

INVESTIGAÇÃO FOTOLUMINESCENTE DE POLICARBONATO (PC) DOPADO COM COMPLEXO DE EURÓPIO.

Pedro L. Forster^{1*}, Jiang Kai², Hermi F. Brito², Ademar B. Lugao¹, Duclerc F. Parra¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), 05588-000 São Paulo/SP.

² Instituto de Química – Universidade de São Paulo- (IQ-USP), 05588-000 São Paulo/SP.

plforster@usp.br;

Neste trabalho foram preparados filmes de polycarbonato (PC) dopados com complexo de európio [Eu(tta)₃(H₂O)₂] e propriedades de estabilidade térmica e luminescentes no estado sólido foram investigadas. O comportamento térmico foi investigado através de análise termogravimétrica (TGA). Devido a adição do dopante [Eu(tta)₃(H₂O)₂] na matriz de polycarbonato, foram observadas mudanças na estabilidade térmica. Um aumento de intensidade no espectro de emissão e a bandas características das transições ⁵D₀→⁷F_J sendo (J=4-0) do íon Eu³⁺ indicam a presença de íons Eu³⁺ na matriz de polycarbonato.

Palavras-chave: *luminescência, terras raras, európio, polycarbonato.*

PHOTOLUMINESCENT INVESTIGATION OF POLYCARBONATE (PC) DOPED WITH EUROPIUM COMPLEX.

Keywords: *luminescence, rare earth, europium, polycarbonate.*

In this work luminescent polycarbonato (PC) films doped with europium complex [Eu(tta)₃(H₂O)₂] were prepared and their thermal stability and luminescent properties in the solid state are reported. The thermal behavior was investigated by utilization of Thermogravimetry (TG). Due of the addition of rare earth [Eu(tta)₃(H₂O)₂] into polycarbonato matrix, changes were observed in the thermal stability. Enhancement emission intensity and characteristic broadened narrow bands arising from the ⁵D₀→⁷F_J transitions (J=4-0) of Eu³⁺ ion indicates the incorporation of the Eu³⁺ ions in the polymer.

Introdução

Os elementos lantanídeos são popularmente conhecidos como “terras raras”, “terras”, devido a sua ocorrência em misturas de óxidos, e “raros”, devido a dificuldade de separação desses elementos. Hoje sabe-se que não são tão raros, (com exceção do promécio (Pm) que não ocorre na natureza), visto que o elemento lantanídeo menos abundante, o túlio (Tm), está mais presente na natureza que elementos não considerados raros, como por exemplo, cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e selênio (Se).[1]

Os compostos de íons terras raras vêm sendo atrativas nas inúmeras aplicações em materiais avançados nas diversas áreas, destacando-se aplicações como, materiais emissores em dispositivos eletroluminescentes, fluoroimunoensaios, e optoeletrônicos [2-8]. Os íons terras-raras trivalentes (RE^{3+}) vêm sendo mais empregados no campo de luminescência intensa. A importância da luminescência dos íons terras raras está relacionada com suas características intrínsecas como bandas de emissão e absorção, estados excitados de longa duração e grandes deslocamentos de Stokes.[5,9]

O íon de terras raras mais investigado é o európio (Eu). De fato constata-se a facilidade de interpretação dos espectros de európio (Eu^{3+}) pois o estado emissor 5D_0 não é degenerado.[10] Os espectros de európio apresentam bandas finas hipersensíveis de transições f-f proibidas, com emissão monocromática no vermelho. [11].

As β -dicetonas são os sensibilizadores ligados a íons TR^{3+} que despertam maior interesse. Os complexos de β -dicetonatos de terras raras apresentam alta eficiência luminescente, em razão do alto coeficiente de absorção do contraíon, β -dicetonato, e de uma eficiente transferência de energia para o íon de terra rara. Além de possuírem a maioria das características desejadas para sensibilizar o íon TR^{3+} , podem melhorar em outras propriedades do complexo, como a estabilidade térmica e volatilidade do complexo, além de serem materiais em geral facilmente sintetizados [12].

A emissão também pode ser otimizada pelo confinamento da transferência de energia em matrizes. A utilização de matrizes poliméricas traz a vantagem de se utilizar outras propriedades do material que sejam típicas do polímero. Materiais mais plásticos ou mais elásticos possuem desempenho tecnológico diferenciados e podem ser aplicados de forma também diferenciada.

O Policarbonato (PC) é um polímero que se destaca por suas excelentes propriedades, como ductilidade, baixa absorção de água e alta temperatura de transição vítrea, além das excelentes propriedades ópticas, despertando interesse na obtenção de filmes finos a partir da matriz de policarbonato dopadas com complexos terras raras.

Experimental

Materials

Síntese do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)]₂

O complexo de [Eu(tta)₃(H₂O)]₂ foi sintetizado a partir da adição de uma solução aquosa de (6,0 mol L⁻¹) em uma solução contendo cerca de 6,7 g (0,03 mols) do composto Htta (tenoiltrifluoroacetona) em 30 ml de etanol. Houve o controle do pH por volta de 7,0 através da adição de NH₄OH, para garantia completa de desprotonação das moléculas do ligante. Logo após essa solução foi adicionada lentamente em uma solução aquosa com cerca de 30 mL de H₂O contendo o cloreto de európio hexahidratado EuCl₃·6H₂O sob agitação magnética e aquecimento de (~50°C) por volta de 2 horas. Houve precipitação do complexo em forma de pó fino amarelo após 48 horas. O produto foi recristalizado em acetona e lavado com pentano. O rendimento foi cerca de 60%.

Síntese do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃

O policarbonato (PC) utilizado foi o Makrolon[®] 2458 da empresa Bayer (Alemanha), (Ø 2 a 3 mm, e comprimento de 2 a 3 mm).

O sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ foi preparado através da dissolução do polímero em tetrahidrofurano (THF) e misturado com o complexo em solução de acetona nas devidas proporções. As soluções homogêneas foram aquecidas até 313 K por 10 minutos e, pelo método de “derramamento” foram preparados filmes dos sistemas luminescentes, seguidos de evaporação do solvente por volta de 333 K.

Técnicas de Caracterização

Análise Termogravimétrica

A análise térmica é uma ferramenta adequada para se verificar a reação entre o complexo de terra rara e a resina, uma vez que esta ocorre com substituição das moléculas de água do complexo observeo-se a perda através da análise de termogravimetria (TGA). Possibilita avaliar a estabilidade

térmica e termooxidativa dos compostos obtidos, observa o deslocamento de transição vítrea da matriz dopada e, ainda possibilita a avaliação da resina polimérica.

Análise termogravimétrica (TGA) foi obtida em uma termobalança SDTA-822 (Mettler Toledo) utilizando amostras de 5 mg, sobre fluxo de nitrogênio ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), na faixa de aquecimento de 298 a 923 K sobre taxa de aquecimento de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

A radiação na região do infravermelho corresponde a fração do espectro eletromagnético, situada entre as regiões do visível e das microondas.

Os espectros na região de absorção no infravermelho (IR) foram obtidos por transmitância a partir dos filmes dos sistemas luminescentes. No caso do $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})]_2$, o complexo foi misturado com KBr, seco, e, posteriormente, prensados para preparar uma pastilha.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro da Thermo Nicolet, modelo 6700 FT-IR, localizado no CQMA – IPEN.

Espectroscopia de luminescência

Os espectros de excitação e emissão à temperatura ambiente ($\sim 298 \text{ K}$) foram obtidos conforme procedimentos já estabelecidos em estudos anteriores, em um espectrofluorímetro SPEX FLUOROLOG 2 com monocromadores duplos $0,22 \text{ m}$ do tipo SPEX 1680, utilizando-se lâmpada de xenônio contínua de 450 W . Para realização destas medidas são utilizados como porta amostra tubos de quartzo. Os espectros são coletados a um ângulo de $22,5^\circ$ referente à luz incidente (dispositivo “front face”). Todo este aparato é totalmente controlado por um software tipo DM3000F.

Resultados e Discussão

Espectroscopia no infravermelho

A ausência da larga banda de absorção atribuída aos modos vibracionais do H₂O no complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] identificados na região 3500-3200 cm⁻¹ (ν_s and ν_{as} OH) indicam que os sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ são desidratados. Foram identificadas também nos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ bandas nas regiões de 933 cm⁻¹ ν (C=C + C=O) e 1139 cm⁻¹ ν_{as} (CF₃) correspondentes ao indicando a presença do ligante tta no sistema luminescente.

Espectroscopia de luminescência

Na Figura 1 é apresentado o espectro de emissão dos compostos dopados com [Eu(TTA)₃(H₂O)₂] a %, registrados no intervalo de 550 a 720 nm por monitoramento da excitação ao redor de 394 nm, à temperatura ambiente.

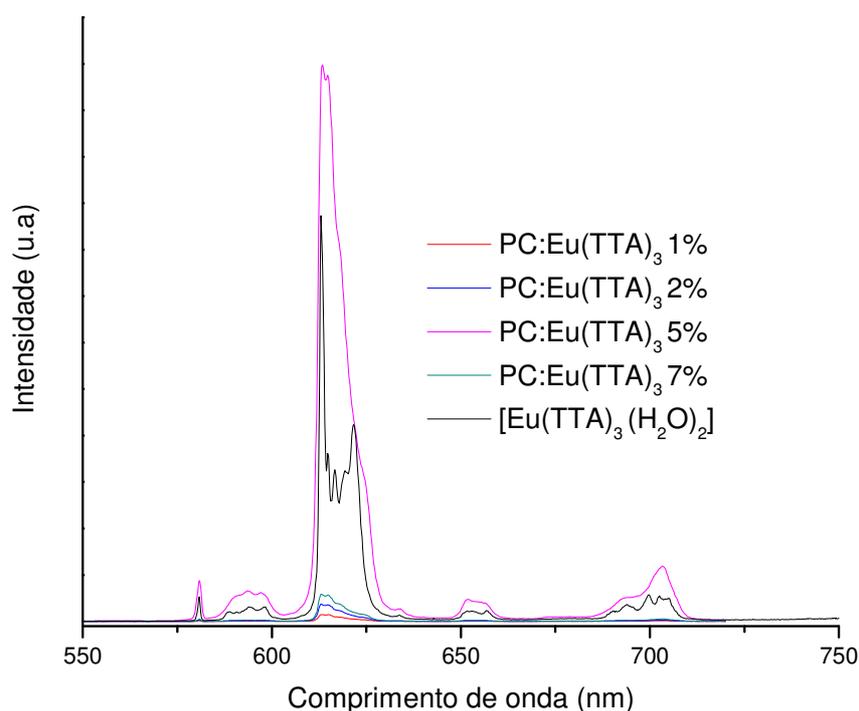


Figura 1: Espectro de emissão do PC:Eu(TTA)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ do íon de Eu³⁺ em 394 nm concentração de 1, 2, 5 e 7% e do complexo Eu(tta)₃(H₂O)₂.

Observa-se em comparação na figura 1, que os espectros das diferentes concentrações evidencia o acréscimo de intensidade luminescente com o acréscimo de concentração do dopante, porém vale-se observar o efeito de supressão de concentração que indica que acima de 5% do agente dopante há um decréscimo de eficiência luminescente no caso da dopagem de 7%. [2,3]

Na figura 2 observa-se que a transição a 579 nm observada sem desdobramento queo perturbada pelo polímero e contra-íon TTA (campo ligante) em torno do Eu^{3+} sugere a existência de um único centro de simetria para o íon de terra rara no ambiente polimérico.

Além disso, quando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ do íon Eu^{3+} é observada apresenta um único pico, pode-se afirmar que o sistema estudado apresenta apenas um sítio de simetria. Isto confere ao íon Eu^{3+} um caráter de sonda local proporcionando um diagnóstico útil para informações sobre a heterogeneidade de coordenação do íon Eu^{3+} .

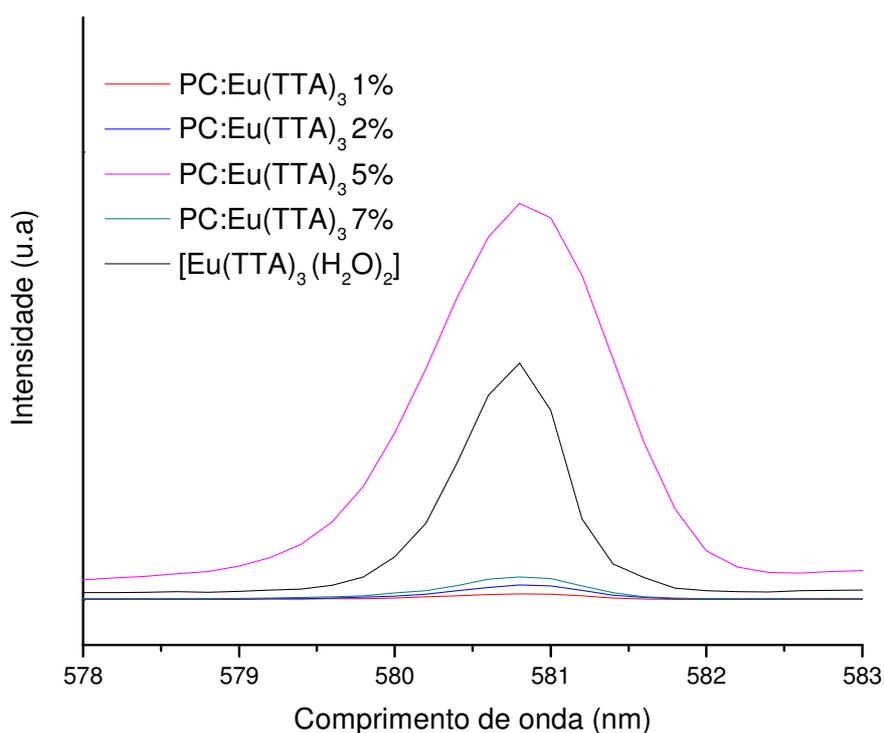


Figura 2: Transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ do PC:Eu(TTA)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ do íon de Eu^{3+} em 394 nm, na concentração de 5%, amostras irradiadas e não irradiadas.

O espectro de excitação, observado na figura 3, com excitação monitorada a 613 nm transição hipersensitativa do európio $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, apresenta as beas de alta intensidade observadas no intervalo de 250 a 450 nm típicas do ligante tenoiltrifluoracetato envelopadas com transições do íon Eu^{3+} .

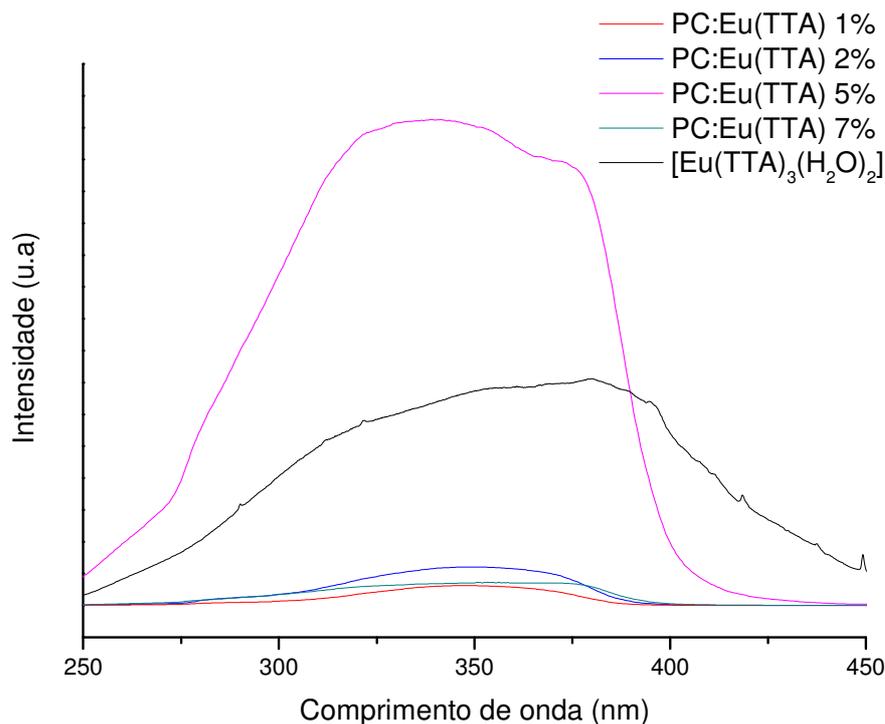


Figura 3: Excitação do PC:Eu(TTA)₃ na concentração de 5%, à temperatura de 298 K, com excitação em 613 nm, amostras irradiadas e não irradiadas.

Os sistemas luminescentes PC:Eu(TTA)₃ 5% apresentaram maior intensidade luminescente, além de exibir bandas largas, evidenciando que o polímero age como um sensibilizador, reforçando a transferência de energia do ligante ao íon de terra rara.

Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas de TG/DTG dos PC puro e dos sistemas luminescentes PC:Eu(TTA)₃ x%, onde (a)x=0, (b)x=1, (c)x=2, (d)x=5, and (e)x=7 encontram-se na figura 4a-e. Observa-se comportamentos semelhantes nas curvas, evidenciando um único evento de decomposição.

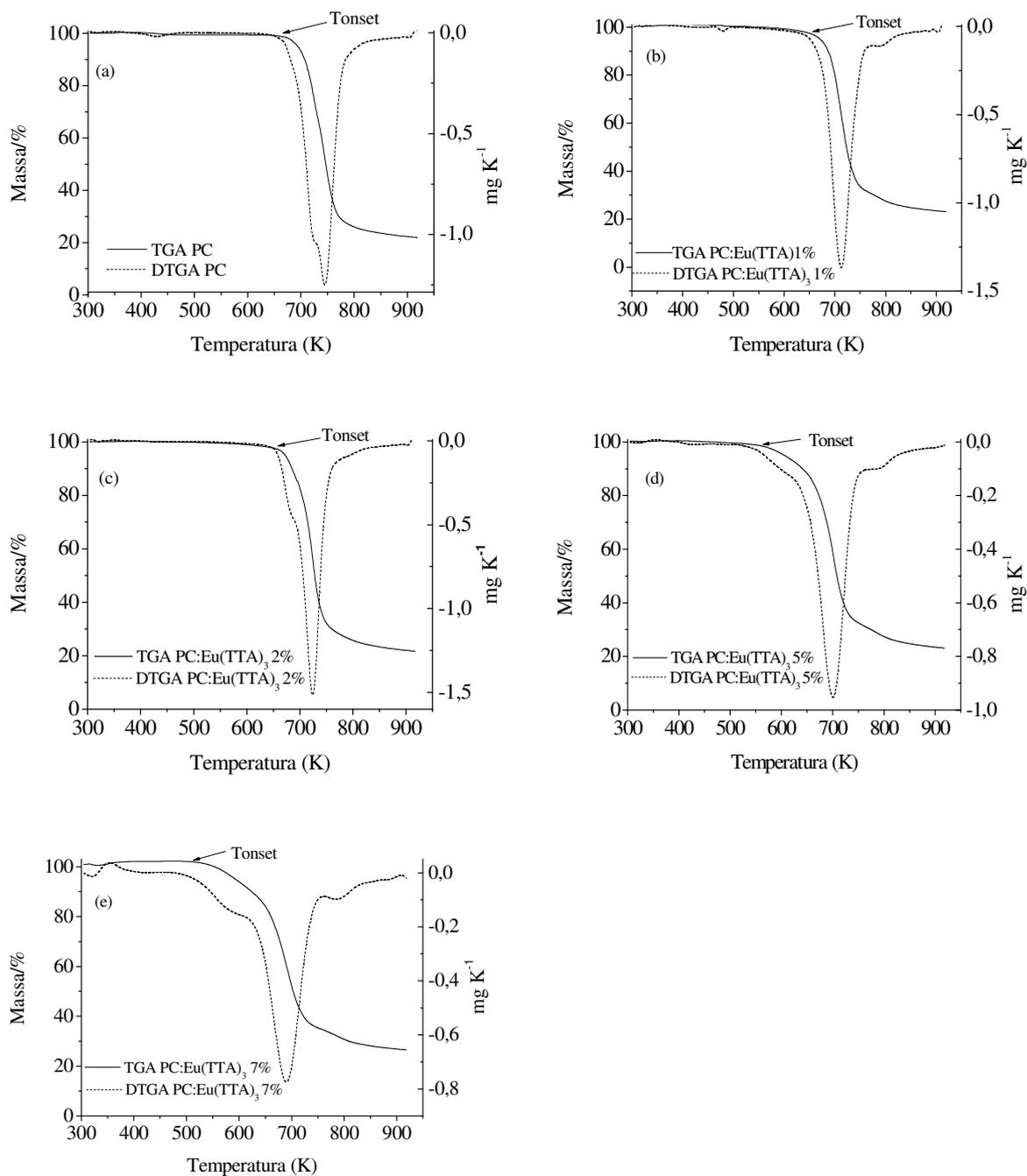


Figura 4 Decomposição térmica dos sistemas luminescentes PC:Eu(TTA)₃ x% onde (a)x=0, (b)x=1, (c)x=2, (d)x=5, and (e)x=7

Os resultados mostram que os sistemas luminescentes PC:Eu(TTA)₃ 1 e 2% apresentam um decréscimo na temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) em 13 e 16 K, respectivamente. Houve um forte decréscimo de 103 e 140 K observados nos complexos dopados com 5 e 7% respectivamente, indiceo algum tipo de perturbação na estabilidade térmica nos sistemas luminescentes nessas concentrações. As curvas TG/DTG dos sistemas luminescente PC:Eu(TTA)₃

não apresentam perda de massa na região de 363-403 K, que é atribuída a desidratação do complexo [13].

Conclusões

As propriedades luminescentes, estabilidade térmica e facilidade do processamento desse filmes finos poliméricos fazem dele um material atrativo para várias aplicações, tais como marcadores luminescentes.

Agradecimentos

Agradecemos a FAPESP, CNPQ e CNEN 01341.00141412008-13 pelo apoio.

Referências Bibliográficas

1. J-C. G. Bünzli, G. R. Choppin, Lanthanide Probes in Life, Chemical e Earth Sciences - Theory e Practice, Elsevier, Amsterdam, Ch.7, 1989.
2. D. F. Parra, A. Mucciolo, and H. F. Brito, *J. Appl. Polym. Sci.*, 94 (2004) 865.
3. D. F. Parra, H. F. Brito, J. R. Matos, and L. C. Dias, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83 (2002) 2716.
4. R. Bonzanini, D. T. Dias, E. M. Giroto, E.C. Muniz, M. L. Baesso, J. M. A. Caiut, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, A. C. Bento and A. F. Rubira, *J. Lumin.*, 117 (2006) 61.
5. G. F. de Sá, O. L. Malta, C. de Mello Donega, A. M. Simas, R.L. Longo, P. A. Santa-Cruz and E. F. da Silva, *Coord. Chem. Rev.*, 196 (2000) 165.
6. E. Niyama, H. F. Brito, M. Cremona, E. E. S Teotonio, R. Reyes, G. E. S. Brito, and M. C. F. C. Felinto, *Spectrochim. Acta part A.*, 61 (2005) 2643.
7. I.A. Hemmilä, Application of Fluorescence in Immunoassays, Wiley, New York, 1991.
8. G. F. Buono-Core, H. Li, and B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.*, 99 (1990) 55
9. B., Yan, J. Y. You, *Inorg. Mat.*, (2006), 42, 1046.
10. M. A. Bizeto, V. R. L. Constantino H. F. Brito, *J. Alloys e Comp.* 31 (2) 159 (2000).
11. V. R. L. Constantino, M. A. Bizeto, H. F. Brito, *J. Alloys e Comp.*, 278, 142 (1998)
12. K. Binnemans, in: K.A. Gschneidner Jr., J.-C.G. Bunzli, V. Pecharsky (Eds.), Handbook on the Physics e Chemistry of Rare Earths, vol. 35, Elsevier, Amsterdam, 2005, pp. 107–272, Chapter 225.
13. B. P. Liu, Z. C. Tan, Z. D. Nan, P. Liu, L. X. Sun, F. Xu and X. Z. Lan, *J. Therm. Anal. Cal.*, 71 (2003) 623.

