embora dispositivos reais ainda não tenham sido relatados na literatura.⁶ *Chandler et al.* obtiveram uma série de estruturas porosas utilizando lantanídeos como centros metálicos em MOF's. Como centros metálicos, utilizaram íons trivalentes de térbio (Tb) e európio (Eu), e observaram uma eficiente transferência de energia entre o ligante e esse lantanídeos.¹⁵

O uso de LnMOF em sistemas catalíticos ainda é pouco explorado na literatura e requer maior atenção.⁶ *Amghouz* e colaboradores relataram a síntese de um MOF heterometálico utilizando Y³⁺ e Na⁺, obtendo monocristais através da síntese hidrotermal. Os materiais foram avaliados como catalisadores ácido de Lewis na acetilação de benzaldeído.¹⁶

1.1.2. Emissão de Luz Branca

Diversas alternativas vêm sendo utilizadas para geração de luz branca, sejam elas advindas de fontes inorgânicas, orgânicas ou fosforescentes. As diferentes abordagens envolvem misturas di, tri ou tetracromáticas (figura 3). Essas abordagens diferem em sua eficiência luminosa (fluxo luminoso ou potência de saída de luz visível por unidade de energia elétrica de entrada), estabilidade da cor e a capacidade de processamento da cor (capacidade de uma fonte de luz de mostrar a cor verdadeira de um objeto).¹⁷

Os sistemas dicromáticos apresentam a maior eficiência luminosa dos três sistemas citados, porém apresentam uma baixa capacidade de processamento da cor. Já o sistema tetracromático, apresenta a melhor qualidade da cor, porém com a mais baixa eficiência luminosa. As fontes

tricromáticas formam um sistema intermediário que apresenta propriedades de processamento da cor muito boas e alta eficiência luminosa.¹⁷

O sistema tricromático gera luz branca através da mistura de diversos compostos luminescentes nas cores vermelho, verde e azul (RGB).¹⁸ Essa mistura pode ser feita com dopagem de diferentes quantidades de emissores de luz vermelha, verde e azul (sistema *host-dopant*).¹⁹

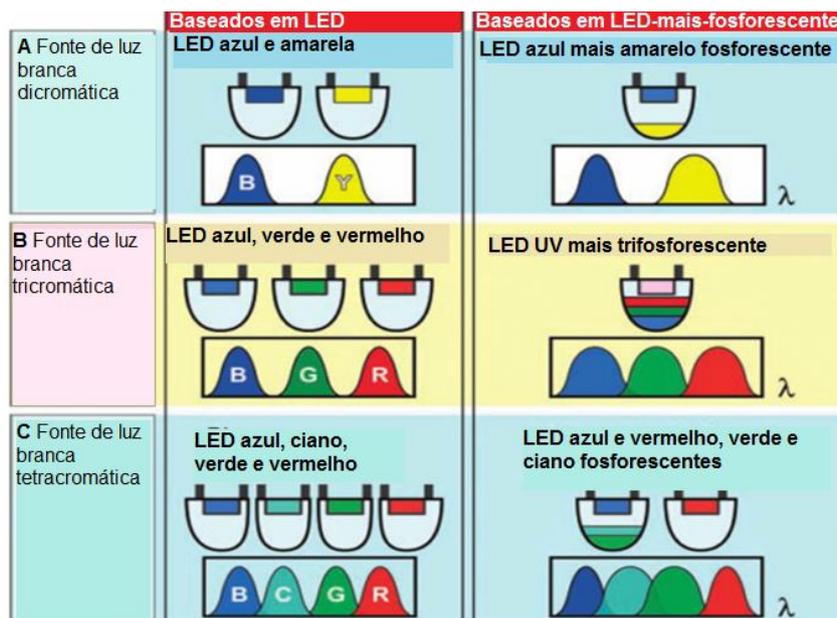


Figura 3: Abordagens baseadas em LED e LED-mais-fosforescente para as fontes de luz branca implementados como fontes di-, tri-, e tetracromáticas. Maior eficiência de fonte luminosa e melhor restituição de cores são obtidas com abordagens de di e tetracromáticas, respectivamente. Abordagens tricromáticas podem fornecer reprodução de cor muito boa e eficiência luminosa.¹⁷

1.1.3. Electrospinning

Electrospinning é uma técnica simples e econômica para produção de nanomateriais (nanofios e nanofibras, por exemplo).²⁰⁻²² Essa técnica apresenta uma aparelhagem bastante simples, constituída de uma fonte DC de alta tensão conectada simultaneamente a um coletor metálico (uma placa metálica, por exemplo) e à uma agulha ou capilar de uma seringa ou reservatório. Nesse reservatório, é colocada a solução polimérica. O fluxo de solução pode ser controlado por uma bomba. A formação dos fios ocorre entre a agulha e a placa metálica. (Figura 4).

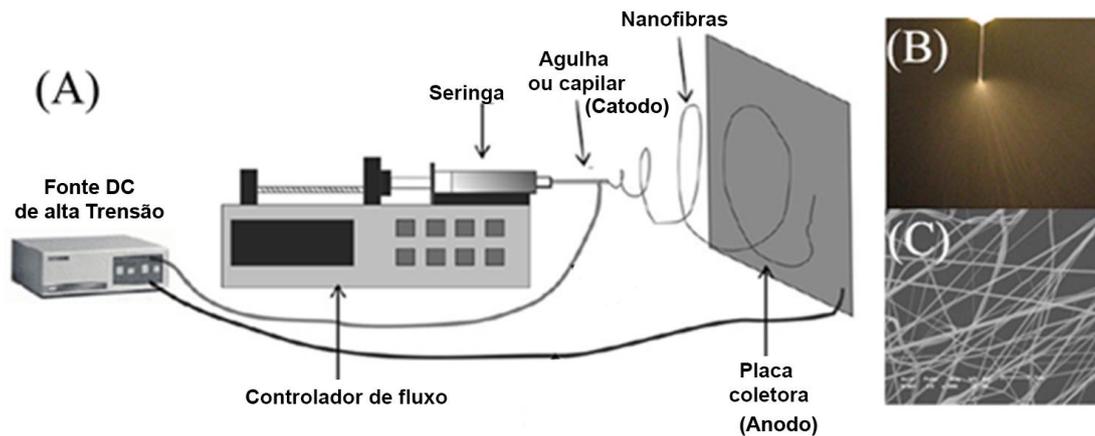
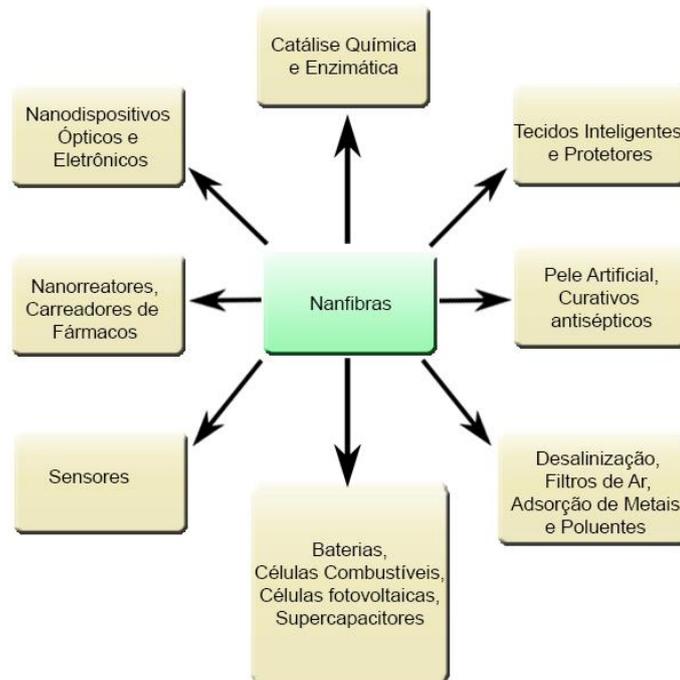


Figura 4: (A): Diagrama esquemático de um equipamento de electrospinning; (B): Formação das nanofibras na ponta da agulha; (C): Imagem de MEV da malha de nanofibras formadas após de posição da solução do MOF em PVA

Nanofibras obtidas por esse método apresentam como características como: elevada razão superfície/ volume, habilidade de formação de membranas porosas com excelente conectividade de poros, excelente controle de morfologia, diâmetro e estrutura das fibras, além da facilidade de encapsulamento de materiais funcionais. Todos esses aspectos fazem com que esses materiais despertem interesse para exploração em diversas áreas tecnológicas^{22,23} conforme ilustrado no Esquema 2.



Esquema 2: Diagrama esquemático das aplicações de nanofibras produzidas por electrospinning.²⁴

O método possui diversas aplicações tais como na produção de catalisadores e fotocatalisadores de alta performance,²⁵ células fotovoltaicas,²⁶ baterias,²⁷ sensores,²⁸⁻³¹ carreadores de fármacos,²² eletrodos modificados,³² OLEDs (*Organic Light-Emitting Diode*),³³ tecidos especiais, pele artificial,^{34,35} cosméticos,³⁶ filtros de ar³⁷ e materiais adsorventes³⁸

O espectro de aplicações das nanofibras produzidas pela técnica de *electrospinning* justifica o crescente interesse de pesquisadores, governos e indústrias. Somente nos últimos anos cerca de 305 patentes³⁹ foram depositadas ao redor do mundo, sendo os EUA, Japão e China os líderes mundiais de publicações (figura 4).⁴⁰

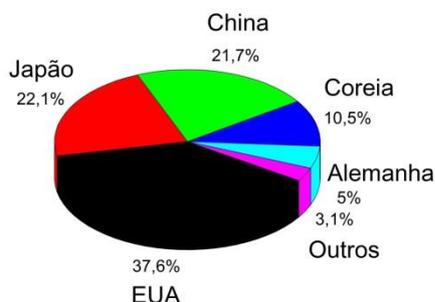


Figura 5: Distribuição mundial de patentes que utilizam electrospinning na produção de nanomateriais e nanodispositivos.⁴⁰

2. OBJETIVOS

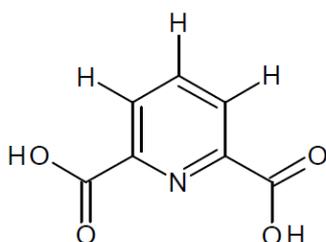
Devido à grande aplicabilidade de *Metal-Organic Frameworks* e das propriedades luminescentes de íons de lantanídeos, o objetivo principal desse trabalho foi a obtenção de materiais emissores de luz branca através da modulação da quantidade de íons lantanídeo em uma matriz de MOF.

- Sintetizar os MOF's com ácido 2,6-piridinodicarboxílico e diferentes proporções de íons lantânio(III), térbio(III), európio(III).
- Caracterizar os MOF's por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), difração de raios-X de monocristal (SC-DRX), análise termogravimétrica (TG), estudo da luminescência e dos tempos de vida da luminescência dos compostos.
- Obter nanofibras através da técnica de eletrospinnig.
- Realizar estudo da luminescência das nanofibras e caracterizá-las por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3. EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

Ácido 2,6-piridinodicarboxílico (99% Aldrich), óxidos de lantânio e európio (99% Aldrich), nitrato de térbio (99% Aldrich) e álcool polivinílico, PVA, (86% hidrolisado e 100.000 Da, VETEC) foram utilizados sem purificação prévia.



Esquema 3: Ligante H₂DPA

3.2. Instrumentação

3.2.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros dos complexos foram obtidos em pastilhas de KBr no espectrômetro FT-IR BOMEM modelo BM100, na região entre 4000 e 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ e um número de 20 varreduras.

3.2.2. Difração de raios X em monocristal (SC-DRX)

Os dados de difração de raios X de monocristal do complexo metálico com 5% de Tb, 5% de Eu e 90% de La, foi realizada em um difratômetro SMART APEX II CCD (Charge Coupled Device Detector – Buker) com monocromador de grafite que possui fonte de radiação Mo-Ka ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), a temperatura ambiente (20 °C)

A estrutura foi solucionada empregando-se métodos diretos através do programa SHELXS-97 (Sheldrick, 2008) através do programa Bruker APEX II.

3.2.3. Análise termogravimétrica (TG)

As curvas de TG/DTG/DTA foram geradas em um 2960 Simultaneous DSC-TGA da TA Instruments. As análises foram realizadas com fluxo de N₂ ultra puro (30 mL min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em um intervalo de aquecimento de 30°C a 1000°C.

3.2.4. Espectroscopia luminescência e tempos de vida

Os espectros de excitação e emissão foram adquiridos à temperatura ambiente em um *Fluorolog-3 Spectrometer*, modelo FL3-2T com dupla excitação e emissão única (TRIAX 320), acoplado a uma fotomultiplicadora R928P *Hamamatsu*. A fonte de excitação foi uma lâmpada de xenônio de 450 W. As fendas de excitação e emissão foram de 0,3 e 0,3 nm, respectivamente, e o passo de 0,1 nm.

3.2.5 CIE

O diagrama de cromaticidade (CIE) foi obtido utilizando-se o programa Spectra Lux Software v2.0, gentilmente cedido pelo professor Petrus Santacruz, da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

3.3. Síntese dos MOF's

Todas as reações foram feitas à 170°C e permaneceram em aquecimento por 72 horas. Após resfriamento até a temperatura ambiente, os cristais foram filtrados e secos também nas condições ambientes.

3.3.1. Ln₂(DPA)₃(H₂O)₃: Ln=90% La, 5% Tb, 5% Eu (1)

Foram misturados em um reator de teflon de 25 mL 219,9 mg, 0,675 mmol), La₂O₃ ((13,2 mg, 0,0375 mmol) Eu₂O₃ e (32,6 mg, 0,075 mmol) Tb(NO₃)₃·5H₂O, foi feita uma suspensão da mistura em 10 mL de água e agitada por 15 minutos. Foi então adicionado o ligante (501,3 mg, 3 mmol) H₂DPA e mais 5 mL de água. A reação foi colocada em uma autoclave e levada a aquecimento.

3.3.2. Ln₂(DPA)₃(H₂O)₃: Ln=95% La, 3% Tb, 2% Eu (2)

Foram misturados em um reator de teflon de 25 mL (232,1 mg, 0,7125 mmol) La₂O₃, (5,3 mg, 0,015 mmol) Eu₂O₃ e (19,6 mg, 0,045 mmol) Tb(NO₃)·5H₂O, foi feita uma suspensão da mistura em 10 mL de água e agitada por 15 minutos. Foi então adicionado o ligante (501,3 mg, 3 mmol) H₂DPA e mais 5 mL de água. A reação foi colocada em uma autoclave e levada a aquecimento.

3.3.3 Ln₂(DPA)₃(H₂O)₃: Ln=95% La, 2% Tb, 3% Eu (3)

Foram misturados em um reator de teflon de 25 mL (232,1 mg, 0,7125 mmol) La₂O₃, (7,9 mg, 0,0225 mmol) Eu₂O₃ e (13,0 mg, 0,03 mmol) Tb(NO₃)·5H₂O, foi feita uma suspensão da mistura em 10 mL de água e agitada por 15 minutos. Foi então adicionado o ligante (501,3 mg, 3 mmol) H₂DPA e mais 5 mL de água. A reação foi colocada em uma autoclave e levada a aquecimento.

3.3.4. Ln₂(DPA)₃(H₂O)₃: Ln=90% La, 2% Tb, 8% Eu (4)

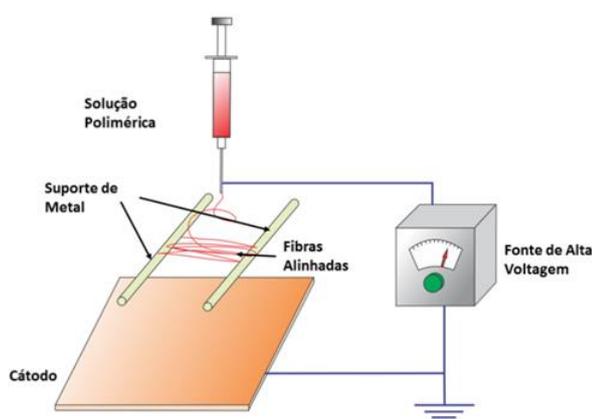
Foram misturados em um reator de teflon de 25 mL (219,9 mg, 0,675 mmol) La₂O₃, (21,1 mg, 0,06 mmol) Eu₂O₃ e (13,0 mg, 0,03 mmol) Tb(NO₃)·5H₂O, foi feita uma suspensão da mistura em 10 mL de água e agitada por 15 minutos. Foi então adicionado o ligante (501,3 mg, 3 mmol) H₂DPA e mais 5 mL de água. A reação foi colocada em uma autoclave e levada a aquecimento.

3.3.5. Ln₂(DPA)₃(H₂O)₃: Ln=90% La, 9% Tb, 1% Eu (5)

Foram misturados em um reator de teflon de 25 mL (219,9 mg, 0,675 mmol) La₂O₃, (2,6 mg, 0,0075 mmol) Eu₂O₃ e (58,7 mg, 0,135 mmol) Tb(NO₃)·5H₂O, foi feita uma suspensão da mistura em 10 mL de água e agitada por 15 minutos. Foi então adicionado o ligante (501,3 mg, 3 mmol) H₂DPA e mais 5 mL de água. A reação foi colocada em uma autoclave e levada a aquecimento.

3.5. Preparação dos fios

Os nanofios foram preparados através da técnica de eletrospinning. Foram feitas suspensões de 5% dos MOF's $\text{Ln}_2(\text{DPA})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em uma solução aquosa de 10% PVA (m/m) em constante agitação por 30 minutos à temperatura ambiente. As suspensões foram colocadas em ultrassom durante 40 minutos e transferidas para seringas hipodérmicas. Foi aplicada a voltagem de 10 kV em uma fonte de alta tensão a qual foi conectada à ponta da seringa e à uma placa de vidro, onde foram recolhidos os fios.⁴¹



Esquema 4: Ilustração do equipamento de electrospinning para preparação dos nanofios.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro de infravermelho, figura 6, mostra uma banda larga na região entre 3100 cm^{-1} e 2500 cm^{-1} característico das ligações de hidrogênios formadas pelas interações dos grupos OH do ácido carboxílico. No espectro do MOF aparecem também vibrações na região entre 3513 cm^{-1} e 3128 cm^{-1} que indicam a presença de ligações de hidrogênio entre o grupos $-\text{OH}$ da água complexada ao metal, conforme confirmado pela difração de raio-X de monocristal. O intenso pico na região de 1700 cm^{-1} é característica dos estiramentos dos grupos $\text{C}=\text{O}$ do ácido carboxílico. Um forte banda em 1610 cm^{-1} e outras duas bandas em 1428 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} caracterizam os grupos carboxilato ligados aos centros metálicos. O deslocamento da banda

correspondente à ligação C=O (de 1700 cm^{-1} para 1610 cm^{-1}) da carboxila do ligante evidencia a desprotonação e confirma a coordenação através desse grupo. A vibração em 1610 cm^{-1} confirma o estiramento antissimétrico da ligação O-C-O e as evidenciadas em 1428 cm^{-1} e 1377 cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico das mesmas ligações. A região de aromático é evidenciada em 1572 cm^{-1} , referente aos estiramentos C=C do anel. As vibrações da ligação C-OH está localizada na região de 1418 cm^{-1} e a banda correspondente à deformação fora de fase da interação OH...O apresenta-se em 922 cm^{-1} . Duas bandas fortes aparecem na região de 1331 e 1302 cm^{-1} , características das vibrações C—O.⁴² A intensa banda em 1570 cm^{-1} observada no espectro de infravermelho do MOF, caracteriza a coordenação do metal ao nitrogênio ligado ao anel, outro sítio de coordenação do ligante.⁴³

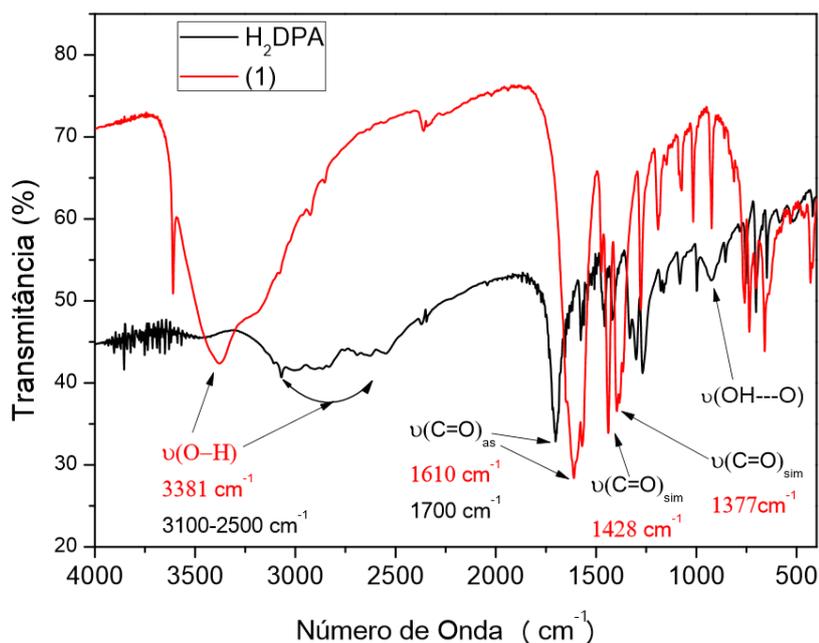


Figura 6: Sobreposição dos espectros de H₂DPA livre (em preto) e da rede de coordenação (1).

A estrutura do material (1) foi confirmada por difração de raios-x de monocristal. As LnMOFs apresentam estruturas monoclinicas de grupo espacial P21/C e parâmetros de redes muito próximos aos previamente descritos por Brouca-Cabarrecq et al.⁴⁴ Os Ln₂(DPA)₃(H₂O)₃ cristalizam em reação hidrotermal, a 200 °C durante 2 dias. Os produtos sólidos foram recuperados por filtração, lavados com água e secos ao ar.⁴⁴

Na Figura 7 está exposta a unidade assimétrica da rede de coordenação investigada.

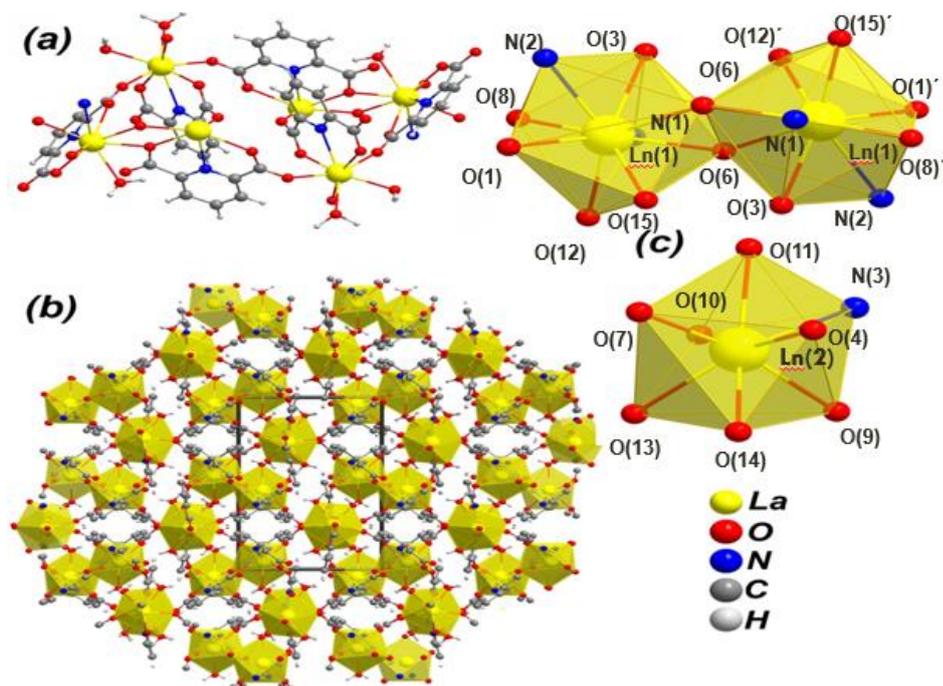


Figura 7: (a) Representação da unidade assimétrica da rede de coordenação (1) (b) expansão da estrutura da rede vista ao longo do eixo cristalográfico c. (c) poliedros de coordenação dos íons lantanídeos. Átomos simetricamente relacionados foram gerados pela operação de simetria: 1-x, 1-y, 2-z.

A unidade assimétrica material apresenta dois centros metálicos, representados por Ln(1) e Ln(2), cristalograficamente independentes. O Ln(1) nonacoordenado, coordenando-se a 2 moléculas de ligante através dos nitrogênios e 6 oxigênios, e coordena-se a um oxigênio da água (O15). Enquanto o Ln(2), é octacoordenado, ligando-se a um átomo de nitrogênio e 5 oxigênios do ligante e dois oxigênios da água (O13 e O14). Os poliedros de coordenação para Ln(1) e Ln(2) podem ser descritos como prisma trigonal triencapuzado^{45,46} e prisma trigonal biencapuzado distorcido, respectivamente. Os átomos de oxigênio O6 e O4 atuam como ponte entre os dois átomos de lantanídeos, formando uma rede tridimensional entre os dois poliedros. Essa rede possui uma unidade básica com seis átomos de lantanídeos e formam colunas que se ligam através dos carboxilatos presentes nos ligantes. Dentro dessas colunas, a distância entre os centros metálicos é de aproximadamente 6,8 Å (vide tabela 2). Entre as colunas, os átomos apresentam distâncias maiores - Ln1...Ln1=11,0223(3) Å e Ln1...Ln1=14,6609(3) Å – as quais são responsáveis pelos espaços vazios encontrados na rede. A menor distância

entre os átomos de metal são encontradas entre os ligados ao átomo de oxigênio O6 ($\text{Ln1}\cdots\text{Ln1} = 4,4340(2) \text{ \AA}$).

Tabela 1: Dados cristalográficos do composto $\text{Ln}_2(\text{C}_7\text{NO}_4\text{H}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$

| | $\text{Ln}_2(\text{C}_7\text{NO}_4\text{H}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ | $\text{La}_2(\text{C}_7\text{NO}_4\text{H}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ⁴⁴ | $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{EuN}_2\text{O}_{14}$ ⁴⁷ |
|---|--|--|---|
| Massa molar (g.mol⁻¹) | 830,49 | 827,18 | 591,27 |
| Sistema Cristalino | Monoclínico | Monoclínico | Monoclínico |
| Grupo Espacial | <i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i> | <i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i> |
| Dimensões da cela unitária | | | |
| a (Å) | 11,02230(10) | 11,0023(1) | 12,8310(2) |
| b (Å) | 17,5707(2) | 17,5707(2) | 11,2170(4) |
| c (Å) | 13,62820(10) | 13,6282(1) | 13,9930(4) |
| β (°) | 100,3207(6) | 100,3207(6) | 102,474(2) |
| V (Å³) | 2596,66 | 2596,66 | 1966,41 |
| Z | 4 | 4 | 4 |

Observa-se a semelhança entre a forma de coordenação do MOF sintetizado e o descrito na literatura^{44,47}. Mesmo com pequenas diferenças de temperatura e tempo de reação, todos os compostos apresentam o mesmo sistema cristalino e o mesmo grupo espacial, assim como comprimentos e ângulos de ligação com valores próximos, confirmando a tendência de coordenação dos íons Ln(III) e o ligante DPA.

Tabela 2: Distâncias interatômicas selecionadas da rede de coordenação $\text{Ln}_2(\text{DPA})_3(\text{H}_2\text{O})_3$.

| Comprimento | Å | Comprimento | Å |
|-------------|------------|-------------|------------|
| Ln1-O1 | 2,512(2) | Ln2-O4 | 2,438(3) |
| Ln1-O3 | 2,581(2) | Ln2-O7 | 2,413(3) |
| Ln1-O15 | 2,637(3) | Ln2-O9 | 2,521(3) |
| Ln1-N1 | 2,660(3) | Ln2-O11 | 2,558(2) |
| Ln1-O6 | 2,604(2) | Ln2-O13 | 2,597(2) |
| Ln1-O6 | 2,588(2) | Ln2-O14 | 2,531(3) |
| Ln1-O8 | 2,530(2) | Ln2-N3 | 2,642(3) |
| Ln1-O12 | 2,503(2) | Ln2-O10 | 2,402(3) |
| Ln1-N2 | 2,700(3) | Ln1...Ln1 | 14,6609(3) |
| Ln1...La1 | 4,4340(2) | Ln1...Ln2 | 6,8924(2) |
| Ln1...La2 | 6,8924(2) | Ln2...Ln2 | 6,8287(2) |
| Ln1...La1 | 11,0223(3) | | |

. Na figura 8 estão expostas as curvas TG e DTG de **(1)**. Como as LnMOFs estudadas são isoestruturais apenas as análises termogravimétricas TG e DTG de **(1)** serão discutidas em detalhes

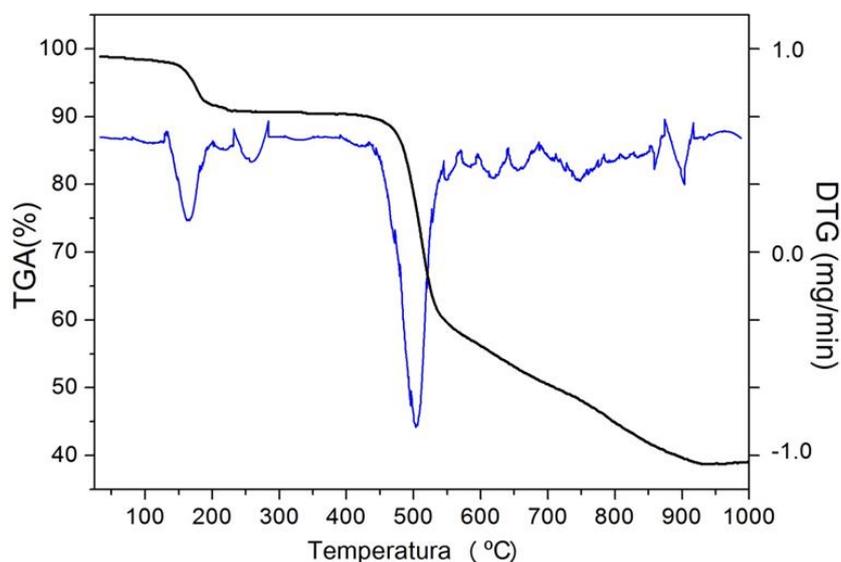


Figura 8: TGA/DTG de **(1)**.

O primeiro ocorre entre 162°C e 175°C com perda de massa experimental de 6,68% (calculado* 6,51%) que corresponde à desidratação do complexo, que de acordo com o descrito na literatura, é um processo endotérmico.⁴⁴ A segunda perda ocorre entre 490-530 °C e está associada à degradação das cadeias da rede anidra, com perda de massa de 33,80% (não há como saber qual o mecanismo de degradação das cadeias). Por fim, a carbonização do material acontece na faixa de temperatura 768-857°C, com um resíduo de massa igual a 41,86% (calculado* 39,62%) evidência da formação de óxidos dos lantanídeos presentes no MOF.⁴⁴

*Cálculo feito a partir da massa molar fornecida pela análise de difração de raio-X de monocristal

Foi realizado o estudo da luminescência dos compostos de **(1) – (5)**, e verificou-se que seus espectros de excitação apresentam perfil espectral semelhante, portanto apenas o da amostra **(1)** será discutido em detalhes. Na Figura 9 está exibido o espectro de excitação de **(1)** adquirido a temperatura ambiente pelo monitoramento das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (615 nm) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm) dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} respectivamente.

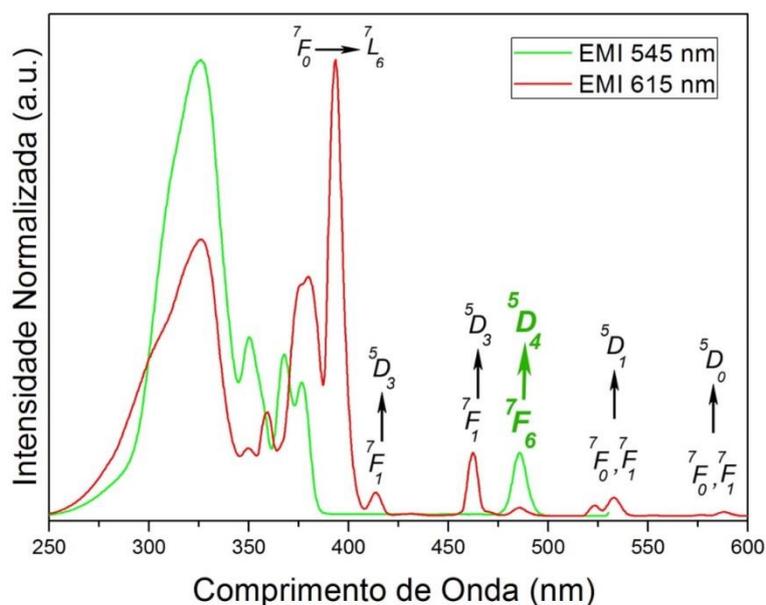


Figura 9: Espectro de excitação do LnMOF(1)

O espectro de excitação monitorando a emissão do Eu^{3+} apresenta um banda entre 250 e 345 nm ($\lambda_{\text{máx}}=325$ nm) designada a transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ típica do ligante orgânico.⁴⁷ As intensas transições entre 354 e 600 nm são atribuídas às absorções intraconfiguracionais ($4f-4f$) associadas ao íon Eu^{3+} . Considerando que essas transições $f-f$ são proibidas e apresentam intensidades compatíveis com a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ permitida do ligante indicam que a transferência de energia Ligante— Ln^{3+} não é um processo eficiente e que a excitação direta do terra rara é o caminho mais favorável para a luminescência da amostra.⁴⁸ É importante mencionar, que a banda situada em 488 nm é referente à transição $^5F_6 \rightarrow ^7D_4$ do íon Tb^{3+} . A presença desta transição no espectro de excitação do Eu^{3+} é um indicativo de transferência de energia (TE) oriunda do Tb^{3+} para o Eu^{3+} , conforme relatados previamente publicados.⁴⁹ O espectro de excitação adquirido monitorando a emissão do Tb^{3+} em 345 nm exibe uma banda intensa situada na faixa espectral entre 240 e 400 nm com máximo em 325 nm característica do ligante orgânico e um outras menos intensas ente 345 e 530 nm típicas do íon Tb^{3+} . A razão entre as respectivas intensidades (Ligante/ Ln^{3+}) mostra que a banda do ligante é cerca de três vezes mais intensa, indicando que a excitação indireta é o canal preferencial responsável por popular os estados excitados do Tb^{3+} .

Os espectros de emissão da amostra **(1)** obtidos a temperatura ambiente após excitação em 320, 326 e 395 nm.

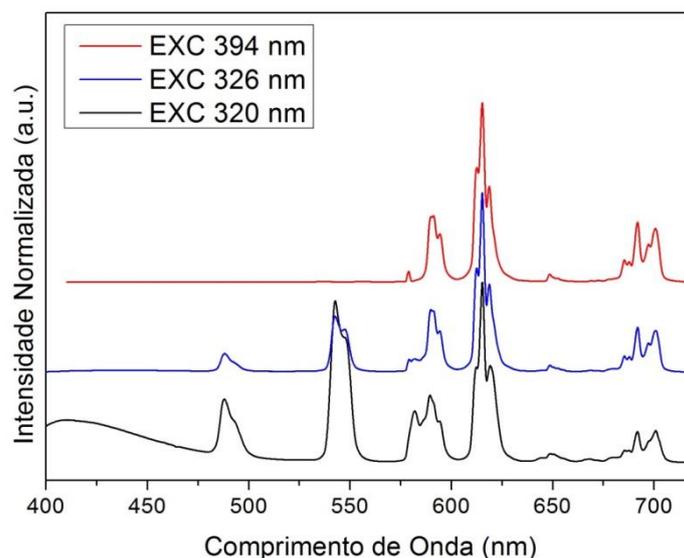


Figura 10: Espectro de emissão do amostra**(1)** obtidos à temperatura ambiente após excitação em 320, 326 e 395 nm.

O espectro de emissão mostra bandas características de transições do ligante, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do Tb^{3+} e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} centradas em 410, 543 e 615 nm respectivamente. É possível observar que, embora a excitação do íon Tb^{3+} via ligante seja mais eficiente conforme dados do espectro de excitação (Figura 9), as linhas associadas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ do Tb^{3+} são suprimidas indicando que há transferência de energia $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$. Esses resultados estão em concordância com relatos publicados previamente pelo grupo que mostram taxas de TE eficientes entre esses íons lantanídeos que ocupam o mesmo domínio cristalino.⁴⁹ O espectro de emissão da amostra excitada em 395 nm mostra um perfil espectral típico do íon Eu^{3+} . A intensidade relativa e a divisão das bandas de emissão são dependentes da extensão em que a degenerescência $(2J+1)$ é removida pela simetria da primeira esfera de coordenação.^{50,51} As amostras apresentam um único componente Stark em 579 nm referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ com largura de banda a meia altura (FWHM) de 47 cm^{-1} , refletindo a estreita distribuição de ambientes químicos do íon Eu^{3+} na matriz.⁵² A simetria dos íons Eu^{3+} está de acordo com as condições mencionadas, visto que, as regras de seleção do dipolo elétrico (ED) demonstram que as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ apenas são permitidas nos seguintes sítios de simetria C_s , C_{nv} , C_v .⁵³ Considerando que o 7F_0 do Eu^{3+} é não

degenerado e o campo ligante não pode dividi-lo, o pico largo e assimétrico em 579 nm é um indicativo de que existe mais de um centro emissor Eu^{3+} no material. Esse fato pode ser confirmado pelo perfil não-exponencial da curva de decaimento, Figura 11, também consistente com dois centros lantanídeos cristalograficamente independentes.

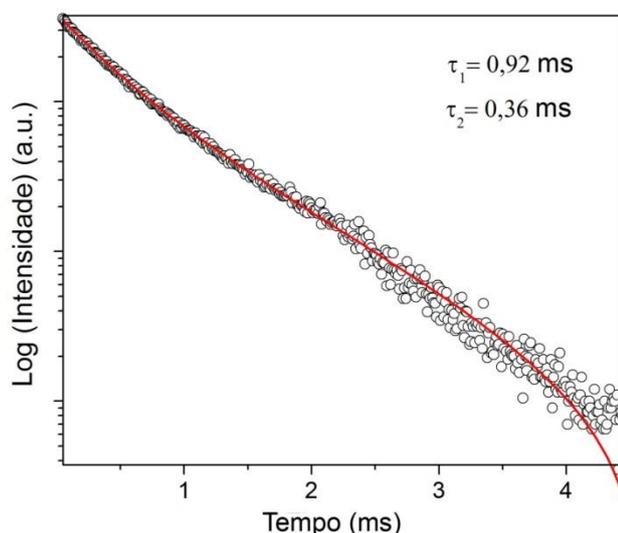


Figura 11: Curva de tempo de vida de (1) obtida à temperatura ambiente sob excitação em 395 nm e emissão em 615 nm. $R = 0,99936$.

Os tempos de vida foram obtidos a partir da equação $I = I_0 + A_1 e^{-(x-x_0)/\tau_1} + A_2 e^{-(x-x_0)/\tau_2}$, em que: I_0 é o offset; A_1 e A_2 são os parâmetro de ajuste; e x_0 é o fator de correção para o atraso do detector.

Análises de raios-X revelam que os poliedros de coordenação em torno do íon Ln^{3+} são melhores descritos por prisma trigonal triencapuzado distorcido $[\text{LnO}_9]$ e o poliedro $[\text{LnO}_8]$ por um prisma trigonal biencapuzado. Os dados espectroscópicos mostram que os grupos pontuais da esfera de coordenação do Eu^{3+} é reduzida do D_{3h} . Está bem estabelecido que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do Eu^{3+} também chamada de transição hipersensitiva, é sensível ao ambiente químico ao redor de íon Eu^{3+} .^{54,55} O espectro de emissão de (1) apresenta transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ composta por 3 componentes Starks centradas em 612, 615 e 617 nm. A transição $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (Figura 12), regida por dipolo magnético e conseqüentemente quase que independente da simetria ao redor do Eu^{3+} , apresenta multiplicidade máxima com 3 componentes Starks em 589,47, 591,36 e 594,6 nm indicando que os grupos de pontuais das primeiras esferas de coordenação dos íons Eu^{3+} são distorcidos para grupos pontuais C_2 ou C_3 ou C_{nv} .⁴³

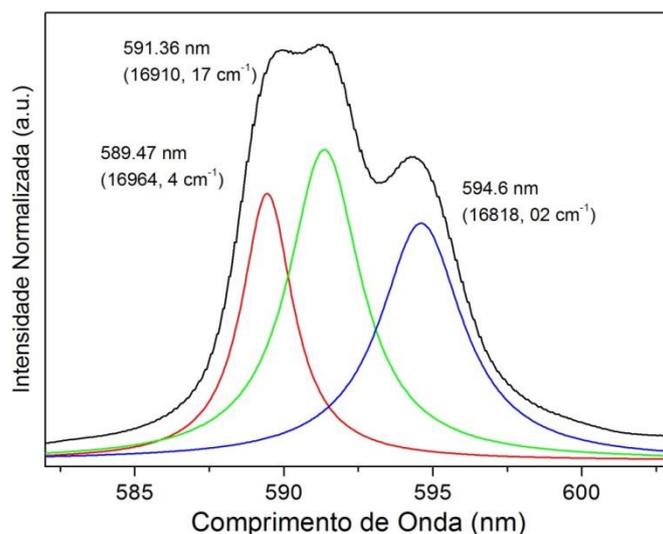


Figura 12: Expansão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ no espectro de emissão de (1) após excitação em 395 nm. As curvas em vermelho, verde e azul representam a deconvolução espectral usando três Lorentzianas (parâmetros em anexo) como funções de perfil. $R=0,9980$.

A curva de tempo de vida obtida após a excitação em 376 nm monitorando a emissão do íon Tb^{3+} em 543 nm, exibida na Figura 13, mostra que o decaimento da transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ possui dois tempos de vida $\tau_1=1,20$ e $\tau_2=0,22$ ms. Considerando que apenas 10% da matriz é composta por íon Tb^{3+} (doador) e Eu^{3+} (receptor) uma baixa energia de migração doador-doador é esperada, além disso, a curva de decaimento do doador apresenta um comportamento não-exponencial há um domínio de curto tempo causado pela transferência de energia direta entre o doador e receptor vizinhos mais próximos e um componente exponencial em longos tempos, devido à difusão de energia entre os doadores.

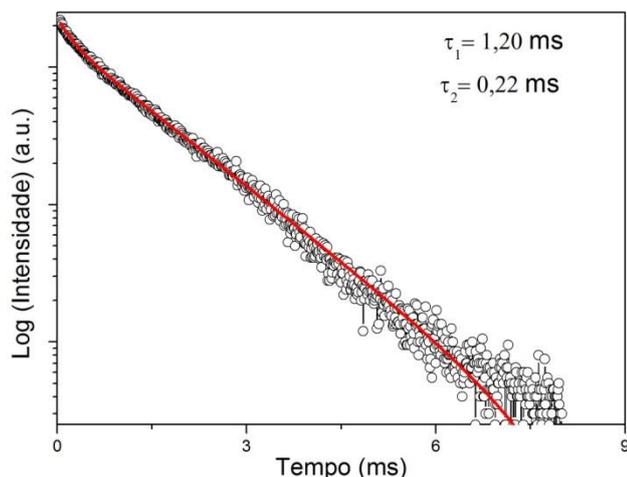


Figura 13: Curva de tempo de vida de **(1)** obtida à temperatura ambiente sob excitação em 376 nm e emissão em 543 nm. R= 0,9985

De acordo com a teoria Förster-Dexter, a condição básica para que ocorra a TE entre as duas espécies é a sobreposição espectral da absorção do receptor e da emissão do doador.⁵⁶ Nesse caso, o requisito para TE é completamente cumprido em torno de 540 nm e 590 nm, onde as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ e ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ da sobreposição das bandas de emissão do Tb^{3+} , respectivamente, ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ da absorção de Eu^{3+} (Figura 14). De fato, é conhecido que a baixas temperaturas o estado 7F_1 é pouco povoado, enquanto a população do estado 7F_2 pode ser ignorada, portanto, a ET $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ ocorre especialmente através do estado 5D_0 .^{57,58}

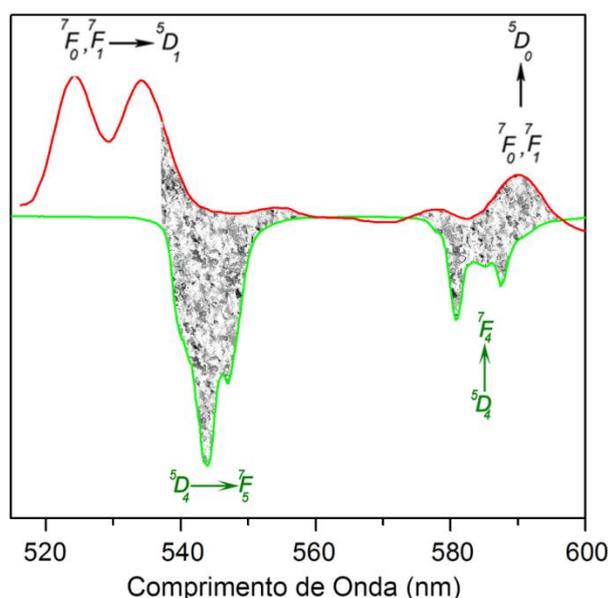


Figura 14: Sobreposição entre os espectros de excitação (em vermelho) e emissão (em verde) dos íons Eu^{3+} e do Tb^{3+} respectivamente.

Como observado na Figura 10, o espectro de emissão de **(1)** demonstra uma sensível dependência do comprimento de onda de excitação, uma vez que a amplitude das transições de emissão apresentaram alterações substanciais submetidas a excitações distintas. Notavelmente, os comprimentos de onda de excitação são otimizados com o objetivo de produzir uma grande variação de cor da emissão. O diagrama de cromaticidade CIE, exibido na figura 15, mostra que as cores e as coordenadas de cromaticidade (x, y) podem ser mudadas de vermelho (excitação em 395nm, (0,6646; 0,3244)), para laranja (excitação em 326 nm, (0,5479; 0,3817)) e branco (excitação em 320 nm, (0,3605; 0,3254)). O CIE estabelece que a luz branca ideal pode ser obtida pela mistura otimizada de emissores vermelho, verde e azul (R, G, B) com as seguintes coordenadas (0,33; 0,33).¹⁸

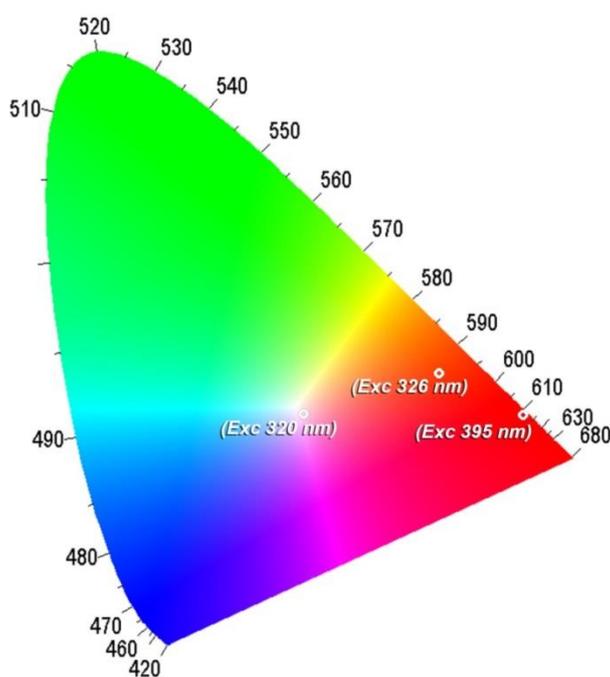


Figura 15: Localização da emissão de **(1)** no diagrama CIE em função do comprimento de de excitação.

A figura 16 vem mostrar as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das nanofibras contendo **(1)**. As fibras possuem os diâmetros de 150-1000 nm e apresentam morfologias bem definidas.

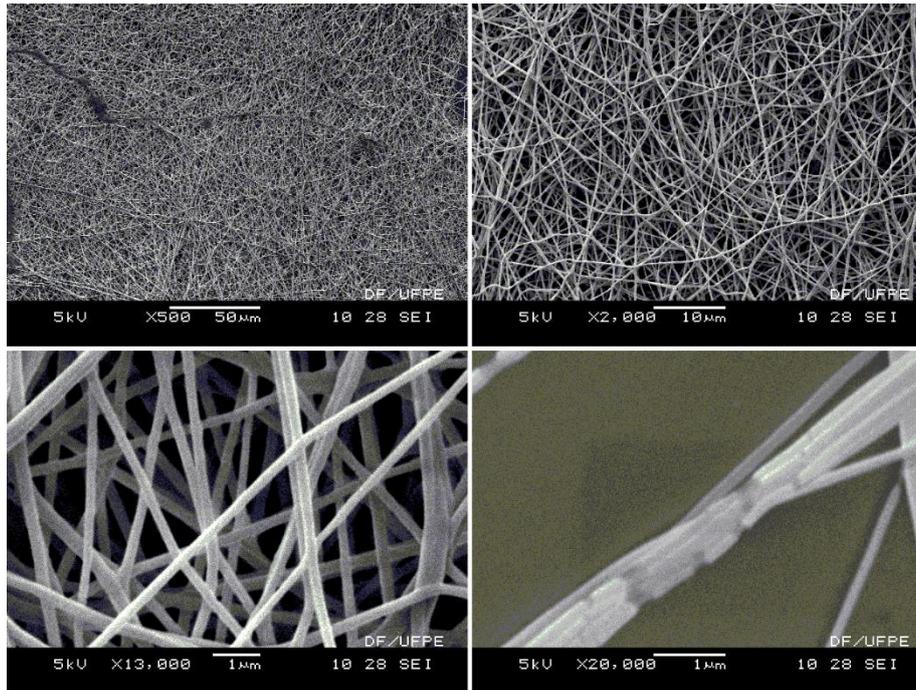


Figura 16: Micrografias das nanofibras de (1)

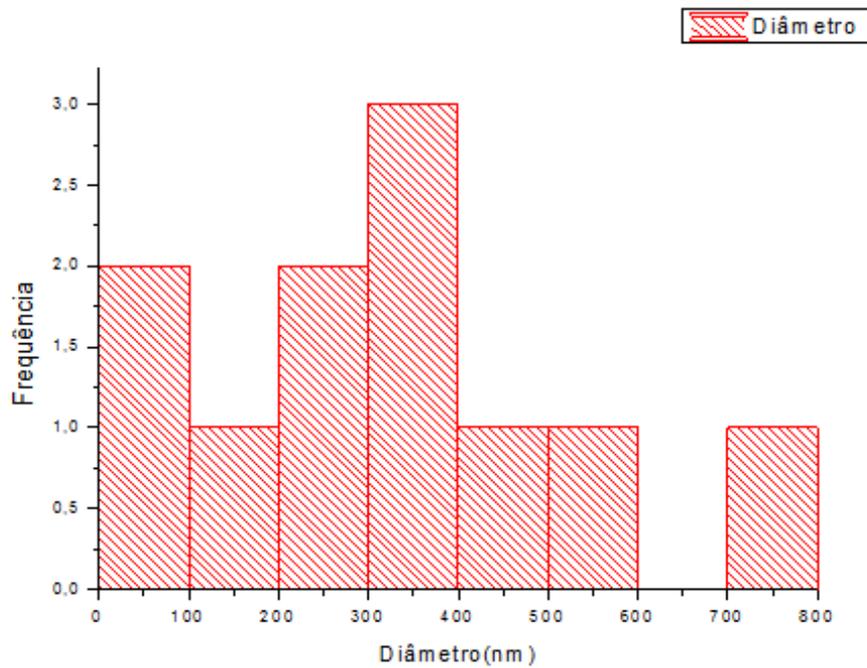


Figura 17: Histograma de frequência por diâmetro (em nanômetros) da nanofibra (1) obtido a partir dos MEVs da figura 16.

Os espectros de excitação dos nanofios, (1)-(5), obtidos pelo monitoramento das emissões dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} exibem perfis espectrais

idênticos com bandas centradas em 280nm. Ilustrativamente, apenas os espectros de excitação de **(1)** está exibido na Figura 18.

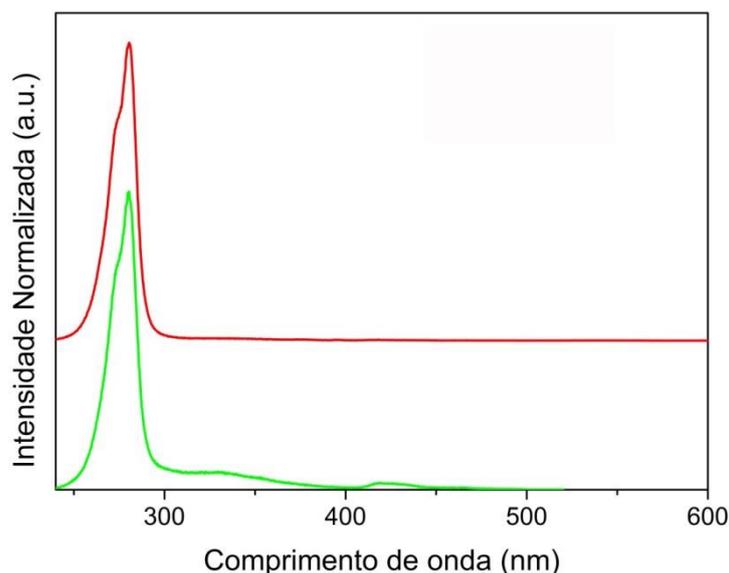


Figura 18: Espectro de excitação de **(1)** monitorando emissão do Eu^{3+} em 615 nm (em vermelho) e emissão do Tb^{3+} em 545 nm (em verde).

Essas bandas podem estar relacionadas aos estados excitados do PVA parcialmente hidrolisados, pois a emissão na região de 280 nm é característica das transições $\rightarrow \pi^*$ atribuídas à ligação C=O associada às instaurações C=C do etileno, do tipo $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)\text{CO}-$. O grupo carbonila provavelmente é remanescente da hidrólise parcial dos grupos acetato.⁵⁹ É possível observar pelo espectro de excitação obtido pelo monitoramento da emissão do Tb^{3+} um ombro centrado em 318nm. Esse componente pode estar associado a excitação do ligante DPA, respectivamente. Todos esses resultados mostram que o processo indireto de transferência de energia é o único caminho fotofísico responsável excitação das amostras e que a matriz de PVA atua como o principal canal responsável pela alta luminescência das fibras.

Os espectros de emissão das fibras de **(1)-(5)** após excitação em 280 nm, Figura 19, mostram transições características do Tb^{3+} $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ e Eu^{3+} $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, dentre as quais as transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é a mais intensa, e responsável pela fotoluminescência dos materiais.

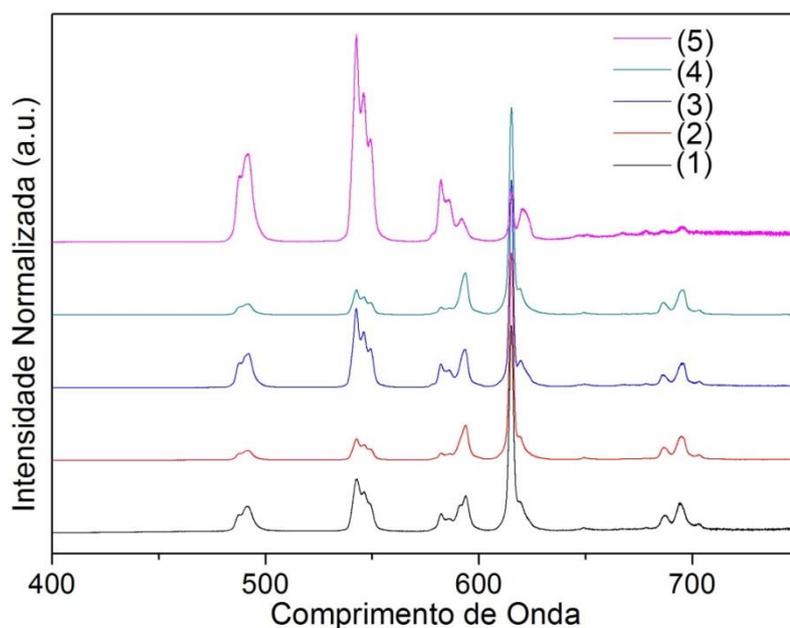
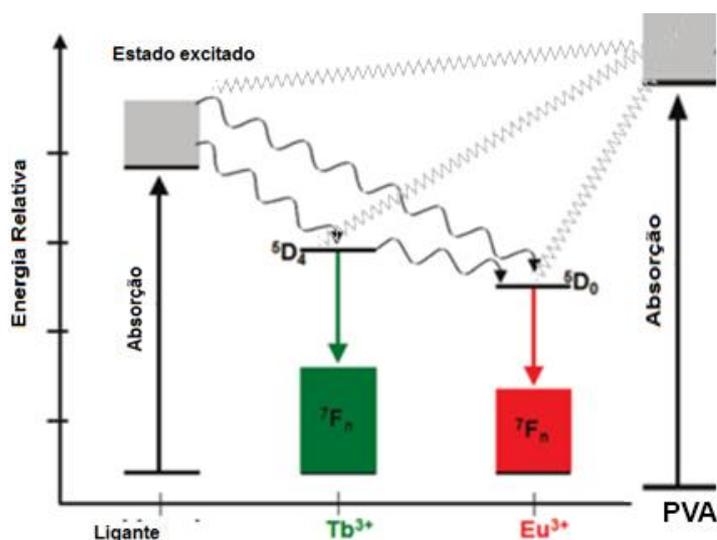


Figura 19: Espectros de emissão de **(1)-(5)**

O esquema 5 mostra o diagrama de energia que descreve o processo de transferência nos compostos **(1)-(5)**. Nas respectivas nanofibras os níveis emissores dos íons lantanídeos são sensibilizadas via transferência de energia oriunda da matriz de PVA, do ligante DPA. Esse processo de transferência de energia entre o ligantes e os centros metálicos recebe o nome de “efeito antena”.⁶⁰ Observa-se ainda, a sensibilização do íon Eu^{3+} pelo o nível 5D_4 do íon Tb^{3+} . Esta hipótese é sustentada prévios relatos encontrados na literatura.^{43, 60}



Esquema 5: Diagrama de transferência de Energia. Adaptado.⁶⁰

O diagrama de cromaticidade do CIE obtido a partir do espectro de emissão com comprimento de onda de excitação em 280nm, figura 20, mostra as cores e as coordenadas de cromaticidade (x, y) mudando dos pontos que correspondem à cor laranja (1), (0,5201; 0,3957) e (3) (0,4923; 0,4275), que correspondem à cor vermelha (2) e (4) (0,5871; 0,3693), e à cor verde (5) (0,4063; 0,4728)

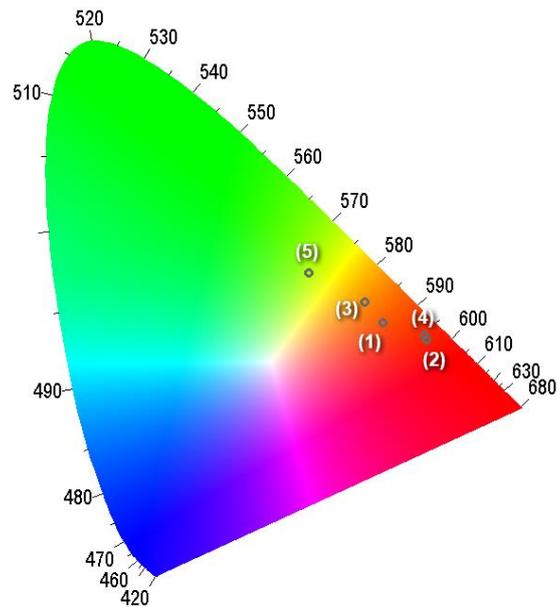


Figura 20: Diagrama de cromaticidade CIE dos nanofios (1)-(5) obtidos a partir do espectro de emissão após excitação em 280 nm..

5. CONCLUSÃO

Nesse trabalho foram sintetizados LnMOFs com características luminescentes, modulando-se a quantidade de íons lantanídeo para obtenção de luz branca.

A síntese dos compostos foram obtidas de acordo com o relatado na literatura, mostrando semelhanças no modo de coordenação, ângulos e comprimentos de ligação. A obtenção de luz branca ocorreu quando utilizadas as proporções 90% de La(III), 5% de Eu(III), 5% de Tb(III). Com esse sistema em que o ligante emite na região do azul, e sua emissão é favorecida pela coordenação com o La em virtude do efeito antena, o európio na região do vermelho e o térbio na região do verde, sistema RGB, foram observadas coordenadas bem próximas à do branco ideal (0,33; 0,33). Além disso, os MOFs mostraram boa estabilidade térmica e longos tempos de vida de luminescência.

Os nanofios foram obtidos com sucesso a partir da técnica de eletrospinning, porém apesar de apresentarem luminescência não foi possível a produção de luz branca.

6. PERSPECTIVAS

Espera-se que a partir desse trabalho, seja possível a obtenção de sensores ópticos e novas formas de se obter materiais emissores de luz branca, com a utilização de diferentes metodologias de produção de nanofibras luminescentes.

7. REFERÊNCIAS

- (1) Stuart, L. J. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 13.
- (2) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3.
- (3) Saha, D.; Deng, S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 73.
- (4) Barreto, A. S. d. S., R. L.; dos Santos Silva, C. G.; Rodrigues, M. O.; de Simone, C. A.; de Sá, G. F.; Júnior, S. A.; Navickiene, S.; de Mesquita, M. E. *J. Sep. Sci.* **2010**, *33*, 3811.
- (5) Kuppler, R.; Timmons, D.; Fang, Q. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 3042.
- (6) Rocha, J.; Carlos, L. D.; Paz, F. A. A.; Ananias, D. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*.
- (7) Walton, R. I. *Chem. Soc. Rev.* **2002**, *31*, 230.
- (8) Pan, L. O., D. H. Ciemnomolonski, L. R. Heddy, R. Li, J. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4.
- (9) Bai, Y.; Wang, J.-I.; Dang, D.-b.; Zheng, Y.-n. *Synth. Met.* **2012**, *162*, 2081.
- (10) Song, F.; Zhang, T.; Wang, C.; Lin, W. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **2012**, *468*, 2035.
- (11) Bunzli, J. C. G.; Piguet, C. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 1048.
- (12) Bünzli, J.; Eliseeva, S. *Lanthanide Luminescence* **2011**, *7*, 1.
- (13) Rieter, W.; Taylor, K.; An, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9024.
- (14) White, K. A.; Chengelis, D. A.; Gogick, K. A.; Stehman, J.; Rosi, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18069.
- (15) Chandler, B.; Yu, J. *Chem. Mater.* **2007**, *17*, 4467.
- (16) Amghouz, Z.; Roces, L.; García-Granda, S.; García, J. R.; Souhail, B.; Mafra, L.; Shi, F.-N.; Rocha, J. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7917.
- (17) Schubert, E. F.; Kim, J. K. *Science (New York, N.Y.)* **2005**, *308*, 1274.
- (18) Sava, D. F.; Rohwer, L. E. S.; Rodriguez, M. A.; Nenoff, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3983.
- (19) Chen, D.; Liu, T.; Zhou, X.; Tjiu, W. C.; Hou, H. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 9741.
- (20) Wee-Eong, T.; Ryuji, I.; Seeram, R. *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2011**, *12*, 013002.
- (21) Chen, J. S.; Xu, L.; Xing, R. Q.; Song, J.; Song, H. W.; Liu, D. L.; Zhou, J. *Electrochem. Commun.* **2012**, *20*, 75.
- (22) Sahay, R.; Kumar, P. S.; Sridhar, R.; Sundaramurthy, J.; Venugopal, J.; Mhaisalkar, S. G.; Ramakrishna, S. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12953.
- (23) Jian-Wei Liu ; Hai-Wei Liang ; Yu, S.-H. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4770.
- (24) Duncan, R.; Gaspar, R. *Mol. Pharm.* **2011**, *8*, 2101.
- (25) Xiao, S.; Xu, W.; Ma, H.; Fang, X. *R. Soc. Chem. Adv.* **2012**, *2*, 319.
- (26) Li, X. D.; Gao, C. T.; Wang, J. T.; Lu, B. G.; Chen, W. J.; Song, J.; Zhang, S. S.; Zhang, Z. X.; Pan, X. J.; Xie, E. Q. *J. Power Sources* **2012**, *214*, 244.
- (27) Yang, Z. X.; Du, G. D.; Meng, Q.; Guo, Z. P.; Yu, X. B.; Chen, Z. X.; Guo, T. L.; Zeng, R. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5848.
- (28) Choi, S. W.; Zhang, J.; Akash, K.; Kim, S. S. *Sens. Actuators B* **2012**, *169*, 54.
- (29) Lin, Q. Q.; Li, Y.; Yang, M. J. *Sens. Actuators B* **2012**, *161*, 967.
- (30) Scampicchio, M.; Bulbarello, A.; Arecchi, A.; Cosio, M. S.; Benedetti, S.; Mannino, S. *Electroanal.* **2012**, *24*, 719.
- (31) Matlock-Colangelo, L.; Baeumner, A. J. *Lab Chip* **2012**, *12*, 2612.
- (32) Orilall, M. C.; Talwar, R.; Brown, K. M.; Yang, L.; Bolandi, H.; Pebenito, V.; Wang, C. P.; Bachrach, R. Z.; Applied Materials Inc.
- (33) Moran-Mirabal, J. M.; Craighead, H. G.; Malliaras, G. G.; Abruna, H. D.; Slinker, J. D.; Univ Cornell.
- (34) Bowlin, G. L.; McClure, M. J.; Simpson, D. G.; Yang, H.; Univ Virginia Commonwealth.
- (35) Park, J. S.; Choi, J. B.; Jo, S. Y.; Lim, Y. M.; Gwon, H. J.; Khil, M. S.; Nho, Y. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, E595.
- (36) Fathi-Azarbayjani, A.; Qun, L.; Chan, Y. W.; Chan, S. Y. *Aaps Pharmscitech* **2010**, *11*, 1164.

- (37) Abuzade, R. A.; Zadhoush, A.; Gharehaghaji, A. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*, 232.
- (38) Wu, Y.-n.; Zhang, B.; Li, F.; Zhu, W.; Xu, D.; Hannam, P.; Li, G. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5089.
- (39) Fonte. Web of Science, acessado 14/09/2012. [Online Early Access]. (accessed 15/09/2012).
- (40) Camposeo, A.; Persano, L.; Pisignano, D. *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298*, 487.
- (41) Weber, I. T.; Geber de Melo, A. J.; de Melo Lucena, M. A.; Rodrigues, M. O.; Alves Junior, S. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 4720.
- (42) Castellano, E. E.; Piro, O. E.; Parajo, B. S. *Polyhedron* **2005**, *24*, 49.
- (43) Fernandes, A.; Jaud, J.; Dexpert-Ghys, J.; Brouca-Cabarrecq, C. *Polyhedron* **2001**, *20*, 2385.
- (44) Brouca-Cabarrecq, C.; Fernandes, A.; Jaud, J.; Costes, J. P. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *332*, 54.
- (45) Koroteev, P. S.; Dobrokhotova, Z. V.; Ilyukhin, A. B.; Birin, K. P.; Motornova, M. S.; Novotortsev, V. M. *Russ. Chem. Bull.* **2012**, *61*, 1069.
- (46) Lahoud, M. G.; Marques, L. F.; da Silva, P. B.; de Jesus, C. a. S.; da Silva, C. C. P.; Ellena, J.; Freitas, R. S.; Davolos, M. R.; Frem, R. C. G. *Polyhedron* **2013**, *54*, 1.
- (47) Rodrigues, M. O.; da Costa, N. B.; de Simone, C. A.; Araujo, A. A. S.; Brito-Silva, A. M.; Paz, F. A. A.; de Mesquita, M. E.; Junior, S. A.; Freire, R. O. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4204.
- (48) Sun, Y.; Gao, J.; Zheng, Z.; Su, W.; Zhang, Q. *Spectrochim. Acta, Part A* **2006**, *64*, 970.
- (49) Rodrigues, M. O.; Dutra, J. D. L.; Nunes, L. A. O.; de Sá, G. F.; de Azevedo, W. M.; Silva, P.; Paz, F. A. A.; Freire, R. O.; A. Júnior, S. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19951.
- (50) Binnemans, K.; GorllerWalrand, C. *J. Rare Earths* **1996**, *14*, 173.
- (51) Rodrigues, M. O.; Paz, F. A.; Freire, R. O.; de Sa, G. F.; Galembeck, A.; Montenegro, M. C.; Araujo, A. N.; Alves, S. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 12181.
- (52) Xu, C.; Li, Y.; Huang, Y.; Yu, Y. M.; Seo, H. J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5419.
- (53) Chen, X. Y.; Liu, G. K. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 419.
- (54) Klink, S. I.; Grave, L.; Reinhoudt, D. N.; van Veggel, F. C. J. M.; Werts, M. H. V.; Geurts, F. A. J.; Hofstraat, J. W. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5457.
- (55) Yao, M.; Chen, W. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 1879.
- (56) Speiser, S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1953.
- (57) Oczko, G.; Legendziewicz, J.; Mrozinski, J.; Meyer, G. *J. Alloys Compd.* **1998**, *275*, 219.
- (58) Taboada, S.; de Andres, A.; Saez-Puche, R. *J. Alloys Compd.* **1998**, *275*, 279.
- (59) Eisa, W. H.; Abdel-Moneam, Y. K.; Shaaban, Y.; Abdel-Fattah, A. A.; Abou Zeid, A. M. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *128*, 109.
- (60) Kerbellec, N.; Kustaryono, D.; Haquin, V.; Etienne, M.; Daiguebonne, C.; Guillou, O. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2837.

Anexos

Anexo 1: Tabela com os parâmetros da Lorenziana

Tabela 3: Parâmetros da Lorenziana.

| | Valores | Erros |
|------------|----------------------------|---------------------------|
| y0 | -0,0048533311970127 | 5,8753678065904E-4 |
| xc1 | 589,43892067265 | 0,014484686585128 |
| w1 | 2,0869104888047 | 0,047339912013594 |
| A1 | 0.79165331806977501 | 0,033878703856203 |
| xc2 | 591,35539239903 | 0,019360356477131 |
| w2 | 2,9501804042343 | 0,082686577101384 |
| A2 | 1,3029348727485 | 0,054654347188877 |
| xc3 | 594,60270616127 | 0,017024851024499 |
| w3 | 3,3688028760971 | 0,050563616910379 |
| A3 | 1,1361605467157 | 0,024359843741741 |

Anexo 2: Diagramas CIE (2), (3) e (5)

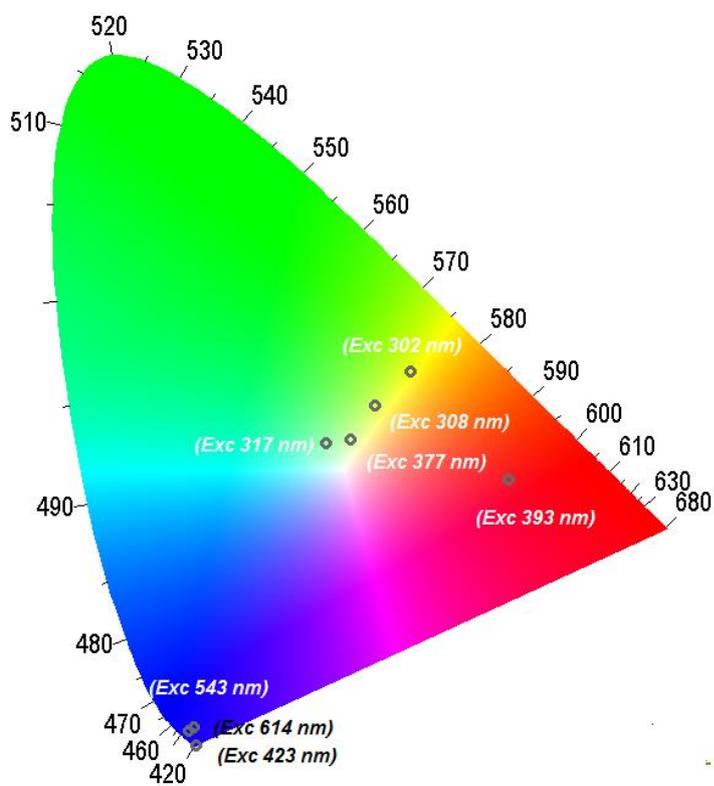


Figura 21: Localização da emissão de (2) no diagrama CIE em função do comprimento de onda de excitação.

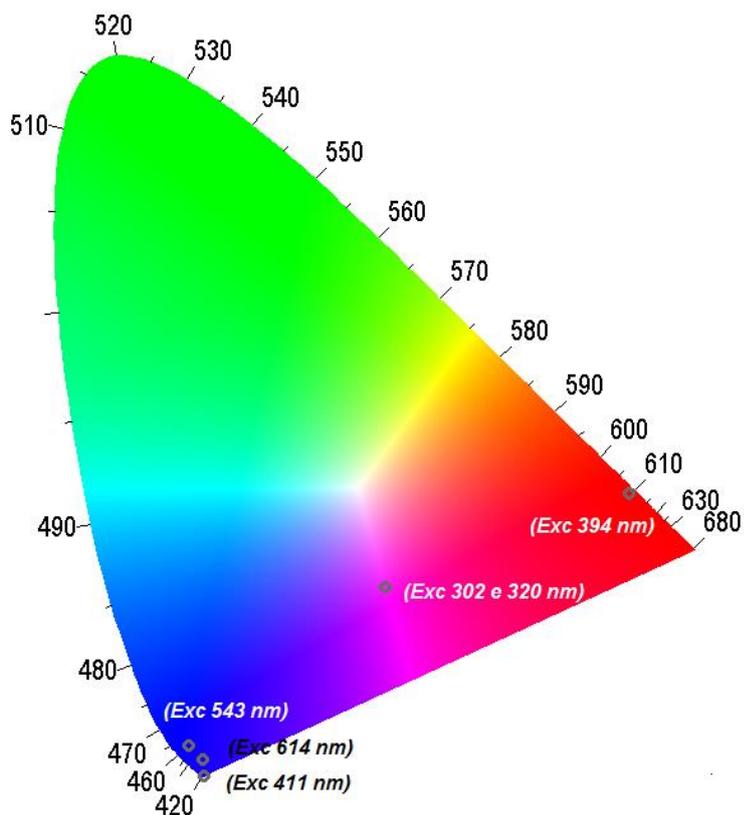


Figura 22: Localização da emissão de **(3)** no diagrama CIE em função do comprimento de onda de excitação.

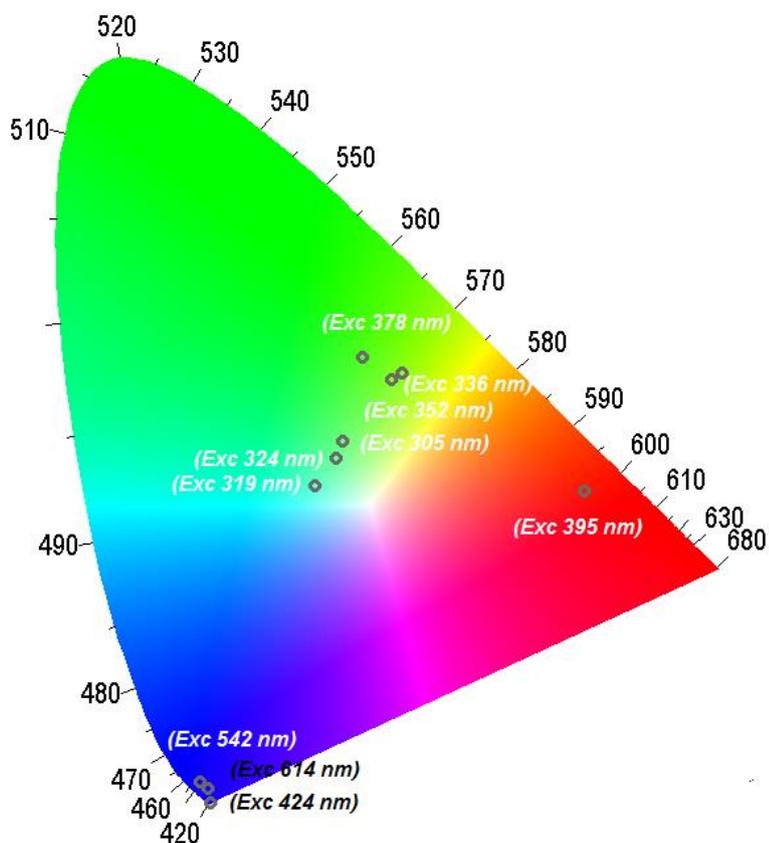


Figura 23: Localização da emissão de **(5)** no diagrama CIE em função do comprimento de onda de excitação.