

ÓXIDO DE ÍTRIO E ALUMÍNIO DOPADO COM Yb³⁺ E Er³⁺ INCORPORADO EM MEMBRANA DE POLIAMIDA

Michel L. de Souza^a, Susane B. Moscardini^a, Emerson H. de Faria^a, Katia J. Ciuffi^a, Lucas A. Rocha^a, Eduardo J. Nassar^{a*}, Jorge V. L. Silva^b, Marcelo F. Oliveira^b e Izaque A. Maia^b

^aUniversidade de Franca, Av. Dr. Armando Salles Oliveira, 201 Pq. Universitário, 14404-600 Franca – SP, Brasil

^bCentro da Tecnologia da Informação Renato Archer– Rod. Dom Pedro I, Km 143,6, 13069-901 Campinas – SP, Brasil

Recebido em 18/10/2017; aceito em 23/01/2018; publicado na web em 22/02/2018

YTTRIUM ALUMINUM OXIDE DOPED WITH Yb³⁺ AND Er³⁺ INCORPORATED INTO POLYAMIDE MEMBRANE. Lanthanide ions have special light emission, which can occur through descending and ascending energy conversion. Ascending energy conversion is especially interesting for bioapplications because excitation in the infrared region does not excite biomolecules and therefore does not interfere in detection, not to mention that it penetrates deeper in the skin. Here, we synthesized yttrium and aluminum oxide doped with Yb³⁺ and Er³⁺ ions via the non-hydrolytic sol-gel methodology. The doped matrix was incorporated and dispersed over a polyamide membrane obtained by Additive Manufacturing. X-ray diffraction revealed that a mixture of yttrium aluminum monoclinic and garnet phases emerged. Upon excitation at 980 nm in the Yb³⁺ ion, the Er³⁺ presented more intense emission as a function of the laser power, which favored red emission. The intensities of the bands corresponding to the ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} (563 nm) and ⁵F_{9/2} → ⁴I_{15/2} (660 nm) transitions involved the absorption of two photons. The oxide incorporated into the polyamide membrane presented the same behavior. After coating with polyetherimide, the latter system was resistant to 5.1 W laser, which paves the way for new applications.

Keywords: additive manufacture; photodynamic therapy; lanthanoid; upconversion

INTRODUÇÃO

Bloembergen¹ em 1959 propôs que fótons no infravermelho poderiam ser detectado através de uma absorção sequencial no estado excitado (ESA, do inglês excited state absorption) dentro dos níveis de um dado íon em um sólido, essa foi uma proposta para detectar o chamado contador quântico no infravermelho (IRQC, infrared quantum counter). A demonstração experimental desse fato só ocorreu após o desenvolvimento de excitação laser utilizando fibras ópticas,² os primeiros experimentos mostraram a difusão de energia através da transferência de energia entre íons idênticos.³

Diferentes mecanismos têm sido propostos para o processo de conversão ascendente, a ESA envolve a excitação por vários passos, um processo muito eficiente na transferência de energia sequencial, a qual foi nomeada por Auzel de APTE (for addition de photon par transferts d'energie),⁴ mais tarde esse termo foi renomeado ETU transferência de energia por conversão ascendente (energy transfer upconversion).⁵ E um terceiro processo, chamado de conversão ascendente cooperativa (cooperative upconversion) ocorre entre dois íons ou um terceiro íon.⁶

O sistema de conversão ascendente de energia de íons lantanídeos vem ganhando interesse principalmente para aplicações em Terapia Fotodinâmica (PDT), que utiliza a emissão na região do vermelho (660 nm) para ativação do fotossensibilizador,^{7,8} além disso, a transparência biológica ocorre entre 700 - 1000 nm.⁹ Assim, o sistema Yb³⁺/Er³⁺ e/ou somente os íons Er³⁺ apresentam a propriedade de conversão ascendente de energia, podendo serem excitados em 980 nm e emissão em 660 nm, ativando os fotossensibilizadores não só para o tratamento de câncer de pele mais também em regiões mais internas devido ao poder de penetração da radiação infravermelho.

Aliado às propriedades espectroscópicas das terras raras e suas mais variadas aplicações, junta-se a ela a Manufatura Aditiva (MA) que está baseada na construção, camada-a-camada, de estruturas

tridimensionais físicas, a partir de seus respectivos modelos digitais. As informações da estrutura a ser construída são geradas num programa computacional CAD (Computer Aided Design), que “fatia” eletronicamente a peça, obtendo-se curvas de níveis 2D que definirão, em cada camada, onde existe material a ser adicionado.^{10,11} O modelo digital é, primeiramente, fatiado e as suas seções horizontais são reproduzidas fisicamente por processos automatizados de construção camada a camada em matérias-primas na forma de pó, sólido ou líquido.

Modificações de peças via metodologia sol-gel, funcionalização, tem sido objetivo de estudo desde 2007, peças de poliamida e acrilonitrila-butadieno-estireno, vem passando por tratamentos químicos proporcionando propriedades distintas dos materiais originais. Funcionalização com compostos que apresentam atividade ou induz à bio aplicações,¹²⁻¹⁴ revestimento para aumentar a resistência.¹⁵⁻²⁰

Esse trabalho tem como objetivo a modificação e incorporação de sistemas emissores de radiação visível com excitação na região do infravermelho, conversão ascendente de energia, e revestimento para aumento da resistência de membrana de poliamida obtida por Manufatura Aditiva. Óxido de ítrio e alumínio foi preparado através da metodologia sol-gel não-hidrolítica dopado com os íons lantanídeos Yb³⁺ e Er³⁺. Sistema posteriormente incorporado à membrana e estudado com relação a resistência em função da potência do laser em 980 nm.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação das soluções de LnCl₃ (Ln: Y, Er, Yb) 0,1 mol.L⁻¹

As soluções dos cloretos dos íons lantanídeos foram preparadas a partir de seus óxidos correspondentes. Os óxidos Y₂O₃, Er₂O₃ e Yb₂O₃ foram solubilizados em HCl e água deionizada, sendo o remanescente de HCl evaporado em chapa aquecedora. Após a remoção do HCl, a solução LnCl₃ foi diluída com etanol anidro levando-se em consideração a concentração molar pretendida.²¹

*e-mail: eduardo.nassar@unifran.edu.br

Preparação do óxido de ítrio e alumínio dopados com Yb³⁺ e Er³⁺

A síntese do Y_{1-x}(Er,Yb)_xAlO₃ foi realizada por meio do processo sol-gel não-hidrolítico. Essa rota tem sido foco de estudo do Grupo na preparação dessa matriz.²²⁻²⁶ A concentração dos dopantes, Yb³⁺ e Er³⁺, foi fixada em 1%, razão molar ao íon Y³⁺. Assim, foram pesados e medidos 1,0 g de AlCl₃, 20,0 mL da solução 0,1 mol L⁻¹ de YCl₃ e 20,0 mL de etanol anidro, que desempenham o papel de doadores de oxigênio no processo sol-gel não hidrolítico. Sobre essa mistura de cloretos foram adicionadas à 0,5% em relação a % de Y da solução 0,1 mol L⁻¹ de YbCl₃ e 0,5% da solução 0,1 mol L⁻¹ de ErCl₃. A mistura foi mantida em refluxo por 4 h com temperatura do banho mantida à 115 °C sob atmosfera de argônio. O sistema de refluxo foi acoplado a um banho termostático no qual a temperatura foi mantida à 1 °C. Após esse tempo de refluxo foi obtida a forma reticulada da suspensão coloidal, o gel. O solvente remanescente foi removido em estufa com pressão reduzida, o sólido final foi calcinado à 800°C durante 16 h.

Membranas de Poliamida

As membranas de poliamida com espessura de 200 µm preparadas por Manufatura Aditiva com dimensões de 7,0 x 5,0 cm, foram cortadas em pedaços de 3,5 x 2,5 cm, os quais foram submetidos à pré-tratamento com água destilada (lavagem), tratamento com ácido acético 1,0 mol.L⁻¹, conforme descrito por de Souza *et al.*²⁰

Incorporação do Óxido de Alumínio e Ítrio dopado com Er³⁺ e Yb³⁺ na Membrana de PA

A membrana de PA foi colocada em contato com uma suspensão etanólica do óxido contendo 1,0 mg.mL⁻¹, em uma placa de petri até evaporação total do solvente, tempo total de 24 h.

Revestimento com o Polieterimida na Membrana de PA contendo o Óxido

A membrana contendo o óxido de alumínio e ítrio foi revestida com uma solução de polieterimida, preparada através da dissolução de 5,0 g de polieterimida em 50,0 mL de metil-2-pirrolidiona, depositado por *dip-coating* à uma velocidade de 300 mm mim⁻¹. A membrana revestida foi seca a 130 °C.

Caracterizações

Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram realizados em equipamento Rigaku Geigerflex D/Max-c à temperatura ambiente, utilizando um monocromador da radiação CuKα (λ = 1,5405 Å), de 5 a 70° com passo de 0,02°/10 s.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

O espectrofotômetro infravermelho da PerkinElmer Frontier com faixa de operação entre 400-4000 cm⁻¹, foi utilizado para estudos vibracionais, utilizou-se a técnica de ATR (Espectroscopia de absorção no FTIR por refletância total atenuada), com varredura de 16 *scans*.

Espectroscopia de absorção Raman

A espectroscopia Raman foi realizado em um equipamento BaySpec com laser em 785 nm potência de 0,450 W, os espectros foram coletados de 200 à 2500 cm⁻¹, com resolução de 15 cm⁻¹.

Fotoluminescência (FL)

Os espectros de excitação e emissão foram realizados em um

espectrofluorímetro FluoroLog - Horiba Jobin Yvon. As medidas foram coletadas a 90° em relação ao feixe incidente. A excitação foi realizada com a utilização de um laser infravermelho da marca DMC modelo *Laser Toll*. A emissão do laser em 980 ± 10 nm com potência variando de 0,5 à 7,0 W ± 20%, a excitação foi realizada no método de operação contínua.

Análises térmicas, Termogravimetria (TGA) e sua Derivada (DTG), e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas ATG, DTA e DSC foram obtidas em um equipamento da TA Instruments-SDT Q600-Simultaneous DTA-TGA, a partir de 25 à 700 °C com uma razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, e fluxo de nitrogênio de 100 mL mim⁻¹.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias eletrônica de varredura foram feitas em um equipamento TESCAN VEGA 3 SBH com um filamento de 30 kVW e resolução de 3 nm no detector BSE. As amostras foram fixadas no porta amostra com auxílio de fita de carbono dupla face e recobertos com fina camada de ouro através do Quorum SC 7620 *coating sputtering*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização do pó Óxido de Alumínio e Ítrio dopado com Yb³⁺ e Er³⁺

Difração de Raios X (DRX)

O DRX da amostra na forma de pó apresentou picos relacionados aos óxidos de alumínio e ítrio, os principais picos aparecem em 2θ = 29 e 30°, os quais podem estar relacionados ao JCPDS 80-1694 e 19-1448 atribuídos as fases YAM (ítrio alumínio monoclinico, Al₂Y₄O₁₂) e ao óxido de ítrio (Y₂O₃), respectivamente. Em prévios trabalhos observamos que a temperatura atua diretamente na formação da fase, tratamento à 800 °C predomina a fase YAM, na temperatura de 1100 °C a fase YAG e formada preferencialmente.^{22,27} Essas observações foram realizadas quando utilizou-se o íon Eu³⁺ como dopante. Os raios iônicos para os dopantes é de 89 pm para o Y³⁺, e 95, 88 e 86 pm para os íons Eu³⁺, Er³⁺ e Yb³⁺, respectivamente.²⁸

Fotoluminescência (FL)

A Figura 1 apresenta os espectros de emissão do íon Er³⁺ quando excitado em 980 nm, em função da potência do laser.

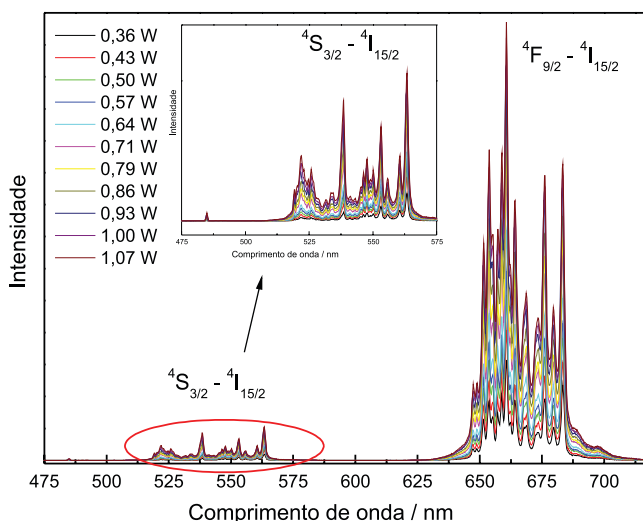


Figura 1. Espectro de emissão do íon Er³⁺ em função da potência do laser, no destaque a ampliação da região verde do espectro

Os espectros apresentam as principais transições do íon Er^{3+} relativas aos estados excitados $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$ para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$. A variação da intensidade das bandas nas regiões do verde (563 nm) e vermelho (660 nm) em função da potência do laser indica o número de fótons envolvidos no processo.⁶ A Figura 2 a e b mostram o log das intensidades de fluorescência das bandas verde e vermelha em função da potência do laser.

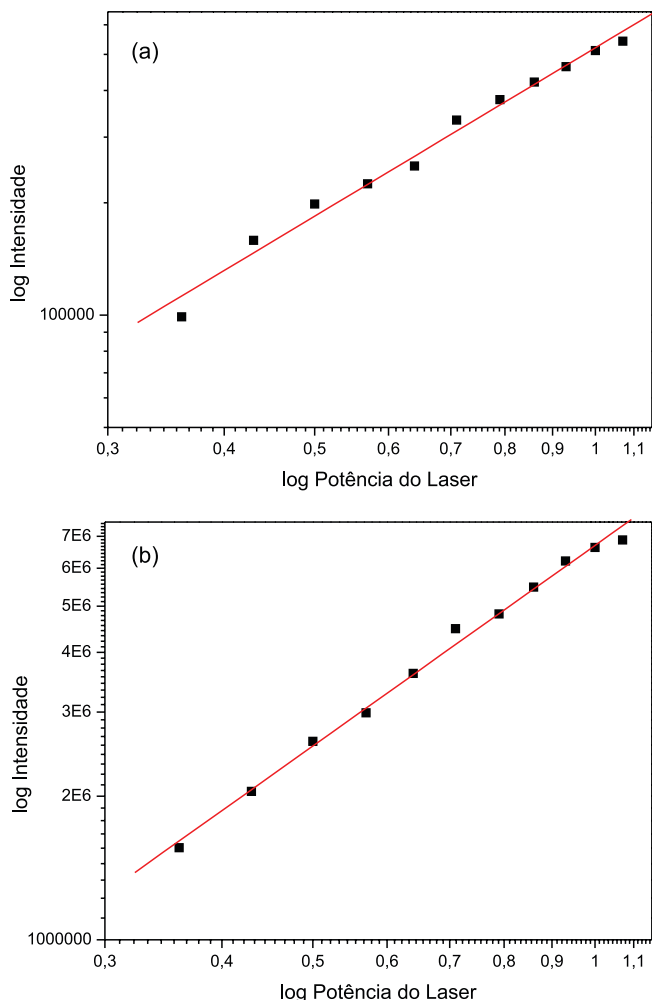


Figura 2. Relação entre a intensidade da banda em 563 nm (a) e 660 nm (b) em função da potência do laser

A inclinação da reta (*slope*) para as curvas relacionadas as regiões verde e vermelha foram de 1,5 e 1,4 respectivamente, indicando um mecanismo de conversão ascendente de dois fótons, valor próximo ao observado por Song et al,²⁹ podendo ocorrer através da transferência de energia envolvendo uma transferência cooperativa de um doador (Yb^{3+}) para o íon receptor (Er^{3+}) e absorção de dois fótons pelo íon emissor (Er^{3+}) como proposto por Silversmith.³⁰ A forte emissão na região vermelha (660 nm) pode ser explicada pelos dois mecanismos, transferência e absorção de dois fótons, como pode ser observado na Figura 3.

O diagrama apresenta os possíveis processos envolvidos na conversão ascendente de energia, o primeiro fóton promove a excitação do nível $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ em 980 nm do íon Yb^{3+} , o qual pode receber um segundo fóton, ocorrendo a transferência de energia para o $^4\text{F}_{7/2}$ decaindo não radiativamente para o $^4\text{S}_{3/2}$ do íon Er^{3+} , retornando ao estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ em 563 nm (verde). A energia do nível $^2\text{F}_{5/2}$ (Yb^{3+}) pode ser transferida para o nível $^4\text{I}_{11/2}$ (Er^{3+}) que decai para o nível $^4\text{I}_{13/2}$ (Er^{3+}) o qual pode receber um segundo fóton de 980 nm,

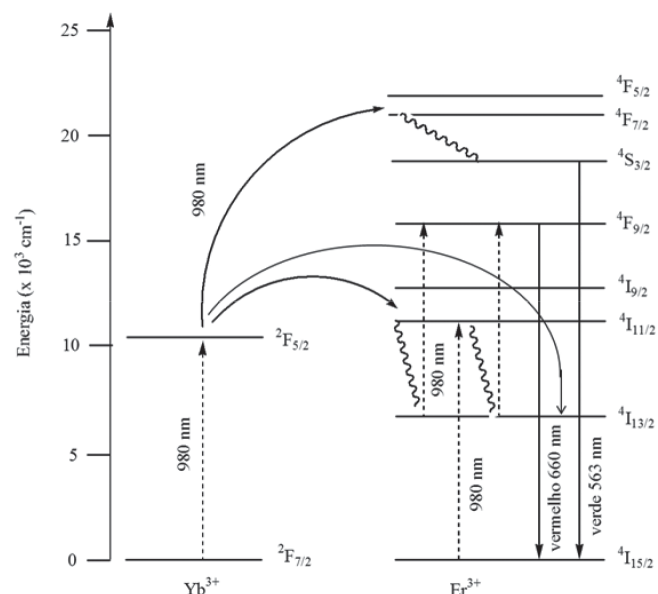


Figura 3. Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons Yb^{3+} e Er^{3+} indicando as transições correspondentes à excitação e emissão a partir da conversão ascendente de energia

promovendo a transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$, que ao retornar ao estado fundamental $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, emite radiação na região vermelha (660 nm).

A terceira opção é a absorção de dois fótons pelo próprio íon Er^{3+} , transições $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, decaindo não radiativamente para o $^4\text{I}_{13/2}$, o qual recebe o segundo fóton promovendo a transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$, a transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ em 660 nm. Além dessas opções também pode-se ter a excitação por dois fótons direta do íon Er^{3+} , o primeiro fóton promove a transição do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ para o estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$, decaindo não radiativamente para o nível $^4\text{I}_{13/2}$ o qual recebe um segundo fóton de 980 nm, provocando a transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$, que ao retornar ao estado fundamental $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, emite radiação na região vermelha (660 nm).

A intensa emissão em 660 nm pode ser devido a maior população do nível $^4\text{F}_{9/2}$, por transferência de energia do íon Yb^{3+} ou por excitação direta do íon Er^{3+} .

Caracterização da Membrana de Poliamida incorporada com o Óxido de Alumínio e Ítrio dopado com Yb^{3+} e Er^{3+}

Difração de Raios X (DRX)

A Figura 4 apresenta os DRX das membranas de poliamida após pré-tratamento, incorporação do óxido de alumínio e ítrio, e revestida com o polieterimida.

Segundo a literatura a poliamida pode apresentar duas formas semi-cristalinas, conhecidas com α e γ , as quais podem ser caracterizadas pelos picos no difratograma de raios X, picos em 2θ ao redor de 20 e 24° são característicos da forma triclinica e em $21,5^\circ$ a forma γ pseudohexagonal.^{20, 31, 32} A Tabela 1 apresenta os valores de 2θ encontrados na literatura,³³ e para as amostras deste trabalho. Esses valores correspondem aproximadamente a separação entre camadas formadas ligadas entre si por ligações de hidrogênio. A distância entre as camadas para a forma α é de $4,8 \text{ \AA}$,³³ para a membrana de PA preparada por Manufatura Aditiva a distância foi de $4,2 \text{ \AA}$ e $4,1 \text{ \AA}$ para as amostras contendo o óxido de alumínio e ítrio e posteriormente revestido com a PI, essa diminuição na distância entre as camadas pode ser atribuída a metodologia utilizada na preparação da membrana, as quais sofreram uma sinterização a laser no preparo através da MA diminuindo a distância entre as camadas.

Os picos de difração para polímeros são utilizados para calcular

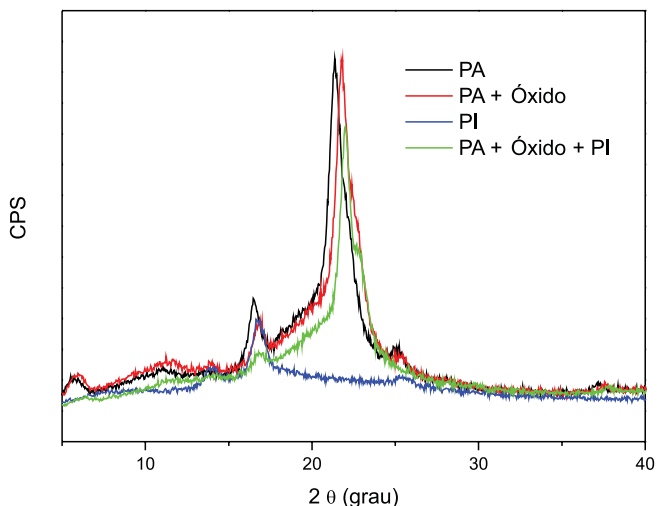


Figura 4. DRX das membranas de PA, a) pré-tratada (—), b) incorporada com óxido de alumínio e ítrio (—), c) incorporada com o óxido e revestida com polieterimida (—) e d) polieterimida (—)

Tabela 1. Valores de 2θ obtidos pelo DRX da membrana de poliamida em comparação com dados da literatura

Hkl	2θ (°) ²⁹	2θ (°)
001	6,6	5,9
002	13,5	11,5
100	20,2	21,3
010, 110	24,0	24,8
017	37,8	37,1

a distância interplanar das camadas de poliamida, através da lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$),³⁴ o aparecimento do pico em $2\theta \cong 16^\circ$ pode indicar a formação de uma camada dos polímeros, as quais são separadas por ligações de hidrogênio, determinando assim essas distâncias interplanares. Por outro lado a literatura tem relatado que o polieterimida apresenta um halo amorfo no DRX entre 15 e 20°,³⁴⁻³⁶ porém neste trabalho o halo apresenta-se mais definido como um pico, sugerindo a formação de camadas do polímero. A deposição através da técnica de *dip-coating* pode ter proporcionado a orientação das camadas.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 5 apresenta os espectros vibracionais para as amostras, PA, PA+Ox, PA+Ox+PI e PI.

O espectro FTIR para o PI mostrado na Figura 5, exibe absorções características do grupo imida em 1781 e 1721 cm^{-1} típico do estiramento do grupo imida carbonil assimétrico e simétrico, em 1358 e 743 cm^{-1} estiramento e deformação C-N.³⁷ No espectro da membrana de PA as absorções em 1643 e 1554 cm^{-1} atribuída a vibrações C=O de amida primária, em 1059 cm^{-1} atribuída aos grupos -NH. As bandas em 1135 e 934 cm^{-1} são devidos as regiões amorfas e cristalinas da poliamida, respectivamente. As regiões entre 2800 e 2900 cm^{-1} estão relacionados aos grupos -CH₂, -CH₃ e -NH as bandas em 719, 1452, e 1537 cm^{-1} são devido aos grupos N-H, C-CO-NH e C=O, respectivamente. A banda em 3295 cm^{-1} característica do grupo -NH.^{13, 19}

Pode se observar que as bandas características dos polímeros PA e PI estão presentes no espectro da membrana de PA incorporada com o óxido de ítrio e alumínio e posteriormente revestida com o PI, indicando a presença do revestimento na membrana.

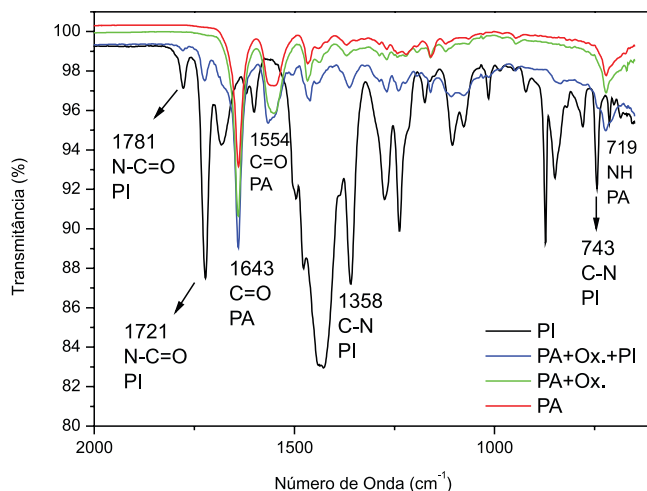


Figura 5. FTIR das membranas de PA, a) pré-tratada (—), b) incorporada com óxido de alumínio e ítrio (—), c) incorporada com o óxido e revestida com polieterimida (—) e d) polieterimida (—)

Espectroscopia de absorção Raman

A Figura 6 apresenta os espectros Raman para as amostras, PA, PA+Ox, PA+Ox+PI e PI.

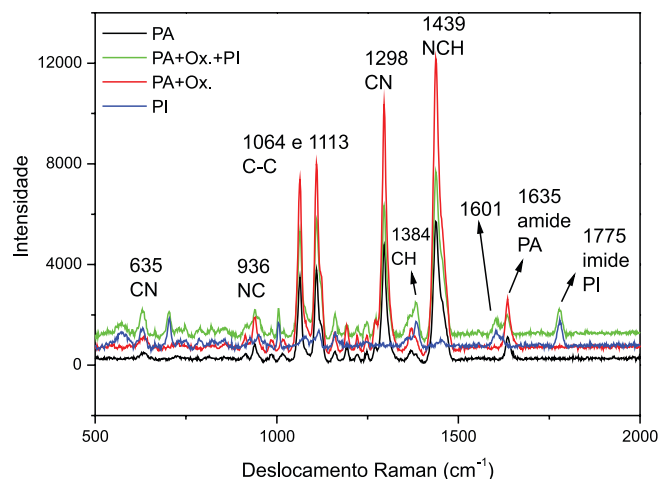


Figura 6. Raman das membranas de PA, a) pré-tratada (—), b) incorporada com óxido de alumínio e ítrio (—), c) incorporada com o óxido e revestida com polieterimida (—) e d) polieterimida (—)

Os espectros Raman para os polímeros PA e PI apresentam bandas 1635 e 1775 cm^{-1} , respectivamente, as quais são atribuídas a vibração características C=O, sendo a primeira atribuída a sistemas contendo ligações de hidrogênio e a segundo com um grau menor de associação.³⁸ Esse fato corrobora com os difratogramas de raios X, indicando que a PA é formada por camadas interligadas por ligações de hidrogênio.

Outras bandas podem também ser observadas no espectro em 1454 ($\delta\text{NC}'\text{H}$), 1384 (δCH), 1298 (νCN), 1100 e 1064 (νCC), 936 (νNC), e 635 cm^{-1} (δOCN).^{16, 38, 39}

Análise Térmica, Termogravimetria (TGA) e sua Derivada (DTG), e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Figuras 7 e 9 mostram as curvas TG e DTG para as amostras PA, PA+Ox e PA+Ox+PI.

As curvas TGAs apresentadas na Figura 7 revelam a presença

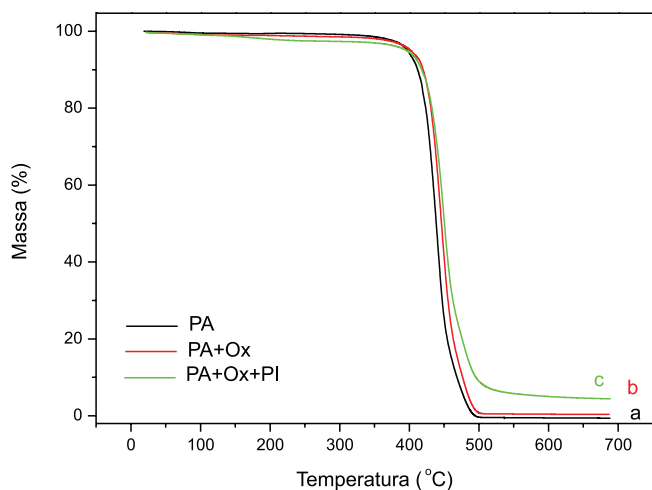


Figura 7. Curvas termogravimétricas das membranas de PA, a) pré-tratada (—), b) incorporada com óxido de alumínio e ítrio (—), c) incorporada com o óxido e revestida com a polieterimida (—)

de resíduos para as amostras PA+Ox e PA+Ox+PI de 0,5 e 4,9% respectivamente, a membrana de poliamida pré-tratada não apresentou resíduo. Para a amostra PA+Ox o resíduo pode ser atribuído à presença do óxido de ítrio e alumínio, já para a amostra PA+Ox+PI um percentagem de matéria orgânica proveniente do PI.

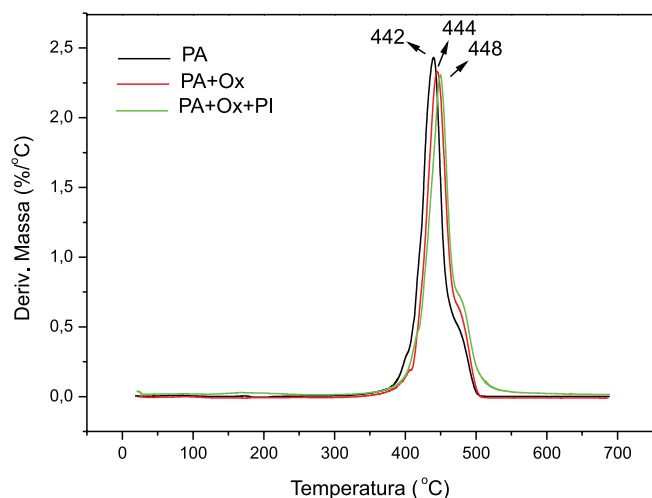


Figura 8. Derivada das curvas termogravimétricas das membranas de PA, a) pré-tratada (—), b) incorporada com óxido de alumínio e ítrio (—), c) incorporada com o óxido e revestida com a polieterimida (—)

A área sobre a curva derivada da TGA está relacionada com a quantidade de matéria que perdida, assim as curvas DTGs confirmam a presença do óxido e da PI sobre as membranas de PA. A área para a PA foi de 99,1, para a PA+Ox de 97,5 e 90,8 para a amostra PA+Ox+PI, resultados que corroboram com a presença de resíduos nas curvas TGAs. As temperaturas máximas de decomposição sofreram aumento de 442°C para a PA, 444°C PA+Ox e 448°C PA+Ox+PI, indicando a influência na estabilidade térmica da membrana de PA, propriedade observada na literatura.^{13, 15, 16}

A Figura 9 mostra as curvas DSC para das membranas de PA, PA+Ox e PA+Ox+PI.

A temperatura de fusão das amostras também sofreu aumento, de 184 °C para a PA, 186 °C para PA+Ox e 188 °C para a PA+Ox+PI, como pode ser observado nas curvas DSC da Figura 9, o aumento indica uma mudança no comportamento térmico da membrana de PA

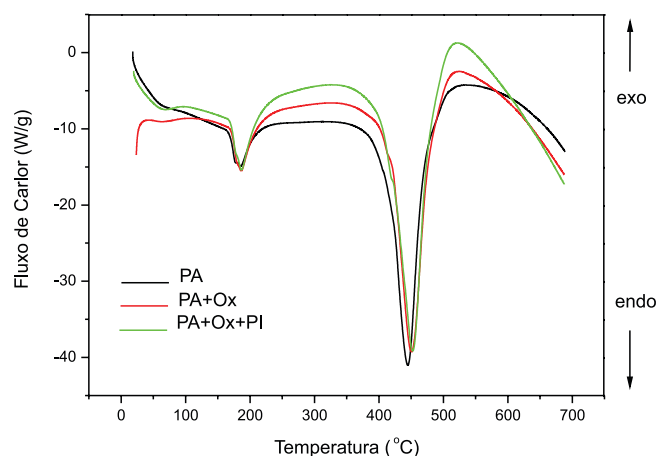


Figura 9. Curvas DSC das membranas de PA, a) pré-tratada (—), b) incorporada com óxido de alumínio e ítrio (—), c) incorporada com o óxido e revestida com a polieterimida (—)

após a incorporação do óxido de ítrio e alumínio e o PI. A entalpia de fusão (ΔH_f) e de decomposição (ΔH_d) podem ser calculados através da área no pico relativo à fusão e decomposição, respectivamente.¹⁹ A percentagem de cristalinidade pode ser calculado utilizando a equação 1:

$$\% \text{ cristalinidade} = \Delta H_f / \Delta H_f^0 \times 100 \quad (1)$$

onde ΔH_f é entalpia de fusão experimental obtida na curva DSC e ΔH_f^0 é a entalpia de fusão considerando 100% de cristalinidade, equivalendo 95 J.g⁻¹.⁴⁰ A tabela 2 apresenta os dados de ΔH_f , ΔH_d e %Cristalinidade.

Tabela 2. Entalpia de fusão (ΔH_f) e decomposição (ΔH_d) e %cristalinidade para a membrana de poliamida sem e com incorporação do óxido de ítrio e alumínio e polieterimida.

Amostra	ΔH_f (J g ⁻¹)	ΔH_d (J g ⁻¹)	Cristalinidade(%)
PA	66,4	186,2	69,9
PA+Ox	40,1	139,7	42,2
PA+Ox+PI	57,2	152,9	60,2

Após a incorporação do óxido e do polieterimida na membrana de poliamida as propriedades da PA sofreram alterações, esses valores indicam mudanças nas ligações de hidrogênio entre as camadas de poliamida, a diminuição das entalpias de fusão e decomposição está diretamente relacionada à diminuição do número de ligações de hidrogênio, assim a energia necessária para romper essas ligações são menores. Consequentemente o grau de cristalinidade é reduzido.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 10 a, b e c mostra as micrografias da microscopia eletrônica de varredura para as amostras PA, PA+Ox e PA+Ox+PI. As análises de MEV foram realizadas em modo elétrons retroespalhados (detector BSE), fornecendo imagens com informações relacionadas à composição da amostra, contraste em função do número atômico dos elementos presente.

Pode-se observar a presença do óxido de ítrio e alumínio nas micrografias b e c, os pontos claros estão relacionados ao óxido incorporado na membrana de PA. As micrografias mostram superfície não homogênea, com partículas de PA fundidas entre si após preparação através da Manufatura Aditiva e a técnica de sinterização

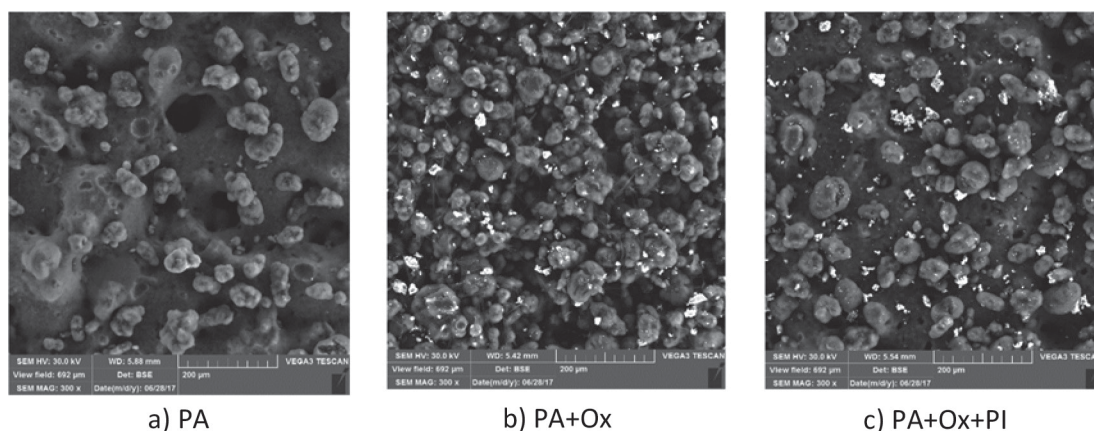


Figura 10. Microscopia Eletrônica de Varredura das membranas de PA, a) pré-tratada, b) incorporada com óxido de alumínio e ítrio e c) incorporada com o óxido e revestida com a politerimida

a laser (SLS), como observados em outros trabalhos da literatura.^{12, 13}

Para confirmação da presença do óxido de ítrio e alumínio na membrana de PA foi realizada o mapeamento dos elementos presente nas amostras através da Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), a Figura 11 mostra as micrografias e as regiões mapeadas por EDS.

Observa-se na Figura 11 a obtida no modo BSE, à diferença no contrastes indica a presença do óxido de ítrio e alumínio (pontos

claros) na membrana de PA. As imagens b, c, d, e e f da Figura 11 é o mapeamento dos elementos O, C, N, Al e Y, respectivamente em diferentes cores, nota-se que as Figuras b, c e d estão distribuídas por toda imagem, porém os elementos Al e Y estão concentrados nas regiões onde estão os pontos claros da micrografia da Figura 11 a. Realizou o EDS em regiões distintas para confirmar a incorporação do óxido, na Figura 12, as regiões escura (1) e clara (2) foram utilizadas para a análise e a Figura 13 o gráfico mostrando os elementos encontrados nas regiões 1 e 2.

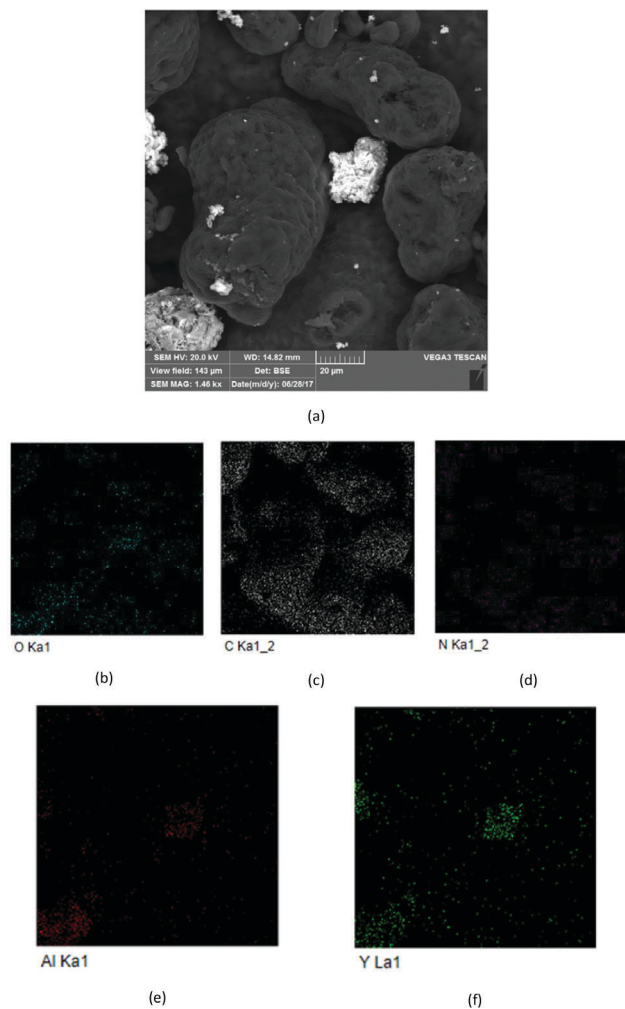


Figura 11. Microscopia Eletrônica de Varredura da membrana de PA+Ox, a) ampliação da região destacando as regiões claras e escuras e regiões mapeadas por EDS para os elementos b) O, c) C, d) N, e) Al e f) Y

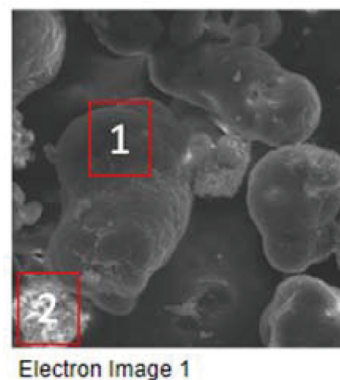


Figura 12. Microscopia Eletrônica de Varredura da membrana de PA+Ox, região escura (1) e clara (2)

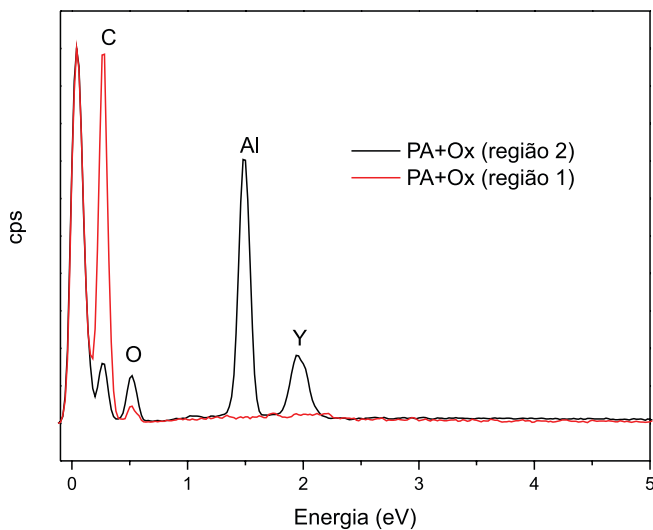
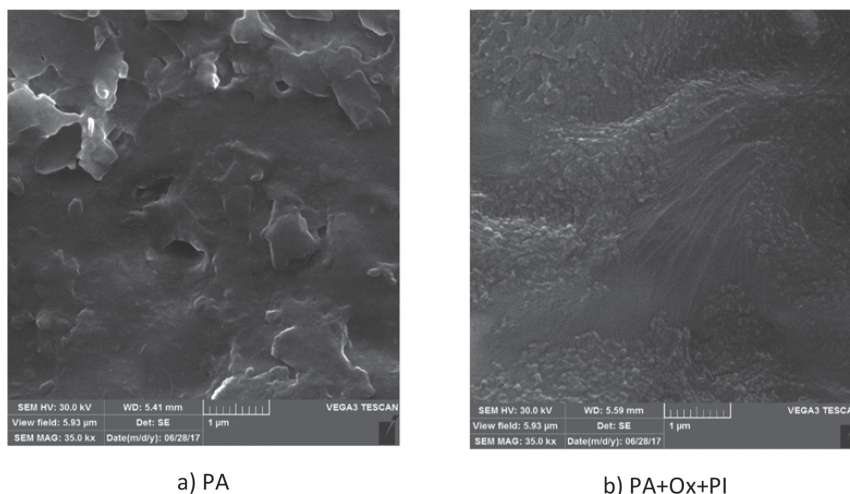


Figura 13. EDS da membrana de PA+Ox, região escura (1) e clara (2)



a) PA

b) PA+Ox+PI

Figura 14. Microscopia Eletrônica de Varredura das membranas, a) PA e b) PA+Ox+PI. As imagens mostram diferenças na morfologia da membrana de PA após sofrer revestimento com o PI.

Observa-se a presença das partículas do óxido de ítrio e alumínio disperso na membrana de PA, a técnica de microscopia e EDS confirmaram a presença do óxido na membrana.

A Figura 14 a e b mostra as micrografias ampliadas da membrana de PA e PA+Ox+PI.

Fotoluminescência (FL)

A Figura 15 a e b apresenta os espectros de emissão do íon Er^{3+} quando excitado em 980 nm no íon Yb^{3+} , em função da potência do laser para a membrana contendo o óxido de ítrio e alumínio sem o revestimento do polieterimida (PA+Ox) e a dependência da intensidade de emissão em relação à potência do laser para as regiões verde e vermelha do íon Er^{3+} .

As transições relativas aos estados excitados $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$ para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ do íon Er^{3+} são observadas nos espectros da Figura 15a, observa-se um aumento gradual da intensidade de emissão em função da potência do laser. A banda emissão na região verde (544 nm) apresenta baixa intensidade até a potência de 0,57 W após esse valor ocorre um salto na intensidade de emissão e praticamente estabiliza. Para a banda emissão na região vermelha (660 nm) apresenta um aumento gradual até a potência de 0,64 W, onde ocorre um aumento na intensidade de emissão dessa região, Figura 15 b. O aumento na intensidade de emissão pode estar relacionado ao aumento na população dos níveis emissores dos íons Er^{3+} , e isso pode estar relacionado a redução das perdas de energia por mecanismos vibracionais da membrana de poliamida. O aumento da potência do laser produz um aumento na temperatura na região de incidência do laser, e como consequência a evaporação de resíduos de solvente e/ou água adsorvida são eliminados, reduzindo as perdas vibracionais.

O aparecimento das largas bandas de emissão entre 500 e 650 nm e entre 700 e 750 nm pode estar relacionado a aumento da temperatura promovida pelo aumento da potência do laser, e como consequência o início da degradação da poliamida. Os produtos da degradação podem estar produzindo essas largas bandas de emissão, visto que essas bandas aparecem acima da potência de 0,57 W, fato que não ocorre com a membrana revestida com PI, a qual não se degrada devido a proteção exercida pelo PI.

A Figura 16 a e b apresenta os espectros de emissão do íon Er^{3+} quando excitado em 980 nm no íon Yb^{3+} , em função da potência do laser para a membrana contendo o óxido de ítrio e alumínio e revestida com o polieterimida (PA+Ox+PI) e a dependência da intensidade de emissão em relação à potência do laser para as regiões verde e vermelha do íon Er^{3+} .

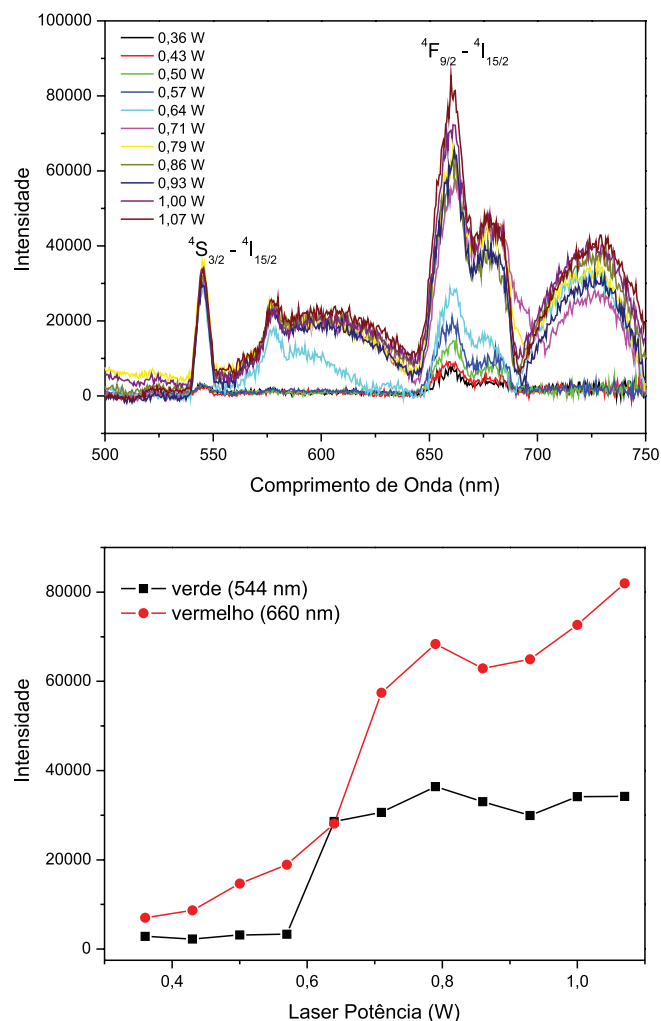


Figura 15. Espectro de emissão do íon Er^{3+} na membrana de PA contendo o óxido de ítrio e alumínio (PA+Ox) (a) e a intensidade de emissão das bandas nas regiões verde e vermelha (b) em função da potência do laser.

Os espectros apresentaram as bandas correspondentes às transições características do íon Er^{3+} . A intensidade de emissão das bandas nas regiões verde e vermelha apresenta um comportamento mais regular que para a amostra PA+Ox, a intensidade mostrou um

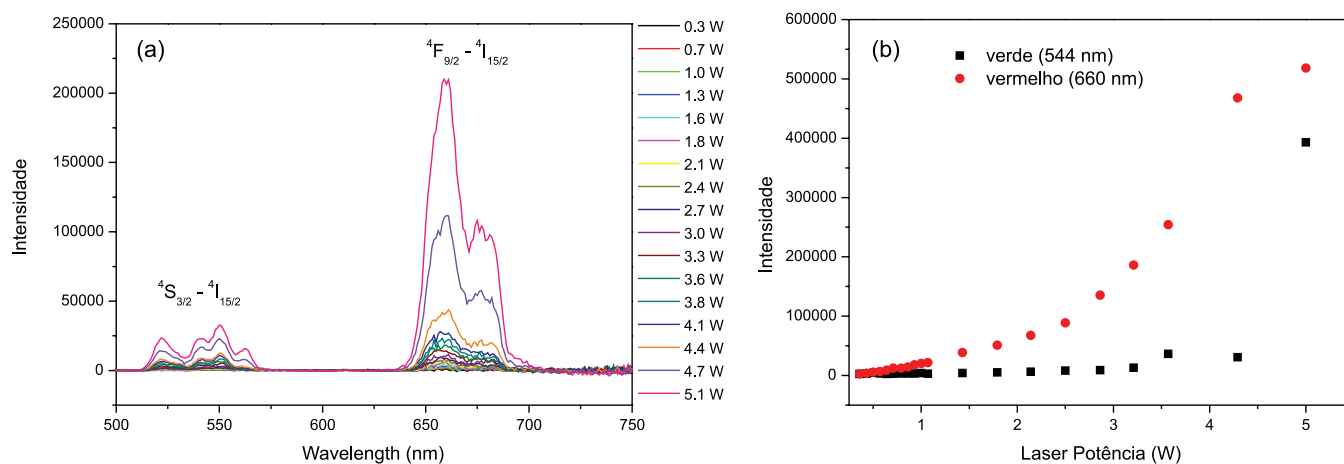


Figura 16. Espectro de emissão do íon Er^{3+} para a membrana de PA contendo o óxido de ítrio e alumínio e revestida com o polieterimida (PA+Ox+PI) (a) e a intensidade de emissão das bandas nas regiões verde e vermelha (b) em função da potência do laser.

aumento em função da potência do laser. A banda da região vermelha apresentou aumento gradual, enquanto a banda da região verde mostrou alta intensidade somente para a potência máxima do laser em 5,1 W, como mostra a Figura 16 b.

Os espectros de emissão nas Figuras 1, 15 a e 16 a, apresentaram as bandas na região vermelha (660 nm) mais intensa que a região verde (563 nm), alguns fatores podem estar influenciando, tais como porcentagem de Yb^{3+} e Er^{3+} , matriz, metodologia, entre outras.^{8,41,42} Existe na literatura um bom número de artigos relacionando esses parâmetros e a intensificação das bandas nas regiões verde e vermelha. Uma das fases do óxido de ítrio e alumínio (YAG) apresenta um sítio de simetria com centro de inversão, como discutido no artigo.²² Assim, a forte emissão na região do vermelho pode ser devido ao concentração dos íons lantanóides, o sítio na matriz e a metodologias de síntese.

A Figura 17 a e b apresentam as fotografias das membranas para as amostras PA+Ox sem o revestimento da PI e com o revestimento, respectivamente.

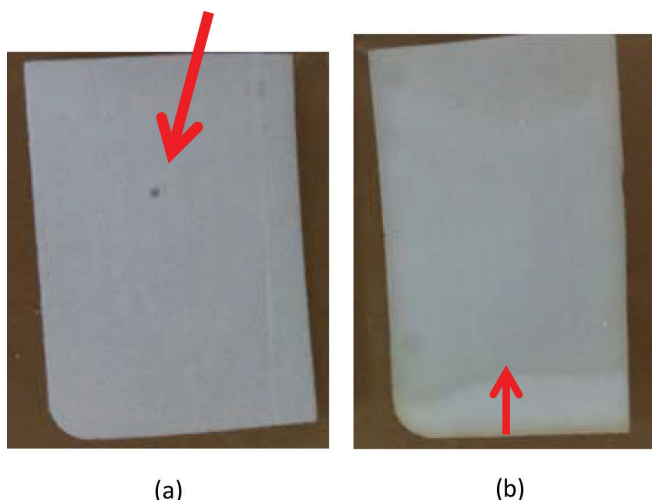


Figura 17. Fotografias das membranas de PA contendo óxido de ítrio e alumínio sem revestimento de PI (a) e com o revestimento de PI (b), após serem submetidas ao laser de 980 nm

As setas na Figura 17 a, mostra a região onde o laser foi incidido, na b o início do revestimento com o PI.

A potência do laser para a amostra PA+Ox sem o revestimento do PI foi até 1,07 W, isso se deve ao fato que a membrana de PA começa a se degradar (queimar), como mostra Figura 17 a, já a fotografia da

membrana revestida com PI após ser submetida à potência de 5,1 W, nota que não ocorreu degradação da PA. O revestimento com o PI aumentou a resistência da PA.

CONCLUSÃO

A membrana de poliamida preparada por manufatura aditiva sofreu modificações através da incorporação do óxido de ítrio e alumínio dopado com íons $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, as caracterizações mostraram que a estrutura original da membrana foi mantida. A tecnologia de manufatura aditiva mostrou que diferentes formas podem ser obtidas dependendo das possíveis aplicações.

Os íons lantanóides dopados no óxido e incorporado a membrana tiveram suas propriedades espectroscópicas mantidas, mostrando que a intensidade de emissão depende da potência do laser em 980 nm utilizado para excitação dos íons. O estudo mostrou que mecanismos de transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} está presente, bem como a excitação direta do íon Er^{3+} .

A membrana de poliamida após revestimento com o polímero polieterimida proporcionou um aumento na resistência da membrana, suportando até uma potência de 5,10 W, enquanto a membrana sem o revestimento o máximo foi de 1,07 W.

Reunindo as propriedades da manufatura aditiva, espectroscópica dos íons lantanóides e do aumento de resistência após revestimento, conclui-se que o material estudado apresenta características que ampliam as áreas de aplicações.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências brasileiras de fomento CAPES, CNPq (304348/2013-9 E.J.N.) e FAPESP (2015/20298-0 L.A.R. e 2015/22087-6 S.B.M.)

REFERÊNCIAS

- Bloembergen, N.; *Phys. Rev. Lett.* **1959**, *2*, 84.
- Brown, M. R.; Thomas, H.; Williams, J. M.; Woodward, R. J.; *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 3321.
- Auzel, F.; *J. Lumin.* **1984**, *31/32*, 759.
- Auzel, F.; *Proc. IEEE* **1973**, *61*, 758.
- Wright, J. Up-conversion and excited-state energy transfer in rare-earth doped materials. In *Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases*; Fong, F. K., ed.; Springer: New York, 1976; v. 15, p 239.

6. Auzel, F.; *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139.
7. Rossetti, F. C.; Lopes, L. B.; Carollo, A. R. H.; Thomazini, J. A.; Tedesco, A. C.; Bentley, M. V. L. B.; *J. Control. Rel.* **2011**, *155*, 400.
8. Punjabi, A.; Wu, X.; Tokatli-Apolon, A.; El-Rifai, M.; Lee, H.; Zhang, Y.; Wang, C.; Liu, Z.; Chan, E. M.; Duan, C.; Han, G.; *ACS Nano* **2014**, *8*, 10621.
9. Cui, S.; Chen, H.; Zhu, H.; Tian, J.; Chi, X.; Qian, Z.; Achilefu, S.; Gu, Y.; *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4861.
10. Kim, J.; Creasy, T.S.; *Polymer Testing* **2004**, *23*, 629.
11. Volpato, N.; *Prototipagem Rápida: Tecnologias e Aplicações*, Edgard Blücher, São Paulo, 2007.
12. Nassar, E. J.; Bandeira, L. C.; de Campos, B. M.; Calefi, P. S.; Ciuffi, K. J.; Silva, J. V. L.; Oliveira, M.; Maia, I. A.; *J. Nanostruct. Poly. Nanocomp.* **2011**, *7*, 47.
13. Bandeira, L. C.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; Nassar, E. J.; Silva, J. V. L.; Oliveira, M.; Maia, I. A.; Salvado, I. M.; Fernandes, M. H. V.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**, *23*, 810.
14. Bandeira, L. C.; de Campos, B. M.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; Silva, J. V. L.; Oliveira, M. F.; Maia, I. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2017**, *28*, 943.
15. Bandeira, L. C.; de Campos, B. M.; de Faria, E. H.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; Nassar, E. J.; Silva, J. V. L.; Oliveira, M.; Maia, I. A.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *97*, 67.
16. de Campos, B. M.; Bandeira, L. C.; Calefi, P. S.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; Silva, J. V. L.; Oliveira, M.; Maia, I. A.; *Virtual and Physical Prototyping* **2011**, *6*, 33.
17. de Souza, É. A.; Azevedo, C. B.; Rocha, L. A.; de Faria, E. H.; Calefi, P. S.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; Silva, J. V. L.; Oliveira, M.; Maia, I. A.; *J. Mater. Res.* **2012**, *27*, 2088.
18. Batista, J. N. M.; de Faria, E. H.; Calefi, P. S.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; Caiut, J. M. A.; Rocha, Lucas A.; *Indus. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 779.
19. de Campos, B. M.; Nassar, E. J.; Calefi, P. S.; Ciuffi, K. J.; Silva, J. V. L.; Oliveira, M.; Maia, I. A.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *115*, 1029.
20. de Souza, E. A.; de Campos, B. M.; Rocha, L. A.; de Faria, E. H.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; Silva, J. V. L.; Oliveira, M. F.; Maia, I. A.; *Quím. Nova* **2016**, *39*, 1044.
21. Matos, M. G.; Calefi, P. S.; Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *375*, 63.
22. Nassar, E. J.; Ávila, L. R.; Pereira, P. F. S.; Mello, C.; de Lima, O. J.; Ciuffi, K. J.; Carlos, L. D.; *J. Lumin.* **2005**, *111*, 159.
23. Nassar, E. J.; Pereira, P. F. S.; Nassor, E. C. O.; Ávila, L. R.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 2244.
24. Pereira, P. F. S.; Caiut, J. M. A.; Ribeiro, S. J. L.; Messaddeq, Y.; Ciuffi, K. J.; Rocha, L. A.; Molina, E. F.; Nassar, E. J.; *J. Lumin.* **2007**, *126*, 378.
25. Pereira, P. F. S.; Matos, M. G.; Ávila, L. R.; Nassor, E. C. O.; Cestari, A.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; Nassar, E. J.; *J. Lumin.* **2010**, *130*, 488.
26. Pereira, P. F. S.; Matos, M. G.; Ferreira, C. M. A.; De Faria, E. H.; Calefi, P. S.; Lucas A. Rocha, Ciuffi, K. J.; Nassar, E. J.; *J. Lumin.* **2014**, *146*, 394.
27. Nassar, E. J.; Avila, L. R.; Pereira, P. F. S.; de Lima, O. J.; Rocha, L. A.; Mello C.; Ciuffi, K. J.; Carlos, L. D.; *Quím. Nova* **2005**, *28*, 238.
28. Saez-Puche, R.; Caro, P.; Rare Earths. Editorial Complutense, Madrid, p.317-331, 1998.
29. Song, F.; Zhang, G.; Chen, X.; Shang, M.; Feng, Y.; Jiang, S.; Myers, M.J.; Spectra Characteristics of Novel Er:Yb:phosphate Glass, Proceedings of SPIE - *The International Society for Optical Engineering*, **1998**, *3280*, 46.
30. Silversmith, A.; *J. Lumin.* **1994**, *60&61*, 636.
31. Avlar, S.; Qiao, Y.; *Composites, Part A* **2005**, *36*, 624.
32. Liu, X.; Wu, Q.; *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 1383.
33. Laurati, M.; Arbe, A.; de Anda, A. R.; Fillot, L.-A.; Sotta, P.; *Polymer*, **2014**, *55*, 2867.
34. Salleh, W. N. W. S.; Ismail, A. F.; *AIChE Journal*, **2012**, *58*, 3167.
35. Abbasi, H.; Antunes, M.; Velasco, J. I.; *European Pol. J.* **2015**, *69*, 273.
36. Garcia, M. G.; Marchese, J.; Ochoa, N. A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, DOI: 10.1002/APP.44682.
37. Chen, B.-K.; Su, C.-T.; Tseng, M.-C. Tsay, S.-Y.; *Polymer Bulletin* **2006**, *57*, 671.
38. Mortensen, A.; Nielsen, O.F.; Yarwood, J.; Shelley, V.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5221.
39. Henríquez, C. M. G.; Tagle, L. H.; Terraza, C. A.; González, A. B.; Volkman, U. G.; Cabrera, A. L.; Ramos-Moore, E.; Pavez-Moreno, M.; *Polym Int* **2012**, *61*, 197.
40. Jose, S.; Thomas, P. S.; Thomas, S.; Karger-Kocsis, J.; *Polymer*. **2006**, *47*, 6328.
41. Chen, X.; Nguyen, T.; Luu, Q.; DiBartolo, B.; *J. Lumin.* **1999**, *83/84*, 471.
42. Gavrilovi, T. V.; Jovanovi, D. J.; Smits, K.; Dramicanin, M. D.; *Dyes and Pigments* **2016**, *126*, 1.