

UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA

JHONATAN MIGUEL SILVA

**“NANOCOMPÓSITO DE NFC/LAPONITA® UTILIZADO COMO SUPORTE NA
PRODUÇÃO DE FILMES LUMINESCENTES COM COMPLEXO Eu (III) – LIGANTE
2-THENOILTRIFLUOROACETONA (TTA).”**

ARARAQUARA

2018

JHONATAN MIGUEL SILVA

**“NANOCOMPÓSITO DE NFC/LAPONITA[®] UTILIZADO COMO SUPORTE NA
PRODUÇÃO DE FILMES LUMINESCENTES COM COMPLEXO Eu (III) – LIGANTE
2-THENOILTRIFLUOROACETONA (TTA).”**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Sídney José Lima
Ribeiro

Co-orientador: Prof. Dr. Hernane da Silva
Barud

ARARAQUARA

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

S586n Silva, Jhonatan Miguel
Nanocompósito de NFC/Laponita utilizado como suporte na produção de filmes luminescentes com o complexo Eu (III) - ligante 2-Thenoiltrifluoroacetona (TTA) / Jhonatan Miguel Silva. – Araraquara : [s.n.], 2018
115 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Sidney José Lima Ribeiro
Coorientador: Hernane da Silva Barud

1. Celulose. 2. Luminescência. 3. Argila. 4. Nanocompósitos (Materiais). 5. Európio. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

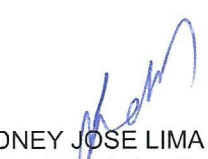
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "NANOCOMPÓSITOS NFC/LAPONITA® UTILIZADOS COMO SUPORTES NA PRODUÇÃO DE FILMES LUMINESCENTES COM O COMPLEXO Eu (III) – 2- THENOILTRIFLUORACETONA (TTA)"

AUTOR: JHONATAN MIGUEL SILVA

ORIENTADOR: SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO

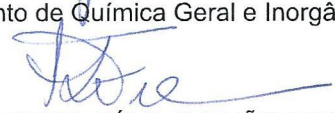
COORIENTADOR: HERNANE DA SILVA BARUD

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



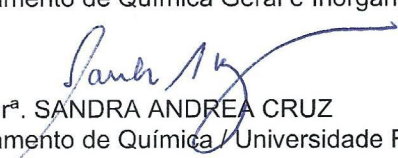
Prof. Dr. SIDNEY JOSE LIMA RIBEIRO

Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof^a. Dr^a. REGINA CÉLIA GALVÃO FREM

Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara



Prof^a. Dr^a. SANDRA ANDREA CRUZ

Departamento de Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAr - São Carlos

Araraquara, 23 de abril de 2018

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO:

Nome: Jhonatan Miguel Silva

Nome em citações bibliográficas: Silva, J. M; Silva, Jhonatan, M.

ENDEREÇO PROFISSIONAL:

Instituto de Química Unesp, Depto. Química Geral e Inorgânica. Unesp - Campus de Araraquara. Rua Professor Francisco Degni, s/n , Jardim Quitandinha, CEP: 14.800-900 - Araraquara, SP.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/ TITULAÇÃO:

Técnico em Mecânica – ETEC. Dr. Júlio Cardoso (Industrial) – Conclusão: 2011

Bacharelado em Química – Universidade de Franca – Conclusão: 2015

Licenciatura em Química (modalidade R2 – EAD) – Universidade de Franca – Conclusão: 2016

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA:

Artigo completo publicado em periódico:

GILBERTO, THALES J; MARÇAL, LIZIANE ; SILVA, JHONATAN M. ; ROCHA, LUCAS A. ; CIUFFI, KATIA J. ; FARIA, EMERSON H. ; NASSAR, EDUARDO J. . Hybrid Materials Based on Bentonite Functionalized with Amine Groups via the Hydrolytic Sol-Gel Method. Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso) **JCR**, v. 27, p. 933-940, 2015.

Trabalhos publicados em anais de eventos:

SILVA, J. M.; CIUFFI, K. J. ; NASSAR, E. J. ; SILVA, T. H. ; CALEFI, P. S. ; FARIA, E. H. . Novo material multifuncional aplicado a remoção de corantes de uso industrial. In: X Encontro Brasileiro de Adsorção, 2014, Guarujá. 10º Encontro Brasileiro de Adsorção - Livro de Programação e Resumos, 2014. v. 1. p. 252-252.

Apresentação de trabalho e/ou palestra:

SILVA, J. M; RIBEIRO, S. J. L; BARUD, H. S; MENEGUIN, A. B; CONSTANTINO, V. R.L; Obtenção de filmes Bio-nanocompósitos a base de nanofibras de celulose e Laponita: Um novo material multifuncional? 4ª Reunião sobre argilas aplicadas 2018. (Recebeu uma menção honrosa pela apresentação do trabalho na forma de painel)

SILVA, J. M; RIBEIRO, S. J. L; BARUD, H. S; CONSTANTINO, V. R.L; Filme Luminescente a base de nanoceluloses e Laponita intercalada com complexos de Eu(III)-ligante- β -dicetonados. 4ª Reunião sobre argilas aplicadas 2018. (apresentação de Painel).

MENEGUIN, A. B; PACHECO, G; SILVA, J.M; BARUD, H. S; SILVA-FILHO, E. C; Eficácia da Paligorskita como adsorvente do fármaco methionidazol e seu impacto no controle de liberação a partir de celulose bacteriana. 4ª Reunião sobre argilas aplicadas 2018. (apresentação de Painel)

SILVA, J. M; RIBEIRO, S. J. L; BARUD, H. S; Bio-nanocomposite based on cellulose nanofibers and Laponite intercalated with of Eu (III)- β -diketones ligand. 10th International Conference of Nanophotonics 2017. (Apresentação de Painel).

SILVA, J. M; RIBEIRO, S. J. L; BARUD, H. S; CONSTANTINO, V. R.L; Obtenção de filmes nanocompósitos a base de nanofibras de cellulose/Laponita®. 3º Reunião sobre argilas aplicadas, 2017. (Apresentação de Painel).

SILVA, J. M; CIUFFI, K. J; NASSAR, E. J; SILVA, T. H; CALEFI, P. S. ; FARIA, E. H; Estudo da influência do pH na adsorção de corantes industriais em caulinita modificada. VII Encontro PIBIC, PIBIT, CNPq, PIBIC-EM e PIBID, 2014. (Apresentação de Palestra/Painel)

SILVA, J. M; CIUFFI, K. J; NASSAR, E. J; CALEFI, P. S. ; FARIA, E. H; Novo material multifuncional aplicado a remoção de corantes. CONIC, 2014. (Apresentação de Painel).

SILVA, J. M; CIUFFI, K. J. ; NASSAR, E. J. ; SILVA, T. H. ; CALEFI, P. S. ; FARIA, E. H. . Novo material multifuncional aplicado a remoção de corantes de uso industrial, X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014. (Apresentação de Painei).

SILVA, J. M; CIUFFI, K. J. ; NASSAR, E. J. ; FARIA, E. H. ; CALEFI, P. S; Caulinita funcionalizada com tris(hidróximetil)aminometano para a adsorção de corantes. VI Encontro de Iniciação Científica PIBIC/ PIBIC-EM/ PIBITI CNPq, 2013. (Apresentação de Palestra/Painei).

A Deus e seus espíritos superiores, em especial meu anjo da guarda, dedico-lhes este trabalho. Dedico também à minha esposa e filho (Vinícius), aos meus pais, irmãos e amigos que pacientemente me apoiaram nesta etapa.

AGRADECIMENTOS

Nem com todas as folhas desta dissertação eu conseguiria demonstrar minha gratidão as diversas pessoas que de certa forma tornaram possível a conclusão deste trabalho.

À minha esposa Samanta, meus pais Lúcia e José Antônio, a minha sobrinha Maria Clara, meus irmãos Michelle e Juliano, que diretamente me apoiaram nesta etapa, me guiando sempre para chegar onde cheguei, fica aqui registrado minha eterna gratidão. Ainda no cerne dos agradecimentos emotivos, sou grato aos meus sogros Conceição e Adalberto e aos meus amigos e antigos professores (Tony Queirós e Emerson de Faria), os quais me fizeram ver o mundo por outra perspectiva.

Agradeço também aos meus orientadores Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro e Prof. Dr. Hernane Barud, pela confiança, paciência e principalmente pela amizade durante esses 2 anos, espero levar para a vida seus ensinamentos. Estendo estas palavras aos meus colegas do grupo Fotônicos e Uniara, em especial a Livia Christóvan, o Rafael Romano, o Jorge Delezuk, o Fernando Maturi, a Laís Roncalho, a Andreia Monteiro, a Andréia Meneguim e o Sajjad Ullah que me auxiliaram diretamente no trabalho, um forte abraço.

Agradeço aos colegas do grupo de caronas de Ribeirão Preto – Araraquara, em especial o Luís Felipe Navarro (Gualira), o André Braga, o Gustavo da Col (Xuxa), o Douglas Borba e a Camila Gonçalves que por questões óbvias tornaram minha vida infinitamente mais fácil com as caronas, mas também se tornaram amigos para a vida. Sucesso para vocês!

Por último, mas não menos importante, registro minha gratidão aos órgãos de fomento (Fapesp e Capes) pelo auxílio financeiro e a empresa Suzano papel e Celulose por ter fornecido as amostras de nanofibras de celulose, possibilitando assim o seguimento do presente trabalho.

“Se a educação sozinha não transforma a sociedade, sem ela tampouco a sociedade muda.”

Paulo Freire

RESUMO

Nos dias de hoje, cada vez mais se faz necessário a substituição de produtos não-biodegradáveis derivados do petróleo por novos materiais que, além de não agredirem o ambiente, atendessem a crescente demanda tecnológica. Visto isso, a celulose vem despertando um grande interesse na produção de novos materiais pois é uma matéria-prima abundante, de baixo custo, renovável e apresenta propriedades ecologicamente compatíveis como a biodegradabilidade e não-toxicidade. O uso de materiais argilosos na produção de compósitos com a finalidade de aprimorar as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira de gás, resistências a chama, entre outras, tem sido bastante recorrente. Atualmente, a Laponita vem sendo utilizada na produção de compósitos apresenta propriedades relevantes para tal aplicação como a grande expansibilidade de suas lamelas e elevada capacidade de troca catiônica. Além disso, por apresentar propriedades distintas das argilas de ocorrência natural, como o pequeno tamanho de cristalito, a capacidade de formar géis e filmes translúcidos e o reduzido conteúdo de metais de transição, a Laponita também tem sido utilizada como matriz na produção de complexos luminescentes intercalados. No presente trabalho foram produzidos e caracterizados bio-nanocompósitos na forma de filmes utilizando nanofibras de celulose (NFC) e Laponita (Lap), com diferentes proporções de argila em relação à massa total do filme (denominados de NFC, NFC/Lap X%, sendo X = 10, 20, 30, 40 e 50%) no qual, pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) observou-se que houve a dispersão da Laponita e que a presença da argila na amostra promoveu um efeito de agregação das nanofibras de celulose. Já nos testes de termogravimetria (TG) foi possível apurar que a presença da Laponita aumentou a estabilidade térmica do nanocompósitos, uma vez que com o aumento da argila na amostra houve um acréscimo na temperatura de degradação dos filmes. Por fim, por ser bastante hidrofílica, o aumento da quantidade de Laponita na amostra ocasionou em um aumento na permeabilidade ao vapor de água pelos filmes. Produziu-se também filmes com NFC e um híbrido luminescente da Laponita intercalada com complexos e Eu(III)-ligante TTA com diferentes proporções de argila em relação à massa total do filme (denominados de NFC, NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n X%, sendo X = 10, 20, 30, 40 e 50%) os quais, observando as imagens de MEV, possuem agregados de híbridos no emaranhado de fibras de celulose, indicando que tais compósitos apresentam uma composição heterogênea. Já nos testes de termogravimetria, nota-se que a presença do híbrido aumentou a estabilidade térmica dos filmes pelo deslocamento da temperatura de degradação para maiores comparado ao NFC isolado. Por fim, através dos testes de fotoluminescência, foi possível concluir que os filmes apresentam propriedades luminescentes, já que apresentam transições características do európio ($^5D_0 \rightarrow ^7F_j$, j = 0,1, 2, 3 e 4). Os diferentes materiais obtidos apresentaram propriedades distintas com possíveis aplicações como: filmes de separação ou adsorventes seletivos, sensores luminescentes e até mesmo na produção de materiais retardantes de chama.

Palavras-chave: Laponita, Nanofibras de Celulose, európio, nanocompósitos, filmes luminescentes, materiais híbridos.

ABSTRACT

Nowadays, it is increasingly necessary to replace non-biodegradable petroleum products with new materials that, in addition to not harming the environment, surpasses the increasing technological demand. Because of this, cellulose has been of great interest in the production of new materials since it is an abundant raw material, low cost, renewable and presents ecologically compatible properties such as biodegradability and non-toxicity. The use of clay materials in the production of composites in order to improve the mechanical properties, thermal, gas barrier, flame resistance, among others, has been very recurrent. Currently, Laponite has been used in the production of composites presents properties relevant to such application as the great expansibility of its layers and high cation exchange capacity. In addition, because it presents distinct properties of naturally occurring clays, such as the small size of crystallite, the ability to form gels and translucent films and the reduced content of transition metals, Laponite has also been used as a matrix in the production of luminescent complexes interlayered. In the present work, nanocomposites in the form of films using cellulose nanofibres (CNF) and Laponite (Lap), with different proportions of clay in relation to the total mass of the film (denominated CNF, CNF/Lap X%, being $X = 10, 20, 30, 40$ and 50%) were produced and characterized. Thescanning electron microscopy (SEM) images showed Laponite a dispersion and that the presence of clay in the sample promoted an aggregation effect of the nanofibres of cellulose. In the tests of thermogravimetry (TG) it was possible to verify that the presence of Laponite increased the thermal stability of the nanocomposites, since with the increase of the clay in the sample there was an increase in the degradation temperature of the films. Finally, because it was very hydrophilic, the increase in the amount of Laponite in the sample caused an increase in the water vapor permeability of the films. CNF films and a Laponite luminescent hybrid intercalayered with complexes and Eu (III) -ligand TTA were also produced with different clay proportions relative to the total film mass (termed CNF, CNF/Lap@ Eu³⁺(TTA)_n X%, with $X = 10, 20, 30, 40$ and 50%), which, according to SEM images, have hybrid aggregates in the cellulose fiber, indicating that these composites have a heterogeneous composition. In the tests of thermogravimetry, the presence of the hybrid increased the thermal stability of the films by displacing the temperature of degradation to larger ones compared to the NFC alone. Finally, through the photoluminescence tests, it was possible to conclude that the films have luminescent properties, since they present characteristic transitions of europium ($^5D_0 \rightarrow ^7F_j$, $j = 0, 1, 2, 3$ and 4). The different materials obtained presented different properties with possible applications such as separation films or selective adsorbents, luminescent sensors and even in the production of flame retardant materials.

Keywords: Laponite, Cellulose Nanofibers, Europium, Nanocomposites, Luminescent films, Hybrid materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura das cadeias de celulose. Em vermelho está representada as ligações C-O-C do anel de piranose e em azul as ligações C-O-C (1→4) β-glicosídica.

Figura 2: Representação das projeções das celas unitárias da celulose I e II.

Figura 3: Estrutura hierárquica da fibra da madeira, demonstrando: a lamela do meio (ML), a parede primária (P), as camadas da parede secundária (S1, S2 e S3), a camada “Warty” ou “Lúmen” (W), celulose (C), hemicelulose (H), lignina (L), microfibrilas (MF), Fibras elementares (EF), domínios cristalinos (Cr) e amorfos (Am).

Figura 4: Microscopia eletrônica de transição do material CNC, retirada e adaptada do trabalho de Damasio (9) e Microscopia eletrônica de varredura dos materiais NFC (Presente trabalho) e CB retirada e adaptada do trabalho de Perotti *et al* (46).

Figura 5: Representação esquemática da estrutura lamelar da Laponita.

Figura 6: Difratomogramas de raios-x dos compósitos intercalados, esfoliados e dos microcompósitos.

Figura 7: Representação esquemática da Laponita intercalada com complexos $Ln(bpy)_3^{3+}$.

Figura 8: Representação esquemática do efeito antena representando a transferência de energia do absorvedor (ligante) para o emissor (íon metálico).

Figura 9 – Representação esquemática da obtenção dos filmes NFC/Lap X% (X=10, 20, 30, 40 e 50%).

Figura 10 – Representação esquemática da intercalação e posterior obtenção do híbrido luminescente de Laponita intercalada com complexos de Eu(III)-TTA.

Figura 11: Filmes de bio-nanocompósitos a base de NFC e Laponita com diferentes proporções de argila (10, 20, 30, 40 e 50% de massa em relação da massa total do filme).

Figura 12: Espectros de Transmitância dos filmes de NFC (Preto), NFC/Lap 10% (Vermelho), NFC/Lap 20% (Azul), NFC/Lap 30% (Verde), NFC/Lap 40% (Rosa) e NFC/Lap 50% (Laranja).

Figura 13: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de NFC puro, avaliando a Superfície com escalas de 10 μm (a), 1 μm (b) e 1 μm (c) e o corte transversal com escalas de 1 μm (d) e 100 nm (e).

Figura 14: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de NFC/Lap 20%, avaliando a Superfície com escalas de 10 μm (a), 1 μm (b) e 1 μm (c) e o corte transversal com escalas de 1 μm (d) e 100 nm (e).

Figura 15: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de NFC/Lap 50%, avaliando a Superfície com escalas de 10 μm (a), 1 μm (b) e 1 μm (c) e o corte transversal com escalas de 1 μm (d) e 100 nm (e).

Figura 16: Imagens de MEV dos grãos de Laponita avaliando a Superfície com escalas de 100 μm (a), 100 μm (b) e 1 μm (c) 1 μm (d) e 100 nm (e).

Figura 17: Detecção de energia dispersiva (EDS) do material NFC/Lap 50%.

Figura 18: Espectros no infravermelho das amostras Laponita (cinza), NFC (preto), NFC/Lap 10% (vermelho), NFC/Lap 20% (azul), NFC/Lap 30% (verde), NFC/Lap 40% (rosa) e NFC/Lap 50% (laranja).

Figura 19: Difractogramas de Raios-X das amostras NFC (preto), NFC/Lap 10% (vermelho), NFC/Lap 20% (azul), NFC/Lap 30% (verde), NFC/Lap 40% (rosa) e NFC/Lap 50% (laranja) e Laponita (cinza).

Figura 20: Análises de termogravimetria (a) e derivada da termogravimetria (b) das amostras Laponita (cinza), NFC (preto), NFC/Lap 10% (vermelho), NFC/Lap 20% (azul), NFC/Lap 30% (verde), NFC/Lap 40% (Rosa) e NFC/Lap 50% (laranja).

Figura 21: Permeabilidade ao vapor de água (WVP) dos filmes de NFC (controle) e nanocompósitos usando diferentes quantidades Laponita em sua proporção (10, 20, 30 e 40 e 50%) (média $\pm$ DP, n = 3). a, b, c diferenças significativas em $p < 0,05$.

Figura 22: Imagens de MEV dos grãos do híbrido avaliando a Superfície com uma aproximação de 100 (a), 1.500 (b) e 5.000 vezes (c) 25.000 (d) e 80.000 vezes (e).

Figura 23: EDS do material híbrido Lap@Eu³⁺(TTA)_n.

Figura 24: (a) DRX das amostras Laponita (Preto), Lap@Eu³⁺ (Vermelho) e Lap@Eu³⁺(TTA)_n (Azul) (b) a região (2 θ) entre 2-15° demonstrando em d001 o espaçamento basal referente a reflexão em 6,13° da Laponita, 5,08° do Lap@Eu³⁺ e 5,09° do Lap@Eu³⁺(TTA)_n.

Figura 25: Espectros no infravermelhos das amostras Lap@Eu³⁺(TTA)_n (Preto) e do ligante 2-Tenoiltrifluoroacetona, denominado de TTA (Vermelho), na faixa entre 1750-400 cm⁻¹ e a fórmula estrutural do ligante TTA.

Figura 26: Análises de termogravimetria (a) e derivada da termogravimetria (b) das amostras Laponita (Preto), Lap@Eu³⁺ (Vermelho) e Lap@Eu³⁺(TTA)_n.

Figura 27: Espectros de Excitação (Esquerda) e Emissão (Direita) do material Lap@Eu³⁺.

Figura 28: Espectros de Excitação (Esquerda) e Emissão (Direita) do material Lap@Eu³⁺(TTA)_n.

Figura 29: Cinética de decaimento do material Lap@Eu³⁺.

Figura 30: Cinética de decaimento do material Lap@Eu³⁺(TTA)_n.

Figura 31: Teste de fotodegradação da Lap@Eu³⁺(TTA)_n. Na esquerda espectros de emissão no decorrer do teste e na direita está demonstrado a curva de degradação avaliando a intensidade do pico em 614 nm (%) pelo tempo de exposição (min).

Figura 32: Teste de termo degradação da Lap@Eu³⁺(TTA)_n. Na esquerda espectros de emissão no decorrer do teste e na direita está demonstrado a curva de degradação avaliando a intensidade do pico em 614 nm (%) pela temperatura de exposição.

Figura 33: Espectros de excitação durante o teste de termo degradação da Lap@Eu³⁺(TTA)_n.

Figura 34: Filmes de bio-nanocompósitos a base de NFC e Lap@Eu³⁺(TTA)_n com diferentes proporções do híbrido (10, 20, 30, 40 e 50% de massa em relação da massa de NFC seca utilizada).

Figura 35: Imagens de MEV do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 20% avaliando a Superfície com escalas de 10 µm (a), 1 µm (b) e 1 µm (c) e o corte transversal 1 µm (d) e 100 nm (e).

Figura 36: Imagens de MEV do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50% avaliando a Superfície com escalas de 10 µm (a), 1 µm (b) e 1 µm (c) e o corte transversal 1 µm (d) e 100 nm (e).

Figura 37: EDS do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 20%.

Figura 38: EDS do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50%.

Figura 39: Espectros na região do infravermelho das amostras NFC (preto), NFC/Lap 10% (vermelho), NFC/Lap 20% (azul), NFC/Lap 30% (verde), NFC/Lap 40% (rosa) e NFC/Lap 50% (laranja).

Figura 40: Difrátogramas de Raios-X das amostras Laponita (Cinza), NFC (Preto), NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 10% (Vermelho), NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 20% (Azul), NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30% (Verde), NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 40% (Rosa), NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50% (Laranja).

Figura 41: Análise termogravimétrica (a) e derivada da termogravimetria (b) das amostras NFC (preto), NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 10% (vermelho), NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 20% (azul), NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30% (verde), NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 40% (Rosa) e NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50% (laranja).

Figura 42: Espectros de Excitação (Esquerda) e Emissão (Direita) do material NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30%, as fotografias demonstradas no espectro de emissão são imagens dos filmes NFC/Lap 30% e NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30% sob radiação de lâmpada ultravioleta.

Figura 43: Espectros de Excitação (Esquerda) e Emissão (Direita) do material NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50%, as fotografias demonstradas no espectro de emissão são imagens dos filmes NFC/Lap 50% e NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50% sob radiação de lâmpada ultravioleta.

Figura 44: Cinética de decaimento do filmes NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30%.

Figura 45: Cinética de decaimento do filmes NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50%.

Figura 46: Teste de fotodegradação do filmes NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30%. Na esquerda espectros de emissão no decorrer do teste e na direita está demonstrado a curva de degradação avaliando a intensidade do pico em 619 nm (%) pelo tempo de exposição (min).

Figura 47: Teste de fotodegradação do filmes NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50%. Na esquerda espectros de emissão no decorrer do teste e na direita está demonstrado a curva de degradação avaliando a intensidade do pico em 619 nm (%) pelo tempo de exposição (min).

Figura 48: Espectros de excitação do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30%, no início (Preto) e no final (vermelho) do teste de fotodegradação.

Figura 49: Espectros de excitação do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50%, no início (Preto) e no final (vermelho) do teste de fotodegradação.

Figura 50: Teste de termo degradação do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30%. Na esquerda espectros de emissão no decorrer do teste e na direita está demonstrado a curva de degradação avaliando a intensidade do pico em 619 nm (%) pela temperatura de exposição.

Figura 51: Teste de termo degradação do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50%. Na esquerda espectros de emissão no decorrer do teste e na direita está demonstrado a curva de degradação avaliando a intensidade do pico em 619 nm (%) pela temperatura de exposição.

Figura 52: Espectros de excitação do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30% no decorrer do teste de termo degradação.

Figura 53: Espectros de excitação do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50% no decorrer do teste de termo degradação.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Trabalhos que utilizam a Laponita como matriz hospedeira de complexos luminescentes.

Tabela 2: Configuração eletrônica dos lantanídeos e seus íons comuns.

Tabela 3: Valores de volumes e concentrações da padronização da solução de cloreto de európio por titulação com EDTA.

Tabela 4: Etapas de perda de massa dos materiais NFC e NFC/Lap X% (X=10, 20, 30, 40 e 50%). (T_m = Temperatura máxima de perda de massa).

Tabela 5: Valores de tempos de vida, coeficientes de emissão espontânea de Einstein, eficiências quânticas e números de águas coordenadas dos materiais Lap@Eu³⁺ e Lap@Eu³⁺(TTA)_n.

Tabela 6: Etapas de perda de massa dos materiais NFC e NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n X% (X=10, 20, 30, 40 e 50%). (T_m = Temperatura máxima de perda de massa).

Tabela 7: Valores de tempos de vida, coeficientes de emissão espontânea de Einstein, eficiências quânticas e números de águas coordenadas dos materiais NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30 e 50%.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Δp – Diferença de pressão parcial de vapor de água em todo o filme.

λ – Comprimento de onda.

θ – Ângulo de difração

η – Eficiência quântica.

τ – Tempo de vida.

τ_{Exp} - Tempo de vida experimental.

τ_{NRad} - Tempo de vida da transição não radiativa

τ_{Rad} - Tempo de vida da transição radiativa.

A_{NRad} - Coeficiente de emissão espontânea de Einstein ou probabilidade de transição não radiativa

A_{Rad} – Coeficiente de emissão espontânea de Einstein ou probabilidade de transição radiativa.

A_{total} - Coeficiente de emissão espontânea de Einstein ou probabilidade de transição total.

BNU3 – Filmes de nanofibras de celulose homogeneizada 3 vezes sem tratamento enzimático.

BNU5 – Filmes de nanofibras de celulose homogeneizada 5 vezes sem tratamento enzimático.

CB – Celulose bacteriana.

CMC – Carboximetilcelulose.

CNF – Cellulose nanofibers.

CrI – Cristalinidade relativa.

CNW – Cellulose nanowhiskes

CNW-ICN – Nanowhiskers de celulose e *n*-octadecil-isocianato.

d – Distância basal.

DRX – Difração de raios-x.

DTG – Derivada da termogravimetria.

EDS – Detecção de energia dispersiva.

EDTA – Etilenodiaminotetracético.

FOLEDs – Diodos Orgânicos Flexíveis Emissores de Luz, (“Flexible Organic Light Emitting Diodes”)

I₂₀₀ – Intensidade da banda 200 no difratograma de raios-x.

I_{am} – Intensidade da banda de dispersão amorfa.

IV – Infravermelho.

L – Espessura do filme.

Lap – Laponita.

LAP/DOX – Laponita/Doxorrubicina

Lap@Eu³⁺ – Laponita intercalada com európio.

Lap@Eu³⁺(TTA)_n – Híbrido de Laponita intercalada com complexos de európio e o ligante 2-Tenoiltrifluoroacetona.

LCMD – Dispositivos moleculares conversores de luz (“Light Conversion Molecular Divice”).

MMT – Montmorilonita.

NCC – Nanocristais de Celulose.

NFC – Nanofibras ou Nanofibrilas de Celulose.

NFC/Lap X% (X= 10, 20, 30, 40 e 50% m/m) – Filmes de nanofibras de celulose com Laponita em diferentes proporções de argila em relação a massa total do filme.

NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n (X= 10, 20, 30, 40 e 50% m/m) – Filmes de nanofibras de celulose com o híbrido luminescente em diferentes proporções.

PCN – Polimeros – Argilas – Nanocompósitos (“Polymer – Clay – Nanocomposites”).

PE – Polietileno.

PHA – Polihidroxilcanoato.

PLA – Poli(Ácido Lático).

PP – Polipropileno.

p_{w0} – Pressão parcial do vapor de água no ar.

p_{w1} – Pressão parcial do vapor de água na parte inferior do filme.

p_{w2} – Pressão da superfície da película fora do copo.

q – Número de águas coordenadas.

TG – Termogravimetria.

T_{onset} – Temperatura onset.

TOT – Tetraédrica-Octaédrica-Tetraédrica.

TTA – 2-Trifluoroacetona.

WVP – Permeabilidade ao vapor de água (“Water vapor permeability”).

WVTR – Taxa de transmissão do vapor de água (“Water Vapor Transmission Rate”).

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	21
1.1.	Celulose.....	21
1.1.1	Nanofibras de Celulose	25
1.2.	Laponita.....	27
1.2.1	Laponita como componente na produção de compósitos.....	28
1.2.2	Laponita como matriz para complexos luminescentes intercalados	31
1.3	Materiais luminescentes	34
1.3.1	Luminescência dos lantanídeos.	34
1.3.2	Efeito antena e complexos luminescentes	37
2.	OBJETIVOS	40
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1.	Produção de filmes de NFC e Laponita	41
3.2.	Obtenção do híbrido Laponita intercalada com complexo luminescente a base de Eu(III)-Ligante β-dicetonado	43
3.2.1	Intercalação da Laponita® com o íon Eu^{3+}	45
3.2.2	Preparo do híbrido pela formação do complexo luminescente utilizando o európio intercalado	46
3.3.	Obtenção de filmes luminescentes a base de NFC/ Lap@Eu^{3+}(TTA)_n ...	47
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1.	Caracterização dos filmes de NFC/Lap X%	49
4.1.1	Aspecto macroscópico dos filmes de NFC/Lap X%.	49
4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Detecção de energia dispersiva (EDS)	51
4.1.3	Espectroscopia no Infravermelho (IV)	55
4.1.4	Difração de Raios-X (DRX)	57
4.1.5	Análise termogravimétrica (TG/DTG)	59
4.1.6	Permeabilidade ao vapor de água (WVP)	63
4.2.	Caracterização do híbrido Lap@Eu^{3+}(TTA)_n.....	66

4.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Detecção de energia dispersiva (EDS).....	66
4.2.2	Difração de Raios-X (DRX)	67
4.2.3	Espectroscopia no Infravermelho (IV).	69
4.2.4	Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	70
4.2.5	Medidas de Fotoluminescência	72
4.2.5.1	<i>Teste de fotodegradação</i>	79
4.2.5.2	<i>Teste de termodegradação</i>	80
4.3.	Caracterização dos filmes de NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n.	82
4.3.1	Aspecto macroscópico dos filmes de NFC/Lap X%.	82
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e detecção de energia dispersiva (EDS).	82
4.3.3	Espectroscopia no Infravermelho (IV).	85
4.3.4	Difração de Raios-X (DRX)	86
4.3.5	Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	88
4.3.6	Medidas de Fotoluminescência	91
4.3.6.1	<i>Teste de fotodegradação</i>	94
4.3.6.2	<i>Teste de termodegradação</i>	97
5.	CONCLUSÃO	101
6.	PESPECTIVAS FUTURAS	102
	REFERÊNCIAS	105

1 – INTRODUÇÃO

1.1- Celulose

Atualmente existe uma grande busca por materiais sustentáveis, industrialmente e ecologicamente eficientes que possam ser utilizados como substitutos de produtos cuja matéria-prima é provenientes de fontes não-renováveis (1–8). Seguindo por tal perspectiva, a celulose apresenta um grande potencial para o desenvolvimento tecnológico pois é uma matéria-prima biológica abundante, de baixo custo, renovável e possui características ecologicamente compatíveis como a biodegradabilidade e a não-toxicidade (1,6–14).

A celulose é o polímero natural mais abundante do planeta e sua produção anual varia entre 5×10^{10} toneladas (15), $1,2 \times 10^{12}$ toneladas (1,6,16) e 10^4 toneladas (17,18) e de acordo com trabalhos da literatura é considerada como uma matéria-prima quase inesgotável pressupondo a crescente demanda que vem surgindo por materiais mais ecologicamente eficientes (1,13,16,19). Foi descoberta pelo químico Francês Anselme Payen, em 1838, que obteve a fórmula molecular do composto ($C_6H_{10}O_5$) por análise elementar e observou o isomerismo com o amido, o termo “celulose” foi utilizado pela primeira vez em 1839 em um relatório da academia francesa sobre o trabalho de Payen (16), atualmente, vários pesquisadores ainda utilizam a definição de celulose descrita no trabalho de Payen, cujos valores são de 43,3 – 45 % de carbono, 6 – 6,5 % de hidrogênio e o restante de oxigênio (teor: C 44,4% e H 6,2%) para a extração do invólucro da madeira e de todas as células de plantas jovens, como também de sementes, algodão, líquens e alguns musgos (1).

Quimicamente, a celulose é definida como uma macromolécula linear e não ramificada, composta por repetidas unidades de celobiose a qual é formada por duas unidades de glicose na conformação de β -D-anidroglicopirranose, unidas por ligações glicosídicas na posição β -(1 $\rightarrow$ 4). A Figura 1 é a representação esquemática da celulose, sua unidade de repetição (celobiose) e a ligação glicosídica (1,9,11,13–21).

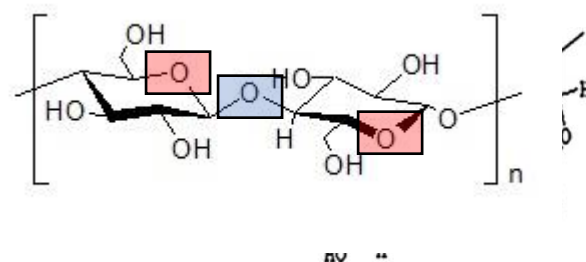


Figura 1: Estrutura das cadeias de celulose. Em vermelho está representada as ligações C-O-C do anel de piranose e em azul as ligações C-O-C (1→4) β-glicosídica. Fonte: próprio autor.

Em nível molecular, as unidades de celobiose da cadeia de celulose possuem seis grupos hidroxilas, que se encontram na unidade de β-d-anidroglicopiranosose nos carbonos C2 e C3 (grupos hidroxilas secundários) e C6 (grupo hidroxila primário) que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, sendo tais interações responsáveis pela formação de cadeias lineares não ramificadas, insolúveis em água e na maioria de solventes orgânicos, além disso, são responsáveis pela formação de estruturas cristalinas, em três dimensões, altamente ordenadas (1,15,18,21).

Como resultado da organização em nível supramolecular, a celulose é considerada um polímero semicristalino, que apresentam áreas altamente ordenadas (cristalinas) e de baixa ordenação (amorfos) (1,6,9,16,21,22).

O grau de polimerização da celulose pode variar, segundo trabalho de Krassing (17), entre 1000 - 15.000 unidades de β-d-anidroglicopiranosose, dependendo de sua origem e levando em consideração a possível degradação durante sua obtenção. Já de acordo com o trabalho de Nechyporchuk *et al* (6) o grau de polimerização pode variar de 200 - 44.000, também considerando sua fonte de origem e as perdas provenientes da separação do polímero, o mesmo foi observado no trabalho de Klenn *et al* (16).

A celulose nativa (sintetizada por organismos vivos) pode ser obtida por algumas bactérias (*Acetobacter*, *Rhizobium* e *Agrobacterium*), algas marinhas, plantas e até mesmo animais (tunicatos) e pode ser encontrada sob duas formas cristalinas distintas, classificadas como Celulose I e Celulose II (1,18,19).

A celulose I é mais comumente encontrada na natureza, contudo sua forma cristalina não é a mais termodinamicamente estável, onde as cadeias de glucose são orientadas paralelamente umas às outras para formar a estrutura das microfibrilas. Ela é encontrada sob duas formas cristalinas denominadas de Celulose I_α e Celulose I_β,

que coexistem em variadas proporções dependendo da origem da celulose e se diferem pelo arranjo cristalino de sua celda unitária podendo ser triclínica (celulose I α) ou monoclínica (celulose I β), sendo a última mais predominante em plantas maiores. Já a celulose II, apresenta um arranjo mais termodinamicamente estável devido a orientação antiparalela das suas cadeias de glucose, a qual permite maiores interações do tipo ligações de hidrogênio, ocasionando uma ligação de hidrogênio adicional por cadeia de glucose, comparado a celulose I, explicando o motivo de não ser possível obter celulose I através da celulose II; e apesar de ser estável a celulose II é menos abundante que a celulose I, que são produzidas apenas por algumas algas e bactérias (1,9,16–19).

A Figura 2, retirada e adaptada do trabalho de Damasio (9), representa a projeção das celdas unitárias da celulose I e II.

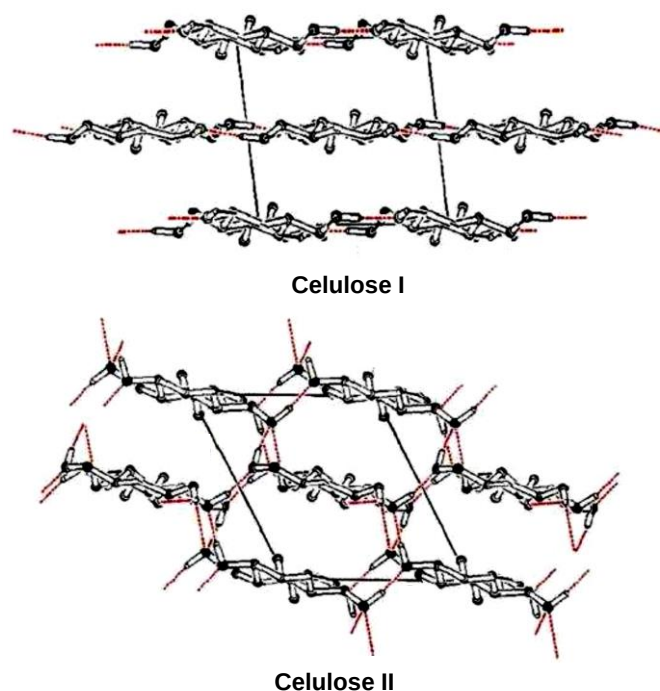


Figura 2: Representação das projeções das celdas unitárias da celulose I e II. Imagem retirada e adaptada do trabalho de Damasio (9).

A celulose nativa pode ser encontrada como constituinte da parede celular das plantas, juntamente com a lignina e hemicelulose. Uma fibra ligninocelulósica possui uma formação de camadas complexas que diferem umas das outras em relação à sua estrutura e composição química. São classificadas, segundo o trabalho de

Nechyporchuk *et al* (6), em: lamela do meio, parede primária, parede secundária e camada “Warty” ou “Lúmen” (15).

A lamela do meio possui altos valores de lignina e é responsável por unir as células vizinhas umas às outras.

A parede primária é constituída de microfibrilas localizadas transversalmente, de hemicelulose e uma matriz composta de pectina. Já a parede secundária (que contém a maior quantidade em massa de celulose na fibra) é formada por três camadas (S1, S2 e S3) e possuem em sua constituição microfibrilas de celulose helicoidalmente organizadas, hemicelulose e uma matriz composta de lignina.

As camadas da parede secundária se diferem pelo ângulo das microfibrilas em relação ao eixo da fibra, as quais se encontram alinhadas paralelamente, sendo a camada S2 responsável pelas propriedades mecânicas e físicas da fibra; as microfibrilas presentes na parede secundária possuem um diâmetro de 10 a 30 nm e é formada pelo empacotamento de 30 – 100 cadeias de celulose estendida, unidas por interações do tipo ligação de hidrogênio intermoleculares. Por fim, o lúmen é constituído de principalmente por lignina e hemicelulose (1,6,9,15,16,18,21) .

A Figura 3, retirada e adaptada do trabalho de Nechyporchuk *et al* (6), representa a estrutura hierárquica da fibra da madeira demonstrando seus constituintes, os domínios cristalinos e amorfos.

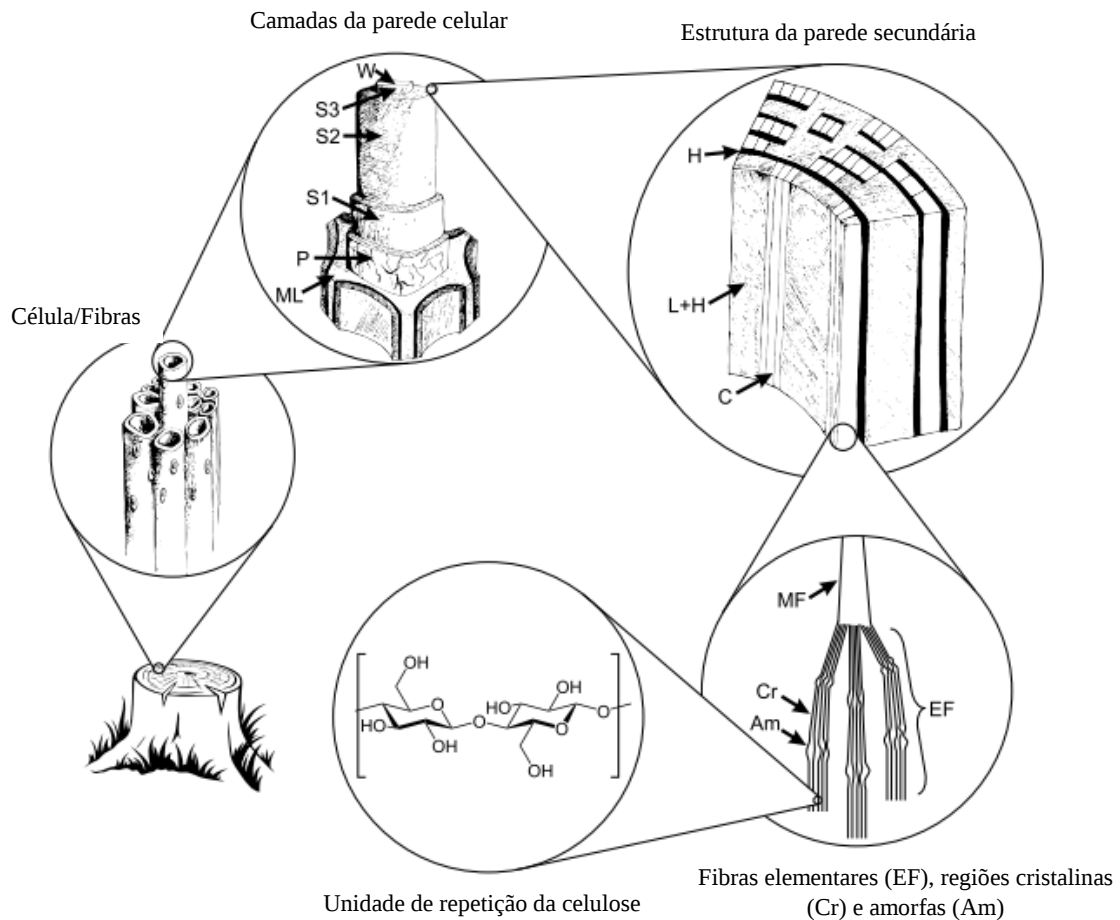


Figura 3: Estrutura hierárquica da fibra da madeira, demonstrando: a lamela do meio (ML), a parede primária (P), as camadas da parede secundária (S1, S2 e S3), a camada “Warty” ou “Lúmen” (W), celulose (C), hemicelulose (H), lignina (L), microfibrilas (MF), Fibras elementares (EF), domínios cristalinos (Cr) e amorfos (Am). Imagem retirada e adaptada do trabalho de Nechyporchuk *et al* (6).

1.1.1- Nanofibras de celulose

Atualmente, as “nanoceluloses”, que podem ser definidas como partes de celulose em escala nanométrica (1-100 nm), têm despertado o interesse das indústrias e pesquisadores na produção de bens de consumo, uma vez que podem propiciar materiais com estruturas bem definidas e em várias escalas (nano ao micro), sendo utilizada principalmente como reforço na produção de compósitos e nanocompósitos. De acordo com suas propriedades, composição, modo de produção, podem ser classificadas em três tipos: Nanocristais de celulose (NCCs) ou Nano Whiskers de celulose (NWCs), Nanofibras ou Nanofibrilas de celulose (NFCs) e

Celulose Bacteriana (CB) (6,9,20,23). A Figura 4 demonstra os diferentes tipos de nanoceluloses.

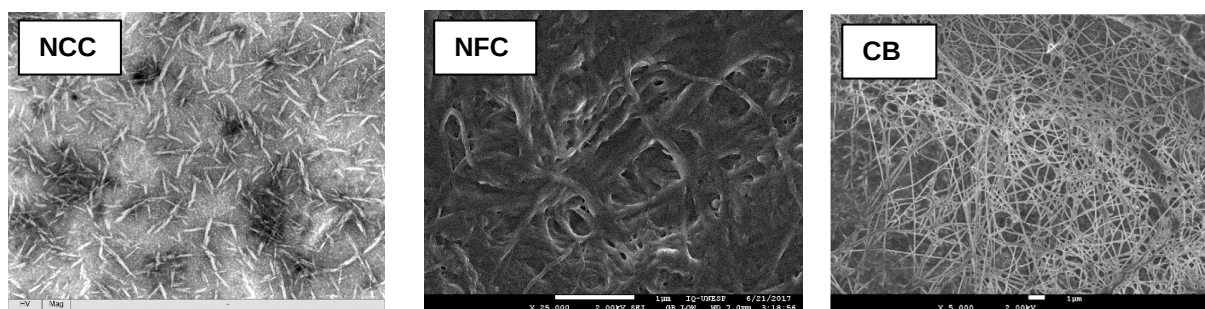


Figura 4: Microscopia eletrônica de transição do material CNC, retirada e adaptada do trabalho de Damasio (9) e Microscopia eletrônica de varredura dos materiais NFC (Presente trabalho) e CB retirada e adaptada do trabalho de Perotti *et al* (46).

Como dito anteriormente, a parede celular das plantas é composta por unidades estruturais básicas de celulose na forma de fibrilas que possuem entre 2-100 nm de diâmetro, de acordo com trabalhos na literatura (1,6,9,21,22,24), e alguns micrômetros de comprimento, tais fibrilas são comumente denominadas de nanofibras de celulose.

A produção de NFC através da poupa de madeira utilizando processos mecânicos de homogeneização foi reportado pela primeira vez, em 1983, por Herrick *et al* (24) e Turbak *et al* (25), que obtiveram as fibras através de suspensões aquosas de poupa de madeira macia a qual sofreram sucessivos tratamentos em um homogeneizador de alta pressão. A separação de NFC ocorre devido a intensa força de cisalhamento a qual são submetidas, o que ocasiona na exposição das fibrilas provocando assim sua separação seguida de uma formação de redes de nanofibrilas emaranhadas que apresentam domínios cristalinos e amorfos (1,6,22).

Os principais tratamentos para a obtenção das nanofibras de celulose de fonte vegetal são os tratamentos mecânicos como: a homogeneização a alta pressão, grinders, ultrasonificação, dentre outras técnicas; contudo, é muito comum o uso de tratamentos auxiliares que facilitam a obtenção das NFC, tais como a purificação, pré-tratamentos mecânicos, pré-tratamentos biológicos/químicos e pós-tratamentos, já que além de ocasionar uma diminuição dos gastos de energia no processo a combinação de pré ou pós tratamentos com os tratamentos mecânicos podem obter diferentes tipos de NFC com propriedades morfológicas que variam de acordo com

sua possível utilização, tais como: dimensão das nanofibras, quantidade de fragmentos de fibras microscópicas residuais e até mesmo podendo tornar sua superfície hidrofóbica (1,6,22,26).

O uso mais recorrente das nanofibras de celulose tem sido na produção de biocompósitos, tanto como matéria prima na modificação de polímeros não-biodegradáveis derivados de petróleo (PP,PE) (20,21), quanto servindo de reforço em polímeros biodegradáveis (PLA,PHA), obtendo materiais com menor custo de produção, mais ecologicamente compatíveis, além de promover um aumento na rigidez e resistência mecânica de tais materiais (1,7,20,27–29); entretanto, o destino das nanofibras de celulose não se restringem a tais aplicações, na literatura é relatado seu uso na produção de aerogéis (6,30,31), sistemas de liberação controlada de fármacos (20,23,32), como substrato na produção de materiais ópticos de elevada transparência (30), na produção de compósitos utilizando a argila montmorilonita para aplicações como materiais retardantes de chama (33–35), entre outros.

1.2- Laponita

A Laponita RD® (Fórmula molecular $Na_{0.7}^{+}[(Si_8Mg_{5.5}Li_{0.4})O_{20}(OH)_4]^{-0.7}$), é uma argila lamelar de origem sintética, pertencente à família das esmectitas, que possui lamelas do tipo 2:1 TOT (Tetraédrica-Octaédrica-Tetraédrica), onde apresentam duas folhas tetraédricas de sílica (Si-OH) entre uma folha de Mg^{2+} octaédricamente coordenado com átomos de oxigênio ou grupos OH. A estrutura lamelar se mantém coesa pelo compartilhamento de átomos de oxigênio entre as folhas tetraédrica e octaédrica. Devido a possível troca isomórfica de partes dos íons de Mg^{2+} por Li^{+} da folha central, a lamela acaba obtendo deficiência de carga positiva, resultando em uma carga superficial negativa distribuídas por toda lamela, a qual é contrabalanceada por cátions hidratados de Na^{+} que se acomodam em seu espaço basal, semelhante ao que ocorre com a Montmorilonita (36–43).

A Figura 5 é a representação esquemática da estrutura lamelar da Laponita, retirada e adaptada do trabalho de Lezhnina *et al* (36).

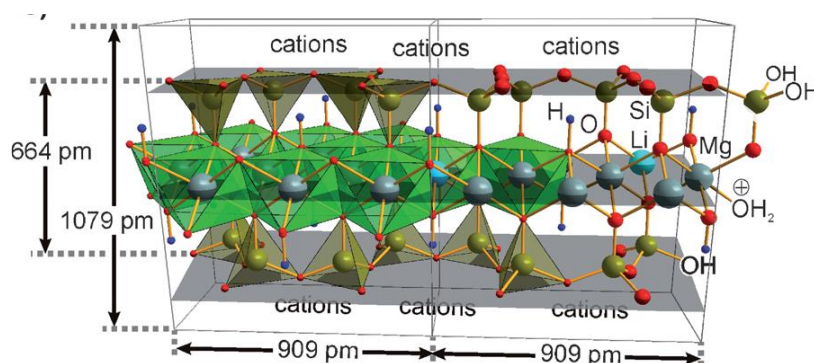


Figura 5: Representação esquemática da estrutura lamelar da Laponita (36).

As argilas da família das esmectitas possuem algumas propriedades distintas, comparando-as com as demais argilas naturais, interessantes para o desenvolvimento tecnológico, pois apresentam uma grande expansibilidade de suas lamelas pela hidratação de cátions interlamelares e uma elevada capacidade de troca catiônica, propriedades que permitem modificar quimicamente a argila influenciando diretamente em suas propriedades físico-químicas, o que tem despertado o interesse na produção de novos materiais.

Já a Laponita possui propriedades físico-químicas únicas, comparado às demais esmectitas, tais como: boa dispersão em sistemas aquosos, capacidade de formar filmes e géis translúcidos, conteúdo reduzido de metais de transição (presentes em argilas naturais), pequeno tamanho do cristalito, grande capacidade de troca catiônica, por isso muita atenção tem sido dada nas últimas décadas a silicatos lamelares, justamente pela possibilidade de combinação de outras fases em escala nanométrica, o que pode originar nanocompósitos com diferentes propriedades estruturais, químicas, eletrônicas, ópticas e magnéticas (5,40,44–46).

Em relação às aplicações ópticas, a Laponita se destaca devido sua alta transparência em sistemas aquosos e pequeno tamanho de cristalito que viabilizam seu uso como matriz hospedeira para o confinamento (em duas-dimensões) de espécies luminescentes utilizando íons de terras raras, uma vez que a aderência destes íons à superfície da argila reduz fortemente a coordenação de água e melhora a intensidade das emissões (37).

1.2.1- Laponita como componente na produção de compósitos

Tradicionalmente é comum o uso de materiais inorgânicos (tanto de origem natural quanto sintética), como reforço de polímeros, cuja finalidade seria o aprimoramento das propriedades físicas e químicas destes materiais ou até mesmo a redução de seu custo de produção.

Os silicatos lamelares, em especial os materiais argilosos, são utilizados tanto na indústria como na literatura no preparo de compósitos pela combinação de polímeros/argilas em escala nanométrica, sendo que estes nanocompósitos, denominados PLS (sigla em inglês para: Polymer/layeredsilicate) ou PCN (sigla em inglês para: Polymer-Clay nanocomposites), apresentam melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, de barreira de água e gás, resistência a chama, comparados aos polímeros puros, além de provocar um aumento na biodegradabilidade de polímeros biodegradáveis e serem materiais não tóxicos e abundantes (5,47–52). A incorporação de silicatos lamelares em polímeros é conhecido há mais de 50 anos, contudo ganhou maior visibilidade após a divulgação de uma patente da empresa Toyota que produziu um polímero a base de Nylon 6/ Montmorilonita, o qual apresentou características superiores ao polímero Nylon 6 isolado (47–49).

Segundo trabalhos da literatura (47,49,52–54), as argilas podem formar compósitos com os polímeros de três maneiras distintas, ocasionando na formação de nanocompósitos com propriedades físico-químicas diferentes, sendo possível avaliar através da difração de raios-x observando a banda do espaçamento basal da argila (d_{001}) qual o tipo de interação Argila/Polímero ocorre na formação do compósito, que são classificadas como: compósito intercalado, esfoliado ou floculado (micro-compósito).

Se as fibras do polímero adentram o espaço basal das argilas, o compósito é denominado de “Compósito intercalado” e a banda referente ao espaçamento basal da argila (d_{001}) aparece no difratograma deslocado para menores valores de 2Θ , indicando assim que o espaço interlamelar sofreu uma expansão. Já no “compósito esfoliado” a lamela interage com as fibras do polímero isoladamente, refletindo no difratograma como o desaparecimento da banda (d_{001}), uma vez que a estrutura de empilhamento das lamelas, responsável pelo espaçamento basal, deixa de existir. Por fim, os denominados “Compósitos floculados” ou ainda “Micro-compósitos”, ocorre quando a estruturas de empilhamento das argilas se mantem ao interagir com as fibras, ou seja, quando a argila não sofre expansão de seu espaço basal nem está na

forma esfoliada, refletindo no aparecimento da banda d_{001} na posição semelhante a argila isolada (47,49,52–54).

A Figura 6, retirada e adaptada do trabalho de Peixoto (54), demonstra os difratogramas de raios-x dos principais compósitos com silicatos lamelares.

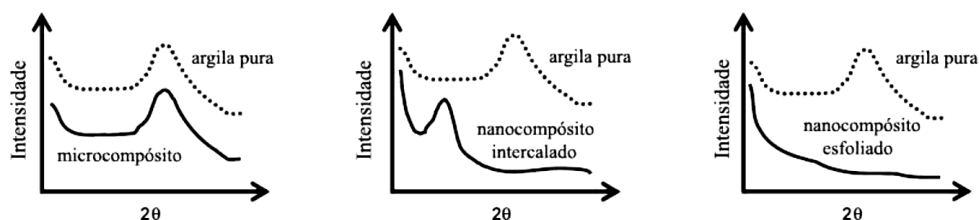


Figura 6: Difratogramas de raios-x dos compósitos intercalados, esfoliados e dos microcompósitos. Retirada e adaptada do trabalho de Peixoto (54).

Sendo assim, devido suas propriedades físico-químicas promissoras a Laponita pode ser utilizada no preparo de compósitos variados já que apresenta uma elevada troca catiônica que permite a troca dos cátions Na^+ por íons mais hidrofóbicos, como o alquilamônio ou alquilfosfônio, aumentando a interação da argila com o polímero (quando o mesmo apresenta hidrofobicidade elevada), apresenta também uma grande expansibilidade, o que permite a entrada das fibras dos polímeros em seu espaço interlamelar, além disso, suas lamelas podem ser desempilhadas e esfoliadas, interagindo individualmente com as fibras dos polímeros, permitindo assim a manipulação e o preparo de diferentes compósitos para diversas aplicações (47–51,55).

Na literatura é possível encontrar trabalhos que utilizam a Laponita na produção de compósitos com materiais celulósicos como o trabalho de Perotti *et al* (46), que obteve nanocompósitos a base de celulose bacteriana/Laponita com diferentes proporções de argila os quais apresentaram características interessantes como aumento da temperatura de degradação dos compósitos comparando com a CB isolada e a melhoria das propriedades mecânicas dos materiais.

Outro trabalho relevante que utilizou a argila sintética na produção de compósitos foi o trabalho de Oliveira *et al* (5) que produziu compósitos exfoliados e intercalados a base de carboximetilcelulose (CMC)/Laponita que apresentaram melhoras nas propriedades mecânicas, de barreira ao vapor de água e um aumento na temperatura de degradação dos compósitos comparados à CMC isolada.

1.2.2- Laponita como matriz para complexos luminescentes intercalados

Devido sua vasta aplicabilidade os complexos de lantanídeos apresentam enorme interesse em diversas áreas da ciência e tecnologia que abrange desde ressonância magnética de imagem, lasers em fibra óptica e amplificadores, até aplicações em sensores luminescentes e materiais eletroluminescentes (56–59). Em virtude de sua eficiência quântica, esses complexos são classificados como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL) (60).

Apesar dos avanços apresentados na área de complexos luminescentes, a utilização tecnológica de tais materiais ainda é limitada devido sua baixa estabilidade térmica, fotoquímica e mecânica. Por isso, a incorporação de complexos luminescente em matrizes inorgânicas torna-se uma alternativa que pode viabilizar a utilização dos mesmos (61). Diversos materiais opticamente funcionais, como os pigmentos coloridos, precisam ser incorporados a uma matriz, podendo esta ser uma dispersão polimérica, no caso dos pigmentos, ou uma rede cristalina, comumente utilizada para um íon luminescente, a qual serve tanto para absorção quanto para emissão de energia (luminescência).

A utilização de matrizes porosas e poliméricas tem se demonstrado interessantes e promissoras por conferirem um maior grau de liberdade espacial as espécies carregadas, já que possuem cavidades nano e mesoporosas (zeólitas, Laponita e opalas inversas), o que permite a matriz participar ativamente nos processos de absorção ou emissão (37). Contrário ao que ocorre com as zeólitas, onde o confinamento espacial estende-se nas três dimensões, as estruturas lamelares 2D confinam as espécies em apenas uma dimensão, e como estas espécies ficam localizadas entre as lamelas, logo, a distância basal é ajustada de acordo com a espessura da espécie inserida.

Como dito anteriormente, as argilas artificiais da família das esmectitas como a Laponita, possuem propriedades únicas, promissoras para aplicações como matriz hospedeira de espécies luminescentes, já que facilitam o uso de íons de terras raras para tal finalidade, pois a aderência à superfície da argila reduz fortemente a coordenação de água e melhora a intensidade das emissões. Além disso, devido à morfologia dos discos bidimensionais das argilas, promovem a interação entre diferentes íons de terras raras pois permite uma proximidade entre eles, suficiente

para que haja transferência de energia mesmo em baixas concentrações, como é o caso dos íons Ce^{3+} e Tb^{3+} , observado no trabalho de Lehnina *et al* (62).

A Figura 7, extraída do trabalho de Lehnina *et al* (62), é a representação esquemática dos discos ou lamelas da Laponita intercaladas com complexos de Ln^{3+} e 2-bipiridina.

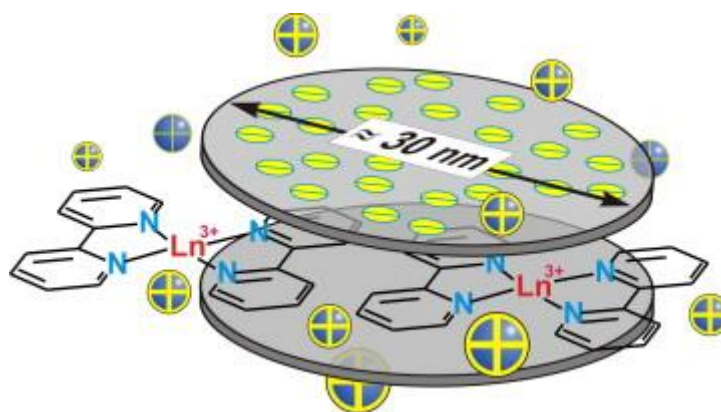


Figura 7: Representação esquemática da Laponita intercalada com complexos $\text{Ln}(\text{bpy})_n^{3+}$ (62).

O interesse da inserção de espécies em matrizes como a Laponita reside também no fato de ser possível a imobilização de espécies hidrófobas (corantes orgânicos completamente insolúveis) em fase aquosa o que pode ocasionar em um aumento na luminescência e foto-estabilidade destas espécies, como citado no trabalho de Lehnina e Kynast (37), a incorporação dos corantes Rodamina B e o 2-piridina em Laponita apresentaram aumento da luminescência na foto-estabilidade destas espécies. O mesmo efeito foi observado na absorção do corante Indigo em Laponita, inspirado no corante “Maya Blue”, relatado no artigo de Reinen *et al* (63).

Além disso, as partículas de Laponita são apontadas como carreadores adequados para espécies em solução e por apresentarem grupos silanóis insaturados ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{H}$) nas extremidades de suas lamelas, torna-se possível a obtenção de materiais híbridos através da funcionalização da argila por condensação o que abre espaço para aplicações com partículas coloidais, células biológicas e outras superfícies (62).

Por fim, a utilização de materiais argilosos como matrizes hospedeiras de espécies luminescentes podem contribuir com a estabilidade térmica e fotoquímica de tais materiais, o que facilita sua aplicação em dispositivos eletrônicos. Melhoras na

fotoestabilidade de luminóforos orgânicos (Rodamina-B) inseridos em montmorilonita foram relatados no trabalho de Raha *et al* (64).

Diversos trabalhos na literatura utilizam a Laponita como matriz hospedeira de complexos luminescentes. A Tabela 1 demonstra o apanhado de alguns destes trabalhos.

Tabela 1: Trabalhos que utilizam a Laponita como matriz hospedeira de complexos luminescentes.

Artigos	Objetivos	Ano	Referência
Photoluminescent europium (III) complex intercalated in natural and synthetic clay minerals for enhanced latent fingerprint detection	Detecção de impressões digitais	2014	(65)
Visible and near-infrared luminescent Eu^{3+} or Er^{3+} doped laponite-derived xerogels and thick films: Structural and spectroscopic properties.	Obtenção filmes de xerogéis de Laponita dopados com Eu^{3+} ou Er^{3+}	2009	(40)
Towards the rare earth functionalization of nano-clays with luminescent reporters for biophotonics	Produção de híbrido luminescente a base de Laponita e o complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3$ epoxiphen para possíveis bio-aplicações	2016	(66)
Red emissive nanoclay hybrids in transparent aqueous dispersion - towards optical applications in biophotonics	Preparo do híbrido luminescente de Laponita e o complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{topo})_2$ para aplicações em bio-fotônica.	2016	(67)
Luminescent Hybrid Material Based on a Clay Mineral	Híbrido luminescente a base de Laponita e complexos de $\text{Tb}(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_3$.	2007	(68)
Nanoclays: Two-dimensional shuttles for rare earth complexes in aqueous solution	Estudo das propriedades luminescentes do complexo $\text{Tb}(\text{bpy})_2^{3+}$, imobilizado em Laponita, em solução aquosa. Estudo da transferência de energia $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$.	2011	(62)
Modification of Eu^{3+} - beta - diketonate complex- intercalated	Produção de um híbrido a base de Laponita intercalada com	2015	(38)

LAPONITE® with a terpyridine-functionalized ionic liquid.	complexos de Eu(TTA _n) funcionalizado com o terpiridina.		
Photo- and termo - stable luminescent nanocomposite resulting from hybridization of Eu(III)-b-diketonate complexes with laponite	Produção de um híbrido foto e termo estável através da hibridização do complexo de Eu(TTA _n) e Laponita.	2015	(39)
Luminescent Hybrid Materials Based on Laponite Clay	Obtenção de complexos luminescentes utilizando Laponita intercalada com íons de Eu ³⁺ ou Tb ³⁺ , carregados com o ligante Bu-IL-ACC.	2014	(69)

1.3 – Materiais luminescentes

1.3.1 – Luminescência dos lantanídeos

A química dos elementos terras-raras iniciou na Escandinávia, em 1794, onde Johann Gadolin obteve sucesso em separar um óxido (que denominou de Yttria) de um mineral de coloração preta, tal mineral posteriormente recebeu o nome de Gadolinita, em homenagem ao químico.

Os terras-raras são constituídos pelos elementos lantanídeos, cujos números atômicos variam entre 57 e 71 na tabela periódica (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu, respectivamente), juntamente com o Sc (21) e Y (39). Apesar do nome, tais elementos não são terras (sendo este termo utilizado na antiguidade para denominar óxidos) e muito menos raras, para se ter uma dimensão o lantanídeo mais abundante, Cério (Ce), possui uma concentração semelhante ao Níquel (Ni) e ao Cobre (Cu) na crosta terrestre, o de menor ocorrência, Túlio (Tm), é mais abundante que o Bismuto (Bi), a Prata (Ag) e a Platina (Pt), o nome “rara” está mais associado à dificuldade de separar tais elementos que sua abundância (70–72).

Os lantanídeos muito se assemelham em relação às suas propriedades químicas, em especial o estado de oxidação devido a configuração eletrônica de seus átomos e respectivos íons, os quais apresentam, essencialmente, estado de oxidação trivalente em solução aquosa. Segundo Simon Cotton (70,72) esses metais e suas

propriedades são bastante diferentes dos metais do bloco d, sendo tal dessemelhança atribuída aos seguintes itens:

“A reatividade de tais elementos é superior à dos metais de transição e semelhantes à dos metais do grupo II (metais alcalinos terrosos): 1. Apresentam uma gama muito ampla de números de coordenação (geralmente 6-12, mas os números de 2, 3 ou 4 são conhecidas); 2. As geometrias de coordenação são determinadas por fatores estéricos dos ligantes em vez de efeitos de campo cristalino; 3. Eles formam complexos lábeis “iônicos” que se submetem a fácil troca de ligante; 4. Os orbitais 4f dos íons Ln^{3+} não participam diretamente da ligação, sendo bem protegido pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$. As suas propriedades espectroscópicas e magnéticas, geralmente, não são influenciadas pelo ligante; 5. Pequeno desdobramento do campo-cristalino e espectros eletrônicos muito acentuada em comparação com os metais do bloco d; 6. Eles preferem ligantes aniônicos com átomos doadores de alta eletronegatividade (por exemplo, O, F); 7. Eles formam prontamente complexos hidratados (por conta da energia de alta hidratação dos íons Ln^{3+} pequeno) e isso pode causar incerteza na atribuição de números de coordenação; 8. Hidróxidos insolúveis precipitam em pH neutro a menos que agentes complexantes estejam presentes; 9. A química é, em grande parte, no estado de oxidação (3+) (certamente na solução aquosa); 10. Eles não formam ligações múltiplas do tipo $\text{Ln}=\text{O}$ ou $\text{Ln}\equiv\text{N}$ conhecido para muitos metais de transição e de certos actinídeos; 11. Ao contrário dos metais de transição, eles não formam carbonilos estáveis e têm (quase) nenhuma química no estado 0 oxidação.” Cotton, p.2 (70)

Ainda de acordo com Simon Cotton (70), os orbitais 5s possuem energia mais baixa comparado aos orbitais 4f, por isso o Lantânio apresenta uma configuração eletrônica $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1$. Quando mais prótons são adicionados ao núcleo mais estável é o orbital 4f (já que se contrai por estar mais penetrado no caroço de Xenônio) comparado ao 5d, assim o Cério tem a configuração $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^1$ e segue a sequência com o Praseodímio possuindo uma configuração $[\text{Xe}] 6s^2 4f^3$ repetindo a mesma regra para os metais de Neodímio ao Európio possuindo a configuração $[\text{Xe}] 6s^2 4f^n$ ($n = 4-7$). Após o Európio, ocorre uma estabilidade do orbital 4f por estar semipreenchido, portanto, o próximo elétron é adicionado ao orbital 5d, com isso Gadolínio possui a configuração eletrônica $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^7$, a sequência tem continuidade com o Térbio possuindo a configuração $[\text{Xe}] 6s^2 4f^9$ e os sucessivos elementos até o Itérbio com a configuração $[\text{Xe}] 6s^2 4f^n$ ($n = 10-14$), respectivamente. O último lantanídeo, Lutécio, apresenta a configuração $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^{14}$. Já os íons trivalentes dos lantanídeos possuem a configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^n$ ($n = 0-14$),

aumentando gradualmente do La-Lu, respectivamente. A Tabela 2 representa a configuração eletrônica dos lantanídeos e seus íons mais comuns.

Tabela 2: Configuração eletrônica dos lantanídeos e seus íons comuns.

	Átomo	Ln^{3+}	Ln^{4+}	Ln^{2+}
La	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}]$		
Ce	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$	$[\text{Xe}]$	
Pr	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^2$	$[\text{Xe}] 4f^1$	
Nd	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3$	$[\text{Xe}] 4f^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$
Pm	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$		
Sm	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5$		$[\text{Xe}] 4f^6$
Eu	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$		$[\text{Xe}] 4f^7$
Gd	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7$		
Tb	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^8$	$[\text{Xe}] 4f^7$	
Dy	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^9$	$[\text{Xe}] 4f^8$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$
Ho	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$		
Er	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$		
Tm	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$		$[\text{Xe}] 4f^{13}$
Yb	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$		$[\text{Xe}] 4f^{14}$
Lu	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$		

Fonte: Cotton, p10. (70)

As propriedades magnéticas e espectroscópicas dos íons lantanídeos são de grande relevância e estão intimamente relacionadas à peculiaridade da configuração $[\text{Xe}] 4f^n$, a qual os elétrons presentes nos orbitais 4f sofrem uma blindagem pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$, assim, a influência do ambiente químico e do campo ligante nas transições ópticas é pequena, entretanto, ela é essencial para as transições do tipo $4f \rightarrow 4f$ que são excitadas por dipolo-elétrico e por dipolo-magnético, apesar das radiações do tipo dipolo-elétrico serem proibidas por paridade de acordo com as regras de Laporte tais transições ganham intensidade através da mistura de estados eletrônicos elevados, incluindo estados d, de paridade oposta às funções de onda 4f, quer através do campo ligante (de baixa simetria) quer por vibrações moleculares assimétricas que destroem qualquer centro de simetria, que fazem as transições

serem permitidas por um mecanismo denominado dipolo elétrico forçado (relaxação da Regra de Laporte), além disso por ser fortemente proibida por paridade de acordo com as regras de seleção, a absorção $4f \rightarrow 4f$ apresentam coeficientes de absorção molar muito baixos (na ordem de $< 3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (72–77).

Ainda assim, apesar de apresentarem propriedades espectroscópicas promissoras, tais como emissões de luz com de coloração altamente puras largamente independentes de seu ambiente, os íons lantanídeos, como dito anteriormente, apresentam baixa absorvidade molar, logo sua excitação direta raramente resulta em uma elevada eficiência quântica, sendo assim, afim de se obter materiais com eficiência quântica mais elevada, torna-se necessário a utilização de processos de transferência de energia como a excitação indireta (denominada sensibilização ou efeito antena) (61,74,77,78).

1.3.2 – Efeito antena e complexos luminescentes

O efeito antena ou sensibilização pode ser definido como um processo de conversão de luz seguido de transferência de energia envolvendo componentes distintos sendo que o Absorvedor (Ligante) transmite energia para o Emissor (íon metálico), em outras palavras, o efeito antena é um processo onde um ligante, que em geral possua um grupo aromático cromóforo com ressonância, absorve certa quantidade de luz e transfere a energia de excitação para o íon metálico excitando-o à seu estado emissivo (70,74,78–81).

A Figura 8, adaptada dos trabalhos de Sabbatini *et al* (78,80), demonstra o processo de absorção de energia pelos ligantes e a transferência desta energia para os íons metálicos, os quais são excitados para seu estado emissivo.

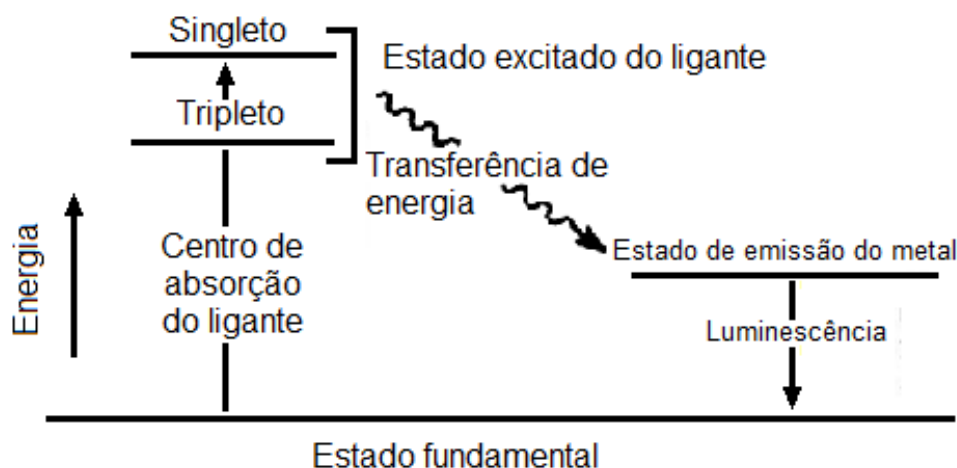


Figura 8: Representação esquemática do efeito antena representando a transferência de energia do absorvedor (ligante) para o emissor (íon metálico). Adaptada de (78,80).

Portanto, afim de explorar o efeito antena, novas pesquisas foram se desenvolvendo e se aprimorando durante os anos, as quais tinham como alvo de estudo o preparo de complexos luminescente de terras-raras utilizando ligantes orgânicos como sensibilizadores. Todavia, pouco se sabia sobre os complexos de lantanídeos e em comparação como os complexos de metais do bloco-d acreditava-se que, em geral, apresentavam número de coordenação igual a 6, contudo, atualmente sabe-se que os lantanídeos apresentam uma grande variedade de números de coordenação, sendo os números de coordenação 7,8 e 9 mais comuns, além disso é conhecido que os complexos de lantanídeos não apresentam ligações π , diferentemente dos complexos metálicos convencionais e segundo Cotton e Wilkinson (82) isso pode ser atribuído, em parte, a dificuldade dos orbitais-f em formar orbitais híbridos e por apresentarem forças eletrostáticas mais fracas devido ao tamanho de seus íons, que são maiores que dos metais do bloco-d.

Outro fato conhecido é que os íons lantanídeos apresentam dificuldade em formar complexos com os ligantes convencionais (sendo tal dificuldade atribuída a peculiaridade de sua configuração), especialmente em soluções aquosas, já que moléculas do solvente competem eficientemente na ocupação dos sítios de coordenação. Além disso, de acordo com Bünzli *et al* (77), Sabbatini *et al* (80) e Sabbatini, Guardigli e Lehn (78) para que os ligantes contribuam efetivamente para o aumento na intensidade de luminescência do íon de terra-rara alguns fatores quantitativos devem ser levados em consideração, tais como: "(i) a intensidade de

absorção do ligante, (ii) a eficiência da transferência de energia do ligante para o metal, (iii) a eficiência do metal luminescente.”

Apesar disso, as condições para um processo eficiente de transferência de energia do ligante para o metal são difíceis de se obter, assim, para conseguir um alto rendimento de transferência o nível doador do ligante deve possuir energia próxima do nível 5D_0 do Eu(III), sendo que tal requerimento dificilmente é obtido com os ligantes convencionais, já que possuem uma largura total típica a meia altura de 50-100 nm já o íon metálico está na faixa de 1-5 nm, assim, as bandas do ligante se estendem sob os níveis de energia do Eu(III) o que anulam em parte o efeito antena. Ainda segundo Bünzli e colaboradores (77), os baixos estados de transferência do ligante para o metal, presentes em alguns complexos do Európio pode diminuir ou eliminar eficientemente a luminescência do nível 5D_0 do Eu(III).

Sendo assim, é possível utilizar compostos orgânicos, que apresentam grupos cromóforos e ressonantes na formação de complexos de lantanídeos já que tais ligantes são capazes de absorverem energia e posteriormente transferi-la ao íon emissor, causando o efeito antena, tornando a formação de complexos luminescentes uma alternativa viável para o preparo de materiais com elevada eficiência quântica e emissões puras, podendo ser classificados como dispositivos moleculares conversores de luz (LCMD – Light conversion molecular device), que de acordo com Andrade *et al* (83), constitui uma classe de novos materiais com potenciais aplicações em uma gama de processos e de novas tecnologias.

2- OBJETIVOS

Considerando as diversas propriedades dos materiais descritos anteriormente, pretende-se, no presente trabalho, produzir e caracterizar híbridos utilizando a argila Laponita como a matriz hospedeira para complexo de Eu(III) e o ligante 2-tenoiltrifluoroacetona (TTA) e espera-se que, além de aprimorar as propriedades do complexo, a argila possa servir como meio de proteção retardando a foto e termodegradação desta espécie luminescente.

Possui também como objetivo a produção e caracterização de novos nanocompósitos utilizando a Laponita e NFCs, com diferentes proporções de argila em relação a massa dos filmes e espera-se que a presença da argila possa aprimorar algumas propriedades dos compósitos como a transparência, resistência térmica e propriedades de barreira ao vapor de água.

Por fim, almeja-se a obtenção e caracterização de filmes auto-suportados a base de NFC e o híbrido de Laponita intercalada com complexos de Eu(III)-TTA que, além de apresentar propriedades superiores ao filmes de NFC isolado (como a transparência, resistência térmica...) conferidos pela presença da argila, apresentasse propriedades luminescentes, interessantes para aplicações na área de fotônica.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Produção de Filmes de NFC e Laponita

Nesta etapa do trabalho utilizou-se uma suspensão de nanofibras de celulose, de origem vegetal (extraídas de eucalipto), gentilmente fornecidas pela empresa Suzano papel e celulose, localizada na cidade de Limeira-SP, a qual foi obtida por métodos mecânicos de separação das fibras utilizando o processo Grinder e possui uma razão de 2% em massa de celulose na suspensão.

No preparo dos filmes de bio-nanocompósitos foi utilizado a suspensão de NFC descrita acima e a argila sintética Laponita RD[®] (Lap), proveniente da empresa Buntech, Cód: S/12796/11. Foram obtidos 5 filmes de NFC/Lap variando as proporções da argila em relação à massa total do filme (10, 20, 30, 40 e 50 % m/m), sendo assim, 5 dispersões de Laponita foram previamente preparadas utilizando 1 mL de água deionizada e X gramas de argila (sendo X= 0,0042, 0,012, 0,021, 0,029 e 0,042 gramas, que correspondem a 10, 20, 30, 40 e 50% de Laponita em relação a massa do total dos filmes NFC seca + Laponita) que foram agitadas magneticamente durante 10 minutos e sonicadas também durante 10 minutos até obter dispersões transparentes. Posteriormente 2 mL de suspensão de NFC (correspondente à 2,086 gramas de NFC úmida e 0,04172 gramas de celulose seca) foi adicionado às suspensões sob agitação magnética durante 10 minutos e foram transportadas para placas de petri de poliestireno com 35 mm de diâmetro que foram secas a temperatura ambiente durante 5 dias. Verificou-se que foi possível produzir filmes auto suportados que não adere as paredes da placa de petri.

Os filmes foram caracterizados utilizando-se as seguintes técnicas: Difração de Raios-x (DRX) varrendo a faixa de 2θ entre $2,8 - 50^\circ$, utilizando radiação Cu-K α (cujo comprimento de onda corresponde à $1,5418 \text{ \AA}$) e um passo de $0,02^\circ/\text{seg}$ em um equipamento da Siemens[®] 246 – Modelo D5000, Espectroscopia no infravermelho (IV) obtidos em um equipamento Perkin Elmer, Spectrum 2000 - módulo de transmissão, resolução 2 cm^{-1} , onde as amostras em forma de filme foram finamente cortadas e foram diluídas utilizando pastilhas de KBr como componente inerte, Análise Termogravimétrica (TG) utilizando o equipamento SDT Q600, da TA Instruments, com uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em cadinho de alumina sob um fluxo de ar sintético de $100 \text{ mL}/\text{Min}$, sendo que as temperaturas onset (T_{onset}) foram calculadas

através do programa Universal Analysis da empresa TA Instruments, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Detecção de energia dispersiva (EDS), obtida sob uma tensão de aceleração de 10 kV em área selecionada sobre a superfície das fibras dos filmes NFC/Lap 20% e NFC/Lap 50%, utilizando um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por campo (FEG-MEV), realizadas no Instituto de Química da Unesp-Araraquara e foram avaliadas propriedades de transparência utilizando espectros de transmitância na região do UV-Vis obtidos em um espectrofotômetro de UV-Vis-Nir Varian Cary 5000, na região de 200-800 nm.

Teste de permeabilidade ao vapor de água (WVP: Sigla em inglês para “Water Vapor Permeability”) foram realizados para todos os filmes utilizando seções circulares das amostras fixadas no topo de copos de vidro (1.1 cm de abertura) contendo 10 mL de água (gradiente de 100% de umidade relativa a 25 ° C). O conjunto foi pesado com precisão e armazenado em um dessecador contendo sílica gel (0% de umidade relativa). As mudanças sobre o peso do copo foram traçadas em função do tempo (24, 48, 72 e 96 h) e a inclinação de cada linha foi calculada por regressão linear ($r^2 > 0,99$). A taxa de transmissão de vapor de água (WVTR: Sigla em inglês para “Water Vapor Transmission Rate”) foi medida a partir da inclinação da linha reta (g/h) pela área de teste (m^2). Todos os valores correlacionados à WVTR foram corrigidos para o efeito de gradiente de concentração estabelecido no espaço de ar estagnado dentro do copo, como demonstrado na Equação 1, retirada do trabalho de Gennadios, Weller e Gooding (84).

$$WVTR_C = WVTR \left[\frac{(p_{W0} - p_{W2})}{(p_{W1} - p_{W2})} \right] \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde: WVTR é a taxa de transmissão de vapor de água medida ($g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$); p_{W0} é a pressão parcial do vapor de água no ar na superfície da água destilada (Pa) e p_{W1} é a pressão parcial do vapor de água na parte inferior do filme (Pa). Bem como p_{W2} é o vapor de água parcial, pressão da superfície da película fora do copo (Pa).

Posteriormente aos testes de permeabilidade ao vapor de água, WVP ($g \cdot mm \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot Pa^{-1}$), foi calculado utilizando a Equação 2, também retirada do trabalho de Gennadios Weller e Gooding (84).

$$WVP = \frac{WVTR_c \times L}{\Delta p} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde: L é a espessura do filme, Δp é a diferença de pressão parcial de vapor de água em todo o filme. A figura 9 é a representação esquemática da obtenção dos filmes de NFC e Laponita.

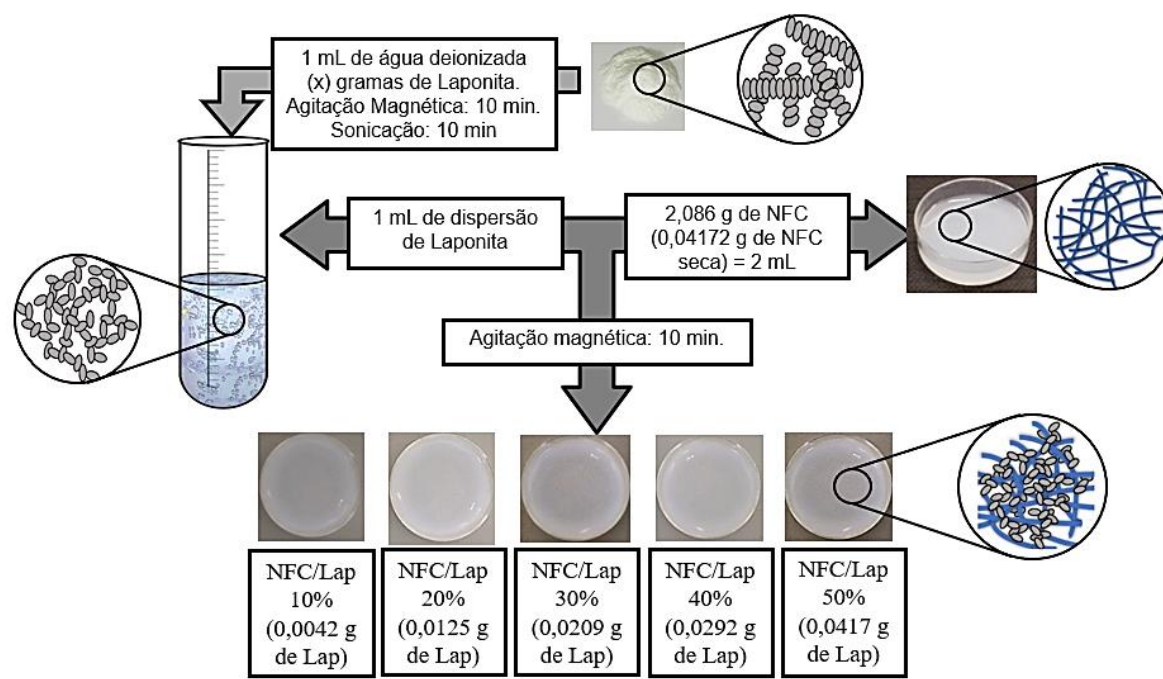
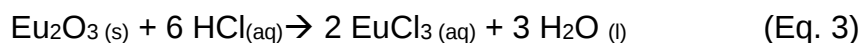


Figura 9 – Representação esquemática da obtenção dos filmes NFC/Lap X% (X=10, 20, 30, 40 e 50%).

3.2- Obtenção do híbrido Laponita intercalada com complexo luminescente a base de Eu(III)-Ligante β -dicetonado

A princípio, obteve-se uma solução de cloreto de európio ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) através da abertura do óxido de európio (Eu_2O_3) utilizando ácido clorídrico concentrado, sob constante aquecimento e agitação, tendo como base a seguinte reação, demonstrada pela Equação 3.



Seguindo a estequiometria, para se produzir uma solução estoque com o volume de 50 mL à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ utilizou-se 0,646 gramas de óxido de európio e 0,9042

mL de ácido clorídrico (teor 37%), onde o óxido foi disperso em uma pequena quantidade de água e a mistura foi aquecida até a fervura para posteriormente adicionar, em uma única etapa, o ácido clorídrico, promovendo a abertura do óxido. Realizou-se o arraste ácido através de diversas adições de água deionizada (aproximadamente 0,5 mL) as quais foram evaporadas até alcançar a faixa ideal de pH para a solução (entre 4 e 4,5). O cloreto obtido foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL o qual foi preenchido com água deionizada até o menisco, obtendo a solução com a concentração desejada, que foi padronizada com ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, sob tampão ácido acético e acetato de sódio (pH 5) utilizando alaranjado de xilenol como indicador. A padronização foi realizada em triplicata.

Tabela 3: Valores de volumes e concentrações da padronização da solução de cloreto de európio por titulação com EDTA.

Volume da solução (mL)	Volume do EDTA (mL) ($0,01339 \text{ mol.L}^{-1}$)	Concentração amostra (mol.L^{-1})
0,1	0,705	0,094
0,1	0,709	0,095
0,1	0,720	0,096
0,1	0,715	0,096
Média de concentração: $0,0952 \text{ mol.L}^{-1}$		
Desvio padrão: $9,57 \cdot 10^{-4}$		

Através da padronização com EDTA foi possível determinar a concentração real da solução obtida e observou-se o desvio padrão das amostras foi muito baixo trazendo confiabilidade ao método.

A Laponita utilizada no presente trabalho provém da empresa Buntech e utilizou-se o reagente 2-Thenoiltrifluoroacetona (TTA) (Teor 99%) da empresa Sigma-Aldrich como ligante β -dicetonado na produção do híbrido com o európio.

O híbrido de Laponita® com o complexo luminescente foi produzido em duas etapas, sendo elas a intercalação da argila com o íon Eu^{3+} e a formação do complexo luminescente utilizando o európio intercalado:

3.2.1 - Intercalação da Laponita® com o íon Eu^{3+}

Existem vários trabalhos na literatura que promovem a intercalação de a Laponita® com íons de terras-raras através de mecanismos de troca catiônica com o cátion Na^+ (38,39,62,68) e baseando-se nestes trabalhos, determinou-se uma metodologia para realizar tal intercalação.

Inicialmente, preparou-se uma dispersão de Laponita® à 5% (m/m) utilizando 1,5 gramas de argila e 28,5 mL de água deionizada que foi mantido sob agitação por 10 minutos seguido de sonicação, também por 10 minutos, formando um gel incolor. Posteriormente foi adicionado sob agitação 20,01 mL de uma solução de cloreto de európio à 0,075 mol/L com pH por volta de 4,5. A mistura foi mantida sob agitação constante à 80°C por 24 horas. O produto, denominado Lap@ Eu^{3+} , foi coletado por centrifugação, lavado com água deionizada e seco em uma estufa à 80°C durante 15 horas. A amostra foi triturada em almofariz com o auxílio de um pistilo obtendo um pó de coloração branca.

Analises de Difração de Raios-X foram utilizadas varrendo a faixa 2θ , de 2 – 50°, utilizando a radiação de Cu-K α para determinar, através de pico d001, se houve um aumento no espaçamento basal do material Lap@ Eu^{3+} em relação à Laponita justificando assim a intercalação da mesma. Além disso, testes de fotoluminescência foram realizados, utilizando o equipamento espectrofluorímetro Modelo Fluorolog-3 FL3-122 da Horiba Jobin Yvon, afim de comprovar a presença do íon terra-rara na amostra obteve-se espectros de excitação, a temperatura ambiente, monitorando a emissão em 614 nm, varrendo a excitação entre 300-500 nm e espectros de emissão onde utilizou-se um comprimento de onda 392,8 nm para excitar o material, monitorando a emissão entre 550-750 nm. O tempo de vida foi obtido monitorando a emissão de maior intensidade (em 615 nm) utilizando uma lâmpada pulsada sendo os resultados de decaimento exponencial calculados com o auxílio do programa Origin Pro 9, sob as condições: tempo por flash 45 ms, contagem de flash 40, delay inicial 0,05 ms, delay máximo 5 ms e incremento do delay 0,1 ms.

3.2.2 - Preparo do híbrido pela formação do complexo luminescente utilizando o európio intercalado

A metodologia desta etapa baseou-se nos trabalhos de Yang et al (39) e Yao et al (38), que relatam a obtenção de complexos de Eu(III)- β -Dicetonas através da troca catiônica do íon Na⁺ por Eu³⁺ com posterior carregamento do ligante.

Inicialmente foram dispersos sob agitação seguida de sonicação 1 grama de La@Eu³⁺ em 20 mL de água deionizada e foram dissolvidos em 10 mL de etanol 30 gramas de TTA que foram adicionados à dispersão a qual foi sonicada à temperatura ambiente por 2 horas, lavada com etanol e seca em estufa durante a noite. O produto foi triturado em almofariz com o auxílio de um pistilo obtendo um pó de coloração branca levemente amarelada, que foi denominado de Lap@Eu³⁺(TTA)_n.

O híbrido foi caracterizado utilizando as mesmas técnicas anteriormente descritas como: Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho (IV), Análise termogravimétrica (TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Detecção de energia dispersiva (EDS) e medidas de fotoluminescência onde foram obtidos espectros de excitação, monitorando a emissão em 614, varrendo a excitação entre 270-550 nm sendo o gráfico plotado utilizando a razão entre S_{1c}/R_{1c}. O espectro de emissão foi obtido excitando a amostra em 334 nm, variando a emissão entre 575-725 nm. No teste de tempo de vida utilizou-se uma lâmpada pulsada de xenônio, sendo os resultados de decaimento exponencial calculados com o auxílio do programa Origin Pro 9, sob as condições: tempo por flash 45 ms, contagem de flash 40, delay inicial 0,05 ms, delay máximo 5 ms e incremento do delay 0,1 ms.

Além disso, testes de termo e fotodegradação foram realizados onde na fotodegradação a amostra foi exposta a uma radiação com comprimento de onda de 334 nm e obteve-se espectros de emissão em determinados períodos de tempo de exposição (0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330, 360, 390 e 420 minutos) monitorando a banda de maior intensidade (em 614 nm). Já no teste de termodegradação, com o auxílio de uma mufla, o híbrido foi submetido a sucessivos acréscimos de temperatura a cada 15 minutos, variando entre a temperatura ambiente e 300°C, onde a banda de emissão de maior intensidade, em 614 nm, foi avaliada no decorrer do teste, utilizou-se também espectros de excitação afim de monitorar a banda referente ao ligante (entre 310-400 nm), afim de observar sua possível degradação. A Figura 10 é a representação esquemática do processo de intercalação

da Laponita com o cátion Eu^{3+} e a produção do complexo luminescente no espaço basal da argila.

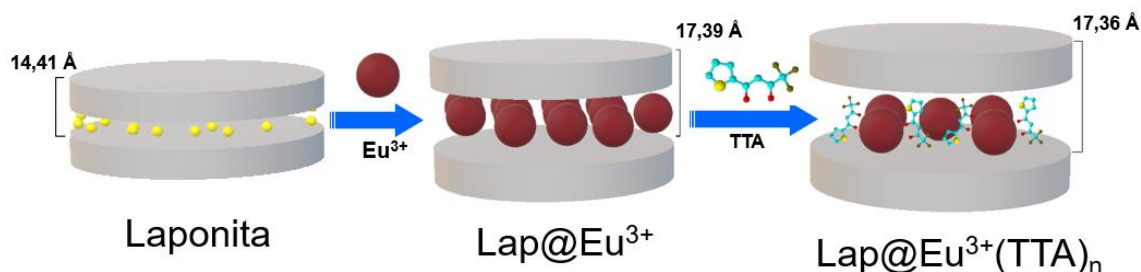


Figura 10 – Representação esquemática da intercalação e posterior obtenção do híbrido luminescente de Laponita intercalada com complexos de Eu(III)-TTA .

3.3 - Obtenção de filmes luminescentes a base de NFC/ $\text{Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$

Para a obtenção dos filmes luminescentes de $\text{NFC/Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$ X% seguiu-se a mesma rota de preparo dos filmes de NFC/Lap X%, onde foram produzidos 5 filmes de nanofibras de celulose e híbrido luminescente, variando a proporção de híbrido em relação a massa seca de NFC utilizada, sendo assim, 5 suspensões de híbrido $\text{Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$ foram previamente preparadas mantendo 1 mL de água deionizada sob agitação magnética (10 minutos) seguida de sonicação (10 minutos) com diferentes quantidades de híbrido (0,0042, 0,012, 0,021, 0,029 e 0,042 gramas, que correspondem a aproximadamente 10, 20, 30, 40 e 50% em relação a massa total do filme NFC seca + híbrido), foi possível notar nesta etapa que o híbrido não se dispersou por completo na água. Posteriormente foi adicionado 2 mL de suspensão de NFC sob agitação durante 10 minutos e foram transportadas para placas de petri de poliestireno com 35 mm de diâmetro que foram secas a temperatura ambiente durante 5 dias. Os filmes obtidos tiveram um aspecto mais opaco e heterogêneo comparado aos filmes de NFC/Lap X%, resultado da não dispersão do híbrido em água.

Os materiais foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho (IV), Análise termogravimétrica (TG), e os filmes $\text{NFC/Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$ 20 e 50% foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Detecção de energia dispersiva (EDS) e testes de fotoluminescência onde obteve-se espectros de excitação dos filmes luminescentes,

a temperatura ambiente, monitorando a emissão em 614 nm, varrendo a excitação entre 270-550 nm, os resultados foram plotados utilizando a razão S_{1c}/R_{1c} para ambos os filmes. Já para os espectros de emissão as amostras foram excitadas em 340 nm e a emissão foi monitorada entre 570-725 nm, também para ambos os filmes.

No teste cinética de decaimento utilizou-se uma lâmpada pulsada de xenônio, sendo os resultados de decaimento exponencial calculados com o auxílio do programa Origin Pro 9, sob as condições: tempo por flash 45 ms, contagem de flash 40, delay inicial 0,05 ms, delay máximo 5 ms e incremento do delay 0,1 ms.

Foram realizados testes de fotodegradação e termodegradação para os filmes NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 20% e 50%, onde no teste de fotodegradação as amostras foram exposta a uma radiação com comprimento de onda de 340 nm e obteve-se espectros de emissão em determinados períodos de tempo de exposição (0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 minutos), monitorando a banda de maior intensidade (em 619 nm), para ambos os filmes.

No teste de termodegradação o híbrido foi submetido a sucessivos acréscimos de temperatura a cada 15 minutos, variando entre a temperatura ambiente e 250°C, onde a banda de emissão de maior intensidade, em 619 nm, para ambos os filmes, foi avaliada no decorrer do teste, utilizou-se também espectros de excitação afim de monitorar a banda referente ao ligante (entre 310-400 nm), afim de observar sua possível degradação.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Caracterização dos filmes de NFC/Lap X%

4.1.1 – Aspecto macroscópico dos filmes de NFC/Lap X%

Os filmes de bio-nanocompósitos NFC/Lap X% (X= 10, 20, 30, 40 e 50%) apresentam espessuras por volta de 40 μm , são macroscopicamente homogêneos e parcialmente transparentes, além de serem flexíveis (não quebradiços) e não aderirem às placas de petri.

A Figura 11 é uma fotografia dos filmes NFC/Lap X% obtidos.

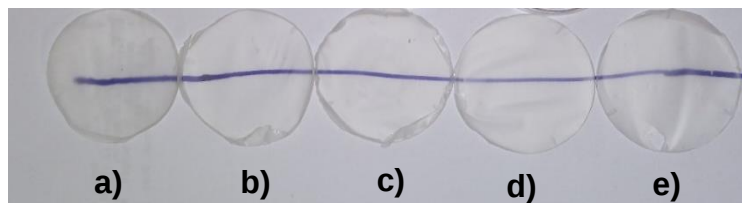


Figura 11: Filmes de bio-nanocompósitos a base de NFC e Laponita com diferentes proporções de argila (10, 20, 30, 40 e 50% de massa em relação da massa total do filme).

A Figura 12 demonstra os espectros de transmitância dos filmes NFC e NFC/Lap X%.

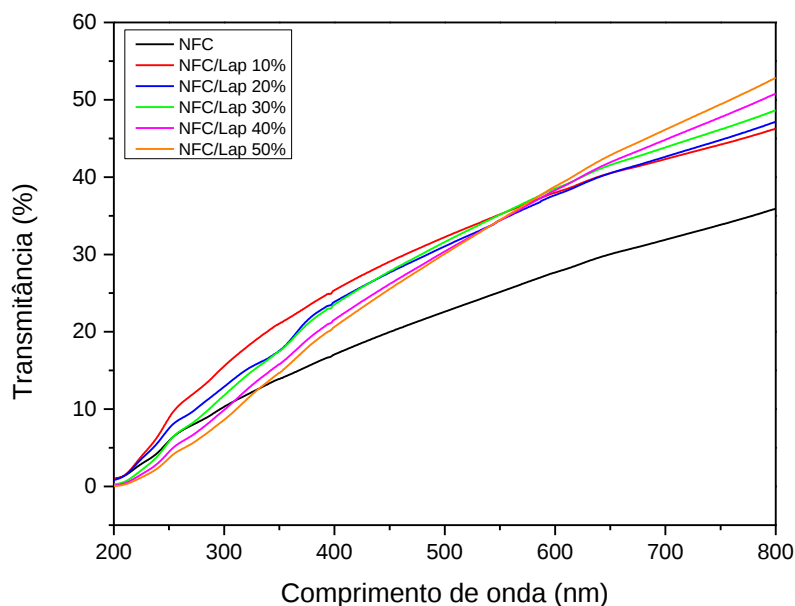


Figura 12: Espectros de Transmitância dos filmes de NFC (Preto), NFC/Lap 10% (Vermelho), NFC/Lap 20% (Azul), NFC/Lap 30% (Verde), NFC/Lap 40% (Rosa) e NFC/Lap 50% (Laranja).

A transmitância é um fenômeno relacionado a fração de luz que atravessa determinada amostra, sendo assim, quanto maior for a transmitância na região entre 200-800 nm, mais transparente será o material.

Avaliando os espectros obtidos para os filmes de NFC e NFC/Lap X%, foi possível verificar que os materiais apresentam valores diferentes de transmitância em comprimentos de onda distintos. Em 300 nm os filmes apresentam uma transmitância de 10,4%, 15,8%, 13,1%, 12,2%, 10,4%, e 8,7%, para os materiais NFC, NFC/Lap X% (X=10, 20, 30, 40 e 50%), respectivamente. Já em 550 nm apresentam 25,1% e 35,12%, para os materiais NFC e NFC/Lap X%, respectivamente. Por fim, em 800 nm, os filmes apresentam valores de transmitância por volta de 36%, 46%, 47%, 48,7%, 51% e 53%, para NFC, NFC/Lap X% (X=10, 20, 30, 40 e 50%), respectivamente.

Os filmes apresentam espessuras de 37, 40, 37, 40, 40 e 41 μm para a NFC, e NFC/Lap X% (x=10, 20, 30, 40 e 50%), respectivamente, e avaliando os valores de transmitância, a presença da Laponita na constituição dos materiais influenciou positivamente na transparência do material, já que a partir de valores de comprimento de onda maiores que 350 nm, os filmes contendo a argila apresentou valores maiores de transmitância comparados ao de NFC puro, sendo a diferença máxima entre eles, avaliando em 800 nm, de 17% em relação ao bio-nanocompósito NFC/Lap 50%.

Relacionando o aumento da transparência dos filmes contendo Laponita (NFC/Lap X%) com as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes NFC, NFC/Lap 20% e NFC/Lap 50%, demonstradas nas Figuras 13, 14 e 15, respectivamente, é possível notar que a presença da argila na constituição dos filmes ocasiona em uma maior aproximação das fibras, o que tornam as fibras mais compactas diminuindo assim o efeito de espalhamento da luz e melhorando a transparência dos filmes.

No trabalho de Salvi *et al* (85) que obtiveram filmes de Celulose Bacteriana/Boehmita, observou-se um comportamento semelhante ao encontrado no presente trabalho onde os filmes contendo maiores valores de Boehmita em sua constituição apresentaram maiores valores de transmitância avaliando em 550 nm (por volta de 5, 20 e 51% para os filmes de CB, CB-30 e CB-500, respectivamente) indicando que a presença da Boehmita melhora as propriedades de transparência dos filmes, sendo que segundo os autores, tal fator pode ser explicado pelo tamanho nanométrico dos materiais e da correspondência do índice de refração entre as duas fases, além disso, a diluição das fibras de celulose no meio da Boehmita ocasiona em um aumento das propriedades de transmissão.

Já no trabalho de Soni *et al* (4), o qual obteve filmes de NFC-TEMPO/Quitosana, utilizando uma rota de evaporação dos solventes, semelhante ao utilizado no presente trabalho, demonstrou que os filmes contendo maiores valores de nanofibras de celulose (80/20 e 75/25) apresentaram valores de transmitância por volta de 58,1 e 51,2%, respectivamente.

No trabalho de Djafari *et al* (143) que obteve filmes a base de nanofibras de celulose obtidas através da mistura de resíduos agrícolas fibrosos (bagaço), denominados de BNU3 e BNU5, os quais foram homogeneizados 3 e 5 vezes, obtidos por evaporação do solvente e sem tratamento enzimático, apresentaram valores de transparência de 55 e 63%, um valor próximo ao presente trabalho.

4.1.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Detecção de energia dispersiva (EDS)

As amostras NFC, NFC/Lap 20% e NFC/Lap 50% foram avaliadas quanto sua morfologia e comparadas afim de avaliar as possíveis modificações estruturais que a presença de Laponita pode ocasionar na formação dos bio-nanocompósitos. Sendo

assim, as Figuras 13, 14 e 15 representam as imagens de microscopias da superfície e do corte transversal dos materiais NFC, NFC/Lap 20% e NFC/Lap 50%, respectivamente. A Figura 16 representa as imagens de microscopia da superfície da argila Laponita.

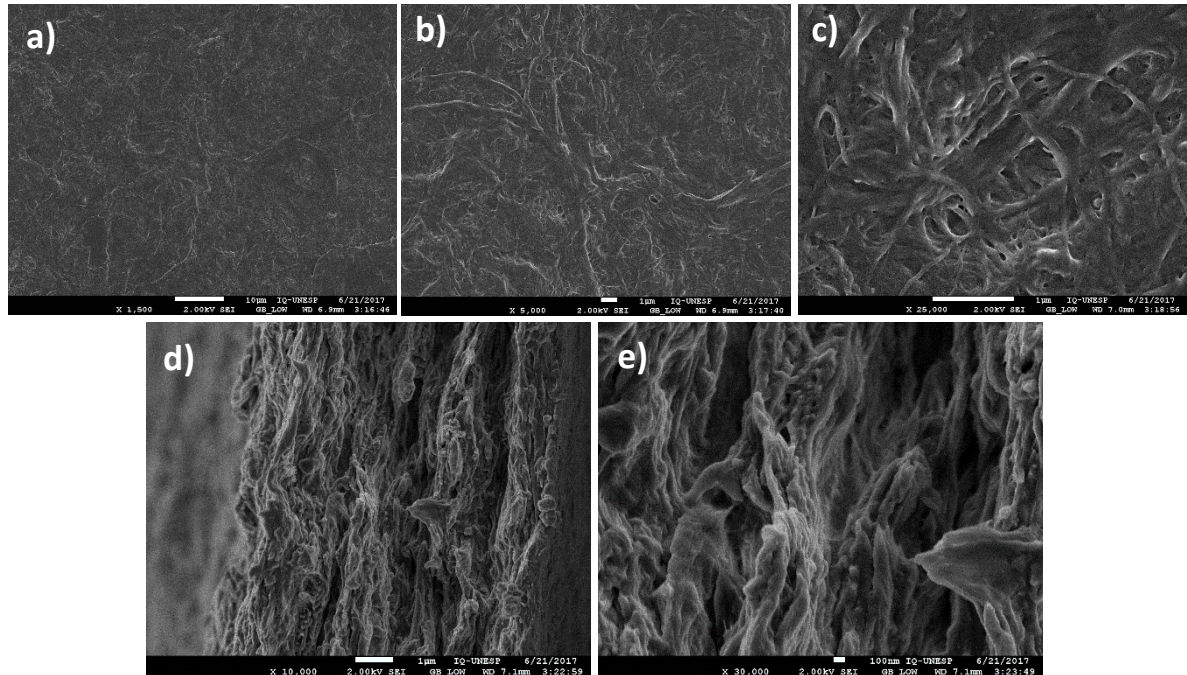


Figura 13: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de NFC puro, avaliando a Superfície com escalas de 10 μm (a), 1 μm (b) e 1 μm (c) e o corte transversal com escalas de 1 μm (d) e 100 nm (e).

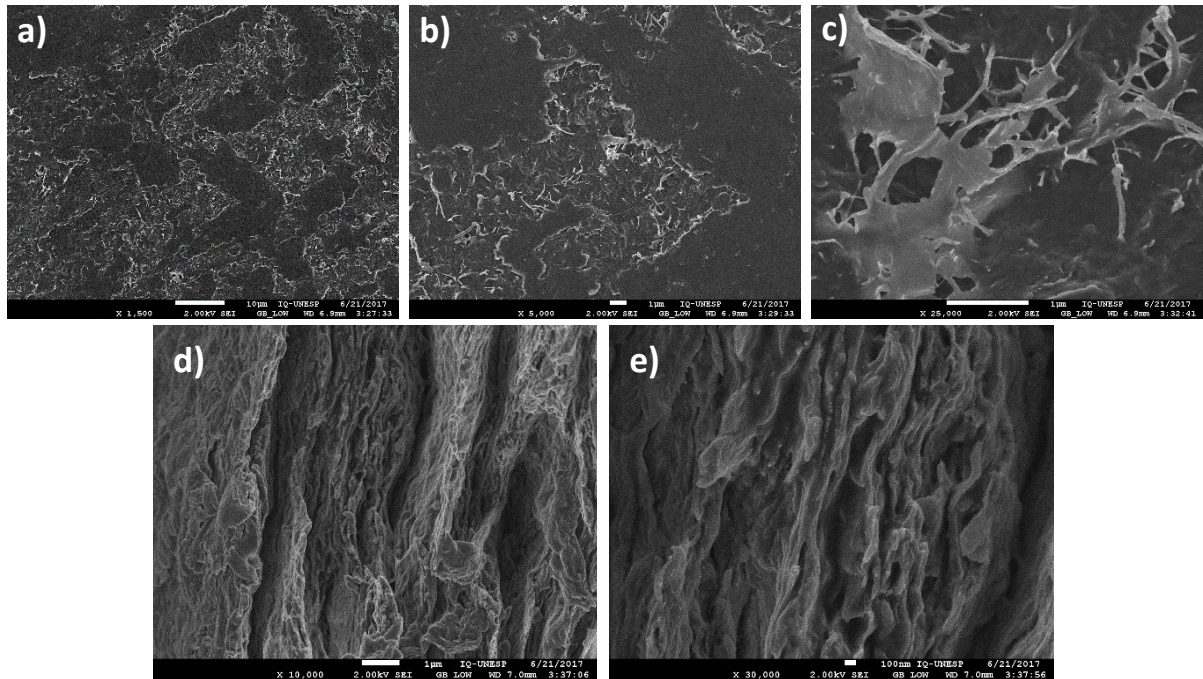


Figura 14: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de NFC/Lap 20%, avaliando a Superfície com escalas de 10 μm (a), 1 μm (b) e 1 μm (c) e o corte transversal com escalas de 1 μm (d) e 100 nm (e).

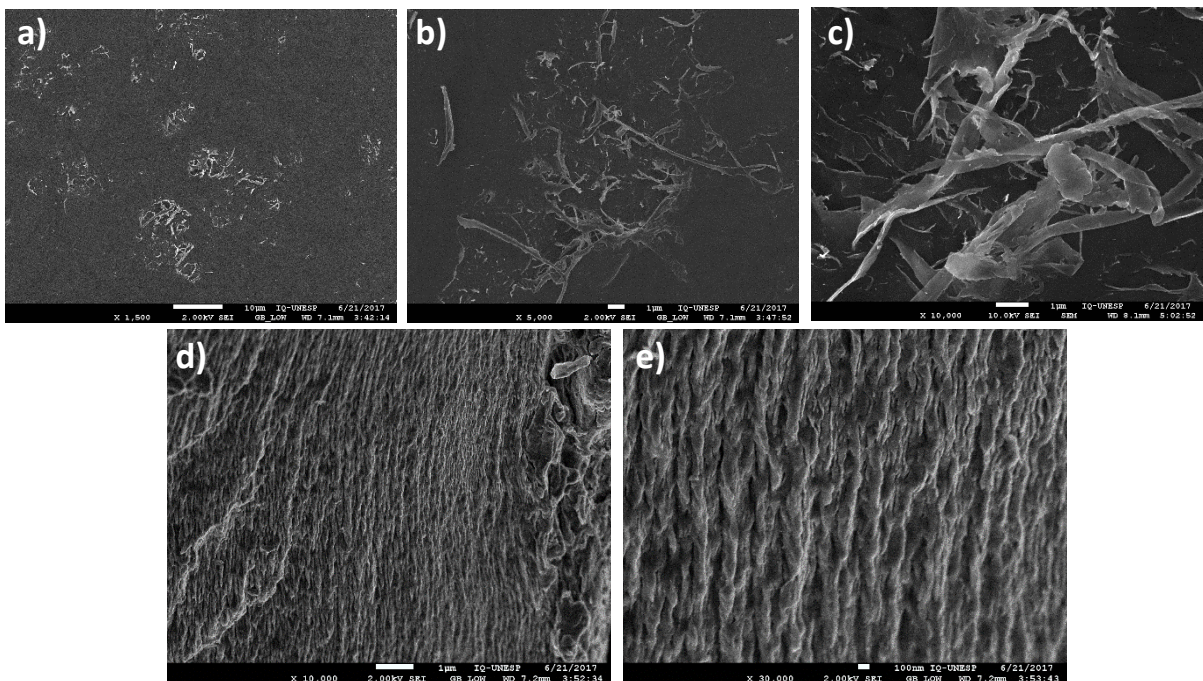


Figura 15: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura do filme de NFC/Lap 50%, avaliando a Superfície com escalas de 10 μm (a), 1 μm (b) e 1 μm (c) e o corte transversal com escalas de 1 μm (d) e 100 nm (e).

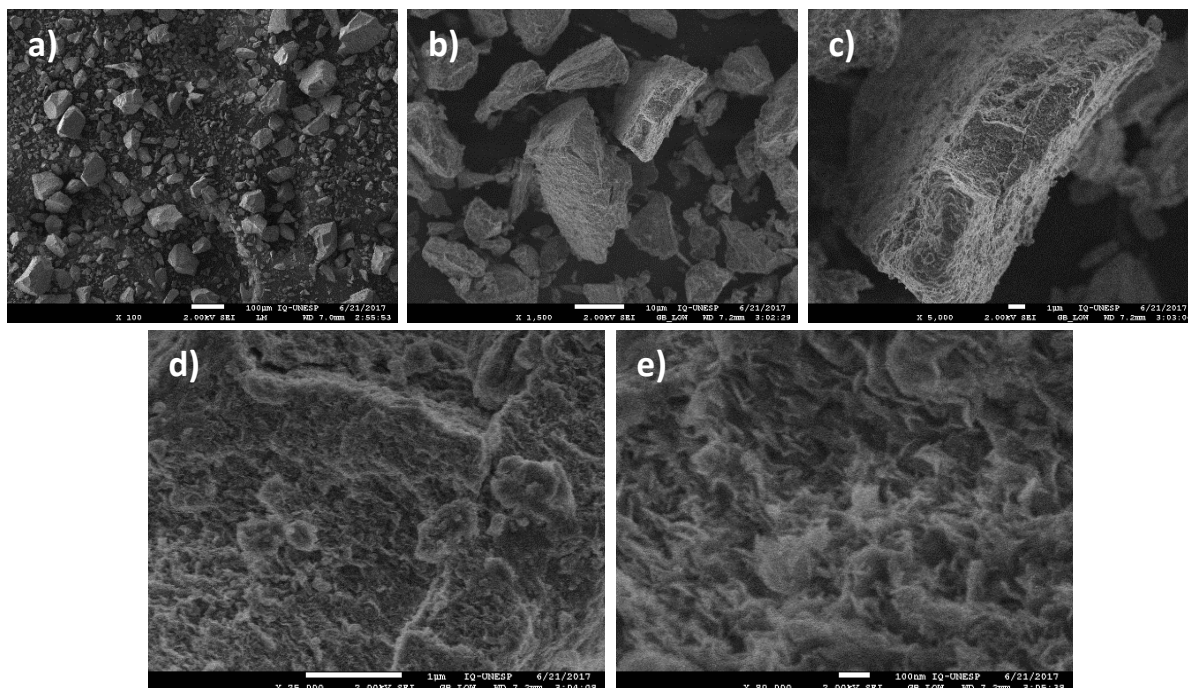


Figura 16: Imagens de MEV dos grãos de Laponita avaliando a Superfície com escalas de 100 μm (a), 100 μm (b) e 1 μm (c) 1 μm (d) e 100 nm (e).

Pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura da Laponita (Figura 16), é possível verificar que o material apresenta diferentes tamanho de partículas em escala micrométrica e sua superfície é rugosa e irregular, ainda nesta análise não foi possível observar a constituição de lamelas que o presente material apresenta.

Na Figura 13, referente as imagens de microscopia do filme de NFC puro, foi possível verificar, nas sessões 13-a e 13-b, uma distribuição de fibras por toda a extensão do material analisado, sendo possível identificar, na sessão 13-c, uma formação de emaranhados de fibras contínuas com diferentes diâmetros, em escala nanométrica, semelhantes a trabalhos encontrados na literatura (87,91–93). Ainda na Figura 13, nas imagens 13-d e 13-e, referentes ao corte transversal do filme de NFC, foi possível observar uma formação de empilhamento de folhas formadas pelas fibras do material.

Avaliando as modificações morfológicas causadas pela presença da argila Laponita nas fibras de NFC, nas Figuras 14 e 15, referentes às microscopias dos materiais NFC/Lap 20% e NFC/Lap 50%, respectivamente, foi possível verificar um agrupamento das fibras, ocasionados pela presença da argila, podendo ser observado nas sessões 14-c e 15-c, um aumento do diâmetro das fibras comparadas as encontradas nos filmes de NFC puro. Já nas imagens referentes aos cortes

transversais dos materiais NFC, NFC/Lap 20% e NFC/Lap 50% (14-d, 14-e e 15-d, 15-e, respectivamente) foi possível verificar um empilhamento de folhas de fibras celulose nos filmes de NFC e NFC/Lap 20%, sendo que tal formação não é observada no materiais NFC/Lap 50%, indicando um possível agrupamento e ordenação de tais folhas, ocasionada pela presença da argila no material. Não foi possível identificar os grânulos da argila na constituição dos filmes, indicando que houve uma possível dispersão da Laponita pela superfície das nanofibras de celulose.

A Figura 17 representa a análise de EDS do bio-nanocompósito NFC/Lap 50%.

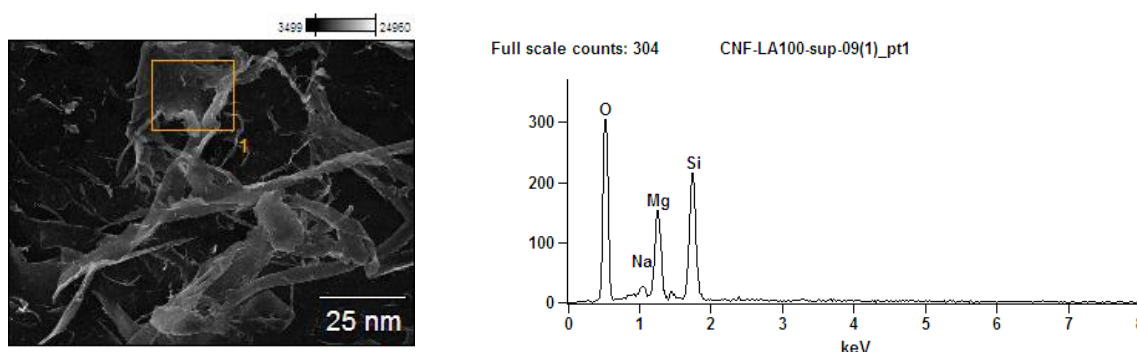


Figura 17: Detecção de energia dispersiva (EDS) do material NFC/Lap 50%.

Como esperado, foi possível identificar elementos característicos da Laponita (Fórmula molecular: $Na_{0.7}^{+}[(Si_8Mg_{5.5}Li_{0.4})O_{20}(OH)_4]^{-0.7}$) na superfície das fibras demarcadas, como os elementos Silício (Si), Magnésio (Mg) presentes na formação das lamelas da argila, e o e Sódio (Na), presentes no espaço interlamelar, indicando assim a presença do material na superfície das fibras. Segundo o trabalho de Oliveira *et al* (5), que obtiveram filmes de carboximetilcelulose e Laponita, utilizando a técnica de EDS sobre a superfície do material, foi possível identificar os mesmos elementos característicos da argila, como Silício (Si) e Magnésio (Mg).

A caracterização estrutural será complementada pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho e difração de raios-x, apresentadas a seguir.

4.1.3 - Espectroscopia no Infravermelho (IV)

A Figura 18 representa os espectros no infravermelho das amostras Laponita, NFC, NFC/Lap X% (X=10, 20, 30, 40 e 50%).

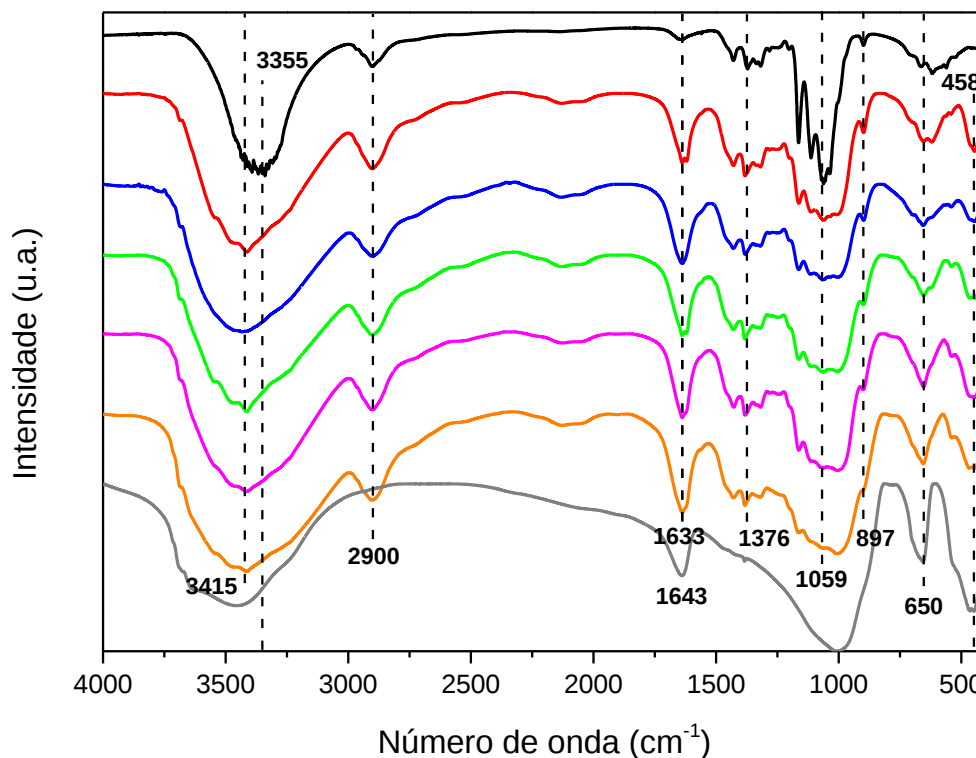


Figura 18: Espectros no infravermelho das amostras Laponita (cinza), NFC (preto), NFC/Lap 10% (vermelho), NFC/Lap 20% (azul), NFC/Lap 30% (verde), NFC/Lap 40% (rosa) e NFC/Lap 50% (laranja).

Todos filmes de NFC e NFC/Lap X% analisados apresentam uma banda larga por volta de 3500 cm^{-1} , e outra por volta de 2900 cm^{-1} referentes a deformação de estiramento de grupos -OH e grupos -CH_2 , respectivamente, sendo que a segunda é característica de grupos celulósicos (3,9,11,13,14,86,94–101).

A banda em 1633 cm^{-1} presente nos filmes de NFC que são acentuadas nos filmes contendo Laponita é referente à ligações de hidrogênio intramoleculares (3).

As bandas presentes em 1429 , 1376 e 1316 cm^{-1} representam as deformações dos grupos -CH_2 , presentes na estrutura da celulose, do tipo deformação angular simétrica no plano (scissoring motion), deformação assimétrica e deformação angular simétrica fora do plano (wagging motion), respectivamente (3,11,94,99,102). Já as bandas em 1059 e 897 cm^{-1} são características de estiramento dos grupos C-O-C do anel de piranose e C-O-C da ligação $(1\rightarrow4)$ β -glicosídica entre os anéis de piranose, as quais indicam que a estrutura da celulose se manteve coesa durante o processo de obtenção dos filmes (3,9,11,13,94,98,101). A Figura 1 demonstra a representação esquemática da estrutura da celulose, destacando as ligações descritas acima.

Utilizando o espectro no infravermelho da Laponita é possível verificar uma banda entre $550\text{--}410\text{ cm}^{-1}$, com o máximo em 458 cm^{-1} , referente a e deformação dos grupos Mg-O e Si-O, que está ausente no filme de NFC puro e pode ser encontrada nos materiais NFC/Lap X%, comprovando assim a presença da argila nos bio-nanocompósitos obtidos. Já a banda em 650 cm^{-1} é referente a vibrações angulares dos grupos -OH, presente na estrutura da Laponita, que pode ser observado nos filmes contendo a argila. A banda intensa em 1010 cm^{-1} no espectro da Laponita, é característica de estiramentos Si-O, que influencia nos espectros dos filmes NFC/Lap X% provocando um alargamento das bandas próximas a 1059 cm^{-1} nestes materiais (39–43,103).

4.1.4 – Difração de Raios-X (DRX)

Afim de avaliar estruturalmente os filmes e determinar sua cristalinidade relativa, foram obtidos difratogramas de Raios-X das amostras que estão representados pela Figura 19.

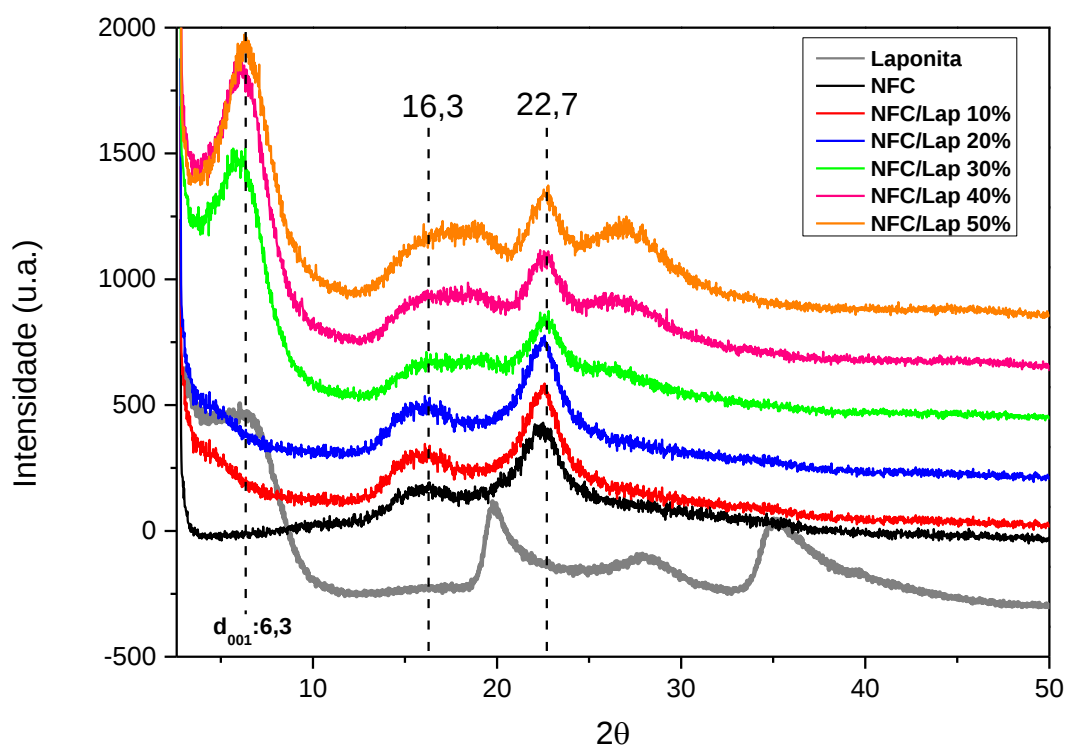


Figura 19: Difratogramas de Raios-X das amostras NFC (preto), NFC/Lap 10% (vermelho), NFC/Lap 20% (azul), NFC/Lap 30% (verde), NFC/Lap 40% (rosa) e NFC/Lap 50% (laranja) e Laponita (cinza).

Todos os materiais celulósicos do presente trabalho apresentaram bandas em comum, a primeira que se encontra na faixa $2\Theta=16,3^\circ$, denominada de pico 110 e a segunda, denominada de pico 200, que se encontra na faixa $2\Theta=22,7^\circ$. Além disso, alguns nanocompósitos obtidos pelo presente trabalho apresentam bandas referentes a argila Laponita na faixa $2\Theta= 6,3^\circ$ e $2\Theta= 27^\circ$, que correspondem às bandas 001 e 005, respectivamente. Os valores encontrados no presente trabalho são semelhantes aos encontrados na literatura (11,14,22,41,97,98).

Utilizando o trabalho de Segal *et al* (100) como referência, foi possível determinar a cristalinidade da celulose, denominada de cristalinidade relativa (CrL), utilizando difratograma de Raios-X, que pode ser calculada pela Equação 4, encontradas nos trabalhos da literatura .

$$CrL = \frac{I_{200}-I_{am}}{I_{200}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde: CrL= Cristalinidade relativa, I_{200} = Intensidade da banda 200 (ou 002 dependendo do trabalho, faixa $2\Theta=22,7^\circ$) e I_{am} = Intensidade da banda de dispersão amorfa (pico 101 ou 110 na faixa de $2\Theta=16,3^\circ$)

Sendo assim, ao realizar os cálculos de cristalinidade relativa dos materiais do presente trabalho, concluiu-se que apresentavam uma cristalinidade de aproximadamente 53, 42, 33, 34, 29, e 26%, para os filmes de NFC e NFC/Lap X% (X= 10, 20, 30, 40 e 50%), respectivamente.

Segundo o trabalho de Oliveira *et al* (98), que obteve fibras de celulose extraídas de casca de arroz para a produção de hidrogéis, a cristalinidade relativa de fibras de celulose extraídas de eucalipto varia entre 30 a 40%. Já no trabalho de Damasio (9), o filme de nanofibras de celulose apresentou uma cristalinidade relativa de 79,3%. Por fim, o trabalho de Janoobi *et al* (22), faz um apanhado de valores de cristalinidade relativa de várias fibras naturais encontradas na literatura, com valores que variam de 70 à 91%, para nanofibras de celulose. Portanto as nanofibras de celulosas do presente trabalho possuem uma cristalinidade reduzida, comparado aos valores encontrado na literatura.

Além disso, a presença da Laponita reduziu a cristalinidade relativa dos filmes, uma vez que com o aumento da proporção de argila nos filmes os valores de cristalinidade diminuíram. Segundo trabalho de Oliveira *et al* (5), que obteve filmes de

carboximetil celulose/Laponita observou um aumento na intensidade das bandas características de celulose, apontando que a argila está interagindo com as fibras do material, favorecendo a formação de domínios cristalinos, por outro lado, a organização das fibras de celulose por lamelas de laponita não seria ideal, o que causaria uma distorção das dos domínios cristalinos, fator que pode ter sido observado no presente trabalho.

Como explicado anteriormente, as argilas podem interagir com os polímeros de três maneiras distintas, ocasionando na formação de nanocompósitos com propriedades diferentes e observando os difratogramas obtidos dos materiais a base de NFC e Laponita, é possível notar a ausência ou quase desaparecimento do pico d_{001} nos materiais NFC/Lap 10% e NFC/Lap 20%, indicando a formação de um nanocompósito esfoliado. Já para os materiais NFC/Lap X% (X=30, 40 e 50%), foi possível notar o aparecimento do pico d_{001} , sendo que o mesmo se encontra por volta de $6,3^\circ$, na faixa de 2θ , posição semelhante a encontrada na Laponita isolada, indicando que pode ter sido formado nanocompósitos floculados, já que o aumento da concentração de Laponita nos materiais pode ter propiciado a agregação entre as lamelas e o consequente empilhamento, gerando tal tipo de compósito.

4.1.5 – Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A Figura 20 representa os resultados das análises de termogravimetria (gráfico a) e derivada da termogravimetria (gráfico b), respectivamente, dos materiais Laponita, NFC puro e dos bio-nanocompósitos NFC/Lap X%.

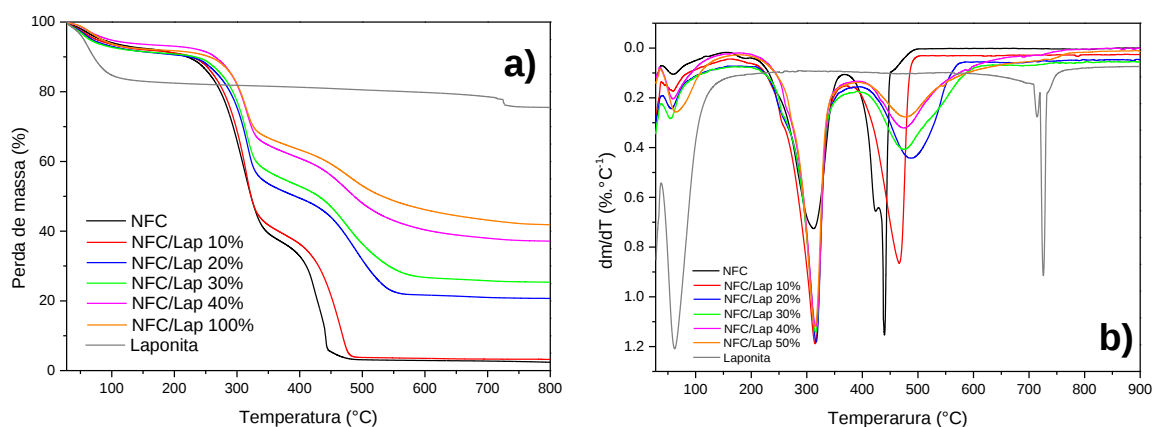


Figura 20: Análises de termogravimetria (a) e derivada da termogravimetria (b) das amostras Laponita (cinza), NFC (preto), NFC/Lap 10% (vermelho), NFC/Lap 20% (azul), NFC/Lap 30% (verde), NFC/Lap 40% (Rosa) e NFC/Lap 50% (laranja).

A temperatura onset (T_{onset}) de uma curva termogravimétrica refere-se à extrapolação matemática que indica o início de perda, ou seja, a temperatura inicial da degradação do material.

Analisando inicialmente a Laponita, foi possível verificar 2 etapas principais de perda de massa, sendo a primeira uma perda de 15,02 %, com uma T_{onset} de 87,1°C, responsável pela perda de água adsorvida na superfície do material, a segunda perda de massa ocorre entre 709-759 °C, cuja T_{onset} se encontra em 726,3 °C, com uma perda de 2,8 % que é atribuído a desidroxilação da Laponita. Além disso, ocorre uma perda de massa mais lenta, entre 125 - 710°C, de 4,9%, atribuída a perda de água do espaço interlamelar da argila, o que condiz com valores encontrados na literatura (40–42,103).

As curvas termogravimétricas dos filmes de NFC e NFC/Lap X%, apresentam 3 etapas principais de perda de massa, a Tabela 4 demonstra as etapas de perda de massa para os filmes de NFC e NFC/Lap X% utilizados no trabalho.

Tabela 4: Etapas de perda de massa dos materiais NFC e NFC/Lap X% (X=10, 20, 30, 40 e 50%). (T_{onset} = Temperatura on-set em °C).

Amostras	38-130°C	193-370°C	370-496°C	408-577°C	408-607°C	408-774°C
NFC	6% ($T_{onset}=85$)	55,7% ($T_{onset}=267$)	33,9% ($T_{onset}=445,2$)	----		----
NFC/Lap 10%	6% ($T_{onset}=81,2$)	52% ($T_{onset}=280,1$)	35,8% ($T_{onset}=476,8$)	----		----
NFC/Lap 20%	7% ($T_{onset}=78,5$)	39,6% ($T_{onset}=285,6$)	----	27,2 % ($T_{onset}=535,8$)		----
NFC/Lap 30%	7% ($T_{onset}=85,9$)	36,3% ($T_{onset}=285,2$)	----	----	25,4% ($T_{onset}=537,8$)	----
NFC/Lap 40%	6% ($T_{onset}=85,9$)	30,6% ($T_{onset}=285,8$)	----	----		22,9% ($T_{onset}=554,3$)
NFC/Lap 50%	7% ($T_{onset}=94,6$)	26,6% ($T_{onset}=286,6$)	----	----		20,9% ($T_{onset}=563,4$)

A primeira etapa de perda de massa dos filmes ocorre entre 38 e 130 °C é referente a perda de água adsorvida no material, Lay *et al* (105) ao avaliarem a degradação térmica do nanocompósito nanofibras de celulose/Polipirrol observou uma perda de água de aproximadamente 7% entre 50-105°C. No trabalho de Kalita *et al* (13) observou-se uma perda de massa de aproximadamente 6%, entre 39-91°C, referente a perda de umidade para nanofibras de celulose obtidas da casca de arroz.

Já no trabalho de Perotti *et al* (46) observou-se na degradação térmica dos nanocompósitos a base de celulose bacteriana/Laponita, uma perda de massa até de 150°C, referentes a perda de água. Além disso, outros trabalhos na literatura condizem com os resultados obtidos nesta etapa de perda de massa (4,9,85,94,106).

Já a segundo evento de perda de massa, que ocorre por volta de 193-370°C para todos os filmes contendo NFC analisado, corresponde, de acordo com alguns trabalhos encontrados na literatura, a etapa de pirólise da celulose e possíveis resíduos de hemicelulose presentes na amostra, ocasionando a formação de voláteis e carvão (9,13,107), como observado no trabalho de Lay *et al* (105) onde a etapa de pirólise da celulose ocorreu entre 201-330°C com uma perda de massa de 61,5%, no trabalho de Kalita *et al* (13), onde foi possível verificar a mesma etapa entre 257-356°C, e alguns outros trabalhos encontrados na literatura (35,46,85,94,106). Nesta etapa de perda de massa foi possível notar um sucessivo aumento na T_{onset} dos filmes com o aumento gradativo de Laponita, sendo que a maior diferença de temperatura ocorre entre os filmes NFC e NFC/Lap 50%, de 19,6 °C, o que indica que a presença da argila provocou um aumento na estabilidade térmica dos filmes de NFC.

Por fim a terceira etapa de perda de massa ocorre em diferentes temperaturas para os filmes, sendo que tal degradação para a amostra NFC pura ocorre entre 370 e 496°C, com a T_{onset} de 445,2°C, e no filme de NFC/Lap 10% ocorre na mesma faixa, contudo a T_{onset} ocorre em 476,8°C, uma diferença de temperatura de 31,6°C. Já para os filmes de bio-nanocompósitos NFC/Lap 20% e NFC/Lap 30% a etapa de degradação ocorre entre 408 - 577°C e 408 - 607°C, com a T_{onset} em de 538,8°C e 537,8°C, uma diferença de 90,6°C e 92,6°C, comparado com o filme NFC isolado, respectivamente. Finalmente, para os materiais NFC/Lap 40% e NFC/Lap 50%, o evento térmico ocorre entre 408-774°C, com T_{onset} em 554,3°C e 563,4°C, uma diferença de 109,1°C e 118,2 °C, comparado com o filme de NFC, respectivamente. As porcentagens de perda de massa estão demonstradas na Tabela 3.

Segundo trabalho de Carósio *et al* (35), que obteve nanocompósitos de Nanofibras de Celulose/Montmorilonita para produção de materiais com propriedade de proteção contra chama, observou um etapa de perda de massa para o filmes de NFC puro entre 400-600°C responsável pela oxidação do carvão formado na primeira etapa e conseqüentemente a produção de CO₂ e CO, curiosamente, esta etapa de perda de massa não foi observada nos nanocompósitos de NFC/MMT, sendo que a argila suprimiu esta perda intensa tornando-a gradativa entre a temperatura de 400-

800°C, já que houve uma perda de massa neste intervalo de temperatura. Já no trabalho de Damasio (9), que realizou testes de estabilidade térmica de nanofibras e nanocristais de celulose, atribuiu a esse evento de perda de massa como a degradação de regiões cristalinas e quebra de monômeros da celulose, que ocorreu entre 388-550 °C. O trabalho de Antal e Varhegy (107), um artigo de revisão que relata sobre a cinética da etapa de pirólise da celulose, e o trabalho de Kalita *et al* (13) supracitado, atribui a eventos acima de 400°C como sendo referentes a decomposição de monômeros de D-glucopirranose na forma de radicais livres gerando cinzas residuais, como o observado no presente trabalho.

Nesta última etapa de degradação, a presença da Laponita ocasionou acréscimos na estabilidade térmica dos filmes e o mesmo efeito foi descrito por Perotti *et al* (46) o qual observou que a presença da Laponita nas fibras da celulose bacteriana provocou um aumento na estabilidade térmica do material, já que a matriz pode atuar como uma barreira protetora, dificultando a chegada do oxigênio da atmosfera as fibras de celulose, além disso, as ligações de hidrogênio entre a argila e a celulose dificulta a liberação de água produzida pela condensação de grupos hidroxila presentes na cadeia de glicopirranose, retardando assim o processo de pirólise. O mesmo efeito foi observado no trabalho de Oliveira *et al* (5), onde a laponita age como uma barreira de proteção que desloca a degradação dos filmes de carboximetilcelulose para maiores valores de temperatura.

Avaliando as modificações causadas pelo sucessivo acréscimo de Laponita na etapa de produção do bio-nanocompósitos, foi possível notar que a porcentagem de perda de massa dos filmes de NFC e NFC/Lap X% (X=10, 20, 30, 40 e 50%) na segunda e na terceira etapa de perda de massa, ambas características a etapas de degradação da celulose, é inversamente proporcional a quantidade de Laponita na amostra, ou seja, quanto maior a massa de argila menor é a perda de massa nestas etapas, esse fato se deve pela proporção em massa de nanofibras de celulose comparado a massa total do filme, já que ao aumentar a quantidade de Laponita na produção dos bio-nanocompósitos, mantendo sempre a mesma quantidade de NFC, a proporção em massa de nanofibras comparado com a massa do filme total diminui, o que reduz tais perdas. Além disso, a quantidade de resíduo formado aumenta com o aumento da quantidade de argila na amostra, já que a degradação das nanofibras de celulose gera um resíduo muito reduzido (2,09%) comparado ao resíduo deixado pela argila (75,4%).

Sabendo disso é possível estimar qual a quantidade de Laponita está presente nos filmes de NFC e estimar a proporção de argila em relação a massa total do filme. Através dos cálculos obteve-se que a proporção em massa de argila obtida (entre parênteses o cálculo teórico) em relação a massa total dos filmes foram de: 1% (0,9%), 25,2% (33,3%), 47,5% (40,8%) e 53,9% (50%), para os filmes NFC/Lap X% (X=10, 20, 30, 40 e 50% de Laponita m/m)

4.1.6 – Permeabilidade ao vapor de água (WVP)

A permeabilidade ao vapor de água, um indicador das propriedades intrínsecas da barreira do vapor de água do material, é definida como a taxa de transmissão de moléculas de água contra a força motriz da pressão do vapor, a área da película exposta e a espessura do filme (108). São propostos na literatura diferentes modelos para estimar o efeito que presença de materiais argilosos provocam na permeabilidade ao vapor de água nos compósitos, que incluem parâmetros como orientação das lamelas, tortuosidade, geometria, plastificação entre outros. É importante salientar que WVP é o fator chave no desempenho de muitos materiais utilizados em vários campos industriais, que vão desde embalagens alimentares e farmacêuticas até membranas de osmose reversa (109).

A Figura 21 representa WVP dos nanocompósitos de NFC com diferentes proporções de Laponita em relação à massa de NFC seca presente nos filmes.

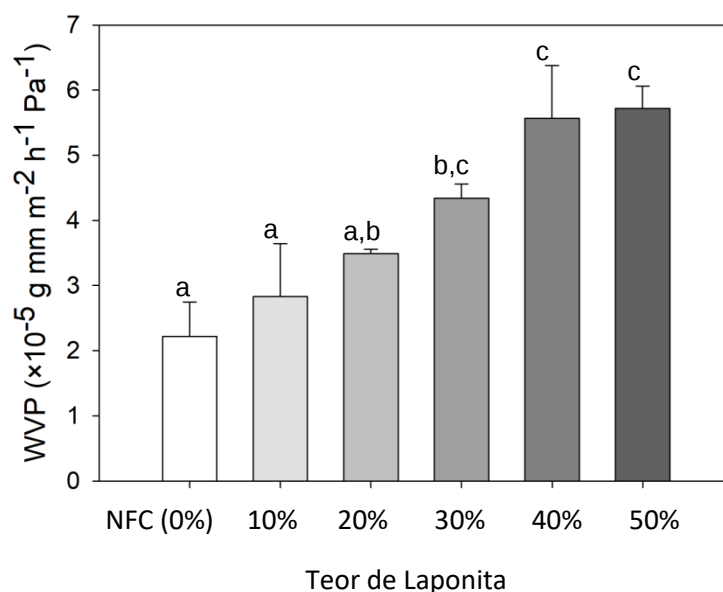


Figura 21: Permeabilidade ao vapor de água (WVP) dos filmes de NFC (controle) e nanocompósitos usando diferentes quantidades Laponita em sua proporção (10, 20, 30 e 40 e 50%) (média $\pm$ DP, $n = 3$). a, b, c diferenças significativas em $p < 0,05$.

Os valores de WVP para NFC/Lap 10% e NFC/Lap 20% foram semelhantes à amostra de controle (NFC 0%) ($p > 0,05$), mostrando que a adição de Laponita nessas concentrações não foi eficiente em diminuir a permeabilidade ao vapor de água (WVP).

De acordo com o trabalho de Picard *et al* (110), os nanocompósitos de polímero/argila também são influenciados pela atividade da água, de modo que, quando a atividade da água é baixa, a argila se comporta de forma impermeável, enquanto na alta atividade da água as propriedades de barreira dependem diretamente do estado de dispersão de argila. Os testes de DRX demonstram que os nanocompósitos NFC/Lap 10% e NFC/Lap 20% são do tipo compósito esfoliado, o que deveria diminuir a permeabilidade ao vapor de água, como previsto por Nielsen (111), uma vez que aumentaria a tortuosidade do material dificultando assim que o vapor atravessasse o material, o que não foi observado neste experimento.

Uma possível explicação para tal comportamento seria que as lamelas da Laponita apesar de estarem esfoliadas facilitariam a passagem do vapor uma vez que apresentam um caráter hidrofílico, como explicado no trabalho de Thomas (112) o qual elucida sobre a solubilização do agente penetrante no interior da matriz, sendo que quanto mais hidrofílico o polímero ou seu enchimento menor a propriedade de barreira do compósito, já que promoverá o aumento da solubilidade em vapor de água,

também foi relatado no trabalho de Carvalho *et al* (113) que tal comportamento ocasiona na formação de canais preferenciais de difusão de água, diminuindo sua propriedade de barreira ao vapor de água.

Trabalhos na literatura que utilizam Laponita na produção de compósitos, ao contrário do que se observou no presente trabalho, conseguiram reduzir a permeabilidade por vapor de água dos materiais pela adição da argila, como é relatado no trabalho de Liu *et al* (114) que produziram um nano compósito de poli(ácido láctico)/Poli(trimetileno-carbonato)/Laponita e observaram uma diminuição de aproximadamente 30% na WVP com o acréscimo de 2% de Laponita em massa no compósito. O trabalho de Oliveira *et al* (5) que obtiveram filmes transparentes de Carboximetilcelulose/Laponita, também observaram uma diminuição na WVP dos filmes com o acréscimo de Laponita nas amostras.

Observando os filmes NFC/Lap X% (X=30, 40 e 50%), foi possível notar um aumento crescente de valores de WVP em comparação com filmes NFC de controle ($p < 0,05$) de cerca de 95, 150 e 157% para NFC/Lap 30%, NFC/Lap 40% e NFC/Lap 50%, respectivamente. Vários estudos demonstraram que a concentração ideal de enchimento para promover a esfoliação de argilas seria de 5% em massa ou abaixo, e que valores acima deste aumentariam a chance de se obter agregados entre as lamelas das argilas (115–117).

Ainda em comparativo com os resultados obtidos pelo DRX, aonde observou-se a formação de compósitos floculados nos filmes contendo acima de 50% de Laponita em massa, é justificável o aumento da permeabilidade de vapor de água nos filmes uma vez que os agregados, representados por pilhas de plaquetas de Laponita, podem intumescer na matriz de polímero pela presença do vapor de água, aumentando a WVP dos filmes, o mesmo efeito foi observado no trabalho de Espino-Pérez *et al* (118) onde ao promover uma modificação do polímero a base de PLA com nanowhiskers de celulose (NWC) e *n*-octadecil-isocianato (CNW-ICN) observou-se um aumento da permeabilidade ao vapor de água do material com a adição de enchimento, que foi atribuído à formação de agregados hidrofílicos ocasionando em uma baixa distribuição e consequentemente em uma baixa tortuosidade.

4.2- Caracterização do híbrido Lap@Eu³⁺(TTA)_n

4.2.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Detecção de energia dispersiva (EDS)

As Figura 22 demonstra as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos grânulos do híbrido Laponita intercalada com complexos luminescentes de Eu (III) – ligante β -dicetonado (Lap@Eu³⁺(TTA)_n) em diferentes aproximações.

Já na Figura 23 está demonstrado o teste de Detecção de Energia Dispersiva (EDS) do material híbrido Lap@Eu³⁺(TTA)_n.

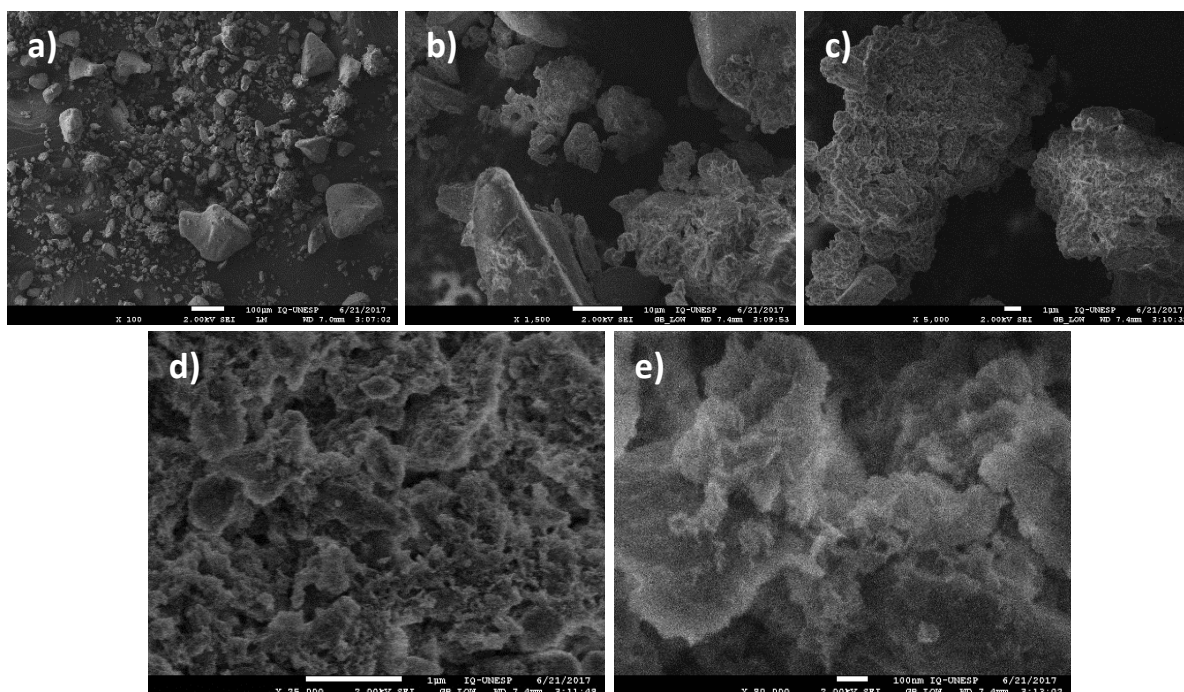


Figura 22: Imagens de MEV dos grãos do híbrido avaliando a Superfície com uma aproximação de 100 (a), 1.500 (b) e 5.000 vezes (c) 25.000 (d) e 80.000 vezes (e).

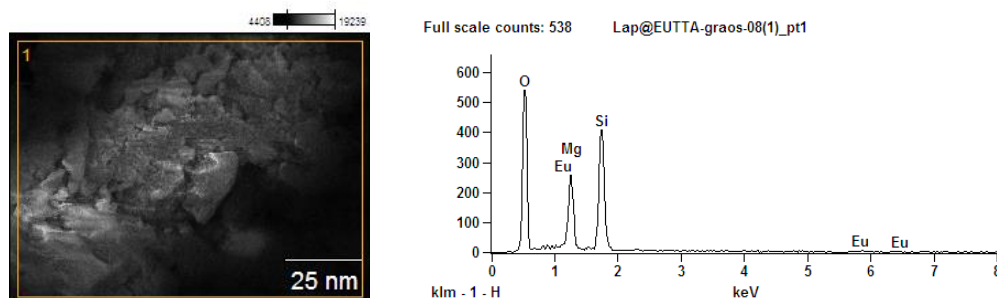


Figura 23: EDS do material híbrido Lap@Eu³⁺(TTA)_n.

Nas imagens de microscopia do híbrido, foi possível verificar que o material também apresenta tamanhos de partículas muito diferentes e observou-se uma maior agregação entre eles, além de apresentar uma formação de “lascas” na superfície do material. No trabalho de Yao, Li e Li (38), que obteve híbrido de Laponita intercalada com complexos de Eu (III) – ligante β -dicetonado funcionalizado com o líquido iônico Terpiridina, observou nas imagens de MEV do material partículas com tamanhos uniforme (40-50 nm).

Já na análise de EDS, foi possível verificar os picos referentes aos elementos constituintes da Laponita, tais como Magnésio (Mg) e Silício (Si) e apesar do elemento Európio (Eu) estar marcado no gráfico de EDS, o material pode não apresentar a quantidade necessária do mesmo na área selecionada (aproximadamente 5%), e o equipamento não possui a resolução necessária para detectá-lo, sendo que o pico de maior evidência está mais associado a presença de Magnésio na amostra que Európio. É possível verificar também o desaparecimento do pico referente ao sódio, indicando a possível troca do cátion pelo Európio ou sua lixiviação.

4.2.2 – Difração de Raios-X (DRX)

Foram obtidos difratogramas de raios-x das amostras Laponita, Lap@Eu³⁺ e Lap@Eu³⁺(TTA)_n, sendo que a banda d001 (referente ao espaço interlamelar) foi utilizada para calcular, através da Lei de Bragg (Equação 5), o valor da distância basal dos materiais afim de verificar se houve alguma modificação que evidenciasse a entrada do íon Eu³⁺ no espaço interlamelar da argila, sendo assim, a Figura 24 representa difratogramas de raios-x das amostras citadas acima.

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{Sen } \theta \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde: λ = comprimento de onda; d= distância basal; θ = ângulo de difração.

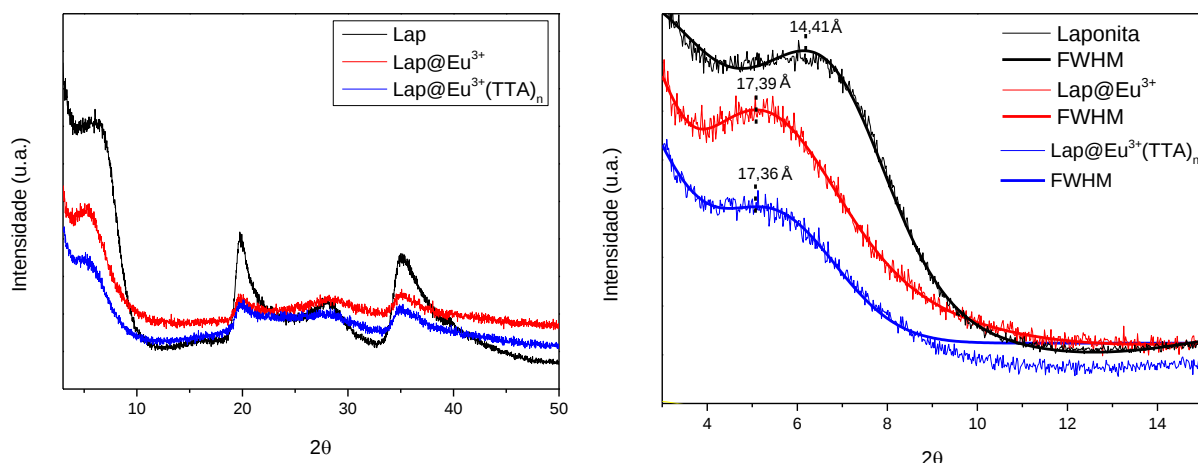


Figura 24: (a) DRX das amostras Laponita (Preto), Lap@Eu³⁺ (Vermelho) e Lap@Eu³⁺(TTA)_n (Azul) (b) a região (2 θ) entre 2-15° demonstrando em d001 o espaçamento basal referente a reflexão em 6,13° da Laponita, 5,08° do Lap@Eu³⁺ e 5,09° do Lap@Eu³⁺(TTA)_n.

Ao analisar os difratogramas dos materiais é possível notar que a etapa de intercalação do íon Eu³⁺ e a sucessiva adição do ligante TTA não modificou a estrutura lamelar da Laponita já que a mesma manteve-se coesa, uma vez que as bandas em 19,77°, 28,32° e 34,96°, que correspondem aos planos cristalinos (100), (005) e (110) da argila estão presentes nos difratogramas dos materiais Lap@Eu³⁺ e Lap@Eu³⁺(TTA)_n (41). Além disso, de acordo com trabalhos na literatura, o processo de inserção de espécies entre as lamelas da argila, processo denominado de intercalação, ocasiona um aumento neste espaço, denominado de espaçamento basal ou espaço interlamelar, o que se manifesta no deslocamento da banda referente ao espaço basal (001) para valores menores de 2 θ , contudo, por apresentarem um padrão amplo de difração, pode-se propor que exista uma desordem de empilhamento das lamelas bastante pronunciada o que dificulta a determinação precisa do espaço interlamelar (39,42,69,119,120).

Sendo assim, ao calcular o espaçamento basal dos materiais, obteve-se valores de 14,41, 17,39 e 17,36 Å, para a Laponita, Lap@Eu³⁺ e Lap@Eu³⁺(TTA)_n, respectivamente. Comparando com a literatura, no trabalho de Yao, Li e Li (38), encontrou-se o valor de 15 Å para o tamanho do espaço basal da Laponita, já no trabalho de Gonzáles *et al* (103) encontrou-se o valor de aproximadamente 15 Å, semelhantes ao encontrado no presente trabalho.

Foi possível evidenciar, comparando os valores obtidos, que houve um aumento de 2,98 Å no espaçamento basal da Lap@Eu³⁺ comparada com a Laponita pura, o que pode indicar a presença do íon de terra-rara no espaço interlamelar do

material intercalado. Alguns trabalhos encontrados na literatura observaram um aumento no espaçamento basal da argila após a intercalação de espécies, como o trabalho de Ryu *et al* (65), que promoveu a intercalação da Laponita com complexo catiônico $[\text{Eu}(\text{Phen})_2]^{3+}$, obtendo um aumento de 13,6 Å para 16,3 Å no espaço basal. Já no artigo de Yao, Li e Li (38) observou-se um aumento de 15 Å para 16,4 Å após a acomodação do complexo de Eu^{3+} -beta-dicetonado no espaço basal da argila, dentre outros já publicados na literatura (39,42,68,69,120,121).

4.2.3 – Espectroscopia no Infravermelho (IV)

A Figura 25 representa os espectros no infravermelho dos materiais $\text{Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$ e do ligante TTA e a estrutura do ligante.

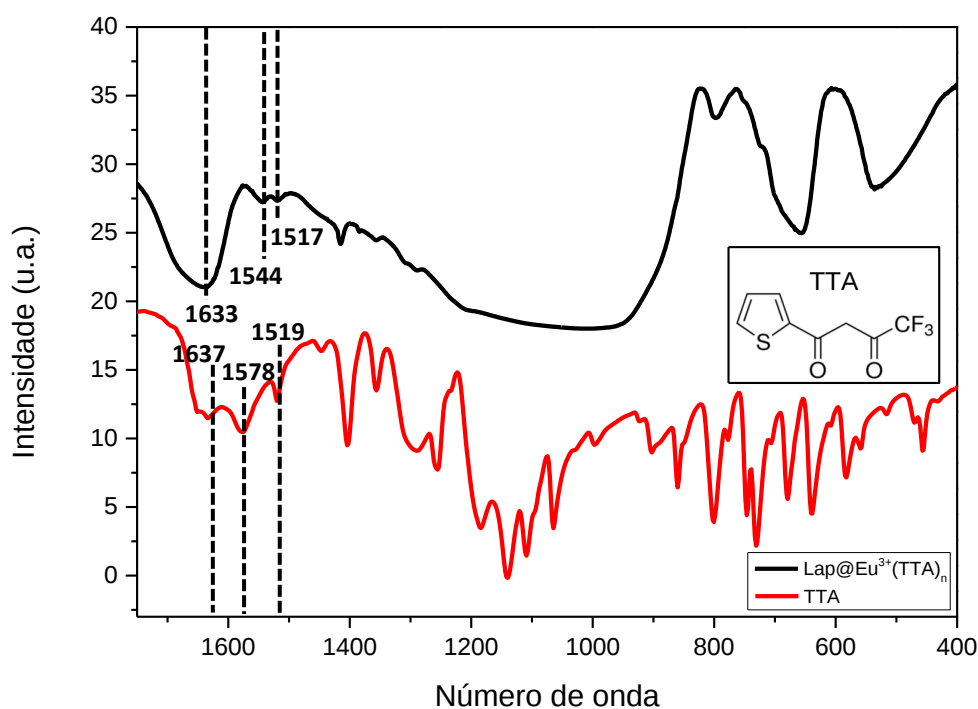


Figura 25: Espectros no infravermelhos das amostras $\text{Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$ (Preto) e do ligante 2-Tenoiltrifluoroacetona, denominado de TTA (Vermelho), na faixa entre 1750-400 cm^{-1} e a fórmula estrutural do ligante TTA.

Analisando o espectro no infravermelho do ligante TTA é possível verificar a presença de bandas em 1637 e 1578 cm^{-1} , que de acordo com a trabalhos na literatura, correspondem a deformações de estiramento das ligações $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}$ (39,122,123). No trabalho de Duarte *et al* (124), que obteve híbridos luminescentes a

base de sílica contendo complexos de Eu(III)-Ligante β -dicetonado, observa-se que estas bandas, incluindo a presente em 1519 cm^{-1} , encontradas no ligante, são referentes a deformações de estiramento da tautomeria de enol, que aparecem no trabalho citado em 1620 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1535 e 1516 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{O}$), as mesmas bandas foram encontradas no híbrido $\text{Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$ em 1544 e 1517 cm^{-1} , que correspondem a ligações $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{O}$ respectivamente, além disso, a banda em 1533 cm^{-1} , característica de interações de hidrogênio que aparece no híbrido pode ter suprimido a banda referente a ligações de estiramento $\text{C}=\text{O}$, que aparecem no ligante em 1637 cm^{-1} .

Portanto a presença destas bandas indicam que o ligante está presente no híbrido $\text{Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$. Segundo o trabalho de Nekoei *et al* (125), as bandas presentes em 1637 , 1578 e 1519 cm^{-1} , referem-se a vibrações dos tipos $\nu_a \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} + \delta\text{OH}$, $\nu_s \text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C} + \delta\text{OH} + \nu \text{C}-\text{CF}_3$ e $\nu_s(\text{C}=\text{O}, \text{C}-\text{O}) + \nu \text{C}-\text{C} + \delta \text{CH}_a$, respectivamente.

De acordo com trabalhos na literatura (39,122,126), o deslocamento das bandas citadas acima, comparado com espectro do ligante isolado, pode ser um indício de formação de complexo entre o ligante e o íon de terra-rara. Sendo assim, no presente trabalho, foi possível notar um deslocamento destas bandas, principalmente a encontrada no ligante em 1578 cm^{-1} , que foi deslocada no híbrido, já que a mesma se encontra em 1544 cm^{-1} , indicando assim que houve a formação do complexo.

4.2.4 – Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A Figura 26 representa as curvas de termogravimetria (a) e sua respectiva derivada (b) dos materiais Laponita (Preto), Lap@Eu^{3+} (vermelho) e $\text{Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$ (Azul).

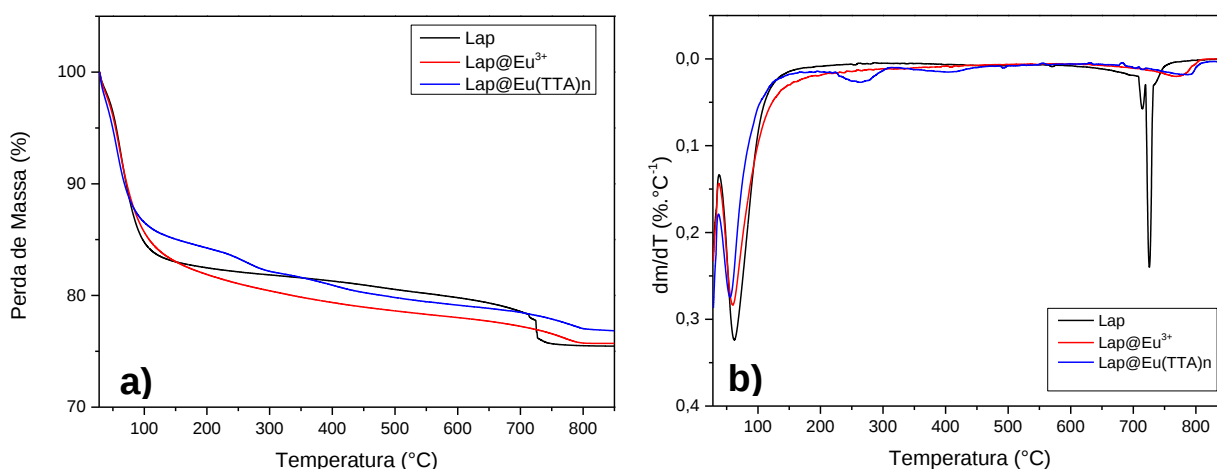


Figura 26: Análises de termogravimetria (a) e derivada da termogravimetria (b) das amostras Laponita (Preto), Lap@Eu³⁺ (Vermelho) e Lap@Eu³⁺(TTA)_n.

Analisando as curvas de TG e DTG obtidas é possível notar que todos os materiais apresentam dois estágios de perda de massa em comum, sendo que o primeiro, cuja T_{onset} se encontra por volta de 87, 86 e 79°C, com perdas de massa de 15,7, 15,9 e 13,1 % para os materiais Lap, Lap@Eu³⁺ e Lap@Eu³⁺(TTA)_n, respectivamente, sendo tal perda referente a saída de umidade do material. Já o segundo estágio ocorre nas T_{onset} por volta de 726, 793 e 801°C com perda de massa de 2,7, 1,2 e 1,2% para a Lap, Lap@Eu³⁺ e Lap@Eu³⁺(TTA)_n, respectivamente, característica da desidroxilação da argila. É possível notar também uma perda de massa de 4,3 e 5% que ocorre de forma lenta entre 180–708 °C para os materiais Lap e Lap@Eu³⁺, respectivamente, que pode ser atribuída à saída de água do espaço interlamelar dos materiais argilosos.

As perdas de massa descritas anteriormente são comumente encontrados na literatura, como no trabalho de Tronto *et al* (40) que obtiveram filmes obtidos através de xerogéis de Laponita dopados com Eu³⁺ ou Er³⁺, nos quais observaram uma etapa de perda de massa por volta de 150°C, referentes a saída de umidade e uma segunda perda de massa por volta de 730°C referentes a desidroxilação da argila. No trabalho de Daniel *et al* (41), que modificou a Laponita com Dimetil-octilmetóxisilano, observou que a Laponita possuía uma perda de umidade por volta de 150°C, uma perda mais lenta entre 200–550°C atribuída à saída de água do espaço interlamelar da argila e uma perda entre 550–800 °C característica da desidroxilação da Laponita. No trabalho

de Perroti *et al* (46), foi identificado duas etapas de perda de massa para a Laponita, sendo a primeira, por volta de 150°C, característica da perda de umidade do material e a segunda, por volta de 650°C atribuída a desidroxilação da argila. Os valores são semelhantes a outros trabalhos na literatura (38,42,103).

Analisando o híbrido $\text{Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$, é possível notar que ele apresenta mais duas etapas de perdas de massa, a primeira com a T_{onset} em 283 °C com uma perda de 1,9% e a segunda a 434 °C com perda de massa de 1,85%, correspondente à degradação do TTA na superfície e no espaço interlamelar do híbrido, respectivamente. No trabalho de Yao *et al* (38) que obteve um híbrido de Laponita intercalada com complexos de Eu^{3+} e TTA, verificou uma perda de massa de 5% entre 150-330 °C, correspondente a degradação do ligante.

Ao se comparar os resíduos gerados pela decomposição térmica dos materiais e levando em consideração o trabalho de RYU *et al* (65), o qual propõe que a degradação térmica de complexos de Eu (III) ocasiona na formação de EuClO em temperaturas acima de 540 °C, é possível estimar a porcentagem de íons de Európio presente na amostra. Portanto, analisando os resíduos da Laponita e comparando ao precursor Lap@Eu^{3+} , é possível notar que a amostra Lap@Eu^{3+} apresenta um resíduo maior que a Laponita pura, uma diferença de 0,25% em massa, e considerando que o resíduo formado seria o EuClO , foram realizados cálculos para estimar a quantidade de íons európio na amostra, chegando na conclusão de que a amostras apresenta aproximadamente 0,187% de Eu(III) em sua constituição.

Agora, analisando a degradação do ligante TTA no híbrido, é possível verificar que houve uma perda de massa de 3,75% considerando as duas etapas de degradação do ligante, sabendo que a fórmula empírica do ligante é $\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_2\text{S}$ (massa molar 222,18 g.Mol⁻¹), é possível definir que a amostra possui 0,0169 mols de TTA a cada 100 gramas de material.

4.2.5 – Medidas de Fotoluminescência

As Figuras 27 e 28 representam os espectros de excitação e emissão dos materiais Lap@Eu^{3+} e $\text{Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$, respectivamente.

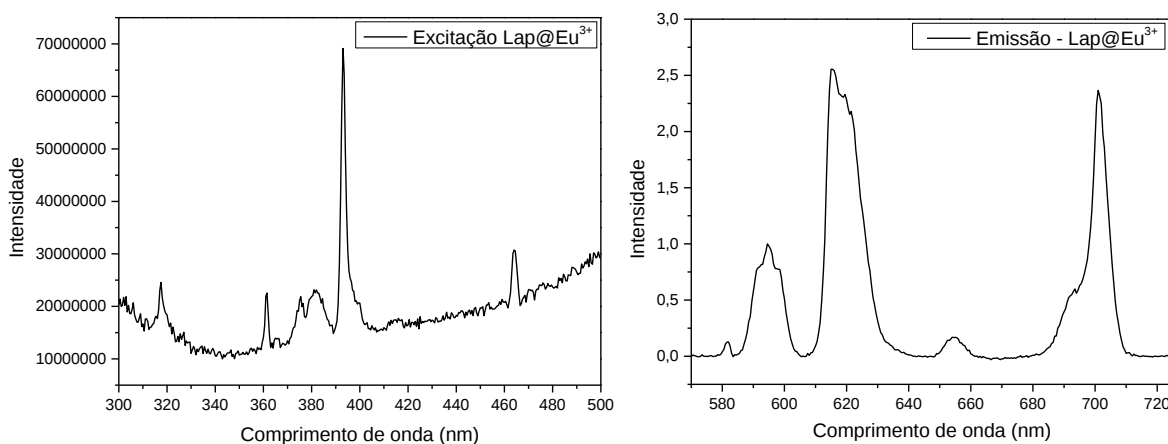


Figura 27: Espectros de Excitação (Esquerda) e Emissão (Direita) do material Lap@Eu³⁺.

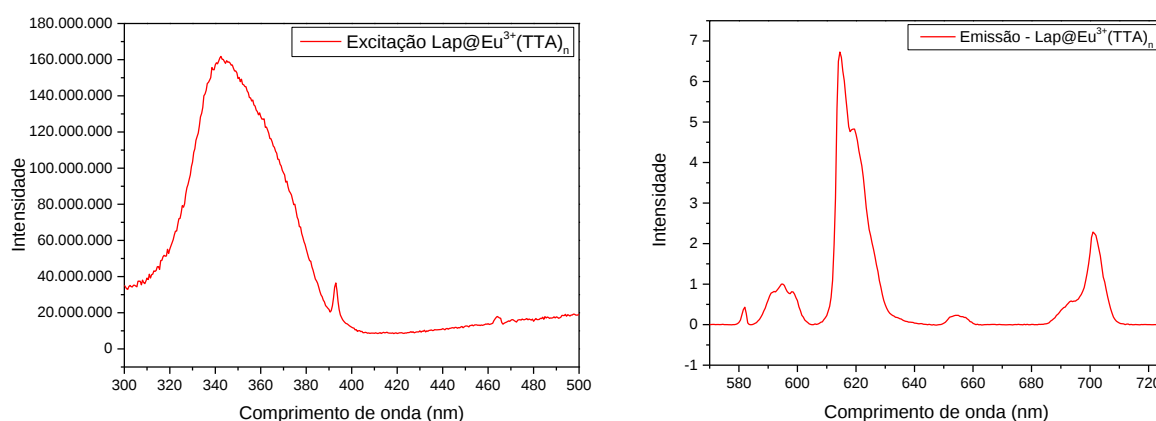


Figura 28: Espectros de Excitação (Esquerda) e Emissão (Direita) do material Lap@Eu³⁺(TTA)_n.

Observando os espectros de Excitação e emissão da Laponita intercalada com o íon Eu³⁺ (Lap@Eu³⁺) foi possível notar as transições de excitação do íon Eu (III) sendo a de maior intensidade obtida em 392,8 nm, que segunda a literatura corresponde a transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (69,122,127). Já para o espectro de emissão foi possível notar as transições características do íon Eu³⁺, onde a de maior intensidade pode ser encontrada por volta de 615 nm, referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, responsável para emissão de coloração vermelha do material. Através dos espectros de luminescência é possível comprovar a presença do íon Eu³⁺ na amostra, uma vez que apresentam transições características de tal terra-rara anteriormente elucidadas pela literatura (128).

Já para o híbrido $\text{Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$ é possível notar no espectro de excitação uma banda larga entre 310–400 nm, com o máximo em 334 nm, característica da transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante TTA. Agora avaliando o espectro de emissão do material verifica-se a presença de cinco transições finas por volta 582, 594, 614, 654 e 701 nm, que correspondem as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j=0-4$), respectivamente, característica de transições intracofiguracionais ($f-f$) do európio, sendo a de maior intensidade referente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, que se encontra por volta de 614 nm, responsável pela emissão de coloração vermelha do material, valores obtidos no presente trabalho são semelhantes aos encontrados na literatura (38,39,65,69,124,127).

De acordo com alguns trabalhos encontrados na literatura (38,39,65,123,128), a razão $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ é utilizada afim de mensurar a assimetria dos íons Eu^{3+} , uma vez que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ que ocorre por dipolo magnético, reflete diretamente a divisão do campo cristalino do nível 7F_1 , apresentando divisões de banda de acordo com a simetria local, contudo sua intensidade independe da simetria o ao redor do íon, já a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é uma transição estritamente proibida em íons Eu^{3+} cujas vizinhança apresente centros de simetria (centro de inversão), sendo assim, quanto mais distorcido for o sítio, maior será a intensidade da transição, por isso ela é conhecida como transição hipersensiva, já que sua intensidade é influenciada diretamente pela vizinhança do íon, portanto quanto maior for o valor da razão, menor será a simetria ao redor do Eu(III) .

Sendo assim, utilizando o espectro de emissão da Lap@Eu^{3+} , a razão supracitada obteve um valor de 3,10, indicando uma interação do íon com a Laponita. Contudo, ao avaliar o espectro de emissão do híbrido $\text{Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$, obteve-se um valor de 6,45 para a razão $I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$, indicando uma baixa simetria e consequentemente um possível aumento na interação do íon de európio com sua vizinhança que pode ter sido provocado pela adição do ligante TTA e sua interação com o íon, uma vez o híbrido obteve uma razão maior comparado com o material Lap@Eu^{3+} .

Foram realizados testes de tempo de vida dos materiais Lap@Eu^{3+} e $\text{Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$ e os gráficos estão demonstrados nas figuras 29 e 30, respectivamente.

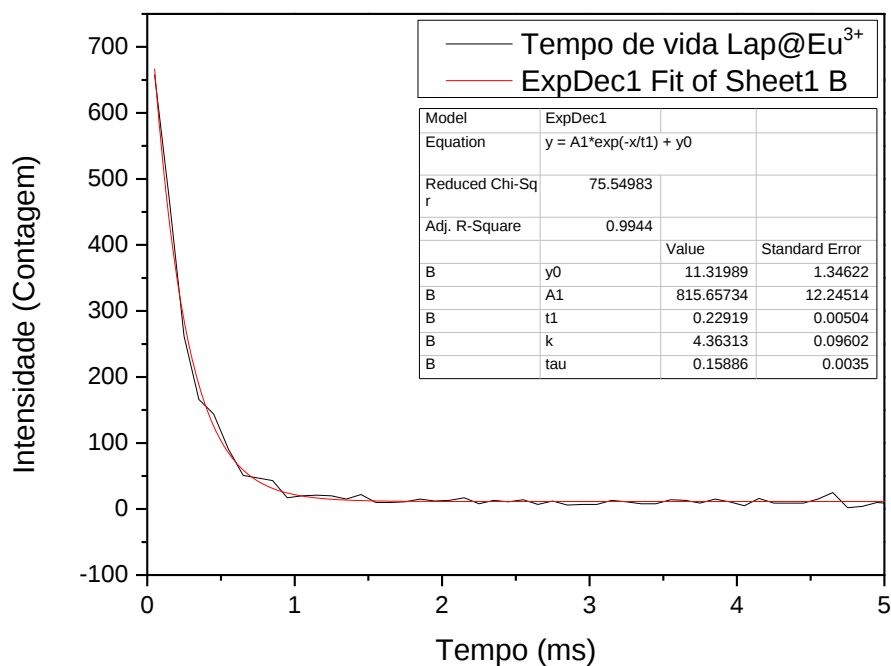


Figura 29: Cinética de decaimento do material Lap@Eu³⁺.

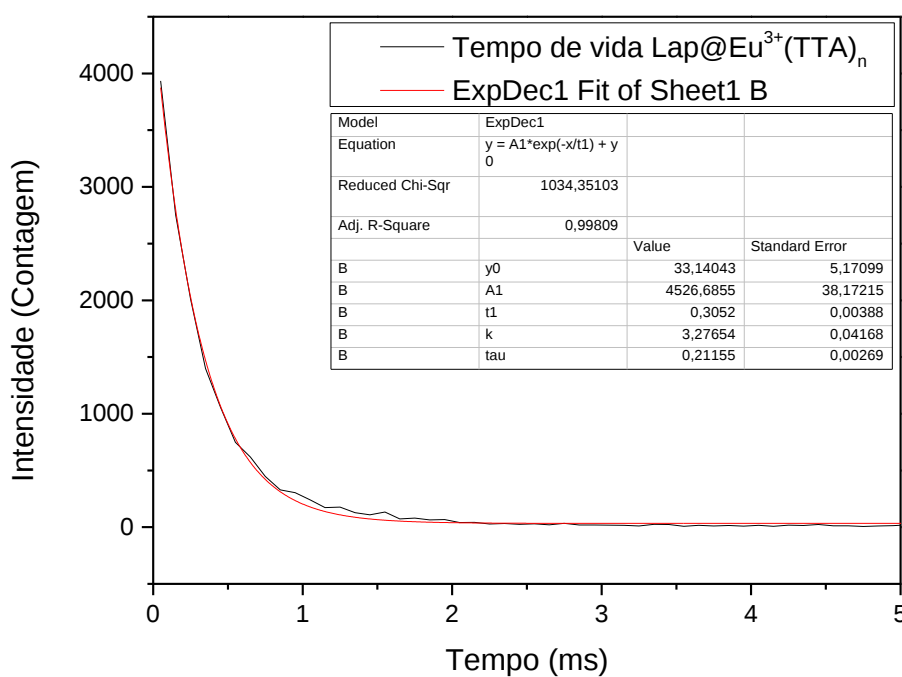


Figura 30: Cinética de decaimento do material Lap@Eu³⁺(TTA)_n.

De acordo com o trabalho de Guedes (129), o tempo de vida (τ) de luminescência é definido como o tempo médio no qual o sistema permanece no estado excitado. Tal estado pode sofrer relaxações (despopulação) que podem ocorrer pela emissão de um fóton, denominado decaimento radiativo, pelo decaimento não radiativo no qual a energia de excitação é convertida em quantum de vibrações e transferido à vizinhança ou pela transferência de energia entre íons semelhantes ou diferentes presentes no sistema (128,130). Segundo trabalhos da literatura (128–134), a presença de moléculas de água na esfera de coordenação íons terras raras (TR^{3+}) provoca uma supressão da luminescência de tais materiais ocasionado pelo acoplamento vibrônico entre o íon e a molécula, favorecendo assim as transições não radiativas e diminuindo a eficiência quântica dos TR^{3+} .

Ainda de acordo com trabalhos na literatura (129,131,135), o tempo de vida (τ) do estado emissor $5D_0$ do Eu^{3+} e as contribuições do tempo de vida experimental (τ_{Exp}), taxa ou probabilidade de transição radiativa (A_{Rad}) taxa ou probabilidade de transição não radiativo (A_{NRad}) podem ser expressas pela Eq. 6.

$$A_{Total} = \frac{1}{\tau_{Exp}} = A_{Rad} + A_{NRad} \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde τ_{Exp} é o tempo de vida encontrado experimentalmente, A_{total} , A_{Rad} e A_{NRad} correspondem ao coeficiente de emissão espontânea de Einstein ou probabilidade de transição total, radiativa e não radiativa, respectivamente (129,131,135).

O coeficiente de emissão espontânea de Einstein pode ser calculado para cada uma das transições do európio $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j=0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6), como descrito na Eq. 7, a partir dos espectros de emissão obtidos experimentalmente. Como a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é praticamente independente da influência do campo cristalino seu coeficiente de emissão espontânea de Einstein ($A_{0 \rightarrow 1}$) é utilizado com referência para as demais transições, sendo seu valor de aproximadamente 50 s^{-1} de acordo com trabalhos na literatura (129,133–135).

$$A_{0 \rightarrow j} = A_{0 \rightarrow 1} \cdot \frac{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_j)}{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)} \cdot \frac{\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1}}{\bar{\nu}_{0 \rightarrow j}} \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde o $A_{0 \rightarrow j}$, $A_{0 \rightarrow 1}$ são os valores do coeficiente de emissão espontânea de Einstein para as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do európio, respectivamente; $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_j)$ e $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ são os valores das áreas integradas dos picos de emissão referentes as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ do európio também obtidas experimentalmente; por fim $\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1}$ e $\bar{\nu}_{0 \rightarrow j}$ são os valores dos baricentros das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$, respectivamente (129,133–135).

Sabendo que o A_{Rad} pode ser obtido através da Eq. 8, é possível encontrar o A_{NRad} utilizando a Eq. 6 e consequentemente o tempo de vida das transições radiativas e não radiativas, sendo que tal parâmetro é o inverso do coeficiente de emissão de Einstein, como demonstrado na Eq. 9 (128,129,131,134,135).

$$A_{Rad} = \sum A_{0 \rightarrow j} \quad (\text{Eq. 8})$$

$$\tau_{Rad} = \frac{1}{A_{Rad}} \quad \text{ou} \quad \tau_{NRad} = \frac{1}{A_{NRad}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Utilizando os valores de A_{Rad} e A_{NRad} obtidos, de acordo com o trabalho de Guedes (129) e Niyama *et al* (136), é possível determinar a eficiência quântica dos materiais (η), como demonstrado na Eq.10.

$$\eta = \frac{A_{Rad}}{A_{Rad} + A_{NRad}} \quad (\text{Eq. 10})$$

Já segundo o trabalho de Jesus *et al* (134), o número de água coordenada na esfera de coordenação do európio (q) pode ser determinado pelos valores de tempo de vida, como demonstrado na Eq. 11.

$$q = 1,11. \left(\frac{1}{\tau_{Exp}} - \frac{1}{\tau_{Rad}} - 0,31 \right) \quad (\text{Eq. 11})$$

Sendo assim, avaliando os espectros de emissão normalizados e o tempo de vida dos materiais Lap@Eu³⁺ e Lap@Eu³⁺(TTA)_n, utilizando as equações apresentadas acima foi possível determinar os parâmetros τ_{Rad} , τ_{NRad} , η e q , que estão demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5: Valores de tempos de vida, coeficientes de emissão espontânea de Einstein, eficiência quânticas e números de águas coordenadas dos materiais Lap@Eu³⁺ e Lap@Eu³⁺(TTA)_n.

Amostras	τ_{Exp} (ms)	A_{total} (s ⁻¹)	A_{rad} (s ⁻¹)	A_{NRad} (s ⁻¹)	τ_{rad} (ms)	τ_{NRad} (ms)	n (%)	q (H ₂ O)
Lap@Eu³⁺	0,2292	4363,19	293,23	4069,96	3,41	0,2457	6,72	4,17
Lap@Eu³⁺(TTA)_n	0,3052	3276,54	451,32	2825,22	2,21	0,3539	13,77	2,79

Segundo o trabalho de Filho (133), o número de moléculas de água coordenada ao redor de íon Eu³⁺ em solução aquosa (Cloreto de Európio, pH =4,5) é por volta e 9 moléculas, sendo assim, é possível notar que o íon Eu³⁺ intercalado na Laponita possui um número menor de moléculas de água coordenadas o que indica uma possível interação entre o íon e a argila, ocasionando na diminuição do número de água coordenada e consequentemente melhorando sua emissão. Além disso, foi possível notar que a presença do ligante TTA no material Lap@Eu³⁺(TTA)_n ocasionou em uma substituição de moléculas de água por moléculas do ligante na primeira esfera de coordenação do Eu³⁺, o que provoca uma diminuição na taxa A_{NRad} e consequentemente promove um aumento na eficiência quântica da amostra, uma vez que os decaimentos não radiativos induzidos pelos modos vibracionais da molécula de água são diminuídos, proporcionando assim um canal adicional de sensibilização da luminescência no processo de transferência de energia do ligante para o Eu³⁺ (135). Além disso, pela presença do ligante na esfera de coordenação do európio ocorre o efeito antena, o qual pela transferência de energia dos ligante para o metal ocasiona um aumento da intensidade de emissão do terra-rara.

No trabalho de Li *et al* (69), que obteve um híbrido luminescente utilizando Laponita, complexos de Eu³⁺ ou Tb³⁺ e ligante aromático carboxil-funcionalizado na argila (Bu-IL-ACC-Eu), o mesmo efeito foi observado, já que após a adição do ligante foi possível verificar uma diminuição na probabilidade de decaimento não radiativo, que varia de 1,10 para 0,36 ms⁻¹, para a Laponita-Eu e Bu-IL-ACC-Eu, respectivamente, o que reflete em um aumento na eficiência quântica do material (64% para o híbrido Bu-IL-ACC-Eu).

Comparando com os resultados obtidos no presente trabalho a eficiência quântica do híbrido no trabalho de Li *et al* (69) possui um valor maior que o encontrado

no presente trabalho.

4.2.5.1 – Teste de fotodegradação

A figura 31 demonstra o teste de fotodegradação do híbrido $\text{Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$, onde o gráfico foi plotado utilizando os parâmetros intensidade de emissão (%) por tempo de exposição da amostra à radiação com comprimento de 334 nm.

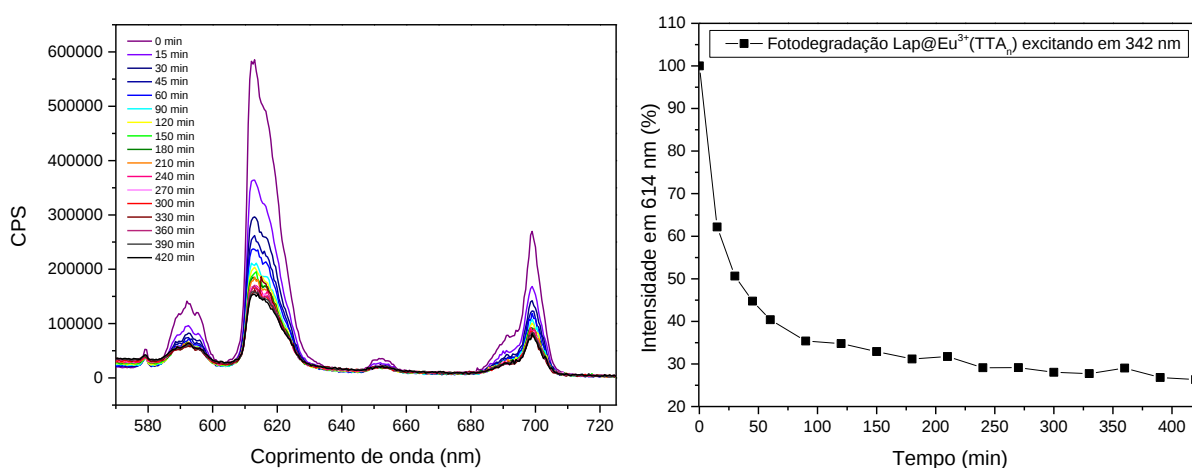


Figura 31: Teste de fotodegradação da $\text{Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$. Na esquerda espectros de emissão no decorrer do teste e na direita está demonstrado a curva de degradação avaliando a intensidade do pico em 614 nm (%) pelo tempo de exposição (min).

Observando os resultados obtidos pode-se notar que a intensidade de emissão no pico em 614 diminuiu cerca de 65% da intensidade inicial e a partir de 120 minutos. Após esse tempo a degradação diminuiu de velocidade e em 420 minutos de exposição a intensidade do pico analisado chegou a 26% do valor inicial.

No trabalho de Yao *et al* (38), supracitado, observou-se que a intensidade do híbrido a base de Laponita e complexos de Eu^{3+} e o ligante TTA, após 1200 minutos de exposição à uma radiação de 365 nm, diminuiu por volta de 36%. Já no trabalho de Yang *et al* (39), também supracitado, foi possível notar que em 10 horas de exposição a intensidade do híbrido de Laponita e complexos de Eu^{3+} e o ligante TTA, não sofreu perda de intensidade significativa, comparado ao complexo de $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ isolado, que obteve uma perda de 70% de sua intensidade.

Uma hipótese para explicar a baixa estabilidade do híbrido comparado com os valores encontrados na literatura é a possível a formação do complexo apenas na superfície da Laponita, e não em seu espaço interlamelar, que comparado com os

resultados encontrados nas análises de DRX, demonstrado na Figura 24, o espaçamento basal da Laponita, obtido através da banda d_{001} , não sofreu acréscimo entre a Lap@Eu^{3+} e a $\text{Lap@Eu}(\text{TTA})_n$, indicando que os ligantes podem não ter adentrado no espaço basal da argila. Outro fato que deve ser levado em consideração é a precipitação do material na etapa de intercalação da Laponita com o íon Eu^{3+} e consequentemente não se dispersava em meio aquoso ou em outros solventes, o que pode ter impedido os ligantes de acessar o espaço interlamelar da argila.

4.2.5.2 – Teste de termodegradação

A figura 32 demonstra o teste de termo degradação do híbrido $\text{Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$ onde o gráfico foi plotado avaliando a intensidade da emissão em 614 nm em relação a temperatura em que a amostra foi submetida. Já a figura 33 demonstra os espectros de excitação no decorrer do teste.

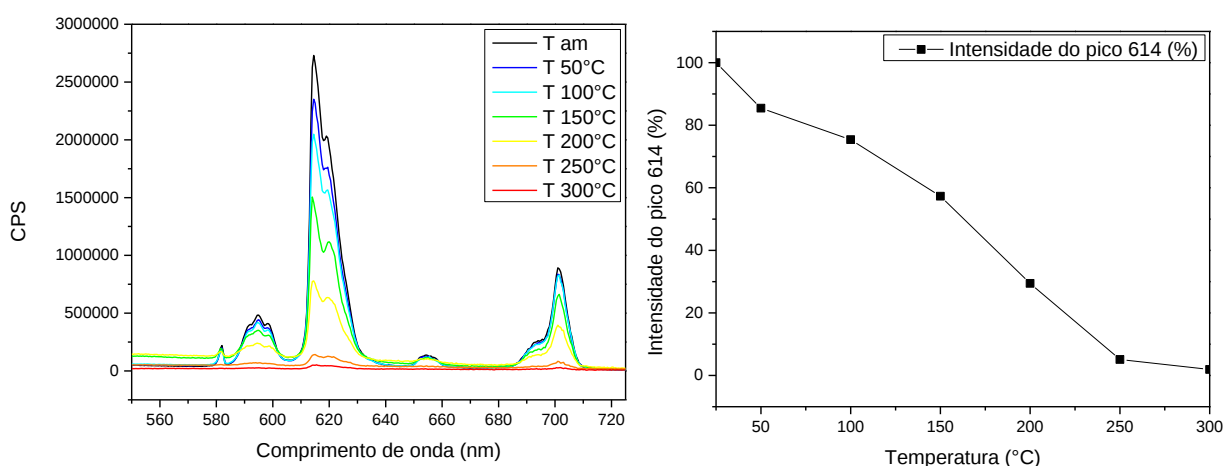


Figura 32: Teste de termo degradação da $\text{Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$. Na esquerda espectros de emissão no decorrer do teste e na direita está demonstrado a curva de degradação avaliando a intensidade do pico em 614 nm (%) pela temperatura de exposição.

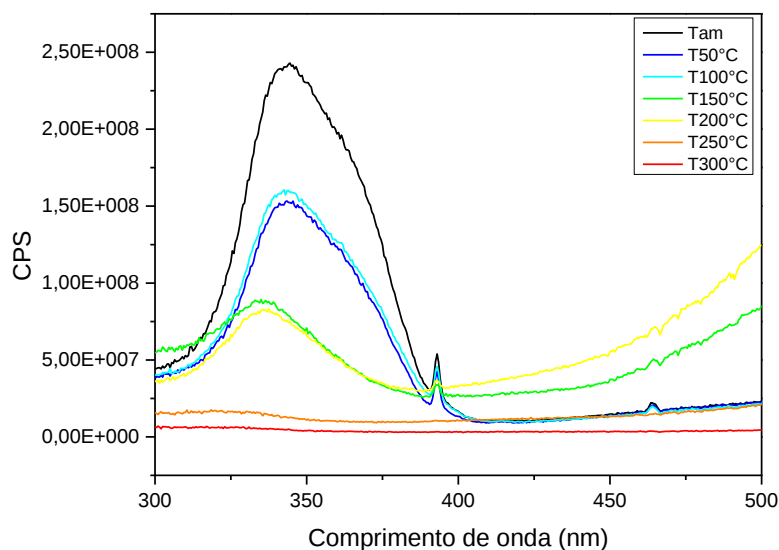


Figura 33: Espectros de excitação durante o teste de termo degradação da $\text{Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$.

Observando a figura 32 foi possível notar uma diminuição gradativa na intensidade de emissão do pico em 614 do híbrido luminescente, sendo que em temperaturas mais brandas, como em 50, 100, 150°C e 200°C a intensidade do pico diminuiu cerca de para 15, 25, 43 e 70%, respectivamente, em relação a intensidade em temperatura ambiente. Já nas temperaturas mais elevadas, como 250 e 300 a intensidade diminui cerca de 95 e 98%, respectivamente. O mesmo comportamento é observado no espectro de excitação, demonstrado na figura 33, onde nota-se que a banda larga entre 310–400 nm, referente a transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante TTA, diminuiu de intensidade com o aumento sucessivo da temperatura. O mesmo padrão de degradação não é observado até 250°C para o pico em 392,8 nm, referente a transição interna do európio ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ a qual independe da concentração do ligante, indicando assim que o ligante TTA sofre uma degradação térmica ocasionando na diminuição da sua banda de transição.

Segundo trabalho de Yao *et al* (38), a degradação do ligante TTA ocorre entre 150-330°C, e observou que o híbrido não sofreu perda de intensidade sob aquecimento a 150°C, diferentemente do que foi observado no presente trabalho. Já de acordo com o trabalho de Yang *et al* (39), o híbrido apresentou uma estabilidade térmica superior ao complexo puro, já que aquecendo-se á 80 e 120°C observou uma baixa diminuição na intensidade de emissão do híbrido, sendo que o complexo puro

degradou cerca 60% à 80°C e 72% à 120°C. Comparando aos resultados obtidos conclui-se que o híbrido do presente trabalho possui uma baixa estabilidade térmica comparado aos materiais encontrados na literatura, contudo ainda apresenta uma estabilidade térmica superior que o complexo puro já que apenas à 200°C que a $\text{Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$ diminui 70% de sua intensidade inicial, sendo que para o complexo isolado essa mesma degradação ocorre e por volta de 120°C, uma diferença de 80°C na estabilidade.

Como dito anteriormente, o fato que corrobora para que a Laponita não esteja agindo como matriz protetora é a formação do complexo luminescente apenas na superfície da Laponita, e não em seu espaço interlamelar.

4.3- Caracterização dos filmes de NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n

4.3.1 – Aspecto macroscópico dos filmes de NFC/Lap X%

Os filmes de bio-nanocompósitos NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n X% (X= 10, 20, 30, 40 e 50%) apresentam espessuras variadas e são macroscopicamente heterogêneos e opacos, além de serem flexíveis (não quebradiços) e não aderirem às placas de petri. A Figura 34 é a imagem dos filmes NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 20 e 50%.

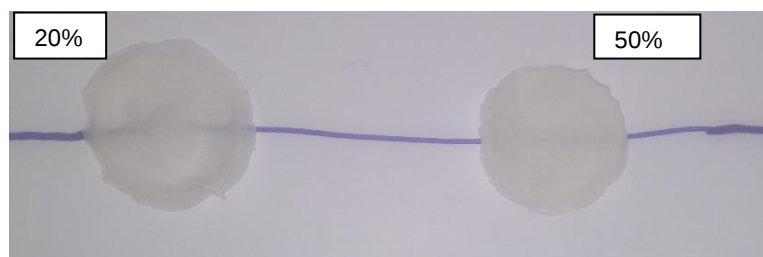


Figura 34: Filmes de bio-nanocompósitos a base de NFC e $\text{Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$ com diferentes proporções do híbrido (10, 20, 30, 40 e 50% de massa em relação da massa de NFC seca utilizada).

4.3.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e detecção de energia dispersiva (EDS)

A Figuras 35 e 36 demonstram as imagens de microscopia eletrônica de varredura e dos filmes NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 20% e NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50%,

respectivamente, em diferentes aproximações. Já as figuras 37 e 38 demonstram as análises de EDS dos filmes supracitados, respectivamente.

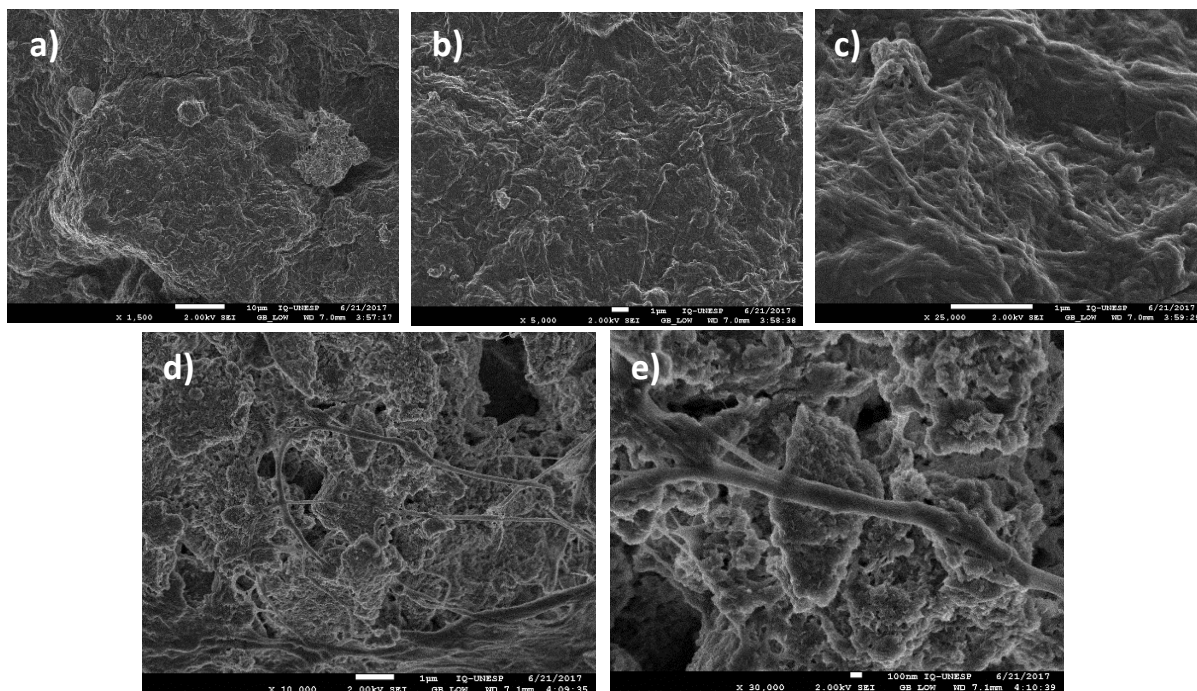


Figura 35: Imagens de MEV do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 20% avaliando a Superfície com escalas de 10 μm (a), 1 μm (b) e 1 μm (c) e o corte transversal 1 μm (d) e 100 nm (e).

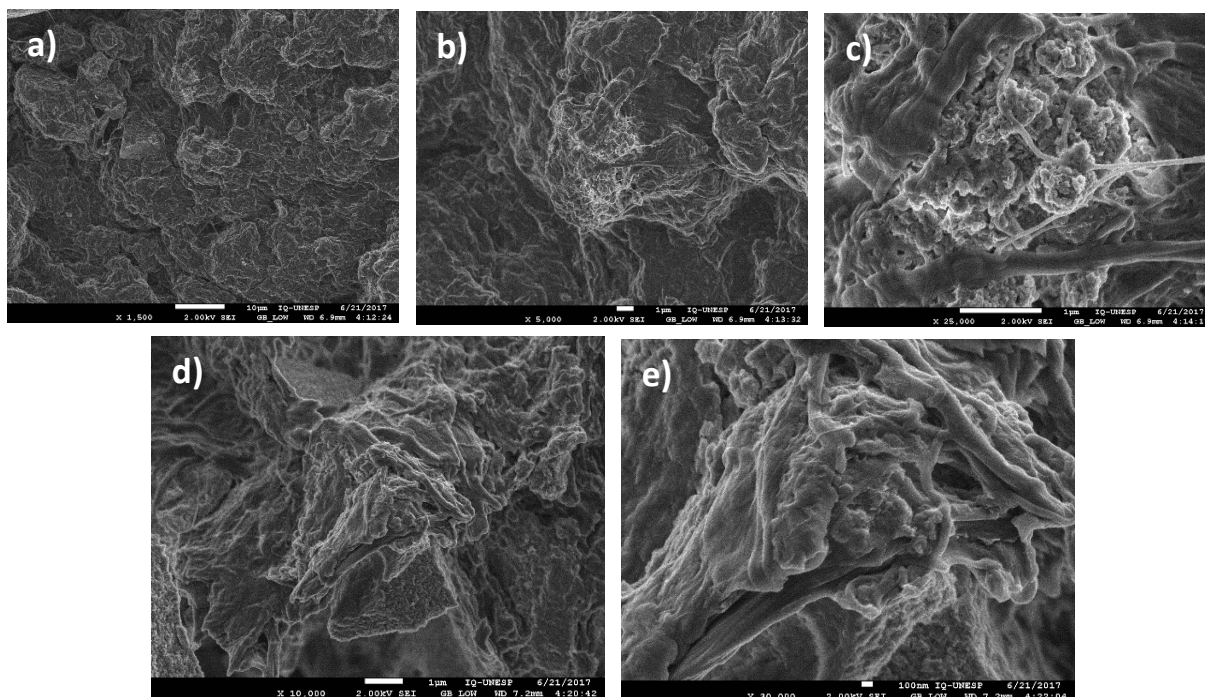


Figura 36: Imagens de MEV do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50% avaliando a Superfície com escalas de 10 μm (a), 1 μm (b) e 1 μm (c) e o corte transversal 1 μm (d) e 100 nm (e).

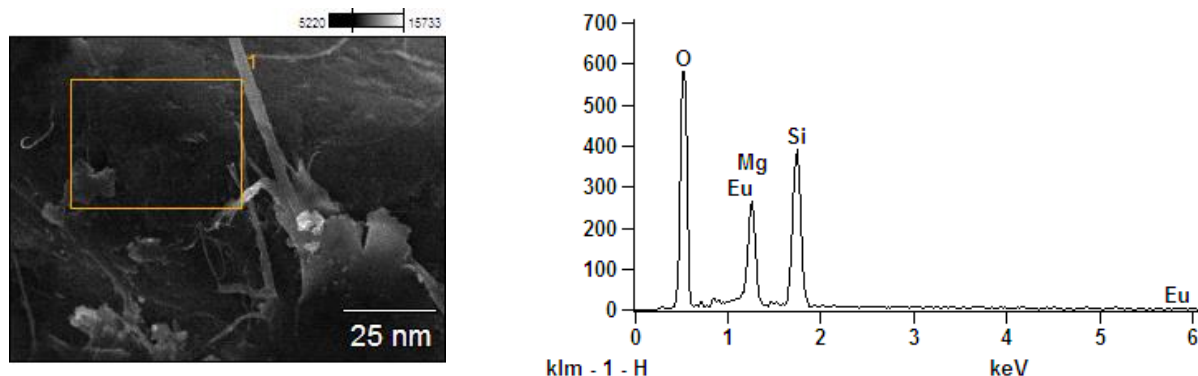


Figura 37: EDS do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 20%.

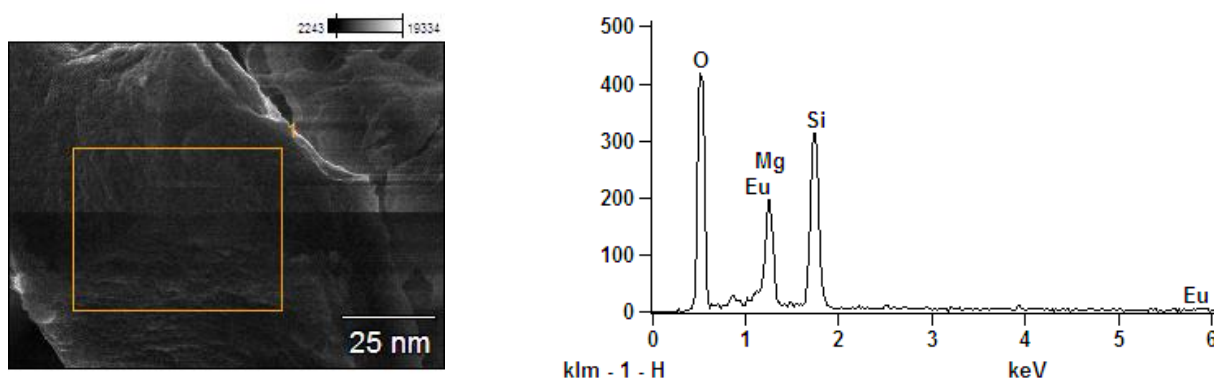


Figura 38: EDS do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50%.

Observando as imagens de microscopia da superfície dos materiais é possível observar um emaranhado de fibras de celulose recobrindo vários grânulos do híbrido Lap@Eu³⁺(TTA)_n. Já nas imagens dos cortes transversais é possível distinguir os agregados do híbrido entre as fibras de celulose, comprovando assim que os filmes obtidos possuem uma composição bastante heterogênea, refletindo na transparência do material que se apresenta mais opaco, além disso, a superfície dos filmes apresenta uma textura mais áspera, comparado aos bio-nanocompósitos NFC/Lap X% obtidos anteriormente.

Os testes de EDS foram realizados focalizando uma área na superfície dos grânulos presentes nos filmes, e observou-se que em ambas análises as composições de tais agregados se assemelham às encontradas anteriormente no EDS do híbrido Lap@Eu³⁺(TTA)_n isolado, o que indica que tal material foi incorporado aos filmes. Além disso, é possível verificar a ausência da banda referente ao cátion de sódio (Na⁺), que

está presente no EDS dos filmes de NFC/Lap, indicando a possível lixiviação ou troca do sódio por íons de Eu^{3+} , como anteriormente explicado.

4.3.3 - Espectroscopia no Infravermelho (IV)

A figura 39 demonstra os espectros no infravermelho dos filmes NFC e NFC/Lap@ $\text{Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$ X% (X= 10, 20, 30, 40 e 50% de híbrido em relação a massa de NFC presente filme).

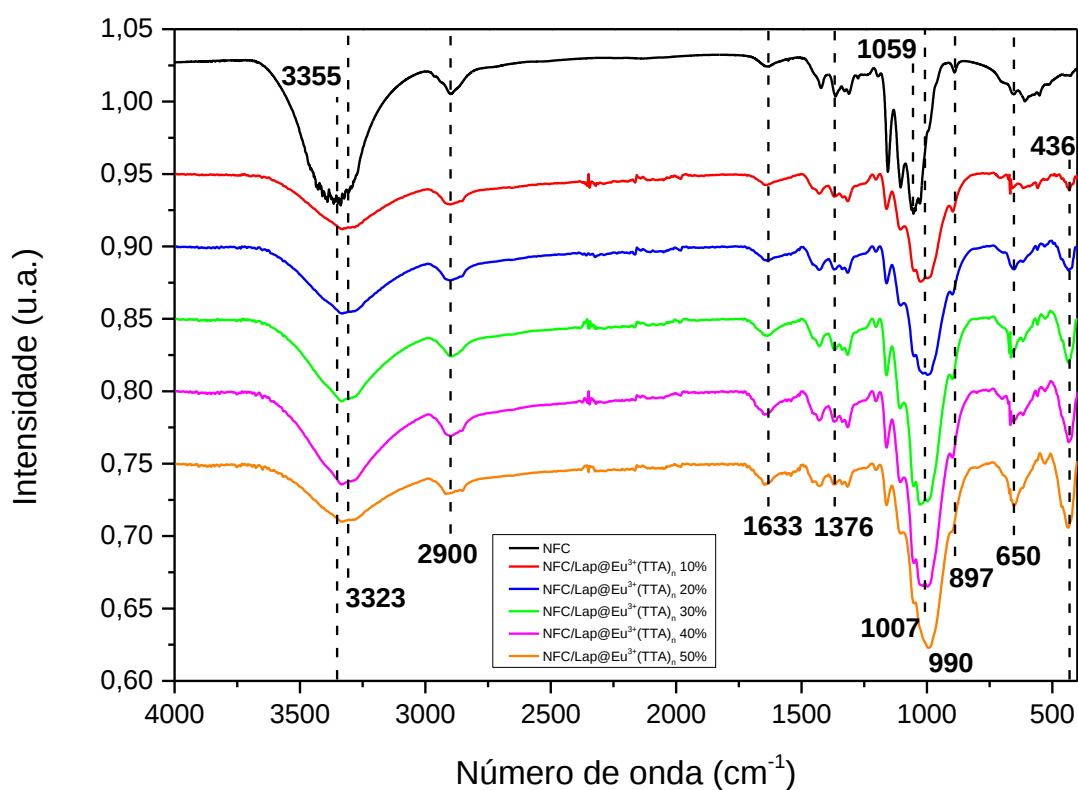


Figura 39: Espectros na região do infravermelho das amostras NFC (preto), NFC/Lap 10% (vermelho), NFC/Lap 20% (azul), NFC/Lap 30% (verde), NFC/Lap 40% (rosa) e NFC/Lap 50% (laranja).

Os espectros dos compósitos de NFC com o híbrido luminescente Lap@ $\text{Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$ muito se assemelham ao filmes de NFC/Lap X% discutidos anteriormente, já que apresentam bandas semelhantes como em 3323, 2900 e 1633 cm^{-1} que são referentes a vibração de estiramento de grupos -OH, grupos -CH₂, ligações de hidrogênio intramoleculares, respectivamente, sendo a segunda banda característica de materiais celulósicos. Já as bandas em 1429, 1376 e 1316 cm^{-1} ,

como visto anteriormente, são características de diferentes deformações angulares dos grupos -CH_2 (3,9,11,13,14,86,94–101).

A banda em 1059 cm^{-1} , presente no filme NFC isolado, aparece deslocada nos demais compósitos luminescentes e pode ser encontrada em 1007 cm^{-1} , para os filmes $\text{NFC/Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n\text{ X\%}$ ($X = 10, 20, 30, 40$ e 50%), sendo tal banda referente a vibração de estiramento do grupo C-O-C do anel de piranose. A banda em 897 cm^{-1} , presente em todos os filmes, é característica de vibrações de estiramento do grupo C-O-C da ligação $(1\rightarrow4)$ β -glicosídica entre os anéis de piranose, as quais indicam que a estrutura da celulose se manteve coesa durante o processo de obtenção dos filmes, resultados semelhantes aos discutidos anteriormente na caracterização dos filmes de $\text{NFC/Lap X\%}$ (3,9,11,13,94,98,101).

A banda em 436 cm^{-1} é referente a deformação dos grupos Mg-O e Si-O que estão presentes nas lamelas da Laponita. Tal banda está ausente no filme de NFC puro e pode ser encontrada nos demais filmes contendo o híbrido luminescente, uma vez que, como visto anteriormente, a estrutura da argila se manteve coesa na obtenção do híbrido e tais grupos fazem parte da constituição das lamelas da Laponita, indicando assim a presença dos híbridos na formação dos filmes. Já a banda em 650 cm^{-1} é referente a vibrações angulares dos grupos -OH, presente na estrutura lamelar da Laponita, podem ser observados nos filmes contendo o híbrido. A banda intensa em 1010 cm^{-1} , característica de estiramentos Si-O da estrutura da Laponita, causou uma influência nos espectros dos filmes $\text{NFC/Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n\text{ X\%}$ provocando um alargamento das bandas próximas a $1059, 1007$ e 990 cm^{-1} nos filmes NFC, $\text{NFC@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n\text{ X\%}$ ($X = 10, 20, 30$ e 40%) e $\text{NFC@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n\text{ 50\%}$, respectivamente (39–43,103).

4.3.4 - Difração de Raios-X (DRX)

A figura 40 demonstra os difratogramas de raios-x dos filmes NFC, $\text{NFC/Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n\text{ X\%}$ ($X = 10, 20, 30, 40$ e 50%) e do Laponita.

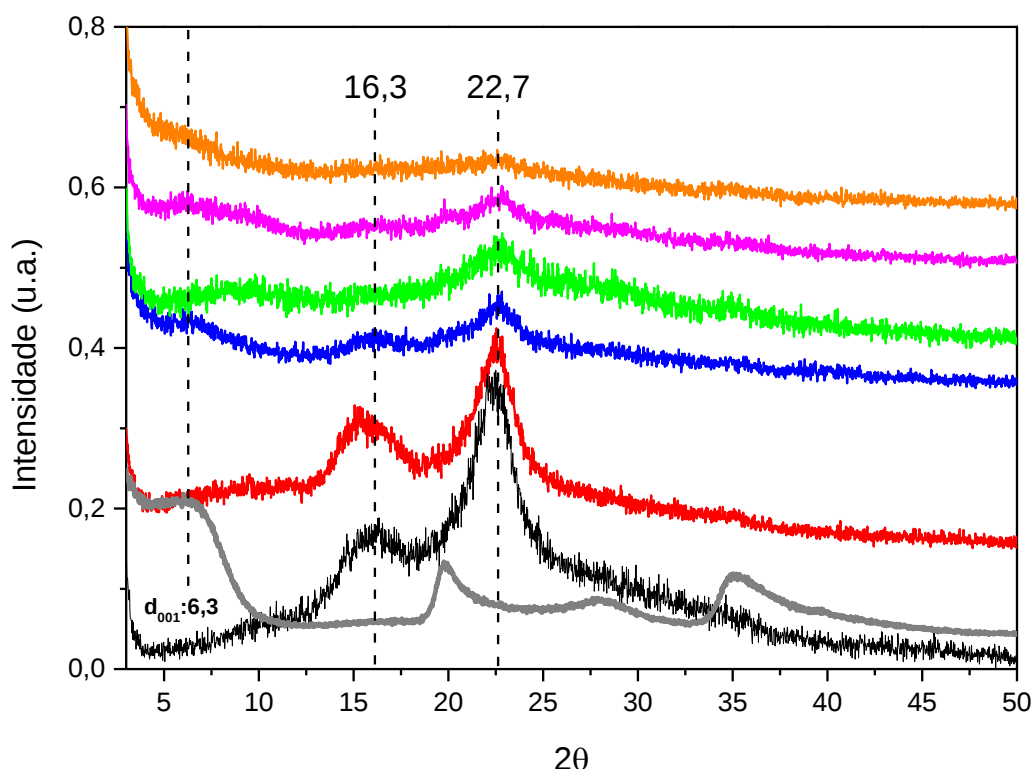


Figura 40: Difratoigramas de Raios-X das amostras Laponita (Cinza), NFC (Preto), NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 10% (Vermelho), NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 20% (Azul), NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30% (Verde), NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 40% (Rosa), NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50% (Laranja).

Analisando os espectros de DRX dos filmes NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n X% (X = 10, 20, 30, 40 e 50%), nota-se que com o aumento gradual do teor do híbrido Lap@Eu³⁺(TTA)_n na amostra há um desaparecimento gradativo dos picos por volta de 22,7 e 16,3 2 θ , referentes a banda cristalina (I₂₀₀) e banda da dispersão amorfa (I₁₁₀ ou I_{am}), respectivamente, da celulose, o que indica que a presença do híbrido na constituição dos filmes provoca uma desordem estrutural nas nanofibras de celulose, o que reflete diretamente nos valores de cristalinidade relativa obtidos pelo método de Segal (100), onde foi possível observar uma diminuição gradativa em tais valores (53, 39, 42, 34, 29 e 10%, para os materiais NFC, NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n, respectivamente).

Além disso, observando o pico d₀₀₁ da Laponita e comparando com os demais materiais, é possível concluir que o híbrido utilizado na produção dos filmes perdeu o empilhamento das lamelas durante a obtenção dos híbridos, já que há o

desaparecimento de tal pico nos compósitos, podendo propor que houve a formação de compósitos esfoliados.

4.3.5 – Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

As figura 41 representa os resultados das análises de termogravimetria (a) e derivada da termogravimetria (b), respectivamente, dos filmes NFC, NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n X% (X= 10, 20, 30, 40 e 50%).

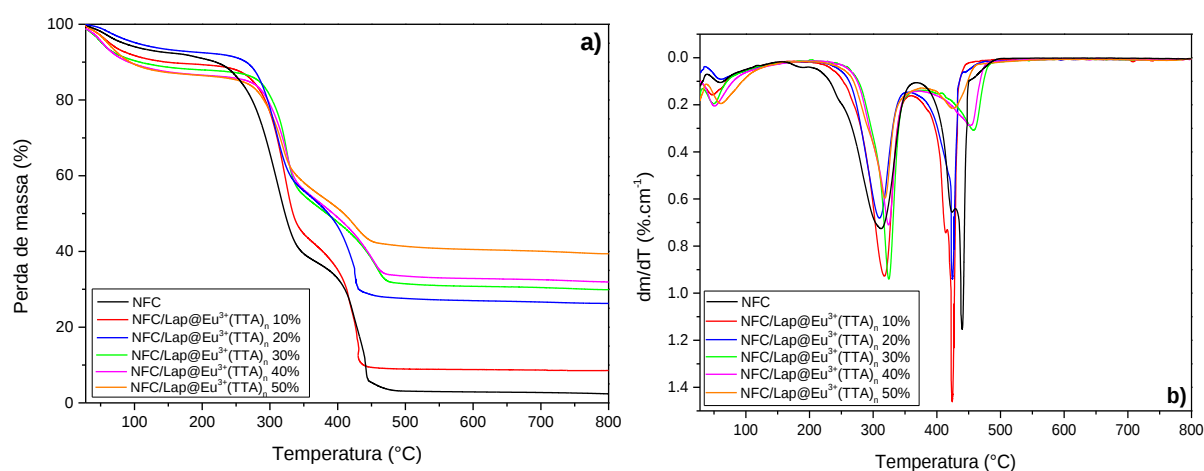


Figura 41: Análise termogravimétrica (a) e derivada da termogravimetria (b) das amostras NFC (preto), NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 10% (vermelho), NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 20% (azul), NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30% (verde), NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 40% (Rosa) e NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50% (laranja).

Semelhante ao observado anteriormente nas análises termogravimétricas dos bio-nanocompósitos NFC/Lap X%, os filmes luminescentes NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n X% apresentam três etapas de perda de massa em comum, sendo a primeira etapa, entre 38 e 130 °C, referente a saída de umidade presente nos filmes. Na literatura é possível encontrar trabalhos com perdas de massa semelhantes aos resultados encontrados, como o trabalho de Kalita et al (13) que obteve NFC fluorescente a partir de casca de arroz endêmica no qual observou-se uma perda de massa de aproximadamente 6%, entre 39-91°C, referente a saída de umidade. Já no trabalho de Perotti et al (46) observou-se na degradação térmica dos nanocompósitos a base de celulose bacteriana/Laponita, uma perda de massa até de 150°C, referentes a perda de água, o mesmo comportamento é observado no trabalho de Soni et al (94) que isolou

nanofibras de celulose a partir do algodão e os quais possuem uma saída de água entre 100-125 °C, entre outros trabalhos na literatura (4,9,35,85,94,106).

Ainda concordando com trabalhos na literatura (9,13,107), o segundo evento de perda de massa para materiais celulósicos, como anteriormente explicado, é referente a etapa de pirólise da celulose e possíveis resíduos de hemicelulose restantes na amostra, ocasionando na formação de voláteis e carvão e ocorre entre 208 e 358 °C para os filmes luminescentes de NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n X%, obtidos no presente trabalho. O mesmo fenômeno foi observado no trabalho de Lay *et al* (105) que obteve um condutor elétrico utilizando NFC e polipirrol, onde a etapa de pirólise da celulose ocorreu entre 201-330°C com uma perda de massa de 61,5%, no trabalho de Kalita *et al* (13) supracitado, foi possível verificar a mesma etapa entre 257-356°C, além disso, outros trabalhos na literatura condizem com os resultados obtidos nesta etapa de perda de massa (35,46,85,94,106).

Por fim a terceira etapa de perda de massa ocorre em diferentes faixas de temperatura para os filmes, sendo que para o material NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 10% tal perda de massa ocorre entre 360 e 456 °C com a temperatura onset (T_{onset}) em 428,7°C, já para o filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 20% ocorre entre 360 e 476°C com uma temperatura onset de 429,8 °C, nos filmes NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30 e 40% tal etapa acontece entre 370 e 490°C com T_{onset} de 469,5 e 465,1°C, respectivamente, por fim, a terceira etapa de perda de massa ocorre entre 370 e 472 °C para o filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50% com T_{onset} de 445,1°C.

Como anteriormente discutido, tal etapa pode ser atribuída, segundo o trabalho de Damasio *et al* (9), à degradação de regiões cristalinas e quebras de monômeros da celulose, em seu trabalho estudou sobre esta etapa de degradação realizando testes de estabilidade térmica de nanofibras e nanocristais de celulose e observou que as nanofibras apresentavam esta perda de massa entre 388 e 550°C. Já o trabalho de Antal e Varhegy (107), um artigo de revisão que relata sobre a cinética da etapa de pirólise da celulose, e o trabalho de Kalita *et al* (13) supracitado, atribuem a eventos acima de 400°C característicos a decomposição de monômeros de D-glucopirranose na forma de radicais livres ocasionando na formação de cinzas residuais e possível liberação de CO₂ pela sua oxidação, padrão observado nos filmes luminescentes do presente trabalho.

Os valores de perda de massa, bem como as temperaturas dos eventos e as T_{onset} encontradas para os filmes de NFC e os filmes luminescentes

NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n X% (X= 10, 20, 30, 40 e 50%) estão demonstrados na Tabela 6.

Tabela 6: Etapas de perda de massa dos materiais NFC e NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n X% (X=10, 20, 30, 40 e 50%). (T_m= Temperatura máxima de perda de massa).

Amostras	38-130°C	208-358°C 193-370°C (NFC)	360-456°C 370-496°C (NFC)	360-476°C	370-472°C	370-490°C
NFC	6% (T _{onset} =85)	55,7% (T _{onset} =267)	33,9% (T _{onset} =445,2)	----	----	----
NFC/Lap@Eu ³⁺ (TTA) _n 10%	8,5% (T _{onset} =84,6)	46,8% (T _{onset} =287,4)	33% (T _{onset} =428,7)	----	----	----
NFC/Lap@Eu ³⁺ (TTA) _n 20%	5,4% (T _{onset} =90,7)	35,8% (T _{onset} =281,9)	----	25,3 % (T _{onset} =429,8)	----	----
NFC/Lap@Eu ³⁺ (TTA) _n 30%	8,5% (T _{onset} =71,5)	34,4% (T _{onset} =303,8)	----	----	----	20,4% (T _{onset} =469,5)
NFC/Lap@Eu ³⁺ (TTA) _n 40%	9,8% (T _{onset} =80,7)	31,5% (T _{onset} =297,4)	----	----	----	19,8 % (T _{onset} =465,1)
NFC/Lap@Eu ³⁺ (TTA) _n 50%	10,8% (T _{onset} =89,3)	29,1% (T _{onset} =290,4)	----	----	13,3% (T _{onset} =445,1)	----

Comparando as T_{onset} dos filmes luminescentes com as do filme de NFC puro, foi possível observar que a presença do híbrido luminescente provocou um aumento na estabilidade térmica dos bio-nanocompósitos, já que na segunda etapa de perda de massa há uma diferença entre as T_{onset} do NFC puros com os demais filmes de 20,4, 14,9, 36,8, 30,4 e 23,4°C, para os materiais NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n X% (X= 10, 20, 30, 40 e 50%), respectivamente. O mesmo efeito foi observado na terceira etapa de perda de massa para alguns filmes como o NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30% e NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 40% já que apresentaram uma diferença de 24,3 e 19,9°C, respectivamente. Já comparando com os bio-nanocompósitos NFC/Lap X% (X= 10, 20, 30, 40 e 50%) anteriormente analisados, o híbrido foi menos eficiente em aumentar a estabilidade térmica dos filmes que a Laponita pura, já que enquanto a Laponita foi capaz de aumentar a estabilidade térmica do filme NFC/Lap 50% em 118,2°C comparado com a NFC pura, o filme contendo o híbrido luminescente Lap@Eu³⁺(TTA)_n que maior influenciou positivamente na estabilidade térmica do NFC foi o NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30%, que aumentou em 24,3°C a T_{onset} comparado ao filme de NFC isolada, ambos avaliando a terceira etapa de perda de massa.

Como anteriormente explicado, de acordo com o trabalho de Perotti *et al* (46),

o qual observou que a matriz presente no compósito pode atuar como uma barreira protetora, dificultando a chegada do oxigênio da atmosfera as fibras do material, além disso, as ligações de hidrogênio entre tal matriz e a celulose dificulta a liberação de água produzida pela condensação de grupos hidroxila presentes na celulose, retardando assim o processo de pirólise. É compreensível que a Laponita pura fosse melhor em aumentar a estabilidade térmica da NFC, comparado com o híbrido luminescente, já que apresenta uma boa dispersão em sistemas aquosos e consequentemente melhor se dispersou na superfície das fibras aumentando sua propriedade de barreira e sua interação com as fibras do material, diferentemente do segundo, que possui uma dispersão reduzida ocasionando na formação de agregados, como observado nas análises de MEV, obtendo compósito de aspecto heterogêneo e com uma dispersão de híbrido pouco uniforme, fatores quais reduzem sua propriedade de barreira e de interação com as fibras das NFC, influenciando diretamente na estabilidade térmica de tais filmes.

4.3.6 – Medidas de Fotoluminescência

Foram obtidos espectros de excitação, emissão e tempo de vida dos filmes de NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n X% (X= 30 e 50%) e estão demonstrados nas Figuras 42 e 43, respectivamente.

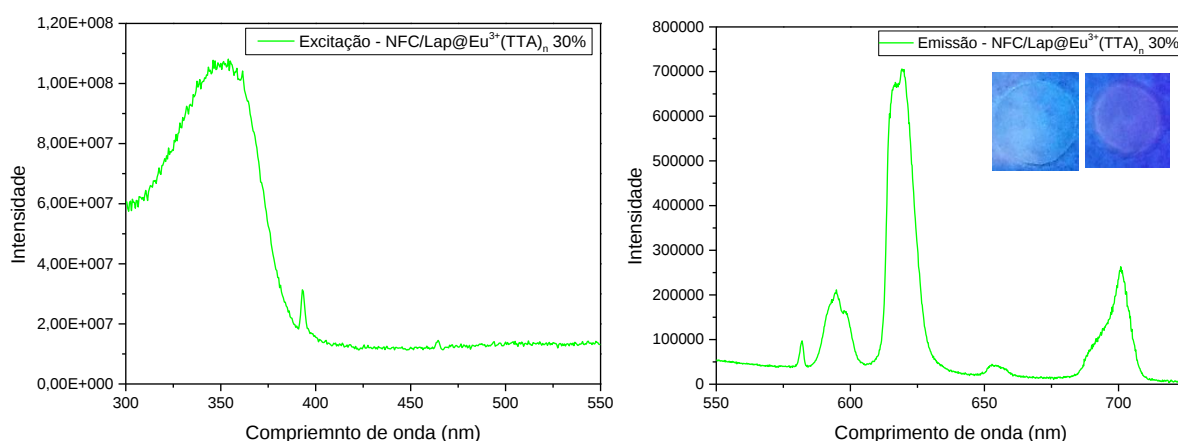


Figura 42: Espectros de Excitação (Esquerda) e Emissão (Direita) do material NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30%, as fotografias demonstradas no espectro de emissão são imagens dos filmes NFC/Lap 30% e NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30% sob radiação de lâmpada ultravioleta.

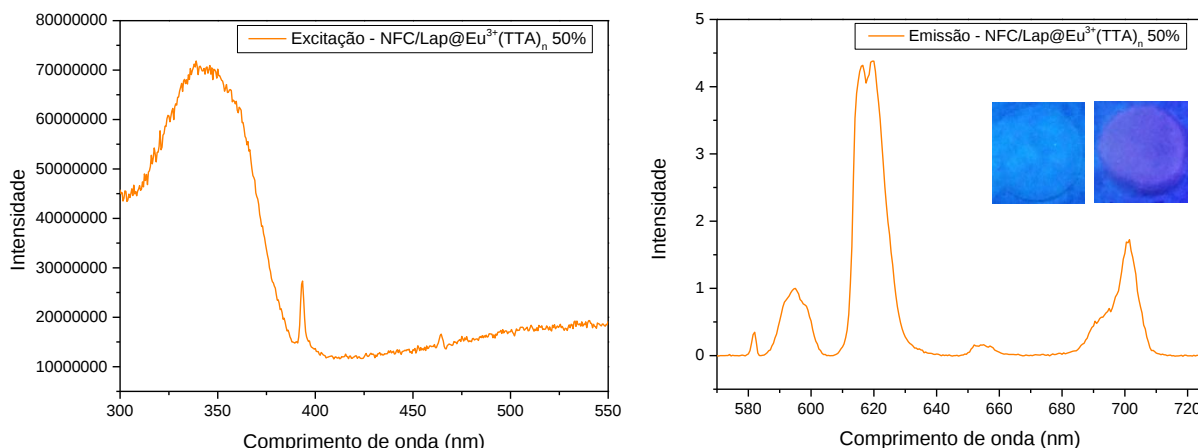


Figura 43: Espectros de Excitação (Esquerda) e Emissão (Direita) do material NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50%, as fotografias demonstradas no espectro de emissão são imagens dos filmes NFC/Lap 50% e NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50% sob radiação de lâmpada ultravioleta.

Foi possível notar nos espectros de excitação dos materiais uma bandas largas entre 300 e 390 nm, com o máximo de excitação por volta de 334 nm para o filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30% e 340 nm para o filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50%, característica da transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante TTA, indicando a presença do mesmo na amostra. Além disso é possível observar uma banda fina em 392,8 nm que corresponde a transição característica do európio $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$, como discutido anteriormente. Além disso, é possível encontrar cinco transições fina por volta 581, 594, 619, 654 e 700 nm, que correspondem as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j=0-4$), respectivamente, sendo a transição de maior intensidade, por volta de 613 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), responsável pela emissão de coloração vermelha observada nos filmes. A presença destas bandas comprova que os filmes obtidos apresentam propriedades luminescentes, atribuídas ao híbrido de laponita intercalada com complexos luminescentes de Eu³⁺ e ligante β -dicetonado, que está presente na constituição dos materiais.

As figuras 44 e 45 demonstram os testes de tempo de vida dos filmes NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30 e 50%, respectivamente.

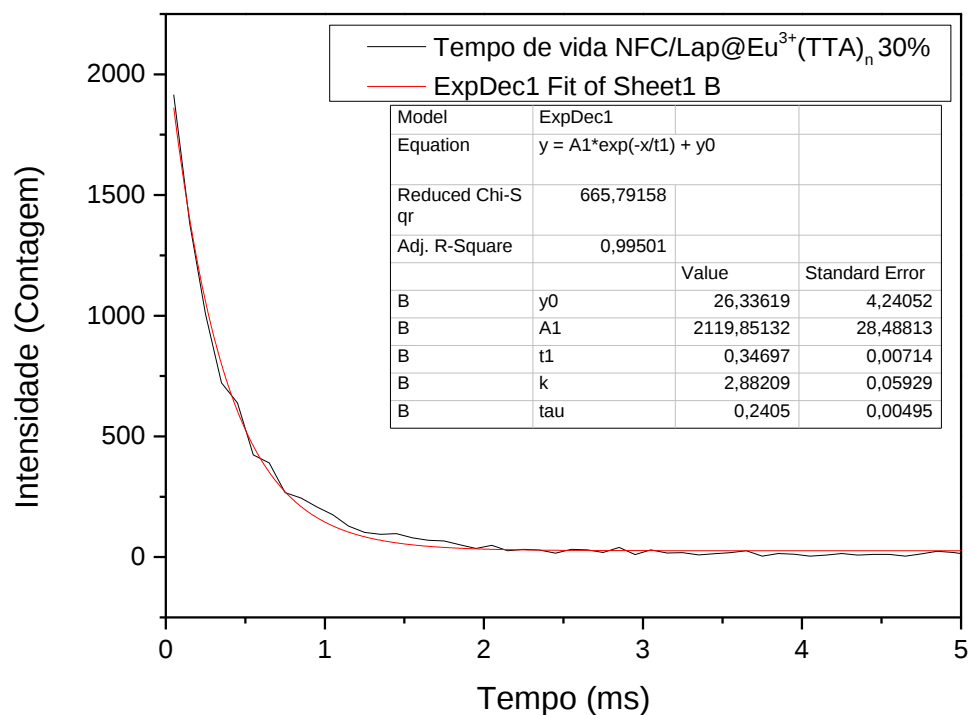


Figura 44: Cinética de decaimento do filmes NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30%.

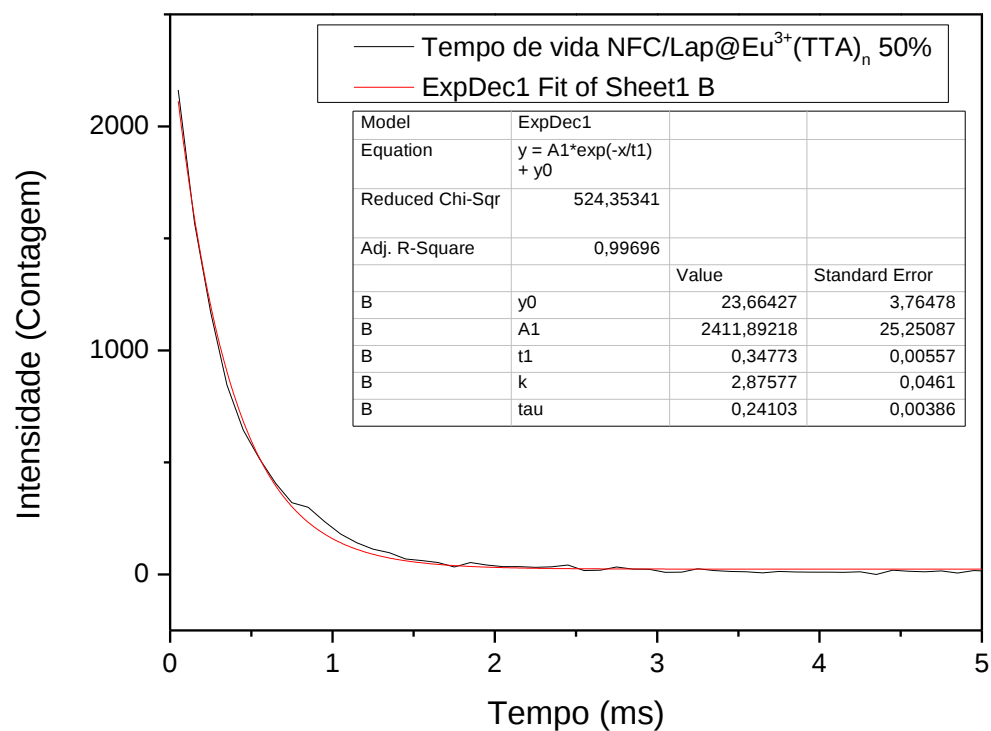


Figura 45: Cinética de decaimento do filmes NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50%.

Embasando-se nas equações (Eq. 6-11) apresentadas anteriormente, utilizando os espectros de emissão e os testes de tempo de vida dos materiais foi possível determinar os parâmetros de tempo de vida (τ_{Rad} e τ_{NRad}), probabilidade de transição (A_{Total} , A_{Rad} e A_{NRad}) eficiência quântica e número de águas coordenadas, que estão demonstrados na tabela 7.

Tabela 7: Valores de tempos de vida, coeficientes de emissão espontânea de Einstein, eficiências quânticas e números de águas coordenadas dos materiais NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30 e 50%.

Amostras	t_{Exp} (ms)	A_{total} (s ⁻¹)	A_{rad} (s ⁻¹)	A_{NRad} (s ⁻¹)	t_{rad} (ms)	t_{NRad} (ms)	n (%)	q (H ₂ O)
NFC/Lap@Eu ³⁺ (TTA) _n 30%	0,3469	2882,09	347,69	2534,39	2,87	0,3945	12,06	2,46
NFC/Lap@Eu ³⁺ (TTA) _n 50%	0,3477	2875,79	380,42	2495,37	2,63	0,4007	13,22	2,42

Ao se comparar os valores obtidos com os resultados dos materiais Lap@Eu³⁺ e Lap@Eu³⁺(TTA)_n, apresentados anteriormente, foi possível observar que a eficiência quântica e o número de águas coordenadas nos filmes luminescentes possui valores muito semelhantes aos encontrados para o híbrido Lap@Eu³⁺(TTA)_n, o que indica que apesar da celulose possuir diversos grupos OH e bastante umidade (fatores que suprimem a luminescência pela transição não radiativa) a produção dos filmes utilizando o híbrido luminescente não modificou sua eficiência de emissão. Uma possível explicação a tal evidência é que durante o processo o número de águas coordenadas se manteve praticamente constante, comparado ao híbrido, em ambos os filmes, o que sugere que não houve lixiviação ou degradação dos ligantes TTA no híbrido durante o processo de produção dos filmes.

4.3.6.1 – Testes de fotodegradação

As figuras 46 e 47 demonstram os espectros de emissão durante o teste de fotodegradação dos filmes, NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30 e 50%, respectivamente. Já as figuras 48 e 49, demonstram os espectros de excitação dos filmes NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30 e 50%, respectivamente, no início e no final do teste de fotodegradação.

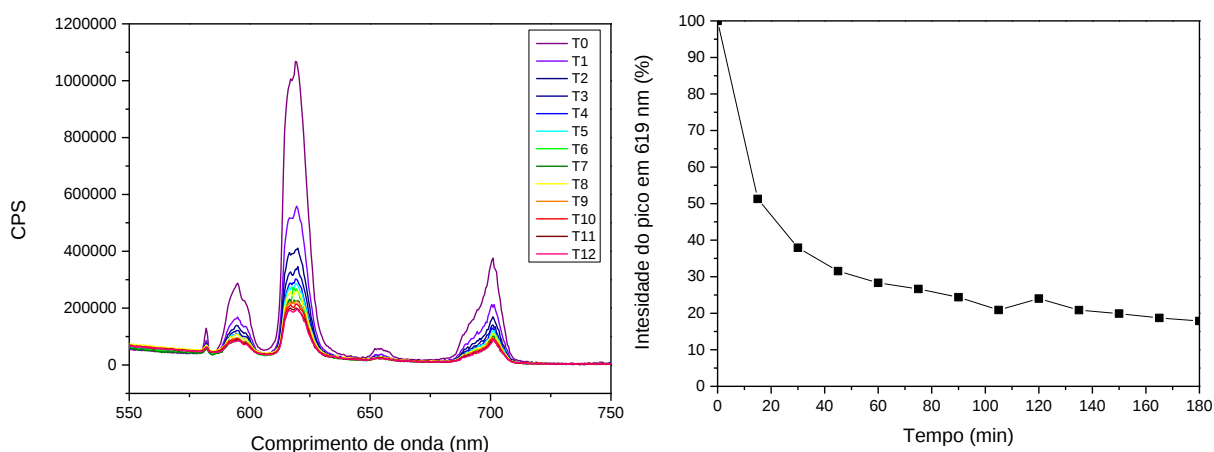


Figura 46: Teste de fotodegradação do filmes NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30%. Na esquerda espectros de emissão no decorrer do teste e na direita está demonstrado a curva de degradação avaliando a intensidade do pico em 619 nm (%) pelo tempo de exposição (min).

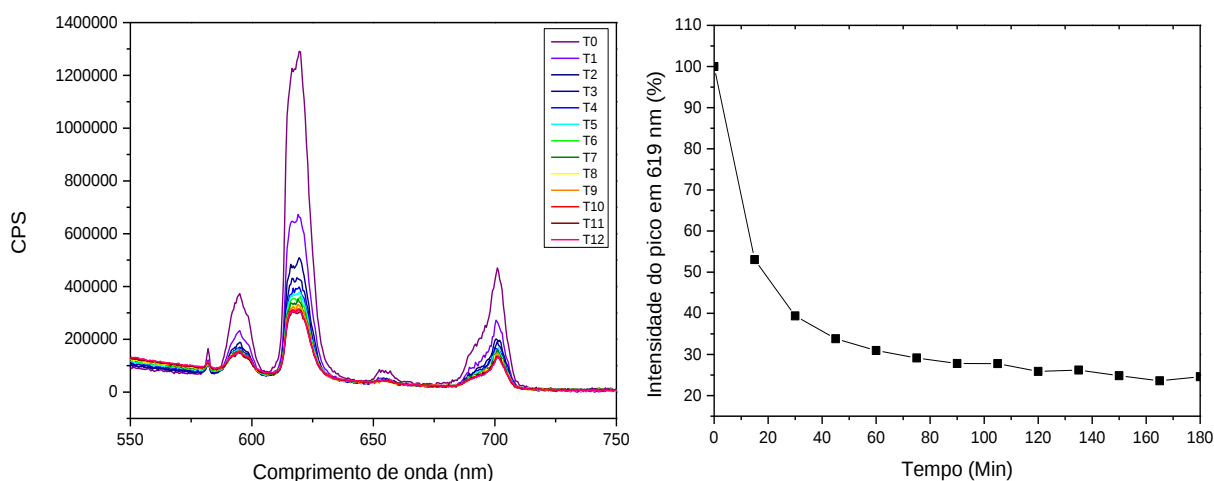


Figura 47: Teste de fotodegradação do filmes NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50%. Na esquerda espectros de emissão no decorrer do teste e na direita está demonstrado a curva de degradação avaliando a intensidade do pico em 619 nm (%) pelo tempo de exposição (min).

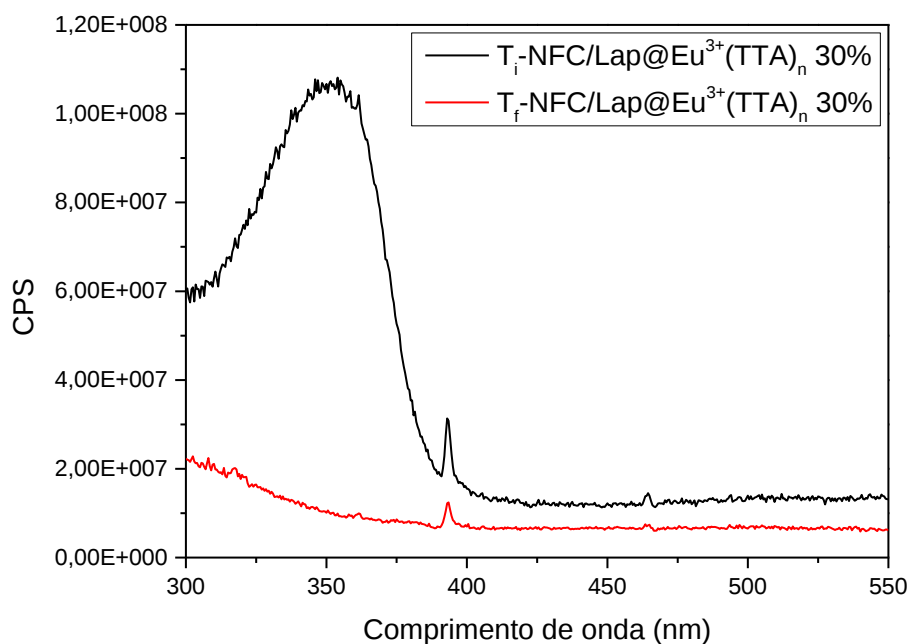


Figura 48: Espectros de excitação do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30%, no início (Preto) e no final (vermelho) do teste de fotodegradação.

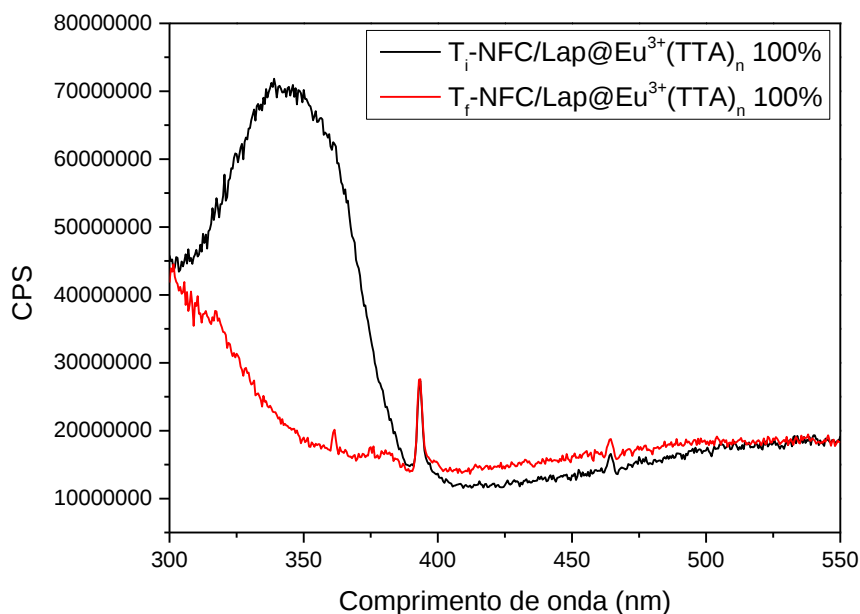


Figura 49: Espectros de excitação do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50%, no início (Preto) e no final (vermelho) do teste de fotodegradação.

Observando os espectros de emissão apresentados pode-se notar que ocorre uma queda rápida na intensidade da banda em 619 (referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) nos períodos iniciais da degradação, já que por volta de 60 minutos de exposição a

banda presente nos filmes sofre uma diminuição de 72 e 70% em relação do valor inicial e após 180 minutos de exposição a intensidade da banda vai para 18 e 24 % em relação a intensidade inicial para os filmes de NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30 e 50%, respectivamente. Já nos espectros de excitação, é possível notar que após o teste de fotodegradação há o desaparecimento da banda larga entre 300 e 390 nm, a qual é característica da transição $S_0 \rightarrow S_1$ do ligante TTA, indicando assim a degradação do ligante em ambos os filmes.

Comparando os resultados dos filmes luminescentes com o teste de fotodegradação do híbrido, foi possível verificar que as NFC não aumentaram a foto estabilidade da Lap@Eu³⁺(TTA)_n, já que no híbrido a banda referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ diminuiu cerca de 65% da intensidade inicial e a partir de 120 minutos já nos filmes a mesma transição sofre uma diminuição de 72 e 70% (NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30 e 50%, respectivamente) da intensidade inicial após 60 minutos de exposição, ou seja, nos filmes a fotodegradação ocorreu de maneira mais rápida. Uma hipótese para explicar tal efeito consiste no fato de que na fotodegradação do híbrido luminescente Lap@Eu³⁺(TTA)_n o teste foi realizado com a amostra em forma de pó, compactada na placa de análise o que favorece a formação de agregados entre os grânulos servindo como meio de proteção para a espécie luminescente pois dificulta a chegada da radiação aplicada sob a amostra, já nos filmes luminescentes de NFC os grânulos do híbrido estão mais dispersos comparado com a Lap@Eu³⁺(TTA)_n em pó, sendo assim eles recebem com maior facilidade a radiação e consequentemente aumentando a velocidade de degradação do ligante TTA, além disso, as nanofibras de celulose, apesar de estarem em grande quantidade nos filmes, não recobrem totalmente os grânulos do híbrido, como demonstrado nas análises de MEV, não servindo assim como meio de proteção.

4.3.6.2 – Testes de termodegradação.

As figuras 50 e 51 demonstram os espectros de emissão das amostras NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30 e 50%, respectivamente, no decorrer do teste de termo degradação e os gráficos plotados apresentam a intensidade da emissão em 619 nm (%) em relação a temperatura em que a amostra foi submetida. Já as figuras 52 e 53 demonstram os espectros de excitação no decorrer do teste para os filmes NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30 e 50%, respectivamente.

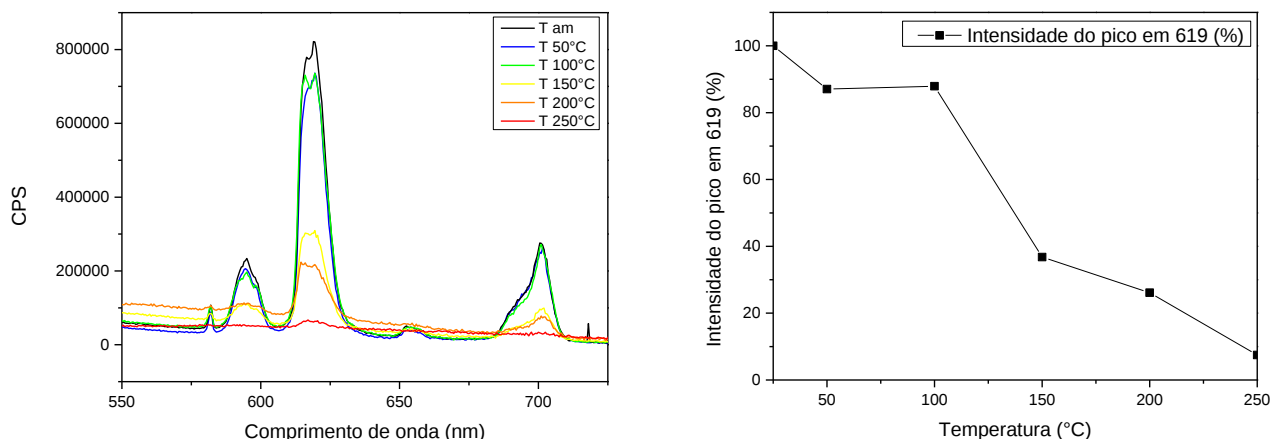


Figura 50: Teste de termo degradação do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30%. Na esquerda espectros de emissão no decorrer do teste e na direita está demonstrado a curva de degradação avaliando a intensidade do pico em 619 nm (%) pela temperatura de exposição.

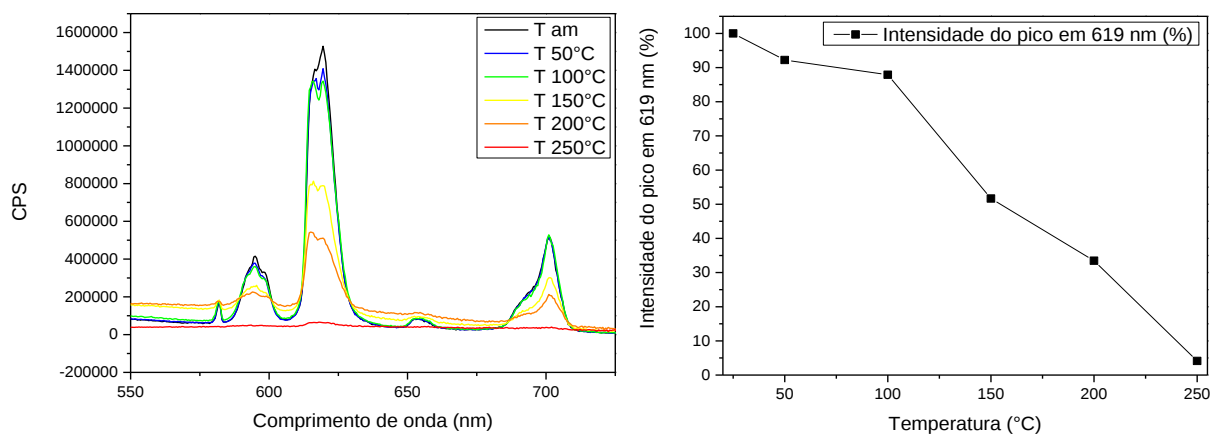


Figura 51: Teste de termo degradação do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50%. Na esquerda espectros de emissão no decorrer do teste e na direita está demonstrado a curva de degradação avaliando a intensidade do pico em 619 nm (%) pela temperatura de exposição.

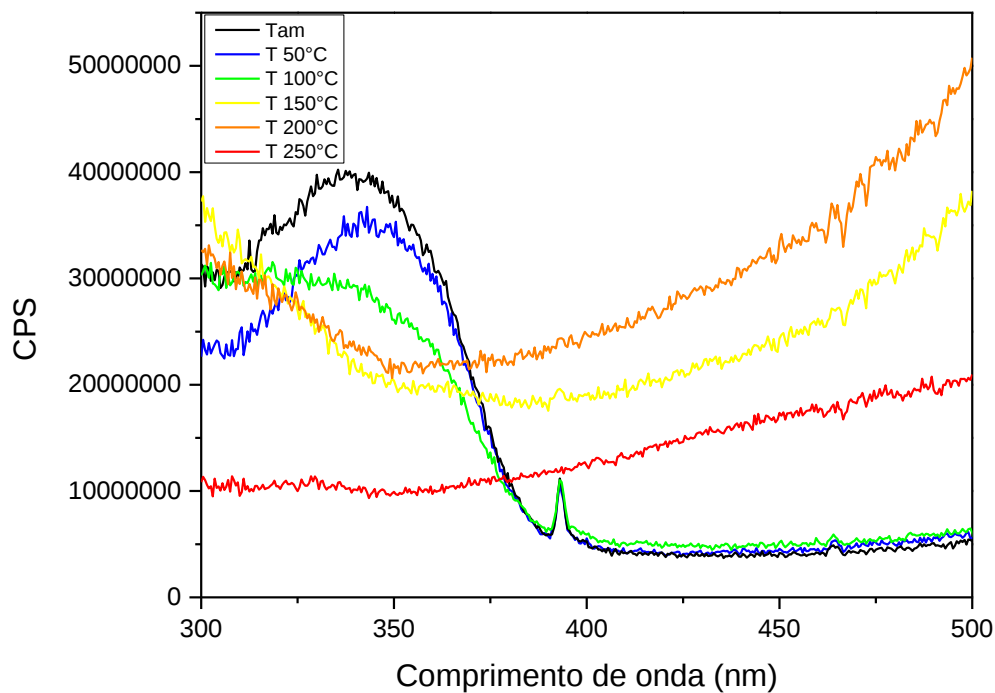


Figura 52: Espectros de excitação do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30% no decorrer do teste de termo degradação.

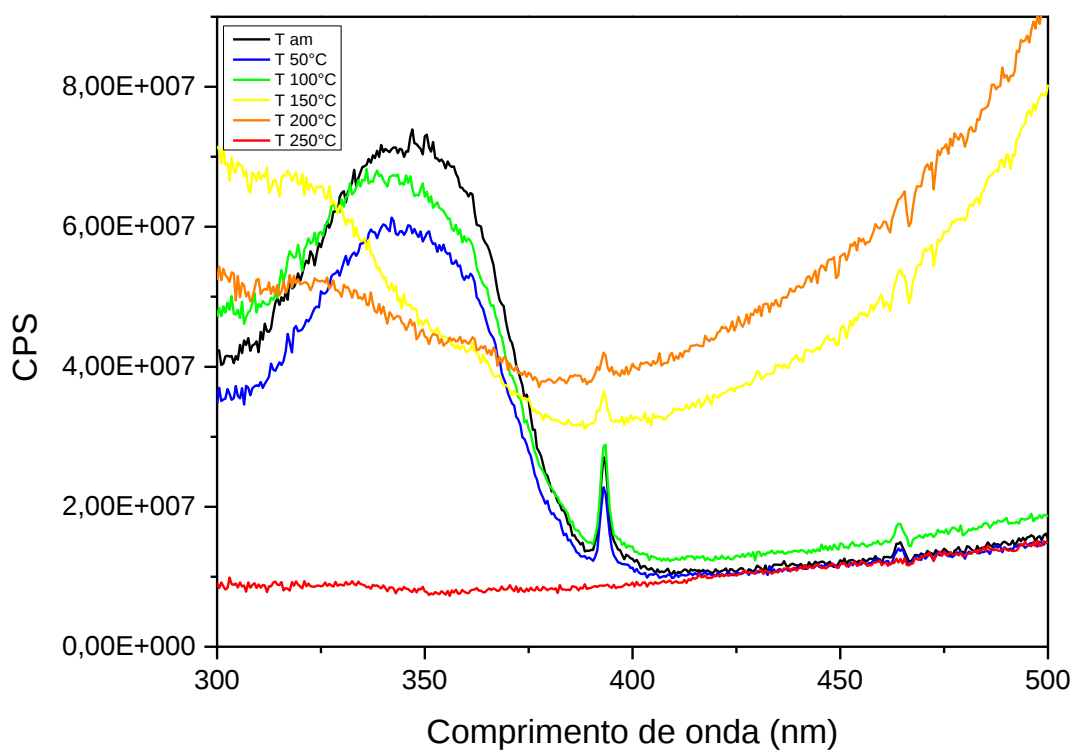


Figura 53: Espectros de excitação do filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50% no decorrer do teste de termo degradação.

Observando os resultados de termo degradação obtidos foi possível notar que acima de 100°C os filmes luminescentes sofreram uma degradação mais intensa, sendo que em 150°C a banda em 619 nm (referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) perdeu cerca de 58 e 48% da sua intensidade inicial, já no final do teste, em 250°C a intensidade da banda foi para cerca de 8 e 4% da intensidade inicial, para os filmes NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30 e 50%, respectivamente. Nos espectros de excitação foi possível notar que nas temperaturas acima de 100°C ocorre uma modificação nos espectros e nota-se o desaparecimento da banda referente ao ligante TTA, entre 300 e 390 nm, indicando assim que houve a degradação térmica do ligante em ambos os filmes.

Comparando os testes de fotodegradação dos filmes luminescentes e da Lap@Eu³⁺(TTA)_n, foi possível observar que as NFC foram capazes de retardar a degradação do ligante TTA presente no híbrido, uma vez que a degradação ocorre com maior intensidade acima de 100°C sendo que em menores valores de temperatura o filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 30% degradou cerca de 14% em 50 e 100°C, e para o filme NFC/Lap@Eu³⁺(TTA)_n 50% a intensidade inicial decaiu 8 e 13% nas temperaturas de 50°C e 100°C, respectivamente. Já na amostra luminescente Lap@Eu³⁺(TTA)_n nas temperaturas de 50°C e 50°C a amostra degradou 15 e 25% em relação a intensidade inicial.

5 – CONCLUSÃO

Nanocompósitos semi-transparentes a base de nanofibras de celulose e Laponita, foram obtidos, nos quais a presença da argila modificou algumas propriedades dos materiais comparados ao filme de NFC isolado, tais como: a agregação das fibras de celulose, o aumento da resistência térmica, a diminuição da cristalinidade relativa e o aumento da permeabilidade ao vapor de água. Além disso, pelos testes de DRX, observou-se que foram obtidos diferentes tipos de compósitos formados pela interação entre a Laponita e as fibras do polímero natural possibilitando diferentes aplicações para tais materiais.

Através do processo de troca catiônica da Laponita, no qual houve a troca dos cátions de sódio (Na^+) e Európio (Eu^{3+}) no espaço entra as lamelas da argila e posterior adição do ligante 2-tenoiltrifluoroacetona (TTA), foi possível obter um híbrido, no qual a Laponita serviu como matriz hospedeira para complexos de Eu(III)-TTA . O híbrido obtido apresentou propriedades luminescentes originadas pela espécie intercalada, sendo que a presença da argila diminuiu a coordenação do Európio por água o que aumentou a intensidade de emissão do material, além de servir como meio de proteção retardando a degradação térmica da espécie luminescente.

Por fim, utilizando as NFC e o híbrido luminescente obtido, produziu-se nanocompósitos na forma de filmes auto suportados, com diferentes proporções de híbrido em relação a massa do filme, o qual modificou certas propriedades dos materiais comparados ao filme de NFC isolado, tais como a resistência térmica, a cristalinidade relativa além de ter proporcionado aos filmes propriedades luminescentes que podem ser utilizadas em diversas aplicações na área de fotônica.

6 – PERSPECTIVAS FUTURAS.

Uma possível aplicação para os filmes NFC/Lap X% que se mostra relevante na literatura é o uso de NFC como filtros ou adsorventes em processos de adsorção, objetivando uma possível rota para a remediação ambiental no tratamento de efluentes contaminados.

Tal aplicação é demonstrada no trabalho de Sehaqui *et al* (137), que utilizou nanofibras de celulose e quitina funcionalizados com carboxilato para a adsorção de metais potencialmente tóxicos, os quais se demonstraram eficientes na remoção de tais poluentes.

Outro trabalho de Sehaqui *et al* (138) utilizou-se de filmes de nanofibras de celulose com caráter catiônico para a remoção de ácido húmico por via adsortiva, o qual também foi eficaz na retenção do contaminante.

Um terceiro trabalho encontrado na literatura, agora de Liu *et al* (139), obteve filmes de NCC, NFC e quitina para a adsorção de íons de prata (Ag^+), os quais demonstraram-se capazes de capturar os íons via adsorção.

Tendo em mente que os nanocompósitos obtidos no presente trabalho apresentam uma permeabilidade ao vapor de água (o que indica uma possível facilidade de transporte deste solvente pelos filmes e consequentemente o acesso do adsorvato ao sítio ativo de adsorção) e que a Laponita, assim como outras argilas na literatura, pode ser modificada por intercalação (via troca catiônica) e/ou funcionalização, é possível propor o uso de tais materiais como adsorventes e/ou filtros de separação de efluentes, uma vez que a modificação da argila, além de aprimorar as capacidades adsortivas dos materiais, pode se tornar uma rota para induzir uma especificidade na separação de componentes de acordo com o efluente a ser tratado.

Outra possível aplicação, tendo por base a estabilidade térmica dos filmes NFC/Lap X% obtidos é seu uso como materiais retardantes de chama. De acordo com o trabalho de Carosio (35), o maior problema dos materiais retardantes de chama atuais consiste no fato de a maioria destes polímeros apresentarem uma toxicidade o que não ocorre com as NFC, portanto, propôs a produção de um nanocompósito utilizando NFC e montimorilonita (CNF/MTM) para ser testado em tal aplicação. Observou assim que quanto maior o teor de argila na amostra maior a capacidade do material de extinguir a chama mais rapidamente.

Outro trabalho de Carosio (33) testou os nanocompósitos CNF/MTM recobrando-o em placas de madeira afim de testar sua capacidade de proteção contra a chama e observou que o tempo necessário para que a madeira entrasse em ignição foi de 89 segundos, já a placa recoberta com o nanocompósito demorou 358 segundos para iniciar a queima da madeira, quatro vezes mais que a madeira sem o recobrimento.

Uma terceira aplicação que pode ser testada com os filmes NFC/Lap X% é a liberação controlada de fármacos, uma vez que, como é relatado na literatura, as NFC não apresentam efeitos tóxicos ao ser humano e existem tipos de Laponita que podem ser compatíveis para tais aplicações. Além disso, é possível intercalar fármacos nos espaços interlamelares da Laponita e esta, além de servir como matriz de proteção ao medicamento, pode promover o carregamento e liberação contínua e controlada dos fármacos, como demonstrado no trabalho de Wang (140) que promoveu a intercalação da Laponita com o fármaco antitumoral Doxorubicina (LAP/DOX) no qual observou-se que liberação do fármaco era diretamente influenciado pelo pH do meio, sendo que a liberação ocorria mais rapidamente em pH mais ácidos (pH= 5.4), além disso, a LAP/DOX obteve um efeito terapêutico muito eficaz na inibição do crescimento de células cancerígenas do carcinoma epitelial.

Já no trabalho de Valo (32), que promoveu a imobilização de nanopartículas de proteínas em matrizes de nanofibras de celulose afim de aprimorar suas propriedades de estabilidade e liberação observou-se que imobilizar as nanopartículas em NFC ocasionou em um aumento na estabilidade de armazenamento do fármaco, contudo, as NFC não retardaram liberação das proteínas, efeito qual é facilmente observado em liberação de fármacos utilizando argilas.

Sendo assim, os bio-nanocompósitos obtidos podem ser utilizados na liberação controlada de fármacos já que ao associar a capacidade de estabilização e formação de filmes das NFC com o efeito de retardar a liberação de fármacos que as argilas apresentam pode-se obter resultados promissores em tal finalidade.

Afim de propor alguma possível aplicação para os filmes luminescentes obtidos deve-se ressaltar que alguns resultados devem ser aprimorados em trabalhos futuros, como a transparência, já que os filmes se demonstraram bastante opacos, que pode ser melhorado promovendo uma melhor dispersão do híbrido pelas fibras. Outro resultado a ser aprimorado seria a termo e foto estabilidade da espécie luminescente presente nos filmes, que se demonstrou menos resistentes comparados com

trabalhos já presentes na literatura, e como dito anteriormente, pode ser consequência da possível formação do complexo na superfície da argila.

Ainda assim, pode-se propor o uso dos filmes de $\text{NFC/Lap@Eu}^{3+}(\text{TTA})_n$ como substrato para a produção de FOLEDs (sigla do inglês para “Flexible Organic Light Emitting Diodes”), como demonstrado no trabalho de Legnani (141) que utilizou membranas de celulose bacteriana com deposição de óxido de estanho e índio como substrato na produção de FOLEDs e obteve resultados promissores para as propriedades deste substrato. Além disso, pela biocompatibilidade da CB o trabalho propôs o uso de tal material como um possível dispositivo para fins terapêuticos como a terapia fotodinâmica.

Os sensores luminescentes funcionam com um cromóforo imobilizado em uma membrana de um polímero e tal sensor exhibe propriedades ópticas dependentes do analito como a absorbância e a fluorescência. Segundo o trabalho de Li (142), nas últimas décadas, os sensores baseados em fluorescência tem sido largamente pesquisados pela sua alta sensibilidade e seletividade e pelo monitoramento do analito em tempo real. Os sensores no estado sólido possuem vantagens preferidas como a portabilidade, simplicidade operacional e a possível reutilização, diferentemente de sensores no estado líquido.

Sendo assim, pode-se propor estudos para utilizar os filmes luminescentes obtidos no presente trabalho como sensores monitorando a resposta de suas propriedades luminescentes em contato do diversos analito. Além disso, como dito anteriormente, os materiais argilosos podem ser facilmente modificados afim de conseguir uma seletividade com o analito e portanto, os nanocompósitos luminescentes podem ser modificados com a finalidade de aumentar a interação com o material a ser estudado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1 ABDUL KHALIL, H. P. S. et al. *Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review*. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, v. 40, n. 103, p. 345–351, 2014.
- 2 JAWAID, M.; ABDUL KHALIL, H. P. S. *Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review*. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 1, p. 1–18, 2011.
- 3 YUAN, Z. et al. *Cross-linkage effect of cellulose/laponite hybrids in aqueous dispersions and solid films*. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, n. 1, p. 431–437, 2014.
- 4 SONI, B. et al. *Transparent bionanocomposite films based on chitosan and TEMPO-oxidized cellulose nanofibers with enhanced mechanical and barrier properties*. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 779–789, 2016.
- 5 OLIVEIRA, R.L. et al. *Transparent organic-inorganic nanocomposites membranes based on carboxymethylcellulose and synthetic clay*. **Industrial Crops and Products**, v. 69, p. 415–423, 2015.
- 6 NECHYPORCHUK, O. et al. *Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances*. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 2–25, 2015.
- 7 MOHIELDIN, S.D. et al. *Nanotechnology in Pulp and Paper Industries: A Review*. **Key Engineering Materials**, v. 471–472, p. 251–256, 2011.
- 8 FRONE, A.N. et al. *Morphology and thermal properties of PLA-cellulose nanofibers composites*. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 1, p. 377–384, 2013.
- 9 DAMASIO, R.A.P. *Caracterização e Aplicação de Celuloses Nanofibrilada (CNF) e Nanocristalina (CNC)*. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2015.
- 10 HIETALA, M. et al. *Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion*. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 4, p. 950–956, 2013.
- 11 KAUSHIK, A.; SINGH, M. *Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from wheat straw using steam explosion coupled with high shear homogenization*. **Carbohydrate Research**, v. 346, n. 1, p. 76–85, 2011.
- 12 SAVADEKAR, N.R. et al. *Preparation of nano cellulose fibers and its application in kappa-carrageenan based film*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 51, n. 5, p. 1008–1013, 2012.
- 13 KALITA, E. et al. *High quality fluorescent cellulose nanofibers from endemic rice husk: Isolation and characterization*. **Carbohydrate Polymers**, v. 122, p. 308–313, 2015.
- 14 XIE, J. et al. *Isolation and characterization of cellulose nanofibers from bamboo using microwave liquefaction combined with chemical treatment and ultrasonication*.

Carbohydrate Polymers, v. 151, p. 725–734, 2016.

15 SILVA, R. et al. *Aplicação de Fibras Ligninocelulósicas na Química de Polímeros e em Compósitos*. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661–671, 2009.

16 KLEMM D. et al. *Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material*. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

17 KENNEDY, J.F. et al. *Cellulose and its derivatives: chemistry, biochemistry and applications*. **Ellis Horwood**, v. 219, n.2, p. 488-489, 1985.

18 BARUD, H.S. *Novos Materiais Multifuncionais Baseados em Celulose Bacteriana*. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química – UNESP, Araraquara, 2010.

19 BROWN, R.M. *Cellulose Structure and Biosynthesis : What is in Store for the 21 st Century ?*. **Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry**, V. 42, 487-495, p. 487–494, 2003.

20 ZHANG, Y. et al. *Cellulose Nanofibrils: From Strong Materials to Bioactive Surfaces*. **Journal of Renewable Materials**, v. 1, n. 3, p. 195–211, 2013.

21 JOHN, M.J.; THOMAS, S. *Biofibres and biocomposites*. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343–364, 2008.

22 JONOOBI, M. et al. *Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review*. **Cellulose**, v. 22, n. 2, p. 935–969, 2015.

23 ABITBOL, T. et al. *Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications*. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, p. 76–88, 2016.

24 HERRICK, F.W. et al. *Microfibrillated Cellulose: Morphology and Accessibility*. **Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium**, v. 37, p. 797–813, 1983.

25 TURBAK, A.F. et al. *Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential*. **J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.**, v. 37, p. 815–827, 1983.

26 BOUFI, S.; CHAKER, A. *Easy production of cellulose nanofibrils from corn stalk by a conventional high speed blender*. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 39–47, 2016.

27 MAUTNER, A. et al. *Multi-layer nanopaper based composites*. **Cellulose**, v. 24, n. 4, p. 1759–1773, 2017.

28 JONOOBI, M. et al. *Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion*. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 12, p. 1742–1747, 2010.

- 29 SABA, N. et al. *Mechanical, morphological and structural properties of cellulose nanofibers reinforced epoxy composites*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 97, p. 190–200, 2017.
- 30 NUNES, T.F.G. *Produção , Caracterização e Aplicação de Nanofibras de Celulose*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014.
- 31 BENDAHO, D. et al. *Nano-fibrillated cellulose-zeolites based new hybrid composites aerogels with super thermal insulating properties*. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 374–382, 2015.
- 32 VALO, H. et al. *Immobilization of protein-coated drug nanoparticles in nano fibrillar cellulose matrices — Enhanced stability and release*. **Journal of Controlled Release**, v. 156, n. 3, p. 390–397, 2011.
- 33 CAROSIO, F.; CUTTICA, F.; et al. *Clay nanopaper as multifunctional brick and mortar fire protection coating-Wood case study*. **Materials and Design**, v. 93, p. 357–363, 2016.
- 34 LIU, A. et al. *Clay nanopaper with tough cellulose nanofiber matrix for fire retardancy and gas barrier functions*. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 3, p. 633–641, 2011.
- 35 CAROSIO, F. et al. *Oriented Clay Nanopaper from Biobased Components - Mechanisms for Superior Fire Protection Properties*. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 7, n. 10, p. 5847–5856, 2015.
- 36 LEZHNINA, M.M. et al. *Laponite blue: Dissolving the insoluble*. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 51, n. 42, p. 10652–10655, 2012.
- 37 LEZHNINA, M.M.; KYNAST, U.H. *Optical properties of matrix confined species*. **Optical Materials**, v. 33, n. 1, p. 4–13, 2010.
- 38 YAO, Y. et al. *Modification of Eu³⁺-beta-diketonate complex-intercalated Laponite with a terpyridine-functionalized ionic liquid*. **RSC Adv.**, v. 5, p. 70868–70873, 2015.
- 39 YANG, D. et al. *Photo- and thermo-stable luminescent nanocomposite resulting from hybridization of Eu(III)-beta-diketonate complexes with laponite*. **Dyes and Pigments**, v. 118, p. 53–57, 2015.
- 40 TRONTO, J. et al. *Visible and near-infrared luminescent Eu³⁺ or Er³⁺ doped laponite-derived xerogels and thick films: Structural and spectroscopic properties*. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 1, p. 71–77, 2009.
- 41 DANIEL, L.M. et al. *Edge-modification of laponite with dimethyl-octylmethoxysilane*. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 321, p. 302–309, 2008.
- 42 GUIMARÃES, A.D.M.F. et al. *Surface modification of synthetic clay aimed at biomolecule adsorption: synthesis and characterization*. **Materials Research**, v. 10,

n. 1, p. 37–41, 2007.

43 BIPPUS, L. et al. *Laponite and hybrid surfactant / laponite particles processed as spheres by spray-drying*. **New J. Chem.**, p. 1116–1126, 2009.

44 AGUIAR, M.R.M.P. de; Novaes, A.C.; et al. *Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos*. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1145–1154, 2002.

45 TEIXEIRA-NETO, É.; TEIXEIRA-NETO, Â.A. *Chemical modification of clays: scientific and technological challenges for obtaining new value-added products*. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809–817, 2009.

46 PEROTTI, G.F et al. *Bacterial cellulose-laponite clay nanocomposites*. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 157–163, 2011.

47 PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C.D. *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 33, n. 12, p. 1119–1198, 2008.

48 RAY, S. S.; OKAMOTO, M. *Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing*. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 28, n. 11, p. 1539–1641, 2003.

49 ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. *Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials*. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 28, n. 1, p. 1–63, 2000.

50 CHANG, P.R. et al. *Nanocomposites based on plasticized starch and rectorite clay: Structure and properties*. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 2, p. 687–693, 2012.

51 OLIVATO, J.B. et al. *Elaboration, morphology and properties of starch/polyester nano-biocomposites based on sepiolite clay*. **Carbohydrate Polymers**, v. 118, p. 250–256, 2015.

52 KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C.D. *Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy*. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 35, n. 7, p. 902–958, 2010.

53 NGUYEN, Q.T.; BAIRD, D.G. *Preparation of Polymer – Clay Nanocomposites and Their Properties*. **Advances in Polymer Technology**, v. 25, n. 4, p. 270–285, 2007.

54 PEIXOTO, L. de S. *Preparação De Compósitos E Nanocompósitos Poliméricos in Situ*. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

55 PEGORETTI, A. et al. *Tensile mechanical response of polyethylene-clay nanocomposites*. **Express Polymer Letters**, v. 1, n. 3, p. 123–131, 2007.

56 TIDERIUS, C.J. et al. *dGEMRIC (Delayed Gadolinium-Enhanced MRI) of*

Cartilage) Indicates Adaptive Capacity of Human Knee Cartilage. **Magnetic Resonance in Medicine**, v. 51, n. 2, p. 286–290, 2004.

57 KIDO, J.; OKAMOTO, Y. *Organolanthanide metal complexes for electroluminescent materials*. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 2357–2368, 2002.

58 PARKER, D. *Luminescent lanthanide sensors for pH, pO₂ and selected anions*. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 205, n. 1, p. 109–130, 2000.

59 BÜNZLI, J-C.; CHOPPIN, R. G. *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: theory and practice*. **Elsevier**, Amsterdam, 1989.

60 LIMA, P.P. et al. *Estudos espectroscópicos de complexos de Eu³⁺, Tb³⁺ and Gd³⁺ com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos*. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 805–808, 2005.

61 FARIA, E.H. *Estudo das Propriedades Luminescentes e Catalíticas de Materiais Híbridos Obtidos pela Funcionalização de uma Caulinita Natural com Complexos de Ácidos Carboxílicos*. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de Franca, Franca, 2011.

62 LEZHNINA, M.M. et al. *Nanoclays: Two-dimensional shuttles for rare earth complexes in aqueous solution*. **Optical Materials**, v. 33, n. 10, p. 1471–1475, 2011.

63 REINEN, D. et al. *The Nature of the Colour Centres in “Maya Blue” - The Incorporation of Organic Pigment Molecules into the Palygorskite Lattice*. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 630, n. 1, p. 97–103, 2004.

64 RAHA, S. et al. *Photo-stability of rhodamine-B/montmorillonite nanopigments in polypropylene matrix*. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3–4, p. 661–666, 2009.

65 RYU, S.J. et al. *Photoluminescent europium(III) complex intercalated in natural and synthetic clay minerals for enhanced latent fingerprint detection*. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 52–59, 2014.

66 KAUP, G. et al. *Towards the rare earth functionalization of nano-clays with luminescent reporters for biophotonics*. **Journal of Luminescence**, v. 169, p. 581–586, 2016.

67 FELBECK, T. et al. *Red emissive nanoclay hybrids in transparent aqueous dispersion - Towards optical applications in biophotonics*. **Journal of Luminescence**, v. 169, p. 728–732, 2016.

68 LEZHNINA, M. et al. *Luminescent Hybrid Material Based on a Clay Mineral*. **Chem. Mater.**, v. 19, n. 5, p. 1098–1102, 2007.

69 LI, H. et al. *Luminescent hybrid materials based on laponite clay*. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 20, n. 33, p. 10392–10396, 2014.

70 Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*. **JohnWiley & Sons**, Hoboken, 2006.

- 71 SERRA, O.A. *Rare Earths: Brazil x China*. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 5, p. 811–812, 2011.
- 72 COTTON, S. *Lanthanides and actinides*. **Macmillan Education**, Londres, 1991.
- 73 BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. *Luminescent Materials*. **Springer**, Berlim Heidelberg, 1994.
- 74 BÜNZLI, J-C.G.; PIGUET, C. *Taking advantage of luminescent lanthanide ions*. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 12, p. 1048, 2005.
- 75 ADATI, R.D. *Complexos aniônicos contendo európio ou gadolínio e beta-dicetonas aplicados aos estudos foto e/ou eletroluminescentes de sólidos e filmes*. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química – UNESP, Araraquara, 2010.
- 76 MATOS, M.G. *Estudo Espectroscópico do Íon Eu^{3+} Incorporado na Matriz Inorgânica de Aluminato de Gadolínio Obtido Por Meio do Processo Sol-Gel Não Hidrolítico*. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade de Franca, Franca, 2012.
- 77 BÜNZLI, J-C.G. et al. *Light-Converting Molecular Devices: Energy-Transfer Processes in Lanthanide Dinuclear Complexes*. **Advanced Materials Research**, v. 1–2, p. 1–10, 1994.
- 78 SABBATINI, N. et al. *Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices*. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 123, n. 1–2, p. 201–228, 1993.
- 79 SABBATINI, N. et al. *Antenna Effect in Eu^{3+} and Tb^{3+} Cryptates*. **Supramolecular Photochemistry**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987, p. 187–206.
- 80 SABBATINI, N. et al. *Lanthanide complexes of encapsulating ligands: Luminescent devices at the molecular level*. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 1, p. 135–140, 1995.
- 81 ALPHA, B. et al. *Antenna Effect in Luminescent Lanthanide Cryptates: a Photophysical Study*. **Photochemistry and Photobiology**, v. 52, n. 2, p. 299–306, 1990.
- 82 Cotton, F.A. et al. *Advanced Inorganic Chemistry*. **Wiley**, 6ª Edição, abril 1999.
- 83 ANDRADE, R. L. et al. *Modeling Lanthanide Complexes: Towards the Theoretical Design of Light Conversion Molecular Devices*. **Molecular Engineering**, n. 1, p. 293–308, 1997.
- 84 GENNADIOS, A. et al. *Measurement Errors in Water-Vapor Permeability of Highly Permeable, Hydrophilic Edible Films*. **Journal of Food Engineering**, v. 21, n. 4, p. 395–409, 1994.
- 85 ABE, K. et al. *Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform Width of 15 nm from Wood*. **Biomacromolecules**, v. 8, p. 3276–3278, 2007.

- 86 ABE, K.; YANO, H. *Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber*. **Cellulose**, p. 1017–1023, 2009.
- 87 YOUSEFI, H. et al. *Comparative study of paper and nanopaper properties prepared from bacterial cellulose nanofibers and fibers/ground cellulose nanofibers of canola straw*. **Industrial Crops and Products**, v. 43, n. 1, p. 732–737, 2013.
- 88 SAVADEKAR, N.R.; MHASKE, S.T. *Synthesis of nano cellulose fibers and effect on thermoplastics starch based films*. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 1, p. 146–151, 2012.
- 89 SONI, B. et al. *Chemical isolation and characterization of different cellulose nanofibers from cotton stalks*. **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 581–589, 2015.
- 90 KOBE, R. et al. *Stretchable composite hydrogels incorporating modified cellulose nanofiber with dispersibility and polymerizability: Mechanical property control and nanofiber orientation*. **Polymer (United Kingdom)**, v. 97, p. 480–486, 2016.
- 91 ALMASI, H. et al. *Novel nanocomposites based on fatty acid modified cellulose nanofibers/poly(lactic acid): Morphological and physical properties*. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 5, p. 21–31, 2015.
- 92 CHEN, W. et al. *Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments*. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1804–1811, 2011.
- 93 OLIVEIRA, J.P. et al. *Cellulose fibers extracted from rice and oat husks and their application in hydrogel*. **Food Chemistry**, v. 221, p. 153–160, 2017.
- 94 LAY, M. et al. *Smart nanopaper based on cellulose nanofibers with hybrid PEDOT:PSS/polypyrrole for energy storage devices*. **Carbohydrate Polymers**, v. 165, p. 86–95, 2017.
- 95 LIU, Y. et al. *Regenerated cellulose micro-nano fiber matrices for transdermal drug release*. **Materials Science and Engineering C**, v. 74, p. 485–492, 2017.
- 96 WU, W. et al. *Transparent cellulose/Laponite nanocomposite films*. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 8, p. 4125–4133, 2016.
- 97 ALEMDAR, A.; SAIN, M. *Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls*. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1664–1671, 2008.
- 98 NIKFARJAM, N. et al. *Surfactant free Pickering emulsion polymerization of styrene in w/o/w system using cellulose nanofibrils*. **European Polymer Journal**, v. 64, p. 179–188, 2015.
- 99 GONZÁLEZ, B. et al. *Laponite functionalized with biuret and melamine e Application to adsorption of antibiotic trimethoprim*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 253, p. 112–122, 2017.

- 100 SEGAL, L. et al. *An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer*. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786–794, 1959.
- 101 LAY, M. et al. *Strong and electrically conductive nanopaper from cellulose nanofibers and polypyrrole*. **Carbohydrate Polymers**, v. 152, p. 361–369, 2016.
- 102 LI, Y. et al. *Cellulose nanofibers enable paraffin encapsulation and the formation of stable thermal regulation nanocomposites*. **Nano Energy**, v. 34, n. March, p. 541–548, 2017.
- 103 SALVI, D.T.B. et al. *Self-supported bacterial cellulose/boehmite organic-inorganic hybrid films*. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 211–218, 2012.
- 104 ANTAL, M.J.; VARHEGYI, G. *Cellulose Pyrolysis Kinetics : The Current State of Knowledge?*. **Ind. Eng. Chem. Res**, p. 703–717, 1995.
- 105 HU, W. et al. *Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites*. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, n. 1, p. 1043–1060, 2014.
- 106 XIONG, R. et al. *Flexible, highly transparent and iridescent all-cellulose hybrid nanopaper with enhanced mechanical strength and writable surface*. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 264–271, 2014.
- 107 BARUD, H.S. et al. *Transparent bacterial cellulose-boehmite-epoxi-siloxane nanocomposites*. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 6, p. 973–977, 2012.
- 108 LI, X. et al. *Fabrication of gelatin-laponite composite films: Effect of the concentration of laponite on physical properties and the freshness of meat during storage*. **Food Hydrocolloids**, v. 44, p. 390–398, 2015.
- 109 TAN B.; THOMAS, N.L. *A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites*. **Journal of Membrane Science**, v. 514, p. 595–612, 2016.
- 110 PICARD, E. et al. *Water transport properties of polyamide 6 based nanocomposites prepared by melt blending: On the importance of the clay dispersion state on the water transport properties at high water activity*. **Journal of Membrane Science**, v. 313, n. 1–2, p. 284–295, 2008.
- 111 NIELSEN, L.E. *Models for the Permeability of Filled Polymer Systems*. **Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry**, v. 1, n. 5, p. 929–942, 1967.
- 112 THOMAS, N.L. *The barrier properties of paint coatings*. **Progress in Organic Coatings**, v. 19, n. 2, p. 101–121, 1991.
- 113 CARVALHO, J.W.C. et al. *Nanocomposites-based polyolefins as alternative to improve barrier properties*. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, n. 6, p. 3695–3700, 2010.

- 114 LIU, D. et al. *Biodegradable poly(lactic-acid)/poly(trimethylene-carbonate)/laponite composite film: Development and application to the packaging of mushrooms (Agaricus bisporus).* **Polymers for Advanced Technologies**, v. 26, n. 12, p. 1600–1607, 2015.
- 115 MOURA, M.R. et al. *Barrier and mechanical properties of clay-reinforced polymeric nanocomposites.* **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, v. 50, n. 13, p. 1323–1328, 2011.
- 116 BARKOULA, N.M. et al. *Fatigue properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites.* **Polymers and Polymer Composites**, v. 16, n. 2, p. 101–113, 2008.
- 117 SANCHEZ-GARCIA, M.D. et al. *Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers.* **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 2, p. 235–244, 2008.
- 118 ESPINO-PÉREZ, E. et al. *Influence of chemical surface modification of cellulose nanowhiskers on thermal, mechanical, and barrier properties of poly(lactide) based bionanocomposites.* **European Polymer Journal**, v. 49, n. 10, p. 3144–3154, 2013.
- 119 SILVA, A.R.; CARVALHO, A.P. *Organo-Laponites as Novel Mesoporous Supports for Manganese (III) salen Catalysts.* **Langmuir**, p. 10825–10834, 2005.
- 120 GUIMARÃES, A.M.F. *Materiais híbridos nanoestruturados sintetizados a partir da funcionalização de esmectitas para imobilização de espécies inorgânicas e orgânicas.* Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), Escola de Engenharia – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- 121 LOTSCH, B. V; OZIN, G.A. *Photonic Clays : A New Family of Functional 1D Photonic Crystals.* **ACSNano**, v. 2, n. 10, p. 2065–2074, 2008.
- 122 KAI, J. et al. *Polymer matrix sensitizing effect on photoluminescence properties of Eu^{3+} - β -diketonate complex doped into poly- β -hydroxybutyrate (PHB) in film form.* **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 38, p. 4549, 2008.
- 123 DUARTE, A.P. et al. *Organosilylated complex $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{Bpy-Si})]$: A bifunctional moiety for the engineering of luminescent silica-based nanoparticles for bioimaging.* **Langmuir**, v. 29, n. 19, p. 5878–5888, 2013.
- 124 DUARTE, A.P. et al. *Structural and luminescence properties of silica-based hybrids containing new silylated-diketonato europium(III) complex.* **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 1, p. 505–515, 2012.
- 125 NEKOEI, A.R. et al. *Conformation and vibrational spectra and assignment of 2-thenoyltrifluoroacetone.* **Journal of Molecular Structure**, v. 932, n. 1–3, p. 112–122, 2009.
- 126 MALTA, O.L. et al. *Spectroscopic properties of a new light-converting device $\text{Eu}(\text{thenoyltrifluoroacetate})_3$ 2(dibenzyl sulfoxide).* A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **Journal of Luminescence**, v. 75, n.

3, p. 255–268, 1997.

127 MARCELO, G. et al. *A novel near monochromatic red emissive europium(III) metal-organic framework based on 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate: From synthesis to photoluminescence studies*. **Journal of Solid State Chemistry**, 2017.

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

129 GUEDES, M.A. *Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos tetrakis β (- dicetonatos) de Íons Terras Raras – Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}* . Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

130 RISEBERG, L.A.; WEBER, M.J. *Relaxation phenomena in rare-earth luminescence*. **Progress in Optics**, v. 14, n. C, p. 89–159, 1977.

131 CARLOS, L.D. et al. *Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: A bet on the future*. **Advanced Materials**, v. 21, n. 5, p. 509–534, 2009.

132 ATRASHEUSKI, Y.I.; TSVIRKO, M.P. *Luminescence efficiency and nonradiative transitions in lanthanide formates*. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 79, n. 4, p. 1–6, 2012.

133 FILHO, F.A.D. *Preparação e caracterização de coacervatos e vidros a base de fosfato, dopados com európio*. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química – UNESP, Araraquara, 2003.

134 JESUS F.A. et al. *Effects of thermal treatment on the structure and luminescent properties of Eu^{3+} doped SiO_2 –PMMA hybrid nanocomposites prepared by a sol–gel process*. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 588–593, 2016.

135 KAI, J. et al. *Intermolecular energy transfer and photostability of luminescence-tuneable multicolour PMMA films doped with lanthanide– β -diketonate complexes*. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 11, p. 3796, 2011.

136 NIYAMA, E. et al. *Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent Eu^{3+} -dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands*. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, n. 11–12, p. 2643–2649, 2005.

137 SEHAQUI, H. et al. *Enhancing adsorption of heavy metal ions onto biobased nanofibers from waste pulp residues for application in wastewater treatment*. **Cellulose**, v. 21, n. 4, p. 2831–2844, 2014.

138 SEHAQUI, H. et al. *Functional cellulose nanofiber filters with enhanced flux for the removal of humic acid by adsorption*. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 4, n. 9, p. 4582–4590, 2016.

139 LIU, P. et al. *Cellulose and chitin nanomaterials for capturing silver ions (Ag^+) from water via surface adsorption*. **Cellulose**, v. 21, n. 1, p. 449–461, 2014.

- 140 WANG, S. et al. *Laponite nanodisks as an efficient platform for doxorubicin delivery to cancer cells*. **Langmuir**, v. 29, n. 16, p. 5030–5036, 2013.
- 141 LEGNANI, C. et al. *Bacterial cellulose membrane as flexible substrate for organic light emitting devices*. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 3, p. 1016–1020, 2008.
- 142 LI, M. et al. *Fluorescence Sensing with Cellulose-Based Materials*. **ChemistryOpen**, v. 6, n. 6, p. 685–696, 2017.
- 143 PETROUDY, S. R. D. et al. *Oriented Cellulose Nanopaper (OCNP) based on bagasse cellulose nanofibril*. **Carbohydrate Polymers**, v.157, p.1883–1891, 2017.