



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS HÍBRIDOS LUMINESCENTES
POLÍMERO:EURÓPIO(III) COM ESTABILIDADE TÉRMICA E FOTOLUMINESCENTE**

Pedro Lima Forster

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:
Profa. Dra. Duclerc Fernandes Parra

São Paulo
2015

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS HÍBRIDOS LUMINESCENTES
POLÍMERO:EURÓPIO(III) COM ESTABILIDADE TÉRMICA E
FOTOLUMINESCENTE**

PEDRO LIMA FORSTER

**Tese apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
grau de Doutor em Ciências na
Área de Tecnologia Nuclear-
Materiais**

**Orientador:
Dr^a. Duclerc Fernandes Parra**

**SÃO PAULO
2015**

Ao meu filho Murilo, meus pais, Vilma e Rubens, e a minha orientadora Duclerc por terem me ensinado a ter perseverança para alcançar meus objetivos. A minha irmã Carla pelo apoio e incentivo.

“...Sempre me rege, guarda, governa e ilumina.” (Oração a São Miguel Arcanjo).

AGRADECIMENTOS

Ao meu filho, Murilo Ribeiro Forster, por me dar a força mesmo quando ela não existe.

Aos meus Pais, Vilma e Rubens, e minha irmã, Carla, pela educação base para minha vida e apoio nos meus estudos, e por tudo, sem vocês não sou ninguém.

A minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Duclerc Fernandes Parra, pelo tempo, confiança, por todos esses anos de IPEN, IC, Mestrado e Doutorado, por seus “puxões” de orelha quando necessário e, sobretudo, por sua dedicação e infinita paciência comigo, por compartilhar seus conhecimentos comigo, pelo interesse e sugestões valiosas para o desenvolvimento desta Tese, Obrigado!

A Dr^a. Maria Claudia França da Cunha Felinto, por sua amizade e confiança! Sempre me ajudando!

Ao Dr. Hermi Felinto de Brito e Dr. Jiang Kai, e todos do IQ-USP por me ensinarem a fazer medidas no espectrofluorímetro, além da amizade e confiança.

Ao Dr. Ademar Benévolo Lugão por sua confiança e fé no trabalho!

Ao Dr. Luís Filipe Carvalho Pedroso de Lima por sua amizade, conhecimento, conselhos, (uma das minhas inspirações na pesquisa).

Ao Eleosmar Gasparin e Reinaldo Costa por me ajudarem nas medidas de DSC e TGA.

Ao Dr. Paulo César de Sousa Filho, pela ajuda nos resultados de tempo de vida e eficiência quântica.

Ao meu chefe, amigo e inspiração Paulo César Giglio de Souza, que me faz observar que o mundo pode ser cada vez melhor, exemplo de ética, inteligência, trabalho e bom coração unidos em uma só pessoa.

Ao meu amigo Gérson Carvalho, Você é um cara iluminado, coração inigualável.

Ao meu amigo Alex Casagrande, por todos os divertidos momentos, exemplo de determinação, e bom coração.

Ao meus amigos Edivaldo Araújo e Carlos Campos por belos momentos e ensinamentos.

À Maria José Alves de Oliveira, você é simplesmente demais.

À Monise Fátima de Almeida,

Ao João e ao Takeshi, sem palavras para essa dupla, amigos ontem, hoje e sempre.

Às “minhas prediletas”: Natália Auriglieti Martins e Marina Sanchez.

Aos colegas do grupo de Polímeros: Adriana (amiguíssima), Ana Cláudia, Beth, Camila, Geise, Henrique (companheiro de sempre), Hélio, Heloísa, Luíza, Natália (sempre incrível), Nelson, Patrícia Ponce (minha predileta nos congressos), Pereira (sofreu no gol), Rodrigo, Sandra (sempre simpática), Tamiris, Washington (conselheiro), Hellen, Antônio, Renato, Renata, Mara, Harumi pelo companheirismo e colaboração no trabalho científico do dia-a-dia.

Aos companheiros de Valspar, dos laboratórios: Food & GP, 2 peças, Coil e General Industrial.

Aos colegas do CQMA: Luiz Gustavo, Thalles, Brandão (coração igual não tem), Miguel, Pedrão (*in memoriam*), Valsir, Valdelei, Ricardinho, Ruth, Jacinete, Oscar, Josi, Mitiko, Fátima, Lainetti (e Palmeiras, hein!), Elen, Edison, Paula, Seneda, Débora, Jorge, Liana, Helber (Rio Preto, companheiro demais) pelo companheirismo e colaboração no trabalho científico do dia-a-dia.

Aos meus amigos: Robson (irmão presentes em todos os momentos), Fábio (irmão, aprendiz que superou o mestre), Mye, Tati, Thaís, Lucas, Bruna, Ana, Leandro, Letícia, Renata, Laís, Fernando (Fefê), Lenílson (Lê), Bruno, Flávia, Juliana (Juju) pela união, companheirismo e divertimento por toda minha vida.

Aos amigos e professores da FATEC-ZL.

Ao instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e à Universidade de São Paulo, pela confiança e pela oportunidade de realizar este curso de pós-graduação, ao CNPQ pela concessão da bolsa.

Principalmente a Deus, por tudo isso e todos vocês...

A todos que um dia estiveram presentes na minha vida,

Obrigado, hoje e sempre.

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS HÍBRIDOS LUMINESCENTES POLÍMERO:EURÓPIO(III) COM ESTABILIDADE TÉRMICA E FOTOLUMINESCENTE

RESUMO

O polímero de policaprolactona (PCL) dopado com [Eu (TTA) 3 (H₂O)₂] no complexo 1, 2, 5, 10 e 15% de concentrações foram preparadas e as suas propriedades térmicas e de luminescência discutidas. As bandas de absorção de infravermelho no intervalo de 1800-1550 cm⁻¹ correspondente ao ν sensível (C = O) foram seleccionados para a técnica de ajuste de curva de desconvolução e confirmou-se que os picos de componentes são deslocados gradualmente com o aumento da concentração de dopagem. O deslocamento do ν (C = O) banda para os β -dicetonato complexos para novas posições nos sistemas dopados (pCLE) proporcionam boa evidência de que o íão de metal está coordenado aos átomos de oxigénio dos grupos carbonilo PCL. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) não mostraram alterações significativas na segunda temperatura de fusão (T_{m2}) para as amostras de cinema. No entanto, a cristalinidade é afectada pelo complexo dopante em materiais de polímero em maior concentração. A análise termogravimétrica (TGA) não mostra nenhuma perda de peso na gama de 50-200 ° C para os sistemas poliméricos dopados, corroborando a interacção da matriz de polímero com Eu³⁺ + complexo n por substituição das moléculas de água no complexo precursor. A observação das bandas de emissão característicos resultantes das transições 5D₀ → 7F_J (J = 0-4) dominadas pela hipersensibilidade transição 5D₀ → 7F₂ em torno de 614 nm, de íon Eu³⁺,

indicando que a incorporação de Eu^{3+} + complexo no sistema de polímero. O valor da eficiência quântica de emissão de nível $5D_0$ para os materiais poliméricos dopados ($\eta = 40-62\%$) são mais elevados do que para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ complexo ($\eta = 29\%$), sugerindo que o matriz de polímero actua como co-sensibilizador do processo de luminescência.

ABSTRACT

The polycaprolactone (PCL) polymer doped with $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ complex at 1, 2, 5, 10 and 15 % concentrations were prepared and their thermal and luminescence properties discussed. The IR absorption bands in the range of $1800\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ corresponding to the sensitive $\nu(\text{C}=\text{O})$ were selected for the deconvolution curve-fitting technique and was confirmed that the component peaks are gradually shifted with the increase of doping concentration. The displacement of the $\nu(\text{C}=\text{O})$ band for the β -diketonate complex to new positions in doped systems (PCLE) provide good evidence that the metal ion is coordinated to the oxygen atoms from the PCL carbonyl groups. Differential scanning calorimetry (DSC) showed no significant changes in second melting temperature (T_{m2}) for the film samples. However, crystallinity is affected by the dopant complex in the polymer materials at higher concentration. Thermogravimetric analysis (TGA) shows no weight loss in the range of $50\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ for the doped polymeric systems, corroborating the interaction of the polymer matrix with the Eu^{3+} -complex by substitution of the water molecules in the complex precursor. The observation of the characteristic emission bands arising from the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ transitions ($J=0\text{--}4$) dominated by the hypersensitive ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition at around 614 nm of Eu^{3+} ion, indicating the incorporation of the Eu^{3+} complex in the polymer system. The value of the emission quantum efficiency of ${}^5\text{D}_0$ level for the doped polymer materials ($\eta = 40\text{--}62\%$) are higher than for the $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ complex ($\eta = 29\%$), suggesting that the polymer matrix acts as co-sensitizer of the luminescence process.

Sumário

1) INTRODUÇÃO	14
2) OBJETIVO.....	20
3) REVISÃO DA LITERATURA	21
3.1. Elementos de terras raras – breve descrição	22
3.2. Beta-dicetonas como ligantes para TR ³⁺	25
3.3. Polímeros como matrizes encapsuladoras de íons Ln ³⁺	27
4) MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1. Materiais.....	32
4.2. Métodos.....	33
4.2.1. Síntese do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂].....	33
4.2.2. Síntese dos sistemas luminescentes Polímero:Eu(tta) ₃	34
4.2.3. Espectroscopia de Absorção Molecular na região do infravermelho	35
4.2.4. Análise de Termogravimetria.....	35
4.2.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	35
4.2.6. Espectros eletrônicos de emissão e excitação	36
4.2.7. Medidas do tempo de vida	36
4.2.8. Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)	36
4.2.9. Titulação complexométrica	37
4.2.10. Teste de estabilidade térmica.....	37
4.2.11. Teste de estabilidade fotooxidativa	37
5) RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1. Complexo de európio [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂].....	38
5.1.1. Titulação complexométrica e análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).....	38
5.2. Sistema Luminescente PCLE-x(%)	39
5.2.1. Análise por Termogravimetria (TGA).....	43
5.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	45
5.2.3. Estudo fotoluminescente dos sistemas PCLE	46
5.3. SISTEMA LUMINESCENTE PCE-x(%).....	56
5.3.1. Caracterização dos filmes de PCE-x(%) por análise no infravermelho	57

5.3.2. Estudo fotoluminescente dos sistemas PCE-x(%).....	60
5.3.3. Estudo da estabilidade fotoluminescente dos filmes de PCE-x(%) ...	64
5.3.4. Estudo da estabilidade térmica dos sistemas PCE-x(%).....	68
5.4 SISTEMA LUMINESCENTE PSE-x(%).....	79
5.4.1. Caracterização dos filmes de PSE-x(%) por análise no infravermelho	81
5.4.2 Caracterização dos filmes de PSE-x(%) por análise de termogravimetria	82
5.4.3. Estudo fotoluminescente dos sistemas PSE-x(%).....	83
5.4.4. Estudo da estabilidade fotoluminescente dos sistemas PSE-x(%) .	87
5.4.5. Estudo da estabilidade térmica dos sistemas PSE-x(%)	92
6) CONCLUSÕES	98
7) PERSPECTIVAS FUTURAS	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101

Lista de Figuras

Figura 1: (a) Principais aplicações de terras raras e seus percentuais de utilização em termos de (b) volume e (c) valor. Fonte Química Nova http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140121	15
Figura 2: Esquema representativo do Efeito antena.	25
Figura 3: Esquema ilustrativo da obtenção do complexo precursor de európio.	34
Figura 4: Estrutura proposta para o sistema luminescente PCLE.....	39
Figura 5: Espectros de absorção na região do infravermelho do precursor; e do sistema luminescente PCLE-x% (x= 1, 2, 5, 10 e 15).	40
Figura 6: Ajuste Gaussiano-Lorentziano para os espectros de FTIR do PCLE-x(%) na região 1800-1550 cm ⁻¹	42
Figura 7: Decomposição térmica dos sistemas luminescentes PCLE-x% onde (x= 1,2,5,10 e 15).	43
Figura 8: Curvas de DSC dos sistemas luminescentes PCLE-x% onde (x=1, 2, 5,10 e 15).	46
Figura 9: Espectro de emissão do PCLE-x(%) à temperatura de 298 K, com excitação em $\lambda_{exc.} = 370$ nm concentração de 1, 2, 5, 10 e 15%.	48
Figura 10: Espectro de excitação do PCLE-x(%) à temperatura de 298 K, monitorada na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon de Eu^{3+} em $\lambda_{em.} = 613$ nm concentração de 1, 2, 5, 10 e 15% e do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$	49
Figura 11: Espectro de emissão do PCLE-x(%) na região de transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, à temperatura de 298 K, com excitação em $\lambda_{exc.} = 370$ nm concentração de 1, 2, 5, 10 e 15%.	51
Figura 12: Espectro de emissão do PCLE-x(%) na região de transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, à temperatura de 298 K, com excitação em $\lambda_{exc.} = 370$ nm concentração de 1, 2, 5, 10 e 15%.	52
Figura 13: Estrutura proposta para o sistema luminescente PCE.	57
Figura 14: Espectros de absorção na região do infravermelho do precursor; $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, do polímero PC e do sistema luminescente PCE- 5%.....	59
Figura 15: Espectro de excitação do PCE-x(%) com excitação em $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon de Eu^{3+} em $\lambda_{em.} = 614$ nm, com concentração de 1, 2, 5 e 7% em relação ao complexo de $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$	61

Figura 16: Espectro de emissão do PCE-x(%) à temperatura de 298 K, com excitação monitorada em $\lambda_{exc.} = 360$ nm concentração de 1, 2, 5 e 7% e do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$	62
Figura 17: Espectros de absorção na região do infravermelho do sistema luminescente PCE-5% envelhecido em câmara UV por 1, 6 e 24h.....	65
Figura 18: Espectros de emissão do sistema PCE-5% à temperatura de 298 K, com excitação em $\lambda_{exc.} = 360$ nm, sob exposição de 1, 2 e 4h à luz UV.	66
Figura 19: Energias de dissociação na estrutura do Bisfenol -A PC proposta por Jang e Wilkie ⁸⁰ , em kJ/mol.	70
Figura 20 : Curva de DSC em atmosfera de N_2 , com taxa de aquecimento de $10^\circ C min^{-1}$ do sistema luminescente PCE-1%, com envelhecimento em câmara UV em 6, 8, 12 e 24h	71
Figura 21 : Espectros de absorção na região do infravermelho do do sistema luminescente PCE- 5% envelhecido em estufa a $150^\circ C$ 1, 2, 8 e 24h.	72
Figura 22 : Principais bandas de absorção na região do infravermelho do sistema luminescente PCE- 5% envelhecido em estufa a $150^\circ C$ 1, 8 e 24h. ...	73
Figura 23 : Espectros de emissão do sistema PCE-x(%) à temperatura de 298 K, monitorados em $\lambda_{exc.} = 360$ nm concentração de 5 % com exposição térmica a $150^\circ C$ 1,2,8 e 24h.	74
Figura 24 : Curva de DSC em atmosfera de N_2 , com taxa de aquecimento de $10^\circ C.min^{-1}$ do sistema luminescente PCE-1%, com envelhecimento em estufa $150^\circ C$ em 1, 4, 8 e 24h.	76
Figura 25 : Ilustrações dos filmes de PCE-x(%) $x=(1, 2, 5$ e $7)$ após teste de estabilidade a UV, $\square\square\square 330$ nm.	77
Figura 26 : Ilustrações dos filmes de PCE-x(%) $x=(1, 2$ e $5)$ após teste de estabilidade em estufa a $150^\circ C$	78
Figura 27 : Estrutura proposta para o sistema luminescente PSE-x(%).....	80
Figura 28 : Espectros de absorção na região do infravermelho do precursor; $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, do polímero PS e do sistema luminescente PSE.1%.....	81
Figura 29 : Curvas de TGA do sistema luminescentes PSE-x% ($x= 1, 2, 5$ e 7), N_2 , taxa de aquecimento de $10^\circ C.min^{-1}$	82
Figura 30 : Espectro de excitação do PSE-x(%) com excitação em $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon de Eu^{3+} em $\lambda_{em.} = 614$ nm, com concentração de 1 e 5% em relação ao complexo de $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$	84

Figura 31 : Espectros de emissão do sistema PSE-x(%) à temperatura de 298 K, com excitação em $\lambda_{exc.} = 360$ nm concentração de 1, 2, 5 e 7%.	85
Figura 32 : Espectros de absorção na região do infravermelho do sistema luminescente PSE-1% envelhecido em UV por períodos de 6, 8, 12 e 24h.	89
Figura 33 : Espectros de emissão do sistema PSE-1% à temperatura de 298 K, com excitação em $\lambda_{em.} = 360$ nm após exposição de 1, 4, 8 e 12h sob UV.....	90
Figura 34 : Mecanismo de fotodegradação do poliestireno proposto por Borelly. ⁸²	91
Figura 35 : Espectros de absorção na região do infravermelho do sistema luminescente PSE-1% envelhecido em estufa a 150°C 4, 8 e 24h.	92
Figura 36 : Espectros de emissão do sistema PSE-1% à temperatura de 298 K, com excitação em $\lambda_{exc.} = 360$ nm concentração de 1 % com exposição térmica a 150°C: 1, 2, 4 e 8h.	93
Figura 37 : Ilustrações dos filmes de PSE-x(%) após teste de estabilidade à radiação UV, $\square\square\square 330$ nm.....	96
Figura 38 : Ilustrações dos filmes de PSE-x(%) após teste de estabilidade térmica a 150°C.....	97

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores calculados e experimentais da titulação complexométrica do complexo de európio e da análise elementar para Carbono e hidrogênio.	38
Tabela 2: Baseado nos dados dos espectros de emissão monitorados a ~298K, eficiência quântica de emissão luminescente (η), tempos de vida do estado emissor 5D_0 (τ), coeficientes de emissão espontânea radiativa (A_{rad}), não radiativa (A_{nrad}) e totais (A_{tot}), e relação entre as intensidades ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (R_{02}) PCE-x(%) nas proporções x% (x=1, 2, 5, 10 e 15) e $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$	55
Tabela 3: Baseado nos dados dos espectros de emissão monitorados a ~298K, eficiência quântica de emissão luminescente (η), tempos de vida do estado emissor 5D_0 (τ), dos sistemas luminescentes PCE-x(%) (x=1,2,5, e 7) e $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$	64
Tabela 4: Baseado nos dados dos espectros de emissão monitorados a ~298K, tempos de vida do estado emissor 5D_0 (τ) e eficiência quântica (η) do sistema luminescente PCE- x% (x=1,2,5, e 7) com envelhecimento em UV (1, 2, 4, 6, 8, 12 e 24h).	67
Tabela 5 : Baseado nos dados dos espectros de emissão monitorados a ~298K, tempos de vida do estado emissor 5D_0 (τ) e eficiência quântica (η) do sistema luminescente PCE-x% (x=1,2,5, e 7) com envelhecimento em estufa a 150 °C (1, 2, 4, 6, 8h).	75
Tabela 6 : Baseado nos dados dos espectros de emissão monitorados a ~298K, eficiência quântica de emissão luminescente (η), tempos de vida do estado emissor 5D_0 (τ), entre PSE-x(%) nas proporções x% (x=1,2,5, e 7) e $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$	87
Tabela 7: Baseado nos dados dos espectros de emissão monitorados a ~298K, tempos de vida do estado emissor 5D_0 (τ) e eficiência quântica (η) do sistema luminescente PSE-x(%) nas proporções x% (x=1,2,5, e 7) com envelhecimento sob UV (1, 2, 4, 6, e 8h)	91
Tabela 8: Baseado nos dados dos espectros de emissão monitorados a ~298K, tempos de vida do estado emissor 5D_0 (τ) e eficiência quântica (η) do sistema luminescente PSE- x% (x=1,2,5, e 7) com envelhecimento em estufa a 150°C (1, 2, 4, 6, e 8h).	94

1) INTRODUÇÃO

O interesse em trabalhar com os íons de terras raras para fins de aplicação nas mais diversas áreas tecnológicas tem sido a força motriz de vários laboratórios nos principais centros de pesquisas das grandes universidades do Brasil.

Segundo o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos – CGEE, hoje são 113 grupos de pesquisa em 49 diferentes instituições espalhados em 17 estados brasileiros que desenvolvem estudos em compostos de terras raras (TR). A concentração desses grupos nas diversas regiões destaca que 60% estão na região Sudoeste e 25% estão no Nordeste, enquanto que as regiões Sul (9%), Centro-Oeste (5%) e Norte (1%) também estão envolvidas nesse setor.¹

Segundo o portal ISI Web of Knowledge[®], o Brasil é responsável por 1169 publicações indexadas relacionadas às TR entre os anos de 2002 e 2015². Dentre as quais a maior parte está relacionada à pesquisa de materiais luminescentes (41%) e materiais magnéticos (18%). A Universidade de São Paulo (USP) responde pela maior parte das publicações (24%), seguida pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) (14%) e pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) (11%). Com relação às colaborações internacionais, França, Estados Unidos, Finlândia e Alemanha são os países de maior interação com os grupos brasileiros com base no número de publicações indexadas sobre TR. Segundo levantamento realizado por Serra³ a utilização das terras raras estende-se a diversas áreas tecnológicas de aplicação, conforme ilustrado na Figura 1 onde pode-se verificar que materiais de alta tecnologia estão envolvidos.

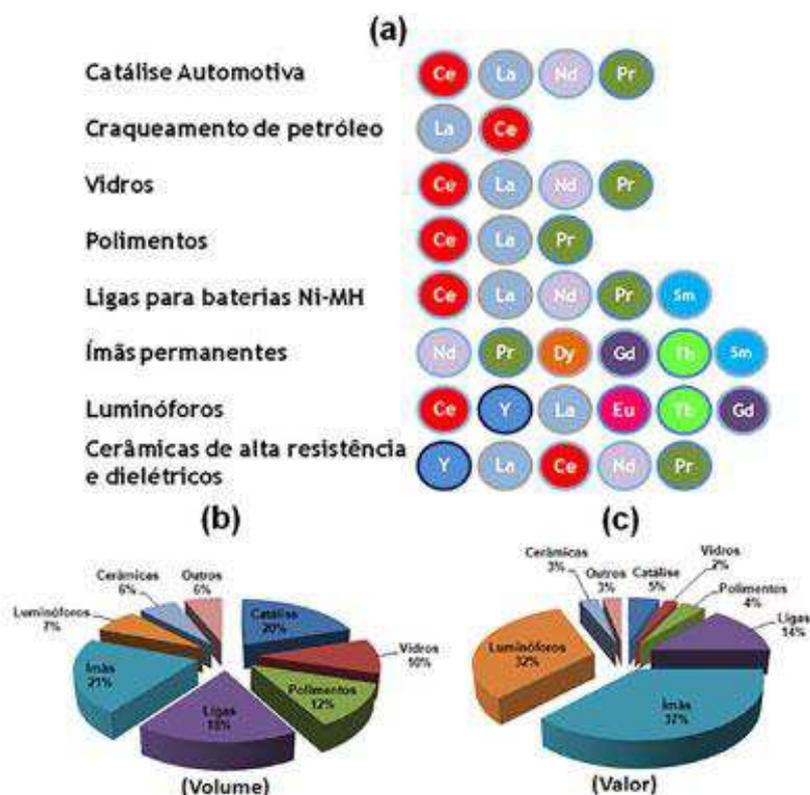


Figura 1: (a) Principais aplicações de terras raras e seus percentuais de utilização em termos de (b) volume e (c) valor. Fonte Química Nova <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140121>

De acordo com matéria publicada no portal de notícias da Agência de Ciência Tecnologia e Inovação (CT &I) em 2013 um estudo desenvolvido pela Fundação Centros de Referência em Tecnologias Inovadoras (Certi) apontou uma perspectiva de competitividade do Brasil no mercado de tecnologias com elementos terras raras a partir de 2017. Os resultados do estudo foram apresentados em audiência pública da subcomissão temporária do Senado Federal em 2013 para elaborar uma proposta de marco regulatório da mineração e da exploração de terras raras. Segundo a matéria do portal, “Responsável pela exploração mineral de 87% desses elementos no mundo, a China impõe preços altos para a exportação. Mesmo possuindo uma das maiores reservas desses elementos, o Brasil é responsável por apenas 0,28% da exploração desses minérios, mas tem potencial para um crescimento bastante significativo”⁴.

Otimista ou não esta é mais que uma perspectiva é um desafio diante de mercados como a China que detém o monopólio dessas matérias primas

utilizadas em tecnologias de ponta, como ímãs que aumentam a capacidade de geradores elétricos e componentes que reduzem o consumo de energia de equipamentos.

A matéria do portal CT&I⁴ ainda ressaltou as palavras do então superintendente da Fundação Certi, Carlos Alberto Schneider: “Detectamos uma competência científica e tecnológica já existente no País. Podemos colocar essa comunidade no sentido de trabalhar para desenvolver os processos industriais competitivos, soluções ambientais e colocar o Brasil no rol de países que têm capacidade de produzir uma série de outros componentes estratégicos para a inovação”⁴.

Devido grande quantidade de monazita nas reservas brasileiras, há uma excelente possibilidade futura de produção de ímãs, uma vez que com uma tonelada deste minério é possível desenvolver 360 quilos de ímãs⁴. O Brasil não detém a tecnologia para produzir os ímãs, muito utilizado em carros elétricos e geradores de energia eólica para atingir a mesma potência com geradores ou motores em volume e peso bem menores que o normal, a matéria prima é exportada por US\$ 500 a tonelada, ou seja, 72 vezes menor do que o valor do produto agregado. No estudo foram levantadas áreas que são estratégicas para o Brasil. As cadeias consideradas as mais prioritárias são as de ímãs permanentes, catalisadores e ligas metálicas portadoras de terras raras, seguidas das cadeias de fósforos, pós para polimento e fabricação de vidros especiais.⁴

De fato temos pela frente uma nova era industrial em que os produtos de terras raras poderão suprir processos cada vez menos consumidores de energia e cada vez menos danosos ao meio ambiente.⁴

Segundo Sousa Filho e Serra³ as autoridades governamentais estão “conscientes da necessidade da retomada da mineração e processamento das terras raras e de sua utilização na cadeia produtiva, agregando valor e garantindo ao país uma autonomia estratégica em sua matriz energética, principalmente no refino de petróleo, energia eólica e veículos híbridos. Há que se levar em conta um processamento equilibrado, sem danos ambientais, aliado a programas de recuperação e reciclagem”. É de consenso entre os pesquisadores de terras raras que o setor produtivo e instituições de pesquisa devem ser fortemente incentivados.

E como cientista dedicado ao estudo das terras raras, Serra também afirmou³ “Um dos principais desafios recentes do Brasil é a retomada dos processos de extração, separação e purificação de terras raras em larga escala, o que envolve a especialização de numerosos profissionais e o rompimento das fronteiras entre diferentes áreas do conhecimento, uma vez que toda a experiência que o país outrora apresentou foi perdida. Contudo, apenas a produção de terras raras não garante ao país qualquer autonomia energética ou tecnológica, pois são os produtos finais, e não suas matérias primas, que realmente agregam valor a esses elementos”. E ainda “Além da nacionalização de técnicas de obtenção e purificação em larga escala, os estudos de aplicações e confecção de produtos finais se tornam atualmente os principais desafios no campo das terras raras no Brasil”.³

Com respeito a usos e aplicações de terras raras no Brasil, em relatório¹, o CGEE registra como visão de futuro uma perspectiva para 2030 em que haja “autossuficiência e inserção competitiva do Brasil no mercado internacional de terras raras a partir do aproveitamento racional eficiente e integral desses recursos minerais, com domínio científico e tecnológico ao longo de toda a cadeia produtiva obedecendo aos preceitos de sustentabilidade”¹. E se a situação atual é de um mercado de aplicações de terras raras suprido por importações, com grande potencial de desenvolvimento, em especial nos setores de energia, automotivo, iluminação, tecnologia de informática (TI), refino de petróleo e defesa, certo é que os objetivos estratégicos serão de viabilizar as cadeias produtivas de aplicações de TRs de forma sustentável e competitiva. Esperando-se com isso uma situação para 2030 em que haja ampliação e diversificação da cadeia produtiva de TRs, e que se mantém atrativa e sustentável com foco nesses setores descritos.

De acordo com Serra³ a Fig. 1 demonstra que “a fabricação de materiais luminescentes (luminóforos) envolve o consumo de apenas 7% do volume total de TR. Por outro lado, os produtos gerados por essa atividade correspondem a aproximadamente 1/3 do valor agregado às TR, já que, para essas aplicações, são necessários elementos de menor abundância e com elevado grau de pureza (no mínimo 99,9%). Os luminóforos à base de TR são aplicáveis em lâmpadas fluorescentes convencionais e compactas, marcadores ópticos

luminescentes, lasers, componentes de tubos de raios catódicos, e placas de plasma (PDP), LEDs (*light-emitting diodes*- diodos emissores de luz) e OLEDs (*organic light-emitting diodes* - diodos orgânicos emissores de luz), entre outros.³ Além dessas aplicações, as terras raras são amplamente utilizadas em ligas metálicas para baterias recarregáveis (níquel-hidreto metálico), fabricação de vidros especiais absorvedores de selecionados comprimentos de onda, polimento de vidros, e a produção de cerâmicas de alta resistência.⁵

No Brasil ainda falta estímulos a mineração e incentivo a novas tecnologias de separação de terras raras, além disso, estabelecer parcerias para a fabricação de produtos de alta tecnologia contendo terras raras ou o fortalecimento das tecnologias de desenvolvimento de seus produtos também é um desafio.

Paralelamente à preocupação com o marco regulatório de mineração e de exploração de terras raras no Brasil do qual se espera uma legislação favorável a uma adequada exploração desses minérios, deverá haver uma forte política científica para o desenvolvimento de produtos de alta tecnologia protegidos por patentes.

Além das diversas aplicações descritas anteriormente, terras raras há muito tempo têm sido investigados para o tratamento de doenças e para diagnóstico por imagem na técnica de ressonância magnética^{6,7}. Estudos mais recentes mostram que poderiam agir como capturadores de radicais livres e, portanto proteger células e tecidos de dano induzido por fadiga oxidativa, com potenciais ações farmacológicas⁸.

Os complexos de terras raras vêm sendo estudados como solução para superar os problemas de baixa absorvidade dos íons de lantanídeos (Ln(III)), a qual evita a excitação direta dos Ln(III), e a desativação não-radiativa de seus estados excitados via osciladores de alta energia como ligações C-H, N-H ou O-H presentes em solventes ou água de hidratação.⁹⁻¹⁴

Os íons terras raras podem ser sensibilizados (tornar mais sensível à absorção de energia) por meio de complexação com ligantes orgânicos. Estes absorvem energia eficientemente e transferem-na ao átomo metálico central por mecanismo conhecido como efeito antena.¹⁵⁻²¹

Dessa forma, há uma preocupação com o projeto (design) de complexos de alta eficiência de transferência de energia a fim de aumentar, como consequência de sua estrutura, o desempenho dos dispositivos moleculares.^{21,22}

Em paralelo ao desenvolvimento de complexos de terras raras de alta eficiência, com a descoberta de matrizes poliméricas também sensibilizadoras têm-se demonstrado a importância de desenvolver a dopagem de complexos de íons terras raras em diferentes polímeros. A matriz polimérica incorporando (encapsulando) o material luminescente forma um material com estabilidade térmica e resistência mecânica superiores aos complexos de európio existentes e promove as suas propriedades fotoluminescentes.²²⁻²⁴

Portanto o presente estudo que tem como foco o desenvolvimento de sistemas luminescentes à base do complexo diaquatris(tenoiltrifluoroacetato) de európio(III) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ visa a incorporação do complexo de európio em polímeros formando sistemas híbridos dopados luminescentes. Pelo fato de buscar características de estabilidade térmica e fotoluminescente superiores aos complexos de európio existentes é uma pesquisa para o desenvolvimento de novos materiais por cujos procedimentos se possa promover o conhecimento das propriedades desses novos sistemas luminescentes híbridos polímero:európio.

2) OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar e desenvolver sistemas luminescentes à base complexo diaquatrís(tenóiltrifluoroacetato) de európio(III), $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, pela incorporação do complexo de európio em polímeros formando-se sistemas dopados luminescentes.

Entre os objetivos específicos pode-se citar:

- A síntese e caracterização dos sistemas luminescentes Polímero: $\text{Eu}(\text{tta})_3$
- A avaliação das propriedades fotoluminescentes dos sistemas poliméricos dopados com o complexo precursor $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, a partir dos dados espectrais de excitação e emissão, e a curva de decaimento de luminescência.
- O estudo das propriedades térmicas a partir de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise de termogravimetria (TGA), avaliando-se as propriedades físico-químicas e a interação entre os sistemas poliméricos e o precursor $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.
- Avaliação da estabilidade térmica e fotoluminescente em função direta da aplicação e desempenho dos materiais que venham a ser elaborados a partir disso.

3) REVISÃO DA LITERATURA

As terras raras compõem um grupo de 17 elementos químicos que compreende a série dos lantanídeos (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) e mais os elementos: Sc e Y. Suas propriedades químicas são semelhantes e em razão disso seus processos de separação são dificultados^{25,26}. Por isso e pela esparsa distribuição foram nominados de terras raras, se bem que na realidade sejam elementos mais abundantes que a prata ou o bismuto.

O elemento európio, muito pesquisado na atualidade e presente em muitos minerais contendo também os outros elementos de terras raras, devido a dificuldades de separação foi isolado apenas nos anos de 1800. Paul Lecoq de Boisbaudran em 1890 foi quem obteve frações de concentrados de samário/gadolínio que tinham linhas espectrais não atribuídas ao samário ou ao gadolínio e que de fato eram do európio. No entanto a descoberta desse elemento é creditada a Demarçay que suspeitou da presença de um elemento contaminante do samário em 1896 e o isolou em 1901 chamando-o de európio. A riqueza e a complexidade dos espectros ópticos das terras raras têm fascinado cientistas, desde meados de 1880, quando químicos de renome, tais como Sir William Crookes, LeCoq de Boisbaudran, Eugène Demarçay e, mais tarde, Georges Urbain, o descobridor do fósforo altamente emissivo $Y_2O_3:Eu$, utilizavam a luminescência como uma ferramenta analítica para testar a pureza de suas amostras e identificar novas potencialidades para esses elementos²⁷.

Logo, vidros ópticos, filtros e lasers, foram sendo desenvolvidos a partir das excelentes propriedades provenientes das bandas de absorção e emissão características das transições 4f-4f. Atualmente conhecem-se complexos baseados em terras raras que, no campo de luminescência, possibilitam aplicações bio-analíticas e servem como materiais emissores de luz em vários dispositivos de iluminação óptica. Seus espectros de emissão ocupam todo intervalo da luz visível e infravermelho próximo (NIR) e longos tempos de vida dos estados excitados permitem fácil detecção.

3.1. Elementos de terras raras – breve descrição

Os elementos de terras raras caracterizam-se predominantemente pela química dos elementos no estado de oxidação (+3). A configuração eletrônica desses íons trivalentes é representada por $[\text{Xe}]4f^n$ onde n é um número de elétrons, n aumenta com o aumento do número atômico variando de $4f^0$ a $4f^{14}$, do La^{3+} ao Lu^{3+} , incluindo o Sc e o Y. Nos compostos com esses íons trivalentes os elétrons nos orbitais 4f estão blindados pelos elétrons das sub-camadas preenchidas $5s^2$ e $5p^6$, além de que têm extensão radial limitada e não participam das ligações, ocorrendo somente um envolvimento muito pequeno com os orbitais dos ligantes. Seus espectros demonstram que esses íons retêm seu caráter atômico em seus compostos.

Adicionalmente, esta blindagem faz com que as terras raras não sofram significativamente a influência do campo cristalino nas estruturas em que estão inseridos, assim, estes elementos em seus estados de energia apresentam caráter atômico em diferentes ambientes químicos.²⁸⁻³¹ Portanto, os íons de terras raras trivalentes podem responder como sondas espectroscópicas por apresentarem linhas de absorção e emissão finas, diferindo de compostos contendo metais de transição d.

Outra importante característica das terras raras é a ocorrência da contração lantanídica, uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f. Assim, é observada uma mudança na química dos íons lantanídeos e pequenas variações nas propriedades desses elementos ao longo da série. Por exemplo, como consequência dessa contração, a basicidade dos elementos decresce ao longo da série sendo esta diferença de basicidade responsável pela separação dos mesmos por métodos de fracionamento.

Com relação ao arranjo espacial, os íons terras raras são bastante diferentes dos outros íons metálicos trivalentes do bloco d que usualmente possuem os números de coordenação 4 e 6. Como os íons terras raras são maiores, com a exceção do íon Sc^{3+} , há um aumento do número de

coordenação, que pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns^{33,34}.

A influência do mecanismo de dipolo forçado sobre a luminescência dos íons de terras raras foi estudado por Judd e Ofelt.^{35,36} Em 1964 Judd estudou o efeito do acoplamento dinâmico das transições hipersensíveis.³⁷ Trabalhando independentemente os dois pesquisadores consideraram as transições dos elementos de terras-raras como oriundas de uma mistura de estados da configuração $4f^n$ e $5d$.

Desta mistura surge o conceito de transição de dipolo elétrico forçado e as transições podem ser explicadas tanto qualitativamente como quantitativamente. Esta teoria é conhecida como teoria de Judd-Ofelt. Os íons lantanídeos absorvem radiação em bandas definidas e muito estreitas (transições f-f).

Malta e col. enfatizaram³⁸ que perturbações elétricas e magnéticas provocadas pelo ambiente químico onde se encontra o íon de terra rara, tal como o mecanismo de acoplamento dinâmico favorecem a relaxação das regras de seleção intensificando as emissões das transições $4f^n-4f^n$ do íon.

Segundo a regra de Laporte, as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas de mudança de paridade³⁶, como por exemplo, a transição f-d. De acordo com as regras de seleção para o espectro atômico, as transições f-f dos íons terras raras isolados são proibidas. Como os números quânticos secundários p e f são ímpares e s e d são pares, quando a simetria do íon é removida por um campo externo anti-simétrico e/ou com a mistura de algum estado de paridade oposta, as transições passam a ser permitidas, podendo-se então observar no espectro as transições f-f, por exemplo.

Em função das propriedades luminescentes, os íons terras raras são classificados em quatro grupos:

- 1) Aqueles que apresentam apenas fraca intensidade de luminescência em seus complexos, pois a separação dos níveis de energia entre seus estados eletrônicos favorecem processos de decaimento não radiativo por meio de acoplamentos com os modos vibracionais dos ligantes. Esses íons compreendem: Ce^{3+} ($4f^1$), Pr^{3+} ($4f^2$), Nd^{3+} ($4f^3$), Ho^{3+} ($4f^{10}$), Er^{3+} ($4f^{11}$), Tm^{3+} ($4f^{12}$) e Yb^{3+} ($4f^{13}$):

- 2) Aqueles que apresentam intensidade luminescente considerável na faixa do visível (380 – 750 nm) devido ao degrau de energia entre os níveis eletrônicos do primeiro estado excitado e o estado fundamental destes íons correspondem à energia da radiação visível; sendo os íons: Sm^{3+} ($4f^5$), Eu^{3+} ($4f^6$), Tb^{3+} ($4f^8$) e Dy^{3+} ($4f^9$);
- 3) O Gd^{3+} ($4f^7$) com a subcamada $4f^7$ semipreenchida e mais estável, seu primeiro nível excitado, $^6P_{7/2}$, se localiza cerca de 32000 cm^{-1} (312 nm) acima de seu nível fundamental, $^8S_{7/2}$. Este íon possui luminescência apenas na região do ultravioleta;
- 4) E por fim íons que apresentam configuração com subcamada $4f$ cheia ou vazia e, portanto, não possuem elétrons opticamente ativos. Conseqüentemente, Sc^{3+} ($3d^0$), Y^{3+} ($4d^0$), La^{3+} ($4f^0$) e Lu^{3+} ($4f^{14}$): não exibem luminescência;

Devido aos baixos coeficientes de absorvidade molar dos íons terras raras livres ($0,01\text{-}3 \text{ mol L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) estes são complexados com sistemas ligantes orgânicos que têm altos coeficientes de absorção e atuam como sensibilizadores de luminescência. Conhecido como efeito antena, Fig.2, esses ligantes atuam no seguinte mecanismo: absorvem energia num primeiro momento excitando-o a um estado singleto, S_1 que após cruzamento intersistema para o estado tripleto (T) permite uma transferência de energia Ligante- TR^{3+} a partir do primeiro estado excitado T para o nível emissor de menor energia do íon TR^{3+} ; em seguida, ocorre emissão de luz através das transições intraconfiguracionais $4f^N$ características do íon de terra rara (íon metálico central)³⁹. Esse mecanismo é o mais provável para íons de Eu^{3+} e Tb^{3+} outrossim, diferentes mecanismos^{40,41} também são possíveis de acordo com Buono-Core et al.⁴⁰.

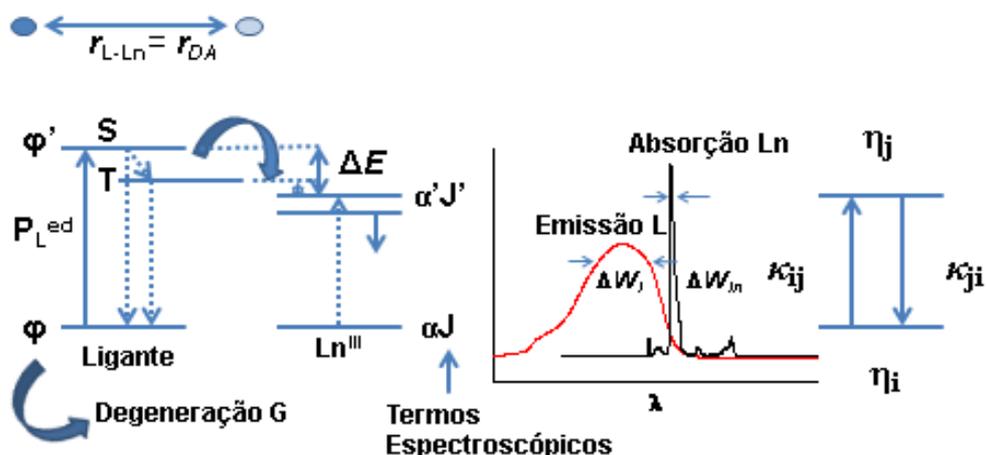


Figura 2: Esquema representativo do Efeito antena.

Fonte: On the design of highly luminescent lanthanide complexes.

Coordination Chemistry Reviews, In Press, Jean-Claude G.Bünzli⁴²

3.2. Beta-dicetonas como ligantes para TR^{3+}

Estudos envolvendo as propriedades espectroscópicas de íons lantanídeos coordenados a diferentes β -dicetonatos têm sido relatados⁴³⁻⁴⁶. Os sistemas complexados têm ótima solubilidade em um grande número de solventes orgânicos comuns aos diferentes sais de terras raras.

Na maioria dos complexos, o íon terra rara pode ligar-se a um, dois, três ou quatro ligantes, e em função do número de ligantes a nomenclatura é feita com os prefixos mono, bis, tris ou tetraquis. Atualmente os complexos mais estudados são os tris, pois apresentam maior eficiência de emissão que os complexos mono e bis. Os complexos tetraquis são mais estáveis termicamente e em certos casos apresentam maior eficiência de emissão do que os complexos tris, contudo, apresentam maiores dificuldades nas rotas de síntese.^{47,48}

Estruturalmente as β -dicetonas são compostos orgânicos que contém dois grupos carbonilas separados por um átomo de carbono (posição β de uma em relação à outra) ligado a outros dois grupos substituintes R alquila ou arila: $R'-CO-CH_2-CO-R''$. Este átomo de carbono ($-CH_2-$) é designado como α -carbono. Na maioria das β -dicetonas os grupos substituintes presentes no α -carbono são átomos de hidrogênio. Entre os diversos exemplos de compostos

α -substituídos, os trabalhos sobre os complexos deste ligante com íons TR^{3+} estão focados em moléculas onde os substituintes R' e R'' normalmente usados são grupos alquila.

A β -dicetona mais simples é a acetilacetona (Hacac), onde os substituintes em ambas carbonilas são grupos metila (CH_3). Todas outras β -dicetonas podem ser consideradas derivações da acetilacetona, por meio de substituições dos grupos CH_3 por outros grupos orgânicos. Diversos estudos têm mostrado que β -dicetonas possuem alto coeficiente de absorção de radiação ultravioleta. São ligantes considerados como de alta eficiência quântica quando em complexos de íons de terras raras TR^{3+} , pois transferem energia eficientemente para o metal, que por sua vez apresentam emissões com alto grau de pureza de cor¹⁴.

A alta estabilidade de quelatos com esse tipo de ligante é conferida, não só, pelo fato do ligante fazer duas ligações com o átomo de metal central, também, porque esse ligante possui ligações simples e duplas distribuídas alternadamente, (e planaridade), o que acarreta em uma deslocalização e distribuição uniforme da densidade eletrônica apresentando, estrutura estável por ressonância⁴⁹.

Os β -dicetonatos de terras-raras não são geralmente higroscópicos, com exceção dos complexos tris. Os complexos tris podem se coordenar com uma, duas ou até três moléculas de água, resultando em complexos com coordenação sete, oito ou nove. O mais comum desses complexos hidratados são di-hidratados. Não é possível a obtenção de complexos tris- β dicetonatos anidros por síntese em solução aquosa, exceto quando executada uma etapa de secagem no forno a alto-vácuo. Após a desidratação, os complexos anidros começam a absorver a água da atmosfera e tornar-se hidratados novamente. A tendência para formar hidratos é mais forte quando os complexos têm ligantes fluorados, como por exemplo, $[TR(tta)_3]$, devido ao caráter de ácidos duros ser maior nesses ligantes. A supressão da luminescência por moléculas de água é inversamente proporcional à diferença de energia entre o estado fundamental e o estado emissor do íon TR^{3+} . A diferença de energia entre o estado luminescente fundamental e o estado emissor é de aproximadamente 10.200 cm^{-1} para o Yb^{3+} , 12000 cm^{-1} para o Eu^{3+} , e 15000 cm^{-1} para o Tb^{3+} . Os estados excitados de Eu^{3+} e Yb^{3+} podem ser suprimidos pela terceira

harmônica do oscilador OH, e o estado excitado de Tb^{3+} pela quarta harmônica⁴⁹.

Dessa forma, como a intensidade da luminescência é proporcional ao rendimento quântico de luminescência (a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos pelo ligante) e também à quantidade de luz absorvida, uma absorção fraca resulta evidentemente numa luminescência fraca. Contudo, sabe-se que a transferência de energia para os íons terras-raras pode ser intensificada eficientemente quando se usam ligantes ou matrizes apropriados⁵⁰⁻⁵³ ou quando se substituem moléculas supressoras de luminescência como os osciladores -OH.

O avanço nos últimos anos no desenvolvimento de novos materiais luminescentes, o projeto (design) de novos materiais baseados em sistemas Polímero:Lantanídeo para aplicação em diversas áreas qualificam esses sistemas dopados de extrema importância visando a melhoria e a avaliação das propriedades luminescentes, térmicas, em comparação com sistemas já existentes.

3.3. Polímeros como matrizes encapsuladoras de íons Ln^{3+}

Os polímeros tornaram-se juntamente com o ferro, e o vidro, uma das matérias-primas mais utilizadas pelo homem. O consumo de polímeros aumentou muito desde o seu aparecimento no mercado, devido às suas excelentes características físicas e químicas, possuindo uma quase infinidade de aplicações possíveis, aliadas ao seu baixo preço.

A utilização de matrizes poliméricas traz a vantagem de se promover outras propriedades no material que sejam típicas do polímero. Materiais plásticos ou elásticos possuem desempenho tecnológico diferenciado devido às propriedades viscoelásticas que podem ser exploradas em diferentes aplicações. Como encapsuladora do complexo precursor luminescente atua como matriz de imobilização do complexo aumentando a sua estabilidade térmica, e por interação química pode também atuar como uma antena, co-sensibilizando e intensificando a emissão monocromática proveniente das transições 4f-4f, características dos íons terras raras. A energia absorvida pela parte orgânica pode ser transferida ao íon metálico, resultando em bandas de

emissão intensas na região do visível com grande deslocamento “Stokes” e, geralmente, tempos de vida mais longos que o complexo tal qual. Em consequência, polímeros dopados são matrizes promissoras como dispositivos eletroluminescentes e materiais optoeletrônicos⁵⁴⁻⁶¹.

Parra e colaboradores⁵⁷ doparam o polímero poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) com $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Um significativo aumento da eficiência quântica foi observado para o complexo de európio depois de inserido no polímero, mostrando que a matriz atuou como um eficiente co-sensibilizador para os centros luminescentes de Eu^{3+} . O estudo dos filmes compósitos com diferentes concentrações de complexo mostrou um efeito de supressão da luminescência para concentrações acima de 5% (m/m) complexo/ PHB.

Liu et. al.⁶² inseriu complexos de európio β -dicetonados como, $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ em uma matriz polimérica de poli[1-(2-oxo-1-pirrolidinil)etileno] (PVP). Os resultados mostraram uma boa dispersão dos complexos β -dicetonados na matriz polimérica, como também evidências de que as moléculas de água dos complexos foram parcialmente substituídas pelo grupo carbonila do polímero de PVP.

Estudos recentes demonstraram que uma matriz de policarbonato aumentou de 100°C a estabilidade térmica do complexo luminescente de európio, quando dopado com o complexo precursor. Também há evidências de que uma blenda de poli(N-vinilcarbazol) (PVK) com polímero luminescente a base de complexo de európio formou filmes flexíveis de maior resistência mecânica quando comparado ao PVK dopado diretamente. Esses filmes em particular podem ser testados por propriedades eletroluminescentes pois são termicamente resistentes^{54,63}.

Polímeros com o PHB se degradam no meio ambiente. Podemos definir a degradação como o resultado de interações complexas de efeitos sinérgicos de radiação, temperatura e umidade conjuntamente a outros fatores ambientais. Qualquer processo degradativo é resultante da interação do material polimérico com o ambiente que o rodeia, alterando a estrutura desse material e das suas propriedades mecânicas, elétricas, químicas ou térmicas. Os efeitos desta degradação são observáveis desde processamento, durante a sua vida útil e também quando o polímero deixou de cumprir a função para a qual foi sintetizado, tendo de ser reciclado ou sujeito a descarte.

Durante os últimos anos, o estudo da degradação e estabilização de polímeros tornou-se um tema de especial importância, pois por um lado queremos desenvolver e melhorar o comportamento e as propriedades dos polímeros, por outro lado queremos produzir polímeros degradáveis, com o intuito de preservar o meio ambiente.

Com isso a importância de entender a estabilidade térmica e fotoluminescente, assim como o tempo de vida útil de polímeros luminescentes também se torna um fator primordial no desenvolvimento de materiais luminescentes à base de polímeros e terras raras.

Garcia-Torres e colaboradores estudaram polímeros com uma estrutura simples, porém diferentes nos grupos funcionais das cadeias. Observaram que os substituintes diferentes (fenil, fluoro, ciano e éster) com os íons de Eu (III) e, apresentaram diferenças nas propriedades luminescentes dos materiais híbridos resultantes. Em todos os casos, a interação entre o polímero e o complexo de európio foi observada. A interação foi suficientemente forte para conduzir a uma variação nas propriedades fotoluminescentes dos filmes dos sistemas luminescentes. O sistema luminescente baseado em poli(fluoreto de vinilideno) PVDF mostrou uma redução do rendimento quântico para ($\phi = 24\%$), por outro lado um significativo aumento neste parâmetro ($\phi \leq 73\%$) foi observada para os outros materiais comparados com o valor do complexo precursor ($\phi = 30,5\%$). Este resultado indicou que, enquanto alguns polímeros podem interagir com o complexo, atuar como antenas e transferir a energia para os íons de Eu (III), outros podem suprimir a luminescência do complexo.

Os valores de eficiência quântica (η) demonstraram que quando o complexo de európio é incorporado nas microcavidades da matriz polimérica, os íons de Eu (III), exibem diferentes ambientes locais, devido à influência dos polímeros circundantes. Neste sentido, os autores sugeriram que quanto maior é a eficiência quântica maior é o distúrbio. Ocorreram mudanças na simetria de esfera de coordenação para os íons de Eu (III) nos sistemas luminescentes à base de polimetacrilato de metila (PMMA) e poliestireno (PS) em comparação com o complexo precursor puro. No entanto, quando incorporado nas microcavidades de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e polianilina (PAN) as desordens são muito pequenas. Os autores atribuíram os resultados à maior rigidez e as microcavidades de maior tamanho no PMMA e PS acomodando o

Eu (III) com mais facilidade. Com isso, os diferentes polímeros influenciam claramente a o ambiente de coordenação dos íons Eu (III), influenciando nas probabilidades de transferência de energia e, conseqüentemente, nas propriedades fotoluminescentes ²⁴.

Chen e col. estudaram polímeros funcionalizados com β -dicetonas de európio⁶⁴. Foram sintetizados complexos de β -dicetonas de európio macromoleculares a partir de caprolactona, e, confeccionados filmes dopados em copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA). Os resultados mostraram que a absorção do estiramento do grupo carbonila da caprolactona C=O em 1730 cm^{-1} e a absorção do estiramento do grupo OH em 3440 cm^{-1} não foram alteradas, indicando que esses grupos não participaram na coordenação do íon de Eu^{3+} . Por outro lado, as bandas em 1694 cm^{-1} e 1671 cm^{-1} sofreram um forte decréscimo de intensidade indicando que o grupo carbonila C=O do ligante dbm foi convertido de forma cetônica em forma enólica, indicando participação na coordenação do íon de Eu^{3+} .

Esses resultados mostraram que os grupos β -dicetonas no final da cadeia de um macroligante obtido a partir de caprolactona, coordenaram com íon de Eu^{3+} , numa forma de coordenação bidentada, formando um complexo polimérico. As curvas TGA dos filmes de EVA dopados não apresentaram perda de massa na região de 120 a $200\text{ }^\circ\text{C}$, indicando ausência de hidratação do complexo após a reação de dopagem. Os resultados encontrados implicam que o complexo Eu (III) foi incorporado na matriz polimérica de EVA por interação química entre o complexo de Eu^{3+} e os átomos de oxigênio do polímero de EVA, além de não alterar a estabilidade térmica do polímero com a dopagem de 1%.

Chen et al., e Hiang et al.^{64,65} estudaram a estabilidade fotoluminescente induzida por UV em sistemas de PVP, PS e PMMA dopados com $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{tppo})_2$ em fibras preparadas por eletrofiação.

Pode ser visto que a intensidade da transição ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_2$ no espectro de emissão diminuiu com o aumento do tempo de exposição; as intensidades de emissões dos sistemas Eu / PMMA e Eu /PVP exibiram decréscimos maiores do que a do complexo de Eu(III).

Porém, Zhang et al. observaram⁶⁶ que a intensidade do sistema Eu / PS realmente aumenta com aumento do tempo de exposição. Os autores sugerem

que, o polímero PS fornece um ambiente rígido para o complexo puro reduzindo a energia de vibrações dos ligantes e colisões intermoleculares de complexos. A molécula rígida de PS protege o complexo de decomposição sob irradiação na região do UV. Neste trabalho, os autores sugeriram que o acréscimo da intensidade com o tempo de exposição em Eu/ PS pode ser atribuído à modificação óptica dos defeitos superficiais. Na preparação deste material, alguns defeitos de superfície estão envolvidos entre o complexo puro e PS, que geralmente atuam como canais de relaxamento não radiativos. Sob exposição à radiação UV, os defeitos são gradualmente modificados, fazendo com que ocorra acréscimo da fotoluminescência.

Gibelli et al.⁶⁷ estudaram o efeito de sensibilização de fotoluminescência do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dbm})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, dopados em misturas de poli(metacrilato de metila) e poli(glicoletilênico), PMMA/PEG. Os resultados de TGA indicam que o precursor do complexo de Eu^{3+} é imobilizado na matriz polimérica por meio da interação entre o complexo e os átomos de oxigênio do polímero de PMMA. O comportamento térmico desses sistemas luminescentes é semelhante ao do polímero não dopado. O espectro de emissão dos sistemas luminescentes registrados à temperatura ambiente exibem as transições intraconfiguracionais ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) características do íon de Eu^{3+} . A eficiência quântica de emissão do íon de Eu^{3+} aumentou significativamente nos filmes dopados, indicando uma interação eficaz entre o complexo de Eu^{3+} e a matriz polimérica. Além disso, os autores sugerem uma substituição das moléculas de água na primeira esfera de coordenação e uma co-sensibilização de luminescência eficiente dos íons de $\text{Eu}(\text{III})$.

Nesse sentido o presente estudo visa obter matrizes poliméricas luminescentes de PCL, PS e PC encapsuladoras de íons európio, apresentar os efeitos que a matriz polimérica exerce sobre as propriedades do complexo bem como de forma inovadora identificar o desempenho desses novos materiais na estabilidade térmica e fotooxidativa.

4) MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os materiais utilizados para a realização da síntese do complexo de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foram:

- Cloreto de európio hexa-hidratado 99,9%, fórmula molecular $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com peso molecular de $366,41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ da empresa Sigma-Aldrich.
- Tenoiltrifluoroacetona 99,9%, fórmula molecular $\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_3\text{O}_2\text{S}$ com peso molecular de $222,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ da empresa Sigma-Aldrich.
- Hidróxido de amônio P.A, fórmula molecular NH_4OH com peso molecular de $35,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ da empresa Synth.
- Álcool etílico P.A, fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ com peso molecular de $46,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ da empresa Vetec.
- Becker de vidro 400 mL da empresa Pyrex.

Os materiais utilizados para a realização da síntese dos filmes poliméricos dopados com complexo de európio foram:

- Acetona P.A, com fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ com peso molecular de $58,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ da empresa Merck.
- Vidraria em geral da empresa Pyrex.
- Placa Petri de vidro da empresa Pyrex.

Os polímeros utilizados para obtenção das matrizes dopadas com complexos de európio foram:

- 1) Policaprolactona (PCL) fornecido como PCL - Sigma-Aldrich com $\text{MM}=90000$.
- 2) Policarbonato (PC) fornecido como PC Makrolon – Bayer com $\text{MM}=80000$,
- 3) Poliestireno (PS) fornecido como PS com $\text{MM}=192000$ - Sigma-Aldrich

4.2. Métodos

Neste trabalho as atividades experimentais foram divididas em quatro partes; a síntese do complexo β -dicetonato de Európio $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, e dos sistemas luminescentes polímero: $\text{Eu}(\text{tta})_3$ a caracterização destes sistemas, o estudo das suas propriedades luminescentes, as propriedades físico-químicas e a interação entre os sistemas poliméricos e o complexo precursor $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Avaliação da estabilidade térmica e fotoestabilidade dos sistemas luminescentes polímero: $\text{Eu}(\text{tta})_3$.

4.2.1. Síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

O complexo de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foi sintetizado a partir da adição de uma solução aquosa de NH_4OH ($6,0 \text{ molL}^{-1}$) em uma solução contendo cerca de 6,7 g (0,03 mol) do composto Htta (tenoiltrifluoroacetona) em 30 ml de etanol. Logo após essa solução foi adicionada lentamente em uma solução aquosa com cerca de 30 mL de H_2O contendo o cloreto de európio hexa-hidratado $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sob agitação magnética e aquecimento de ($\sim 50^\circ\text{C}$) 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 de 60% seguindo-se o fluxograma apresentado na Fig.3⁶⁸.

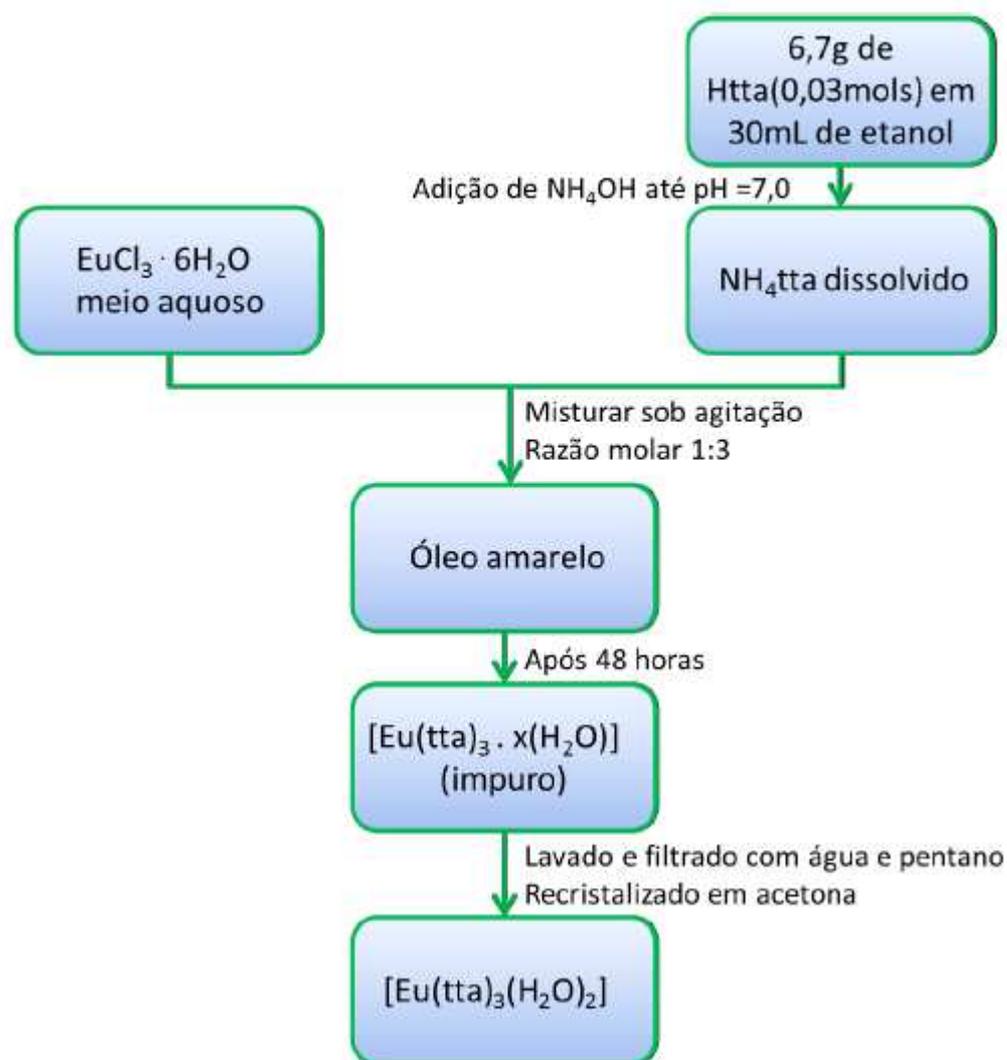


Figura 3: Esquema ilustrativo da obtenção do complexo precursor de európio.
 Fonte : Leonardo Marchini – Dissertação de mestrado IPEN, 2013⁶⁸

4.2.2. Síntese dos sistemas luminescentes Polímero:Eu(tta)₃

Os sistemas luminescentes foram preparados pela dissolução dos polímeros em tetrahidrofurano (THF) ou Clorofórmio e o complexo, em acetona nas devidas proporções (x% x=1,2,5,7,10, ou 15). As soluções homogêneas foram aquecidas até 40°C por 10 minutos e, pelo método de “derramamento” (casting) foram preparados filmes dos sistemas luminescentes, seguidos de

evaporação do solvente por volta de 60 °C, obtendo-se um filme de espessura média 100µm.

4.2.3. Espectroscopia de Absorção Molecular na região do infravermelho

O estudo do espectro de absorção na região do infravermelho das moléculas permite relacionar a absorção (ou ausência de absorção) em certas regiões de frequência, com a existência de grupos vibracionais específicos. Assim, o estudo do espectro torna possível concluir que certos grupos funcionais se encontram presentes e outros foram deslocados por modificação de sua estrutura na amostra. Os espectros na região de absorção no infravermelho (IR) foram obtidos por absorvância a partir dos filmes dos materiais luminescentes. No caso do $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, o complexo foi misturado com KBr (2:100), 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.

4.2.4. Análise de Termogravimetria

A análise de termogravimetria submete um material a um programa de temperatura e atmosfera controladas com o que se avalia sua estabilidade e sua decomposição. A análise de termogravimetria (TGA) é obtida em uma termobalança SDTA-822 (Mettler Toledo) utilizando-se amostras de cerca de $5 \pm 0,1\text{mg}$, sob fluxo de nitrogênio (50 mL min^{-1}), na faixa de temperatura de 25 a 700 °C sob taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . Localizado no CQMA-IPEN.

4.2.5. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial refere-se à investigação das propriedades entálpicas de uma substância ou material sob um programa de temperatura e atmosfera controladas. O programa de aquecimento utilizado no DSC foi de aquecimento de -20 a 220 °C, na velocidade de aquecimento de 10 °C min^{-1} , em atmosfera de N_2 . Em ambos os casos foram utilizados cerca de 10mg de amostra para cada ensaio em cápsula de alumínio de 40µL. Foi utilizado o sistema de Análise Térmica Mettler-Toledo, DSC822e com programa de análise Star Software. Localizado no CQMA-IPEN.

4.2.6. Espectros eletrônicos de emissão e excitação

Os espectros de emissão foram obtidos com excitação monitorada em λ_{exc} 350 nm, banda relativa a absorção do ligante S-S₀.

As curvas de decaimento das emissões foram obtidas usando uma lâmpada pulsada de xenônio de 150 W até 11 ms. As fendas de emissão e excitação foram usadas com aberturas entre 0,3 e 1 nm. Fluorímetro utilizado foi o da Departamento de Química da UNESP Ribeirão Preto sob responsabilidade do Prof. Oswaldo Serra.

Os espectros eletrônicos de excitação e emissão, dos complexos, à temperatura ambiente (~300K ou 25°C), no intervalo espectral de 450 a 720 nm, foram obtidos em um espectrofluorímetro, SPEX-FLUOROLOG 2, com monocromadores duplos 0,22 m do tipo SPEX 1680, utilizando-se uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de radiação. Todo o aparato foi controlado por um sistema do tipo DM3000F.

No estudo espectroscópico verifica-se se o sistema estudado apresenta uma boa intensidade de emissão. Os espectros de emissão serão obtidos usando-se alinhamentos, fendas e comprimento de onda de excitação, semelhantes para todas as amostras.

Nos espectros de emissão analisam-se as transições características do íon európio ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, J = 0-4), verificando-se a intensidade de luminescência.

4.2.7. Medidas do tempo de vida

As curvas de decaimento de luminescência foram registradas à temperatura ambiente. Para tal utilizou-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro com fonte de excitação e uma lâmpada pulsada de xenônio de 150W. Todos esses aparatos foram controlados por um sistema do tipo DM3000F.

4.2.8. Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

As determinações dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos complexos preparados, foram efetuadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP (IQ-USP) – São Paulo, utilizando-se um microanalisador Perkin-Elmer CHN 2400.

4.2.9. Titulação complexométrica

As porcentagens em massa dos íons Eu^{3+} nas amostras foram obtidas por titulação complexométrica, utilizando-se uma microbureta com solução de EDTA 10 mmol.L^{-1} como complexante e com alaranjado de xilenol como indicador. Uma massa de aproximadamente 10 mg do composto de coordenação (insolúvel em solução aquosa) foi dissolvida com HNO_3 , que então foi aquecida para eliminar o excesso de ácido. À solução resultante foram acrescentados 5 mL de solução tampão ácido acético/acetato ($\text{pH} = 4,5$), uma gota de piridina e cerca de 10 mg de indicador, conforme descrito na literatura^{54,55}.

4.2.10. Teste de estabilidade térmica

A partir de filmes obtidos dos diferentes polímeros dopados com complexo foram cortadas amostras para exposição em estufa Fanem à temperatura de $150 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes períodos de tempo. A cada período foi retirada uma amostra para os testes de caracterização e avaliação dos efeitos da temperatura nas propriedades do filme luminescente.

4.2.11. Teste de estabilidade fotooxidativa

A partir de filmes obtidos dos diferentes polímeros dopados com complexo foram cortadas amostras para exposição em câmara escura sob lâmpada de UV em comprimento de onda de $\lambda = 330 \text{ nm}$ por diferentes períodos de tempo. A cada período foi retirada uma amostra para os testes de caracterização e avaliação dos efeitos da radiação UV nas propriedades do filme luminescente.

5) RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Complexo de európio [Eu(tta)₃(H₂O)₂]

5.1.1. Titulação complexométrica e análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

Os dados de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) e da titulação complexométrica (Tab. 1) mostraram que o complexo sintetizado e utilizado neste trabalho como dopante possui estequiometria [TR(β -dicetonatos)₃(H₂O)_x], onde TR³⁺ = Eu³⁺ e β -dicetonatos = tta⁻ (tenoiltrifluoroacetato). Os complexos obtidos apresentaram razão molar TR/ligante = 1/3, evidenciando que os íons terras raras se encontram na sua forma trivalente TR³⁺ e que estes íons estão coordenados a todos os grupos de ligantes e todos os ligantes estão desprotonados conforme literatura⁵⁷.

A insolubilidade dos complexos de TR³⁺ em solução aquosa dificulta a utilização da técnica de caracterização por titulação complexométrica. Desta forma, a alternativa encontrada para usar a titulação com EDTA foi solubilizar o complexo de terra rara com ácido forte (HNO₃) com o objetivo de protonar os grupos bidentados do ligante β - dicetonato (tenoiltrifluoroacetato, tta⁻), em pH a aproximadamente 1, destruindo assim o complexo.

Tabela 1: Valores calculados e experimentais da titulação complexométrica do complexo de európio e da análise elementar para Carbono e hidrogênio.

Complexo	%C	%H	TR
	Cal. /Exp.	Cal. /Exp.	Cal./Exp.
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	33,85/33,9	1,89/1,92	17,85/15,4

5.2. Sistema Luminescente PCLE-x(%)

A poli(ϵ -caprolactona), PCL, é um polímero semicristalino, tenaz e flexível, possui baixa temperatura de transição vítrea, T_g entre -60 e -70 °C, e funde-se a cerca de 60 °C, apresentando propriedades mecânicas e grande potencial para uso como biopolímeros. Apresenta também excelente biocompatibilidade assim, proporcionando aplicações nos campos biomédico e farmacêutico. A PCL apresenta boa solubilidade em solventes orgânicos e pode ser degradado enzimaticamente.

Além disso, entre as diversas matrizes poliméricas, a PCL é uma das candidatas ideais para serem usados como matriz para os complexos lantanídeos, devido à presença de heteroátomos na estrutura polimérica com pares de elétrons deslocalizados a fim de interagir com o complexo. A estrutura proposta do sistema PCLE-x% está representada na Fig.4 e será ao longo do trabalho, designada com a sigla PCLE-x%.

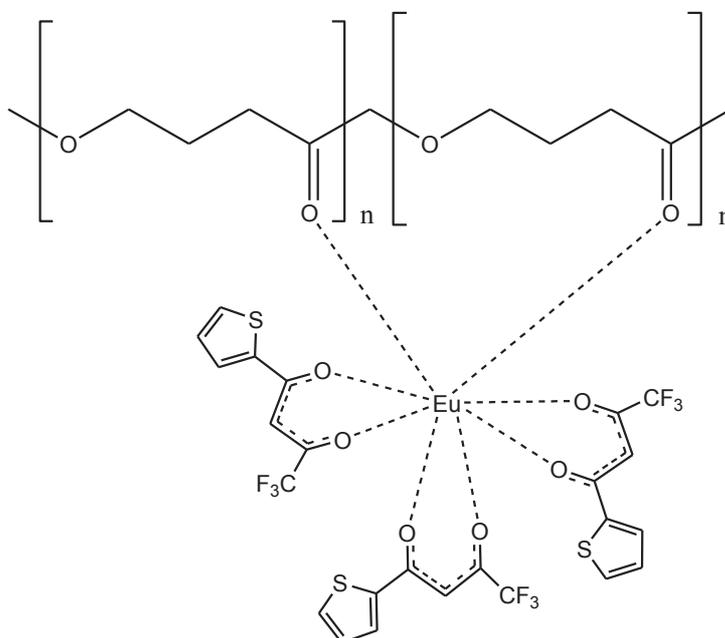


Figura 4: Estrutura proposta para o sistema luminescente PCLE

5.2.1. Caracterização dos filmes de PCLE-x(%) por análise no infravermelho

Os filmes foram inicialmente caracterizados por espectroscopia de absorção no infravermelho de acordo com os registros apresentados na Fig. 5.

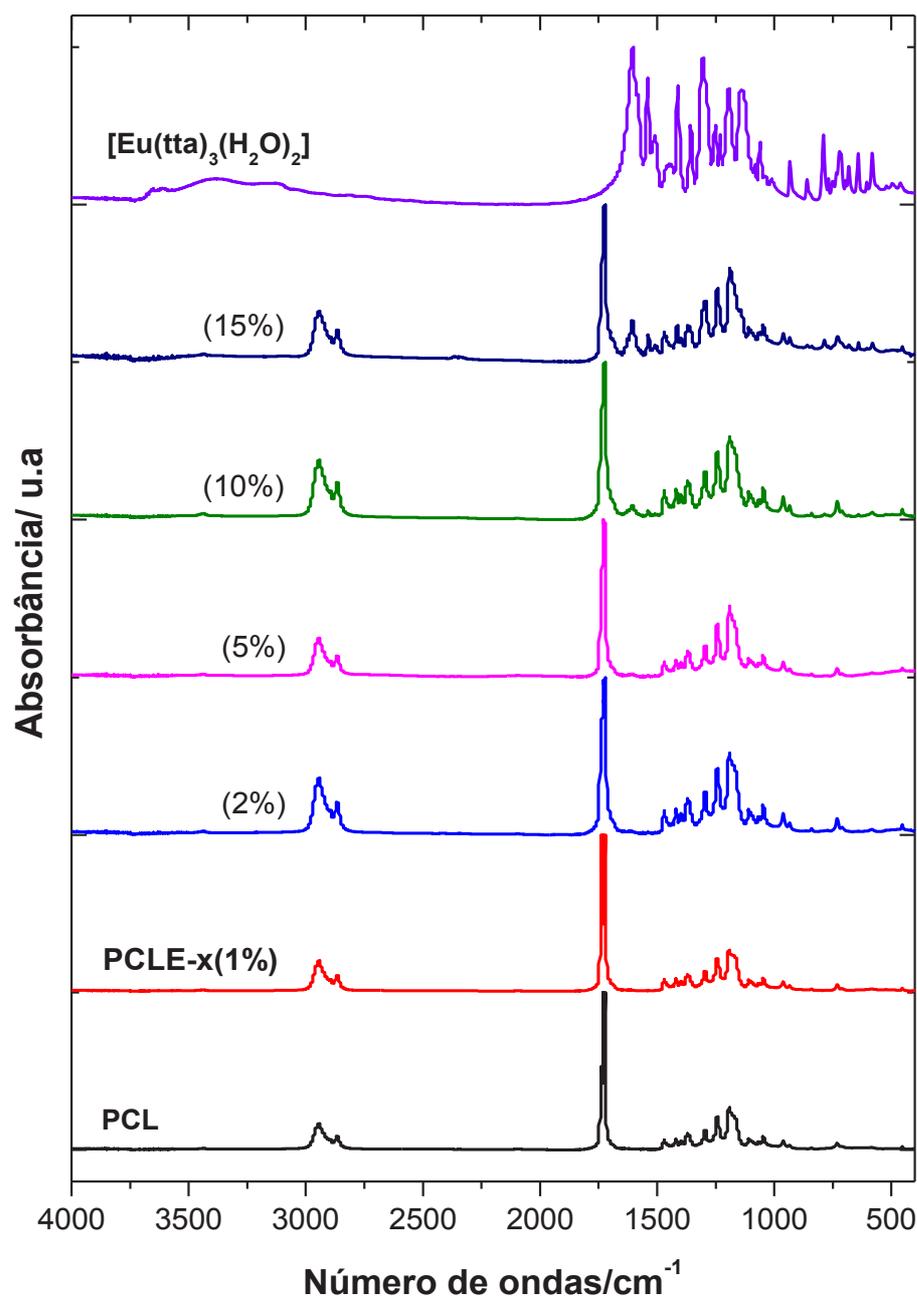


Figura 5: Espectros de absorção na região do infravermelho do precursor; e do sistema luminescente PCLE-x% (x= 1, 2, 5, 10 e 15).

A banda atribuída ao grupo tiofeno do HTTA em 1587cm^{-1} referente ao anel aromático não aparece em todos os sistemas luminescentes. A ausência de bandas de absorção por volta de $1725 - 1709\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao modo de estiramento simétrico ($\nu_s\text{C=O}$) das formas *cis* e *trans* dicetona, evidencia a ausência da forma cetônica e confirma a presença da forma enólica referente ao complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

A ausência da banda de absorção atribuída aos modos vibracionais do H_2O no complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ identificados na região $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (ν_s e ν_{as} OH) indicam que os sistemas luminescentes PCE-x(%) são desidratados. Foram identificadas também nos sistemas luminescentes PCE-x(%) bandas nas regiões de 933 cm^{-1} ν (C=C + C=O) e 1139 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{CF}_3)$ correspondentes à presença do ligante tta^- no sistema luminescente.

É importante lembrar que a distância entre as carbonilas vai depender do grau de enovelamento das cadeias amorfas do polímero, favorecendo ou não a coordenação.

No caso do sistema PCLE-x(%), é importante analisar a região do espectro entre $1800\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$. É interessante observar as alterações na absorção C=O referentes ao PCL e ao complexo de európio. As alterações espectrais para cada componente de pico estão expostos na Fig. 6.

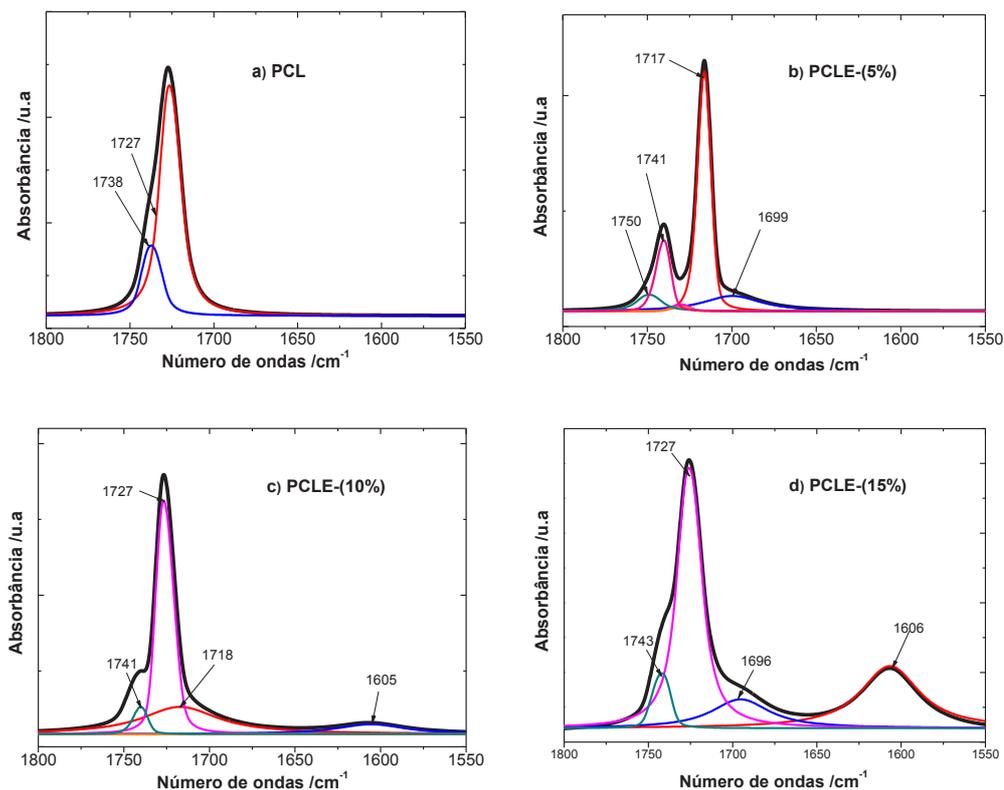


Figura 6: Ajuste Gaussiano-Lorentziano para os espectros de FTIR do PCLE-x(%) na região 1800-1550 cm⁻¹.

Durante o processo de montagem, as posições dos picos do amorfo e cristalino, para 1738 e 1727 cm⁻¹, respectivamente, enquanto que as larguras e as formas são variadas para ajustar os dados experimentais. É evidente que a posição e área do espectro FTIR mudou gradualmente com o aumento da concentração de dopagem. Depois de 5% a posição do pico e a área de composição foram distintamente alteradas. O deslocamento da banda de C=O que se estende a partir de 1605 cm⁻¹ para o complexo β-dicetonato para posições em 1699, 1718 e 1696, cm⁻¹ em 5, 10 e 15%, respectivamente, contribui boas evidências de que o íon de metal é coordenado através dos átomos de oxigênio provenientes do PCL. As posições dos picos de contribuição de C = O de PCL também são modificadas. Nos casos de 10 e 25%, um pico por volta de 1605 cm⁻¹ decorrente de β-dicetona é exibida, indicando o excesso de complexo no sistema dopado.

5.2.1. Análise por Termogravimetria (TGA)

A Fig. 7 apresenta as curvas TG para os sistemas luminescentes estudados. As curvas de TG das amostras de PCL puro e dos sistemas luminescentes PCLE-x% (x=1,2,5,10 e 15), em nitrogênio (N₂) onde encontram-se na Fig. 3. Notam-se nos resultados, comportamentos diferentes entre os sistemas.

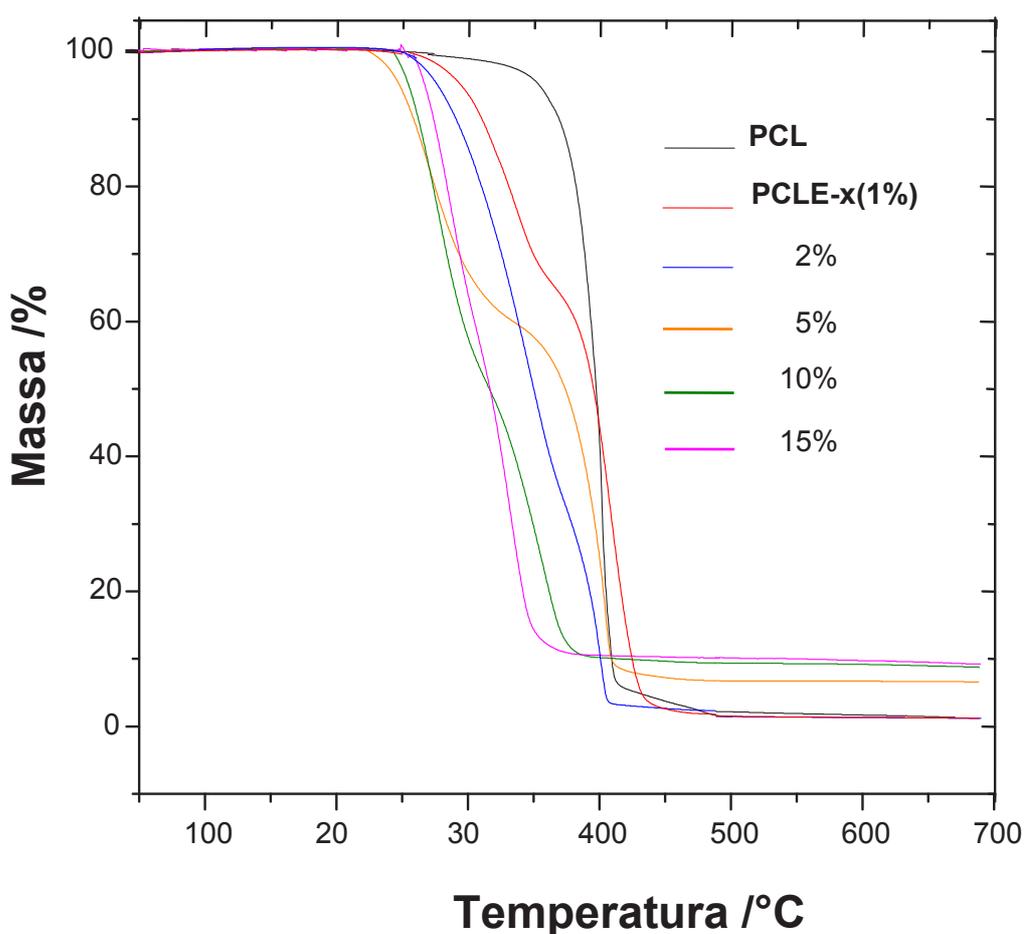


Figura 7: Decomposição térmica dos sistemas luminescentes PCLE-x% onde (x= 1,2,5,10 e 15).

Dependendo da concentração utilizada, mesmo em concentrações baixas, a presença do complexo no polímero provoca um deslocamento da faixa de temperatura de decomposição para valores menores. A temperatura de início de decomposição (T_{onset}) decresce de 375 °C do PCL não dopado para 325,

310, 295 e 280 °C, referente a PCLE-x% (x = 1, 2, 5, 10 e 15), respectivamente.

Nas curvas de decomposição (Figura 7) sob atmosfera de N₂, os dados de TGA, na região de 80 a 120 °C, não apresentaram nenhum evento de perda de massa relativo a perda das duas moléculas de água de [Eu(tta)₃(H₂O)₂]. Isso corrobora com as informações obtidas através da análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos sistemas luminescentes PCLE-x(%) que não apresentaram bandas características dos modos vibracionais da molécula de água (3500-3200 cm⁻¹) coordenada ao íon Eu³⁺, indicando que os sistemas luminescentes são anidros.

Persenaire e col.⁶⁹ mostram que a degradação do PCL ocorre a partir dos grupos hidroxilas terminais resultando na cisão aleatória de cadeias e formação de monômeros cíclicos ε-caprolatona.

Com base nos perfis das curvas de TG apresentados na Fig. 7, observa-se um evento de decomposição para o PCL com ponto de inflexão em 420 °C. Porém, Persenaire e col. constataram por termogravimetria de alta-resolução, (Hi-res TGA), que há uma pequena decomposição centralizada em 360 °C, composta de dois eventos 320 e 390°C. Pela técnica de TGA/FTIR foram identificados no primeiro evento (320-390°C): H₂O (3600-3400 cm⁻¹), C=O proveniente de ácidos carboxílicos em fase gasosa (1771 cm⁻¹), e CO₂ (2400-2300 cm⁻¹) indicando a pirólise das funções éster do PCL. No segundo evento de decomposição a 420 °C também são encontrados H₂O, ácidos carboxílicos e CO₂, entretanto foi encontrada uma forte absorção na região de 1736 cm⁻¹ correspondente a C=O de monômeros cíclicos ε-caprolactona. Para confirmar que não há a formação de monômeros cíclicos ε-caprolactona, também foi realizado uma varredura até 300 °C, com o intuito de evitar o início de decomposição do segundo evento. A partir das curvas de TGA/FTIR dos gases de decomposição do PCL, observou-se que não há nenhuma absorção referente a ε-caprolactona (1736 cm⁻¹), apenas foram encontrados as absorções provenientes de H₂O (4000-3400 cm⁻¹), C=O proveniente de ácidos carboxílicos em fase gasosa (1771 cm⁻¹), e CO₂ (2400-2300 cm⁻¹) proveniente de gás carbônico. Pela técnica de termogravimetria acoplada a espectrômetro de massa, (TGA/MS) não se distinguiu os subprodutos ácido hexenóico e

monômero cíclico ϵ -caprolatona, pois ambos apresentam números de massa molares similares e seus fragmentos iônicos devem ser os mesmos.

Outro ponto a se destacar é que há apenas um evento de decomposição no sistema luminescente PCLE-15% que pode ser atribuído a uma sobreposição do evento de decomposição do ligante e da cadeia polimérica.

Já nos sistemas 1, 2, 5 e 10% aparecem dois eventos de decomposição o primeiro em torno de 200°C que pode ser atribuído a decomposição inicial do ligante e o segundo que pode ser relacionada a reações de clivagem da cadeia via eliminação-*cis* e despolimerização a partir hidroxila terminal da cadeia polimérica[], resultando em uma desestabilidade da cadeia polimérica, junto com a decomposição final do ligante.

5.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A temperatura de fusão cristalina, da segunda varredura, T_{m2} , diminui em todos os sistemas luminescentes PCLE-x(%). A T_{m2} diminui de cerca de 4°C, no material dopado a 1%, em relação ao material não dopado, mas com tendência a aumentar conforme o acréscimo de dopante no sistema, ressaltado nas curvas de 2 a 15% (Fig. 8), ou seja, há influência da dopagem sobre a T_{m2} provocando o deslocamento da T_{m2} para temperaturas menores na concentração de 1%, porém com tendência a aumentar nas porcentagens 2 a 15%. Todas as curvas exibiram um perfil similar de fusão cristalina. O índice de cristalinidade revela que com o acréscimo da concentração de dopante a cristalinidade do sistema PCLE-x(%) decresce.

Um fato importante a se ressaltar é que acima de 5% de dopante a cristalinidade decresce bruscamente, indicando que a presença de complexo não coordenado restringe a formação de cristais na cadeia polimérica.

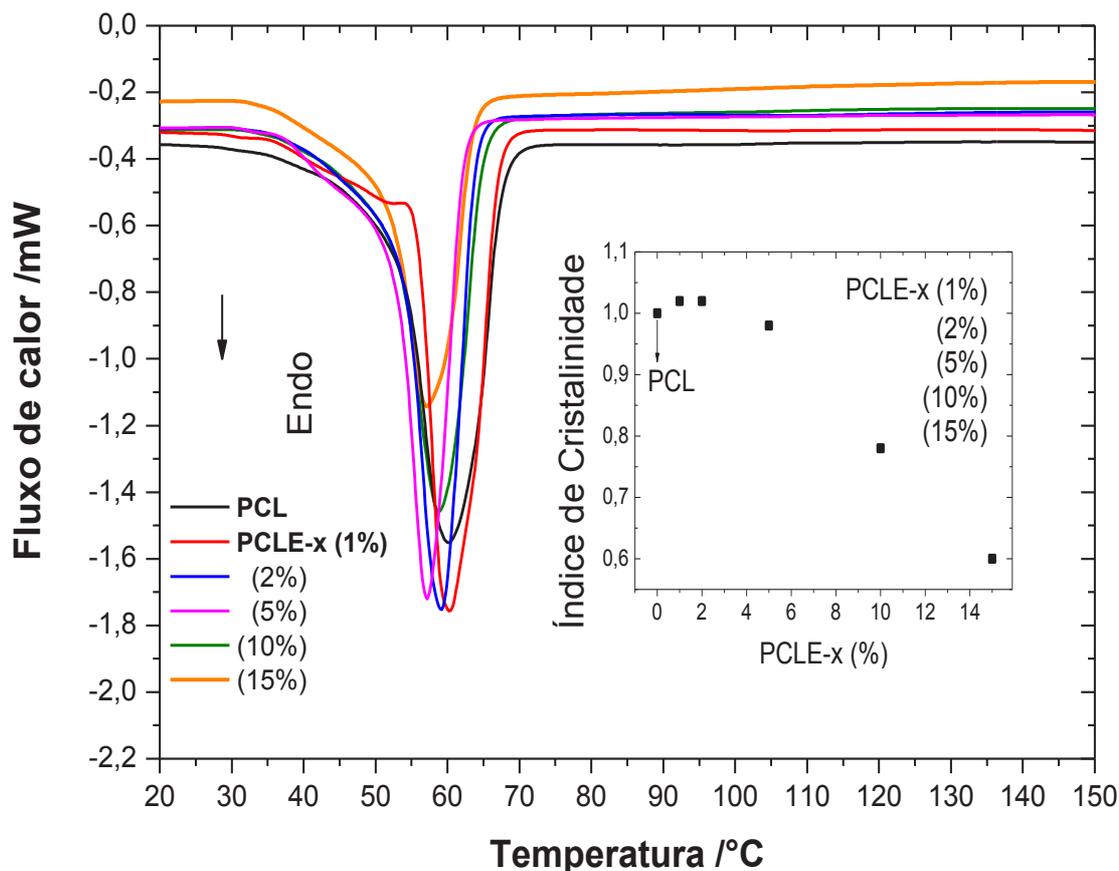


Figura 8: Curvas de DSC dos sistemas luminescentes PCLE-x% onde (x=1, 2, 5,10 e 15).

5.2.3. Estudo fotoluminescente dos sistemas PCLE

Os compostos contendo o íon Eu^{3+} (configuração $[\text{Xe}]4f^6$) têm sido amplamente estudados por apresentarem alta luminescência monocromática de cor vermelha ($\sim 614 \text{ nm}$)⁷⁰. A partir de seus espectros de emissão podem-se obter informações sobre o desdobramento do campo ligante, processos de transferência de energia e eficiência quântica do estado emissor. Os espectros exibidos pelos complexos de Eu^{3+} apresentam, principalmente, bandas oriundas das transições intraconfiguracionais, sendo que as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ apresentam intensidade muito baixa e dificilmente são observadas nos espectros dos compostos de coordenação.

Quando um espectro de emissão apresenta número de picos maior do que da regra $(2J+1)$ -componentes indica a presença de mais de um sítio de simetria para o íon metálico ou que o composto está impuro, por exemplo em sistemas dinucleares sem centro de inversão, ou mistura de isômeros, ou ainda o aparecimento de transições vibrônicas devido à interação dos níveis eletrônicos e estados de densidade fônons.

Os espectros de emissão dos sistemas luminescentes PCLE-x(%) foram registrados sob excitação em 370 nm, máxima intensidade de absorção, com o objetivo de observar a transferência de energia entre a parte orgânica polimérica-ligante-metal. Portanto, os espectros de emissão foram registrados no intervalo de 450 a 750, intervalo correspondente às transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde $J = 0-4$) provenientes do íon Eu^{3+} . Vale ressaltar que não foram observadas bandas largas oriundas referentes ao estado tripleto do ligante tta^- entre 420-550 nm indicando eficiente transferência de energia entre os estados tripletos da parte orgânica (polímero e ligante) e o íon Eu^{3+} . Adicionalmente, as bandas $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ também não foram observadas.

Observa-se em comparação na Fig. 6, que os espectros de emissão dos filmes contendo diferentes concentrações evidenciam 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 10 e 15%.

Os perfis das bandas de emissão referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-4$) quando comparadas ao complexo precursor mostram-se mais alargadas, o que pode ser atribuído ao efeito da distribuição de diferentes sítios em torno do ambiente químico do íon Eu^{3+} no polímero, produzindo alargamento não homogêneo das bandas de emissão, modificando os perfis espectrais dos sistemas luminescentes^{56, 57}.

Os sistemas luminescentes PCLE- 5% apresentaram maior intensidade luminescente, além de exibir bandas largas, indicando que o polímero age como um sensibilizador, propiciando a transferência de energia do ligante ao íon Eu^{3+} .

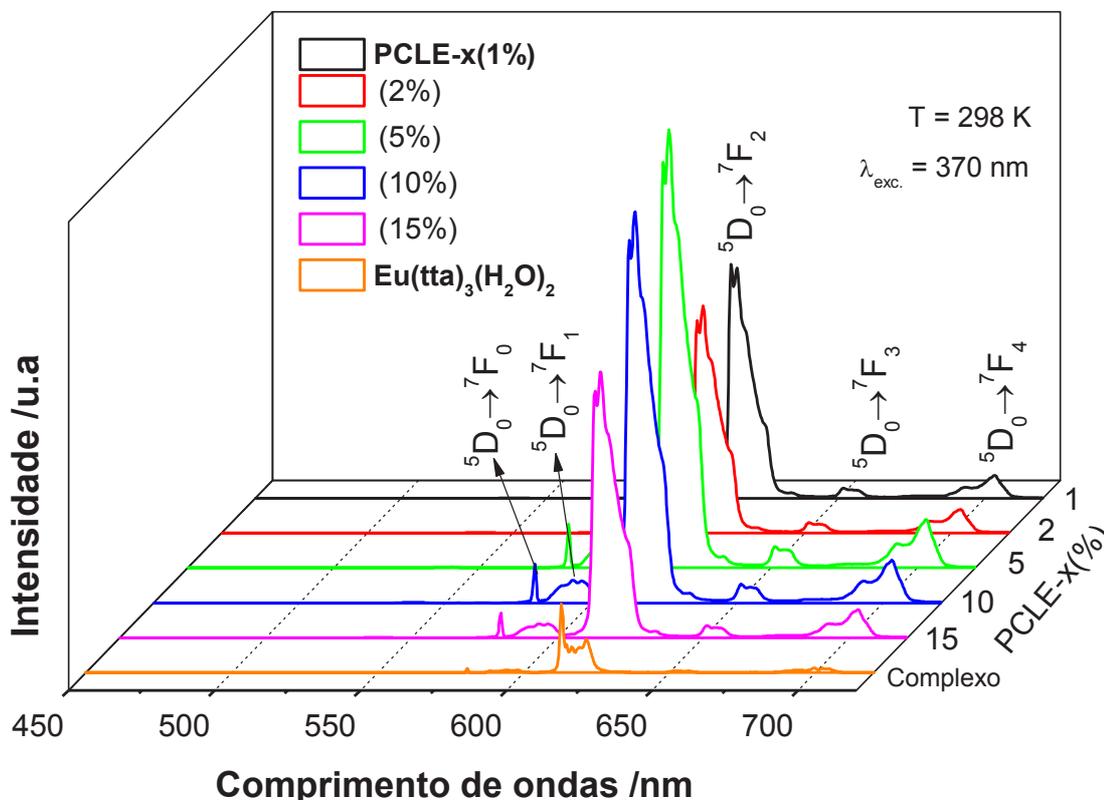


Figura 9: Espectro de emissão do PCLE-x(%) à temperatura de 298 K, com excitação em $\lambda_{exc.} = 370$ nm concentração de 1, 2, 5, 10 e 15%.

Assim como se observa na comparação na Fig. 9, os espectros, sob excitação em 370 nm, dos filmes a diferentes concentrações evidenciam o acréscimo de intensidade luminescente com o acréscimo de concentração do dopante, porém vale-se observar o efeito de supressão de concentração também acontece acima de 5% do agente dopante há um decréscimo de eficiência luminescente no caso da dopagem de 10 e 15%.

O espectro de excitação do sistema PCLE- x%, observado na Fig. 10, com excitação monitorada a 613 nm, na transição hipersensitiva do európio ⁵D₀ → ⁷F₂, apresenta as bandas de alta intensidade observadas no intervalo de 250 a 600 nm típicas do ligante tenoiltrifluoracetato envelopadas com transições do íon Eu³⁺.

Adicionalmente, observa-se no espectro de excitação dos sistemas luminescentes PCLE-x% à temperatura de 298 K, nas concentrações de 1, 2, 5, 10 e 15%, uma banda larga de absorção de alta intensidade centradas em 370nm, oriundas da parte orgânica do polímero e do ligante tta⁻.

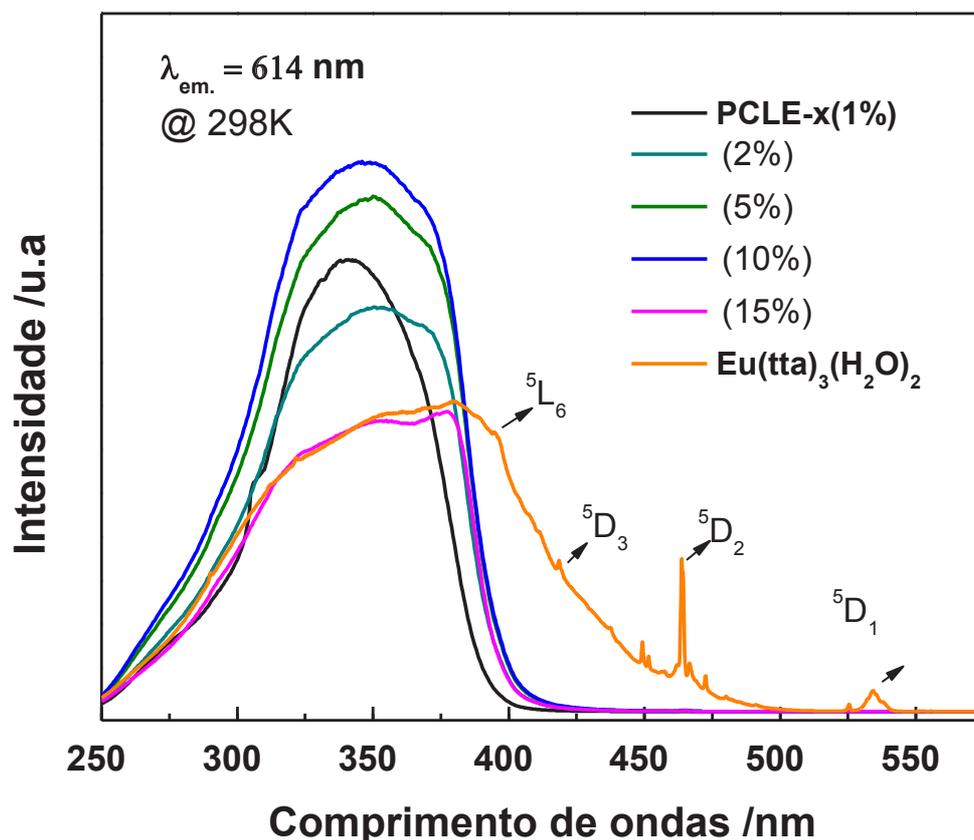


Figura 10: Espectro de excitação do PCLE-x(%) à temperatura de 298 K, monitorada na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon de Eu^{3+} em $\lambda_{\text{em.}} = 613 \text{ nm}$ concentração de 1, 2, 5, 10 e 15% e do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Os dados espectrais registrados para os sistemas luminescentes exibem uma banda larga e intensa na faixa espectral de excitação de 250 a 500 nm. Ademais, os perfis das bandas de absorção são também diferentes daquelas obtidas para o complexo hidratado sendo que a concentração a 10% a que apresenta maior intensidade. Este resultado indica que a incorporação do complexo propicia uma co-sensibilização de luminescência.

Os espectros de emissão dos sistemas luminescentes PCLE-x(%) foram obtidos na absorção de máxima intensidade observada em 370 nm, com o objetivo de observar a transferência de energia entre a parte orgânica polimérica-ligante-metal. Portanto, os espectros de emissão foram registrados no intervalo de 420 a 550nm, correspondentes às transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde $J = 0-4$) provenientes do íon Eu^{3+} . Vale ressaltar que não foram observadas bandas largas oriundas da fosforescência do ligante tta⁻ entre 420-550 nm indicando boa transferência de energia entre os estados tripleto da parte orgânica (polímero e ligante) e o íon Eu^{3+} . Adicionalmente, as bandas $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ também não foram observadas.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é muito útil para o estudo do ambiente em torno do íon Eu^{3+} , porque ambos estados não são degenerados, e apenas uma emissão pode ser obtida para cada sítio de simetria do íon Eu^{3+} .

Na Fig. 11 apresenta os espectros do sistema PCLE-x%, as bandas de transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ dos sistemas sem desdobramento quando perturbadas pelo campo ligante (polímero e contra-íon tta) em torno do Eu^{3+} . Isto confere ao íon Eu^{3+} um caráter de sonda local proporcionando um diagnóstico útil para informações sobre a homogeneidade de coordenação do íon Eu^{3+} .

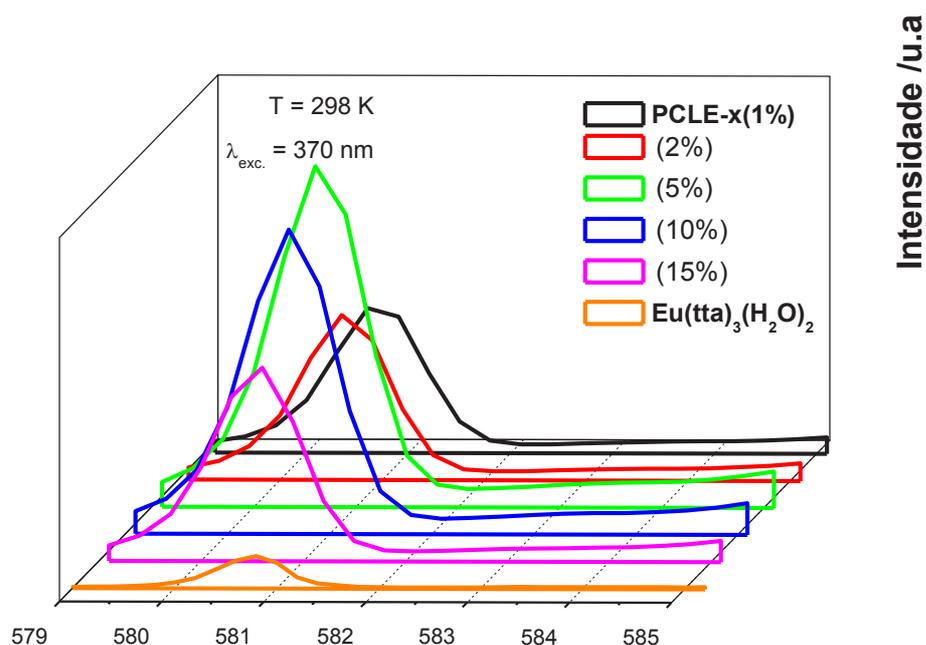


Figura 11: Espectro de emissão do PCLE-x(%) na região de transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, à temperatura de 298 K, com excitação em $\lambda_{exc.} = 370$ nm concentração de 1, 2, 5, 10 e 15%.

Como citado acima, no caso do íon Eu^{3+} , a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ envolve dois níveis não degenerados, e quando ocorre apenas um único pico não desdobrado no espectro de emissão, é possível inferir que o íon Eu^{3+} está contido em um sítio cuja simetria pertence aos grupos pontuais C_n , C_{nh} ou C_{nv} .

A chamada transição "hipersensível" ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é muito sensível ao ambiente em torno do íon Eu^{3+} . A mudança do perfil do pico referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e o alargamento das bandas com a inserção do complexo no polímero, Fig.12, sugerem que as moléculas do complexo se localizam em diferentes ambientes quando inseridos nos sistemas luminescentes PCLE-x(%) em comparação ao $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

Quatro picos podem ser observados para todos os sistemas luminescentes na região hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, monitorado a temperatura ambiente, como mostrado na figura 8. Com o acréscimo do complexo, há mudança nas intensidades relativas, mas não nas posições dos picos

correspondentes à mudança de comprimento de onda, para os sistemas luminescentes PCLE- x%.

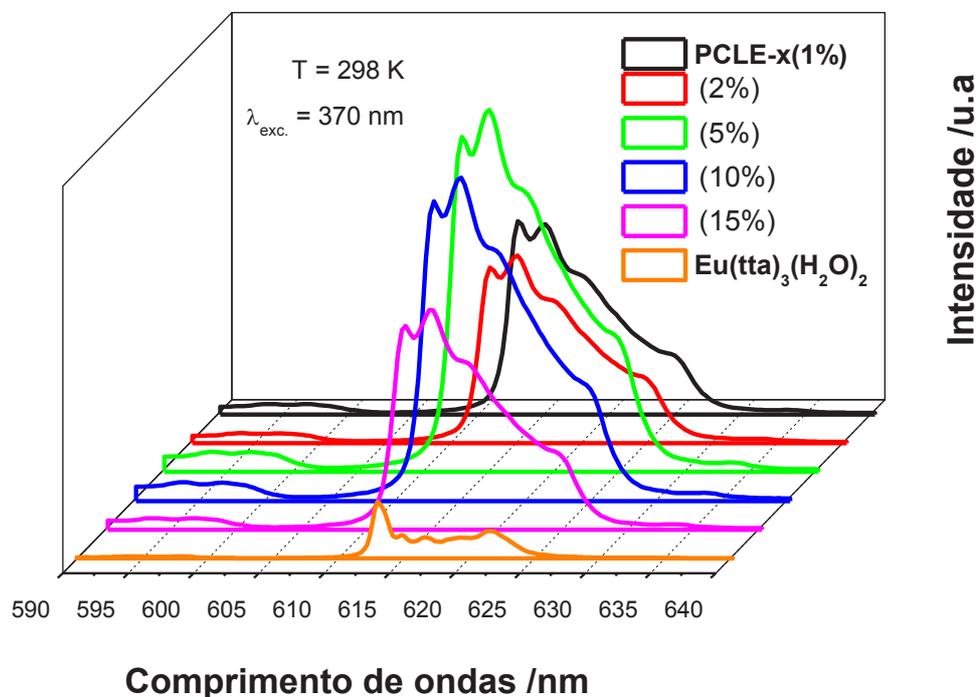


Figura 12: Espectro de emissão do PCLE-x(%) na região de transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, à temperatura de 298 K, com excitação em $\lambda_{exc.} = 370$ nm concentração de 1, 2, 5, 10 e 15%.

A contribuição da fosforescência pode ser avaliada através de um parâmetro denominado eficiência quântica fosforescente (η)⁷⁰. Este parâmetro é definido como a razão entre o número total de fótons emitidos pela molécula na forma de fosforescência e o número total de fótons absorvidos. O mesmo assume valores que variam entre zero e um, onde valores próximos da unidade indicam alta probabilidade da fosforescência acontecer. Uma molécula será significativamente fosforescente se sua eficiência quântica tiver magnitude considerável (entre 0,1 e 1). Mas η também pode ser definida em função das velocidades dos processos radiativos e não-radiativos de desativação de uma molécula excitada.

A eficiência quântica luminescente (η) do estado emissor 5D_0 do íon európio foi determinada com base nos espectros de emissão e tempos de vida luminescente (τ). O tempo de vida do estado emissor 5D_0 foi calculado através

de medidas experimentais de decaimento de luminescência. O tempo de vida (τ) do estado excitado depende da velocidade de todos os processos de relaxação radiativos e não radiativos do estado excitado.

As curvas de decaimento de luminescência dos complexos β -dicetonatos de TR^{3+} são normalmente ajustadas a uma curva de decaimento exponencial de primeira ordem Eq.1, (onde $I(t)$ é a radiação a tempo t depois que a radiação for extinta e τ é o tempo de vida de luminescência). Geralmente, os valores de tempo de vida mais curtos do estado de ${}^5\text{D}_0$ encontram-se nos complexos de európio hidratados, provenientes do forte acoplamento vibrônico entre os canais de desativação não radiativa dos osciladores $-\text{OH}$ presentes nas moléculas coordenadas de água e o nível emissor do íon Eu^{3+} . A remoção dessas moléculas de água ou a substituição destas por ligantes geralmente faz aumentar esse tempo de vida indicando que não existe outro canal de despopulação para o nível emissor ${}^5\text{D}_0$.^{21,55,70}

$$I(t) = I(0)\exp(-t/\tau)$$

Eq. (1)

A intensidade de luminescência, (I), das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=0-4$) pode ser expressa pela EQ. 2:

$$I_{i-j} = \hbar\omega_{i-j}A_{i-j}N_i \approx S_{i-j}$$

Eq. (2)

Onde i e j são os estados iniciais e os estados finais das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$, ($J=0-4$), respectivamente, $\hbar\omega_{i-j}$ é a energia de transição, A_{i-j} é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein, N_i é a população do estado emissor ${}^5\text{D}_0$ e S_{i-j} é a superfície da curva correspondente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$. As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ foram omitidas, pois não foram experimentalmente detectadas.

A transição permitida por dipolo magnético ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ($A_{0-1} = 50 \text{ s}^{-1}$) foi adotada como referência devido a sua intensidade ser praticamente insensível

ao ambiente químico em torno do íon $\text{Eu(III)}^{21,56}$. Os coeficientes experimentais A_{0-J} , foram determinados por meio da seguinte relação, Eq. 3:

$$A_{0J} = \left(\frac{I_{0J}}{I_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0J}} \right) \quad \text{Eq.(3)}$$

Onde ν_{0-1} e ν_{0-J} são os baricentros das transições ${}^5\text{D}_{0 \rightarrow} {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_{0 \rightarrow} {}^7\text{F}_J$, respectivamente²¹.

O tempo de vida (τ), o coeficiente de emissão espontânea radiativa (A_{rad}) e o de emissão não-radiativa (A_{nrad}) são relacionadas através da Eq.4:

$$A_{\text{tot}} = \frac{1}{\tau} = A_{\text{nrad}} + A_{\text{rad}} \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde A_{rad} pode ser obtida pela somatória de todas as contribuições (A_{0-J}) das transições ${}^5\text{D}_{0 \rightarrow} {}^7\text{F}_J$, $A_{\text{rad}} = \sum A_{0-J}$. A taxa não radiativa A_{nrad} é determinada por meio da relação entre o tempo de vida do nível emissor e a taxa de decaimento total. Com base nesses dados, a eficiência quântica do estado emissor (η) será determinada, de acordo com a Eq. 5:²¹

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad \text{Eq. (5)}$$

A Tab. 2 apresenta os tempos de vida (τ) do estado emissor ${}^5\text{D}_0$ do complexo precursor hidratado e do sistema luminescente PCLE-x(%) medido a temperatura ambiente (~ 298 K). As curvas de decaimento ajustam-se a uma curva de decaimento exponencial de primeira ordem⁵⁶, indicando que há apenas um sítio de simetria, ou seja, não há outro canal de despopulação para o estado emissor ${}^5\text{D}_0$ do íon de európio. A Tab.2 apresenta também os valores do parâmetro R_{02} para os sistemas luminescentes e o complexo precursor, o qual é definido como a razão entre a intensidade da transição ${}^5\text{D}_{0 \rightarrow} {}^7\text{F}_0$ pela intensidade da transição hipersensível ${}^5\text{D}_{0 \rightarrow} {}^7\text{F}_2$. Esse parâmetro é uma medida

da mistura de estados de acoplamento intermediário 7F_0 componentes do estado 7F_2 . Observa-se que os valores de R_{02} são altos, sugerindo uma intensidade considerável para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ resultante da mistura dos J's.

Tabela 2: Baseado nos dados dos espectros de emissão monitorados a $\sim 298K$, eficiência quântica de emissão luminescente (η), tempos de vida do estado emissor 5D_0 (τ), coeficientes de emissão espontânea radiativa (A_{rad}), não radiativa (A_{nrad}) e totais (A_{tot}), e relação entre as intensidades ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (R_{02}) PCE-x(%) nas proporções x% (x=1, 2, 5, 10 e 15) e $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

Eu%	A_{rad}	A_{nrad}	A_{total}	λ (ms)	R_{02}	η (%)
1%	863	1265	2128	0,470	0,011	40
2%	869	990	1859	0,538	0,012	47
5%	840	995	1835	0,545	0,013	46
10%	868	868	1736	0,576	0,012	50
15 %	918	568	1486	0,673	0,012	62
$[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$	1110	2923	3846	0,260	0,013	29

Comparando-se os tempos de vida do complexo precursor $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ com o sistema luminescente PCLE-x(%) pode-se notar um acréscimo no tempo de vida em todos os sistemas PCLE, conforme Tab. 2. Isso significa uma eficiente transferência de energia do íon európio sugerindo que nestes sistemas os processos radiativos atuam efetivamente devido a ausência de canais de desativação não radiativa como os níveis dos osciladores -OH inerentes às moléculas de água coordenadas abaixo do nível emissor do íon Eu^{3+} . Como o diferencial do sistema é a adição do polímero a remoção dessas moléculas de água ou a substituição destas por outros ligantes, neste caso grupos provenientes do polímero, sugerem que o polímero atua como um co-sensibilizador da luminescência fazendo aumentar esse tempo de vida. Observa-se que ocorre uma diminuição das contribuições não radiativas do sistema, resultando em um acréscimo no valor de eficiência quântica (η). Porém para uma precisa atribuição do fenômeno ao sistema polimérico seria necessária o cálculo do rendimento quântico do sistema (Q)

que é definido como o número de fótons emitidos pelo íon lantanídeo sobre número de fótons absorvido pelos ligantes, e está relacionado às transições radiativas e não radiativas, bem como pelas taxas de transferência de energia no sistema.

Em todos os sistemas PCLE-x(%) atingiram-se elevados valores de tempo de vida indicando uma co-sensibilização do íon európio pelo material polimérico.

5.3. SISTEMA LUMINESCENTE PCE-x(%)

O Policarbonato (PC)⁷¹⁻⁷⁴ caracteriza-se por possuir excelentes propriedades ópticas, possibilitando a sua utilização nas mais diversificadas aplicações, dentre elas a de dispositivos ópticos. Devido aos grupos benzênicos estarem ligados diretamente na cadeia principal, a molécula é muito rígida, fazendo com que o PC tenha uma estrutura com baixa cristalinidade, ou seja, quase totalmente amorfa, o que confere uma excelente transparência ao material podendo chegar acima de 90%. A relativa imobilidade do PC no material sólido é causada pelo empacotamento das cadeias moleculares de tal forma que não seja atingida a distância requerida para movimentos de rotação da cadeia. Sua regularidade e os grupos laterais polares conferem um alto valor de $T_g \sim 145^\circ\text{C}$. Com isto ele possui elevados valores para as propriedades térmicas e, estabilidade dimensional muito boa. Apesar da grande regularidade estrutural, a cristalização nesse polímero é fortemente inibida.

Para temperaturas inferiores à T_g , os grupos fenileno, isopropilideno e carbonatos possuem movimentos internos originando transições secundárias no polímero, na faixa de -200°C a 0°C . Assim, ao se aplicarem tensões no polímero à temperaturas superiores à transição secundária, os pequenos movimentos internos da cadeia absorvem esta tensão aplicada. Esta capacidade de absorção em um amplo intervalo de temperatura confere ao polímero elevada tenacidade e resistência ao impacto. Outra grande vantagem do PC é que polímeros contendo anel benzênico em sua estrutura apresentam maior estabilidade radiolítica. Assim como o policarbonato, o poliestireno

mostra, em geral, maior estabilidade radiolítica do que os alifáticos, devido a uma maior possibilidade de dissipar a energia. Quando o anel benzênico faz parte da cadeia principal, ocorre proteção radiolítica interna com resistência do polímero oferecida aos danos da radiação.⁷²

Esta combinação de propriedades é mantida constante por longo tempo sob uma ampla faixa de condições de temperatura e umidade. Entretanto, há restrição para a exposição contínua do PC à água, a temperaturas acima de 60 °C, por causa da hidrólise do material. O PC também possui boa resistência aos ácidos minerais diluídos e orgânicos, álcoois, detergentes e hidrocarbonetos alifáticos, mas sofre ataque químico por hidrocarbonetos aromáticos e halogenados, cetonas e gasolina. Na Fig. 13 propõe-se uma estrutura provável para o sistema luminescente PCLE-x(%).

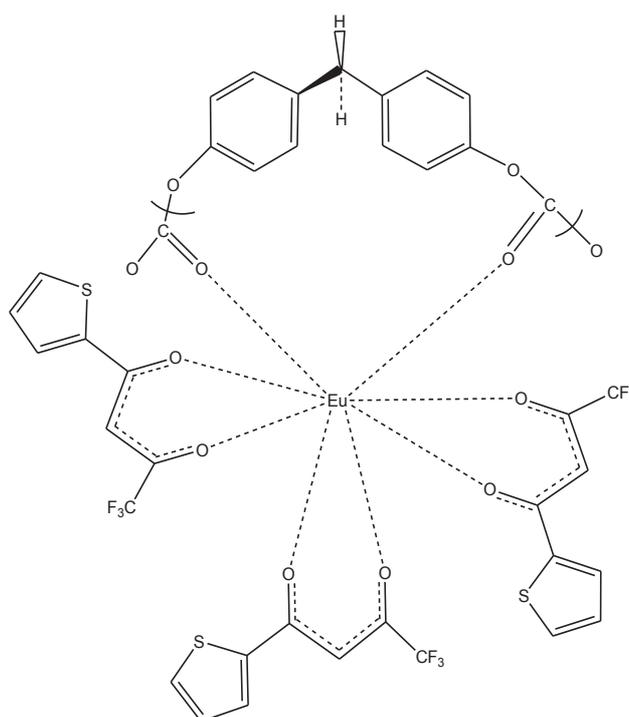


Figura 13: Estrutura proposta para o sistema luminescente PCE.

5.3.1. Caracterização dos filmes de PCE-x(%) por análise no infravermelho

De acordo com Schmidt e col.⁷⁵, as principais diferenças entre os espectros de infravermelho do policarbonato cristalino e o policarbonato amorfo podem ser encontradas nas bandas correspondentes a vibração não simétrica

em C-O-C, a vibração do esqueleto do anel aromático e da banda da carbonila. No espectro do policarbonato amorfo a vibração não simétrica em C-O-C, é caracterizada por um pico com absorção máxima em 1252 cm^{-1} , e um ombro em 1223 cm^{-1} . A vibração do esqueleto do anel aromático exibe um pico com um componente de intensidade média em 1594 cm^{-1} e um segundo componente em 1604 cm^{-1} . A banda referente à absorção da carbonila no PC amorfo tem um máximo em 1767 cm^{-1} e um ombro em 1785 cm^{-1} . No espectro do policarbonato cristalino estas vibrações são caracterizadas por bandas encontradas em 1223 , 1603 e 1785 cm^{-1} .

Em aproximadamente 1225 e 1774 cm^{-1} aparecem bandas de absorção referentes ao $\nu\text{ C-O}$ e ao $\nu\text{ C=O}$, que são características de grupo éster, respectivamente; no intervalo de 2860 a 3000 cm^{-1} as bandas de absorção características do estiramento das ligações C-CH₃; e a banda de absorção do estiramento C-H do anel aromático entre 3000 e 3100 cm^{-1} estão presentes, Fig. 14.

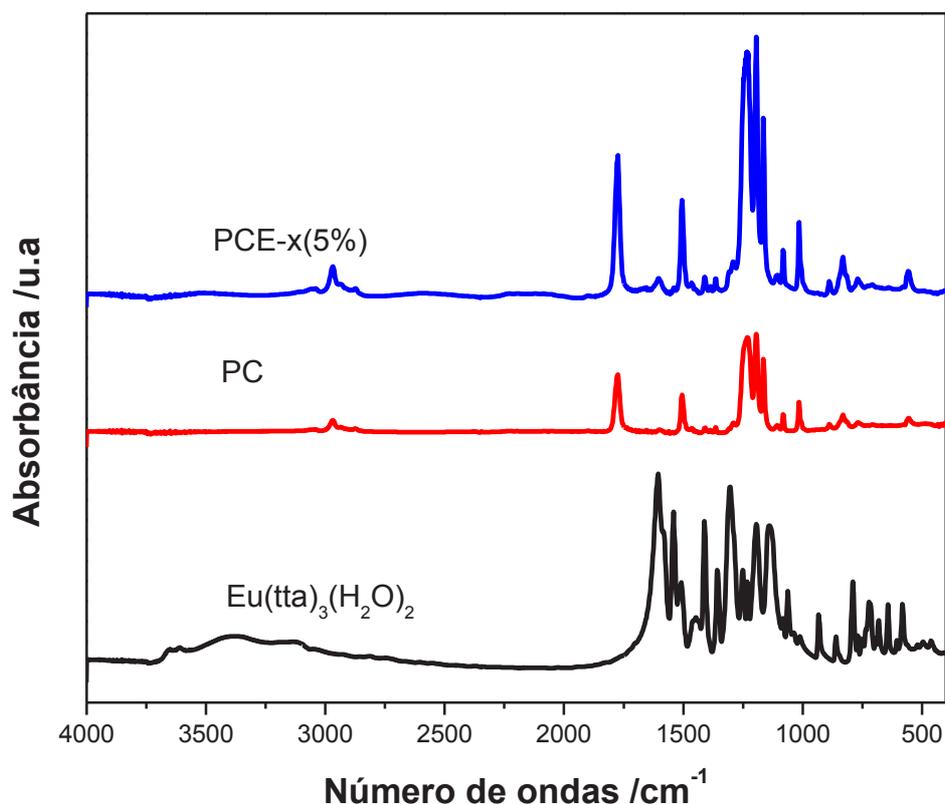


Figura 14: Espectros de absorção na região do infravermelho do precursor; $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, do polímero PC e do sistema luminescente PCE-5%.

As bandas de absorção provenientes do estiramento ν C=O foram investigadas, visando avaliar os parâmetros que influenciam sua frequência e intensidade. Investigações precisas sobre a origem das bandas dos compostos metálicos são relativamente escassas e as bandas são atribuídas qualitativamente.

As β -dicetonas, como descrito anteriormente, são misturas das formas tautoméricas enólicas e cetônicas. Particularmente para o complexo observam-se as bandas na região $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (ν_s e ν_{as} OH) relativas à água de hidratação, de 1587 cm^{-1} referente ao anel aromático, a 933 cm^{-1} ν (C=C + C=O) e 1139 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{CF}_3)$ referente ao grupo substituinte da β -dicetona no complexo. No entanto, nos quelatos de terras raras é observada apenas uma banda de absorção do tiofeno em 1508 cm^{-1} e nos sistemas PCE-x(%) essa

banda é sobreposta por uma do polímero presente em 1505 cm^{-1} , atribuída às vibrações do esqueleto do PC envolvendo deformação axial das ligações C-C do anel. A ausência de bandas de absorção por volta de $1725 - 1709\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao modo de estiramento simétrico ($\nu_s\text{C=O}$) das formas *cis* e *trans* dicetona, evidencia a ausência da forma cetônica e confirma a presença da forma enólica referente ao complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Foram identificadas também nos sistemas luminescentes PCE-x(%) bandas nas regiões de 933 cm^{-1} atribuídas a ν (C=C + C=O) e 1139 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ correspondentes à presença do ligante no sistema luminescente. Com base nos resultados de infravermelho, o que se propõe nesse trabalho é a coordenação pelo oxigênio da carbonila da estrutura do PC utilizando dois grupos carbonatos distintos. A distância entre as carbonilas vai depender inclusive do grau de envelhecimento das cadeias amorfas do polímero.

5.3.2. Estudo fotoluminescente dos sistemas PCE-x(%)

O espectro de excitação, observado na Fig. 15, com excitação monitorada a 613 nm transição hipersensitizada do európio $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, apresenta as bandas de alta intensidade observadas no intervalo de 250 a 500 nm típicas do ligante tenoiltrifluoracetato envelopadas com transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} .

Os dados espectrais registrados para os sistemas luminescentes exibem uma banda larga e intensa na faixa espectral de excitação de 250 a 500 nm . Ademais, os perfis das bandas de absorção são também diferentes daqueles obtidos para o complexo hidratado sendo a concentração a 5% a que apresentou a maior intensidade de luminescência. Este resultado indica que a incorporação do complexo nesta concentração nos sistemas PCE possibilita uma transferência de energia mais eficiente, indicando uma co-sensibilização de luminescência.

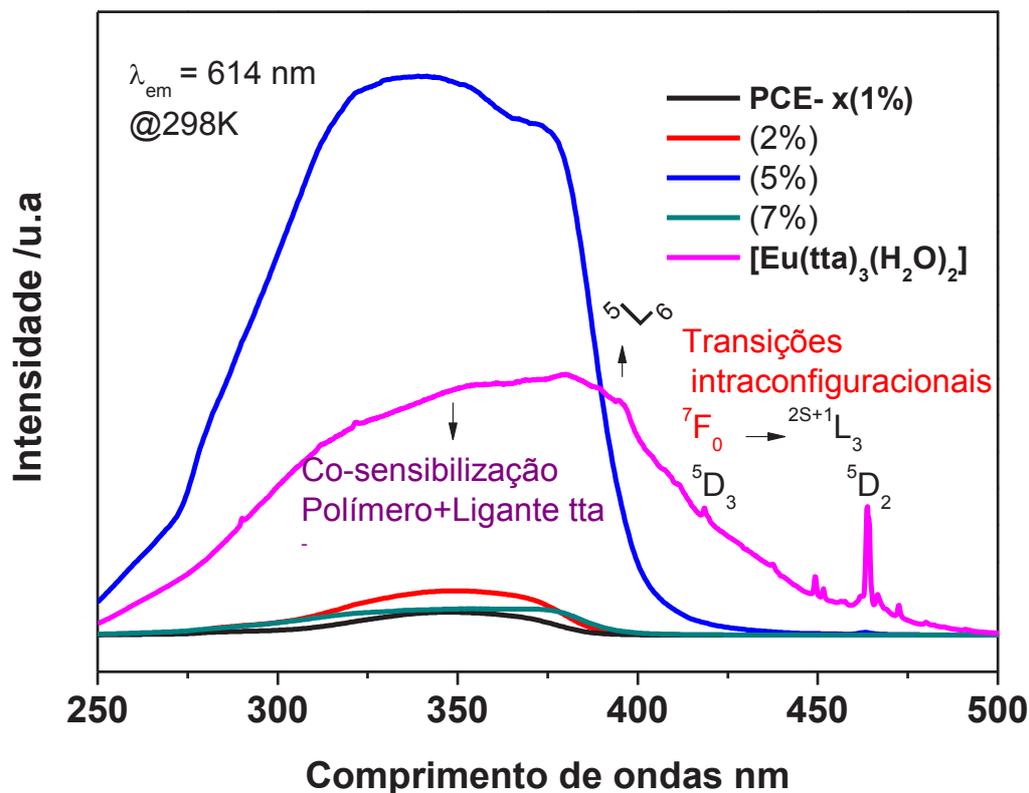


Figura 15: Espectro de excitação do PCE-x(%) com excitação em $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon de Eu^{3+} em $\lambda_{em} = 614 \text{ nm}$, com concentração de 1, 2, 5 e 7% em relação ao complexo de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Adicionalmente, observa-se no espectro de excitação dos sistemas luminescentes PCE-x(%) à temperatura de 298 K, nas concentrações de 1, 2, 5 e 7%, uma banda larga de absorção de alta intensidade centradas em 360nm, oriundas da parte orgânica do polímero e do ligante.

Os espectros de emissão dos sistemas luminescentes PCE-x(%) foram obtidos na absorção de máxima intensidade observada em 360 nm, com o objetivo de monitorar a transferência de energia entre a parte orgânica polimérica-ligante-metal. Portanto, os espectros de emissão foram registrados no intervalo de 450 a 750, correspondendo às transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (onde $J = 0-4$) provenientes do íon Eu^{3+} . Vale ressaltar que não foram observadas bandas largas oriundas da fosforescência do ligante tta^- entre 420-550 nm indicando boa transferência de energia entre os estados tripleto da parte orgânica (polímero e ligante) e o íon Eu^{3+} . Adicionalmente, as bandas $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ não foram observadas.

Na Fig. 16 é apresentado o espectro de emissão dos sistemas luminescentes dopados com $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 1, 2, 5 e 7%, registrados no intervalo de 550 a 750 nm por monitoramento da excitação em 394 nm, à temperatura ambiente.

As bandas de emissão permitidas por dipolo elétrico ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transição são muito intensas em comparação com as transições permitidas por dipolo magnético ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, indicando que nos sistemas o íon Eu^{3+} está em um sítio de simetria que não tem centro de inversão.

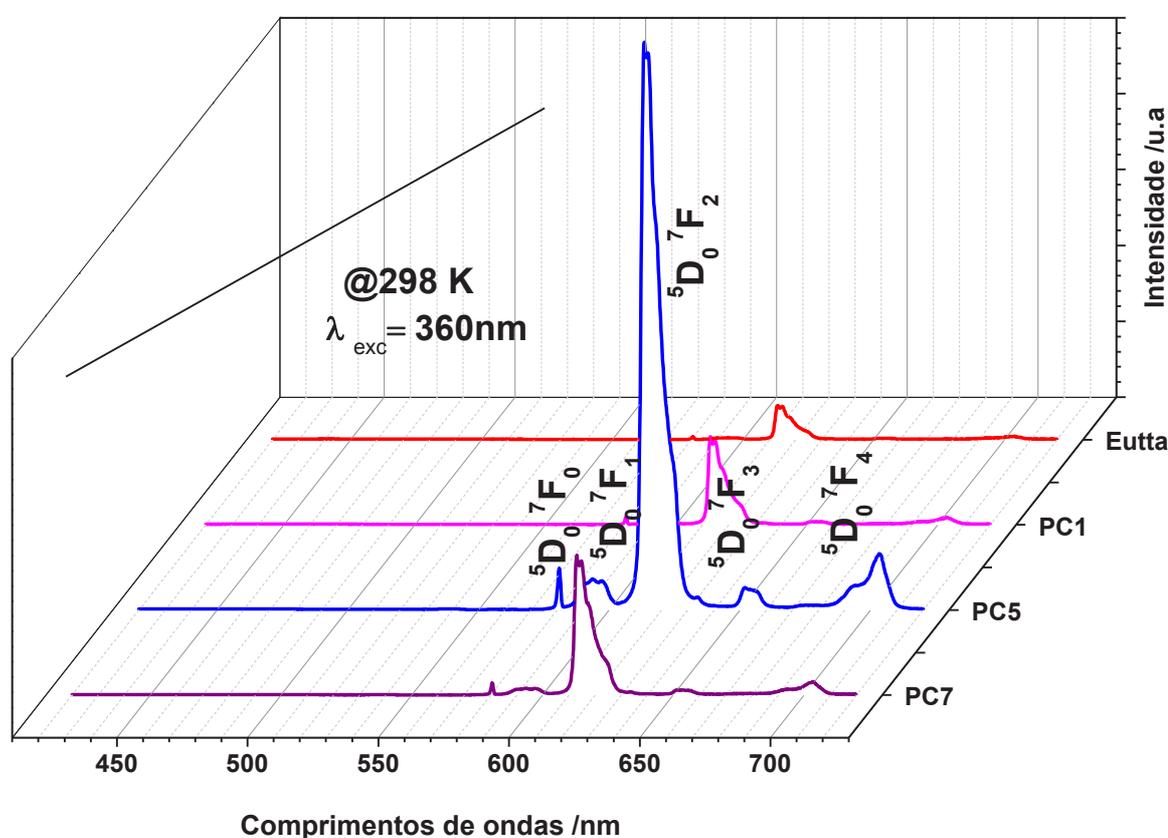


Figura 16: Espectro de emissão do PCE-x(%) à temperatura de 298 K, com excitação monitorada em $\lambda_{\text{exc.}} = 360 \text{ nm}$ concentração de 1, 2, 5 e 7% e do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é muito útil para o estudo do ambiente em torno do íon Eu^{3+} , porque ambos estados não são degenerados, e apenas uma emissão pode ser obtida para cada sítio de simetria do íon Eu^{3+} . As bandas de transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ dos sistemas PCE-x(%) não apresentam desdobramento

quando perturbadas pelo campo ligante (polímero e contra-íon tta) em torno do Eu^{3+} . Isso sugere a existência de um único centro de simetria para o íon de európio no ambiente polimérico. Isto confere ao íon Eu^{3+} um caráter de sonda local proporcionando um diagnóstico útil para informações sobre a homogeneidade de coordenação do íon Eu^{3+} . Quando ocorre apenas um único pico não desdobrado no espectro de emissão, é possível inferir que o íon Eu^{3+} está contido em um sítio cuja simetria pertence aos grupos pontuais C_n , C_{nh} ou C_{nv} .

O tempo de vida fosforescente depende criticamente da estrutura molecular e do meio em que a molécula se encontra. No caso do ambiente local, variáveis como temperatura, natureza do solvente, pH, presença de espécies desativadoras, presença de átomos pesados e condições de rigidez do meio afetam não só as velocidades dos processos luminescentes envolvidos, mas também a energia relativa entre o estado excitado e o estado fundamental.

Experimentalmente, no caso de sistemas hidratados $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ um aumento no tempo de vida pode ser alcançado pelo aumento da rigidez estrutural da própria molécula ou com a interação entre a molécula e a matriz em que esta se encontra, resultando em redução do valor de A_{nrad} . Comparando-se os tempos de vida do complexo precursor com o sistema luminescente PCE-x(%) pode-se notar um acréscimo no tempo de vida em todos os sistemas, sugerindo que nestes sistemas os processos radiativos atuam efetivamente devido a ausência de desativação não radiativa dos osciladores OH presentes nas moléculas coordenadas de água. A remoção dessas moléculas de água ou a substituição destas por grupos provenientes do polímero sugere que o polímero atua como um co-sensibilizador de luminescência, aumentando o tempo de vida do estado excitado, Tab. 3.

Tabela 3: Baseado nos dados dos espectros de emissão monitorados a ~298K, eficiência quântica de emissão luminescente (η), tempos de vida do estado emissor 5D_0 (τ), dos sistemas luminescentes PCE-x(%) ($x=1,2,5$, e 7) e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Sistema luminescente	Tempo de vida (τ)	Eficiência Quântica (η)
PCE- 1%	0.420	27.7
PCE-2%	0.593	38.9
PCE-5%	0.678	44.8
PCE-7%	0.621	40.9
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$^[76]	0.260	29.0

Em todos os sistemas PCE-x(%) atingiram-se elevados valores de tempo de vida e eficiência quântica indicando, de acordo com a Tb. 3, uma excelente coordenação, co-sensibilização e ambiente favorável para o íon de európio.

5.3.3. Estudo da estabilidade fotoluminescente dos filmes de PCE-x(%)

O Policarbonato caracteriza-se por possuir alta transparência, que pode chegar acima de 90%. Essa transparência é conseguida graças à sua estrutura amorfa. Porém, policarbonatos expostos à radiação ultra-violeta (UV) apresentam aumento na cisão de cadeia, e a cisão de carbonatos produz amarelamento do policarbonato, empobrecendo suas aplicações em marcadores ópticos, por isso é importante o entendimento da fotoestabilidade luminescente de sistemas PCE-x(%). A Fig. 17 descreve os espectros IR dos filmes envelhecidos em UV por 1, 6 e 24h. O pico a 1260 cm^{-1} corresponde ao

estiramento do éter aromático, a banda em 1238 cm^{-1} descreve estiramento C-O da ligação carbonato, e a banda em 1200 cm^{-1} correspondem às vibrações isopropilideno na cadeia de policarbonato. O pico em 1174 cm^{-1} representa o estiramento da ligação carbono-hidroxila.

À medida que a exposição à radiação no UV aumenta, pode ser visto que as bandas 1238 e 1200 cm^{-1} diminuem significativamente e a banda 1174 cm^{-1} aumenta sugerindo a diminuição dos grupos alifáticos com fenóis substituintes e grupos carbonato, com conseqüente surgimento de estruturas com grupos funcionais de álcool⁸⁰.

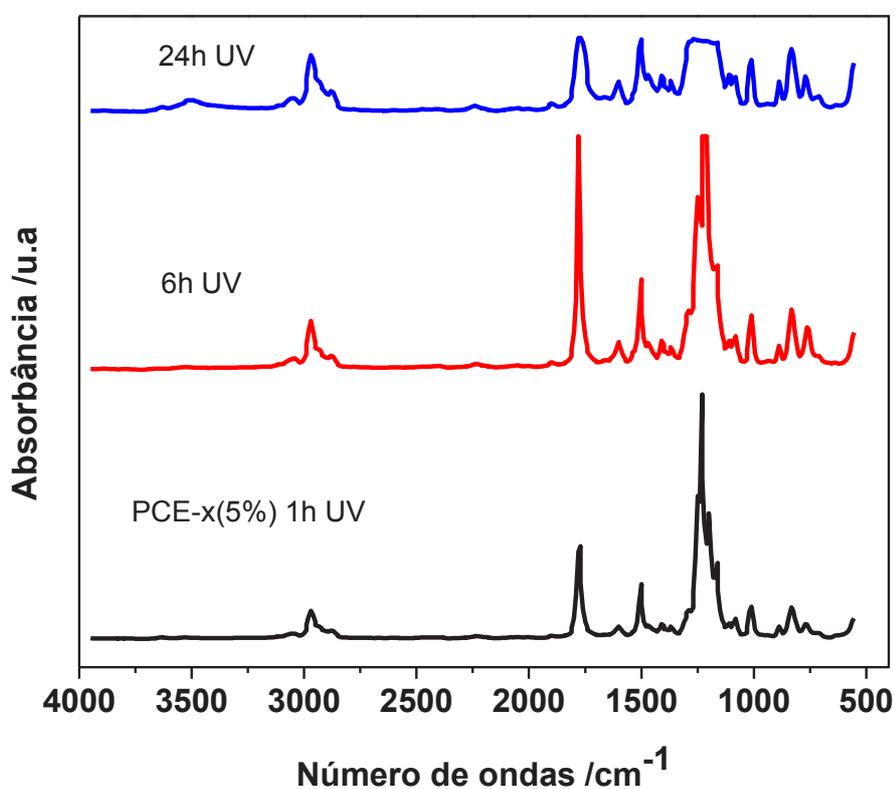


Figura 17: Espectros de absorção na região do infravermelho do sistema luminescente PCE-5% envelhecido em câmara UV por 1, 6 e 24h.

Na figura 18 são apresentados os espectros de emissão com excitação em $\lambda_{em} = 360\text{ nm}$, de sistema PCE- 5% expostos a luz UV sob diferentes períodos de tempo.

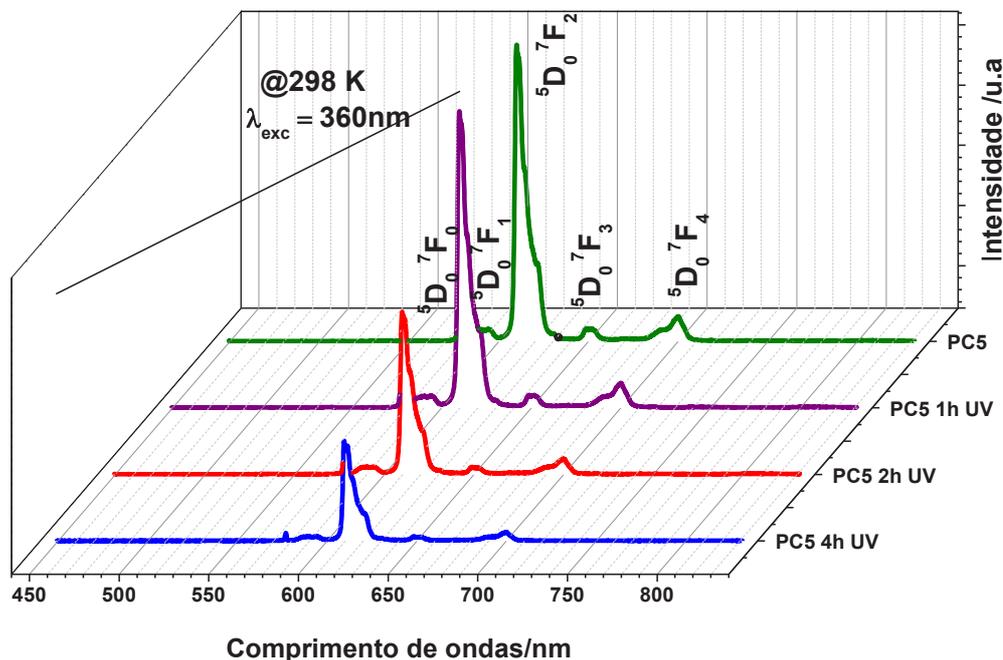


Figura 18: Espectros de emissão do sistema PCE-5% à temperatura de 298 K, com excitação em $\lambda_{exc} = 360\text{nm}$, sob exposição de 1, 2 e 4h à luz UV.

Os dados espectrais da Fig.18 apresentam um decréscimo da intensidade luminescente com o aumento do tempo de exposição à luz UV. Importante observar que a intensidade após 1 hora, é praticamente a mesma, indicando um leve decréscimo e uma boa estabilidade luminescente. Após 2 e 4 horas já é observado uma queda significativa na intensidade luminescente do sistema PCE- 5%.

As cetonas, C=O, absorvem radiação ultravioleta a comprimentos de onda entre 270-280 nm, sendo dos grupos que mais aceleram a fotodegradação de polímeros.

As curvas de decaimento de luminescência dos sistemas luminescentes PCE- x% (x=1, 2, 5 e 7) com envelhecimento em câmara UV (1, 2, 4, 6, 8, 12 e 24 h) se ajustaram uma curva de decaimento exponencial de primeira ordem. Comparando-se os tempos de vida dos sistemas luminescentes PCE-x(%) pode-se notar um fato relevante nos sistemas 1 e 2% após 2 h de envelhecimento e nos sistemas 5 e 7% após 4 horas de envelhecimento

(resultados na cor azul). Nestes casos, os valores de tempo de vida e eficiência quântica são acrescidos, sugerindo que mesmo com a cisão de cadeia, os sistemas luminescentes podem ter se favorecido com recombinações de cadeia, ainda encapsulando o complexo de európio. A literatura Jang e Wilkie, propõe que no mecanismo de degradação do PC, ocorre a formação de novos grupos oxigenados, por meio dos quais o complexo pode se combinar.

Tabela 4: Baseado nos dados dos espectros de emissão monitorados a ~298K, tempos de vida do estado emissor 5D_0 (τ) e eficiência quântica (η) do sistema luminescente PCE- x% (x=1,2,5, e 7) com envelhecimento em UV (1, 2, 4, 6, 8, 12 e 24h).

PCE-x(%)	0h	1h	2h	4h	6h	8h	12h	24h
Tempo de vida (τ)								
Eficiência Quântica (η)								
PCE- 1%	0.420	0.431	0.530	0.444	0.392	0.327	0.270	0.222
	27.7	28.4	35	29	25.7	21.8	17.8	14.5
PCE-2%	0.593	0.566	0.606	0.509	0.468	0.439	0.288	0.250
	38.9	37.6	40.2	33.6	31	29	19.1	16.5
PCE-5%	0.678	0.534	0.654	0.723	0.608	0.560	0.433	0.288
	44.8	35	42.9	47.5	40.2	36.9	28.3	19.1
PCE-7%	0.621	0.518	0.663	0.717	0.555	0.444	0.350	0.260
	40.9	34.3	43.5	46.8	36.3	29	23.1	17.1

Após 6 horas de exposição é nítido que os valores de tempo de vida e eficiência quântica começam a decrescer, Tab.4, mas vale ressaltar que mesmo degradados, conforme evidenciado por análise de FTIR, os filmes com 6, 8, 12 e 24h ainda apresentam luminescência indicando que o encapsulamento promove a proteção do complexo na cadeia polimérica.

5.3.4. Estudo da estabilidade térmica dos sistemas PCE-x(%)

A estabilidade térmica é outro aspecto importante no comportamento e na processabilidade dos sistemas luminescentes. As principais limitações estão intrinsecamente relacionadas com a estrutura e grau de hidratação dos complexos luminescentes.

De acordo com Forster e col.⁶³ o policarbonato dopado com complexo de európio, apresenta uma única etapa de decomposição em atmosfera inerte de N₂, como sobreposição conforme revela o DTG, enquanto que em atmosfera oxidante dois eventos de decomposição são observados separadamente. No intervalo de concentrações utilizadas, mesmo a concentrações baixas da presença do complexo no policarbonato foi provocado um deslocamento na temperatura início de decomposição para valores menores em N₂. Os resultados mostram que houve um decréscimo de 434 °C do PC puro para 415, 428, 396 e 373 °C, observados nos sistemas PCE-x% (x= 1, 2, 5 e 7) respectivamente, indicando algum tipo de perturbação na estabilidade térmica do policarbonato nos sistemas luminescentes com essas concentrações de dopante. Por outro lado, a estabilidade térmica do complexo nos sistemas luminescentes foi acrescida devido a um encapsulamento do complexo na matriz polimérica. Nos dados obtidos em atmosfera oxidativa (O₂), os resultados mostraram que houve um decréscimo de 405 °C do PC puro para 396, 408, 367 e 336 °C no primeiro evento de perda de massa, e de 517 °C no PC puro para 493, 514, 484, 461, 422 °C no segundo evento de perda de massa, observados nos sistemas PCE- x% (x= 1, 2, 5 e 7) respectivamente. Assim como nos dados de N₂, a estabilidade térmica do complexo nos sistemas luminescentes foi acrescida, devido a um encapsulamento do complexo na matriz polimérica. Tanto nos dados de N₂ e O₂, as curvas TG/DTG dos sistemas luminescente PCE-x(%) não apresentaram perda de massa na região de 80-120 °C, que seria atribuída à hidratação do complexo, indicando que os sistemas são anidros.

Davis e Golden⁷⁷⁻⁷⁹ sugerem que o grupo carbonato sofre rearranjos, seguidos por hidrólise e alcoólise, ocorrendo também a formação de xantona durante a degradação térmica do PC. Nestes trabalhos os autores constataram

a presença de dióxido de carbono (CO_2), fenol e bisfenol A, como principais produtos voláteis durante a degradação térmica do PC, juntamente com uma quantidade pequena de monóxido de carbono (CO), alquilfenol e difenilcarbonato.

Jang e Wilkie⁸⁰ propuseram que no caso de cisão de cadeia a cisão do metil isopropilideno ocorre primeiro, Fig. 19, de acordo com as energias de dissociação de ligação. Os autores também observaram por GC/MS e LC/MS que no início da degradação, na região de perda de massa entre 0-2%, ocorreu o surgimento de picos de tert-butil-fenol m/z 150 (15,3 min) e bis-(t-butilfenil) m/z 326 (28,7 min), o que significa cisão nas extremidades das cadeias de policarbonato. Compostos de éter também foram encontrados m/z 212 (20,5 min) e m/z 210 (21,3 min), implicando no rearranjo das ligações de carbonato. Com o aumento da perda de massa, mais compostos de álcool, tais como fenol (9,7 min de tempo de retenção), p-metil fenol (11,6 min), acetato de p-fenol (13,3 min), p-isopropil fenol (14,3 min) e bisfenol A (25,9 min), apareceram como produtos importantes da fase final degradação, devido à cisão de cadeia ao longo das ligações fracas e alcoólise / hidrólise das ligações de carbonato. Um pico muito interessante é observado no tempo de retenção de 25,4 min (m/z 214) na região de maior perda de massa, e esse pico é designado para 1,1-bis (4-hidroxifenil)etano. Segundo os autores, isto implica que ocorreu cisão do grupo metil na ligação de isopropilideno do policarbonato. Outro fato interessante é que estruturas contendo quatro anéis de benzeno junto com um grupo carbonato e um grupo éter foram observadas, entretanto não foram observadas espécies que contenham mais do que um carbonato ou mais do que um grupo éter. Todos esses fatos evidenciam que grupos carbonato podem sofrer rearranjos aleatórios, seguidos por decarboxilação ou reticulação consecutivas após aquecimento, até carbonizar completamente.

A presença de estruturas de carbonato, 1,1'-bis (4-hidroxifenil) etano e do bisfenol A em quantidades significativas sugere que a cisão de cadeia e a hidrólise/ alcoólise são as principais vias de degradação para a formação dos produtos.

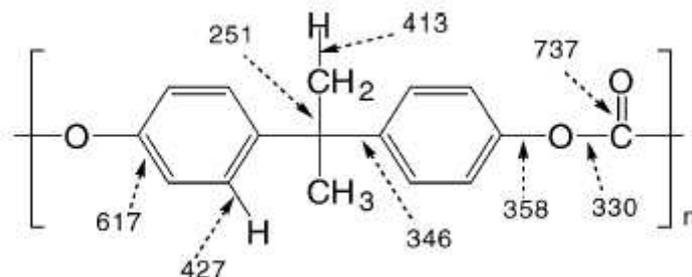


Figura 19: Energias de dissociação na estrutura do Bisfenol -A PC proposta por Jang e Wilkie⁸⁰, em kJ/mol.

Pode ser observado na Fig. 19. que a dissociação da ligação C-C da ligação isopropilideno é provavelmente a mais fácil, seguido por cisão do grupo C-O do carbonato. No entanto, o grupo carbonato é reativo ao álcool e água, assim a degradação pode não seguir exatamente o vínculo energia de dissociação.

De acordo com a revisão feita acima, pode-se verificar que ainda há aspectos pouco consistentes nos trabalhos apresentados em termos do mecanismo de degradação do policarbonato, e há discordâncias em confirmar a presença de grupos funcionais específicos, tais como carbonato ou ainda produtos de degradação não comuns entre os trabalhos.⁷⁷⁻⁷⁹

Os resultados de análise do DSC, não apresentaram mudanças após o envelhecimento em UV, visto pelos perfis das curvas apresentadas na Fig. 20.

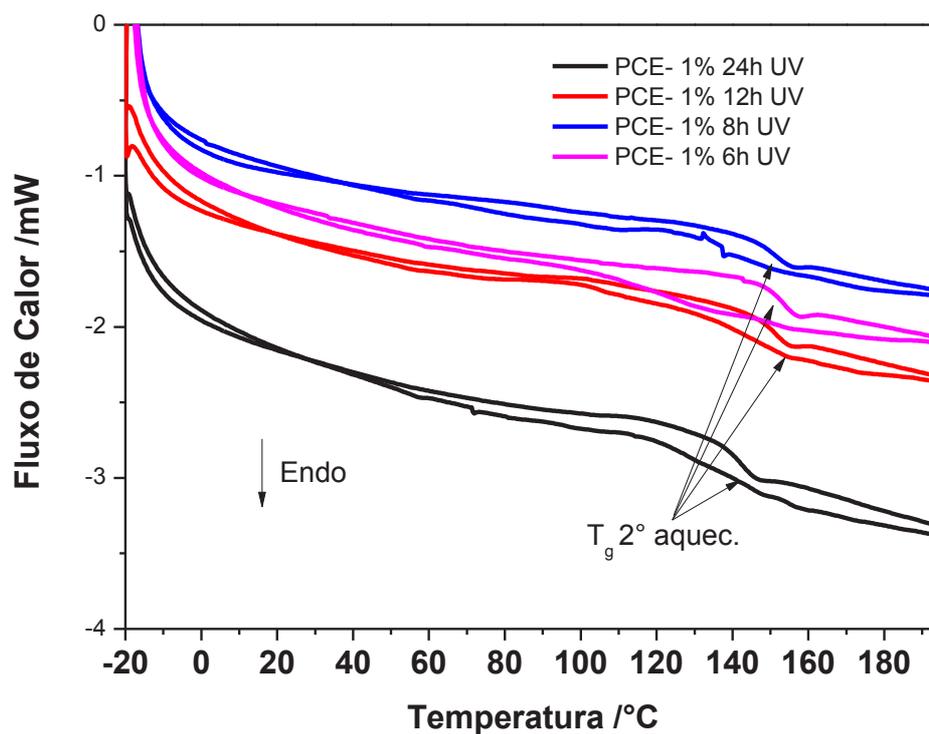


Figura 20 : Curva de DSC em atmosfera de N_2 , com taxa de aquecimento de $10^\circ Cmin^{-1}$ do sistema luminescente PCE-1%, com envelhecimento em câmara UV em 6, 8, 12 e 24h .

A transição vítrea, T_g não diminui nos sistemas luminescentes PCE-x(%) envelhecidos em câmara UV.

Assim como nos filmes envelhecidos por UV, à medida que a exposição à temperatura aumenta, pode ser visto que as bandas 1238 e 1200 cm^{-1} diminuem significativamente e a banda 1174 cm^{-1} aumenta também, Fig.21.

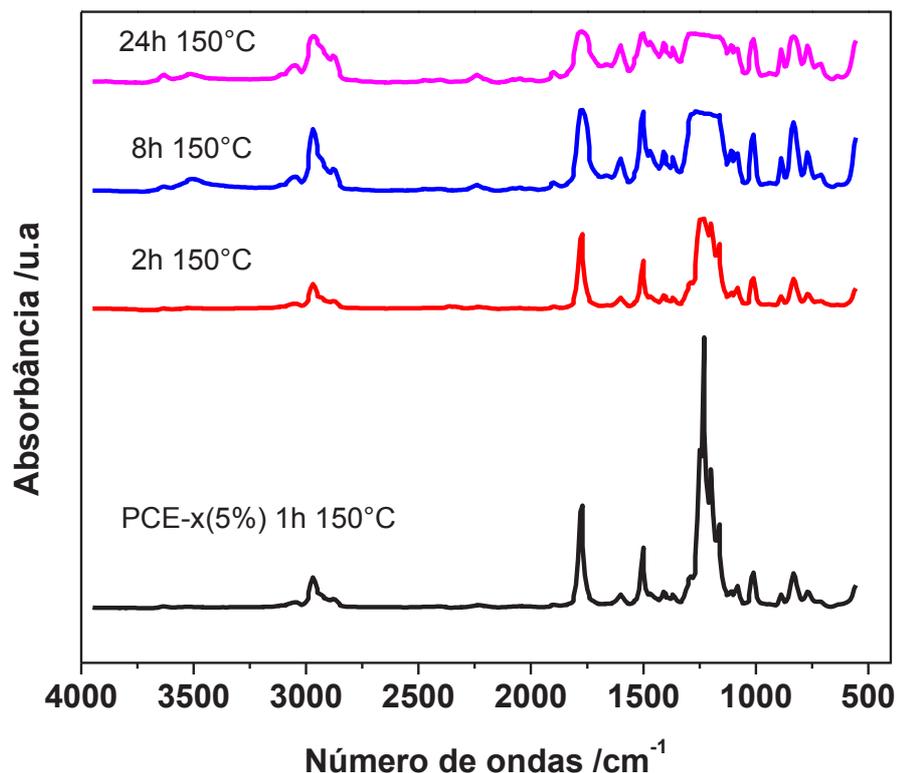


Figura 21 : Espectros de absorção na região do infravermelho do do sistema luminescente PCE- 5% envelhecido em estufa a 150°C 1, 2, 8 e 24h.

Esses resultados podem evidenciar a diminuição dos grupos alifáticos com fenóis substituintes e grupos carbonato, com conseqüente surgimento de estruturas com grupos funcionais de álcool, corroborando com os resultados encontrados por UV sugerindo a degradação da cadeia polimérica de PC.

A Fig. 22-A que mostra a banda em 1880 cm^{-1} correspondente ao *overtone* e combinações devido a vibrações *out-of-plane* C-H corrobora com isso, demonstrando que após 8 horas de exposição em estufa a 150 °C essa banda aumenta de intensidade. A Fig. 22-B demonstra que à medida que a exposição à temperatura aumenta, pode ser visto que as bandas 1238 e 1200 cm^{-1} diminuem significativamente e a banda 1174 cm^{-1} aumenta também. Com o aumento de exposição a temperatura a intensidade banda de 830 cm^{-1} correspondente a vibração C-H *out-of-plane* aromática, demonstrada na Fig. 22-C sugere que os produtos de decomposição são principalmente compostos aromáticos para-di-substituídos benzenos. Na Fig. 22-D pode ser observado

que ocorre o aparecimento de uma banda em $3600 - 3300 \text{ cm}^{-1}$, indicando o surgimento de espécies com grupos funcionais álcool.

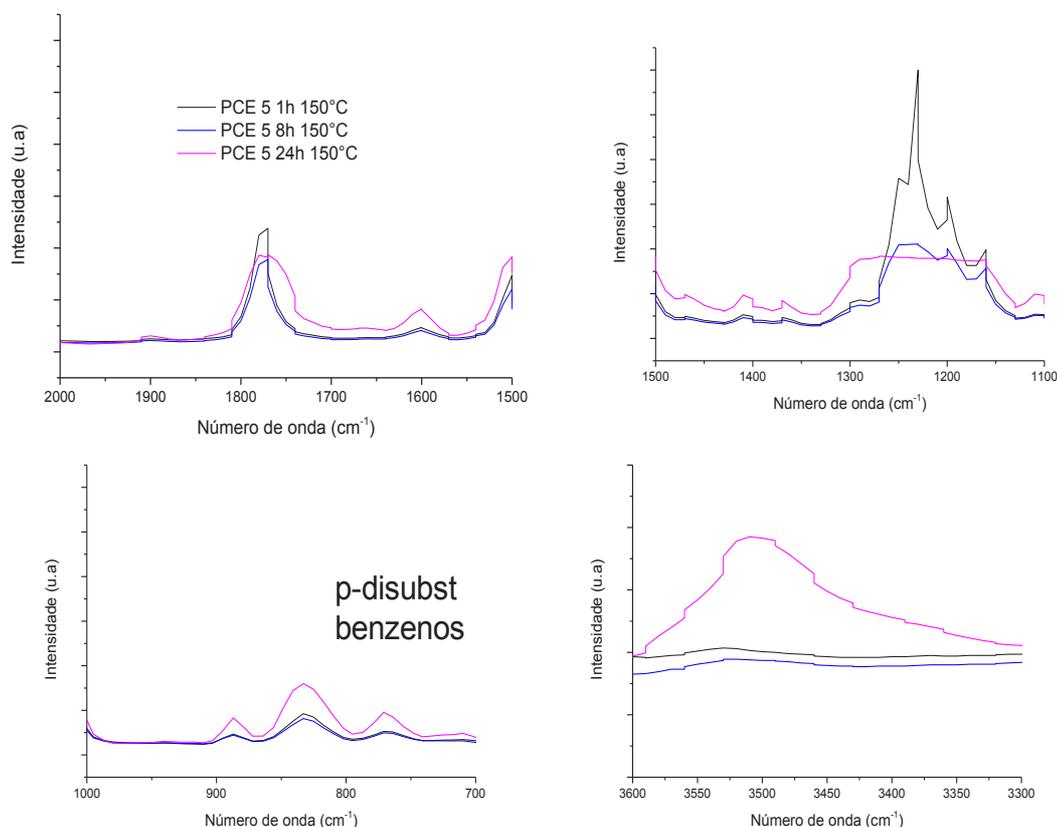


Figura 22 : Principais bandas de absorção na região do infravermelho do sistema luminescente PCE- 5% envelhecido em estufa a 150°C 1, 8 e 24h.

A maioria das posições dos picos e as intensidades relativas estão na mesma posição exceto na região C-H. Isto sugere os materiais que degradados na estufa a 150°C são qualitativamente diferentes em termos de grupos funcionais.

Jang e Wilkie⁸⁰ descrevem no estudo de degradação do PC em TG-FTIR que as bandas referentes ao estiramento C-H na região $2800-3200 \text{ cm}^{-1}$, mostram mudanças qualitativas como a perda de massa. Inicialmente uma forte absorção é observada no pico carbono-hidrogênio sp^3 no início da decomposição, e, em seguida, à medida que a degradação avança, ou seja, aumento da perda de massa ocorre o aparecimento de picos referentes ao carbono-hidrogênio sp^2 . Na região de baixa perda de massa, picos em 1780 e 1690 cm^{-1} foram observados, sugerindo a presença de carbonila em dois

diferentes grupos funcionais. Na região de alta perda de massa, o pico de carbonila referente ao carbonato em 1780 cm^{-1} ainda está presente e o pico em 1690 cm^{-1} torna-se muito pequeno. A partir dos resultados de TGA e FTIR, nas atmosferas de nitrogênio e oxigênio, os autores sugerem que na presença de oxigênio, ocorre a aceleração o processo de degradação de policarbonato, conduzindo o aparecimento de mais cetonas na região de baixa perda de massa.

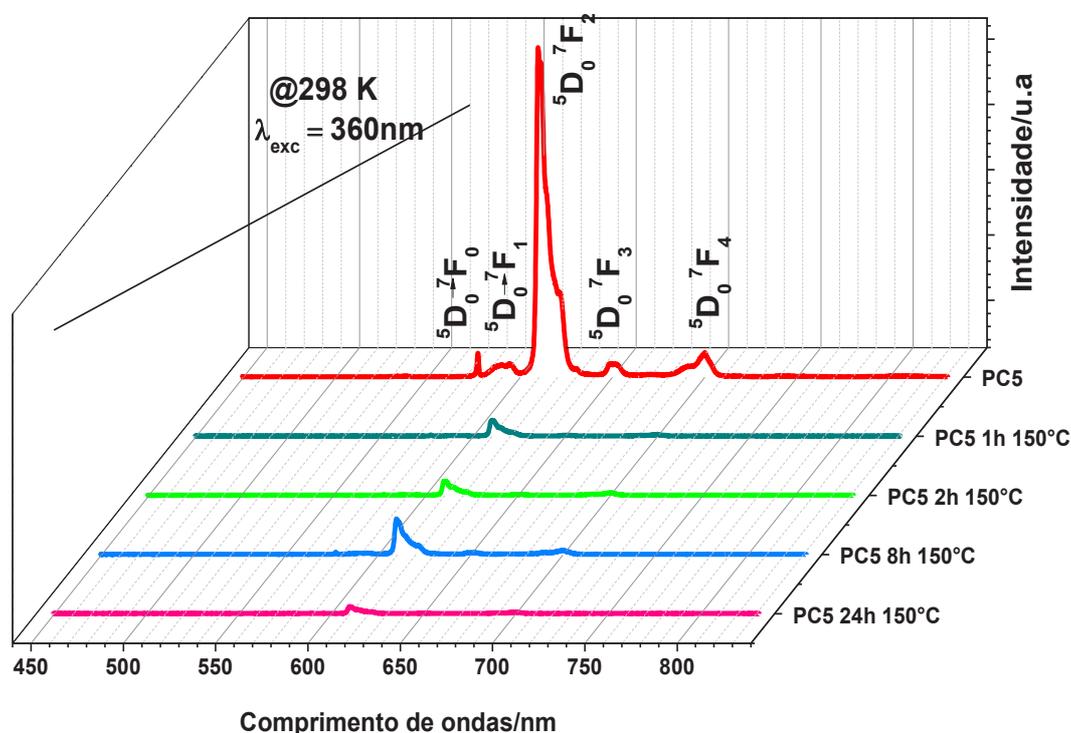


Figura 23 : Espectros de emissão do sistema PCE-x(%) à temperatura de 298 K, monitorados em $\lambda_{exc.} = 360\text{ nm}$ concentração de 5 % com exposição térmica a 150°C 1,2,8 e 24h.

Diferente dos dados espectrais apresentados com exposição à radiação ultravioleta, os dados espectrais do sistema luminescente PCE- 5% expostos ao envelhecimento acelerado em estufa a 150°C apresentam um intenso decréscimo luminescente já com uma 1 hora de exposição. Isso indica uma baixa fotoestabilidade luminescente a agentes térmicos. A dopagem pode ter acelerado degradação do policarbonato, proporcionado cisões de cadeia, corroborando com os dados de termogravimetria, bem como a formação rápida

de oligômeros cíclicos através de rearranjo de ligações por meio de uma troca de ésteres de carbonato e do desarranjo intramolecular das ligações isopropilideno, assim contribuindo para desativação da co-sensibilidade do polímero na luminescência do sistema.

As curvas de decaimento de luminescência dos sistemas luminescentes PCE- x% (x=1, 2, 5 e 7) com envelhecimento em estufa a 150 °C (1, 2, 4, 6, e 8h) se ajustaram uma curva de decaimento exponencial de primeira ordem. Comparando-se os tempos de vida, Tab. 5, dos sistemas luminescentes PCE-x(%) pode-se notar que os valores de tempo de vida e eficiência quântica são decrescidos, mas vale se advertir que mesmo degradados os filmes ainda apresentam luminescência indicando o encapsulamento e proteção do complexo na cadeia polimérica, apesar dos filmes estarem extremamente degradados.

Tabela 5 : Baseado nos dados dos espectros de emissão monitorados a ~298K, tempos de vida do estado emissor 5D_0 (τ) e eficiência quântica (η) do sistema luminescente PCE-x% (x=1,2,5, e 7) com envelhecimento em estufa a 150 °C (1, 2, 4, 6, 8h).

PCE-x(%)	0h	1h	2h	4h	6h	8h
Tempo de vida (τ)						
Eficiência Quântica (η)						
PCE- 1%	0.420	0.364	0.325	0.302	0.253	0.120
	27.7	24.4	21.1	19.8	16.5	7.9
PCE-2%	0.593	0.491	0.446	0.319	0.252	0.139
	38.9	32.3	29	20.4	16.5	9.2
PCE-5%	0.678	0.638	0.517	0.422	0.308	0.260
	44.8	42.2	33.6	27.7	20.4	17.1
PCE-7%	0.621	0.514	0.444	0.332	0.260	0.144
	40.9	33.7	28.9	21.8	17	9.1

Os resultados de tempo de vida e eficiência quântica, obtidos após exposição ao calor, evidenciaram drástica degradação dos filmes diferentemente dos resultados obtidos pelos filmes expostos a fotodegradação.

Apresentando valores menores indicando uma forte degradação sob o calor. De fato essa condição a 150 °C está abaixo da temperatura de início de degradação, vista pela técnica de termogravimetria, porém, o tempo de exposição 1-8h a esta temperatura está acarretando o início da degradação do ligante, induzindo a perda de transferência de energia e perda de luminescência dos sistemas analisados de PCE- x% (x=1,2,5 e 7).

Os resultados de análise do DSC, não apresentaram mudanças após o envelhecimento em estufa, visto pelos perfis das curvas apresentadas na Fig. 24.

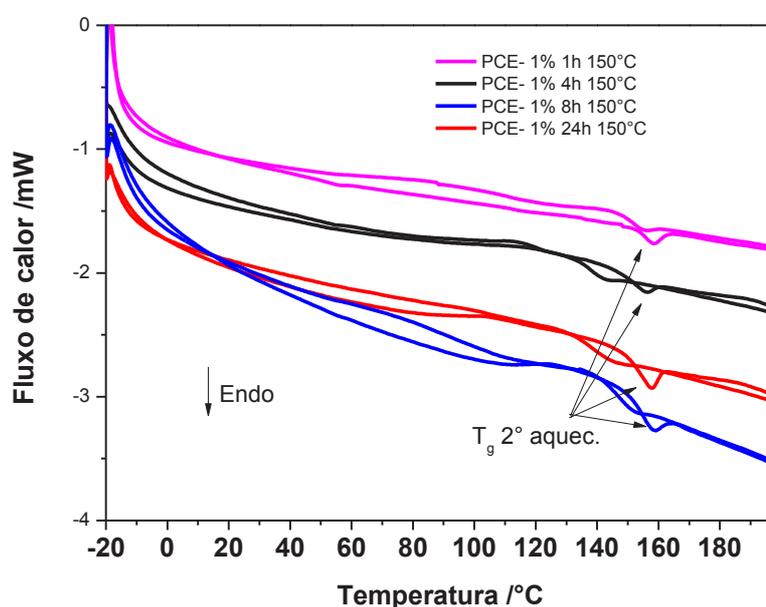


Figura 24 : Curva de DSC em atmosfera de N₂, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ do sistema luminescente PCE-1%, com envelhecimento em estufa 150 °C em 1, 4, 8 e 24h.

A transição vítrea, T_g não diminui nos sistemas luminescentes PCE-x(%) envelhecidos em estufa a 150 °C.

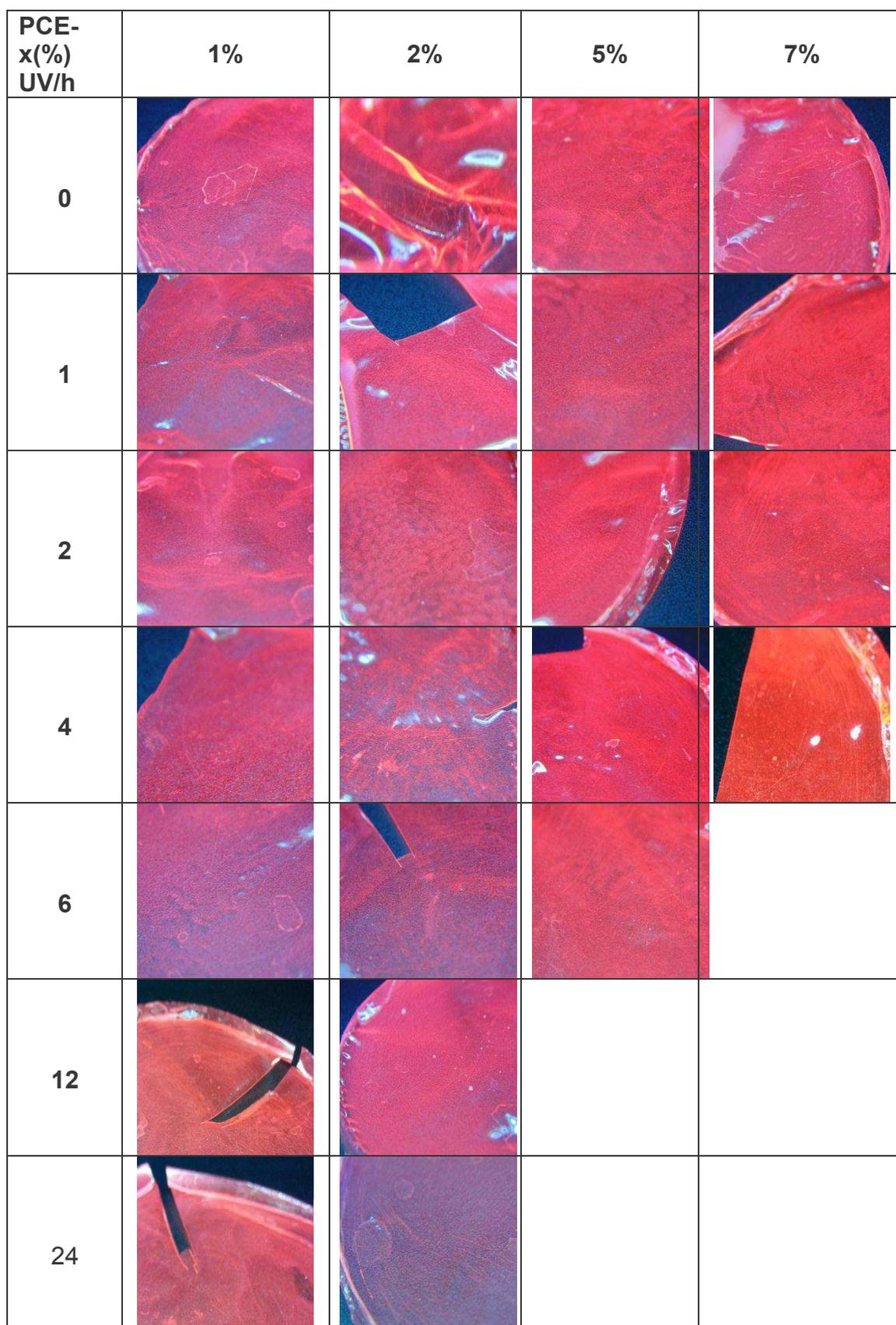


Figura 25 : Ilustrações dos filmes de PCE-x(%) $x=(1, 2, 5 \text{ e } 7)$ após teste de estabilidade a UV, $\lambda=330 \text{ nm}$.

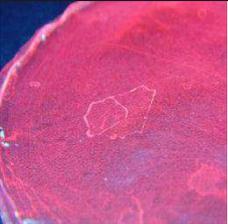
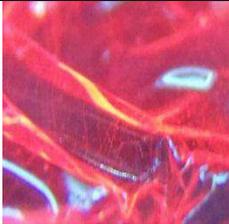
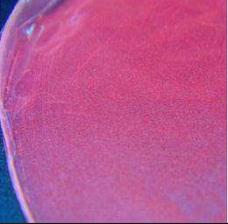
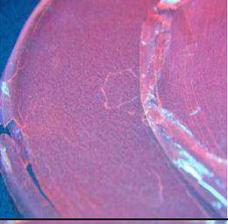
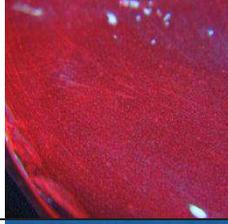
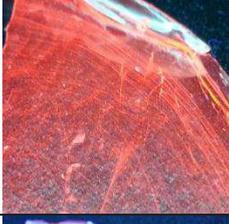
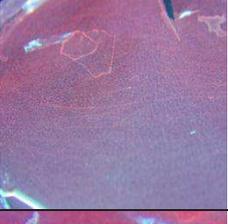
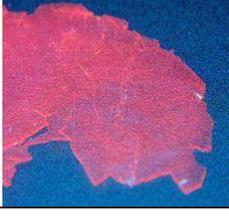
PCE-x(%)	1%	2%	5%
Térmico 150°C/h			
0			
1			
4			
6			
8			
24			

Figura 26 : Ilustrações dos filmes de PCE-x(%) $x=(1, 2 \text{ e } 5)$ após teste de estabilidade em estufa a 150°C.

A Fig. 25 ilustra os filmes de PCE-x(%) $x=(1, 2 \text{ e } 5)$ após teste de estabilidade em estufa a 150°C. Na Fig. 26 os filmes do sistema luminescente PCE-x(%)

x=(1, 2, 5 e7) após teste de estabilidade a UV $\lambda=330$ nm. Observa-se que qualitativamente a luminescência persiste durante o teste.

5.4 SISTEMA LUMINESCENTE PSE-x(%)

O poliestireno (PS) é um homopolímero do estireno obtido através de polimerização por massa, solução, suspensão, ou emulsão. É um polímero termoplástico e normalmente se apresenta atático, isso significa que os grupos fenil da cadeia polimérica não possuem uma estrutura regular, distribuindo-se aleatoriamente. Esta ausência de estereoespecificidade faz com que o PS tenha uma natureza amorfa.

O PS caracteriza-se por ser um sólido amorfo, incolor, inodoro e insípido. O PS possui excelentes propriedades químicas, como resistência a ácidos, bases e soluções salinas. Além disso, o PS é facilmente fabricado e processado, além de possuir baixo custo.

O PS é considerado não biodegradável, contudo tem uma resistência limitada às radiações Ultravioleta (UV) e tem tendência a degradar-se, por despolimerização, a temperaturas superiores a 150 °C

Garcia-Torres e colaboradores realizaram um estudo da fotoluminescência de polímeros (poliestireno, polifluoreto de vinilideno, Poliacrilonitrila e polimetacrilato de metila) à base de emissor de európio [Eu(tta)₃(phen)] (phen = fenantrolina) descrevendo a influência das diferentes matrizes poliméricas sobre as propriedades fotofísicas do európio.²³ Ao dopar o poliestireno, um exame detalhado dos picos no espectro de absorção no infravermelho revelaram um deslocamento no número de onda de alguns picos após a incorporação no PS devido a .interação do complexo com o grupo fenila. No trabalho de Garcia-Torres e Col, foram observados deslocamentos significantes dos picos $\nu(\text{C} = \text{O})$ (1576 cm^{-1}) e $\nu(\text{C}=\text{S})$ (1412 cm^{-1}) referentes ao ligante tta⁻ para 1584 e 1414 cm^{-1} , respectivamente, no material híbrido baseado em PS. Além disso, o $(\text{C}\equiv\text{N})$ (1595 cm^{-1}) referente ao ligante phen foi deslocado para 1601 cm^{-1} no sistema PS luminescente. Todos estes deslocamentos estavam de acordo com a mudança observada na posição de pico para ligações Eu-O e Eu-N.

É também importante ressaltar que o maior deslocamento (8 cm^{-1}) porém ainda assim relativamente pequeno foi observado para o grupo carbonila $\text{C}=\text{O}$ no qual indica, segundo o autor, que há uma forte interação dos grupos carbonila com o complexo de európio (III).

No entanto Zhang e col.⁶⁶ afirmam que todos os picos referentes às vibrações do PS mantêm as mesmas posições no PS e no sistema PS/Eu, sugerindo que há apenas uma pequena interação física do complexo de európio com o PS.

Na Fig. 27 propõe-se uma estrutura para o sistema PSE-x(%)

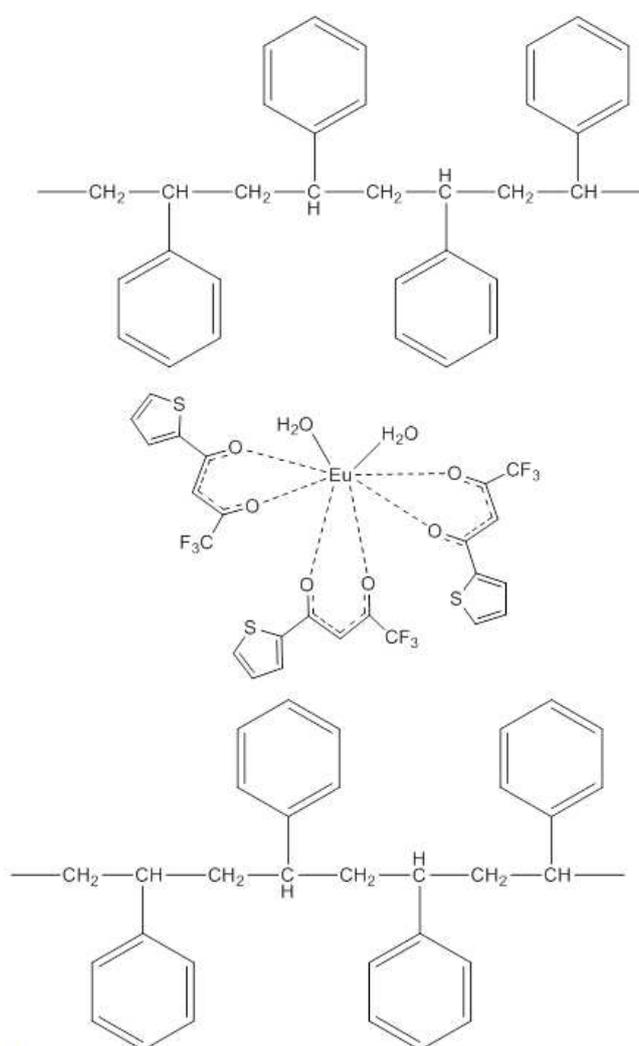


Figura 27 : Estrutura proposta para o sistema luminescente PSE-x(%).

5.4.1. Caracterização dos filmes de PSE-x(%) por análise no infravermelho

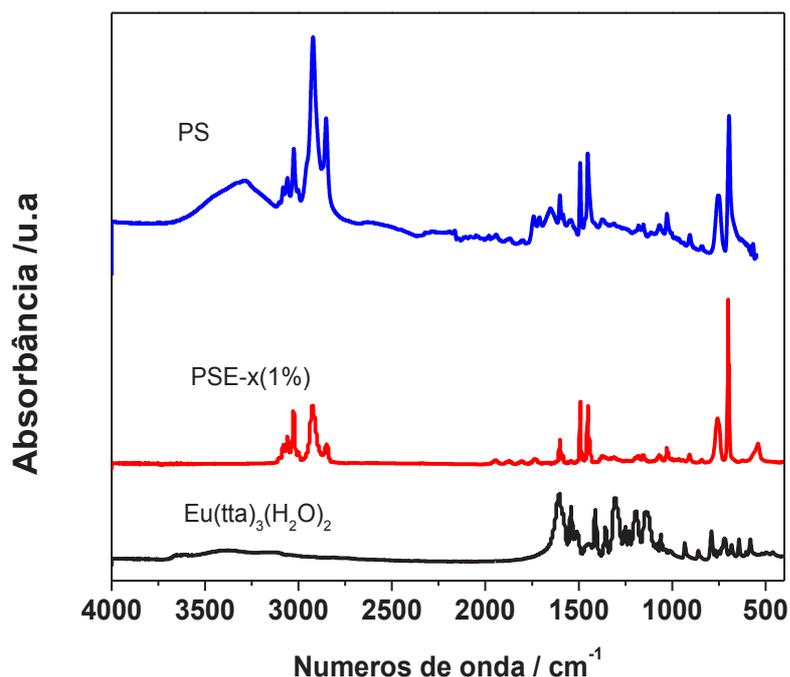


Figura 28 : Espectros de absorção na região do infravermelho do precursor; $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, do polímero PS e do sistema luminescente PSE.1%.

No sistema PSE 1% não foram observadas bandas provenientes de carbonila ($\text{C}=\text{O}$) em $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, a pequena absorção observada em 1600 cm^{-1} , pode ser associada a vibrações de estiramento das ligações $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático no plano. Uma forte absorção a 691 cm^{-1} indica a presença de anel aromático mono substituído. A banda identificada na região de 751 cm^{-1} indica a presença de uma cadeia extensa de metilenos ($-\text{CH}_2-$).

Todos os picos referentes as vibrações do PS mantém as mesmas posições no PSE 1%, sugerindo que há apenas uma interação física do complexo de európio com o PS, e não uma coordenação observada nos sistemas PC e PCL.

5.4.2 Caracterização dos filmes de PSE-x(%) por análise de termogravimetria

As curvas de TGA dos sistemas PSE-x(%) estão apresentadas na Fig. 29. A estabilidade térmica do polímero nos sistemas luminescentes não se altera a medida que aumenta o teor de complexo. Todos os sistemas se decompõem com T_{onset} entre 413-415 °C.

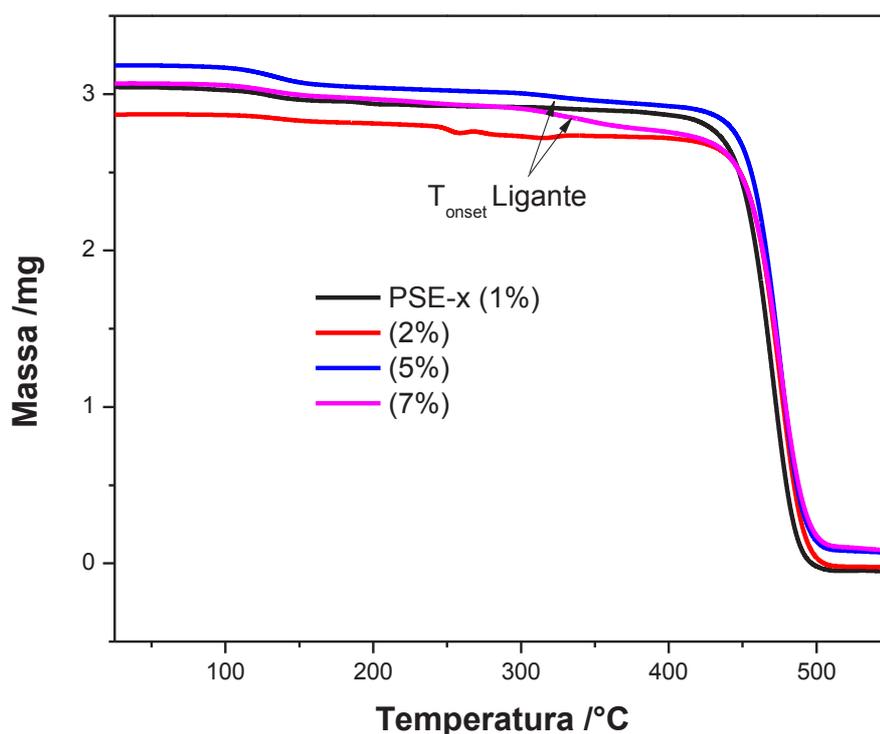


Figura 29 : Curvas de TGA do sistema luminescentes PSE-x% (x= 1, 2, 5 e 7), N_2 , taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Vale ressaltar que nas curvas de TGA dos sistemas PSE-x(%) aparece um evento de perda do ligante por volta de 308°C para os sistemas 5 e 7%, valores superiores aos encontrados no complexo precursor qual seja por volta de 270°C , sugerindo que o polímero protege e encapsula o complexo, aumentando sua estabilidade térmica. Outro fato relevante é que há um evento de perda de massa na região de $130\text{-}140^\circ\text{C}$ evidenciando perda de água, fato que corrobora com a afirmação de que há uma pequena interação entre o

complexo e o poliestireno, não suficientemente eficaz para substituir as moléculas de água.

5.4.3. Estudo fotoluminescente dos sistemas PSE-x(%)

O espectro de excitação, observado na Fig. 30, com excitação monitorada a 613 nm transição hipersensitiva do európio $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, apresenta as bandas de alta intensidade observadas no intervalo de 250 a 450 nm típicas do ligante tenoiltrifluoracetato envelopadas com transições intraconfiguracionais do íon Eu^{3+} .

Os dados espectrais registrados para os sistemas luminescentes exibem uma banda larga e intensa na faixa espectral de excitação de 250 a 500 nm. Ademais, os perfis das bandas de absorção são também diferentes daqueles obtidos para o complexo hidratado sendo a concentração a 1% a que apresenta maior intensidade. Estes resultados indicam que há uma fraca interação do complexo nos sistemas PSE-x(%), mas mesmo que fraca essa interação apresenta luminescência.

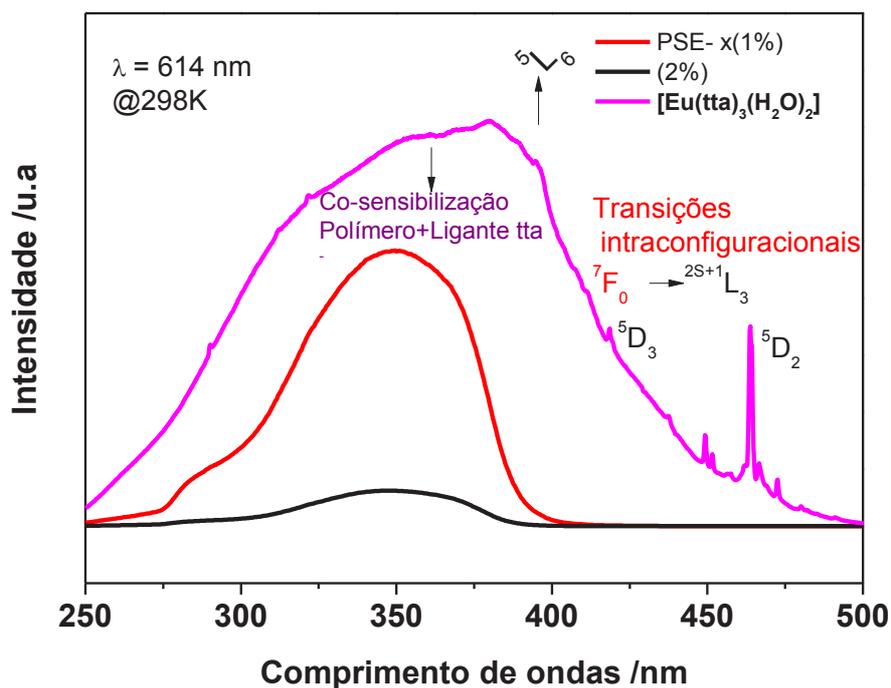


Figura 30 : Espectro de excitação do PSE-x(%) com excitação em ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do íon de Eu^{3+} em $\lambda_{\text{em.}} = 614 \text{ nm}$, com concentração de 1 e 5% em relação ao complexo de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Os espectros de emissão dos sistemas luminescentes PSE-x(%) foram obtidos na absorção de máxima intensidade observada em 360 nm, com o objetivo de monitorar a transferência de energia entre a parte orgânica polimérica-ligante-metal. Portanto, os espectros de emissão foram registrados no intervalo de 420 a 550, correspondendo às transições intraconfiguracionais ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (onde $J = 0-4$) provenientes do íon Eu^{3+} . Vale ressaltar que não foram observadas bandas largas oriundas da fosforescência do ligante entre 450-750 nm indicando boa transferência de energia entre os estados tripleto da parte orgânica (polímero e ligante) e o íon Eu^{3+} . Adicionalmente, as bandas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ também não foram observadas também devido as condições do fluorímetro.

Na Fig. 31 é apresentado o espectro de emissão dos sistemas PSE-x(%) luminescentes dopados com $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a 1, 2, 5 e 7%, registrados no intervalo de 450 a 750 nm por monitoramento da excitação em 360 nm, à temperatura ambiente. Também pode ser observar que as transições permitidas por dipolo elétrico ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ são muito intensas em comparação

com as transições permitidas por dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, indicando que nos sistemas o íon Eu^{3+} está em um sítio de simetria que não tem centro de inversão.

A transição a 579 nm é exibida sem desdobramento quando perturbada pelo polímero e contra-íon tta (campo ligante) em torno do Eu^{3+} . 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+} .

Os perfis das bandas de emissão referentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0-4$) quando comparadas ao complexo precursor mostram-se mais alargadas, o que pode ser atribuído ao efeito da distribuição de diferentes sítios em torno do ambiente químico do íon Eu^{3+} no polímero, produzindo alargamento não homogêneo das bandas de emissão, modificando os perfis espectrais dos sistemas luminescentes.

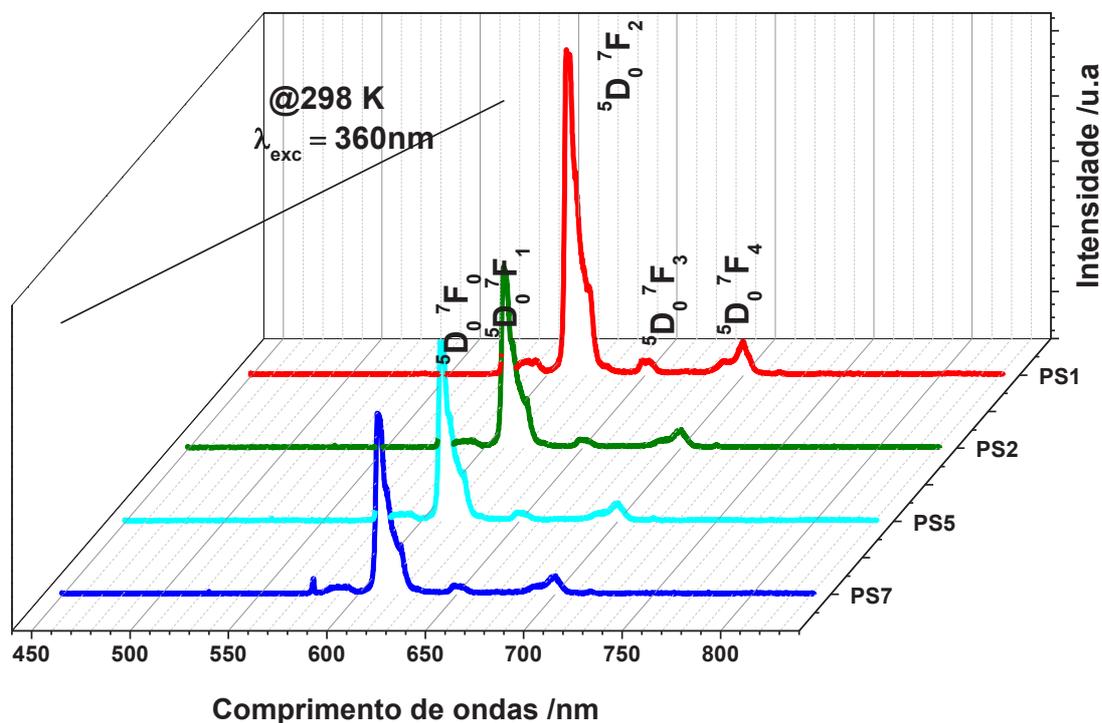


Figura 31 : Espectros de emissão do sistema PSE-x(%) à temperatura de 298 K, com excitação em $\lambda_{\text{exc.}} = 360$ nm concentração de 1, 2, 5 e 7%.

Biju e colaboradores⁸¹ estudaram a influência da concentração de dopagem nos parâmetros fotofísicos de complexos *tetrakis* de európio $\text{NBu}_4[\text{Eu}(\text{BTFA})_4]$ (NBu_4 =Tetrabutilamônio) BTFA = 4,4,4- trifluor -1- fenil -1,3 butanodiona) e $(\text{NBu}_4[\text{EuL}])_2$ em Polimetacrilato de Metila (PMMA). Todos os espectros de emissão assim como os espectros de excitação. apresentam perfis semelhantes ao complexo de európio.

Os sistemas de PMMA com concentração de 2% apresentam os mesmos tempos de vida que o complexo, porém é observado que com o aumento da concentração ocorre uma diminuição progressiva do tempo de vida, sugerindo um possível efeito de supressão de concentração "quenching". Por outro lado, os rendimentos quânticos exibiram um aumento para as concentrações de 2, 4, 6 e 8% (51, 67, 63 e 61%, respectivamente,) todos estes valores acima aos valores encontrados no complexo de európio. Também foi observado que nos espectros de emissão a maior contribuição vem da transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, representando em torno de 82% - 86% de toda a intensidade de emissão, indicando uma boa cromaticidade dos materiais. Outro fato relevante que pode ser observado é que a intensidade na relação R para amostras de PMMA apresenta valores no intervalo de 22,2 - 24,8, aproximadamente de 35% a 50% maior do que os complexos sugerindo alguma interação com o complexo, por meio da incorporação em microcavidades da matriz de PMMA, segundo os autores, essa incorporação é resultante da polarização do complexo adicionada ao aumento de probabilidade de transição permitida por dipolo elétrico.

Observa-se em comparação na Fig. 31, que os espectros das diferentes concentrações evidenciam o decréscimo de intensidade luminescente com o acréscimo de concentração do dopante, porém vale observar o efeito de supressão de concentração acima de 1% do agente dopante.

Importante ressaltar que nos dados espectrais de emissão do sistema luminescente PSE-x(%) ocorre o fenômeno supressão "*quenching*" da intensidade luminescente já acima de 1% de dopagem como visto nos sistemas com 2, 5 e 7%. Entre as várias possibilidades que contribuiriam para a diminuição da luminescência no sistema PSE-x(%), pode-se destacar a ausência de átomos F,O,N, e/ou S na cadeia do PS. Essa carência de átomos dessa natureza não favoreceu uma coordenação e co-sensibilização eficiente,

já vista em outros sistemas luminescentes polímero:lantanídeo, assim, provocando a desativação de estados excitados, suprimindo a transferência de energia para o íon central de európio, já a partir de 2%.

As curvas de decaimento de luminescência dos sistemas luminescentes PSE- x% (x=1, 2, 5 e 7) se ajustaram uma curva de decaimento exponencial de primeira ordem. Comparando-se os tempos de vida dos sistemas luminescentes PCE, (Tab. 6) pode-se notar que os valores de tempo de vida são superiores ao complexo, mas vale advertir que a eficiência quântica dos filmes é inferior.

Tabela 6 : Baseado nos dados dos espectros de emissão monitorados a ~298K, eficiência quântica de emissão luminescente (η), tempos de vida do estado emissor 5D_0 (τ), entre PSE-x(%) nas proporções x% (x=1,2,5, e 7) e $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Sistema luminescente	Tempo de vida (τ)	Eficiência Quântica (η)
PSE- 1%	0.416	28
PSE-2%	0.339	21.8
PSE-5%	0.281	18.5
PSE-7%	0.272	17.7
$[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	0.260	29

5.4.4. Estudo da estabilidade fotoluminescente dos sistemas PSE-x(%)

A fotodegradação é um fenômeno muito importante devido ao crescente uso dos polímeros em ambientes externos, estando sujeitos à ação dos fatores climáticos. Os comprimentos de onda mais longos 290-400 nm são os

principais responsáveis pela fotodegradação de polímeros.⁷³ O poliestireno também degrada em comprimentos de onda acima de 300 nm, pelos seus grupos terminais e ocasionalmente por alguma impureza incorporada.⁸²

Mailhot e col.⁸³ mostraram que a fotooxidação do PS sob as condições de 60°C em presença de ar em comprimentos de onda longos (>300 nm), demonstrou um aumento de formações de compostos carbonilados e hidroxilados, visto pelo significativo aumento das absorções das bandas de carbonila (1900-1500 cm⁻¹) e de hidroxila (3800-3100 cm⁻¹). Diversos ombros são observados na região atribuída ao grupo carbonila 1690, 1698, 1732, e 1785 cm⁻¹. Ocorreu a formação de banda larga de hidroxila que é formada e cujo sinal é centrado em 3450 cm⁻¹. O estudo geral do mecanismo da foto-oxidação do PS foi executado em outro trabalho de Mailhot e col.⁸⁴ no qual identificaram os fotoprodutos do poliestireno (cetonas aromáticas, cetonas alifáticas, acetofenona, benzaldeído, ácido fórmico e acético) e propuseram um mecanismo geral para explicar a fotodegradação oxidativa do PS.

Jang e Wilkie⁸⁵ estudaram a degradação de nanocompósitos de PS/Argila em comparação ao PS puro. Segundo os autores no PS virgem a via de degradação é seguida por cisão da cadeia, β-cisão (despolimerização), produzindo monômeros de estireno, dímeros e trímeros, por meio de reações intra-cadeia. No caso dos nanocompósitos à medida que a carga da argila é aumentada, os produtos produzidos por meio de reações inter-cadeias tornam-se significativos. Devido ao efeito de barreira das camadas de argila, os radicais têm mais possibilidade de sofrer transferência de radical, produzindo radicais terciários, e em seguida reações de radicais de recombinação, produzindo estruturas cabeça-cabeça, podendo ocorrer abstração de hidrogênio a partir da fase condensada.

Nos resultados de FTIR obtidos para os sistemas PSE 1% com exposição a radiação UV por 1, 6, 8 e 24h, Fig. 32, observa-se que a medida que a exposição aos raios UV aumenta, pode ser visto que as bandas de absorção na região no infravermelho não se alteram e não há aparecimento de bandas em outras regiões.

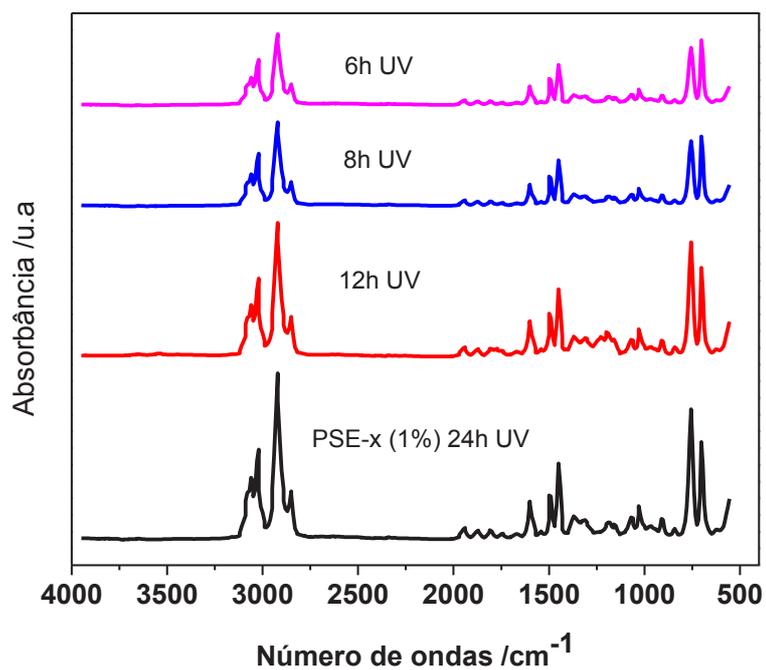


Figura 32 : Espectros de absorção na região do infravermelho do sistema luminescente PSE-1% envelhecido em UV por períodos de 6, 8, 12 e 24h.

Na Fig.33 são apresentados os espectros de emissão com excitação em $\lambda_{exc.} = 360$ nm, de sistema PSE-1% após exposição à radiação UV em diferentes períodos de tempo.

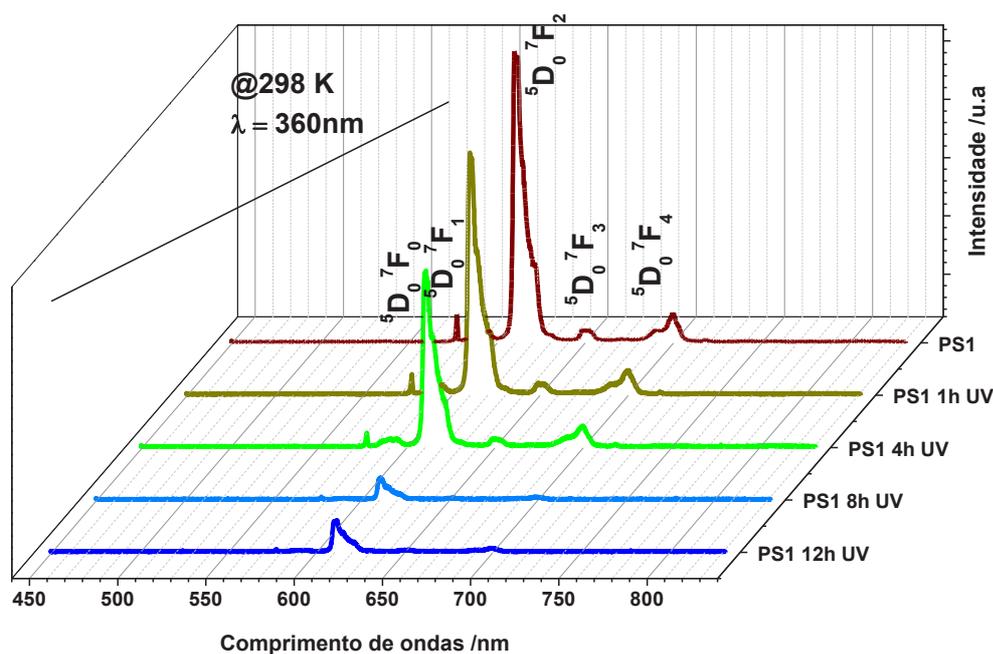


Figura 33 : Espectros de emissão do sistema PSE-1% à temperatura de 298 K, com excitação em $\lambda_{em.} = 360 \text{ nm}$ após exposição de 1, 4, 8 e 12h sob UV.

Nos sistemas PSE-1% também exibiram decréscimo da intensidade luminescente com o aumento do tempo de exposição à luz UV. Importante observar que a intensidade após 1 e 4 horas indicam um leve decréscimo e uma boa estabilidade luminescente. Após 8 e 12 horas já é observado uma queda significativa na intensidade luminescente do sistema PSE- 1%.

As curvas de decaimento de luminescência dos sistemas luminescentes PSE-x% ($x=1, 2, 5$ e 7) com envelhecimento em UV (1, 2, 4, 6 e 8h) se ajustaram uma curva de decaimento exponencial de primeira ordem. Comparando-se os tempos de vida dos sistemas luminescentes PSE-x(%) , Tab.7, pode-se notar um acréscimo no tempo de vida em todos os sistemas após 2 horas, sugerindo que nestes sistemas a luz ultravioleta pode atuar efetivamente, causando reagrupamento entre o polímero e o complexo de európio, causando um acréscimo no tempo de vida luminescente.

Tabela 7: Baseado nos dados dos espectros de emissão monitorados a ~298K, tempos de vida do estado emissor 5D_0 (τ) e eficiência quântica (η) do sistema luminescente PSE-x(%) nas proporções x% (x=1,2,5, e 7) com envelhecimento sob UV (1, 2, 4, 6, e 8h)

PSE-x(%)	0h	1h	2h	4h	6h	8h
Tempo de vida (τ)						
Eficiência Quântica (η)						
PSE- 1%	0.416	0.396	0.411	0.451	0.277	0.262
	28	25.7	27.9	29.7	17.8	17.1
PSE-2%	0.339	0.300	0.377	0.406	0.246	0.228
	21.8	19.8	25	26.3	16.5	15.2
PSE-5%	0.281	0.267	0.334	0.377	0.228	0.190
	18.5	17.8	21.8	25	14.5	12.5
PSE-7%	0.272	0.262	0.331	0.330	0.238	0.189
	17.7	17.2	21.7	21.7	15.8	12.5

No poliestireno a absorção de luz de comprimentos de onda menores que 300 nm resultam na formação de estados singletes em estado excitado nos grupamentos fenila, Fig. 34.⁸²

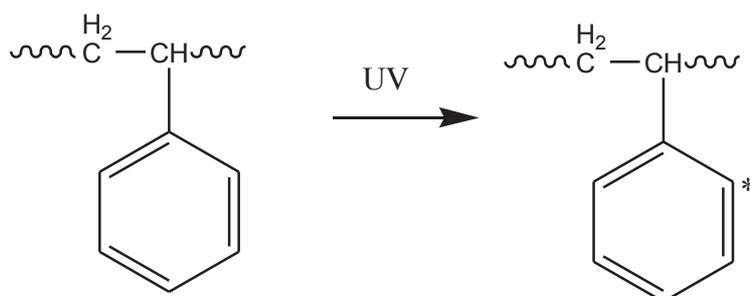


Figura 34 : Mecanismo de fotodegradação do poliestireno proposto por Borelly.⁸²

Adicionalmente, a formação de estados singletes em estado excitado nos grupamentos fenila, pode ter facilitado a interação eletrônica por forças dipolo elétrico do complexo de európio com a região amorfa do polímero, resultando em um acréscimo do tempo de vida.

5.4.5. Estudo da estabilidade térmica dos sistemas PSE-x(%)

Nos resultados obtidos para os sistemas PSE-1% com exposição em estufa a 150° C por 4, 8 e 24h, observa-se que a medida que o tempo de exposição aumenta, pode ser visto que as bandas de absorção na região no infravermelho, Fig. 35, não se alteram e não há aparecimento de bandas em outras regiões.

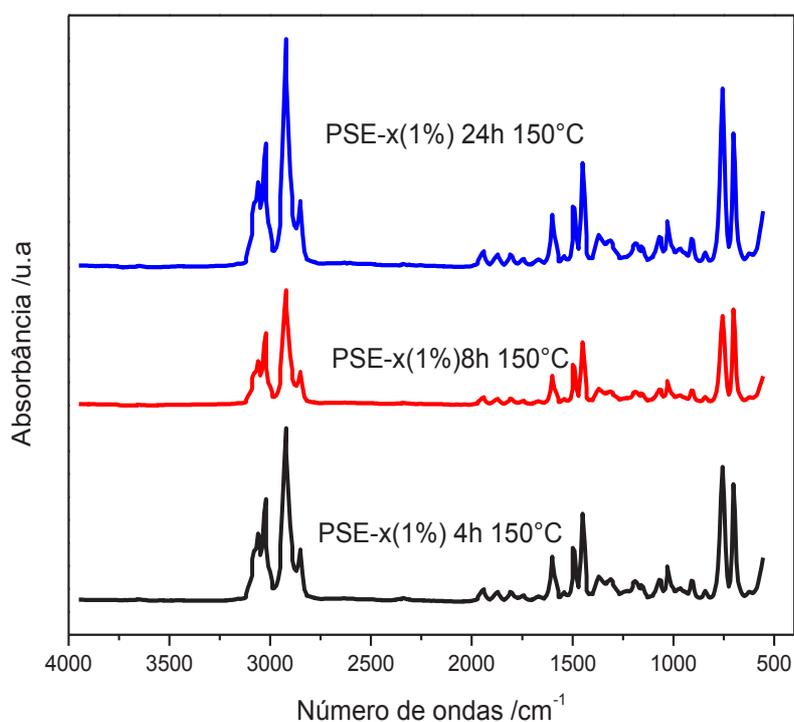


Figura 35 : Espectros de absorção na região do infravermelho do sistema luminescente PSE-1% envelhecido em estufa a 150°C 4, 8 e 24h.

Na Fig. 36 são apresentados os espectros de emissão com excitação em 360 nm, de sistema PSE- 1% expostos a envelhecimento em estufa 150 °C sobre diferentes tempos.

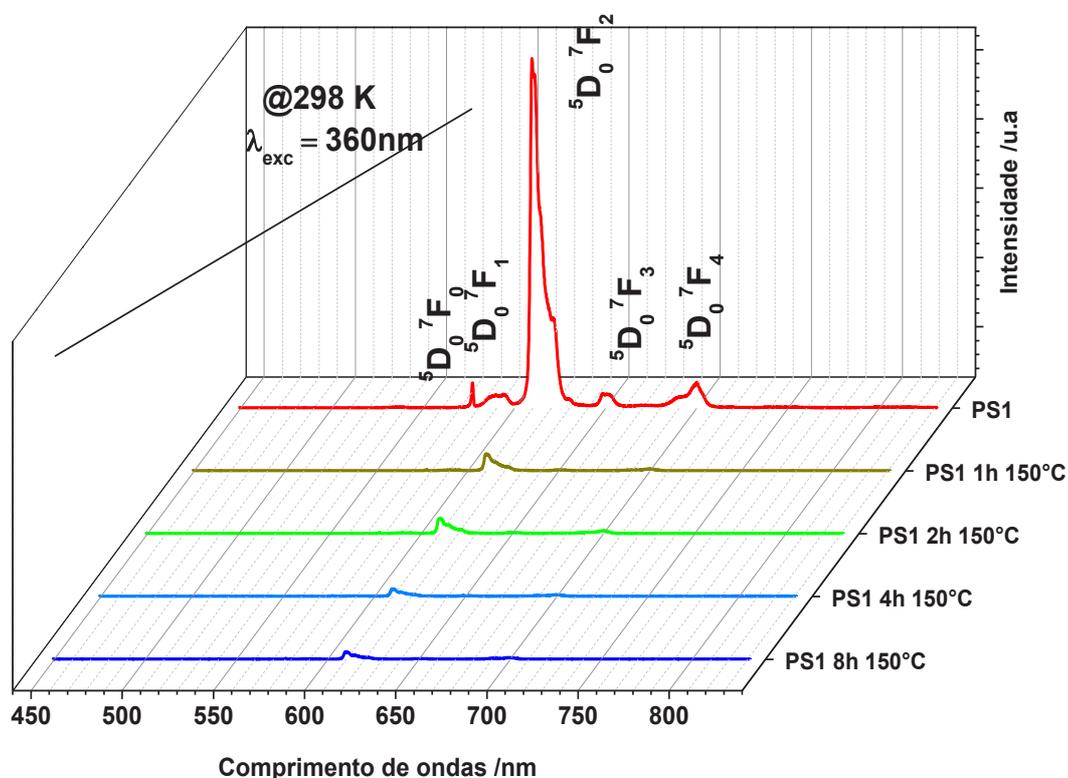


Figura 36 : Espectros de emissão do sistema PSE-1% à temperatura de 298 K, com excitação em $\lambda_{exc} = 360\text{ nm}$ concentração de 1 % com exposição térmica a 150°C: 1, 2, 4 e 8h.

Os dados espectrais do sistema PSE-1% com envelhecimento acelerado em estufa a 150°C apresentam forte decréscimo da intensidade luminescente com o aumento do tempo de exposição sendo detectada luminescência até o período de 8h. Importante observar que a intensidade apenas após 1 hora, exibe um forte decréscimo da luminescência, podendo sugerir que a fraca interação do complexo com o polímero, expõe mais o ligante a degradação com efeito de perda de luminescência.

Assim, como os dados espectrais apresentados sistema luminescente PCE- 5% expostos ao envelhecimento acelerado em estufa a 150°C (Fig. 23), os dados espectrais do sistema luminescente PSE-1% expostos ao envelhecimento acelerado em estufa a 150°C (Fig. 34) também evidenciam um intenso decréscimo luminescente já com uma 1 hora de exposição.

As curvas de decaimento de luminescência dos sistemas luminescentes PSE- x% (x=1, 2, 5 e 7) com envelhecimento em UV (1, 2, 4, 6, e 8h) se ajustaram uma curva de decaimento exponencial de primeira ordem. Comparando-se os tempos de vida, TAb. 8, dos sistemas luminescentes pode-se notar um decréscimo no tempo de vida em todos os sistemas PSE-x(%).

Tabela 8: Baseado nos dados dos espectros de emissão monitorados a ~298K, tempos de vida do estado emissor 5D_0 (τ) e eficiência quântica (η) do sistema luminescente PSE- x% (x=1,2,5, e 7) com envelhecimento em estufa a 150°C (1, 2, 4, 6, e 8h).

PSE-x(%)	0h	1h	2h	4h	6h	8h
Tempo de vida (τ)						
Eficiência Quântica (η)						
PSE- 1%	0.416	0.303	0.280	0.280	0.277	0.263
	28	19.8	18.5	18.5	13.7	17.7
PSE- 2%	0.339	0.211	0.189	0.182	0.171	0.167
	21.8	13.8	12.5	11.8	11.2	11.1
PSE- 5%	0.281	0.177	0.170	0.161	0.161	0.150
	18.5	11.9	11.2	10.5	10.5	9.9
PSE- 7%	0.272	0.179	0.166	0.135	0.133	0.128
	17.7	11.9	11.1	8.5	8.5	8.0

Os resultados de tempo de vida e eficiência quântica, obtidos após exposição ao calor, evidenciaram drástica degradação dos filmes diferentemente dos resultados obtidos pelos filmes expostos a fotodegradação. Apresentando valores menores indicando uma forte degradação sob o calor. De fato essa condição a 150 °C está causando o início da degradação do ligante, induzindo a perda de transferência de energia e perda de luminescência dos sistemas analisados de PSE-x% (x=1,2,5 e 7).

Em caráter de ilustração, estão apresentadas na Fig. 37 fotos dos filmes de PSE-x(%) após teste de estabilidade à radiação UV em $\lambda=330$ nm. Observa-se qualitativamente perda de luminescência após 12 h de exposição . Já na Fig. 38 estão ilustrados os filmes resultantes do teste de estabilidade térmica a 150°C dos sistemas PSE-x(%). São observados qualitativamente os efeitos de forte perda de luminescência e amarelecimento dos filmes como resultado de degradação.

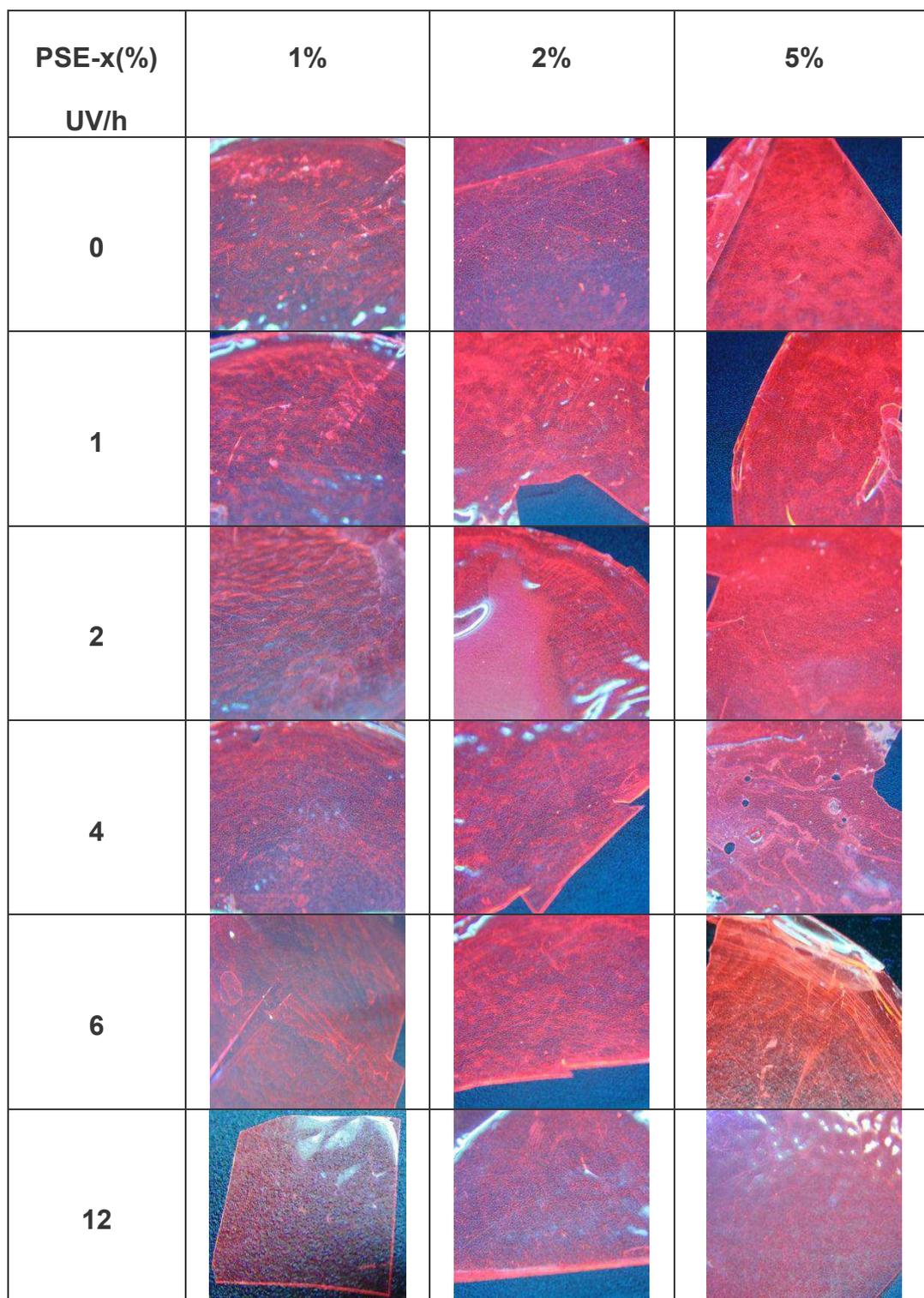


Figura 37: Ilustrações dos filmes de PSE-x(%) após teste de estabilidade à radiação UV, □□□330 nm.

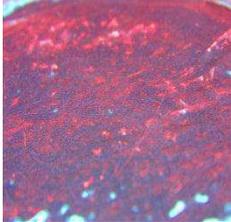
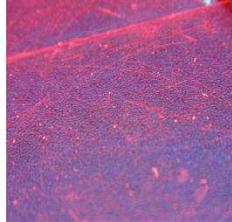
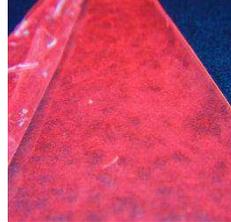
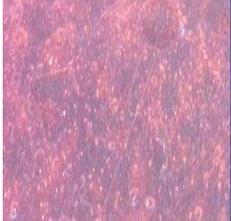
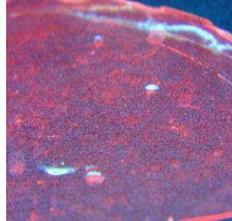
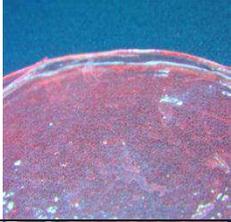
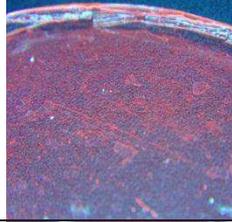
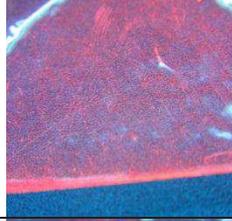
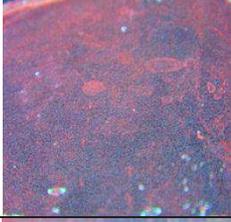
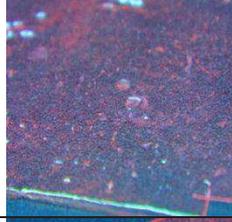
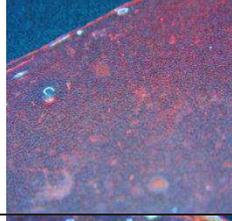
PSE- x(%) Térmico 150°C/h	1%	2%	5%
0			
1			
2			
4			
8			
12			
24			

Figura 38 : Ilustrações dos filmes de PSE-x(%) após teste de estabilidade térmica a 150°C.

Diferentemente do sistema OS-x(%), no sistema PSE- x(%) conforme ilustrado na Fig. 36, observa-se uma degradação intensa com amarelamento em diferentes sistemas e condições.

6) CONCLUSÕES

Foram estudados três sistemas poliméricos luminescentes à base de PCL, PC e PS dopados com complexo de európio, $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$. Tanto o PCL quanto o PC demonstraram claramente a interação das matrizes poliméricas com o complexo agindo como matrizes sensibilizadoras e possibilitando o aumento de eficiência quântica de luminescência.

Os dados de espectroscopia de absorção na região do infravermelho demonstraram a ocorrência da interação entre as matrizes de PCL e PC com o complexo de európio $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

A partir da técnica de deconvolução de FTIR pode-se observar que houve limite de dopagem no PCL com respeito à concentração do complexo precursor. O sistema composto de PCL mostra nítida interação do íon de európio com átomos de oxigênio da cadeia polimérica que substituem moléculas de água de complexo hidratado. Estima-se que, acima deste limite de dopagem, o complexo adicionado esteja apenas fisicamente dissolvido.

As análises de termogravimetria (TGA) confirmam o caráter anidro nos sistemas PCLE-x(%) e PCE-x(%). Ambos indicam estabilização do complexo de európio por encapsulamento do complexo nestas matrizes poliméricas.

A partir dos espectros de excitação do complexo de Eu^{3+} dopado nas matrizes de PCL e PC verificou-se que as bandas finas características das transições intraconfiguracionais 4f-4f provenientes dos íons de Eu^{3+} foram suprimidas, evidenciando uma eficiente transferência de energia polímero/ligante-metal.

As propriedades luminescentes foram estudadas a partir dos espectros de emissão das matrizes de PCL, PC e PS dopadas com o complexo de európio e apresentam bandas características das transições intraconfiguracionais do íon de Eu^{3+} , ou seja, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, $J=0-4$. Observou-se também alargamento da banda referente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ provocada pela interação do polímero

com o complexo de európio, tanto para sistemas PCLE quanto PCE. A ausência de bandas largas de fosforescência da parte orgânica nos espectros de emissão, sugere que o processo de transferência de energia da parte orgânica para os níveis excitados do íon é eficiente. Assim os polímeros PCL, PC e PS nos sistemas PCLE-x(%), PCE-x(%) e PSE- 1% atuam como sensibilizadores luminescentes.

A estabilidade térmica e fotofísica avaliada para os sistemas PCE e PSE mostraram diferenças entre um sistema que há interação entre a matriz e o complexo de európio (PCE) com outro em que quase não há interação (PSE).

O sistema PCE-x(%) apresentou luminescência após longos períodos de exposição térmica (até 24h), enquanto o sistema PSE-1% apresentou amarelecimento e perda total de luminescência devido à interação fraca ou uma fraca alteração do mecanismo de transferência de energia do complexo precursor com o sistema, que se apresentou mais frágil no tocante de estabilidade térmica.

A eficiência quântica observada para os sistemas expostos a radiação UV mostraram que o sistema PCE-x(%) possui maior estabilidade fotofísica por maiores períodos de exposição quando comparado ao sistema PSE-1%.

Dessa forma, a aplicação de sistemas luminescentes deve levar em conta a interação da matriz polimérica com o dopante para que o encapsulamento tenha a função de promover a estabilidade do sistema a condições de exposição térmica ou a radiação ultravioleta.

7) PERSPECTIVAS FUTURAS

Como continuidade dos estudos relativos a desenvolvimento de sistemas luminescentes poliméricos tem-se a sugerir os seguintes ítems

- Ampliar o estudo de fotoluminescência por meio da obtenção da eficiência quântica (Q) para que se compreenda melhor a interação polímero/complexo no sistema PCE-x(%) e PCL-x(%), bem como os processos de transferência de energia a fim de projetar sistemas de maior eficiência em função das aplicações em dispositivos de alta luminescência à base de polímeros dopados com terras raras.
- Estudar a interação de agentes antioxidantes comumente empregados na estabilização de polímeros nos sistemas luminescentes a fim de promover maior durabilidade aos materiais obtidos com a dopagem de polímeros com complexos de terras raras.
- Aplicar as técnicas descritas em novos sistemas compostos de blendas poliméricas que possuem características particulares quanto à interação entre os polímeros componentes podendo assim influir na interação do complexo precursor e conseqüentemente na eficiência do sistema luminescente.
- Aplicação dos materiais aqui apresentados em produtos de interesse tecnológicos inovadores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE) Uso e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030 ISBN 978-85-60755-64-6, Brasília, 2013.
- 2- <http://apps.webofknowledge.com>, acessado em 24.01.2015).
- 3- FILHO, PAULO C. DE SOUSA; SERRA, OSWALDO A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. Rare earths in Brazil: historical aspects, production, and perspectives, **Química Nova**, v.37, p.4, 2014.
- 4- Brasil pode ser competitivo em terras raras até 2017 C&T Inovação – BR http://www.agenciacti.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=3898:brasil-pode-ser-competitivo-em-terras-raras-ate-2017
- 5- SASTRI, V. R.; BÜNZLI, J. C. G.; RAO, V. R. ; RAYUDU, G. V. S.; PERUMAREDDI, J. R. **Modern Aspects of Rare Earth and their Complexes**, Elsevier: Amsterdam, 2003.
- 6- SMITH, T.; SHAW, D. J.; CRAWLEY, J. C. W.; GUMPEL, J. M. Use of single photon emission computed tomography (SPECT) to study the distribution of ^{90}Y in patients with Baker's cysts and persistent synovitis of the knee. **Ann. Rheum. Dis.**, v.47, p.553, 1998.
- 7- CANADA, R. G. Calcium receptor binding of cisplatin and terbium in human breast tumor cells after hyperthermia. **Radiat. Res.**, v.133, p.170, 1993.
- 8- WANG, K.; LI, R. C.; CHENG, Y.; ZHU, B. Lanthanides- the future drugs? **Coord. Chem. Rev.**, v.190, p.297, 1999.
- 9- YU, J. B.; ZHOU, L.; ZHANG, H. J.; ZHENG, Y. X.; LI, H. R.; DENG, R. P.; PENG, Z. P.; LI, Z. F. Efficient electroluminescence from new lanthanide (Eu^{3+} , Sm^{3+}) complexes. **Inorg. Chem.**, v.44, p.1611, 2005.
- 10- WANG, H. H.; HE, P.; YAN, H. G.; GONG, M. L. Synthesis, characteristics and luminescent properties of a new europium(III) organic complex applied in near UV LED, **Sens. Actuators B: Chem.**, v.156, p.6, 2011.

- 11- PIAZZA, E. D.; NOREL, L.; COSTUAS, K.; BOURDOLLE, A.; MAURY, O.; RIGAUT, S. d-f Heterobimetallic association between ytterbium and ruthenium carbon-rich complexes: redox commutation of near-IR luminescence. **J. Am. Chem. Soc.**, v.133, p.6174, 2011.
- 12- BÜNZLI, J. C. G.; ELISEEVA, S. V. Lanthanide luminescence for functional materials and biosciences. **Chem. Soc. Rev.**, v.39, p.189, 2010.
- 13- JANG, H.; SHIN, C. H.; JUNG, B. J.; KIM, D. H.; SHIM, H. K.; DO, Y. Synthesis and characterization of dinuclear europium complexes showing pure red electro-luminescence. **Eur. J. Inorg. Chem.**, p.718, 2006.
- 14- BINNEMANS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chem. Rev.**, v.109, p.4283, 2009.
- 15- BÜNZLI, J. C. G.; PIGUET, C. Lanthanide-containing molecular and supramolecular polymetallic functional assemblies. **Chem. Rev.**, v.102, p.1897, 2002.
- 16- TANG, Y.; TANG, K. Z.; ZHANG, J.; SU, C. Y.; LIU, W. S.; TAN, M. Y. Tan, Crystal structures and luminescent properties of the lanthanide picrate complexes with an amide-type tripodal ligand. **Inorg. Chem. Commun.**, p.1018, 2005.
- 17- SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. **Coord. Chem. Rev.**, v.123, p.201, 1993.
- 18- COATES, J.; SAMMES, P. G.; WEST, R. M. Enhancement of luminescence of europium (III) ions in water by use of synergistic interaction. Part 1. 1:1 and 2:1 complexes. **J. Chem. Soc. Perkin Trans.**, v.2, p.1275, 1996.
- 19- BEEBY, A.; DICKINS, R. S.; FAULKNER, S.; PARKER, D.; WILLIAMS, J. A. G. Luminescence from ytterbium (iii) and its complexes in solution. **Chem. Commun.**, p.1401, 1997.

- 20- CHARBONNIÈRE, L.; ZIESSEL, R.; GUARDIGLI, M.; RODA, A.; SABBATINI, N.; CESARIO, M. Lanthanide tags for time-resolved luminescence microscopy displaying improved stability and optical properties. **J. Am. Chem. Soc.**, v.123, p.2436, 2001.
- 21- DE SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DONEGA, C. D.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA, E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coord. Chem. Rev.**, v.196, p.165, 2000.
- 22- HASEGAWA, Y.; WADA, Y.; YANAGIDA, S. Strategies for the design of luminescent lanthanide(III) complexes and their photonic applications. **J. Photochem. Photobiol. C: Photochem.**, v. 5, p.183, 2004.
- 23- GARCIA-TORRES, J.; BOSCH-JIMENEZ, P.; TORRALBA-CALLEJA, E.; KENNEDY, M.; AHMED, H.; DORAN, J.; GUTIERREZ-TAUSTE, D.; BAUTISTA, L.; DELLA PIRRIERA, M. Modulating the photoluminescence of europium-based emitting polymers: Influence of the matrix on the photophysical properties. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v.275, p.103, 2014.
- 24- GARCIA-TORRES, J.; BOSCH-JIMENEZ, P.; TORRALBA-CALLEJA, E.; KENNEDY, M.; AHMED, H.; DORAN, J.; GUTIERREZ-TAUSTE, D.; BAUTISTA, L.; DELLA PIRRIERA, M. Highly efficient luminescent materials: Influence of the matrix on the photophysical properties of Eu(III) complex/polymer hybrids. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v.2, p.838, 2014.
- 25- International Union of pure and Applied Chemistry. Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC Recommendations 2005, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 366, 2005.
- 26- BUNZLI, J. C. G.; CHOPPIN, G. R. **Lanthanides probes in life, chemical and earth sciences- theory and practice**. Amsterdam: Elsevier, 1989, p. 448.
- 27- BUNZLI, J. C. G.; Europium in the limelight. **Nature Chemistry**, v 2. p.696, 2010.

- 28- WYBOURNE, B.G. **Spectroscopic properties of rare earths**. Nova York: Wiley Interscience, p.236, 1965.
- 29- CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. **Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃**. Argonne: Argonne National Lab, IL, 1977.
- 30- DIEKE, G. H. **Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals**. Nova York. Wiley Interscience, 1968, p. 401.
- 31- HOLSA, J.; LAMMINMAKI, R. J. Analysis of the 4f^N energy level structure of the RE³⁺ ions in REOCl. **J. Lumin.**, v.69, p.311, 1996.
- 32-CARAVAN, P.; HEDLUND, T.; LIU, S.; SJOBERG, S.; ORVIG, C. Potentiometric, calorimetric, and solution NMR studies of a tridentate ligand which has a marked preference for formation of bis(ligand) versus mono(ligand) lanthanide complexes and which exhibits high selectivity for heavier lanthanides. **J. of Amer. Chem. Soc.**, v. 177, p.11230, 1995
- 33- MOELLER, T. **The chemistry of the lanthanides, Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry**. Pergamon Press: New York, p. 26, 1975.
- 34- ZAITOUN, M. A.; AL-TARAWNEH, S. Effect of varying lanthanide local coordination sphere on luminescence properties illustrated by selected inorganic and organic rare earth complexes synthesized in sol-gel host glasses. **J. Lumin.**, v.131, p.1795, 2011.
- 35- JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v.127, p.750, 1962.
- 36- OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare -earth ions. **J. Chem. Phys.**, v.37, 3, p.511, 1962.
- 37-JORGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Molecular Phys.**, v.8, 3, p.281, 1964.
- 38- MALTA O.L.; CARLOS, L.D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Quim Nova**, v.26, p.889, 2003.

- 39- WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer-The fluorescence of complexes of europium. **J. Chem. Phys.**, v.10, p.214, 1942.
- 40- BUONO-CORE, G. E.; LI, H.; MARCINIAK, B. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. **Coord. Chem. Rev.**, v.99, p.55, 1990.
- 41- ALAOUI, I. M. Nonparticipation of the ligand's first triplet state in intramolecular Energy Transfer in Eu^{3+} and Tb^{3+} Ruhermann's Purple Complexes. **J. Phys. Chem.**, v.99, p.35, 13280, 1995.
- 42- BUNZLI, J-C.G.; On the design of highly luminescent lanthanide complexes. **Coord. Chem. Rev.**, In press, 2015.
- 43- WHAN, R. E.; CROSBY, G. A. Luminescence studies of rare earth complexes: benzoylacetate and dibenzoylmethide chelates. **J. Mol. Spectrosc.**, v.8, p.315, 1962.
- 44- RIBEIRO, A. O.; SERRA, O. A. Study of spectroscopic properties of Europium (III) Tris(β -diketonate) complex and α -Cyclodextrin in aqueous medium. **J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.**, v.67, p.281, 2010.
- 45- RIBEIRO, A. O.; CALEFI, P. S.; PIRES, A. M.; SERRA, O. A. Characterization and spectroscopic studies of Eu^{3+} complexes with 3-phenyl-2,4-pentanedione. **J. Alloys Compd.**, v.374, p.151, 2004.
- 46- MESHKOVA, S. B.; TOPILOVA, Z. M.; BOL'SHOI, D. V.; NAZARENKO, N. A.; Luminescence of Trivalent Thulium Ions in Complexes with β -Diketones. **J. Appl. Spectrosc.**, v.67, p.893, 2000.
- 47- MECH, A.; KARBOWIAK, M.; GÖRLLER-WALRAND, C.; DEUM, R. V. The luminescence properties of three tetrakis dibenzoylmethane europium(III) complexes with different counter ions. **J. Alloys Compd.**, v.451, p.215, 2008.
- 48- QUIRINO, W. G.; LEGNANI, C.; SANTOS, R. M. B.; TEIXEIRA, K. C.; CREMONA, M.; GUEDES, M. A.; BRITO, H. F. Electroluminescent devices based on rare-earth tetrakis β -diketonate complexes. **Thin Solid Films**, v.517, p.1096, 2008.

- 49- BINNEMANN, K. **Handbook on the Physics and Chemistry of rare earths** v.35, 225 (Eds. K.A. Gschneidner Jr., Bunzli, J-C.G, V.K. Pecharsky) Elsevier, Amsterdam, p.107, 2005.
- 50- TEOTONIO, E. E. S. **Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas**. Tese de doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2004.
- 51- BLASSE, G.; GRASMAIER, B. C. **Luminescent Materials**, Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- 52- CARLOS, L. D.; FERREIRA, R. A. S.; BERMUDEZ, V. Z.; RIBEIRO, S. J. L. Lanthanide Containing Light- Emitting Organic – Inorganic Hybrids: A Bet on the Future. **Adv. Mater.**, v.21, p.509, 2009.
- 53- LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; JÚNIOR, S. A. Spectroscopic study of the Eu^{3+} , Tb^{3+} and Gd^{3+} complexes with ligands derived from dicarboxylic acids. **Quím. Nova**, v.28, 5, p.805, 2005.
- 54- FORSTER, P. L.; LUGAO, A. B.; BRITO, H. F.; PARRA, D. F. Calorimetric investigations of luminescent films polycarbonate (PC) doped with europium complex $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v.97, p.497, 2009.
- 55- PARRA, D. F.; MUCCILOLO, A.; BRITO, H. F.; THOMPSON, L.C. Optical characteristics of the $\text{Eu}^{3+}\beta$ -diketonate complex doped into epoxy resin. **J. Solid State Chem.**, v.171, p.412, 2003.
- 56- PARRA, D. F.; BRITO, H. F.; MATOS, J. R.; DIAS, L.C. Enhancement of the luminescent intensity of the novel system containing $\text{Eu}^{3+}\beta$ -diketonate complex doped in the epoxy resin”, **J. Appl. Polym. Sci.**, v.83, p.2716, 2002.
- 57- KAI, J.; PARRA, D. F.; BRITO, H. F. Polymer matrix sensitizing effect on photoluminescence properties of $\text{Eu}^{3+}\beta$ -diketonate complex doped into poly-3-hydroxybutyrate (PHB) in film form. **J. Mater. Chem.**, v.18, p.4549, 2008.
- 58- FORSTER, P. L.; PARRA, D. F.; KAI, J.; BRITO, H. F.; LUGAO, A. B. Effects of gamma radiation on the photoluminescence properties of

- polycarbonate matrices doped with terbium complex. **Rad. Phys. Chem.**, v.79, p.347, 2010.
- 59- LEANAERTS, P.; DRIENSEN, K.; DEUN, R.V.; BINNEMANS, K. Covalent Coupling of Luminescent Tris(2-thenoyltrifluoroacetato) lanthanide(III) Complexes on a Merrifield Resin. **Chem. Mater.**, v.17, p.2148, 2005.
- 60- PARRA, D. F.; BRITO, H. F.; LUGAO, A. B. Influence of the gamma irradiation on photoluminescence properties of DGMA doped with Eu^{3+} - β -diketonate complex. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.**, v.236, p.235, 2005.
- 61- PARRA, D. F.; MUCCIOLO, A.; BRITO, H.F. Green luminescence system containing a Tb^{3+} β -diketonate complex doped in the epoxy resin as sensitizer. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.94, p.865, 2004.
- 62- LIU, H. G.; LEE, Y. I.; QIN, W. P.; JANG, K. W.; FENG, X. S. Studies on composites formed by europium complexes with different ligands and polyvinylpyrrolidone. **Materials Letters**, v.58, p.1677, 2004.
- 63- FORSTER P. L. **Estudo fotoluminescente de filmes de policarbonato (PC) e poli(9-vinilcarbazol) (PVK) dopados com complexo de európio.** Dissertação apresentada no IPEN. São Paulo, Tecnologia Nuclear - Materiais, São Paulo, Brasil, 2010.
- 64- CHEN P.; SHI J.; ZHANG Y.; WANG K.; NIE, J. EVA films doped with β -diketones macromolecules lanthanide complexes: Preparation, characterization and application. **Eur. Polym. J.**, v.58, p.191, 2014.
- 65- HUANG, L.; CHENG, L. Electrospinning preparation and optical transition properties of $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}/\text{PS}$ fluorescent Composite Fibers. **Optics Communications**, v.285, 6, p.1476, 2012.
- 66- ZHANG, X.; WEN, S.; HU, S.; ZHANG, L.; LIU, L. Electrospinning preparation and luminescence properties of $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}/\text{polystyrene}$ composite nanofibers **J. Rare Earths**, v.28, 3, p.333, 2010.
- 67- GIBELLI, E. B.; KAI, J.; TEOTONIO, E. E. S.; MALTA, O. L.; FELINTO, M. C. F. C.; BRITO, H. F. Photoluminescent PMMA polymer films doped with Eu^{3+} - β -diketonate crown ether complex. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v.251, p.154, 2013.

- 68-MARCHINI, L.G. **Desenvolvimento de marcador óptico para processamento de poliolefinas**. Dissertação apresentada no IPEN-Tecnologia Nuclear - Materiais, São Paulo, Brasil, 2013.
- 69- PERSENAIRE, O.; ALEXANDRE, M.; DEGÉE, P.; DUBOIS, P. Mechanisms and kinetics of thermal degradation of poly(epsilon-caprolactone), **Biomacromolecules**, v.2, p.288, 2001.
- 70-BRITO H.F., MALTA O.L., FELINTO M.C.F.C, TEOTONIO E.E.S., in Patai Series: **The Chemistry of Metal Enolates**, ed. J. Zabicky, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 2009, chapter 3, pp 131–84.
- 71- **Encyclopedia of polymer science and engineering**, Wiley-Interscience, 2- Ed., New York, v. 11, p. 648-718, 1968.
- 72- ARAÚJO, E.S., **Estudo dos Efeitos da Radiação Gama nas Propriedades Mecânicas e Ópticas dos Policarbonatos**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1991.
- 73- ARAÚJO, E.S., **Degradação e estabilidade radiolítica do Policarbonato**, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1993.
- 74-TERENCE, M.C., **Efeito da radiação gama no policarbonato nacional Durolon FN2200**, Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1996.
- 75-SCHMIDT, P., DYBAL, J., TURSKA, E., KULCZYCKI, A., Conformational structure of bisphenol A polycarbonate studied by infra-red spectroscopy, **Polymer**, v. 32, 1862, 1990.
- 76- MALTA, O.L., BRITO, H.F., MENEZES, J.F.S., GONÇALVES E SILVA, F.R., ALVES, S., FARIAS, F.S.JR., ANDRADE, A.V.M., Spectroscopic properties of a new light–converting device $\text{Eu}(\text{thenoyltrifluoroacetate})_3 \cdot 2(\text{dibenzyl sulfoxide})$. A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. **J. Lumin.**, v.75, p.255–268, 1997.
- 77- DAVIS, A., GOLDEN, J.H., Application of Gas Chromatography to Characterization and Thermal Degradation of a Polycarbonate, **J. Gas Chromatogr**, v. 5, p. 81, 1967.

- 78- DAVIS, A., GOLDEN, J.H., Thermally-induced cross-linking of poly[2,2-propane-bis-(4-phenyl carbonate)], **Macromol. Chem.**, v. 110, p. 180, 1967.
- 79- DAVIS, A., GOLDEN, J.H., Stability of Polycarbonate, **J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.**, v.C 3., p. 49, 1969.
- 80- JANG, B. N., WILKIE, C.A., A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate, **Polym. Degrad. Stab.**, v. 86, p. 419, 2004.
- 81-BIJU, S.; FREIRE, R.O.; EOM, Y.K.; SCOPELLITI, R.; BUNZLI, J-C.G.; KIM, H.K. A Eu(III)Tetrakis(β -diketonate) Dimeric Complex: Photophysical Properties, Structural Elucidation by Sparkle/AM1 Calculations, and doping into PMMA Films and Nanowires. **Inorg. Chem.**, v.53, p. 8407, 2014
- 82-BORELLY, D.F., **Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- 83-MAILHOT, B.; GARDETTE, J-L. Polystyrene Photooxidation. 1. Identification of the. IR-absorbing photoproducts formed at short and long wavelenghts **Macromolecules**, v.25, p.4119, 1992.
- 84-MAILHOT, B.; JARROUX, N.; GARDETTE, J-L. Comparative analysis of the photo-oxidation of polystyrene and poly (α -methylstyrene). **Polym. Degrad. Stab.**, v.68, p.321, 2000.
- 85-JANG, B.N., WILKIE, C.A., Thermal degradation of polystyrene nanocomposite. **Polymer**, v. 46, p. 2933-2942, 2005.