

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**Obtenção e caracterização de filmes finos de poliamida 6
dopados com índio (III) e complexos de európio (III)**

Patrícia Veleda Ribeiro

Pelotas, 2009

Patrícia Veleda Ribeiro

**Obtenção e caracterização de filmes finos de poliamida 6 dopados
com índio (III) e complexos de európio (III)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dr^a Irene Teresinha Santos Garcia

Pelotas, 2009

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado intitulada “Obtenção e caracterização de filmes finos de poliamida 6 dopados com índio (III) e complexos de európio (III)”, de autoria de Patrícia Veleda Ribeiro.

Banca examinadora:

.....

Prof. Dra. Irene Teresinha Santos Garcia (Orientadora)

.....

Prof. Dr. Uilson Schwantz Sias (Instituto Federal Sul-Rio-Grandense)

.....

Prof. Dr. Neftalí Lenin Villareal Carreño (UFPEL)

“Deus nos fez perfeitos e não escolhe os capacitados, capacita os escolhidos. Fazer ou não fazer algo só depende de nossa vontade e perseverança.”

Albert Einstein

*À minha mãe Ivete, minhas
irmãs, Fernanda e Cristiane,
e sobrinha/afilhada Laura:
amores da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por ter me dado força em todos os momentos desta jornada, iluminando o meu caminho e dos meus familiares, nunca permitindo a interrupção deste sonho.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), pelo apoio financeiro para esse trabalho (proc.n°.402593/2007-3).

A Professora Irene Teresinha Santos Garcia, minha orientadora, pelas horas incansáveis de conversa e aprendizado durante o mestrado.

Aos meus pais, Carlos e Ivete, por sempre estarem ao meu lado, acreditarem no meu potencial, apoiando e motivando mais esta conquista.

A minha irmã Fernanda que sempre foi uma mãe para mim, estando sempre comigo, incentivando-me e não medindo esforços na realização dos meus sonhos.

A minha irmã Cristiane, minha grande amiga e pessoa indispensável na minha vida, sempre presente em todos os momentos, apoiando-me e respeitando-me.

A minha sobrinha/afilhada Laura, razão do meu viver.

Aos meus cunhados, André e Cláudio, que são como irmãos para mim.

Ao meu primo-par Carlos Eduardo Rosado, por sempre estar presente na minha vida.

As minhas amigas-irmãs Daiane Acosta, Liza Ayala e Vanessa Maier, pelo companheirismo, amizade e por sempre estarem ao meu lado nas horas boas e ruins.

As minhas amigas Ana Gabriela Cunha, Daiana Carlos, Daniele Cardozo, Dolores Völz e Eliane Moncks, pela amizade demonstrada ao longo dos anos.

Ao meu colega-amigo de especialização Marcos Wetzel, pelo incentivo.

À tia Florinha, Juliano e Vanessa por serem como uma família pra mim.

Aos colegas de mestrado Anaí Duarte, Isis Pinto, José Augusto, Márcia Ortiz, Mary Coutinho, Michael Ramos e Patrícia Ferreira, pelo apoio e incentivo.

Aos colegas de laboratório Cristiane Ratmann, Eliete Westphal, Igor Cunha, Matheus Krolow, Rui Carlos, Sandra Santos e Tuane Porto, amigos que conquistei ao longo desta jornada.

Aos Laboratório de Altas Pressões, de Novos Materiais Orgânicos e de Implantação Iônica da UFRGS, pelas análises realizadas.

RESUMO

Título: Obtenção e caracterização de filmes finos de poliamida 6 dopados com índio (III) e complexos de európio (III)

Autor: Patrícia Veleda Ribeiro

Orientadora: Prof. Dr^a Irene Teresinha Santos Garcia

Nos últimos anos, lasers de estado sólido baseados em polímeros e moléculas orgânicas têm sido objeto de numerosas pesquisas. Nesse trabalho investigamos o uso da poliamida 6 como matriz para a obtenção de filmes finos fluorescentes através de duas abordagens diferentes: a dopagem com metais, para serem complexados pelo polímero através de ligações com o grupo amida, e posterior obtenção de nanocristais e a dopagem direta com complexos de terras raras. A dopagem com metal foi analisada através da inserção de In^{+3} na matriz polimérica através de implantação iônica e dopagem direta com cloreto de índio. A dopagem com In^{+3} não apresentou resultados satisfatórios. Complexos acetil- β -acetonato/ Eu^{+3} , dimetilsulfóxido/ Eu^{+3} e fenilalanina/ Eu^{+3} , foram sintetizados e posteriormente inseridos em poliamida 6. As modificações estruturais foram acompanhadas por Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Espectroscopia Raman. O comportamento de fotoluminescência dos complexos e dos filmes finos do polímero virgem e dopados foi também caracterizado. Todos os complexos apresentam picos de emissão estreitos, quando excitados com $\lambda=395$ nm, correspondendo às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ dos íons Eu^{+3} . A fenilalanina pode ser considerada um excelente ligante para a obtenção de complexo fotoluminescente, uma vez que este se comporta de modo similar aos bem conhecidos acetil- β -acetonato/ Eu^{+3} e dimetilsulfóxido/ Eu^{+3} . O complexo fenilalanina/ Eu^{+3} não apresenta a banda larga de emissão observada no espectro da fenilalanina pura. Os filmes finos do polímero dopado com esses complexos, apresentaram luminescência típica dos íons Eu^{+3} e sem efeito de matriz. Concluimos que a poliamida 6 é uma excelente matriz para inserir esses complexos, comportamento que pode ser atribuído a sua elevada temperatura de transição vítrea.

Palavras-chave: fotoluminescência; poliamida; complexos de európio; filmes finos orgânicos

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Dissertação de Mestrado em Química
Pelotas, março de 2009

ABSTRACT

Title: **Polyamide 6 thin films doped with europium (III) complexes**

Author: Patrícia Veleda Ribeiro

Academic Advisor: Prof. Dr^a Irene Teresinha Santos Garcia

In recent years, solid state lasers based in polymers and organic molecules have been object of numerous researches. In this work, we investigated the use of polyamide 6 as matrix to obtain fluorescent thin films through two different approaches: the doping with metals to be complexed by the polymer through the amide bonds, and subsequent to obtention of nanocrystals and the direct doping with rare earth complexes. The doping with metal was analized through the In^{+3} insertion in the polymer matrix by ion implantation and direct doping with indium chloride. The insertion of indium was not successful. It was carried out the synthesis of the complexes acetyl- β -acetonate/ Eu^{+3} , dimethyl sulfoxide/ Eu^{+3} , and phenylalanine/ Eu^{+3} , and the subsequent insertion in polyamide 6. The structural modifications had been followed by Rutherford Backscattering, Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Raman Spectroscopy. The photoluminescence behavior of the complexes, the pristine and doped polymer thin films was also characterized. All the complexes show narrow emission peaks when excited with $\lambda=395$ nm, corresponding to the transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ of the Eu^{+3} ions. Phenylalanine can be considered an excellent ligand to obtain photoluminescent complex, once this behaves in a similar way to the well known acetyl- β -acetonate/ Eu^{+3} and dimethyl sulfoxide/ Eu^{+3} . The phenylalanine/ Eu^{+3} complex spectrum does not present the same broad emission observed for pure phenylalanine. The obtained thin films of the polymer doped with these complexes presented luminescence typical of the Eu^{+3} ions and without matrix effect. We concluded that polyamide 6 is an excellent matrix to insert these complexes, which can be attributed its high glass transition temperature.

Keywords: photoluminescence; polyamide; europium complex; organic thin films

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Master Dissertation in Chemistry
Pelotas, March 2009

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Níveis de energia para os TR^{+3}	14
Figura 2: Espectros de absorção e fluorescência de perileno e quinina.	19
Figura 3: Diagrama de Jablonski modificado.....	20
Figura 4: Regra espelho-imagem e fatores Franck-Condon.....	22
Figura 5: Diagrama de Jablonski simplificado para ilustrar o significado do rendimento quântico e do tempo de vida.	24
Figura 6: Efeitos da excitação polarizada e difusão rotacional na polarização ou anisotropia da emissão.	28
Figura 7: Sobreposição espectral de transferência de energia ressonante de fluorescência (RET).....	29
Figura 8: Diagrama esquemático de um espectrofluorímetro.....	33
Figura 9: Reações de conversão do óxido de európio em cloreto de európio.....	40
Figura 10: Esquema da síntese dos complexos de ACAC/ Eu^{+3} e DMSO/ Eu^{+3}	41
Figura 11: Esquema da síntese do complexo de PHE/ Eu^{+3}	42
Figura 12: Espectros de infravermelho dos filmes de poliamida 6 virgem e dopados com diferentes concentrações de índio.....	47
Figura 13: Espectros Raman dos filmes de poliamida 6 virgem e dopados com diferentes concentrações de In^{+3}	49
Figura 14: Espectros PL a 20°C dos filmes de poliamida 6 virgem e dopados com diferentes concentrações de In^{+3} . $\lambda_{exc} = 225$ nm.	50
Figura 15: Espectros de infravermelho do filme do complexo de ACAC/ Eu^{+3} e do ACAC puro.	51
Figura 16: Espectros Raman a) do ligante ACAC puro e b) do complexo ACAC/ Eu^{+3} ...	53
Figura 17: Representações das formas cetônica e enólica do ACAC.....	54
Figura 18: Representação do complexo de ACAC/ Eu^{+3}	54
Figura 19: Espectros de infravermelho do filme do complexo de DMSO/ Eu^{+3} e do DMSO puro.	55
Figura 20: Espectros Raman do DMSO puro e do complexo DMSO/ Eu^{+3}	57

Figura 21: Estruturas de ressonância do DMSO.....	58
Figura 22: Representação do complexo de DMSO/Eu ⁺³	58
Figura 23: Espectros de infravermelho do filme do complexo de PHE/Eu ⁺³ e da fenilalanina pura.....	59
Figura 24: Espectros Raman: a) PHE pura; b) complexo PHE/Eu ⁺³	61
Figura 25: Representação sugerida para o complexo de PHE/Eu ⁺³	62
Figura 26: Espectros de RBS realizados com íons He ⁺ 2 MeV, detectados em ângulos de 15° com o feixe incidente, para os filmes com complexo de Eu ⁺³	63
Figura 27: Espectros de PL do ACAC puro e do complexo de ACAC/Eu ⁺³ . λ _{exc} =395 nm.	64
Figura 28: Espectros de PL do DMSO puro e do complexo de DMSO/Eu ⁺³ . λ _{exc} =395 nm.....	64
Figura 29: Espectros de PL da PHE pura e do complexo PHE/Eu ⁺³ . λ _{exc} =395 nm.....	65
Figura 30: Espectro de absorção (A) e emissão (E) da fenilalanina em solução aquosa de pH 7,0. λ _{exc} = 250 nm.	66
Figura 31: Espectro de infravermelho com transformada de Fourier dos filmes de PA6 pura, PA6 dopada com complexo de ACAC/Eu ⁺³ e dos filmes do complexo de ACAC/Eu ⁺³	67
Figura 32: Espectros Raman dos filmes finos a) virgem; b) PA6 dopado com complexo de ACAC/Eu ⁺³	68
Figura 33: Espectro de infravermelho com transformada de Fourier dos filmes de PA6 pura, PA6 dopada com complexo de DMSO/Eu ⁺³ e dos filmes do complexo de DMSO/Eu ⁺³	69
Figura 34: Espectro Raman dos filmes finos a) virgem; b) PA6 dopado com complexo DMSO/Eu ⁺³	70
Figura 35: Espectro de infravermelho com transformada de Fourier dos filmes de PA6 pura, PA6 dopada com complexo de PHE/Eu ⁺³ e dos filmes do complexo de PHE/Eu ⁺³	71
Figura 36: Espectro Raman dos filmes finos a) virgem; b) PA6 dopado com complexo de PHE/Eu ⁺³	71

Figura 37: Espectros de emissão para os filmes finos de PA6 dopados com complexo de PHE/Eu ⁺³ com diferentes comprimentos de onda de excitação.	72
Figura 38: Espectros de emissão dos filmes de poliamida 6 pura e dopada e dos filmes dos complexos de ACAC/Eu ⁺³ . $\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$	73
Figura 39: Espectros de emissão dos filmes de poliamida 6 pura e dopada e dos filmes dos complexos de DMSO/Eu ⁺³ . $\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$	74
Figura 40: Espectros de emissão dos filmes de poliamida 6 pura e dopada e dos filmes dos complexos de PHE/Eu ⁺³ . $\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$	74
Figura A.1: Espectro eletromagnético.	86
Figura A.2: Vibrações de Estiramento.	88
Figura A.3: Vibrações de deformação angular.	89
Figura A.4: Diagrama original do Interferômetro de Michelson.	92
Figura A.5: Espectrofotômetro IR com transformada de Fourier de feixe simples.	94
Figura A.6: Esquema representativo dos mecanismos de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Raman).	96
Figura A.7: Esquema do retroespalhamento sofrido por um íon de massa M_1 ao colidir com um alvo de M_2 e Z_2	98
Figura A.8: Esquema e coordenadas para definição do fator de perda de energia [S] e fator de secção de choque de freamento [ϵ].	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características gerais da fibra da poliamida 6.	10
Tabela 2: Propriedades do índio.	11
Tabela 3: Parâmetros de simulação do TRIM 95 [®] da irradiação para índio em matriz de poliamida 6.	36
Tabela 4: Concentração final e massa de complexo adicionada a 5 mL de solução PA6/Ácido fórmico para obtenção dos filmes finos.	43
Tabela 5: Resultados da simulação com o programa TRIM 95 [®] mostrando as perdas de energia dos íons In ⁺³ , quando incidem com energia de 1 MeV, perpendicularmente a um filme de 500 nm de poliamida 6.	46
Tabela 6: Bandas presentes nos espectros de infravermelho dos filmes de poliamida 6, virgem e dopados com índio.	48
Tabela 7: Dados da interpretação do espectro de infravermelho do filme do complexo de ACAC/Eu ⁺³ e do ACAC puro.	52
Tabela 8: Dados da interpretação do espectro de infravermelho do filme com complexo de DMSO/Eu ⁺³ e do DMSO puro.	56
Tabela 9: Dados da interpretação do espectro de infravermelho do filme do complexo de PHE/Eu ⁺³ e da fenilalanina pura.	60
Tabela A.1: Subdivisões da Região do Infravermelho.	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACAC: acetil- β -acetonato

APOL: 3-amino-1-propanol

ASE: emissão espontânea amplificada

DMSO: dimetilsulfóxido

FRET: transferência de energia ressonante de fluorescência

FTIR: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

ITO: óxido de índio e estanho

LCMD: dispositivos moleculares de conversão de luz

LEDs: diodos emissores de luz

NCs: nanocristais

OLEDs: dispositivos orgânicos emissores de luz

P: polarização

PA6: poliamida 6

PAA: poli(alilamina)

PAS: espectroscopia fotoacústica

PBD: 2-ter-butilfenil-5-bifenil-1,3,4-oxadiazol

PC: policarbonato

PFO: poli(9,9-dioctilfluoreno)

PHE: fenilalanina

PL: fotoluminescência

PMMA: poli(metilmetacrilato)

PS: poliestireno

η : eficiência quântica de emissão

TR: terras raras

TRIM: Transport of Íons in Matter

τ : tempo de vida

ν : frequência

Γ : taxa de emissão radiativa do fluoróforo

K_{nr} : taxa de decaimento não-radiativo para S_0

SUMÁRIO

Agradecimentos.....	VI
Resumo.....	VII
Abstract.....	IX
Lista de Figuras.....	XI
Lista de Tabelas.....	XIV
Lista de Siglas, Abreviaturas e Símbolos.....	XV
1. Introdução.....	1
2. Revisão da literatura.....	3
2.1. Estado da arte.....	3
2.2. Introdução teórica.....	8
2.2.1. Poliamida 6.....	9
2.2.2. Índio.....	10
2.2.3. Terras Raras.....	12
2.3. Fotoluminescência.....	15
2.3.1. Introdução.....	15
2.3.2. Fenômeno de fluorescência.....	17
2.3.3. Diagrama de Jablonski.....	19
2.3.4. Características de emissões fluorescentes.....	22
2.3.4.1. Deslocamento Stokes	23
2.3.4.2. Espectros de emissão tipicamente independentes do comprimento de onda de excitação.....	23
2.3.4.3. Tempo de vida da fluorescência e rendimentos quânticos.....	23
2.3.4.4. Eficiência luminescente.....	26
2.3.4.5. Anisotropia de fluorescência.....	27
2.3.4.6. Transferência de energia de ressonância.....	28

2.3.5. Fluorescência no estado estacionário e resolvidas no tempo.....	29
2.3.6. Instrumentação para espectroscopia de fluorescência.....	30
2.3.6.1. Espectrofluorímetros.....	31
3. Metodologia experimental	36
3.1. Estudos preliminares com índio (III)	36
3.1.1. Estudos de simulação da irradiação iônica de filmes de poliamida 6 dopados com índio.....	36
3.1.2. Estudos da dopagem química de poliamida 6 com índio	37
3.1.2.1. Limpeza dos substratos de silício.....	37
3.1.2.2. Preparação da solução polimérica.....	37
3.1.2.3. Preparação da solução de índio.....	37
3.1.2.4. Deposição dos filmes.....	38
3.1.3. Caracterização dos filmes.....	38
3.1.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	38
3.1.3.2. Espectroscopia Raman.....	39
3.1.3.3. Espectroscopia de fotoluminescência (PL)	39
3.2. Estudos de filmes finos de PA6 dopada com complexos de Eu^{+3}	40
3.2.1. Sínteses dos complexos.....	40
3.2.1.1. Sínteses dos complexos de ACAC/ Eu^{+3} e DMSO/ Eu^{+3} ..	41
3.2.1.2. Sínteses dos complexos de PHE/ Eu^{+3}	42
3.2.2. Preparação dos filmes finos de poliamida pura e dopados com diferentes complexos de Eu^{+3}	43
3.2.2.1. Limpeza dos substratos de silício.....	43
3.2.2.2. Preparação dos sistemas de deposição de PA6 com diferentes complexos de Eu^{+3}	43
3.2.2.3. Preparação dos filmes finos.....	44
3.2.3. Medidas Instrumentais.....	44
3.2.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de	

Fourier (FTIR).....	44
3.2.3.2. Espectroscopia Raman.....	44
3.2.3.3. Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford	45
3.2.3.4. Espectroscopia de fotoluminescência (PL)	45
4. Resultados e discussões.....	46
4.1. Resultados referentes à inserção de índio nos filmes de PA6	46
4.1.1. Resultados de simulação com o Programa TRIM 95 [®]	46
4.1.2. Inserção de cloreto de índio nos filmes de PA6.....	47
4.2. Resultados referentes à inserção de complexos de Eu ⁺³ nos filmes de PA6.....	50
4.2.1. Caracterização dos complexos formados.....	51
4.2.1.1. Caracterização estrutural.....	51
4.2.1.2. Caracterização do comportamento fotoluminescente.....	64
4.2.2. Caracterização dos filmes de PA6 dopados com complexos de európio.....	66
4.2.2.1. Caracterização estrutural.....	66
4.2.2.2. Caracterização do comportamento fotoluminescente.....	72
5. Conclusões.....	76
6. Sugestão para trabalhos futuros.....	78
Referências.....	79
Apêndice A: Princípio das técnicas utilizadas.....	85
A.1. Espectroscopia de Infravermelho	85
A.1.1. Espectrofotômetro de Infravermelho.....	91
A.2. Espectroscopia Raman.....	94
A.3. Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford.....	96
A.3.1. Fator cinemático.....	98
A.3.2. Secção de choque diferencial.....	98

A.3.3. Poder de freamento..... 99

1. Introdução

Nos últimos anos, lasers de estado sólido baseados em polímeros e moléculas orgânicas têm sido objeto de numerosas investigações. A principal vantagem do uso de materiais orgânicos é que podem ser fabricados em quase todos os tipos de substratos utilizando-se técnicas de baixo custo, como *spin-coating*, fotolitografia, impressão a jato de tinta e outros.

Estudos de polímeros dopados com corantes luminescentes são bastante conhecidos, porém, a baixa estabilidade desses corantes e a auto-absorção da radiação emitida pelo sistema dificultam na confecção dos diodos emissores de luz. Recentemente, propriedades ópticas sintonizáveis de nanocristais (NCs) semicondutores, com base no seu tamanho e forma, têm atraído considerável interesse de cientistas e esses materiais têm sido utilizados como etiqueta fluorescente para aplicações biológicas. Os estudos têm se estendido à produção de multicamadas dopadas para obtenção de cristais fotônicos unidimensionais (1D).

Complexos de terras raras também têm sido recentemente empregados na fabricação de dispositivos eletroluminescentes, possuindo elevada eficiência quântica, comparada a de outros materiais. Os íons de terras raras apresentam bandas estreitas, tornando esses materiais bastante adequados para a fabricação de displays multicoloridos. Muitos trabalhos reportam sistemas transparentes como poli(metilmetacrilato) e policarbonato dopados com compostos de terras raras. Um desafio é a obtenção de filmes finos de poliamidas com propriedades fotoluminescentes, pois esses polímeros possuem excelentes propriedades químicas e mecânicas.

Neste trabalho foi investigado o uso da poliamida 6 como matriz para a obtenção de filmes finos fluorescentes através de duas abordagens diferentes: a dopagem com metais de transição e dopagem com complexos de terras raras. A primeira visa à obtenção de nanocristais que atuarão como pontos quânticos emissores de luz e a segunda visa à inserção de complexos de Eu^{+3} , dimetilsulfóxido (DMSO)/ Eu^{+3} e acetil- β -acetonato (ACAC)/ Eu^{+3} , na poliamida 6. Este trabalho também teve por objetivo a síntese de um novo complexo de Eu^{+3} com fenilalanina e a sua inserção na matriz de poliamida.

No Capítulo 2 serão apresentados os estudos recentes envolvendo o tema, as propriedades dos materiais utilizados nesse trabalho e o fenômeno de fotoluminescência. No Capítulo 3 será apresentada a metodologia experimental utilizada e no Capítulo 4 os resultados e discussões. A conclusão será apresentada no Capítulo 5, enquanto que no Capítulo 6 estão algumas sugestões de trabalhos futuros.

2. Revisão da literatura

Este capítulo traz o estado da arte da obtenção de filmes finos poliméricos fluorescentes, uma revisão sobre a literatura envolvendo a produção e modificação de filmes finos de poliamida 6 bem como uma introdução teórica enfocando os materiais utilizados neste trabalho e o fenômeno de fotoluminescência.

2.1. Estado da arte

Pesquisas envolvendo modificações das propriedades ópticas em materiais poliméricos apontam na direção da obtenção de novos sistemas fotoluminescentes e sensores.¹

Polímeros condutores têm sido objeto de diversas pesquisas acadêmicas e industriais por suas extensas faixas de aplicações como diodos emissores de luz (LEDs), sistemas eletrocromicos e células solares. Nessa proposta, filmes finos poliméricos baseados em polímeros condutores com propriedades fotoluminescentes também têm sido investigados.¹

Uma série de copolímeros de polifluorenos baseados em benzotiodiazol, com vários graus de ramificações, sintetizados por Ma e colaboradores², mostraram grande estabilidade térmica. A eficiência da transferência de energia e os picos de fotoluminescência (PL) desses polímeros variaram com o grau de ramificação, indo da região azul para a verde. A eficiência da fotoluminescência desses filmes diminui com o aumento do grau de ramificação. Esse fenômeno é explicado pelas características da estrutura ramificada, que impede a migração da energia intra e intercadeias, especialmente em soluções, e notavelmente influenciaram o processo de transferência de energia no estado sólido. Udayakumar e colaboradores³ relataram as sínteses e caracterizações de uma série de polioxodiazóis contendo unidades de 3,4-dialcoxitifeno e 1,4-divinilbenzeno. Esses polímeros emitem intensa luz verde em estado sólido e os espectros fluorescentes dos filmes finos exibem um deslocamento para o vermelho em relação aqueles obtidos a partir de soluções. Romdhane e colaboradores⁴ caracterizaram fotoluminescência em filmes finos de heteroestruturas feitas do 1,4-bis-(9-antril-vinil)-benzeno.

Wang e colaboradores ⁵ observaram a eletrofosforescência e fotoluminescência em matrizes de politiofeno com poli (3-metil-4octil-tiofeno) dopados com misturas de bis (2-fenilbenzotiazol Irídio acetilacetato).

Os dados apresentados acima mostram polímeros que intrinsecamente podem ser usados como materiais emissores de luz. Contudo, poucos materiais, como oligômeros baseados em tiofeno e materiais tipo espiro, têm mostrado ação laser na forma de filmes puros.

Compostos luminescentes orgânicos são muito utilizados como dopantes básicos para matrizes poliméricas e são usados na construção de diodos emissores de luz eletroluminescentes (LEDs) e dispositivos fotovoltaicos. A faixa do espectro da fluorescência pode ser modificada pela introdução de diferentes tipos de substituintes, orgânicos ou inorgânicos. Cálculos de química quântica, realizados por meio de métodos semiempíricos combinados com simulações de dinâmica molecular são também utilizados para a previsão da obtenção de materiais fotoluminescentes. ⁶

Materiais orgânicos baseados em pirazóis são promissores materiais condutores e apresentam, em geral, eletroluminescência na região do azul. Zhiqun e colaboradores ⁷ investigaram o comportamento de policarbonato (PC), poliestireno (PS) e poli(metilmetacrilato) (PMMA) dopados com 1,3-bisfenil-4-metil-pirazol[3,4-b]quinolina. A fotoluminescência foi medida em filmes sólidos preparados por *casting* e por *spin coating*. As intensidades de PL aumentaram em consequência do aumento das concentrações do dopante em PC, PS e PMMA. Os autores mostraram que, quando a concentração do dopante é muito elevada, ocorrem efeitos de auto-absorção de radiação.

Aumentos na absorção e na polaridade do meio fazem com que a fotoluminescência, bem como a emissão espontânea amplificada (ASE), se desloquem para comprimentos de onda maior. ⁸ Essa informação foi obtida através do estudo da ASE em filmes de poliestireno contendo várias concentrações de molécula orgânica N,N'-Bis(3-metilfenil)-N,N'-difenilbenzidina (TPD), que aumenta a absorvidade e a polaridade do meio.

O principal problema dos dispositivos construídos a partir de polímeros dopados com corantes em estado sólido é a pobreza em fotoestabilidade dos cromóforos.

Recentemente, várias tentativas têm sido direcionadas à produção de multicamadas dopadas para obtenção de cristais fotônicos unidimensionais.⁹ A fotoluminescência induzida por efeitos quânticos de tamanho tem aumentado o interesse no estudo das propriedades ópticas dos filmes compostos constituídos por partículas metálicas dispersas em materiais dielétricos sólidos.

Nanopartículas de Ag_2S , com dimensões menores que 10 nm de diâmetro, dispersas com sucesso dentro de matriz nylon 6, apresentaram forte fotoluminescência próxima da região do infravermelho.¹⁰

Deslocamentos da emissão para comprimentos de onda mais curtos, diminuindo a absorbância e produzindo um estreitamento do pico de emissão são observados no sistema Ag/nylon 11 durante o tratamento térmico. O tratamento térmico propicia a penetração das partículas de Ag na matriz de nylon 11.¹¹

Lee e colaboradores¹² utilizaram poli(alilamina) (PAA) para encapsular nanocristais (NCs) de CdSe. Para isso, um surfactante 3-amino-1-propanol (APOL) foi utilizado com PAA. Nanocristais de CdSe foram encapsulados em micelas de poli(alilamina) formando compostos luminescentes. Nanocristais recobertos com APOL, em presença de nanoconjuntos fluorescentes de PAA, apresentaram tamanhos variando de 50 a 200 nm. As estruturas desses sistemas foram investigadas por uma combinação de espalhamento de luz estático e dinâmico em função do tempo, composição do PAA/NC, força iônica e pH. Quando NCs revestidos com APOL foram adicionados a uma solução aquosa de PAA, estruturas globulares de NCs e PAA foram formadas. Compósitos constituídos de poliamida 12 e negro de fumo revestidos de polianilina têm sido também propostos como sistemas transportadores de carga.¹³

Sistemas contendo nanopartículas esféricas de Ag, de aproximadamente 6 nm, provocam mudanças nos espectros de absorção. Essas mudanças são relacionadas às várias distribuições de tamanhos e profundidades de Ag que resultam dos processos de nucleação e de crescimento de partículas e, conseqüentemente, às diferentes mobilidades de átomos do metal. Vários métodos têm sido usados para obtenção de partículas metálicas dispersas em diferentes matrizes dielétricas, como a implantação

iônica e evaporação em vácuo de íons do metal de baixo peso molecular ou de elétrons.¹⁴

A luminescência de complexos de terras raras tem sido intensivamente estudada, principalmente devido as suas possíveis aplicações como dispositivos moleculares de conversão de luz (LCMD). Esses complexos constituem uma classe de novos materiais com aplicações potenciais em uma ampla faixa de processos e novas tecnologias destacando-se a produção de sensores bioinorgânicos e aplicações optoeletrônicas. A aplicação de polímeros dopados com terras raras para construção de sistemas a laser fluorescentes tem grande interesse comercial, biomédico e industrial.

O complexo tris(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanodionato) de cério, disperso em matriz de poli(cloreto de vinila), quando irradiado na faixa do UV, sob excitação a 300 nm, perde HCl e passa a fluorescer emitindo em 420 nm.¹⁵

Bonzanini e colaboradores¹⁶ investigaram as propriedades luminescentes das misturas formadas por PC e PMMA dopadas com complexo de Eu^{3+} - β -dicetonato, $[\text{Eu}(\text{acac})_3]$ e a influência do ligante β -dicetonato sobre as propriedades fotoluminescentes e os processos de transferência de energia destes compostos. As interações entre o complexo de Eu e a mistura têm sido estudadas através de espectroscopia fotoacústica (PAS), espectroscopia fotoluminescente, tempo de vida de emissões do nível $^5\text{D}_0$ e eficiência quântica de emissão (η). Os resultados indicam uma maior distribuição homogênea de $[\text{Eu}(\text{acac})_3]$ resultando em maior sinal PAS para misturas de PC com menor conteúdo de $[\text{Eu}(\text{acac})_3]$. Esta característica também confirma a localização preferencial do complexo de Eu dentro da fase PC. Os autores também observaram maior produção de intensidade luminosa obtida com o aumento relativo no conteúdo de PMMA.

Liu e colaboradores¹⁷ relataram a obtenção de dispositivos emissores de luz poliméricos (PLEDs) a partir da dopagem de uma mistura de poli(9,9-dioctilfluoreno) (PFO) e 2-ter-butilfenil-5-bifenil-1,3,4-oxodiazol (PBD) com complexo de tri(dibenzoilmetano) (3,8-dibromo-1,10-fenantrolina) európio(III), $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBrPhen})]$. A baixa intensidade de emissão observada nesses sistemas permite concluir que a energia não pode ser transferida diretamente para o $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DBrPhen})]$ até ser

absorvida pela mistura PFO/PBD e esta não pode ser transferida para o complexo eficientemente.

Os resultados da revisão apresentados acima mostram que a obtenção de nanopartículas metálicas inseridas em matriz polimérica juntamente com a utilização de compostos de coordenação com terras raras são o que existe de mais promissor na tecnologia de obtenção de fotoluminescência em materiais poliméricos.

Um desafio é a obtenção de filmes finos de materiais poliméricos dopados com esses compostos. Existem diferentes técnicas que são empregadas dependendo do sistema em questão.

Recentemente foi publicado um Review ¹⁸ abordando a obtenção e os diferentes usos de filmes orgânicos inteligentes que mostram a existência de vários aspectos ainda a serem explorados na ciência desses materiais.

Kale e colaboradores ¹⁹ obtiveram filmes finos de óxido de lantânio utilizando o método de *spray pyrolysis* em temperaturas entre 523 K e 723 K. Este é um dos métodos mais simples e baratos de deposição de filmes finos, especialmente para preparação de filmes com grandes áreas superficiais. O mecanismo básico de deposição dos filmes envolve o espalhamento da solução em substratos pré-aquecidos. A solução espalhada decompõe-se na superfície do substrato obtendo-se filmes uniformes. Os produtos gasosos são removidos a partir de um ventilador instalado na câmara de deposição. No trabalho relatado, esses filmes apresentaram grãos finos, além de superfície áspera e cheia de lacunas.

Espuche e colaboradores ²⁰ produziram nanopartículas de La_2O_3 em poliimidas durante a cura térmica. Em temperaturas de 200 a 250°C os diâmetros das nanopartículas variam de 3 a 8 nm. As partículas são distribuídas uniformemente dentro do polímero com distâncias interparticular característica da ordem de 10 nm. Para um aumento de 1% em volume de nanopartículas no material polimérico, relativo à poliimida pura, há uma diminuição significativa na capacidade térmica do sistema de nanopartículas de óxido de lantânio (III), em comparação com a poliimida pura e aumento na temperatura de transição vítrea em 3°C.

No que diz respeito aos filmes finos de poliimidas, objeto de investigação nesse trabalho, a maioria dos estudos estão centrados nas mudanças de propriedades

químicas e físicas visando uma melhoria da resistência térmica e mudanças das propriedades de superfície desse polímero. A revisão apresentada a seguir, versando sobre as modificações da poliamida 6, motivou a primeira parte desse trabalho no que diz respeito à proposta de inserção de índio na matriz polimérica para, posteriormente, obter nanoestruturas na matriz.

Kelkar e colaboradores ²¹ investigaram as mudanças nas propriedades estruturais e elétricas de filmes de poliamida 6 após a implantação de íon Ar^+ , com energia de 285 keV, em fluências que variaram de 10^{14} a 10^{17} íons cm^{-2} . A condutividade aumentou em cerca de quatro a cinco ordens de grandeza com a fluência de 5×10^{15} íons cm^{-2} . Os autores relacionaram esse resultado à formação de *dangling bonds* e radicais livres, sendo que a concentração de radicais livres à temperatura ambiente é proporcional à fluência de irradiação.

A poliamida 6 tem sido também modificada através da implantação iônica por imersão em plasma para aumentar as propriedades de molhamento. A técnica de imersão em plasma permite a obtenção de certos grupos funcionais dominantes por escolha da espécie de gás adequada na geração de plasma. A implantação de nitrogênio produz principalmente grupos imina e amina na superfície do nylon, enquanto uma mistura de gás nitrogênio e oxigênio cria preferencialmente mais grupos álcoois e/ou carbonilas. ²²

Amostras de poliamida 6 implantadas com íons de carbono, em fluências que variam de 2×10^{15} íons cm^{-2} a 5×10^{16} íons cm^{-2} , apresentam substancial melhoria nas propriedades de desgaste e nanodureza com o aumento da fluência. A melhoria na dureza é relacionada à reticulação do polímero induzida pela implantação iônica. A redução do coeficiente de atrito foi relacionada à formação de uma camada de carbono sobre a superfície do polímero que age como um lubrificante sólido. ²³

2.2. Introdução teórica

Nessa seção serão apresentadas as principais características dos materiais utilizados neste trabalho e uma introdução ao fenômeno de fotoluminescência.

2.2.1. Poliamida 6

A poliamida 6 (PA6), também conhecida como Nylon 6, é um derivado da polimerização da caprolactama, tendo surgido na década de 30, através de estudos feitos por cientistas alemães para obtenção de fibras têxteis. Nylon é uma marca, hoje de domínio público, usada para os primeiros fios de poliamida.

Esses materiais são termoplásticos, semicristalinos e facilmente processáveis, com alta resistência térmica, mecânica e química. A presença de grupos amida (CONH), polares e espaçados regularmente proporciona elevada interação entre as cadeias, fazendo com que esses materiais apresentem temperatura de transição vítrea acima da temperatura ambiente.

A estrutura cristalina das poliamidas depende, em primeira instância, da concentração dos grupos amida e da simetria molecular. As unidades repetitivas mais curtas entre os grupos amida permitem às cadeias poliméricas se disporem numa conformação zig-zag planar compacta com ligações de hidrogênio entre elas. Essa forte atração intermolecular gera um polímero com elevado ponto de fusão.

No estado fundido, as poliamidas apresentam baixa entropia em relação a outros termoplásticos, resultante da retenção parcial das ligações de hidrogênio e do enrijecimento da cadeia devido à tendência de ressonância no grupo amida.

A poliamida 6 é um dos mais importantes termoplásticos de engenharia devido as suas ótimas propriedades mecânicas e térmicas. Possui um vasto campo de aplicação na fabricação de peças técnicas, principalmente nas indústrias automotiva, eletroeletrônica e de construção civil. Também possui uma infinidade de aplicações na criação têxtil e oferece todas as qualidades de conforto, estética, durabilidade e funcionalidade antes exclusivas dos materiais naturais, sendo usada para fabricação de carpetes, airbags, patins, calçados para esportes, uniformes de esquí, cordas para alpinismo e outros.

Tem boa resistência aos álcalis e tinge com os corantes ácidos da lã e da seda. Tem baixa densidade, o que é de grande importância no fabrico de artigos leves e resistentes.²⁴ Em muitos casos substitui o metal com vantagens, por se dispensar operações secundárias de usinagem e rebarbação e agregar funções de várias peças num único produto injetado. A Tabela 1 resume algumas características da poliamida 6.

Tabela 1: Características gerais da fibra da poliamida 6. ²⁵

Propriedades	Valores
Densidade (g/m ³)	1,13
Absorção de umidade (%)	3,00
Alongamento a ruptura (%)	200
Módulo de elasticidade (MPa)	1800
Dureza Rockwell	R100
Coefficiente de atrito	0,42
Ponto de fusão (°C)	220
Capacidade térmica específica (cal.g ⁻¹ °C ⁻¹)	0,4
Ponto de amolecimento (°C)	220 a 235
Estabilidade dimensional	Não encolhe
Temperatura de transição vítrea (°C)	57

2.2.2. Índio

O elemento químico índio (In) foi descoberto por Ferdinand Reich e Theodor Richter em 1863 quando estavam buscando tálio em minas de zinco. À temperatura ambiente encontra-se no estado sólido sendo um metal branco prateado, brilhante, maleável, dúctil e cristalino.

O In foi empregado durante a Segunda Guerra Mundial como revestimento em motores de alto rendimento de aviões. Depois da guerra foi destinado a novas aplicações: em ligas metálicas, soldas e na indústria eletrônica. Nos anos 80 despertou o interesse no uso de fosfatos de índio semicondutores e películas delgadas de óxidos de índio e estanho para o desenvolvimento de telas de cristais líquidos. ²⁶

A capacidade de auto-adesão, ou soldar a frio, do índio não oxidado ou de ligas de alto teor de índio, permite que materiais revestidos com esse metal sejam instantaneamente unidos. Possui também a propriedade de "molhar", ou seja, de revestir por fricção o metal ou liga fundida, superfícies de vidros, quartzos, cerâmicas vítreas e certos óxidos metálicos. Mantém a flexibilidade e maleabilidade até temperaturas próximas do zero absoluto, o que o torna ideal para ser usado na vedação em equipamentos criogênicos e/ou a vácuo. Reduz a temperatura de fusão em soldas de grau eletrônico. ²⁷

Quanto a sua utilização e consumo mundial, 45% é utilizado em filmes contendo óxido de índio ou óxido de índio e estanho (ITO) para revestimentos sobre vidros e o uso em ligas e soldas responde por 35%.

Uma das mais importantes aplicações é na fabricação de semicondutores III-V como InSb, InAs e InP, devido a capacidade de emitir ou absorver radiação eletromagnética na parte próxima ou mediana do espectro infravermelho, esses materiais são usados nos alvos de imagens de câmaras de vídeo para infravermelho. Esses sistemas são utilizados em pesquisas na área de diodos a laser e fotodetectores a base de índio, para sistemas de telecomunicações a longa distância usando fibras óticas e em células solares.²⁸ O índio também vem atualmente substituindo o mercúrio em baterias alcalinas.

Suas principais propriedades estão relacionadas na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades do índio.²⁶

Propriedades	Índio
Configuração eletrônica	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹
Temperatura de fusão (°C)	145,6
Temperatura de ebulição (°C)	2072
Raio atômico (Å)	1,67
Densidade (kg.m ⁻³)	7310
Dureza (Mohs)	1,2
Entalpia de vaporização (kJ.mol ⁻¹)	231,5
Entalpia de fusão (kJ.mol ⁻¹)	3,263

As propriedades químicas dos elementos do grupo 13 são determinadas pelo comportamento da camada eletrônica externa incompleta, consistindo de dois elétrons s e um elétron p. Sendo assim, as valências de 1 e 3 podem ser previstas como as principais. A crescente estabilidade dos dois elétrons "s" nos átomos de maior número atômico deste subgrupo, indica a valência característica 1 e para elementos de menor número atômico, a valência 3.

O índio é trivalente na maior parte de seus compostos. A maioria dos sais de índio (III) é incolor. Os haletos de índio (I) são prontamente convertidos aos haletos de In (III) em meio aquoso.

As soluções aquosas dos sais de índio III são consideravelmente hidrolisadas. Os principais produtos da hidrólise do íon In^{+3} são íons polinucleares do tipo $\text{In}[(\text{OH})_2\text{In}]_n^{+(3+n)}$. Para baixas concentrações de In^{+3} tornam-se apreciáveis as espécies mononucleares $\text{In}(\text{OH})^{+2}$ e $\text{In}(\text{OH})_2$.

Os halogenetos (X) de índio formam com ligantes neutros uma grande variedade de complexos. O InX_3L_3 é a estequiometria mais comum para complexos com ligantes (L) que contêm Nitrogênio e Oxigênio como doadores e são predominantemente hexacoordenados em estado sólido.

Os óxidos de índio (In_2O_3) nanoestruturados podem ser utilizados como pontos quânticos emissores de luz.

2.2.3. Terras Raras

Os elementos chamados de terras raras (TR) compreendem os elementos que vão do lantânio (La) ao lutécio (Lu), mais o escândio (Sc) e o ítrio (Y). Não devem ser confundidos com elementos da série do lantânio, pois tais elementos envolvem apenas os elementos que vão do La ao Lu. Também não devem ser chamados de lantanídeos, pois os lantanídeos compreendem os elementos a partir do cério (Ce) ao Lu.²⁹

São metais tipicamente macios, maleáveis e dúcteis, geralmente reativos, especialmente em temperaturas elevadas ou quando divididos finamente. São usados em uma grande variedade de aplicações, como, por exemplo, catalisadores, materiais luminescentes e magnetos, entre muitas outras.

A utilização das terras raras na indústria é muito ampla abrangendo áreas como a metalurgia, vidros, cerâmicas, eletrônica, iluminação, nuclear, química, médica, odontológica e farmacêutica.

Na tecnologia de vidros, em polimento, coloração, lentes ópticas e vidros de alta pureza para fibras ópticas.

Na eletrônica e em iluminação, podem ser citados os ímãs permanentes, os sensores de zircônio estabilizado com ítrio, o recobrimento fluorescente de televisores em cores, lâmpadas fluorescentes e lasers.

Na indústria química, são catalisadores de craqueamento, automotivos e de polimerização, agentes redutores, na produção de titânio. Cerâmicas transparentes à base de óxido de berílio (BeO) dopadas com íons de terras raras, mais especificamente com Eu^{3+} e Tb^{3+} foram obtidas recentemente. A elevada afinidade das terras raras por oxigênio conduz à formação dos óxidos correspondentes, introduzindo novas propriedades à cerâmica através da formação de vacâncias, e melhorando o rendimento quântico da luminescência do BeO.

Em cerâmicas, são utilizadas em capacitores cerâmicos de multicamadas, como pigmentos, nas cerâmicas avançadas e supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica. Outro exemplo de emprego é na dopagem da alumina com óxido de cério e lantânio. Este tipo de material cerâmico vem sendo muito aplicado como catalisador, quando dopado também com metais nobres como Pt, Pd e Rh.

As aplicações baseadas na fotoluminescência de íons de terras raras trivalentes (TR^{+3}) têm alcançado importância na sociedade moderna. Os íons TR^{+3} apresentam propriedades fotofísicas singulares exibindo espectros com bandas extremamente finas.

Absorção: Os íons lantanídeos absorvem radiação em bandas definidas e muito estreitas (transições f-f).

Luminescência: as emissões dos íons terras raras surgem de transições radiativas entre os níveis de configurações eletrônicas $4f^N$. Os valores relativamente grandes das constantes de acoplamento spin-órbita fazem com que os níveis individuais J estejam bem separados. Assim, aproximadamente, cada lantanídeo trivalente é caracterizado por um estado fundamental, com um valor único do momento orbital angular J e por um primeiro estado excitado em uma energia kT muitas vezes acima do estado fundamental, como mostra a Figura 1.

Os íons terras raras podem ser classificados em três grupos, em virtude de suas faixas de emissão:

1) Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} são emissores fortes e todos esses íons têm fluorescências na região visível (Tb^{3+} : 545 nm, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$; Dy^{3+} : 573 nm, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$; Eu^{3+} : 614 nm, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$; Sm^{3+} : 643 nm, $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$).

2) Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} são emissores fracos na região do infravermelho próximo. A fraca luminescência desses íons é atribuída ao fato deles possuírem níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros, fazendo com que as transições não radiativas sejam favorecidas. Para o íon érbio, ainda existem duas transições características: uma na região do visível, em torno de 550 nm ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) e outra em 1,55 μm ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), a mais importante delas, devido às suas aplicações comerciais, como por exemplo, o uso de fibras ópticas dopadas com Érbio em amplificadores de luz.

3) La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+} não exibem fluorescência porque seu primeiro nível excitado está muito acima dos níveis de tripleto de qualquer matriz ou ligante usado comumente.

Os complexos trivalentes apresentam alto rendimento quântico tornando-se promissores na aplicação como marcadores ópticos de fluoroimunoensaios. Além disso, as propriedades eletroluminescentes destes complexos apresentam potencialidades para o desenvolvimento de dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs).

Diferentes tipos de ligantes podem ser usados na complexação com os íons terras raras. Os sistemas complexados têm ótima solubilidade em um grande número de solventes orgânicos comuns em contraste aos sais terras raras puros. Os complexos orgânicos eletroluminescentes são capazes de produzir as cores de emissão de acordo com a seleção de materiais emissores.

2.3. Fotoluminescência

2.3.1. Introdução

Os primeiros registros sobre fenômenos luminescentes apareceram na literatura chinesa por volta de 1500-100 A.C., tratando sobre a luminosidade dos vagalumes. O

fenômeno denominado bioluminescência consiste na emissão de luz produzida por uma reação química em que o óxido nítrico produzido em excesso serve como mensageiro para que os neurônios sofram um impulso elétrico e, conseqüentemente, emitam luz. Na Grécia antiga, observaram-se também emissões luminosas vindas de peixes deteriorados.³¹

A luminescência de extratos vegetais em meio aquoso foi posteriormente, objeto de pesquisa de muitos cientistas do século XVI, como Athanasius Kircher, Robert Boyle, Isaac Newton e Robert Hooke.

Em 1888, Eilhardt Wiedemann introduziu o termo *luminescência*, que provém do grego *lúcifer* (aquele que tem luz). Luminescência é o nome dado ao fenômeno relacionado à capacidade que algumas substâncias apresentam em converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética, como um excesso de radiação térmica. A luminescência é observada para todas as fases da matéria, seja gasosa, líquida ou sólida, para compostos orgânicos e inorgânicos. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente, ocorre usualmente na região do visível, mas esta pode ocorrer também em outras regiões do espectro eletromagnético, tais como ultravioleta ou infravermelho.³²

Outros termos, tais como: fotoluminescência, catodoluminescência, anodoluminescência, radioluminescência e luminescência de raios X, relaciona-se com o tipo de excitação, sendo todos, fenômenos de luminescência. O termo luminescência é utilizado como uma generalização do fenômeno. Há vários tipos de luminescência, que diferem entre si, pela energia utilizada para a excitação. A eletroluminescência é excitada pela aplicação de uma diferença de potencial. A catodoluminescência por um feixe de elétrons de alta energia. A quimiluminescência pela energia de uma reação química. A termoluminescência não se refere à excitação térmica, mas sim à estimulação térmica de emissão luminescente a qual foi excitada por outro meio. A fotoluminescência é a absorção de fótons de maior energia e emissão de fótons de menor energia utilizando-se uma radiação eletromagnética.³¹

Wiedemann utilizou o termo luminescência para distinguir a emissão de luz termicamente excitada, da emissão por moléculas que tenham sido excitadas por outros meios sem aumentar sua energia cinética. Assim, emissões tendo uma intensidade

luminosa maior que a emissão de um corpo negro naquela frequência e à mesma temperatura foram classificadas como luminescência.

O estudo da luminescência evoluiu de instrumentos simples como o espectrômetro de Fraunhofer (1814) para instrumentos bastante sofisticados, ganhando um forte impulso a partir de 1950 com a realização prática de dispositivos de luminescência estimulada (os lasers).

Uma das grandes vantagens do uso da fotoluminescência como técnica de análise de materiais semicondutores é esta ser um método de análise óptico de detectar impurezas e defeitos pontuais, enquanto a maioria das outras técnicas utilizadas emprega elétrons ou íons em suas análises, o que levam a alterações nas estruturas do material analisado.³²

A fluorescência é uma metodologia muito utilizada em biotecnologia, citometria de fluxo, diagnóstico médico, seqüenciamento de DNA, análises genética e forense. Também tem sido utilizada na análise e desenvolvimento de novos materiais com propriedades luminescentes.

2.3.2. Fenômeno de Fluorescência

Quando um átomo ou molécula absorve energia, ocorre uma transição eletrônica de um estado fundamental a um estado excitado, com uma nova configuração eletrônica. Quando uma molécula é excitada, os elétrons podem ascender a orbitais moleculares desocupados de maior energia. De acordo com as diferentes configurações possíveis, diversos estados excitados podem ser formados. Se os elétrons tomam a mesma orientação do spin no estado fundamental, o spin resultante é zero e o estado excitado é chamado *singlete*. Se o spin tem um valor total igual a um, o estado excitado se denomina *triplete*.

Na fluorescência, ocorre o retorno do elétron do estado excitado *singlete* ao estado fundamental.³³ Conseqüentemente, o retorno ao estado fundamental do spin é permitido e ocorre rapidamente pela emissão de um fóton. As taxas de emissão de fluorescência são tipicamente 10^8 s^{-1} , de modo que o tempo de vida da fluorescência é perto de 10 ns. Os fluoróforos são moléculas que absorvem e emitem luz em um comprimento de onda específico. O tempo de vida (τ) destas espécies é o tempo médio

entre a excitação e o retorno ao estado fundamental. Muitos fluoróforos tem tempo de vida muito curto, da ordem de 1 ns e por causa disso, se for necessária a realização de medidas de fluorescência resolvida no tempo, é necessário se lançar mão de uma eletrônica muito desenvolvida.

A fosforescência é a emissão de luz a partir do decaimento do elétron ao estado fundamental a partir dos estados excitados *tripletos*. Essas transições ao estado fundamental são proibidas e as taxas de emissão são lentas (10^3 a 10^0 s⁻¹), de modo que os tempos de vida da fosforescência são tipicamente milésimos de segundos. Após exposição à luz, as substâncias fosforescentes brilham por alguns minutos enquanto as moléculas excitadas fosforescente lentamente retornam ao estado fundamental. A fosforescência geralmente não é observada em soluções líquidas em temperatura ambiente devido aos muitos processos de desativações não radiativas que competem com a fosforescência e desativam os estados excitados.

A separação entre fluorescência e fosforescência não é clara, uma vez que complexos de transição metal-ligante, que contém um metal ligado e um ou mais ligantes orgânicos, exibem uma mistura de estados *singleto-tripletto*. Esses complexos exibem tempos de vidas intermediários de centenas de nanosegundos para vários microsegundos.

A fluorescência ocorre normalmente a partir de moléculas aromáticas, tais como a quinina, piridina, rodamina B, etc. Ao contrário destas, átomos são geralmente sem fluorescência em fases condensadas, exceto as terras raras.

Dados espectrais relativos à amostras fluorescentes são geralmente apresentados como espectros de emissão. O espectro de emissão fluorescente é graficado como a intensidade da fluorescência versus comprimento de onda (nm) ou número de ondas (cm⁻¹). A Figura 2 mostra os espectros de absorção e emissão de dois fluoróforos.

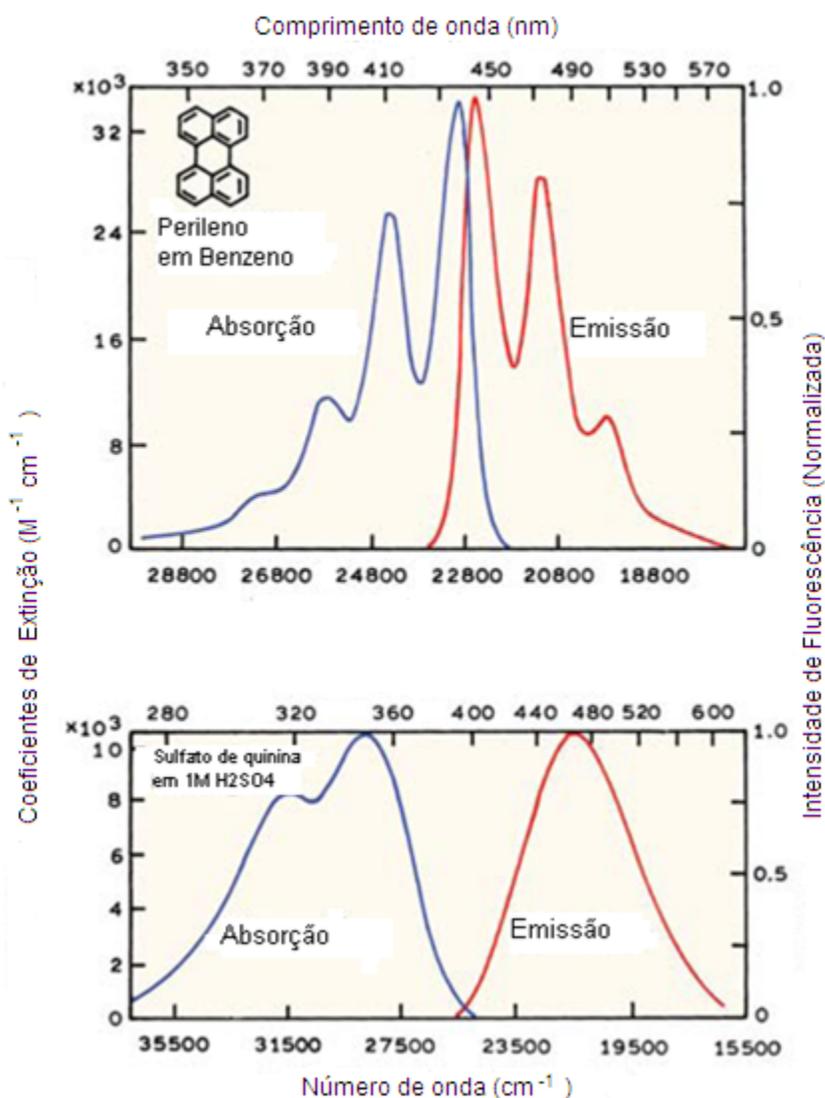


Figura 2: Espectros de absorção e fluorescência de perileno e quinina.³⁴

Os espectros de emissão variam muito e dependem da estrutura química do fluoróforo e do solvente em que este é dissolvido.

2.3.3. Diagrama de Jablonski

Os Diagramas de Jablonski são freqüentemente usados como pontos de partida para se discutir absorção e emissão de luz pelas espécies. São utilizados em uma variedade de formas para ilustrar diferentes processos moleculares que podem ocorrer em estados excitados. Esses diagramas foram nomeados em homenagem ao professor

Alexander Jablonski, que é considerado o pai da espectroscopia fluorescente, e que morreu em 1980.

Um típico Diagrama de Jablonski é mostrado na Figura 3. Os estados eletrônicos *singletos* fundamental, primário e secundário são representados por S_0 , S_1 e S_2 , respectivamente. Em cada um desses níveis de energia eletrônico os fluoróforos podem existir em uma série de níveis de energia vibracionais, representados por 0, 1, 2, etc. As transições entre estados são representadas como linhas verticais para ilustrar a natureza instantânea de absorção de luz.

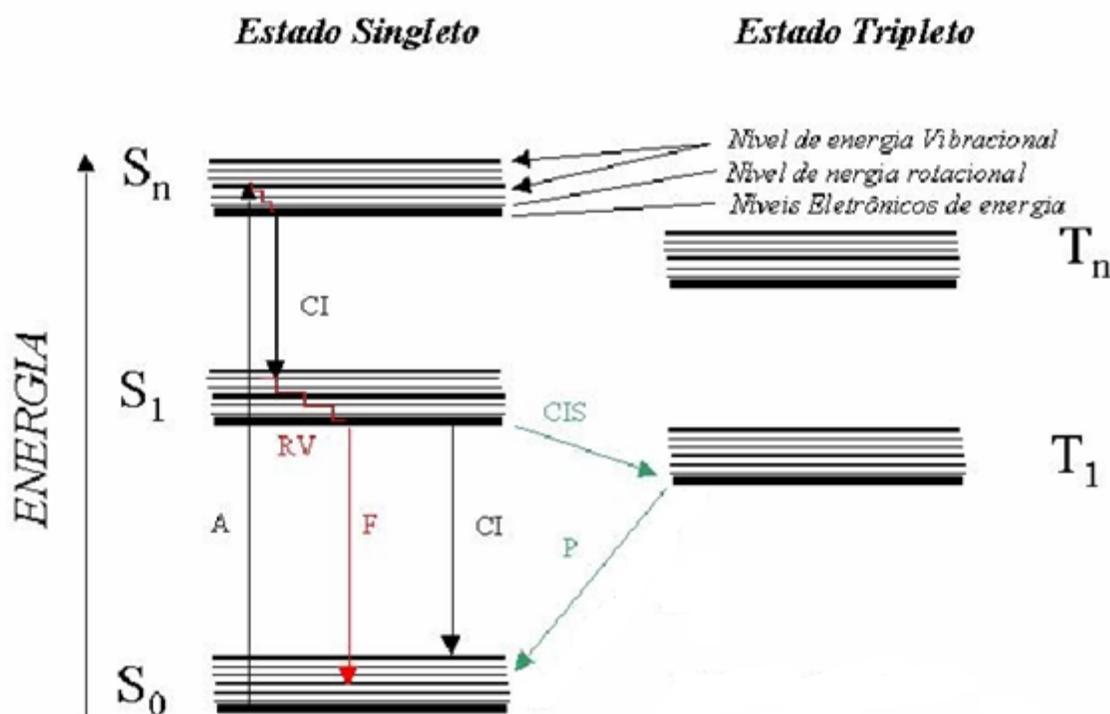


Figura 3: Diagrama de Jablonski modificado. (A) absorção de um fóton, (S_0) estado fundamental, (S_n) estado excitado *singlete*, (S_1) primeiro estado excitado *singlete*, (RV) relaxamento vibracional, (CI) cruzamento interno, (CIS) cruzamento intersistemas, (T_n) estado excitado *triplete*, (F) fluorescência, (P) fosforescência. ³⁵

Após a absorção da luz, vários processos usualmente ocorrem. Um fluoróforo é normalmente excitado a algum nível vibracional maior S_1 ou S_2 . Com raras exceções, moléculas na fase condensada rapidamente relaxam ao menor nível vibracional de S_1 . Este processo é chamado de conversão interna e geralmente ocorre entre 10^{-12} s ou menos. Visto que os tempos de vida da fluorescência são tipicamente próximos a 10^{-8} s, conversão interna é geralmente completa antes da emissão. Portanto, a emissão de fluorescência geralmente resulta de um estado excitado termicamente equilibrado, isto é, o menor estado de energia vibracional de S_1 .

O retorno ao estado fundamental tipicamente ocorre ao maior nível vibracional do estado fundamental quando, então, rapidamente atinge o equilíbrio térmico (10^{-12} s) (Figura 3), fenômeno chamado de cruzamento interno (CI).

Retornar a um estado vibracional excitado no nível S_0 é a razão para a estrutura vibracional no espectro de emissão do perileno (Figura 2). Uma consequência interessante da emissão aos estados fundamentais de maior energia vibracional é que o espectro de emissão é tipicamente a imagem especular do espectro de absorção da transição $S_0 \rightarrow S_1$. Essa similaridade ocorre porque a excitação eletrônica não altera significativamente a geometria nuclear. Assim, os espaçamentos dos níveis de energia vibracionais dos estados excitados são similares aqueles dos estados fundamentais.

Na maioria dos fluoróforos esses níveis de energia não são significativamente alterados pelas diferentes distribuições eletrônicas de S_0 e S_1 . De acordo com o princípio de Franck-Condon, todas as transições eletrônicas são verticais, isto é, ocorrem sem mudança na posição dos núcleos. Assim, se a probabilidade de uma transição particular (fator Franck-Condon) entre os níveis vibracional 0 e 1 é maior na absorção, a transição recíproca também é mais provável em emissões (Figura 4). Como resultado, as estruturas vibracionais vistas na absorção e na emissão são similares.

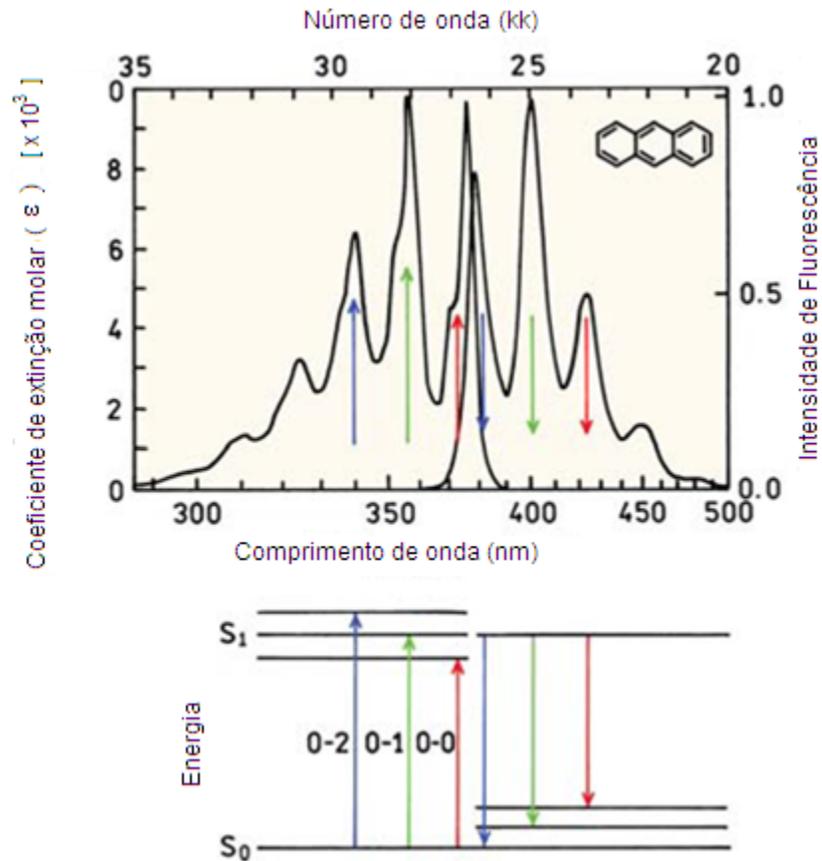


Figura 4: Regra espelho-imagem e fatores Franck-Condon. Espectros de absorção e de emissão para antraceno. Os números 0, 1 e 2 referem-se a níveis de energia vibracionais.

Moléculas no estado S_1 podem também sofrer uma conversão de spin ao primeiro estado *tripleto* T_1 , chamado de cruzamento intersistemas (CIS). A emissão de T_1 é geralmente chamada fosforescência e é deslocada para maiores comprimentos de onda relativamente a fluorescência. A transição de T_1 ao estado *singlete* fundamental é proibida e, como resultado, as constantes de velocidade para a emissão *tripleto* são várias ordens de magnitude menores que aquelas para a fluorescência.

2.3.4. Características de emissões fluorescentes

O fenômeno da fluorescência apresenta um número de características a serem apresentadas a seguir.

2.3.4.1. Deslocamento Stokes

O Diagrama de Jablonski revela que a energia de emissão é tipicamente menor do que a de absorção (a fluorescência ocorre normalmente em energias menores ou em comprimentos de onda maiores que a absorção).

Perdas de energia entre excitação e emissão são observadas por moléculas fluorescentes em solução. Uma causa comum do deslocamento de Stokes é o rápido decaimento para o mais baixo nível vibracional S_1 . Além disso, fluoróforos geralmente decaem para um nível vibracional maior de S_0 , resultando em uma perda adicional de energia de excitação por termalização do excesso de energia vibracional. Fluoróforos podem exibir deslocamentos de Stokes adicionais devido a efeitos de solvente, reações em estado excitado, formação de complexo e/ou transferência de energia.

2.3.4.2. Espectros de emissão tipicamente independentes do comprimento de onda de excitação

Outra propriedade da fluorescência, conhecida como Regra de Kasha, é que o mesmo espectro de emissão fluorescente é geralmente observado independentemente do comprimento de onda de excitação, porém a intensidade de emissão varia com o λ de excitação. Após a excitação, o excesso de energia é dissipada rapidamente, deixando o fluoróforo no mais baixo nível de vibração S_1 . Essa relaxação ocorre em cerca de 10^{-12} s e é provavelmente o resultado de uma forte sobreposição entre numerosos estados de quase igualdade de energia. Devido a esse rápido relaxamento, os espectros de emissão são normalmente independentes do comprimento de onda de excitação.

Exceções existem, assim como fluoróforos que existem em dois estados ionizados, cada um dos quais apresenta distintos espectros de absorção e emissão. Além disso, algumas moléculas são conhecidas por emitir a partir do nível S_2 , mas essa emissão é rara.

2.3.4.3. Tempo de vida da fluorescência e rendimentos quânticos

O tempo de vida da fluorescência e o rendimento quântico são, talvez, as mais importantes características de um fluoróforo. O tempo de vida também é importante,

pois determina o tempo disponível para o fluoróforo interagir ou difundir em seu ambiente e, portanto, as informações disponíveis a partir de sua emissão.

Os sentidos do rendimento quântico e do tempo de vida são melhores representados por um diagrama simplificado de Jablonski, como mostra a Figura 5. Neste esquema concentram-se os processos responsáveis pelo retorno ao estado fundamental. Em particular, a taxa de emissão radiativa do fluoróforo (Γ) e a taxa de decaimento não-radiativo para S_0 (k_{nr}).

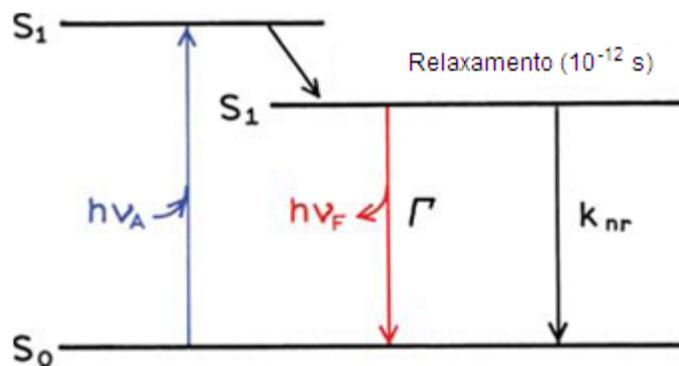


Figura 5: Diagrama de Jablonski simplificado para ilustrar o significado do rendimento quântico e do tempo de vida.

O rendimento quântico da fluorescência é a razão entre o número de fótons emitidos e o número absorvido. As taxas constantes Γ e k_{nr} despovoam o estado excitado. A fração de fluoróforos que decai através de emissão e, portanto, o rendimento quântico (Q), é dado por:

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad (1.1)$$

O tempo de vida do estado excitado é definido pela média do tempo que a molécula gasta no estado excitado anterior ao retornar ao estado fundamental. Geralmente, o tempo de vida da fluorescência está perto de 10 ns. Para o fluoróforo ilustrado na Figura 5, o tempo de vida (τ) é:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad (1.2)$$

A emissão da fluorescência é um processo aleatório e poucas moléculas emitem seus fótons precisamente em $t = \tau$. O tempo de vida é um valor médio do tempo gasto no estado excitado. Para um único decaimento exponencial 63% das moléculas tem decaído antes de $t = \tau$ e 37% decaem em $t > \tau$.

O tempo de vida do fluoróforo na ausência de processos não radiativos é chamado de intrínseco ou tempo de vida natural (τ_n), e é dado por:

$$\tau_n = \frac{1}{\Gamma} \quad (1.3)$$

Em princípio, o tempo de vida natural (τ_n) pode ser calculado a partir de espectros de absorção, coeficiente de extinção e espectros de emissão do fluoróforo. A taxa de decaimento radiativo (Γ) pode ser calculada usando: ³³

$$\Gamma \approx 2,88 \times 10^8 n^2 \frac{\int F(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int F(\bar{\nu}) d\bar{\nu}} \int \frac{\epsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}} d\bar{\nu} = 2,88 \times 10^8 n^2 \langle \nu^{-3} \rangle^{-1} \int \frac{\epsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}} \quad (1.4)$$

onde $F(\bar{\nu})$ é o espectro de emissão graficado sobre a escala do número de onda (cm^{-1}), $\epsilon(\bar{\nu})$ é o espectro de absorção e n é o índice de refração do meio. As integrais são calculadas sobre os espectros de absorção e emissão $S_0 \leftrightarrow S_1$. Em muitos casos esta expressão funciona bem, particularmente para soluções de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares.

Essa expressão não leva em conta interações com o solvente, não considera as mudanças no índice de refração do sistema (n) entre o comprimento de onda da absorção e emissão e não assume nenhuma mudança na geometria do estado excitado.

O tempo de vida natural pode ser calculado a partir da medida do tempo de vida (τ) e rendimento quântico (Q):

$$\tau_{nr} = \frac{\Gamma}{Q} \quad (1.5)$$

que pode ser obtido a partir equações 1.2 e 1.3.

O rendimento quântico e o tempo de vida podem ser modificados pelos fatores que afetam tanto Γ como K_{nr} . Por exemplo, uma molécula pode não ser fluorescente como resultado de uma grande taxa de conversão interna ou uma lenta taxa de emissão.

Uma consequência disso é que cintiladores são geralmente escolhidos por seus altos rendimentos quânticos. Esses altos rendimentos são resultados dos altos valores de Γ . Assim, os tempos de vida são geralmente curtos. Também a emissão fluorescente de substâncias aromáticas contendo grupos $-\text{NO}_2$ são geralmente fracas, principalmente como resultado de altos valores de k_{nr} .

2.3.4.4. Eficiência luminescente

O fator mais importante que determina a intensidade da luminescência é o rendimento quântico ou eficiência quântica.³¹

Segundo Baur³⁶, a dependência da distância de separação (d) entre doador e receptor sobre a intensidade luminescente pode ser escrita pela equação 1.6:

$$\frac{I_d}{I_\infty} = \frac{1}{1 + \left(\frac{d_0}{d}\right)^x} \quad (1.6)$$

onde I_d é a intensidade luminescente para a molécula colocada a uma distância d da molécula receptora, I_∞ é a intensidade luminescente da molécula doadora na ausência de molécula receptora, d_0 é a distância crítica entre o doador e o receptor, que corresponde a uns 50% de probabilidade de transferência de energia. Tanto d_0 como x são função da geometria assumida. O valor de x pode tomar um valor entre 2 e 6, dependendo das configurações moleculares adotadas entre receptores e doadores (2D ou 3D).³¹

A intensidade da fluorescência pode ser diminuída por uma variedade de processos, fenômeno conhecido como *quenching* ou extinção. *Quenching* pode ocorrer por diferentes mecanismos. O *quenching* colisional ocorre quando o fluoróforo no estado excitado é desativado em contato com algumas outras moléculas em solução, que é chamado de *quencher*.

2.3.4.5. Anisotropia de Fluorescência

Medições de anisotropia podem fornecer informações sobre o tamanho e forma das proteínas ou a rigidez de diversos ambientes moleculares, sendo baseadas no princípio da excitação fotoseletiva dos fluoróforos por luz polarizada. Fluoróforos preferencialmente absorvem fótons cujos vetores elétricos estão alinhados paralelamente ao momento de transição do fluoróforo. O momento de transição tem uma orientação definida no que diz respeito ao eixo molecular. Em solução isotrópica os fluoróforos são orientados aleatoriamente. Após a excitação com luz polarizada, ocorre a excitação seletiva daquelas moléculas fluoróforas cuja absorção de transição de dipolo é paralela ao vetor elétrico da excitação (Figura 6). A excitação seletiva resulta em uma população orientada parcialmente de fluoróforos (fotoseleção) e em emissão de fluorescência polarizada parcialmente. Emissão também ocorre com a luz polarizada ao longo de um eixo fixado no fluoróforo. O ângulo relativo entre esses momentos determina a máxima anisotropia medida. A anisotropia de fluorescência (r) e a polarização (P) são definidas por:

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (1.8)$$

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \quad (1.9)$$

onde I_{\parallel} e I_{\perp} são as intensidades fluorescentes de emissão polarizada verticalmente (\parallel) e horizontalmente (\perp) quando a amostra é excitada com a luz polarizada verticalmente.

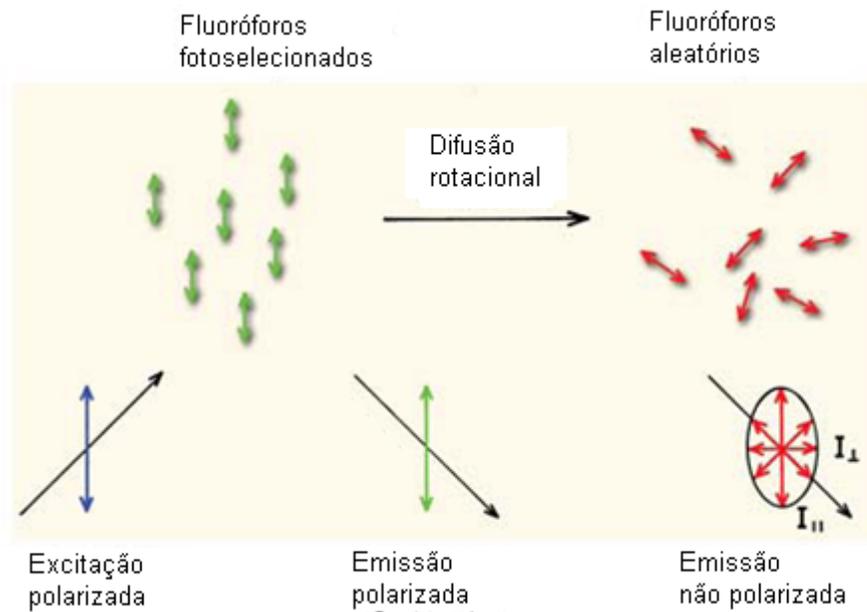


Figura 6: Efeitos da excitação polarizada e difusão rotacional na polarização ou anisotropia da emissão.

2.3.4.6. Transferência de Energia de Ressonância

Outro processo importante que ocorre no estado excitado é a transferência de energia ressonante (RET). Esse processo ocorre sempre que o espectro de emissão de um fluoróforo, denominado doador, sobrepõe com o espectro de absorção de outra molécula, chamado de aceptor, fenômeno ilustrado na Figura 7. O aceptor não precisa ser fluorescente. O RET não envolve emissão de luz pelo doador e não é o resultado da emissão a partir do doador sendo absorvido pelo aceptor. Tais processos de reabsorção são dependentes da concentração global do aceptor.

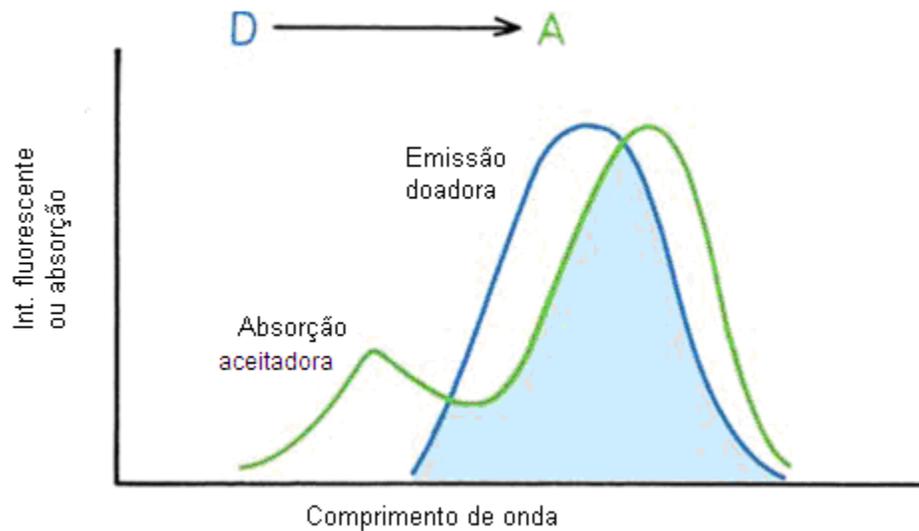


Figura 7: Sobreposição espectral de transferência de energia ressonante de fluorescência (RET).

2.3.5. Fluorescência no estado estacionário e resolvidas no tempo

A detecção de fluorescência podem ser basicamente classificadas em dois tipos, em estado estacionário e resolvida no tempo. Medições do estado estacionário, o tipo mais comum, são aquelas realizadas com constante iluminação e observação. A amostra é iluminada com um feixe contínuo de luz e a intensidade ou espectro de emissão é gravado. Devido à escala de tempo em ns da fluorescência, mais medições são feitas no estado estacionário. Quando a amostra é exposta à luz, o estado estacionário é atingido quase que imediatamente.

O segundo tipo de análise, resolvida no tempo, é utilizada para medir o decaimento da intensidade ou o decaimento da anisotropia. Neste caso a amostra é exposta a um pulso de luz, onde a largura do pulso é bastante menor do que o tempo de decaimento da amostra. Este decaimento da intensidade é gravado com um sistema de detecção de alta velocidade que permite que a intensidade ou a anisotropia seja medida em tempo de escala de ns.

Uma observação do estado estacionário é apenas uma média do fenômeno tempo resolvido sobre o decaimento da intensidade da amostra.

A fluorescência resolvida no tempo é importante porque medidas no estado estacionário fazem com que muitas das informações moleculares disponíveis sejam perdidas durante o tempo médio processo. O decaimento da intensidade, por exemplo, contém informação que é perdida pela tomada da média do processo. O decaimento da intensidade poderia revelar a presença de mais de um estado conformacional. A intensidade no estado estacionário só irá revelar uma intensidade média dependente de uma média ponderada dos dois tempos de decaimento.

Há numerosas razões adicionais para a medição da fluorescência resolvida no tempo. Na presença de transferência de energia, o decaimento da intensidade revela como os aceptores são distribuídos no espaço em torno dos doadores. Medições resolvidas no tempo revelam se *quenching* é devido à difusão ou à formação de complexo com o estado fundamental dos fluoróforos.

2.3.6. Instrumentação para Espectroscopia de Fluorescência

O sucesso dos experimentos de fluorescência requer atenção para detalhes experimentais e uma compreensão da instrumentação. Há também muitos artefatos potenciais que podem distorcer os dados. A luz pode ser detectada com alta sensibilidade. Como resultado, o ganho ou amplificação pode geralmente ser aumentado para obter sinais observáveis, mesmo se a amostra é pouco fluorescente. Os sinais observados na alta amplificação podem não ser provenientes do fluoróforo de interesse. Em vez disso, a interferência pode ser oriunda da fluorescência de fundo dos solventes, perda de luz na instrumentação, emissão de componentes ópticos, dispersão de luz que passa através da óptica, luz espalhada pelas soluções densas e dispersão Rayleigh e/ou Raman, para citar algumas fontes de interferência.

Uma complicação adicional é que não existe um espectrofluorímetro ideal. Os instrumentos disponíveis não possuem rendimento constante nos espectros de excitação ou emissão. Isto é por causa do espectro não uniforme de saída da fonte de luz e a eficiência ser dependente do comprimento de onda, dos monocromadores e detectores. Para solucionar esse problema é usual fazer correções nos espectros em função da resposta dos equipamentos.

A polarização ou anisotropia da luz emitida também pode afetar a medida das intensidades de fluorescência porque a eficiência das redes de difração depende da polarização. É importante compreender e controlar esses numerosos fatores. Esses fatores instrumentais podem afetar os espectros de excitação e de emissão, bem como a medição do tempo de vida da fluorescência e anisotropias.

Além disso, as propriedades ópticas das amostras, tais como densidade óptica e turbidez, também podem afetar os dados espectrais.

2.3.6.1. Espectrofluorímetros

Com a maioria dos espectrofluorímetros é possível gravar os espectros de excitação e de emissão.

Um espectro de emissão é a distribuição do comprimento de onda da emissão medida no comprimento de onda de excitação constante único.

Inversamente, um espectro de excitação é a dependência da intensidade de emissão, medida a um comprimento de onda de emissão único, mediante varredura do comprimento de onda de excitação.

Para um instrumento ideal, os espectros de emissões registrados diretamente deveriam representar a taxa de emissão do fóton ou a potência emitida em cada comprimento de onda, durante um intervalo determinado no comprimento de onda pelas larguras da fenda e dispersão das emissões do monocromador. Da mesma forma, o espectro de excitação deveria representar a emissão relativa do fluoróforo em cada comprimento de onda da excitação. Como o sistema não é ideal é necessário introduzir correções nos espectros.

Para a maioria dos fluoróforos os rendimentos quânticos e os espectros de emissão são independentes do comprimento de onda de excitação. Como resultado, o espectro de excitação de um fluoróforo pode ser superposto ao espectro de absorção. No entanto, espectros de absorção e excitação idênticos raramente são observados, porque a intensidade de excitação é diferente em cada comprimento de onda. Mesmo sob circunstâncias ideais tal correspondência de espectros de excitação e de absorção exige a presença de apenas um único tipo de fluoróforo e a ausência de outros fatores

complicadores, tais como uma resposta não linear resultante de uma elevada densidade óptica da amostra ou a presença de outros cromóforos na amostra.

Espectros de emissão registrados em diferentes instrumentos podem ser diferentes por causa da sensibilidade dependente do comprimento de onda dos instrumentos. Esse problema é solucionado com correção dos espectros

A Figura 8 mostra um diagrama esquemático de um espectrofluorímetro: este instrumento tem uma lâmpada de xenônio como fonte de luz excitante.

O instrumento mostrado é equipado com monocromador para selecionar tanto o comprimento de onda de excitação como o comprimento de onda de emissão. A excitação do monocromador neste esquema contém duas redes de difração o que diminui a dispersão da luz. A fluorescência é detectada detectores e quantificadas com os dispositivos eletrônicos adequados. A saída é geralmente apresentada na forma gráfica e armazenada digitalmente.

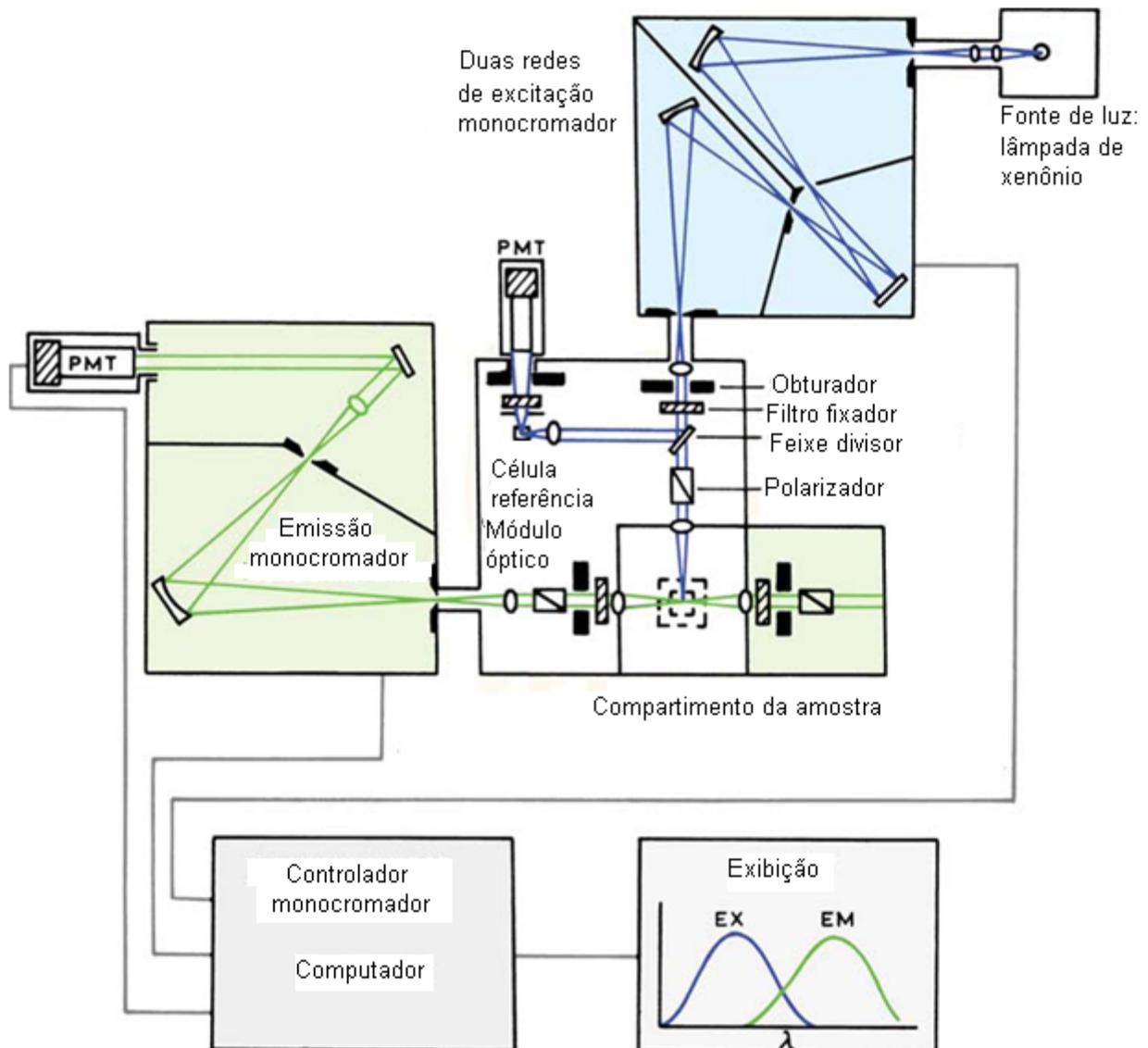


Figura 8: Diagrama esquemático de um espectrofluorímetro.

O instrumento esquemático mostra também os componentes do módulo óptico que envolve o suporte da amostra. O módulo mostrado na Figura 8 inclui uma série de características convenientes que são úteis numa pesquisa instrumental. Obturadores e grades são fornecidos para eliminar a luz de excitação e para aumentar a resolução do espectro. O feixe divisor é fornecido no caminho da luz de excitação. Este divisor reflete parte da luz de excitação para uma célula de referência, que geralmente contém um fluoróforo de referência estável. O feixe divisor consiste de um pedaço fino de quartzo

claro que reflete cerca de 4% da luz incidente. Esta quantidade é geralmente suficiente para um canal de referência.

Polarizadores estão presentes nos caminhos da luz de excitação e emissão. Geralmente, os polarizadores são removíveis então eles podem ser inseridos apenas para as medições de anisotropia de fluorescência ou quando é necessária a escolha de determinados componentes polarizados da emissão e/ou excitação. Medições precisas de anisotropias de fluorescência exigem rigoroso posicionamento angular de polarizadores. O monte polarizador deve ser indexado para determinar com precisão a orientação angular.

A tendência atual é para espectrofluorímetros compactos pequenos com todos os componentes ópticos em um único recinto. Esses instrumentos são de fácil manutenção porque há pouca oportunidade para alterar a configuração.

É conveniente que o instrumento tenha um suporte versátil para amostra. Se a investigação envolver medições de anisotropia será muitas vezes necessário medir a anisotropia fundamental (r_0) na ausência da difusão rotacional. Isto é realizado a baixas temperaturas, tipicamente -50°C em glicerol. Baixa temperatura só pode ser alcançada se o suporte da amostra estiver adequadamente dimensionado para uma elevada taxa de fluxo de resfriamento, tendo um bom contato térmico com a cubeta e um bom isolamento do resto do instrumento. Muitos suportes de cubeta podem manter uma temperatura perto da temperatura ambiente, mas não pode ser capaz de manter uma temperatura muito acima ou abaixo disso. Outra característica útil é a capacidade de colocar filtros ópticos no caminho da luz de excitação ou emissão. Os filtros são muitas vezes necessários, na adição de monocromadores, para remover indesejados comprimentos de onda no feixe de excitação ou para remover a dispersão de luz incidente a partir do canal de emissão.

Existem muitos outros tipos de fluorímetros como o espectrofluorímetro de alta passagem, projetados para incluir muitas amostras. Em um fluorímetro ideal os espectros de emissão e excitação registrados representariam a intensidade relativa de fótons por intervalo de comprimento de onda. Para obter tais espectros de emissão "corrigidos" os componentes individuais devem ter as seguintes características:

- 1) a fonte de luz tem um rendimento constante na produção constante de fótons em todos comprimentos de onda;
- 2) o monocromador deve passar os fótons de todos comprimentos de onda com igual eficiência;
- 3) a eficiência do monocromador deve ser independente da polarização;
- 4) o detector (tubo fotomultiplicador) deve detectar os fótons de todos os comprimentos de onda com igual eficiência.

Contudo, não existe espectrofluorímetro ideal, assim correções devem ser efetuadas para minimizar problemas de rendimento da fonte e eficiência dos monocromadores e detectores.

3. Metodologia Experimental

Os materiais utilizados para os compostos de Eu^{+3} foram sintetizados usando acetil- β -acetonato (ACAC), dimetilsulfóxido (DMSO), L- fenilalanina (PHE) e Eu_2O_3 . A PA 6 foi fornecida pela Polyform Termoplásticos Ltda. Seu número de viscosidade, determinada conforme ISO 307, é de 160 ml/g. O cloreto de índio (III) utilizado é da marca sigma aldrich e possui 99,999% de pureza. Todas as matérias primas para sintetizar os dopantes foram de grau analítico e usadas sem prévia purificação.

3.1. Estudos preliminares com índio (III)

3.1.1. Estudos de simulação da implantação iônica de filmes de poliamida 6 dopados com índio

Este trabalho, que visa à obtenção de sistemas para aplicação como revestimentos ópticos e dispositivos emissores de elétrons, teve como primeiro passo a investigação de sistemas híbridos de poliamida/nanocristais de índio, de acordo com dados investigados da literatura.⁹ Para a obtenção de nanocristais de índio, a proposta inicial foi a utilização da implantação iônica como ferramenta para a inserção de índio nos filmes finos de poliamida 6. Contudo, antes de proceder à implantação, fez-se um estudo de simulação para detectar se a dose a ser utilizada (10^{16} cm^{-2}), energia e tipo de íon provocariam danos na matriz polimérica. A simulação foi realizada com programa TRIM 95[®] (Transport of Íons in Matter).³⁷ Os parâmetros iniciais utilizados nesse programa estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros de simulação do TRIM 95[®] da irradiação para índio em matriz de poliamida 6.

Parâmetro	Atribuição
Energia	1MeV
Ângulo de incidência	0° com a normal ao filme
Número de íons	550 íons
Profundidade	5000 Å / camada
Número de camadas	1 camada

Os resultados, a serem discutidos no Capítulo, mostraram que a implantação iônica não era o melhor caminho para a introdução de índio na matriz de poliamida 6 por causar danos consideráveis à estrutura.

3.1.2. Estudos da dopagem química de poliamida 6 com índio

Devido à impossibilidade de nucleação de índio na matriz por implantação iônica, o passo seguinte foi proceder à dopagem química dos filmes finos de PA6 com cloreto de índio. A proposta foi introduzir In^{+3} através da interação com grupamentos carbonila presentes na PA6 e, posteriormente, obter a formação e a segregação de nanocristais de óxido de índio (III) (In_2O_3).²⁸ A preparação dos filmes finos de poliamida 6 dopados com cloreto de índio foi realizada em quatro etapas: limpeza dos substratos de silício, preparação da solução do polímero, preparação da solução de índio e deposição dos filmes.

3.1.2.1. Limpeza dos substratos de silício

O tratamento dos substratos para a deposição da solução polimérica envolveu a imersão em ácido sulfúrico por 15 min, seguida de lavagem com água destilada. A seguir os substratos foram imersos em etran-30% por aproximadamente 30 min seguido de nova lavagem com água destilada. Os substratos foram secos em estufa a 90°C durante 45 min e guardados em dessecador até o uso.

3.1.2.2. Preparação da solução polimérica

A solução poliamida 6 em ácido fórmico foi preparada adicionando a 5,0060 g do polímero, ácido fórmico até completar 100 mL. O sistema foi deixado 24 h em repouso para dissolver por completo e após agitou-se 1 h. A solução foi deaerada antes da deposição dos filmes.

3.1.2.3. Preparação da solução de índio

A solução para dopagem dos filmes foi preparada com uma solução de 0,05 M de InCl_3 , misturando-se 1,0623 g de cloreto de índio (III), 50 mL de etilenoglicol e

completando a 100 mL com água destilada. Deixou-se sob agitação durante aproximadamente 5 h.

3.1.2.4. Deposição dos filmes

Fez-se soluções com diferentes concentrações de índio. Misturou-se 4 mL da solução polimérica com 2 mL da solução de índio (0,017 M), 3 mL da solução polimérica com 2 mL da solução de índio (0,020M) e 2 mL da solução polimérica com 2 mL da solução de índio (0,025 M). Após deixou-se sob agitação durante 3 h.

Para a formação dos filmes finos utilizou-se a técnica de deposição denominada *spin coating* utilizando-se o equipamento Chemat Technology, modelo KW – 4A. A solução foi gotejada sobre os substratos limpos que, a seguir foram submetidos a uma rotação controlada de 2000 rpm durante 18 s de forma a espalhar homogeneamente a solução sobre o substrato. Posteriormente, os substratos foram mergulhados em água destilada para retirar o ácido; levou-se em estufa a 90°C durante 45 min.

Após, removeu-se o excesso de solução da parte inferior do substrato com a utilização de um bastão com algodão embebido em H₂SO₄, após lavou-se com água destilada e por último passou-se acetona.

3.1.3. Caracterização dos filmes

3.1.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para verificar a interação do In⁺³ com a matriz polimérica (detalhes sobre esta técnica são apresentadas no Apêndice A).

Os espectros de FTIR, com comprimento de onda variando de 6000 a 500 cm⁻¹, foram obtidos utilizando-se um aparelho Bomem Michelson MB-102, pertencente ao Laboratório de Altas Pressões do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As análises ocorreram à temperatura ambiente (25°C), no modo transmitância, tendo 64 varreduras com resolução de 2 cm⁻¹. Essa região de número de onda escolhido permite, se for o caso, a remoção de franjas de interferência. Nos espectros obtidos, esse procedimento não foi necessário.

3.1.3.2. Espectroscopia Raman

O espectro de micro-Raman foi obtido com uma fonte de luz laser He-Ne com comprimento de onda de 632,9 nm. Além da fonte de luz, o espectrofotômetro possui um microscópio, monocromador e detector CCD. O feixe de luz movia-se aleatoriamente sobre a amostra para evitar aquecimento. A radiação espalhada é coletada na região entre 500 e 2000 cm^{-1} . A obtenção dos resultados é normalizada pelo tempo de aquisição (detalhes sobre esta técnica são apresentadas no Apêndice A).

O equipamento usado para a análise é constituído de uma fonte de luz Marca Super Notch Plus, Microscópio Olympus, monocromador simples: ISA – Divison d' instruments S. A. Jobin Yvon HR 320 e Detector CCD (Charge Coupled Device) marca EG & G Princeton Applied Research.

Procedimento da análise: A amostra é colocada sobre uma lâmina e foca-se o feixe de luz sobre a amostra. O feixe proveniente da interação da luz com a amostra é coletado pelo microscópio e transferido para o monocromador e, posteriormente para o detector CCD. Após conversão do sinal este é transmitido a um computador, o qual fornece o espectro em função do número de onda.

3.1.3.3. Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

Os espectros de luminescência (emissão e excitação) foram obtidos à temperatura ambiente (25°C) em um espectrofluorímetro. Para esta análise, utilizou-se um fluorímetro F 4500 Hitachi com lâmpada de Xenônio pertencente ao Laboratório de Novos Materiais Orgânicos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

As fendas de emissão e excitação utilizadas foram ambas de 2,5 mm. As medidas de fotoluminescência foram utilizadas para avaliar a dependência da emissão de luz dos filmes dopados com o comprimento de onda de excitação.

Para os espectros de fotoluminescência:

$\lambda_{\text{excitação}}$ otimizado: 225 nm

$\lambda_{\text{emissão}}$: 350 nm

Foi investigado o comportamento entre 250 e 800 nm e todos os espectros obtidos nas mesmas condições em filmes finos.

3.2. Estudos de filmes finos de PA6 dopada com complexos de Eu^{+3}

A segunda parte desse trabalho consistiu na investigação da poliamida 6 como matriz para a dispersão de complexos de európio(III). Para a obtenção de filmes finos de poliamida 6 dopados com complexos de európio, primeiramente foram sintetizados e caracterizados os complexos de acetil- β -acetonato/ Eu^{+3} , dimetilsulfóxido/ Eu^{+3} e fenilalanina/ Eu^{+3} . Os dois primeiros complexos são conhecidos na literatura e foram sintetizados de acordo com Charles and Perrotto.³⁸ A idéia de obter um complexo de fenilalanina/ Eu^{+3} deve-se às características semelhantes, em termos de grupos funcionais do aminoácido com a poliamida.

3.2.1. Síntese dos complexos

Foram sintetizados complexos utilizando-se como ligantes o dimetilsulfóxido, acetil- β -acetonato e a fenilalanina. Este último ligante ainda não foi estudado na química dos complexos de európio.

Todos os complexos foram sintetizados a partir do cloreto de európio (III), este sintetizado a partir do óxido de európio (III). Partiu-se de 5 mmol de Eu_2O_3 e procedeu-se à conversão em EuCl_3 conforme esquema apresentado na Figura 9 para a síntese de 10 mmol de $\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$.

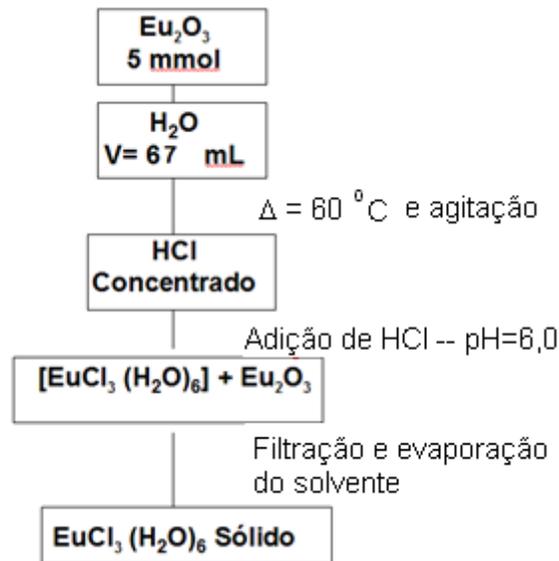


Figura 9: Reações de conversão do óxido de európio em cloreto de európio.

3.2.1.1. Síntese dos complexos de ACAC/Eu⁺³ e DMSO/Eu⁺³

A síntese dos complexos de ACAC/Eu⁺³ e DMSO/Eu⁺³ é apresentada na Figura 10.

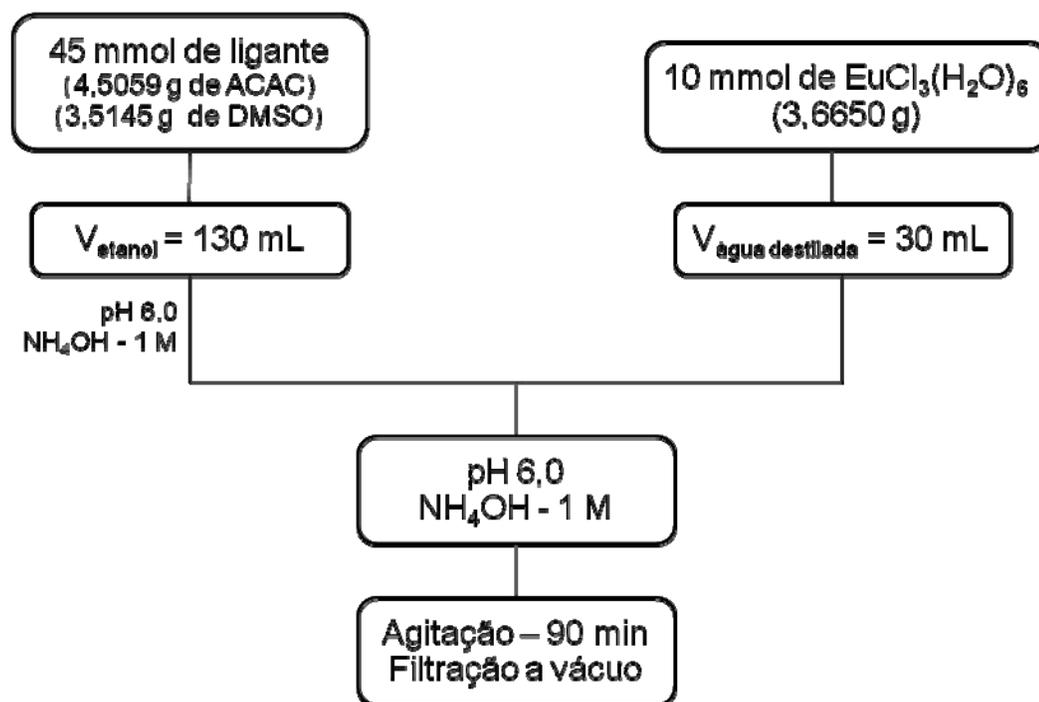


Figura 10: Esquema da síntese dos complexos de ACAC/Eu⁺³ e DMSO/Eu⁺³.

Em um frasco preparou-se uma solução de 45 mmol dos ligantes em 130 mL de etanol. Após a completa solubilização, ajustou-se o pH em 6,0 com NH₄OH 1 M. Em outro frasco dissolveu-se 10 mmol de EuCl₃(H₂O)₆ em 30 mL de água destilada. Adicionou-se as soluções de EuCl₃(H₂O)₆ às soluções dos ligantes. Ajustou-se, novamente, o pH em 6,0 com NH₄OH 1 M. O sistema foi deixado sob agitação durante 90 min e, após, prosseguiu-se à filtração a vácuo. O excesso de ligante visa à obtenção de complexos de európio trissubstituídos.

3.2.1.2. Síntese do complexo de PHE/Eu³⁺

A síntese do complexo de PHE/Eu³⁺ é apresentada na Figura 11.

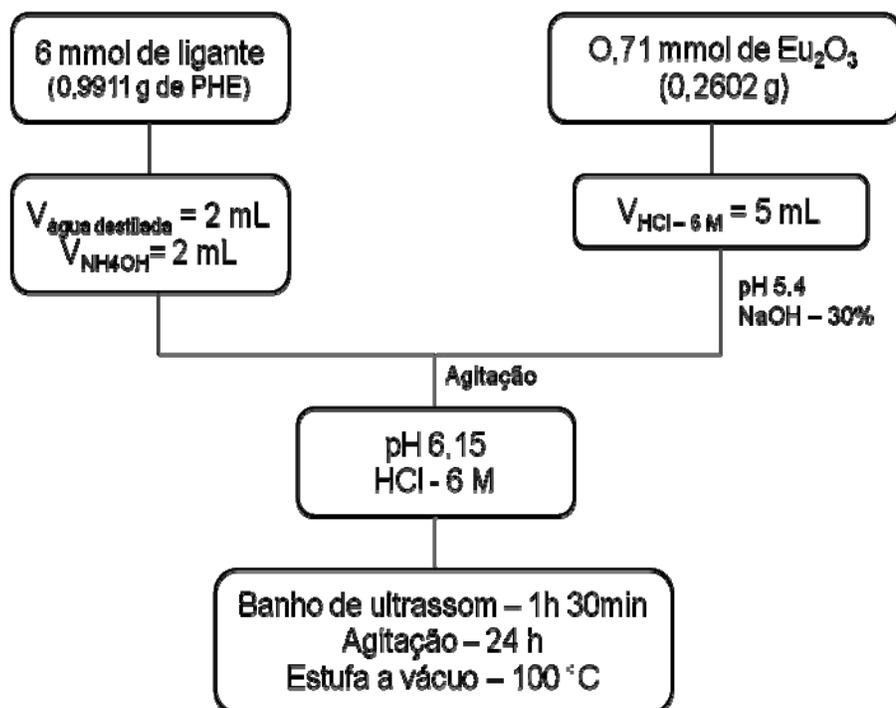


Figura 11: Esquema da síntese do complexo de PHE/Eu³⁺.

Dissolveu-se diretamente 0,71 mmol de Eu₂O₃ em 5 mL de HCl 6 M. Ajustou-se o pH em 5,4 com NaOH 30%. Após, fez-se outra solução dissolvendo-se 6 mmol de fenilalanina em 2 mL de água destilada e 2 mL de NH₄OH. Em seguida, gotejou-se a solução de fenilalanina na solução de EuCl₃(H₂O)₆ (6 mmol de fenilalanina/1,42 mmol de EuCl₃(H₂O)₆) sob agitação durante 15 min. Ajustou-se o pH em 6,15 com HCl 6 M. Colocou-se em banho de ultrassom durante 1h 30min e o sistema ficou sob agitação durante 24 h. O produto foi seco em estufa a vácuo na temperatura de 100°C até formar um pó. O excesso de ligante visa à obtenção de complexos de európio trissubstituídos.

3.2.2. Preparação dos filmes finos de poliamida virgem e dopados com complexo diferentes complexos de Eu^{+3}

A solução de poliamida 6 e ácido fórmico foi preparada com 1,2647 g de PA6 e completado para 25 mL com ácido fórmico. Deixou-se 24 h em repouso para dissolver por completo. Após, a solução foi homogeneizada e agitou-se durante 5 h.

3.2.2.1. Limpeza dos substratos de silício

O tratamento dos substratos para a deposição da solução polimérica envolveu a imersão em ácido sulfúrico por 30 min, seguida de lavagem com água destilada. A seguir os substratos foram imersos em solução de Extran[®] a 30% por aproximadamente 30 min seguido de nova lavagem com água destilada. Os substratos foram secos em estufa a 90°C durante 1 h e guardados em dessecador até o uso.

3.2.2.2. Preparação dos sistemas de deposição de PA6 com diferentes complexos de Eu^{+3}

Para todos os sistemas PA6/complexo de Eu^{+3} , colocou-se 5 mL da solução PA6/ácido fórmico em contato com a massa do complexo de Eu^{+3} mostrada na Tabela 4. Agitou-se durante 2h e, após, colocou-se em banho de ultrassom durante 3h. Em seguida, agitou-se por mais 3h.

Tabela 4: Concentração final e massa de complexo adicionada a 5 mL de solução PA6/Ácido fórmico para obtenção dos filmes finos.

Complexo	Concentração		Concentração complexo (g L^{-1})	Concentração aproximada do complexo (mmol)
	PA6 (g L^{-1})	M_{complexo} (g)		
PA6 pura	50,6	0	0	0
ACAC/ Eu^{+3}	50,6	1,9232	385	0,86
DMSO/ Eu^{+3}	50,6	1,9105	382	1
PHE/ Eu^{+3}	50,6	1,9078	382	0,78

3.2.2.3. Preparação dos filmes finos

Os filmes dopados com os complexos de ACAC/Eu⁺³, DMSO/Eu⁺³ e PHE/Eu⁺³ foram preparados com a técnica de deposição *casting*. Gotejou-se as soluções em cima dos substratos, devidamente limpos. Após, levou-os à estufa à vácuo por, aproximadamente, 120 min à 110°C. Por fim, limpou-se a parte inferior do substrato com ácido sulfúrico, água destilada e acetona.

3.2.3. Medidas Instrumentais

3.2.3.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para verificar a formação dos complexos, bem como a interação dos ligantes com o íon e a matriz polimérica (detalhes sobre esta técnica são apresentados no Apêndice A).

Os espectros de FTIR, com comprimento de onda variando de 4000 a 500 cm⁻¹, foram obtidos utilizando-se um aparelho Bomem Michelson MB-102, pertencente ao Laboratório de Altas Pressões do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As análises ocorreram à temperatura ambiente (25°C), no modo transmitância, tendo 64 varreduras com resolução de 2 cm⁻¹.

3.2.3.2. Espectroscopia Raman

O espectro de micro-Raman foi obtido com uma fonte de luz laser He-Ne com comprimento de onda de 632,9 nm. Além da fonte de luz, o espectrofotômetro possui um microscópio, monocromador e detector CCD. O feixe de luz movia-se aleatoriamente sobre a amostra para evitar aquecimento. A radiação espalhada é coletada na região entre 500 e 2000 cm⁻¹. A obtenção dos resultados é normalizada pelo tempo de aquisição (detalhes sobre esta técnica são apresentadas no Apêndice A).

O equipamento usado para a análise é constituído de uma fonte de luz Marca Super Notch Plus, Microscópio Olympus, monocromador simples: ISA – Divison d'

instruments S. A. Jobin Yvon HR 320 e Detector CCD (Charge Coupled Device) marca EG & G Princeton Applied Research.

Procedimento da análise: A amostra é colocada sobre uma lâmina e foca-se o feixe de luz sobre a amostra. O feixe proveniente da interação da luz com a amostra é coletado pelo microscópio e transferido para o monocromador e, posteriormente para o detector CCD. Após conversão do sinal este é transmitido a um computador, o qual fornece o espectro em função do número de onda.

3.2.3.3. Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford

Os espectros de RBS foram obtidos no equipamento 3 MV HVEE Tandetron do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (detalhes sobre esta técnica são apresentadas no Apêndice A). Foi utilizado feixe de 2 MeV de He⁺, com ângulo de incidência de 0° com a normal ao feixe e detecção a 15° com a normal (ângulo de retroespalhamento de 165°). Os feixes retroespalhados foram detectados com detector de Si/Li. O sistema foi calibrado utilizando-se ouro nas energias de 2000, 1600, 1300 e 1000 keV.

3.2.3.4. Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

Os espectros de luminescência (emissão e excitação) foram obtidos à temperatura ambiente (25°C) em um espectrofluorímetro. Para esta análise, utilizou-se um fluorímetro F 4500 Hitachi com lâmpada de Xenônio pertencente ao Laboratório de Novos Materiais Orgânicos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

As fendas de emissão e excitação utilizadas foram ambas de 2,5 mm. As medidas de fotoluminescência foram utilizadas para avaliar a dependência da emissão de luz dos filmes dopados com o comprimento de onda de excitação.

Foi primeiramente realizado um estudo varrendo-se diferentes comprimentos de onda de excitação e obtendo-se os espectros de emissão. O comprimento de onda de excitação ($\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$) foi escolhido através do espectro que apresentou maior sinal de emissão ($\lambda_{emissão} = 620 \text{ nm}$). Todos os espectros foram obtidos com essa configuração e a faixa de emissão investigada foi de 250 a 800 nm.

4. Resultados e discussões

Na primeira parte deste capítulo serão discutidos os resultados relativos à inserção de índio na matriz de poliamida 6. Na segunda parte, os resultados referentes à síntese e dopagem dos filmes com complexos de európio serão apresentados.

4.1. Resultados referentes à inserção de índio nos filmes de PA6

4.1.1. Resultados de simulação com o Programa TRIM 95[®]

Com o Programa TRIM 95[®], foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 5, sobre a forma como se dá a perda de energia pelos íons e pelos átomos de recuo.

Os cálculos teóricos mostraram que os filmes irradiados com índio seriam danificados antes que a dose necessária para obtenção de nanocristais fosse obtida. Essa conclusão foi possível devido ao fato de haver um número elevado de vacâncias e átomos do alvo deslocado por cada íon índio incidente. Esses danos fariam com que a estrutura da matriz fosse seriamente modificada e o estudo referente à nucleação de nanocristais em matriz poliamida 6 comprometido. Foi observado também que cada íon In^{+3} provoca, em média, 5100 vacâncias e é capaz de ejetar, principalmente, átomos de carbono e hidrogênio.

Tabela 5: Resultados da simulação com o programa TRIM 95[®] mostrando as perdas de energia dos íons In^{+3} , quando incidem com energia de 1 MeV, perpendicularmente a um filme de 500 nm de poliamida 6.

	Perda de energia pelos íons (%)	Perda de energia pelos átomos de recuo (%)
Ionização (%)	42,37	42,16
Vacâncias	0,14	1,05
Fônons	0,18	14,11

Esses resultados mostram que a energia dos íons incidentes é transferida em grande quantidade aos átomos de recuo, isto é, átomos no filme com o qual o índio irá

colidir. Íons In^{+3} ao incidirem em matriz de nylon 6 perdem $169,68 \text{ eV}/\text{\AA}$ de energia, por interações eletrônicas ($80,59 \text{ eV}/\text{\AA}$) e nucleares ($89,09 \text{ eV}/\text{\AA}$), atingindo uma profundidade média de $5903 \pm 600 \text{ \AA}$.

4.1.2. Inserção de cloreto de índio nos filmes de PA6

A Figura 12 mostra os espectros de infravermelho dos filmes de PA6 virgem e dopados com diferentes concentrações de In^{+3} . Esperava-se que, havendo uma interação dos íons índio com a matriz polimérica, e essa interação ocorrendo através do par isolado dos grupos N – H e da C = O, houvesse um deslocamento nas bandas amida I e amida II.

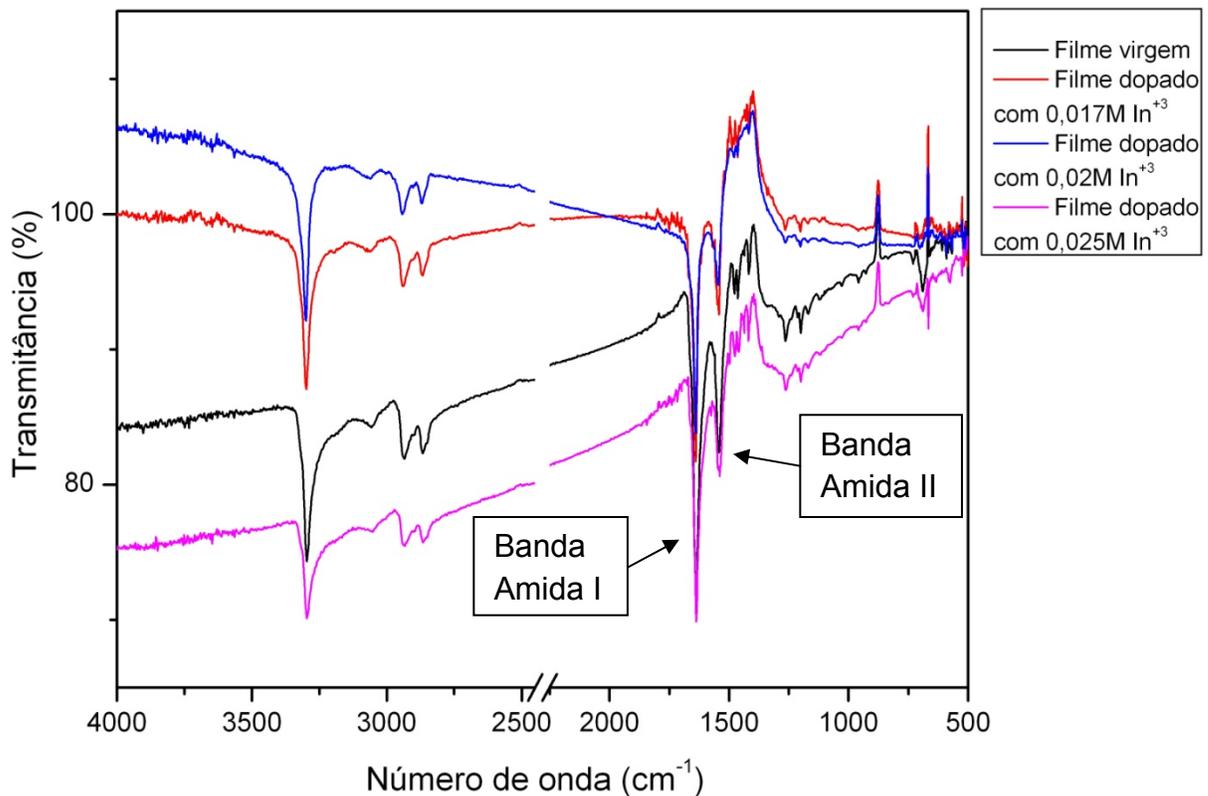


Figura 12: Espectros de infravermelho dos filmes de poliamida 6 virgem e dopados com diferentes concentrações de índio.

A Tabela 6 apresenta, de forma simplificada, as absorções na região do infravermelho dos filmes de PA6 virgem e dopados com índio. Observa-se que, tanto a banda de amida I como a de amida II não sofrem deslocamento significativo para menores números de onda. Conclui-se, portanto, que o índio não interagiu com a poliamida.

Tabela 6: Bandas presentes nos espectros de infravermelho dos filmes de poliamida 6, virgem e dopados com índio.

Atribuição ³⁹	Filme virgem (cm ⁻¹)	Filme dopado com 0,017M de In ⁺³ (cm ⁻¹)	Filme dopado com 0,02M de In ⁺³ (cm ⁻¹)	Filme dopado com 0,025M de In ⁺³ (cm ⁻¹)
Deformação axial de NH	3296	3300	3300	3296
Deformação axial de CH	3059	3059	3061	3057
Deformação axial assimétrica de CH	2935	2941	2943	2937
Deformação axial simétrica de CH	2866	2866	2870	2866
Deformação axial da ligação C = O (Banda amida I)	1637	1639	1639	1637
Interação entre a deformação axial de C– N e a deformação angular de N – H (Banda amida II)	1543	1543	1545	1539
Deformação axial de C–N	1477 e 1464	1479 e 1464	1479 e 1464	1475 e 1462
Deformação axial de ligações C – N	1263	1263	1263	1263

Os resultados da espectroscopia Raman, na Figura 13, mostram que a inserção de cloreto de índio na matriz PA6 ocorreu porque a luminescência do sistema aumentou consideravelmente. O aumento de fluorescência é comum em casos onde existam impurezas inorgânicas no material. Devido à fluorescência, não se observam picos de espalhamento Raman significativos que possam ser discutidos. Esses picos permitiriam, assim como no infravermelho, a verificação da interação dos íons de índio com a matriz poliamida 6.

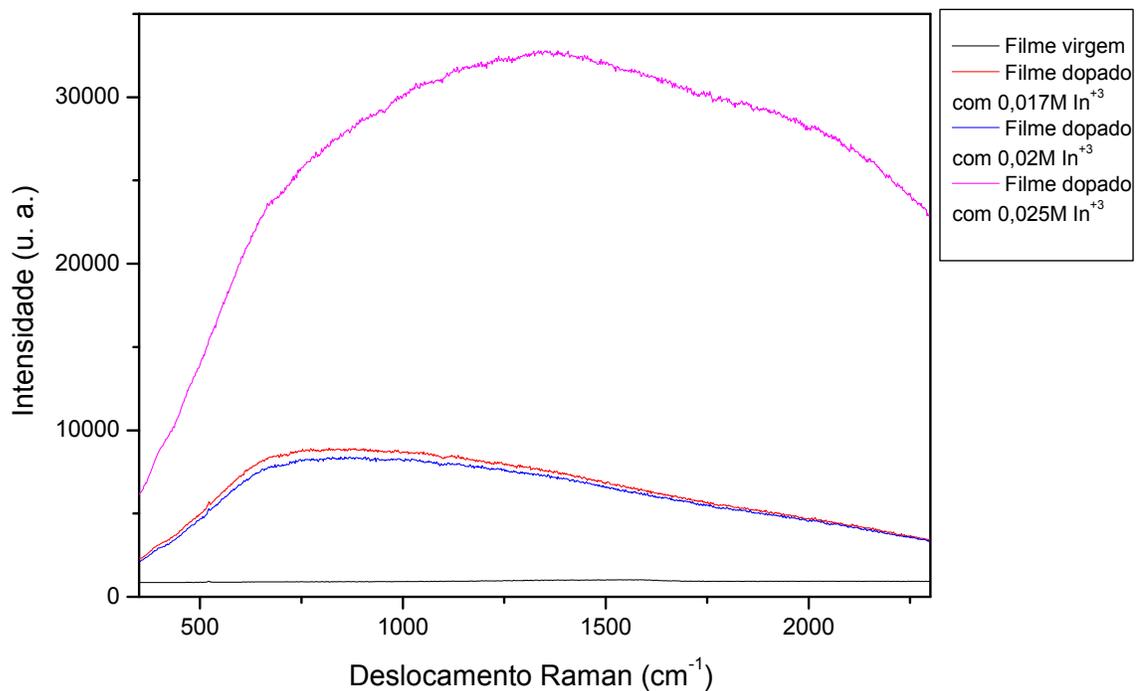


Figura 13: Espectros Raman dos filmes de poliamida 6 virgem e dopados com diferentes concentrações de In^{+3} .

As curvas de PL desses filmes, Figura 14, mostram que a combinação de índio e poliamida 6 produz bandas largas de emissão indefinidas. Não prosseguimos os estudos com inserção de índio em poliamida 6, devido a esse resultado obtido. Outro aspecto intrigante é o fato de não haver correlação entre intensidade de PL e concentração de índio no filme. Esses resultados, juntamente com os resultados de

FTIR mostrados acima, permitem concluir que o índio, não estando fixo na matriz de poliamida 6, pode ser solubilizado durante o processo de obtenção dos filmes.

O substrato de silício não apresentou bandas de PL para esse comprimento de onda de excitação.

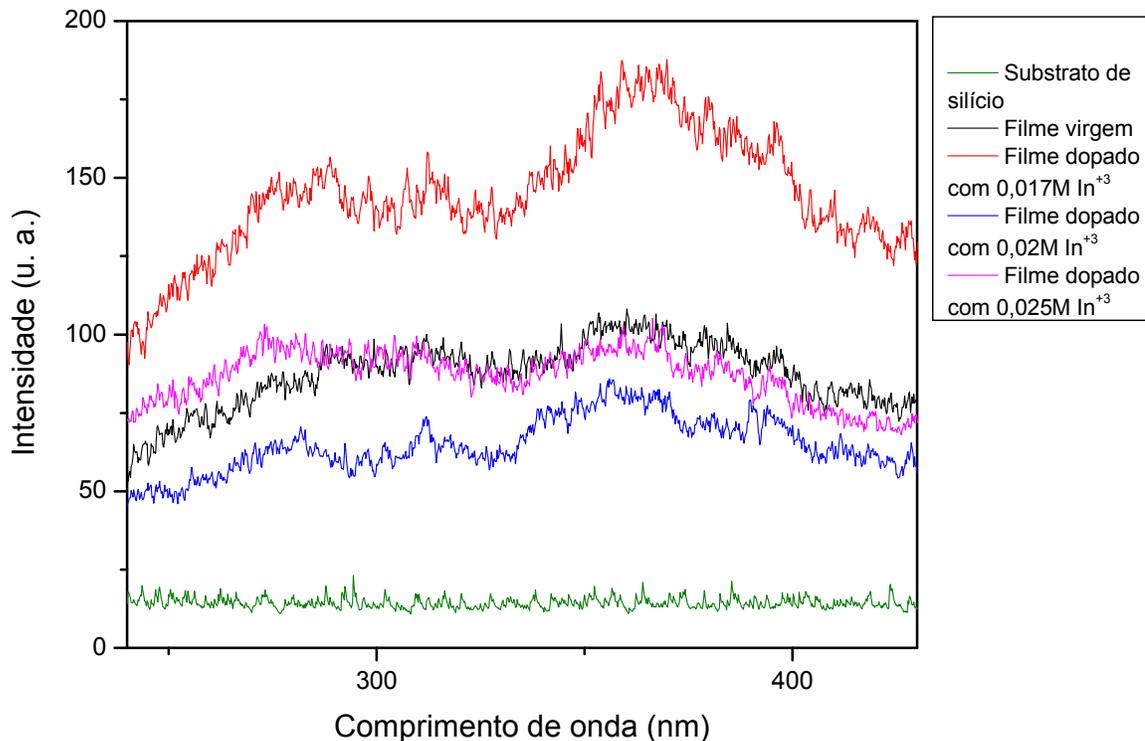


Figura 14: Espectros PL a 20°C dos filmes de poliamida 6 virgem e dopados com diferentes concentrações de In^{+3} . $\lambda_{\text{exc}} = 225 \text{ nm}$.

4.2. Resultados referentes à inserção de complexos de Eu^{+3} nos filmes de PA6

Na primeira parte, apresentaremos os resultados da caracterização dos complexos de európio e a seguir, a dopagem dos filmes poliméricos e os efeitos da matriz na emissão de fotoluminescência.

4.2.1. Caracterização dos complexos formados

Nessa seção serão apresentados a caracterização estrutural e o comportamento da fotoluminescência de filmes finos dos complexos sintetizados.

4.2.1.1. Caracterização estrutural

Os complexos de Eu^{+3} foram caracterizados através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, por comparação com os espectros dos ligantes puros. Os resultados encontram-se nas Figuras 15, 19 e 23. As diferentes intensidades dos sinais são resultantes das espessuras diferentes dos filmes, bem como diferentes densidades dos mesmos.

A Figura 15 mostra os espectros de infravermelho do filme do complexo de acetil- β -acetonato e európio ($\text{ACAC}/\text{Eu}^{+3}$) e do reagente acetil- β -acetonato puro (ACAC) e a Tabela 7 apresenta as atribuições das bandas de absorção de infravermelho desses materiais.

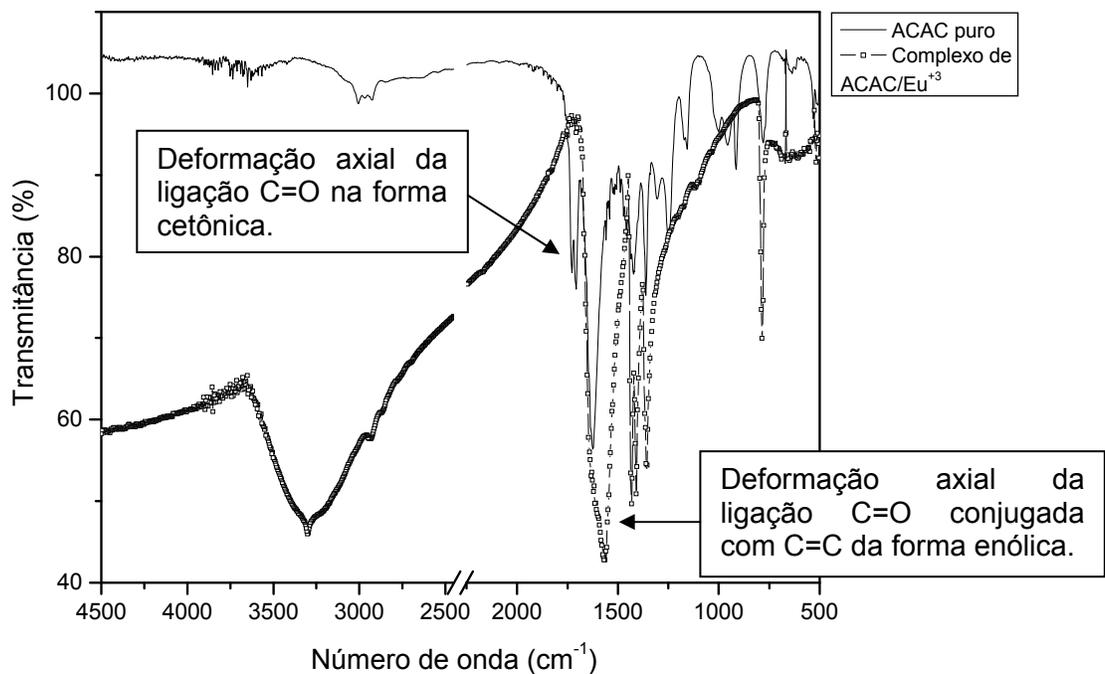


Figura 15: Espectros de infravermelho do filme do complexo de ACAC/ Eu^{+3} e do ACAC puro.

Tabela 7: Dados da interpretação do espectro de infravermelho do filme do complexo de ACAC/Eu⁺³ e do ACAC puro.

Atribuição ³⁹	ACAC puro (cm ⁻¹)	Complexo de ACAC/Eu ⁺³ (cm ⁻¹)
Deformação axial simétrica de OH	3200 a 2750	
Deformação axial de CH	3005	3600 a 2700
Deformação axial assimétrica de CH	2974	2931
Deformação axial simétrica de CH	2924	2860
Deformação axial da ligação C = O na forma cetônica	1726 1710	Banda sobreposta com máximo em 1625
Deformação axial da ligação dupla C = O conjugada com C = C da forma enólica	1624	1566
Deformação angular de CH ₃	1420	1433
Deformação axial e angular de C – C – C no grupo C – COC	1362	1358
Deformação axial de C – O	1250	1250 (banda larga)
Deformação fora do plano de C – H	780	785

A frequência de vibração é proporcional à constante da força e inversamente proporcional à massa do sistema. A coordenação do ligante com os íons európio foi observada através do deslocamento das principais bandas de absorção do infravermelho para números de onda menores. Os resultados de FTIR mostram a banda C = O cuja forma cetônica foi deslocada de 1726 e 1710 cm⁻¹, no espectro do ACAC puro, para 1625 cm⁻¹, no espectro do complexo ACAC/Eu⁺³. As bandas de estiramento da forma cetônica conjugada com a forma enólica também é deslocada de 1625 cm⁻¹, no ACAC puro, para 1566 cm⁻¹ no complexo ACAC/Eu⁺³. No espectro do ACAC puro observou-se a deformação axial simétrica de OH, devido à forma enólica, apresentada como uma banda larga e fraca na região de 3200 a 2750 cm⁻¹. No complexo de ACAC/Eu⁺³ ocorre uma banda larga e intensa na região de 3600 a 2700 cm⁻¹. Os resultados apresentados mostram que há um equilíbrio na forma ceto e enólica. A presença de OH observada no complexo, além da forma enólica do

composto, pode ser devido à água de hidratação do complexo, já que a amostra estava seca na hora da análise, não caracterizando umidade no sistema.

Os espectros Raman ⁴⁰, mostrados na Figura 16-b, são típicos de sistemas contendo íons metálicos quando iluminados com laser de 632,9 nm. O pico a 520 cm^{-1} é atribuído ao substrato de silício utilizado na confecção dos filmes e aparecerá, não somente nesse espectro, em maior ou menor intensidade, em todos os demais espectros. A menor intensidade de fluorescência no espectro do ACAC puro faz com que esse pico se destaque (Figura 16-a).

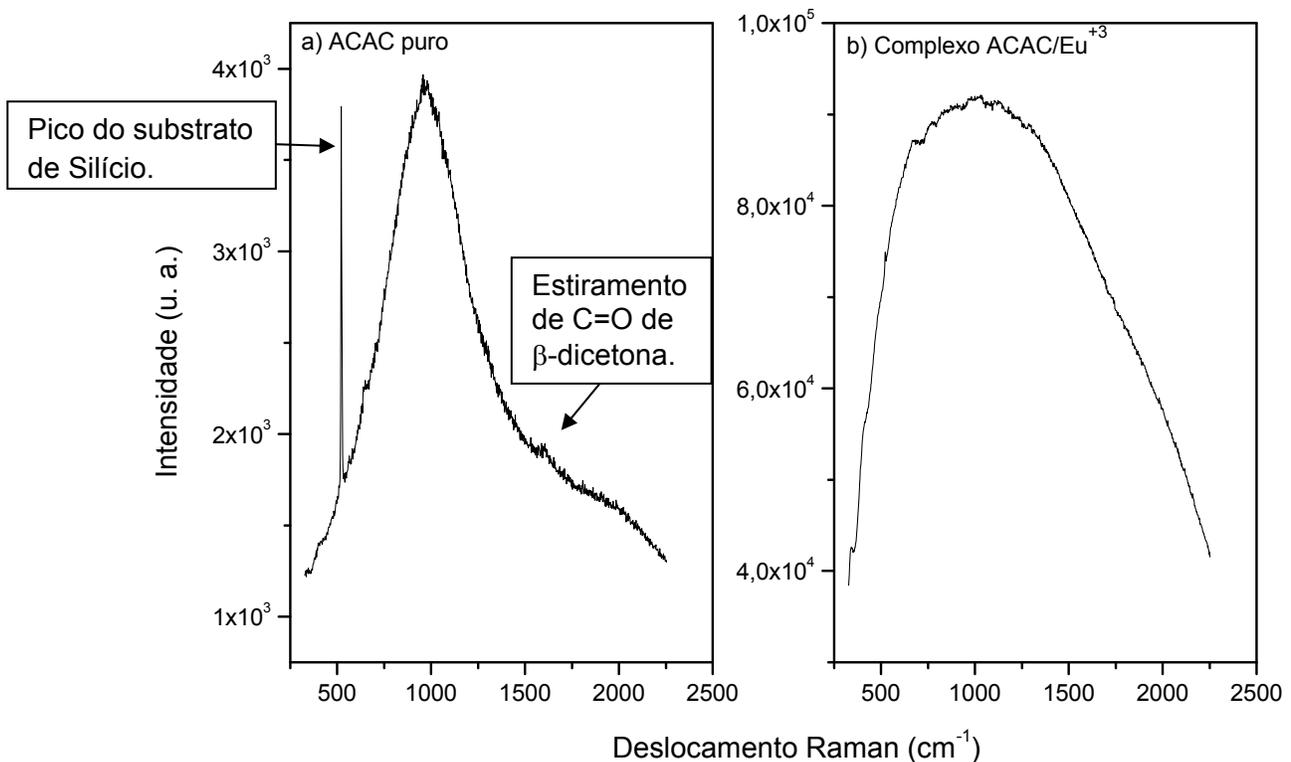


Figura 16: Espectros Raman a) do ligante ACAC puro e b) do complexo ACAC/Eu⁺³.

Observa-se no ACAC puro uma larga banda com máximo situado em 1000 cm^{-1} enquanto a banda de fluorescência do complexo é 25 vezes mais intensa e mais larga. Quando a fluorescência se origina de impurezas, pode-se limpar as amostras por fracionamento, destilação, recristalização. Todavia, se a fluorescência origina-se da

própria amostra, é importante selecionar outro comprimento de onda de excitação. Uma linha que provoque o deslocamento Raman, mas não o espectro de fluorescência. O espectro do ACAC puro apresenta dois pequenos picos, um em 952 cm^{-1} e outro em 1598 cm^{-1} . Esse último atribuído ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ de β -dicetona (Figura 16-a).

O ligante acetil- β -acetonato apresenta estruturas de ressonância mostradas na Figura 17.

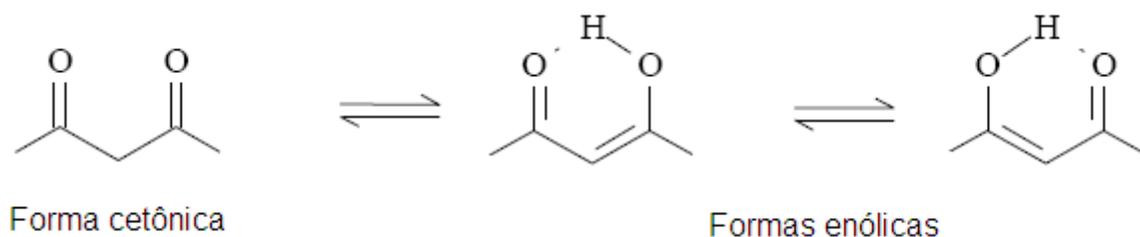


Figura 17: Representações das formas cetônica e enólica do ACAC.

Essas formas de ressonância são responsáveis pelas bandas de estiramento no infravermelho mostradas na Tabela 7. Na formação do complexo $\text{ACAC}/\text{Eu}^{+3}$ o excesso de ligante garante a substituição de todos os cloretos no európio segundo a reação abaixo:



A Figura 18 mostra uma estrutura provável envolvendo o íon central e os ligantes ACAC.

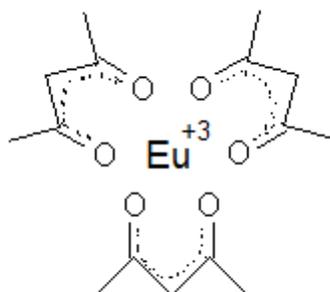


Figura 18: Representação do complexo de $\text{ACAC}/\text{Eu}^{+3}$.

A Figura 19 mostra os espectros de infravermelho dos filmes do complexo de DMSO/Eu⁺³ e do reagente DMSO puro. A Tabela 8 apresenta, de forma simplificada, as atribuições da bandas de absorção desses sistemas.

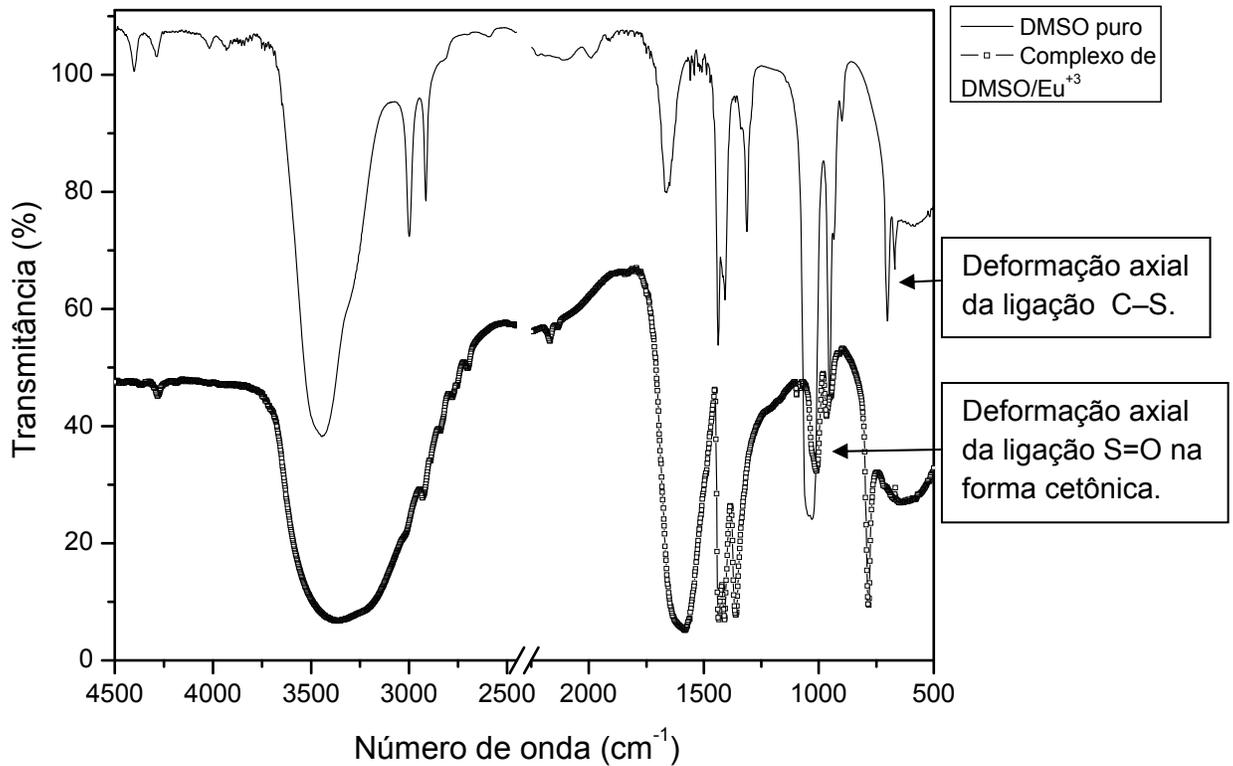


Figura 19: Espectros de infravermelho do filme do complexo de DMSO/Eu⁺³ e do DMSO puro.

Tabela 8: Dados da interpretação do espectro de infravermelho do filme com complexo de DMSO/Eu⁺³ e do DMSO puro.

Atribuição ³⁹	DMSO puro (cm ⁻¹)	Complexo de DMSO/Eu ⁺³ (cm ⁻¹)
Deformação axial simétrica de OH	3701 a 3086	3800 a 2891
Deformação axial assimétrica de CH ₃	2997	2931
Deformação axial simétrica de CH ₃	2914	2840
Deformação angular assimétrica de C – H	1437 e 1408	1435 e 1410
Deformação angular simétrica de C – H	1311	1358
Deformação axial de S = O	1030	1012
Deformação axial de C – S	702 e 669	785

A deformação axial de S = O aparece em 1030 cm⁻¹ no DMSO puro, enquanto que no complexo de DMSO/Eu⁺³ surge em 1012 cm⁻¹. No DMSO puro aparece uma banda dupla em 702 e 669 cm⁻¹ referente à deformação axial de C – S, esta aparece como uma banda simples em 785 cm⁻¹ no complexo de DMSO/Eu⁺³.

Observou-se que no DMSO puro a banda de absorção da deformação axial de S = O aparece em maior número de onda do que no complexo de DMSO/Eu⁺³, indicando o enfraquecimento da ligação pelo conseqüente acoplamento com Eu⁺³. Nota-se que houve a formação do complexo de DMSO/Eu⁺³.

A Figura 20 apresenta os espectros Raman do DMSO e do complexo DMSO/Eu⁺³.

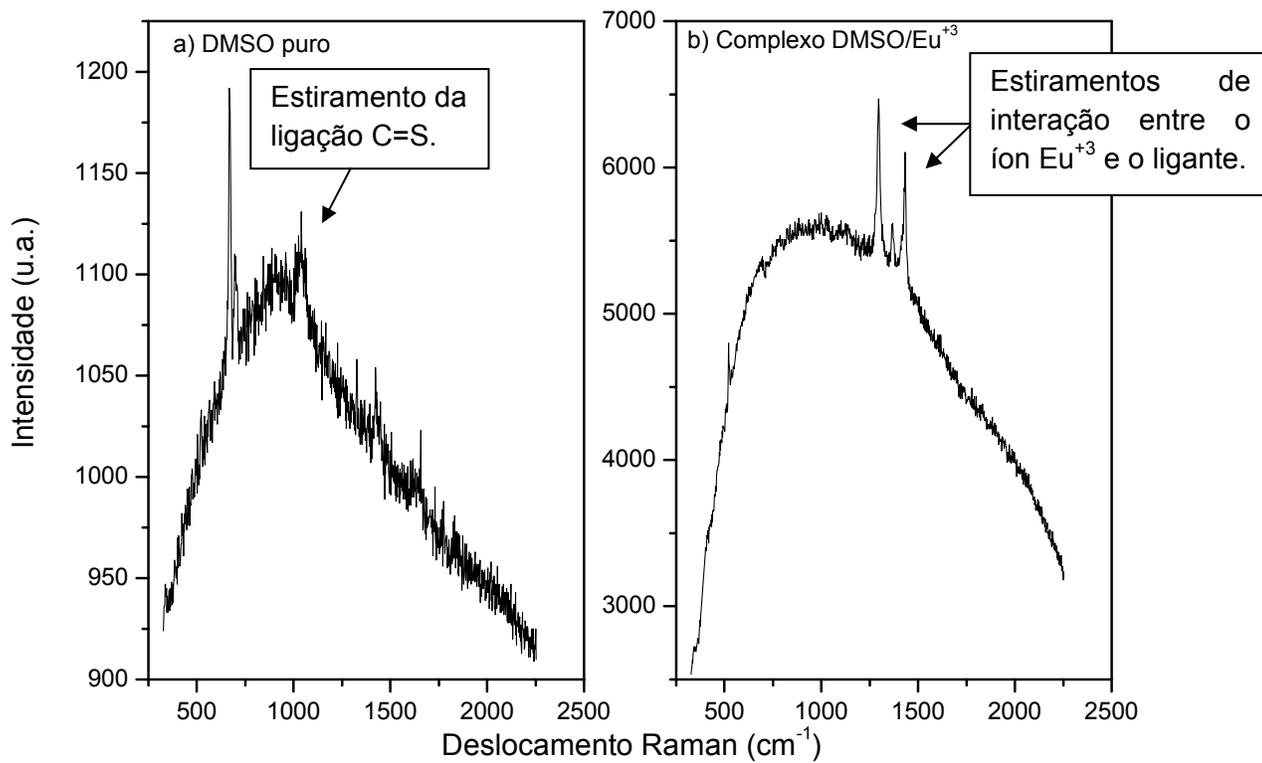


Figura 20: Espectros Raman do DMSO puro e do complexo DMSO/Eu⁺³.

No espectro de DMSO puro foram observadas bandas em 695 cm⁻¹ decorrentes da vibração de estiramento C – S – C. Os modos vibracionais antissimétricos da ligação CS do DMSO puro são observados a 698 e 667 cm⁻¹. O pico entre 1070 e 1067 cm⁻¹ ocorre devido ao estiramento S = O, com o enxofre ligado a dois grupos alifáticos.⁴⁰ Existem ainda bandas em 1423 cm⁻¹ devido aos grupamentos metilas e uma banda em 1656 cm⁻¹ que não pode ser atribuída.

No espectro do complexo foram observadas picos pouco intensos em 520 cm⁻¹ (devido ao substrato de silício), 690 cm⁻¹ da vibração de estiramento C – S – C, 1029 cm⁻¹ ocorre devido ao estiramento S = O, com o enxofre ligado a dois grupos alifáticos. Um conjunto de picos intensos nas frequências de 1294, 1363 e 1433 cm⁻¹ foram observados. A banda em 1433 cm⁻¹ é atribuída a CH₃. As bandas em 1294 e 1363 cm⁻¹ devem ser atribuídas aos estiramentos de interação entre o íon Eu⁺³ e o ligante.⁴⁰

O dimetilsulfóxido apresenta estruturas de ressonância mostradas na Figura 21.

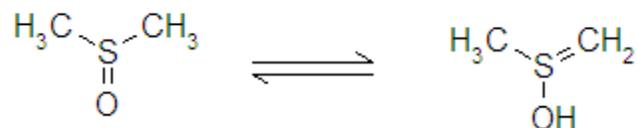


Figura 21: Estruturas de ressonância do DMSO.

Essas formas de ressonância são responsáveis pelas vibrações mostradas na Tabela 8. Na formação do complexo DMSO/Eu⁺³ o excesso de ligante garante a substituição de todos os cloretos no európio segundo a reação abaixo:



A Figura 22 mostra uma estrutura provável envolvendo o íon central e os ligantes DMSO.

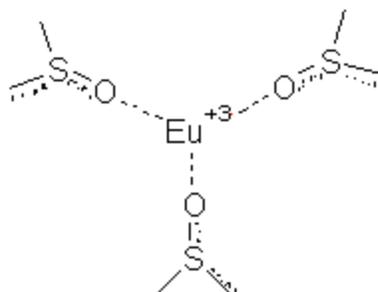


Figura 22: Representação do complexo de DMSO/Eu⁺³.

A Figura 23 mostra o espectro de infravermelho dos filmes do complexo de PHE/Eu⁺³ e da fenilalanina pura e a Tabela 9 apresenta de forma simplificada as atribuições desses espectros.

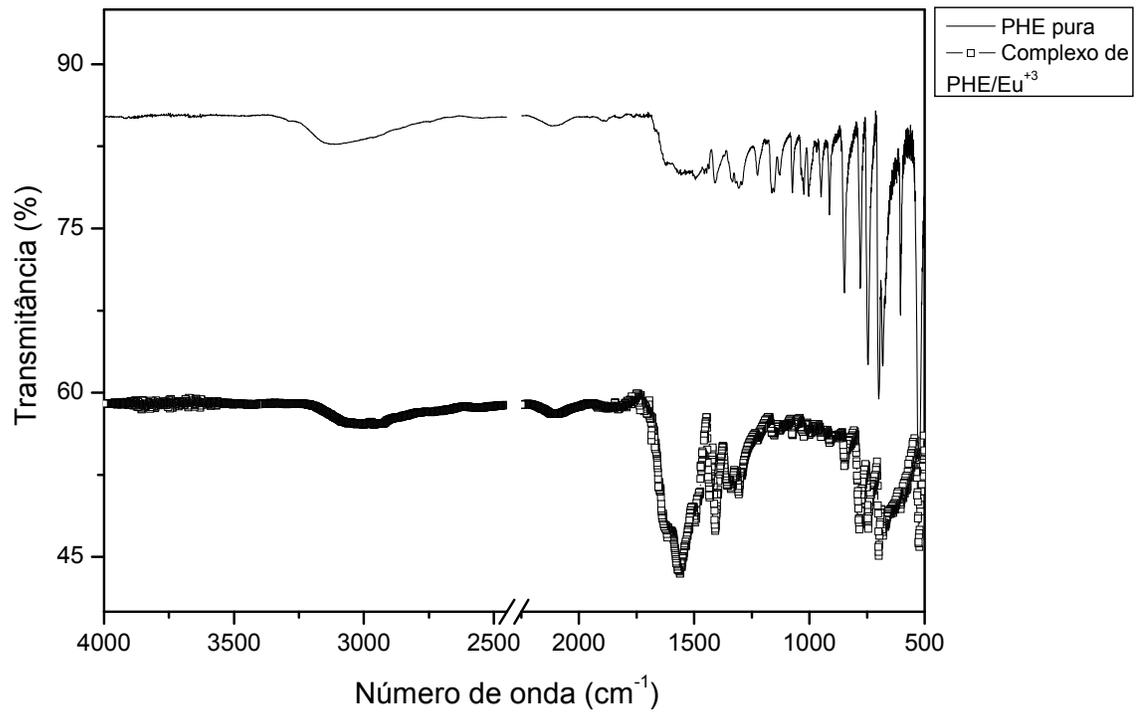


Figura 23: Espectros de infravermelho do filme do complexo de PHE/Eu⁺³ e da fenilalanina pura.

Tabela 9: Dados da interpretação do espectro de infravermelho do filme do complexo de PHE/Eu⁺³ e da fenilalanina pura.

Atribuição ³⁹	PHE pura (cm ⁻¹)	Complexo de PHE/Eu ⁺³ (cm ⁻¹)
Deformação axial simétrica de OH e deformação axial simétrica de NH ₃ ⁺	3250 a 2700	3250 a 2700
Combinação da vibração de deformação angular assimétrica de NH ₃ ⁺ e oscilação de torção do grupo NH ₃ ⁺	2100	
Deformação angular assimétrica de NH ₃ ⁺	1620	1649 a 1488 (banda larga e intensa)
Deformação axial assimétrica do íon carboxilato	-	
Deformação axial de C = C de fenila	1560	
Deformação angular simétrica de NH ₃ ⁺ sobreposta a deformação angular de CH ₂	1490	
Deformação axial simétrica do íon carboxilato	1400	1408
Deformação axial de C – O	1160	-
Deformação axial de C – C	850	850
Deformação angular de CH fora do plano de anel aromático monosubstituído	746	746
	698	698

A região entre 3250 e 2100 cm⁻¹ não é determinante neste caso, pois é a sobreposição de várias bandas. As bandas devido aos íons carboxilato se deslocam para valores menores de números de onda no espectro do complexo. Este resultado indica que a fenilalanina está ligada ao íon através dos grupos carboxilatos.

A Figura 24 mostra os espectros Raman da fenilalanina e do complexo formado pela fenilalanina com o európio. Observa-se que o espectro Raman da fenilalanina pura possui 4 vezes mais intensidade que o do complexo. Uma vez que os espectros foram tomados na mesma condição, isto é, na forma de filmes finos, sugere-se que a presença de európio, associado à fenilalanina, é a responsável pela diminuição da

fluorescência. Também observam-se pequenas bandas que na PHE pura estão em 996, 1040, 1211, 1299 e 1580 cm^{-1} . No complexo esses picos encontram-se deslocados para menores números de onda: 952, 1030, 1120 cm^{-1} . Além disso, novos picos em 1309 e 1448 cm^{-1} são observados. Provavelmente devido à diminuição da fluorescência.

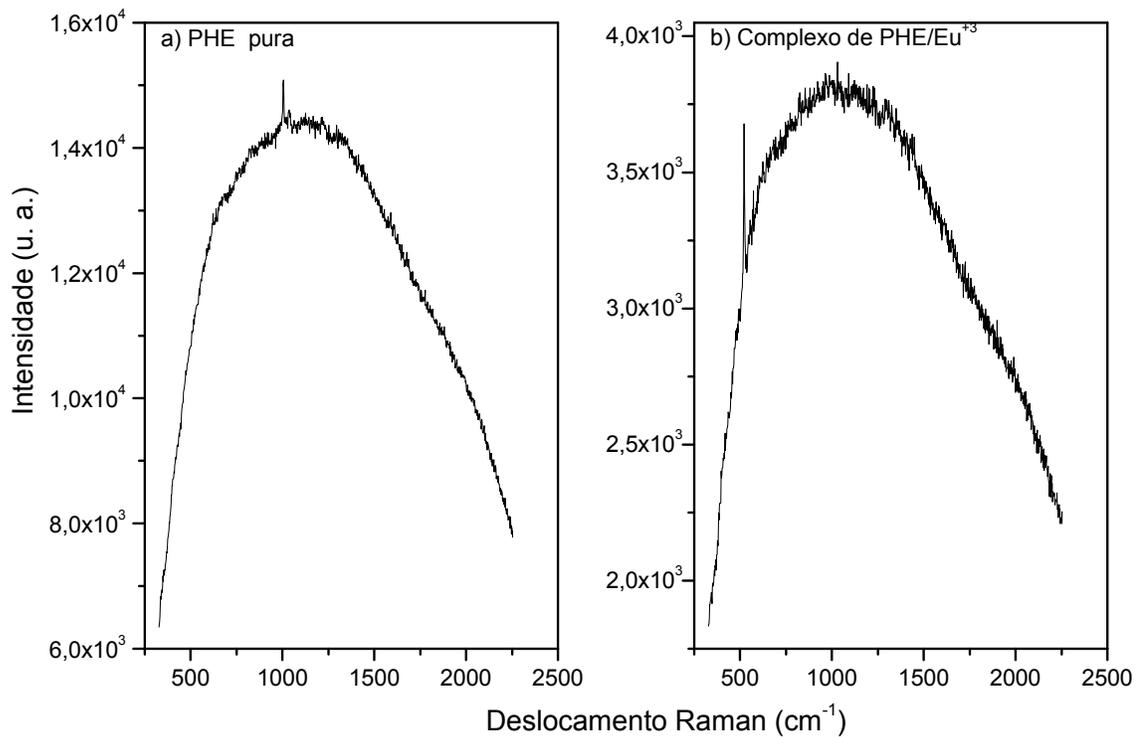


Figura 24: Espectros Raman: a) PHE pura; b) complexo PHE/ Eu^{+3} .

Na formação do complexo PHE/ Eu^{+3} o excesso de ligante garante a substituição de todos os cloretos no európio segundo a reação abaixo:



A Figura 25 mostra uma estrutura provável envolvendo o íon central e os ligantes PHE.

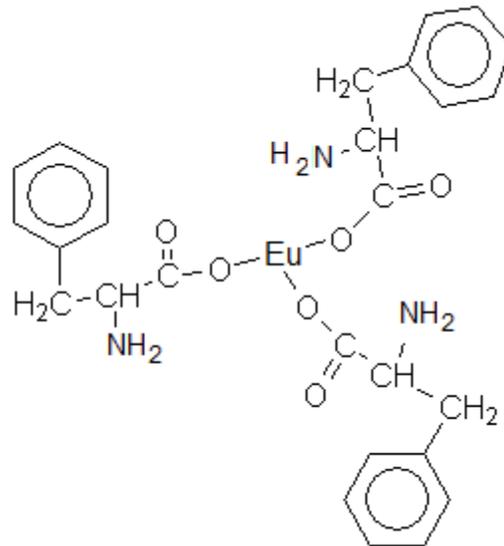


Figura 25: Representação sugerida para o complexo de PHE/Eu⁺³.

Os espectros RBS mostram, na Figura 26, as quantidades relativas de európio introduzidas nos complexos. A maior concentração de íons európio foi verificada no complexo DMSO/Eu⁺³ e a menor no complexo PHE/Eu⁺³. Somente a relação na superfície é válida para normalização dos gráficos de PL dos complexos. Isso ocorre porque a intensidade observada nos espectros RBS provenientes dos íons hélio, retroespalhados no interior do filme, dependem da quantidade de európio.

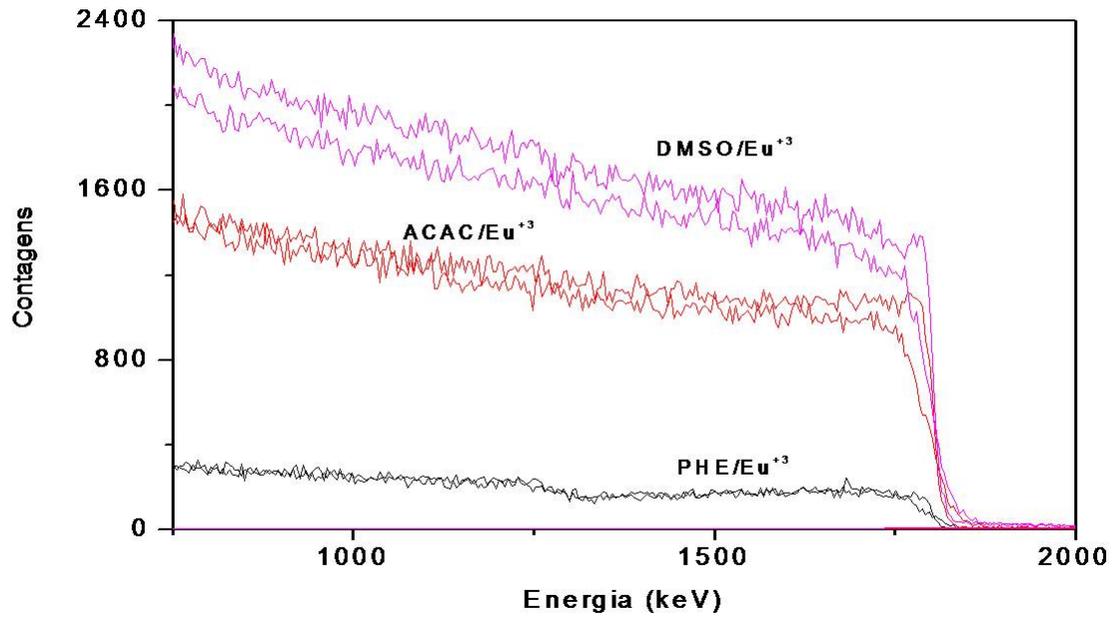


Figura 26: Espectros de RBS realizados com íons He^+ 2 MeV, detectados em ângulos de 15° com o feixe incidente, para os filmes com complexo de Eu^{+3} .

4.2.1.2. Caracterização do comportamento fotoluminescente

As Figuras 27, 28 e 29 mostram os espectros fotoluminescentes dos complexos com seu respectivo reagente puro.

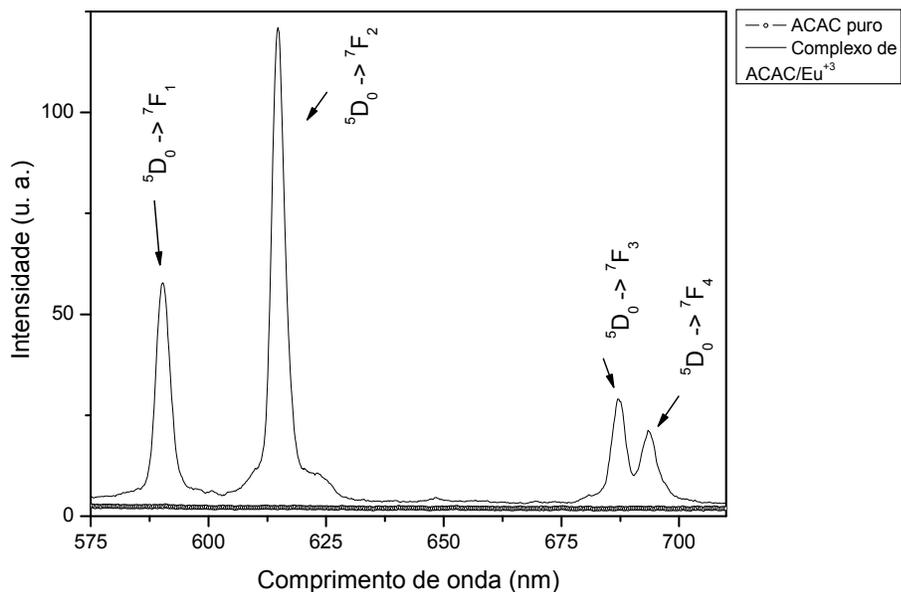


Figura 27: Espectros de PL do ACAC puro e do complexo de ACAC/ Eu^{+3} . $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$.

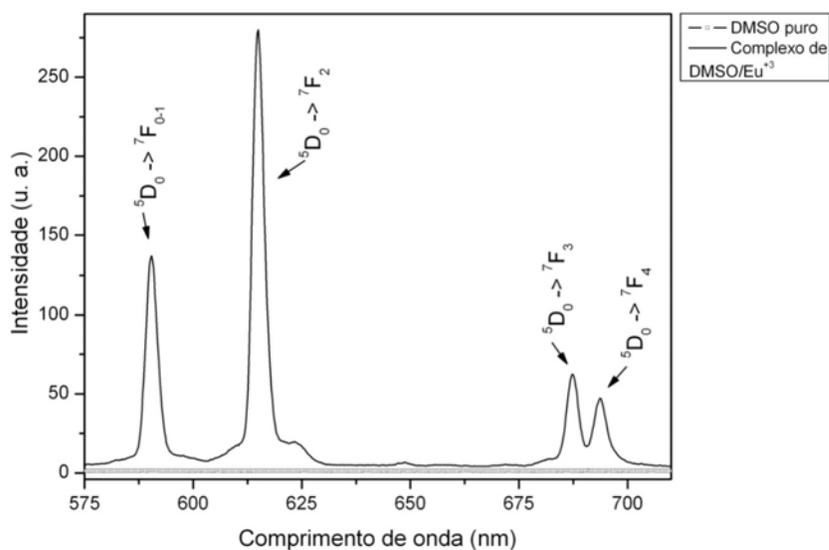


Figura 28: Espectros de PL do DMSO puro e do complexo de DMSO/ Eu^{+3} . $\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$.

Observa-se nos complexos ACAC/Eu⁺³ e DMSO/Eu⁺³ as bandas do comportamento de fotoluminescência dos íons de Eu⁺³ que são conhecidas e atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$. Nota-se também que essas emissões são características dos complexos e não do ligante.

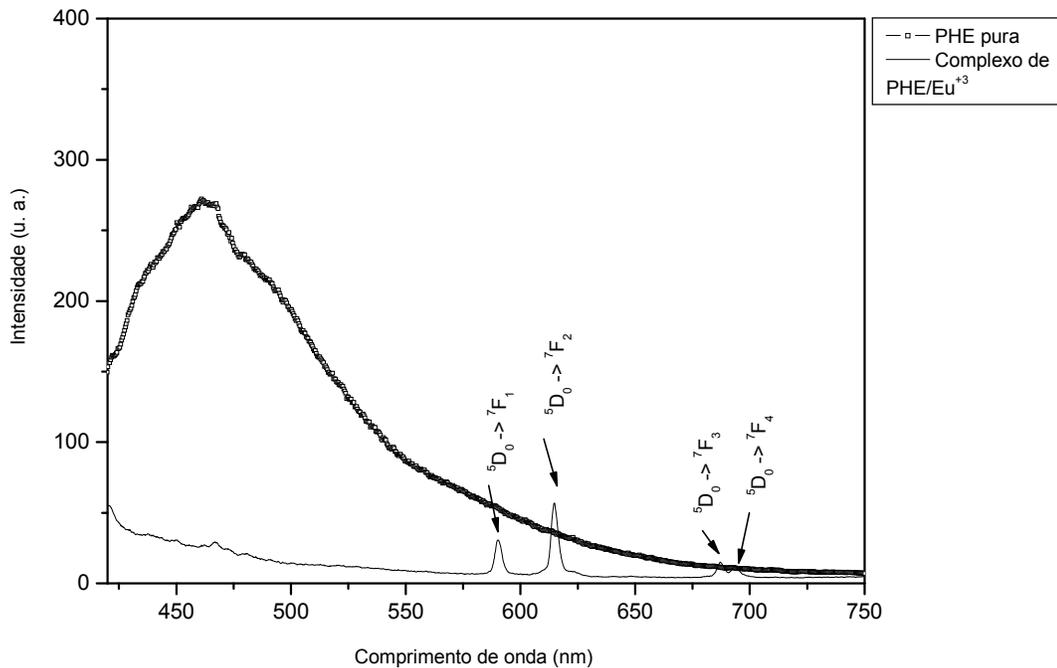


Figura 29: Espectros de PL da PHE pura e do complexo PHE/Eu⁺³. $\lambda_{exc} = 395$ nm.

No espectro de emissão do complexo PHE/Eu⁺³, Figura 29, os picos podem ser vistos em 591, 614, 686 e 693 nm, respectivamente. As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ estão superpostas. A transição de maior intensidade é a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (614 nm). É importante observar que o ligante PHE puro apresenta larga banda de emissão (abaixo de 650 nm) quando excitado no mesmo comprimento de onda. Contudo, no complexo, essas bandas de emissão não são observadas e somente as emissões relativas às bandas do európio podem ser observadas. No complexo, a PHE transfere a energia absorvida aos íons Eu⁺³. O gráfico da Figura 30 mostra ainda que a fenilalanina não contribui significativamente para o alargamento dos picos de emissão.

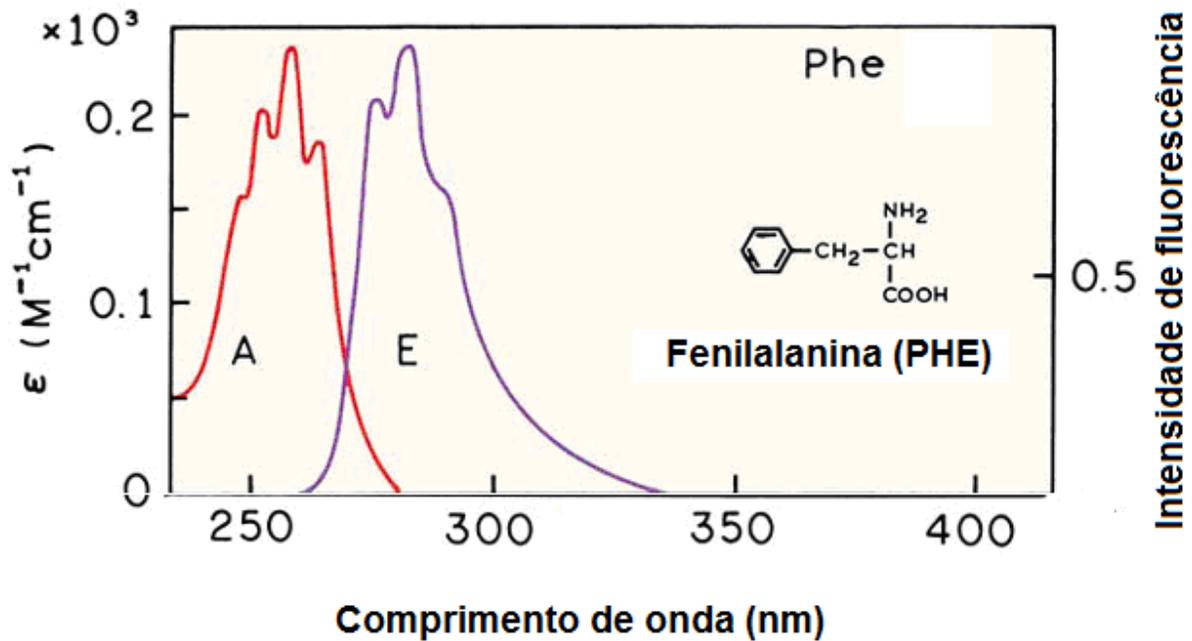


Figura 30: Espectro de absorção (A) e emissão (E) da fenilalanina em solução aquosa de pH 7,0. $\lambda_{exc} = 250$ nm. ³³

Os espectros de absorção e emissão para a fenilalanina em solução aquosa com pH 7,0 são mostrados na Figura 30. A energia absorvida pela PHE é freqüentemente transferida a outros sistemas próximos. A PHE em solução mostra a absorção e emissão em comprimentos de onda mais baixos (λ_{em} máximo em 282 nm) que em filmes finos (λ_{em} máximo em 475 nm). O deslocamento das bandas do ligante em filme não pode ser atribuído à interações com o substrato de silício, uma vez que medidas realizadas com o pó mostraram comportamento semelhante.

4.2.2. Caracterização dos filmes de PA6 dopados com complexos de európio

4.2.2.1. Caracterização estrutural

Foram feitas análises de infravermelho com transformada de Fourier para os filmes de poliamida 6 (virgem) e dopados com os diferentes complexos de Eu^{+3} . Dessa maneira, determinou-se a inserção dos complexos na matriz polimérica, identificando os

sinais característicos dos grupos funcionais dos complexos. Além de observar a presença dos grupos funcionais, é possível avaliar a interação do íon com os ligantes e a influência da matriz polimérica. Os deslocamentos nas bandas de absorção do FTIR significam mudanças nas forças de ligação.

Os espectros de infravermelho dos filmes virgem, dopado com complexo de ACAC/Eu⁺³ e filmes somente com complexo de ACAC/Eu⁺³, Figura 31, mostram que a poliamida 6 (PA6) dopada apresenta as bandas de absorção no infravermelho características do ACAC/Eu⁺³ sobrepostas às bandas de absorção da matriz (PA6).

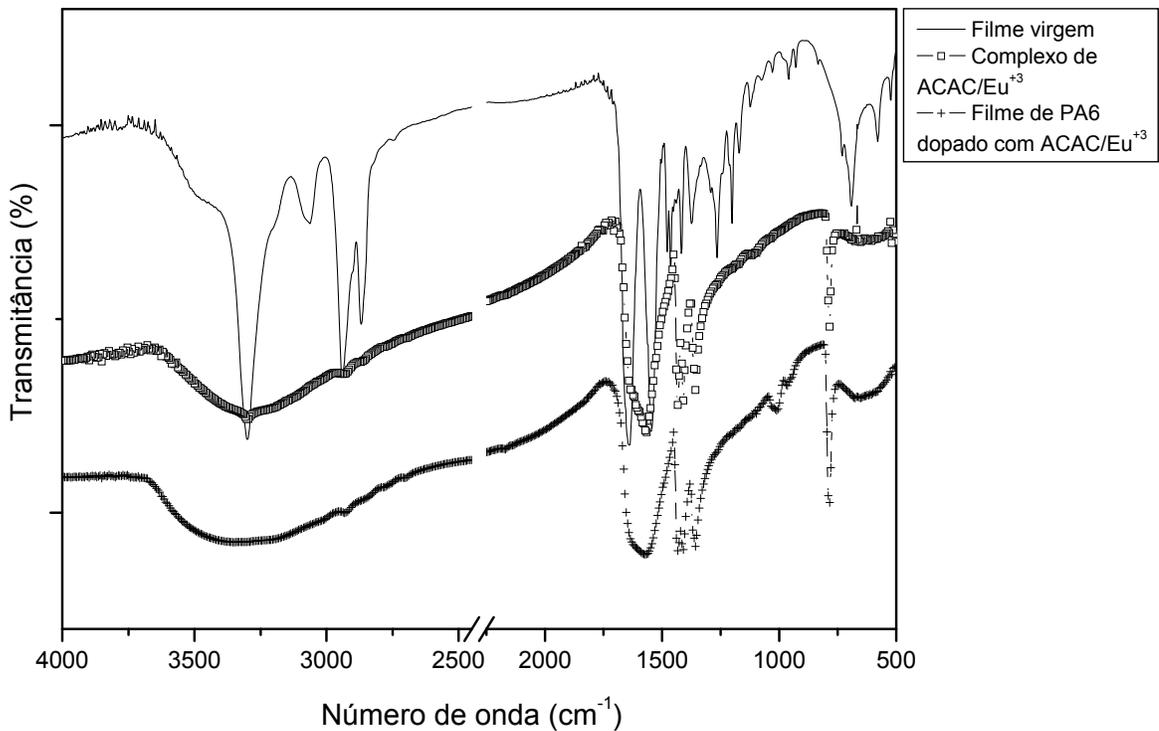


Figura 31: Espectro de infravermelho com transformada de Fourier dos filmes de PA6 pura, PA6 dopada com complexo de ACAC/Eu⁺³ e dos filmes do complexo de ACAC/Eu⁺³.

Os espectros Raman dos filmes dopados com complexo de ACAC/Eu⁺³ e do complexo de ACAC/Eu⁺³, Figura 32, mostram que o polímero dopado apresenta forte fluorescência em 639 nm, o que dificulta as análises de grupos funcionais.

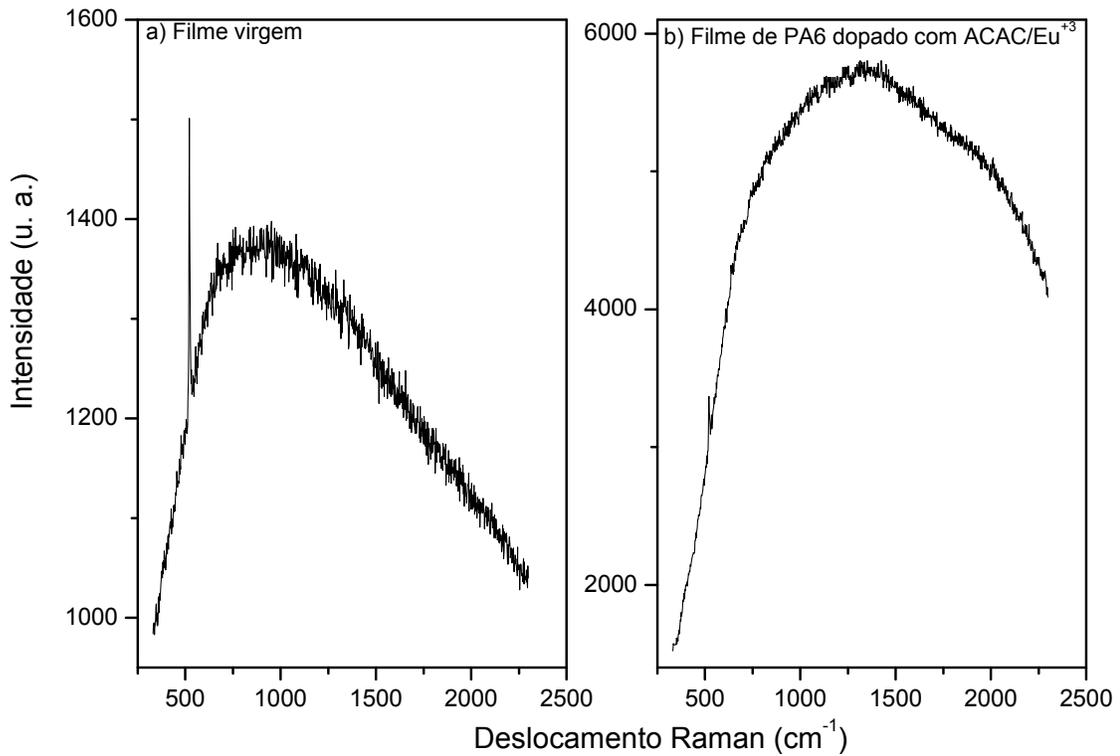


Figura 32: Espectros Raman dos filmes finos a) virgem; b) PA6 dopado com complexo de ACAC/Eu⁺³.

Os espectros de infravermelho dos filmes de PA6 pura, PA6 dopada com complexo de DMSO/Eu⁺³ e filme do complexo de DMSO/Eu⁺³, Figura 33, mostram claramente a inserção do complexo no filme de poliamida 6.

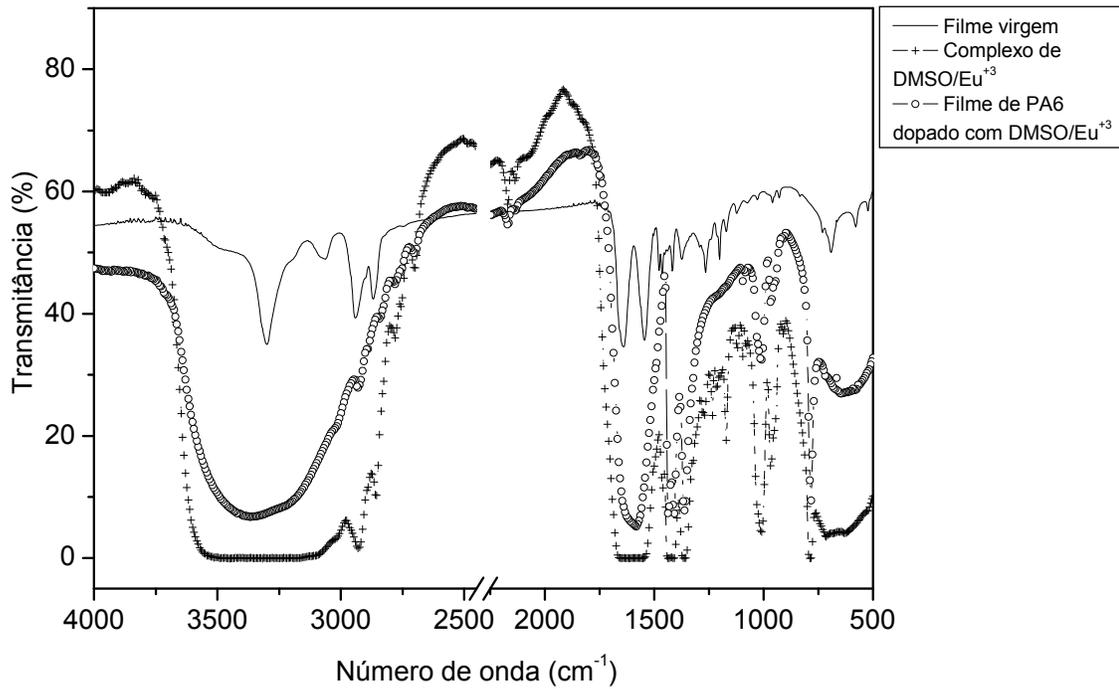


Figura 33: Espectro de infravermelho com transformada de Fourier dos filmes de PA6 pura, PA6 dopada com complexo de DMSO/Eu⁺³ e dos filmes do complexo de DMSO/Eu⁺³.

O espectro Raman é mostrado na Figura 34. A intensidade da banda aumenta muito no polímero dopado em relação ao polímero virgem. A forte luminescência, contudo, não permite que maiores detalhes sejam observados.

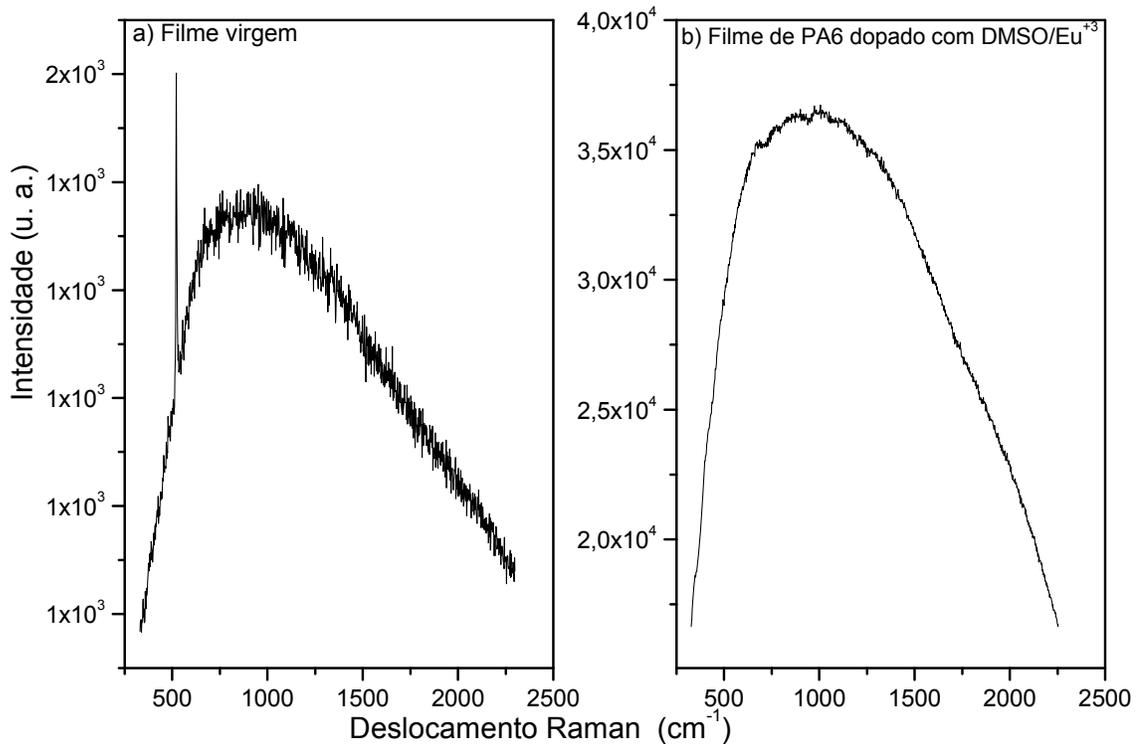


Figura 34: Espectro Raman dos filmes finos a) virgem; b) PA6 dopado com complexo DMSO/Eu⁺³.

A Figura 35 mostra o espectro de infravermelho dos filmes de PA6 pura, PA6 dopada com complexo de PHE/Eu⁺³ e filme do complexo de PHE/Eu⁺³. Assim como nos espectros dos filmes do polímero dopado com os complexos de DMSO/Eu⁺³ e ACAC/Eu⁺³, a fenilalanina foi inserida com sucesso na matriz de PA6.

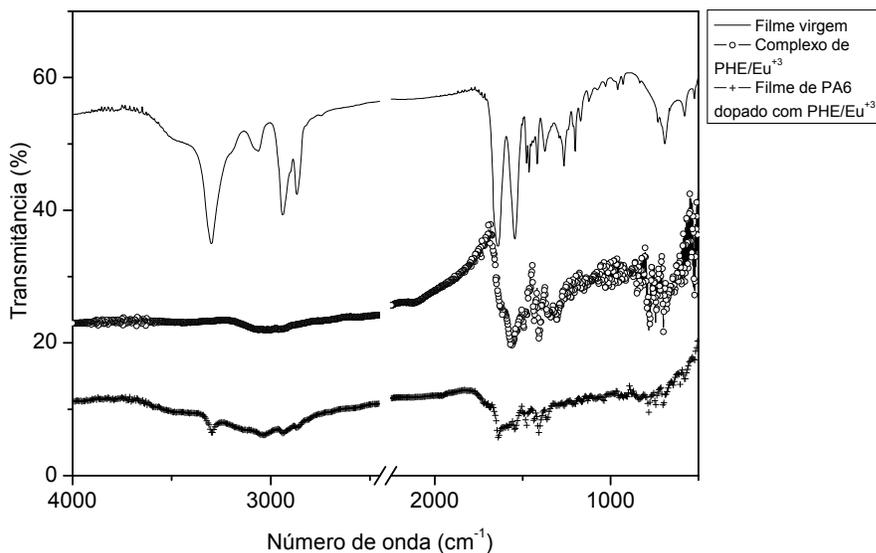


Figura 35: Espectro de infravermelho com transformada de Fourier dos filmes de PA6 pura, PA6 dopada com complexo de PHE/Eu⁺³ e dos filmes do complexo de PHE/Eu⁺³.

A Figura 36 mostra o espectro Raman de PA6 comparados com os filmes finos de PA6 dopados com complexo de PHE/Eu⁺³.

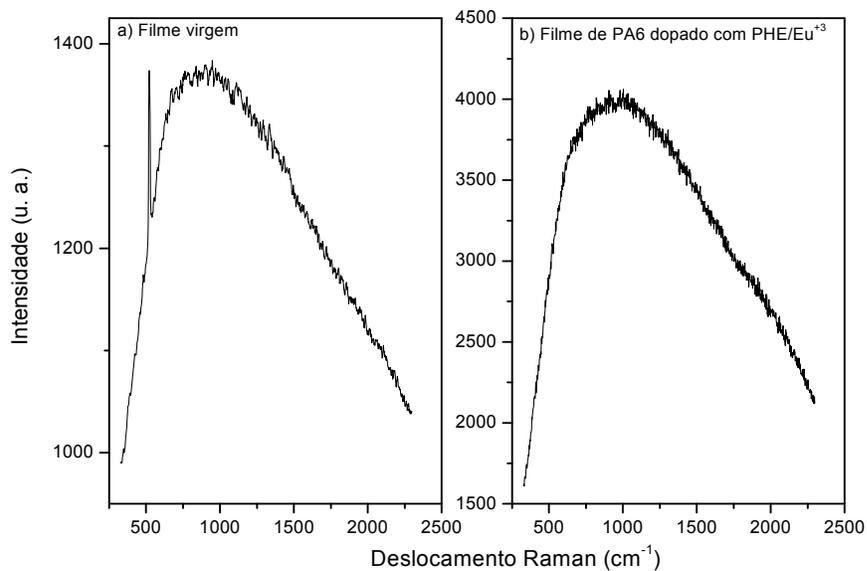


Figura 36: Espectro Raman dos filmes finos a) virgem; b) PA6 dopado com complexo de PHE/Eu⁺³.

Mais uma vez os filmes dopados tiveram uma fluorescência superior aos filmes de PA6, indicando que o complexo age aumentando a fluorescência na região de 500-2000 cm^{-1} (quando excitado a 639 nm).

4.2.2.2. Caracterização do comportamento fotoluminescente

A Figura 37 mostra os espectros de emissão para os filmes finos de PA6 dopados com complexo de PHE/ Eu^{+3} obtidos em diferentes comprimentos de onda de excitação. Foi selecionado o comprimento de onda de excitação que produziu um espectro de emissão com maior intensidade. $\lambda_{\text{exc}}=395$ nm.

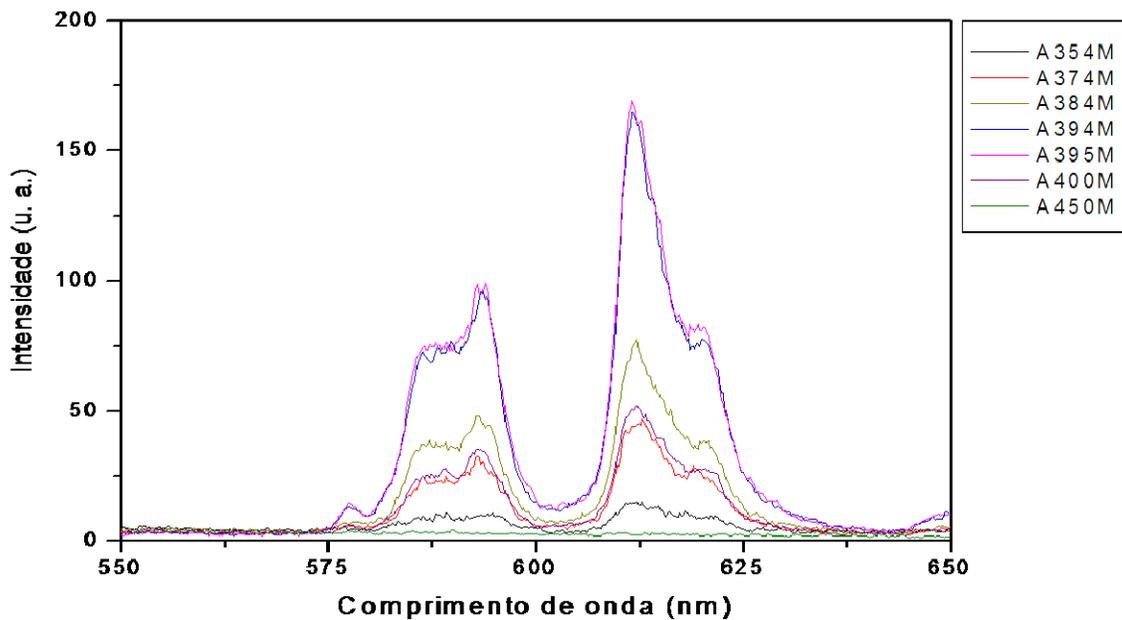


Figura 37: Espectros de emissão para os filmes finos de PA6 dopados com complexo de PHE/ Eu^{+3} com diferentes comprimentos de onda de excitação.

As Figuras 38, 39 e 40 mostram os espectros de emissão dos filmes de poliamida 6 pura, complexos de európio e filmes de poliamida dopada com complexos de európio na região de 575 a 725 nm. O filme de poliamida não apresenta emissão nessa zona quando excitado a 395 nm.

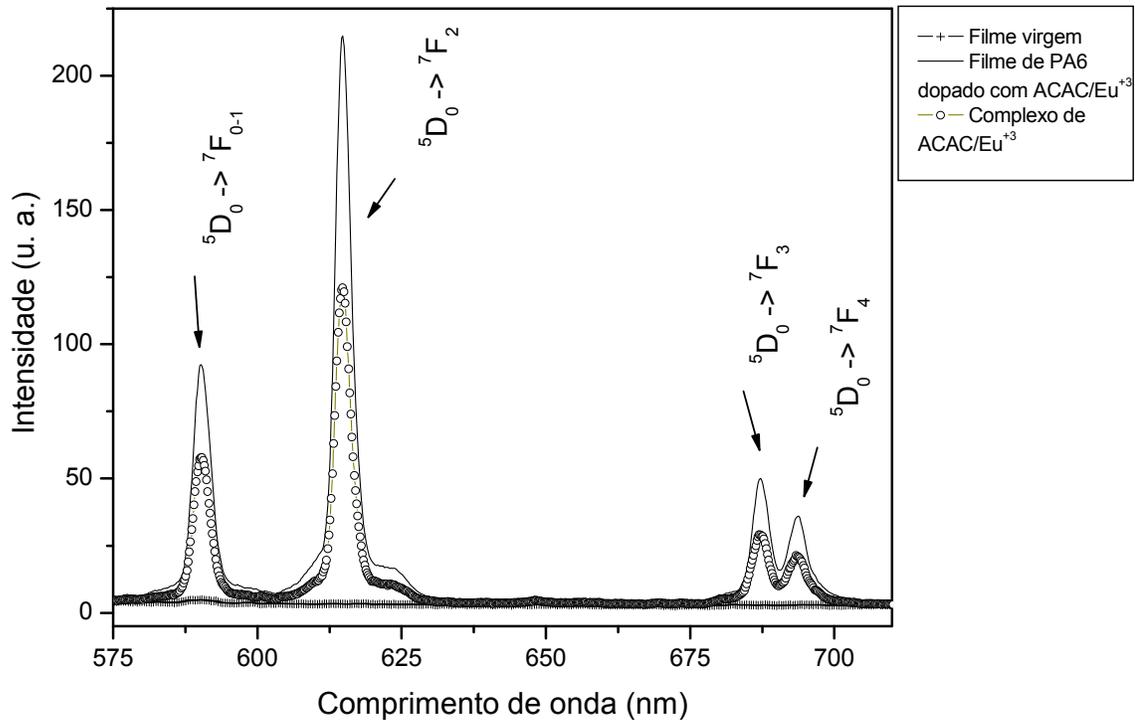


Figura 38: Espectros de emissão dos filmes de poliamida 6 pura e dopada e dos filmes dos complexos de ACAC/Eu⁺³. $\lambda_{exc} = 395$ nm.

Claramente todos os filmes dopados possuem transições características de európio. As figuras mostram que todos os filmes de poliamida dopados com complexo de európio apresenta uma intensidade de emissão maior que a observada nos filmes dos complexos puros.

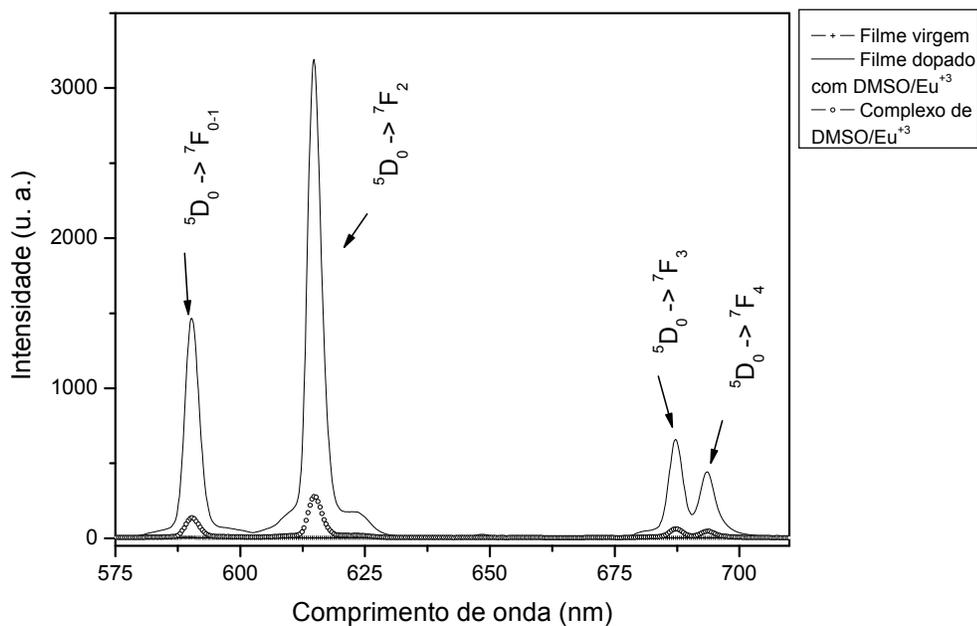


Figura 39: Espectros de emissão dos filmes de poliamida 6 pura e dopada e dos filmes dos complexos de DMSO/Eu⁺³. $\lambda_{exc}=395$ nm.

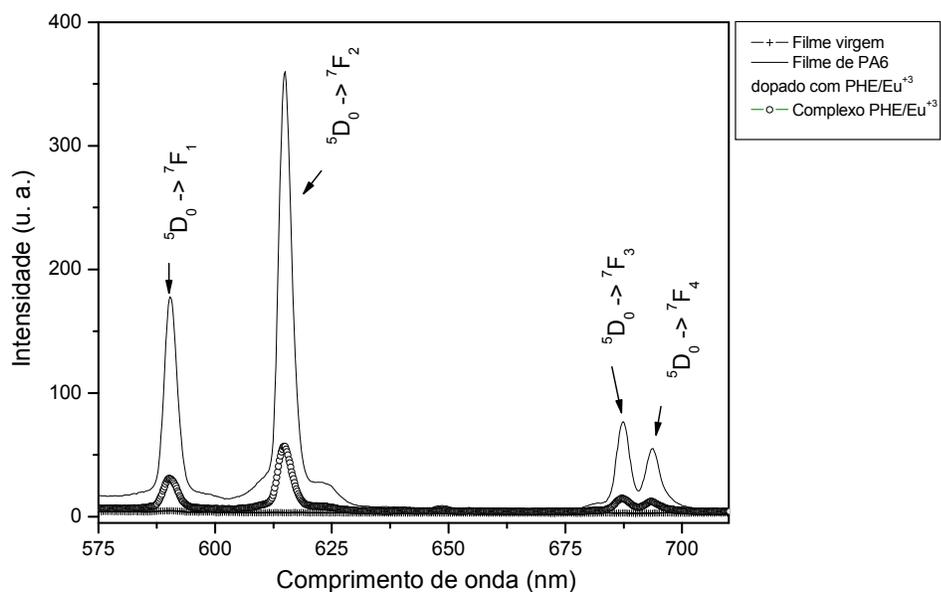


Figura 40: Espectros de emissão dos filmes de poliamida 6 pura e dopada e dos filmes dos complexos de PHE/Eu⁺³. $\lambda_{exc}=395$ nm.

Observa-se que a maior intensidade é verificada nos filmes finos de DMSO/Eu⁺³.

Em alguns casos a matriz interfere na emissão e não se observam mais sinais típicos de terras raras e sim bandas bastante alargadas provenientes somente da emissão dos ligantes ou da influência da matriz, que pode interferir no processo de transferência de energia, fazendo o complexo desativar de outras formas. Contudo, para nenhum dos complexos estudados, existe efeito de matriz. Esse resultado é interessante, uma vez que o polímero dopado pode agregar às suas propriedades mecânicas e elevada resistência química, que é o caso da poliamida, as propriedades de emissão dos complexos.

5. Conclusões

Nesse trabalho investigamos a dopagem de poliamida 6 com os propósitos de: a) promover a nucleação de nanocristais de índio na matriz polimérica; b) inserção de complexos de terras raras. Foram apresentados os diferentes estudos sobre esse tema que justificaram a investigação e também foram abordados os conhecimentos básicos envolvendo a fotoluminescência e as propriedades dos materiais utilizados.

A literatura atual mostra que a obtenção de filmes finos poliméricos dopados com propriedades fotoluminescentes é abordada da seguinte forma:

- síntese de polímeros, através da inserção de grupos laterais às cadeias poliméricas e/ou modificação das cadeias poliméricas;
- inserção de nanocristais que, por efeito quântico (pontos quânticos), emitem luz. A literatura mostra que o tamanho do cristal e a estabilidade de fases é um ponto importante ao se utilizar essa técnica;
- dopagem da matriz polimérica com compostos orgânicos fotoluminescentes ou complexos metálicos para conferir ao polímero as propriedades do dopante.

Neste trabalho foi abordada a obtenção de nanoestruturas de índio através da inserção na matriz polimérica por implantação iônica e inserção de In^{+3} , para ser complexado pelo polímero através das ligações com o grupo $\text{C} = \text{O}$ da poliamida.

Os estudos de simulação da implantação iônica de índio na PA6 mostraram ser um caminho inviável por provocar danos irreversíveis na matriz. Esses danos, decorrentes da perda de hidrogênio principalmente, podem provocar a formação de estruturas insaturadas que agem reabsorvendo a radiação emitida.

A inserção de índio através da dopagem do polímero, diretamente com sal do metal, mostrou que não há ligação entre este e a matriz, embora o metal estivesse presente. A falta de correlação entre a intensidade de fotoluminescência observada e a concentração de solução de dopante sugerem a perda do íon pela matriz.

Na segunda parte, relativa à dopagem da PA6 com complexos de európio, foi observada a formação de complexos para todos os ligantes utilizados. Todos os complexos apresentaram os picos de emissão característicos do íon Eu^{+3} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$). O ligante que apresentou maior fotoluminescência foi o DMSO. A fenilalanina pura fornece uma banda larga de emissão, quando excitada a 395 nm. No complexo, a

fenilalanina passa a se comportar de modo distinto permitindo que sejam observados os picos característicos do íon európio. Uma estrutura foi sugerida para explicar a formação do complexo de fenilalanina e európio. Essa proposta prevê que a fenilalanina se liga ao íon Eu^{+3} através de ligações covalentes com o grupo carboxilato do aminoácido.

Os complexos foram inseridos com sucesso na matriz polimérica. Os filmes finos obtidos de PA6 dopados com complexos de Eu^{+3} apresentaram luminescência semelhante ao complexo, porém de maior intensidade. Não foram observados alargamentos nos picos de emissão do íon Eu^{+3} nesses filmes.

Concluiu-se que a poliamida 6 é um polímero que pode ser utilizado com esses complexos por não apresentar efeitos de matriz.

6. Sugestão para trabalhos futuros

Os estudos realizados permitem que algumas proposições possam ser efetuadas.

A poliamida 6 é um polímero com elevada estabilidade térmica. É importante investigar se a inserção dos complexos de Eu^{+3} afetam a estabilidade térmica desse material.

A caracterização rigorosa do complexo de PHE/ Eu^{+3} faz-se necessária, pois assim, a proposta da estrutura poderá ser validada. Essa caracterização envolverá técnicas de RMN de ^1H e ^{13}C , difração de raios X de alto ângulo (WAXS) e fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX).

Um aspecto que poderá ser melhorado na caracterização das amostras diz respeito as análises de Espectroscopia Raman. É importante realizar essa investigação utilizando os comprimentos de onda de 488 e 514 nm que, segundo Dhamelincourt e Ramirez ⁴¹, produz espectros sem bandas de fluorescência.

É importante verificar se o íon európio (na forma de cloreto ou nitrato), misturado à poliamida, apresentaria a mesma luminescência. Verificaríamos assim se o grupo carboxila e o amino residual deste polímero complexaria da mesma forma o íon európio.

Avaliar a rugosidade dos filmes finos dopados e não dopados e também, realizar medidas de tempo de meia vida e rendimento quântico.

REFERÊNCIAS

-
- ¹ Khan, M. A. K.; Long, Y. T.; Schatte, G.; *Analytical Chemistry*. **2007**, *79*, 2877. Surface Studies of Aminoferrocene Derivatives on Gold: Electrochemical Sensors for Chemical Warfare Agents.
- ² Ma Z., Lu S.; Fan Q. L.; Qing C. Y.; Wang Y. Y.; Wang P.; *Polymer*. **2006**, *47*, 7382. Synthesis, characterization, and energy transfer properties of benzothiadiazole-based hyperbranched polyfluorenes.
- ³ Udayakumar D.; Adhikari A. V.; *Synthetic Metals*. **2006**, *156*, 1168. Synthesis and characterization of new light-emitting copolymers containing 3,4-dialkoxythiophenes.
- ⁴ Romdhane, S.; Marai, F.; Hassine, L.; Fève, J. L.; Roussel, J.; Majdoub, M.; Bouchriha, H.; *Synthetic Metals*. **2003**, *139*, 245. UV and white electroluminescence in AVB polymer.
- ⁵ Wang, X. J.; Andersson, M. R.; Thompson, M. E.; Inganäs, O.; *Synthetic Metals*. **2003**, *137*, 1019. Electrophosphorescence from polythiophene blends light-emitting diodes.
- ⁶ Calus S.; Gondek E.; Danel A.; Jarosz B.; Kityk A. V.; *Optics Communications*. **2007**, *271*, 16. Photoluminescence of 1,3-Diphenyl-1*H*-pyrazolo[3,4-*b*]quinoline and its derivatives: Experiment and quantum chemical simulations.
- ⁷ He Z.; Danel A.; Milburn G. H. W.; *Journal of Luminescence*. **2007**, *605*, 122. Thin-layer photoluminescence and electroluminescence observed from pyrazoloquinoline-doped polymer matrices.

-
- ⁸ Calzado E. M.; Villalvilla, J. M.; Boj, P. G.; Quintana J. A.; Díaz-García M. A.; *Organic Electronics*. **2006**, *7*, 319. Concentration dependence of amplified spontaneous emission in organic- based waveguides.
- ⁹ Machida S.; Sugihara T.; Masuo S.; Itaya A.; *Thin Solid Films*. **2008**, *516*, 2382. Photoluminescence properties of dye-doped polymer multilayer films with periodic structure.
- ¹⁰ Gotoh Y.; Kanno T.; Fujimori Y.; Ohkoshi Y.; Nagura M.; Akamatsu K.; Deki S.; *Polymer Journal*. **2003**, *35*, 960. Introduction of Ag and Ag₂S Nanoparticles into Nylon 6 Film and Fiber.
- ¹¹ Akamatsu K.; Tsuboi N.; Hatakenaka Y.; Deki S.; *J. Phys. Chem. B*. **2000**, *104*, 10168. In Situ Spectroscopic and Microscopic Study on Dispersion of Ag Nanoparticles in Polymer Thin Films.
- ¹² Lee J. ; Yang B. ; Li R. ; Seery T. ; Papadimitrakopoulos F.; *J. Phys. Chem. B*. **2007**, *111*, 81. Poly(allylamine)-Encapsulated Water-Soluble CdSe Nanocrystals.
- ¹³ Du G., Avlyanov J.; Wu C. Y.; Reimer K. G.; Benatar A.; MacDiarmid A. G.; Epstein A. J.; *Synthetic Metals*. **1997**, *85*, 1339. Inhomogeneous Charge Transport in Conducting Polyaniline.
- ¹⁴ Stepanov A. L.; Abdullin S. N.; Khaibullin I. B.; *Journal of Non-Crystalline Solids*. **1998**, *223*, 250. Optical properties of polymer layers with silver particles.
- ¹⁵ Giuffrida S.; Condorelli G. G.; Costanzo L. L.; Ventimiglia G.; Mauro A.; Fragala I. L.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **2008**, *195*, 215. In situ synthesis of photoluminescent films of PVC, doped with Ce³⁺ ion.

-
- ¹⁶ Bonzanini R.; Dias D. T.; Girotto E. M.; Muniz E. C.; Baesso M. L.; Caiut J. M. A.; Messaddeq Y.; Ribeiro S. J. L.; Bento A. C.; Rubira A. F.; *Journal of Luminescence*. **2006**, *117*, 61. Spectroscopic properties of polycarbonate and poly(methyl methacrylate) blends doped with europium (III) acetylacetonate.
- ¹⁷ Liu Y.; Li J.; Li C.; Song J.; Zhang Y.; Peng J.; Wang X.; Zhu M.; Cao Y.; Zhu W.; *Chemical Physics Letters*. **2007**, *433*, 331. Highly efficient sharp red electroluminescence from europium complex-doped poly(9,9-dioctylfluorene) devices.
- ¹⁸ Urban, M.W.; *Polymer reviews*. **2006**, *46*, 329. Intelligent polymeric coatings: current and future advances.
- ¹⁹ Kale S. S.; Jadhav K. R.; Patil P. S.; Gujar T. P.; Lokhande C. D.; *Materials Letters*. **2005**, *59*, 3007. Characterizations of spray-deposited lanthanum oxide (La₂O₃).
- ²⁰ Espuche E.; David L.; Rochas C.; Afeld J. L.; Compton J. M.; Thompson D. W.; Thompson D. S.; Kranbuehl D. E.; *Polymer*. **2005**, *46*, 6657. In situ generation of nanoparticulate lanthanum(III) oxide-polyimide films: characterization of nanoparticle formation and resulting polymer properties.
- ²¹ Kelkar D. S.; Balasubramanian V.; Kurup M. B.; *Polymer International*. **1997**, *42*, 393. Electrical and structural properties of Ar⁺ implanted nylon-6 films.
- ²² Ricky K. Y.; Fu I. T. L.; Cheung Y. F.; Mei C. H.; Shek G. G.; Siu P. K.; Chu, W. M.; Yang Y. X.; Leng Y. X.; Huang X. B.; Tian S. Q.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. **2005**, *237*, 417. Surface modification of polymeric materials by plasma immersion ion implantation.
- ²³ San J.; Wang Z.; Li S.; Liu J.; *Surface & Coatings Technology*. **2006**, *200*, 5245. Nano-hardness and wear properties of C-implanted Nylon 6.

²⁴ <http://pt.wikipedia.org/wiki/Poliamida>; acessado em janeiro de 2009.

²⁵ Polymer Data Handbook; 1999; Oxford University Press.

²⁶ [http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%8Dndio_\(elemento_qu%C3%ADmico\)](http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%8Dndio_(elemento_qu%C3%ADmico)), acessado em fevereiro de 2009.

²⁷ Ferreira, Elizabeth. *Uso de espuma de poliuretano na extração de índio de meio iodeto*. 2003. 107 f. Tese (Doutorado em Química)-Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.

²⁸ [http://en.wikipedia.org/wiki/Indium\(III\)_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Indium(III)_oxide), acessado em fevereiro de 2009.

²⁹ Abrão, A. Química e Tecnologia das Terras Raras. Série de tecnologia mineral n° 66. CETEM/CNPq; Rio de Janeiro, 1994.

³⁰ Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K. and Rana, R. S., "A Systematic Analysis of the Spectra of the Lanthanides Doped into Single Crystal LaF₃"; Argonne National Laboratory, Report, ANL 88/8 (1988).

³¹ <http://www.fis.puc.cl/~spm/public/fiz3600/2001/mp-JuanAguillera.pdf>. Acessada em novembro de 2004.

³² <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/pl.pdf>, acessado em outubro de 2004.

³³ Joseph R. Lakowicz; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Third Edition; University of Maryland School of Medicine, Baltimore, Maryland, USA; 2006. 961p.

³⁴ Berlman IB. 1971. *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*, 2nd ed. Academic Press, New York.

-
- ³⁵http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/PRG_0599.EXE/6260_3.PDF?NrOcoSis=17441&CdLinPrg=pt, acessado em janeiro de 2009.
- ³⁶ Baur J.; M. Rubner, J.; Reynolds, S. Kim. *Langmuir*. **1999**, *15*, 6460. Forster energy transfer studies of polyelectrolyte heterostructures containing conjugated polymers: a means to estimate layer interpenetration.
- ³⁷ Ziegler J.F.; Biersack J.P.; Littmark U.; *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Vol. 1, Pergamon, New York, 1985.
- ³⁸ R.G. Charles, A. Perrotto, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*. **1964**, *26*, 373. Rare earth dibenzoylmethides preparation, dehydration and thermal stability.
- ³⁹ Silverstein, Robert et al. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 1ª edição. Editora LTC. 2006. 508p.
- ⁴⁰ Martens W. N., Frost R. L., Kristof, J., Klopogge J. T., *Journal of Raman Spectroscopy*, 2002, *33*, 84. Raman spectroscopy of dimethyl sulphoxide and deuterated dimethyl sulphoxide at 298 and 77 K.
- ⁴¹ Dhamelincourt P., Ramirez F. J., *Applied Spectroscopy*, **1993**, *47*, 4. Polarized micro-Raman and FTIR spectra of L-glutamine.
- ⁴² Silverstein, R. M.; Francis, F. X.; Aguiar, P. F.; Alencastro, R. B.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; 6ª Ed.; LTC Editora, New York (2000).
- ⁴³ Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5 Ed. Bookman, 2002.

⁴⁴ Mendham, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M. J. K. V. *Análise Química Quantitativa*. 6 Ed. Rio De Janeiro: LTC Editora, 2002.

⁴⁵ Harris, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 6ª Ed. LTC, 2005.

⁴⁶ Ono, L. K. *Reprodução da Experiência: Interferômetro de Michelson*. Instituto de Física da USP - Introdução à Óptica, 2004.

⁴⁷ Gendreau, R. M. *Spectroscopy In The Biomedical Sciences*, Boca Raton: CRC Press, 1986.

⁴⁸ Borin, A. *Aplicação de Quimiometria e Espectroscopia no Infravermelho no Controle de Qualidade de Lubrificantes*. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, São Paulo, SP, Brasil, 2003.

⁴⁹ Sala, O. ; Bassi, D. ; Santos, P. S.; Hase, Y.; Forneris, R.; Temperini, M. L. A.; Kawano Y.; *Espectroscopia Raman - Princípios e aplicações*, São Paulo, (1984).